



**THESE**  
**En cotutelle**  
**UNIVERSITE CADI AYYAD MARRAKECH**

et

**UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Par Abdelouahab EL HADRAMI**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

**Spécialité : Physico-chimie de la Matière Condensée**

---

**ETUDE DES CONDITIONS DE CONFINEMENT DU PLOMB ET DU  
CADMIUM DANS DES VERRES A BASE DE METAPHOSPHATES DE ZINC**

---

Soutenu le 26 juin 2003

Après avis de :

<b>L. MONTAGNE</b>	L. C. P. C. S.	Professeur
<b>M. LAMIRE</b>	L. C. S.	Professeur

Devant la commission d'examen formée de :

<b>L. MONTAGNE</b>	L. C. P. C. S	Professeur	Président et rapporteur
<b>M. LAMIRE</b>	L. C. S	Professeur	Rapporteur
<b>J. ETOURNEAU</b>	I.C.M.C.B	Professeur	Examineurs
<b>M. MAAZAZ</b>	L. C. S. M	Professeur	
<b>J-J. VIDEAU</b>	I.C.M.C.B	Directeur de Recherches	
<b>M. MESNAOUI</b>	L. C. S. M	Professeur	



Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de la Faculté des Sciences Semlalia-Marrakech et à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux UPR - CNRS 9048 et a été financé par le Comité Mixte Inter universitaire Franco-Marocain par l'intermédiaire de l'Action Intégrée n°187/SM/99.

Je tiens à remercier Messieurs Mohamed MESNAOUI, Mohamed MAAZAZ, professeurs à la Faculté des Sciences Semlalia-Marrakech (Maroc) et Jean Jacques VIDEAU, Directeur de recherches à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (France), qui ont assuré la direction de ce travail. Je leur témoigne mon entière gratitude pour leurs compétences, leurs disponibilités, leurs bonnes humeurs, leurs gentillesse et leurs qualités humaines.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Lionel MONTAGNE, professeur à l'Université de Lille I (France), d'avoir été rapporteur et pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur Mohamed LAMIRE, professeur à la Faculté des Sciences Aïn-Chock Casablanca, (Maroc), pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant d'être rapporteur de ce mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur Jean ETOUREAU, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de cet établissement et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Comme vous pourrez le constater au fil de sa lecture, ce travail est le fruit de nombreuses collaborations. Mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé pour le réaliser :

- C. LABRUGERE, de l'ICMCB (Bordeaux), dans le domaine de l'XPS;
- M. LAHAYE, de l'ICMCB (Bordeaux), au niveau de la microanalyse X;
- L. Montagne et G. Palavit, du LCPS de Lille, au niveau de la RMN;
- M. Couzi dans le domaine de spectroscopie Raman;
- M. Wattiaux et L. Fournes de l'ICMCB (Bordeaux) dans le domaine de spectroscopie Mössbauer;
- J. M. Bassat de l'ICMCB (Bordeaux), au niveau de la RPE;
- Sellier de Bordeaux I, A. Outzourhit de la Faculté des Sciences Semlalia-Marrakech dans le domaine du MEB;
- G. Leduc de l'ICMCB au niveau des analyses par absorption atomique et colorimétrie.

Que Madame H. AOUAD, professeur habilité à la Faculté des Sciences Semlalia-Marrakech, soit ici sincèrement remerciée pour l'aide qu'elle m'a apporté.

Mes sincères remerciements s'adressent à l'ensemble des chercheurs, des enseignants, des techniciens et des étudiants du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (Marrakech) et de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, mes frères, mes sœurs, beaux-frères, belles-sœurs, nièces et neveux pour le constant et précieux soutien, moral et matériel, qui ils m'ont apporté tout au long de mes études. J'aurai une toute pensée particulière à Hanan, qui m'a encouragé, stimulé et soutenu lors de ces années de recherches.

## *SOMMAIRE*



# SOMMAIRE

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b> .....	1
<b><u>CHAPITRE I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE</u></b>	
<b>I – DECHETS : CLASSIFICATION ET GESTION</b> .....	5
<b>I.1 - CLASSIFICATION</b> .....	5
1 - <i>Déchets ménagers</i> .....	5
2 - <i>Déchets industriels</i> .....	5
3 - <i>Déchets hospitaliers</i> .....	5
4 - <i>Déchets toxiques en quantités dispersées</i> .....	6
5 - <i>Déchets nucléaires</i> .....	6
<b>I.2 - GESTION DES DECHETS</b> .....	6
1 - <i>Le compostage</i> .....	7
2 - <i>L'incinération</i> .....	7
3 - <i>La stabilisation</i> .....	7
3.1 - <i>Traitement avec des liants minéraux (ou hydrauliques)</i> .....	8
3.2 - <i>Traitement avec des liants organiques</i> .....	8
3.3 - <i>Traitement par vitrification</i> .....	9
<b>II - LES VERRES PHOSPHATES</b> .....	10
<b>II.1 - CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE DES PHOSPHATES</b> ....	10
1 - <i>Les monophosphates</i> .....	12
2 - <i>Les phosphates condensés</i> .....	12
2. 1 - <i>Les polyphosphates</i> .....	12
2. 2 - <i>Les cyclophosphates</i> .....	12
2. 3 - <i>Les ultraphosphates</i> .....	12
3 - <i>Les adducts</i> .....	12
4 - <i>Les hétéropolyphosphates</i> .....	12
<b>II. 2 - LES PHOSPHATES : MODELES STRUCTURAUX</b> .....	14
<b>II. 3 - ROLE STRUCTURAL DES OXYDES</b> .....	17
1 – <i>ZnO</i> .....	17
2 – <i>PbO</i> .....	18
3 – <i>CdO</i> .....	19
4 - <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	20
5 - <i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	21
<b>III - CORROSION DES VERRES</b> .....	23
<b>III. 1 - MECANISME DE CORROSION</b> .....	23
1- <i>Les différents modes de dissolution des verres</i> .....	23
2- <i>Echange ionique</i> .....	23
<b>III. 2 - CINETIQUE DE LA CORROSION</b> .....	24
1- <i>Processus de diffusion</i> .....	24
2 - <i>Réactions de surface</i> .....	24
2. 1 - <i>Théorie de l'état de transition</i> .....	25
2. 2 - <i>Modèle de Grambow</i> .....	25
<b>III. 3 - ALLURE DES COURBES CINETIQUES</b> .....	25
<b>III.4 - NATURE DES PELLICULES D'ALTERATION</b> .....	26
<b>III. 5 - PARTICULARITES DES VERRES PHOSPHATES</b> .....	29
<b>III. 6 - DURABILITE CHIMIQUE ET COMPOSITION DU VERRE</b> .....	30
<b>REFERENCES</b> .....	32

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<b>I - ELABORATION DES VERRES</b> .....	39
<b>II - COMPOSITION DES VERRES</b> .....	40

III - CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES VERRES.....	40
III. 1 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.....	40
III. 2 - MASSE VOLUMIQUE.....	41
III. 3 - MICRODURETE VICKERS.....	41
IV - ETUDE DE LA LIXIVIATION DES VERRES.....	41
IV. 1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	41
IV. 2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	41
IV. 3 - ETUDE ANALYTIQUE.....	43
IV. 4 - ANALYSE DES SURFACES.....	43
V - CARACTERISATIONS STRUCTURALES.....	43
V. 1 - SPECTROSCOPIE RAMAN.....	43
V. 2 - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	44
V. 3 - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.....	44
V. 4 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS).....	45
V. 5 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	45
REFERENCES.....	50

**CHAPITRE III : DURABILITE CHIMIQUE, PROPRIETES PHYSIQUES ET STRUCTURALES DES VERRES DU SYSTEME (100-x)(50 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO)-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

I - INTRODUCTION.....	53
II - CHOIX DU SYSTEME ETUDIE.....	53
III - CONTROLE DE LA COMPOSITION DES VERRES.....	53
IV - ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES.....	55
IV. 1 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.....	55
IV. 2 - MASSE VOLUMIQUE ET VOLUME MOLAIRE.....	56
IV. 3 - MICRODURETE VICKERS.....	59
IV. 4 - CONCLUSION.....	59
V - ETUDE DE LA LIXIVIATION.....	60
V. 1 - EFFET DE LA COMPOSITION.....	60
V. 2 - ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOLUTION.....	61
V. 3 - ANALYSE DE LA SURFACE DES VERRRES CORRODES.....	63
V. 4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION.....	67
VI - ETUDE STRUCTURALE.....	68
VI. 1 - SPECTROSCOPIE RAMAN.....	68
VI. 2 - ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	71
VI. 3 - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.....	73
VI. 4 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS).....	75
VII - CONCLUSIONS: CORRELATION PROPRIETES-STRUCTURE.....	80
REFERENCES.....	82

**CHAPITRE IV : ETUDE DES VERRES DU SYSTEME 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-(35-x)PbO-xCdO**

I - INTRODUCTION.....	87
II - ANALYSE DES VERRES PAR MICROSONDE X.....	87
III - PROPRIETES PHYSIQUES.....	88
III. 1 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.....	88
III. 2 - MASSE VOLUMIQUE ET VOLUME MOLAIRE.....	90
III. 4 - MICRODURETE VICKERS.....	92
III. 5 - CONCLUSION.....	92
IV - DURABILITE CHIMIQUE.....	92
IV.1 - DETERMINATION DE LA VITESSE DE DISSOLUTION INITIALE.....	92
IV.2 - ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOLUTION.....	93
1 - Verre avec $x = 35$ .....	93

2 - Verre avec $x = 20$ .....	96
IV. 3 - CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION.....	96
IV. 4 - ANALYSES DE LA SURFACE DES VERRRES CORRODES.....	99
1 - Analyse par MEB.....	99
2 - Analyse par diffraction des rayons X.....	101
IV. 5 CONCLUSION.....	102
V - APPROCHE STRUCTURALE.....	102
V. 1 - SPECTROSCOPIE RAMAN.....	102
V. 2 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU $^{31}\text{P}$ .....	104
V. 3 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X.....	108
V. 4 - MODELE STRUCTURAL PROPOSE.....	111
VI - CONCLUSION : CORRELATION PROPRIETES-STRUCTURE.....	113
REFERENCES.....	114

**CHAPITRE V : EFFET DE L'AJOUT DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SUR LES PROPRIETES DU  
VERRE  $50\text{P}_2\text{O}_5$ - $15\text{ZnO}$ - $15\text{PbO}$ - $20\text{CdO}$**

I - INTRODUCTION.....	119
II - ANALYSE DES VERRRES PAR MICROSONDE X.....	119
III - CARACTERISATIONS PHYSIQUES.....	120
III. 1 - PROPRIETES THERMIQUES.....	120
1 - Analyse thermique différentielle.....	120
2 - Coefficient de dilatation thermique.....	121
III. 2 - MASSE VOLUMIQUE ET VOLUME MOLAIRE.....	122
III. 3 - MICRODURETE VICKERS.....	123
IV - ETUDE DE LA DURABILITE CHIMIQUE.....	124
IV. 1 - DETERMINATION DE LA VITESSE DE DISSOLUTION INITIALE.....	124
IV. 2 - ETUDE CINETIQUE.....	125
IV. 3 - ANALYSE DES LIXIVIATS PAR RMN $^{31}\text{P}$ .....	128
IV. 4 - DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION.....	129
IV. 5 - ANALYSE DES SURFACES CORRODEES.....	130
V - CARACTERISATIONS STRUCTURALES.....	133
V.1 - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	133
V. 2 - ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	135
1 - RMN-MAS $^{31}\text{P}$ .....	135
2 - RMN-MAS $^{31}\text{P}$ double quanta (2D).....	140
3 - RMN-MAS $^{207}\text{Pb}$ .....	142
4 - RMN-MAS $^{113}\text{Cd}$ .....	143
2 - Apport de la RMN-MAS $^{27}\text{Al}$ .....	144
V.3 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X.....	145
VI - CONCLUSION : EFFET DE L'AJOUT DE $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	147
VI. 1 -APPROCHE STRUCTURALE.....	147
VI. 2 - CORRELATION : STRUCTURE-PROPRIETES.....	148
REFERENCES.....	149
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b> .....	153



## ***INTRODUCTION GENERALE***



La nécessité d'avoir un environnement de plus en plus propre et sain, a conduit au développement de plusieurs techniques de traitement des déchets, notamment la mise en décharge contrôlée, le compostage et l'incinération. Or ces techniques ne résolvent pas entièrement le problème. Elles présentent entre autres des risques pour les ressources en eau par infiltration des polluants dans la nappe phréatique et pour l'air par présence de polluants dans les fumées en plus des résidus secondaires tels que les mâchefers et les cendres volantes. Donc, afin de remédier à ces dangers et aux atteintes nuisibles à l'environnement il est possible d'inertiser ces polluants, qui sont riches en éléments lourds toxiques, dans une matrice vitreuse.

Les phosphates constituent une des plus grandes richesses du Maroc. Le présent travail consiste à contribuer à leur valorisation par diversifications des applications de ce minerai. Dans ce cadre nous essayons de trouver une matrice vitreuse à base de phosphate capable d'inertiser les éléments lourds toxiques. Ce choix se justifie par le gain d'énergie grâce à la faible température de fusion des verres phosphates en comparaison avec les verres silicates habituellement utilisés pour différentes applications. Malheureusement cette singularité des phosphates s'accompagne d'une faible durabilité chimique, parfaitement illustrée par le comportement hygroscopique de l'anhydride phosphorique, qui souvent utilisé comme déshydratant. Cette instabilité chimique constitue un frein au développement de cette classe de matériaux. Néanmoins, une forte amélioration de la durabilité chimique est possible en jouant astucieusement sur la composition chimique de ces verres, soit par substitution oxygène / azote soit par ajout de certains oxydes ayant un potentiel cationique élevé ( $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) [1-6].

Ce mémoire s'articule de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons essayé de classer les différents déchets et nous traitons aussi de leur gestion. Nous avons également présenté de façon générale les phosphates, notamment, leur classification, nomenclature et structure. Un paragraphe précise le rôle structural de quelques oxydes dans les verres. En outre, nous avons repris les mécanismes généraux de dissolution des verres et leurs cinétiques associées, tout en décrivant les spécificités des phosphates.

Le deuxième chapitre décrit brièvement les différentes techniques de caractérisations utilisées pour étudier nos verres.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des verres du système  $(100-x)(50P_2O_5-15ZnO-35PbO)-xFe_2O_3$ . Nous avons déterminé les propriétés physiques de ces verres telles que

la température de transition vitreuse, la microdureté Vickers et la masse volumique. Les tests de lixiviation des verres les plus durables ont été effectués et par suite les mécanismes de dissolution ont été établis. Enfin, une approche structurale a été réalisée en faisant appel aux différentes techniques de caractérisation, notamment les spectroscopies Raman, RPE, Mössbauer et XPS. Une corrélation de ces résultats aux propriétés permet de compléter notre compréhension du comportement de ces verres.

Le quatrième chapitre est focalisé sur une étude visant un stockage mixte du plomb et du cadmium en étudiant le système  $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{ZnO}\text{-}(35\text{-}x)\text{PbO}\text{-}x\text{CdO}$ . Une étude systématique des propriétés physiques, de la durabilité chimique et des caractéristiques structurales a été réalisée.

La recherche d'un meilleur compromis durabilité chimique / température d'élaboration nous a ensuite conduit à élaborer de nouvelles compositions vitreuses associant en synergie les effets de réticulation de l'aluminium et du plomb. Une étude structurale a permis de déterminer la connectivité entre les entités phosphatées et de préciser, sans ambiguïté, la coordinence et la nature de l'environnement de l'aluminium ainsi que l'évolution de l'iono-covalence des liaisons Pb—O et Cd—O en fonction de la quantité d'aluminium dans le verre. L'étude des propriétés physiques et de la durabilité chimique est présentée dans le cinquième chapitre.

## **Références**

- [1] M. R Reidmeyer, M. Rajaram, D. E. Day, « Preparation of phosphorus oxynitride glasses », J. Non Cryst. Solids, 85 (1986) 186
- [2] Y. B. Peng, D. E. Day, « Factors affecting nitrogen dissolution in sodium metaphosphate glass », J. Am. Ceram. Soc, 70[4] (1987) 232
- [3] L. Montagne, G. Palavit, R. Delaval, « Effect of ZnO on the properties of  $(100\text{-}x)(\text{NaPO}_3)\text{-}x\text{ZnO}$  glasses », J. Non Cryst. Solids 223 (1998) 43
- [4] Y. He, D. E. Day, « Development of a low temperature phosphate sealing glass », Glass. Tech, 33[6] (1992) 214
- [5] B. C. Sales, L. A. Boatner, « Lead-iron phosphate glass : A stable storage medium for high-level nuclear waste », Science, 226 (1984) 45
- [6] B. C. Sales, L. A. Boatner, « Lead phosphate glass a stable storage medium for immobilisation and disposal of high-level nuclear waste », Materials letters, 2[4B] (1984) 301

## *CHAPITRE I: MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE*



## **I - DECHETS : CLASSIFICATION ET GESTION**

### **I. 1 - CLASSIFICATION**

#### ***1 - Déchets ménagers***

Littéralement, les déchets ménagers sont les déchets produits par les ménages. Il s'agit essentiellement des ordures ménagères provenant de la cuisine ou de la salle de bain ainsi que des encombrants (le vieux lit, le vieux frigidaire, la vieille télévision ...). On peut aussi inclure sous cette rubrique les emballages (papier, carton, plastique, bois, verre...). Ces déchets sont susceptibles de trouver partiellement une valorisation.

#### ***2 - Déchets industriels***

Les déchets industriels sont les déchets produits par l'industrie, le commerce, l'artisanat... Ils contiennent :

- \* les déchets industriels banals collectés séparément des déchets ménagers et assimilés, mais dont les modalités et les conditions de traitement sont les mêmes que celles des déchets ménagers et assimilés;
- \* les déchets industriels spéciaux sont constitués de déchets toxiques ou dangereux et dont les caractéristiques nécessitent des modalités particulières de collecte et de traitement;
- \* les déchets des chantiers "bâtiment et travaux publics" (déchets de construction, démolition et réhabilitation remblais, déblais, déchets de terres, pierres,...).

#### ***3 - Déchets hospitaliers***

La typologie des déchets hospitaliers est définie de façon à distinguer déchets contaminés et déchets non contaminés : les premiers sont porteurs d'un risque sanitaire et sont éliminables et destructibles par incinération. Les seconds, assimilables aux déchets banals, peuvent suivre la filière ordinaire d'élimination des ordures ménagères.

#### ***4 - Déchets toxiques en quantités dispersées***

Ils sont par définition toxiques, dangereux, non assimilables et non miscibles aux ordures ménagères banales; ils sont de composition mal connue et de propriétaire anonyme. Vu leur diversité chimique la méthode d'élimination ne peut être unique. A titre d'exemple, on peut citer, dans cette catégorie les déchets tels que: solvants, détergents, piles à mercure, résidus métalliques, flacons souillés, amiante, aérosol, peinture, plomb, ...

#### ***5 - Déchets nucléaires***

A l'instar de l'industrie classique, l'industrie nucléaire génère un certain nombre de déchets radioactifs de hautes activités. Les combustibles irradiés, qui sont retirés du cœur du réacteur atomique, sont traités selon deux voies principales. La première consiste en un stockage direct des combustibles irradiés en milieu géologique : c'est la voie de non-traitement. La seconde consiste à isoler, au cours du traitement chimique par des solvants, les produits de fission et les transuraniens de masse atomique supérieure à celle de l'uranium.

Un déchet issu de cette étape est une solution de produits de fission. La stabilisation de ce résidu, assurée par un procédé de solidification par vitrification, a été mise au point par le Commissariat à l'Energie Atomique (France). Le déchet final est dans ce cas un verre borosilicaté contenant 13% en masse d'oxyde de produits de fission et d'oxyde d'actinides.

La gestion de ces déchets radioactifs se fait par étude de la possibilité d'un stockage de verre massif dans des formations géologiques profondes. La sécurité d'un tel enfouissement repose sur un concept multi-barrières (verre, barrière ouvragée de voisinage, roche hôte) devant empêcher une solution de percolation d'arriver au contact du verre et le cas échéant limiter la migration des radioéléments vers la biosphère.

### **I. 2 - GESTION DES DECHETS**

Selon le type de déchet envisagé, les techniques de traitement sont différentes. Parmi les techniques les plus utilisées on peut citer :

### **1) - Le compostage**

Le compostage est la décomposition naturelle des matières organiques. Il nécessite un composteur qui est tout simplement un contenant spécial permettant d'accélérer le processus naturel de décomposition (air, humidité adéquate, chaleur, matières organiques et micro-organismes présents de façon naturelle). À mesure que les micro-organismes "mangent" et dégradent les déchets organiques, ils produisent de la chaleur et du compost.

### **2) L'incinération**

Brûler les déchets non recyclables permet d'en réduire le volume et de récupérer l'énergie. Cette énergie peut ainsi servir à chauffer des logements, à produire de l'électricité et donc à économiser les combustibles traditionnels. Les lieux de l'incinération et la façon d'incinérer doivent être maîtrisés. Une réglementation stricte vise à limiter les atteintes à l'environnement. Les fumées doivent être épurées afin d'éliminer les poussières, les gaz acides et les métaux lourds.

### **3) La stabilisation**

Selon la définition réglementaire, «un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée ». Aujourd'hui, on vérifie le caractère stabilisé du déchet par application de protocoles de lixiviation. Le terme de stabilisation est un terme générique qui regroupe différentes techniques pouvant, pour certaines, être associées à : solidification, fixation chimique, fixation physique ou enrobage ou encapsulation, vitrification. Ces techniques concernent les déchets ultimes qui sont définis comme : « des déchets résultant ou non du traitement des déchets, qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux. De tels déchets sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds mobilisables. Ils sont peu réactifs, peu évolutifs, peu solubles ».

### **3.1) Traitement avec des liants minéraux (ou hydrauliques)**

Ces procédés sont les plus étudiés et, technologiquement, les plus avancés (certains ont déjà atteint un stade "industriel"). Ils peuvent faire appel à différents réactifs : liants hydrauliques (chaux, ciments), réactifs à caractère pouzzolanique (cendres volantes, scories et déchets sidérurgiques, chaux hydraulique), silicates, argile, zéolithe ou charbon actif. Des adjuvants (ou additifs) sont utilisés pour compléter l'action de ces liants. Les réactifs utilisés varient selon les polluants contenus dans les résidus.

Quel que soit le réactif utilisé, le principe de traitement et les mécanismes mis en jeu sont semblables. La technologie mise en œuvre consiste à appliquer une formulation spécifique à chaque déchet : le déchet incorporé avec le liant, les adjuvants éventuels et l'eau sont malaxés, et mis immédiatement en forme (blocs, en vrac ou déposés en couches). On obtient une matrice solide peu perméable (solidification). La stabilisation transforme les polluants initialement contenus dans le résidu en composés minéraux stables, qui sont immobilisés dans la matrice. Les principales réactions mises en jeu sont la transformation de l'eau libre en eau liée, la formation de composés très peu solubles par réduction, oxydation, précipitation (phénomènes physico-chimiques) et réactions d'adsorption.

### **3.2) Traitement avec des liants organiques**

Ces procédés ont surtout été étudiés pour l'industrie nucléaire, pour des déchets peu ou moyennement radioactifs. Aujourd'hui reprises pour le traitement des déchets industriels spéciaux (DIS), ces techniques utilisent, le plus souvent, comme matrice le bitume et certains thermoplastiques (notamment des thermoplastiques de récupération : PE, PP, PVC). Le traitement ne consiste qu'en une fixation physique des polluants ; aucune réaction chimique n'étant engagée avec le liant. On parle donc de solidification, voire d'enrobage ou d'encapsulation. Le déchet composé de particules de faible dimension est généralement séché puis dispersé dans la matrice préalablement chauffée. Le mélange est assuré jusqu'à son homogénéisation. Les déchets sont ensuite conditionnés avant d'être refroidis.

Encore peu utilisés par les industriels de la stabilisation, les liants organiques présentent une souplesse d'exploitation séduisante (formulations légères, encombrement minimum de l'installation). Toutefois, et notamment pour les thermoplastiques, les interactions matrice-

déchets sont importantes, et il est, à l'heure actuelle, difficile de prédire à long terme le comportement de ces matrices.

### **3.3) Traitement par vitrification**

D'une manière générale, la vitrification consiste en une rétention physico-chimique des polluants d'un déchet dans une matrice vitreuse obtenue par fusion à haute température des composants propres du déchet et d'éventuels ajouts complémentaires. Les métaux décomposés puis oxydés sont, pour une part, piégés dans la matrice avec les matières minérales présentes. Ils sont, d'autre part, partiellement volatilisés. La masse vitreuse en fusion est alors soit coulée dans des lingotières, soit refroidie à l'eau et conditionnée sous forme de granulats.

Très largement étudiés dans l'industrie nucléaire, ces procédés font aujourd'hui l'objet de recherches actives pour la stabilisation des déchets industriels spéciaux, et notamment les REFIO (résidus d'épuration des fumées d'incinérations des ordures ménagères). Ces déchets sont en effet très riches en certains produits entrant dans la composition du verre (silice, alumine...), ce qui les rend, a priori, aptes à être traités de cette manière. Différentes technologies sont aujourd'hui mises en œuvre :

- Fusion électrique : couramment utilisée en sidérurgie pour ses propriétés thermiques, cette technique ne nécessite pas de technologie de four particulière. Un arc électrique assure le chauffage du bain, puis la fusion des déchets. Il peut être produit par deux électrodes ou une résistance électrique rayonnante. Les résidus sont portés à une température comprise entre 1200 et 1600 °C, qui permet leur fusion. Après refroidissement, le vitrifiât obtenu piège les polluants.

- Fusion par torche à plasma : le plasma est un gaz ionisé par élévation de sa température ; une torche produit un jet de plasma (4000 °C) directement au sein du produit à traiter, provoquant sa fusion. La masse en fusion est alimentée en continu par le produit à traiter et refroidie par coulée continue dans un bain pour former un vitrifiât.

- Fusion par oxycombustion : les brûleurs oxy-déchets produisent une flamme à haute température qui permet, d'une part, la consommation des déchets à la place du fuel ou du propane, et d'autre part, l'accélération de la mise en température des produits à traiter.

- Electrobrûleur : il s'agit d'un brûleur à gaz traditionnel dans lequel un arc électrique permet d'augmenter la température (2700 au lieu de 1450 °C). Ce procédé peut être utilisé pour les déchets hospitaliers et industriels.

- Four à micro-onde : ce procédé est encore au stade de recherche et développement. Les micro-ondes permettent de chauffer le produit à traiter à cœur, sans contact avec les parois du four et donc sans risque de dégradation du four par le produit en fusion. Cette technologie autorise un traitement en continu.

D'une manière générale, les traitements avec des liants sont les moins coûteux, mais provoquent une augmentation du volume et de la masse à stocker. Par contre, les procédés de vitrification permettent une diminution de volume importante.

## II - LES VERRES PHOSPHATES

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leurs faibles températures de fusion. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique, nettement observée pour l'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ . Cette propriété liée à leur caractère hygroscopique limite considérablement le développement de ces verres. Pourtant les derniers travaux [1-3] de recherche ont montré que l'introduction de quelques oxydes ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) améliorent fortement la résistance à la corrosion.

### II. 1 - CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE DES PHOSPHATES

L'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ , comme la silice, est un des principaux formateurs de réseaux vitreux, dont les tétraèdres  $PO_4$  constituent la base de l'ossature du réseau. Dans ce site la pentavalence du phosphore requiert la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$ . Ils sont localisés sur une double liaison  $P=O$  pour  $P_2O_5$  et plus ou moins délocalisés sur les liaisons  $P-O$  non pontantes pour les autres compositions. C'est pourquoi il ne peut exister que 3 atomes d'oxygène pontants, au maximum, dans chaque  $PO_4$ . Sur la figure I. 1 est donné une représentation schématique des tétraèdres silicatés et phosphatés respectivement dans  $Si_2O$  et  $P_2O_5$ . D'après Van Wazer [4] les entités structurales permettant de décrire toutes les

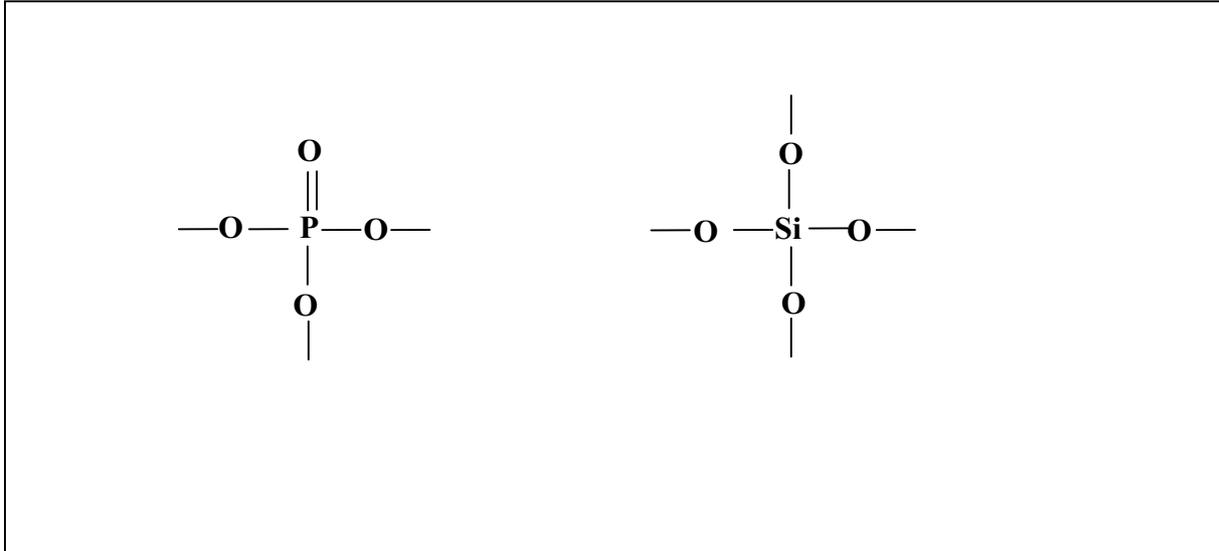


Figure I. 1 : Entités structurales de base dans  $P_2O_5$  et dans  $SiO_2$

configurations possibles du tétraèdre  $PO_4$  sont au nombre de 4 : groupement point branchement, groupement intermédiaire, groupement terminal, et groupement isolé.

La figure I. 2 décrit schématiquement ces différents groupements

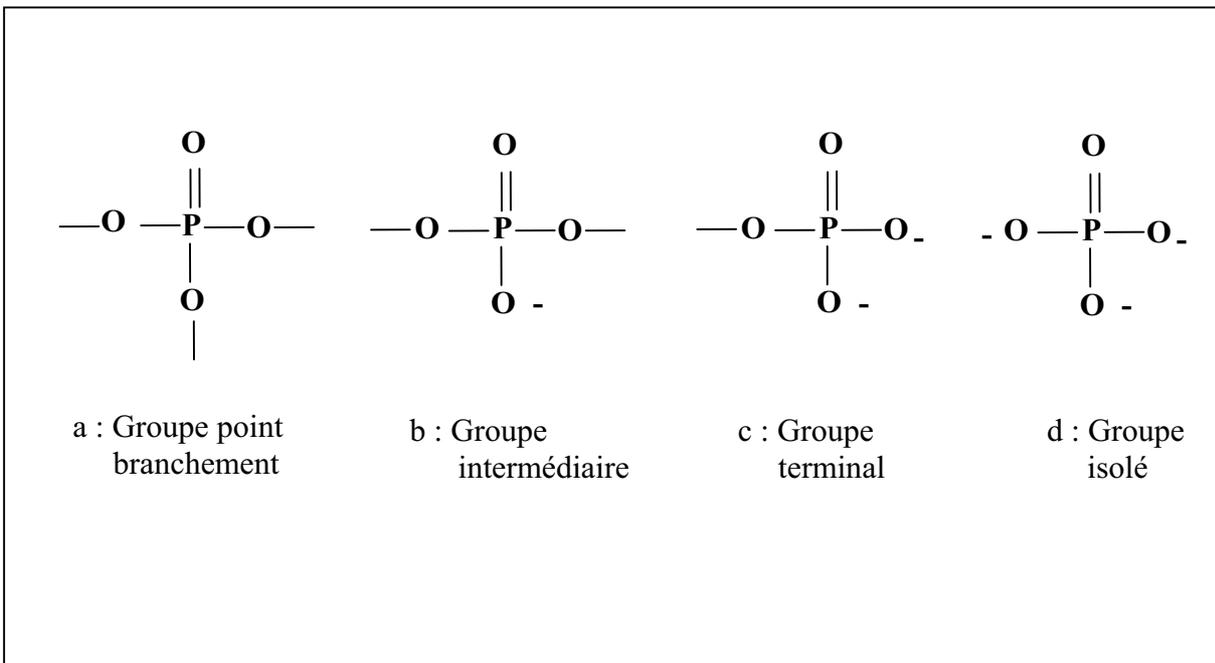


Figure I. 2 : Les différentes configurations possibles du tétraèdre  $PO_4$

L'introduction d'oxyde modificateur dans  $P_2O_5$  conduit à sa dépolymérisation et par conséquent à la formation d'espèces moins courtes. Selon Averbuch-Puchot et Durif [5] les phosphates peuvent être classés en 4 catégories.

1) - **Les monophosphates** : il s'agit de composés constitués de groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  isolés.

2) - **Les phosphates condensés** : cette famille est définie comme des sels constitués d'anions phosphatés condensés où chaque anion contient une ou plusieurs types de liaisons  $\text{P—O—P}$ . Au sein de cette famille on peut distinguer trois types :

2. 1 – **Les polyphosphates** : ce sont des enchaînements linéaires formés de tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Ils ont la formule suivante :  $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$

La nomenclature dépend de la valeur de  $n$  ; pour  $n$  entre 2 et 5 on parle d'oligophosphates.

$n = 2$  :  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  il s'agit du pyrophosphate ou diphosphate

$n = 3$  :  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$  il s'agit du tripolyphosphate ou triphosphate

$n = 4$  :  $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$  il s'agit du tétrapolyphosphate ou tétraphosphate

Si  $n$  tend vers l'infini :  $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$  il s'agit du polyphosphate à longues chaînes ou métaphosphate et peut être décrit par la formulation  $(\text{PO}_3)_n$ .

2. 2 - **Les cyclophosphates** : ce type de phosphates condensés correspond à l'association cyclique d'anions phosphatés partageant essentiellement des sommets : ils ont la formule suivante :  $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$

2. 3 - **Les ultraphosphates** : ce sont des phosphates très riches en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dont les tétraèdres peuvent partager 3 sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule suivante :



3 - **Les adducts** : ce sont des composés contenant des anions phosphatés et d'autres anions (phosphatés ou pas ) formant des unités indépendantes.

4 - **Hétéropolyphosphates** : ce sont des associations d'anions phosphatés condensés formant des enchaînements (finis ou infinis) pour lesquels les tétraèdres partagent soit des sommets soit des arêtes.

Pour la description de l'enchaînement des tétraèdres il est devenu conventionnel d'utiliser le terme  $\text{Q}^n$ ,  $n$  étant nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre.

La figure I. 3 présente l'étendue des domaines vitreux dans les phosphates en fonction du rapport O/P ainsi que la répartition des entités  $Q^n$  utilisées pour la description du réseau phosphaté.

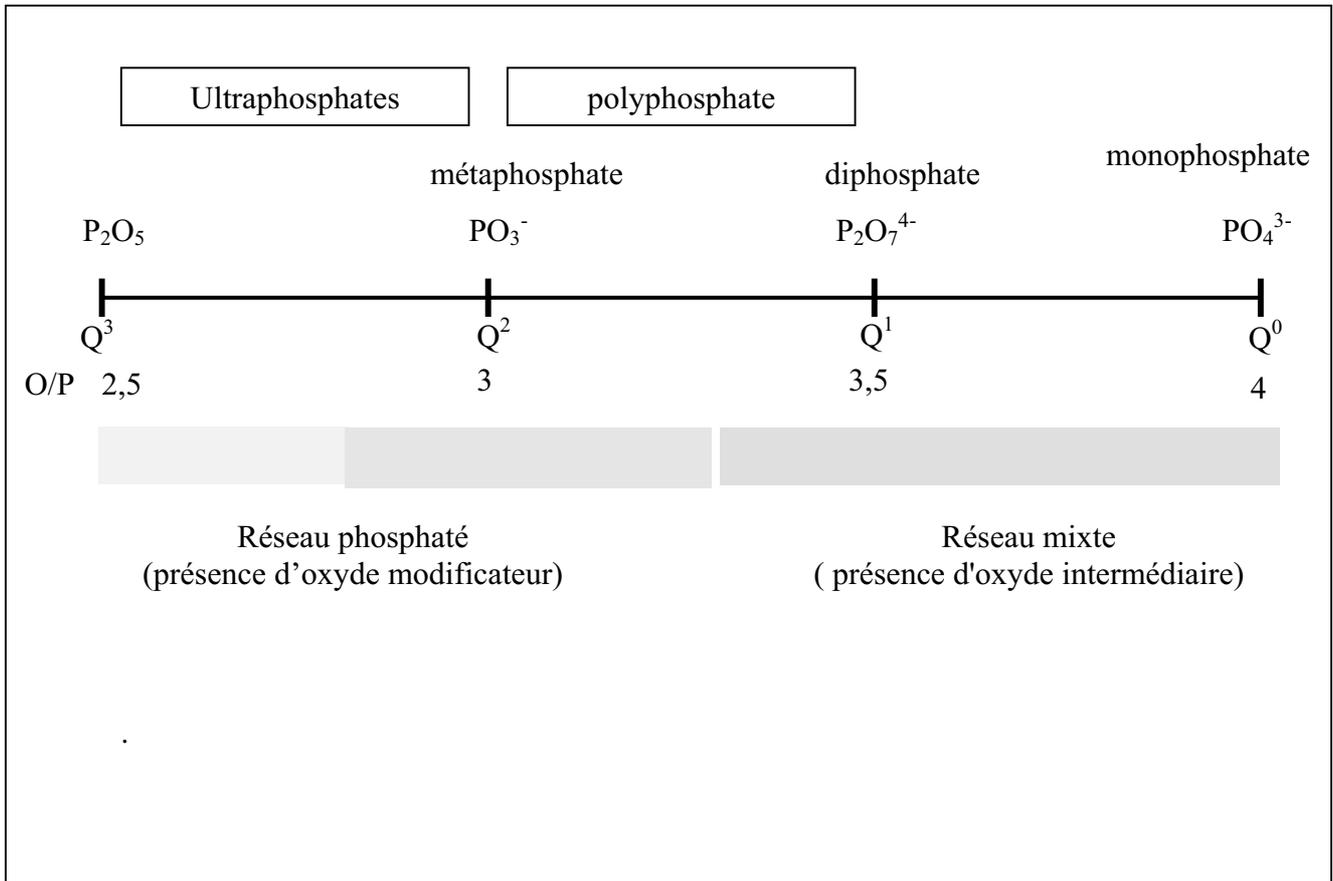
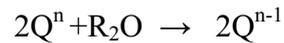


Figure I. 3 : Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites  $Q^n$

## II. 2 - LES PHOSPHATES : MODELES STRUCTURAUX

L'ajout d'un oxyde modificateur à  $P_2O_5$  conduit à la création d'oxygènes non pontants au détriment des oxygènes pontants. La dépolymérisation du réseau phosphaté suite à l'addition d'un oxyde alcalin  $R_2O$  peut être décrite par les pseudo-réactions [4] :



Pour les verres du système  $x R_2O$  (ou  $RO$ )  $(1-x) P_2O_5$ , la concentration des tétraèdres  $Q^n$  peut être déterminée en fonction de la composition [6].

Pour le cas des ultraphosphates ( $0 \leq x \leq 0,5$ ), la fraction des tétraèdres  $Q^3$  et  $Q^2$  est donnée comme suit :

$$f(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} ; \quad f(Q^2) = \frac{x}{1-x}$$

Pour les polyphosphates ( $0,5 < x < 0,67$ ) le réseau est constitué de chaînes de tétraèdres  $Q^2$  terminées de part et d'autre par des tétraèdres  $Q^1$ . Leurs fractions sont données par les relations suivantes :

$$f(Q^2) = \frac{2-3x}{1-x} ; \quad f(Q^1) = \frac{2x-1}{1-x}$$

Lorsque la valeur de  $x$  est comprise entre 0,67 (pyrophosphate ou diphosphate) et 0,75 (orthophosphate ou monophosphate), les fractions des tétraèdres  $Q^1$  et  $Q^0$  sont données par les relations suivantes :

$$f(Q^1) = \frac{3-4x}{1-x} ; \quad f(Q^0) = \frac{2-3x}{1-x}$$

Les études par RMN du  $^{31}\text{P}$  ont permis de déterminer ces différentes fractions. Les résultats ainsi obtenus diffèrent parfois des valeurs théoriques à cause des réactions de dismutation [7,8]. A titre d'exemple la figure I. 4 présente la distribution des sites déterminée par RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  dans les verres des systèmes  $(100-x)\text{NaPO}_3-x \text{ZnO}$  [9] et  $(100-x)\text{P}_2\text{O}_5 - x \text{ZnO}$  [7].

La spectroscopie de photoélectron constitue un outil performant pour évaluer les différents types d'oxygènes existant dans un verre. D'après Brow et al. [10], le calcul théorique de la fraction des oxygènes pontants (BO) dans un verre de phosphate peut être réalisé en fonction du rapport O/P selon la formule suivante :

$$f_{\text{BO}} = [4 - (\text{O/P})] / (\text{O/P}).$$

Lors de l'étude du système  $x\text{Al}_2\text{O}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$  (figure I. 5-a) ces mêmes auteurs [11] ont calculé les proportions de chaque oxygène selon les équations suivantes :

$$f_{\text{POP}} = 1/3 (1 - 4x)$$

$$f_{\text{PO}^-} = 1/3 (2 - 8x)$$

Dans le cas d'un métaphosphate  $50\text{P}_2\text{O}_5-x\text{ZnO}-(50-x)\text{PbO}$  (figure I. 5-b), lorsqu'une quantité  $y$  des cations M (Zn ou Pb) se retrouve en situation de formateur, les fractions des différents types d'oxygènes sont données par les relations suivantes [12]

Les oxygènes pontants (BO) :  $f_{\text{BO}} = 1/3 (\text{O/P} = 3)$

Les oxygènes non pontants (NBO)  $f_{\text{NBO}} = (2 - 4y) / 3$

Les oxygènes pontants asymétriques (ABO)  $f_{\text{ABO}} = 4y / 3$

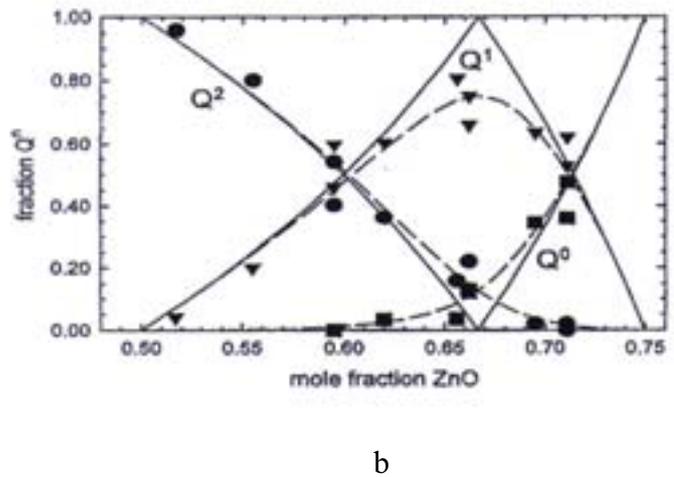
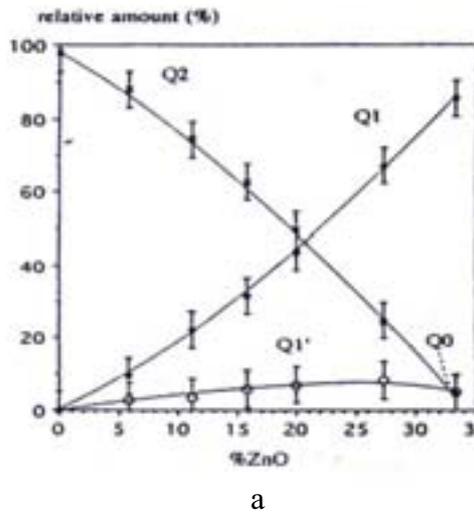


Figure I. 4 : Distribution des sites Q<sup>n</sup> déterminée par PMN-MAS du <sup>31</sup>P dans les verres des Systèmes ; a : (100-x)NaPO<sub>3</sub> - x ZnO [9], b : (100-x) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -x ZnO [7]

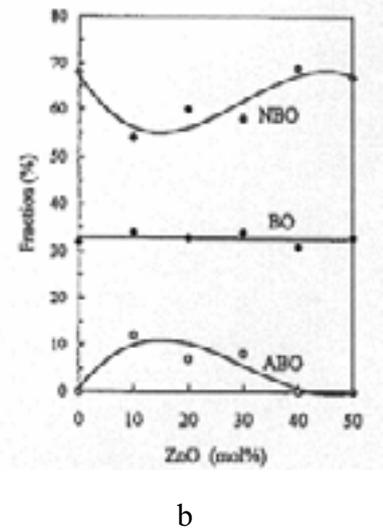
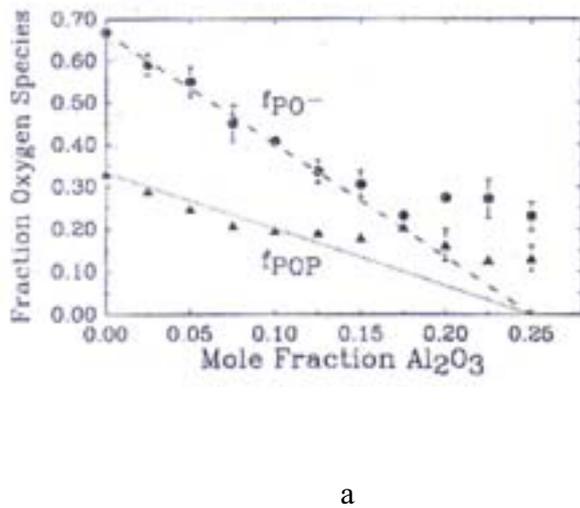


Figure I. 5 : Evolution de la distribution des différents types d'oxygène déterminés par XPS, dans les verres : a : x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(1-x)NaPO<sub>3</sub> [11], b : 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-xZnO-(50-x)PbO [12].

## II. 3 - ROLE STRUCTURAL DE CERTAINS OXYDES

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

### 1 - ZnO

Le rôle structural du zinc peut être mis en évidence soit de façon indirecte, en se basant sur les propriétés physico-chimiques, soit de façon directe en se basant sur des études structurales.

L'étude des verres du système  $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{ZnO}$  a montré que leurs propriétés physico-chimiques varient de façon non linéaire avec le taux de Zn (indice de réfraction [13], masse volumique [14] [15]). Cette évolution est expliquée par un changement de coordination de  $\text{Zn}^{2+}$  (site tetra  $\leftrightarrow$  site octa). En effet, le verre de composition  $66\text{ZnO}-34\text{P}_2\text{O}_5$  [15] est constitué principalement d'enchaînements dimériques. Or, pour cette composition, les conditions de vitrification définies par Zachariensen ne sont pas vérifiées. Par conséquent, la vitrification n'est possible que dans la mesure où les ions  $\text{Zn}^{2+}$  participent à l'édifice du réseau formateur [16].

Brow et al [7] ont utilisé le concept d'unité de valence (uv) : charge formelle pour évaluer si la neutralité électrique est assurée localement. Elle prend en compte le rapport entre la coordinence et la charge de l'atome considéré permettant de compenser la charge des atomes d'oxygènes, qui doit être proche de 2 pour assurer une liaison stable. Dans le métaphosphate de zinc, chaque atome de P dans un site  $\text{Q}^2$  répartit ses 5 charges sur 4 liaisons P—O. Les atomes d'oxygène pontants reçoivent 1 uv chacun, il reste donc 1,5 uv à affecter aux 2 oxygènes non pontants qui par différence doivent être compensés par 0,5 uv de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  qui doit se trouver en coordinence tétraédrique ( $2/4 = 0,5$ ).

Cette interprétation indirecte sur le rôle structural de ZnO peut être confirmée par plusieurs techniques de caractérisation.

L'étude par RMN du  $^{31}\text{P}$  en phase solide des verres du système  $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{ZnO}$  montre que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  occupent préférentiellement des positions en bout de chaînes. La présence de deux types de sites  $Q^1$  ( $Q^1$  et  $Q^{1'}$ ), dans le système étudié, est attribuée à la différence d'électronégativité des ions  $\text{Zn}^{2+}$  lorsqu'ils sont en site tétraédrique ou en site octaédrique [9]. D'après ces auteurs, pour le verre  $x = 0.33$ , les ions  $\text{Zn}^{2+}$  en site tétraédrique sont liés au site  $Q^0$ . Ces verres ont aussi été étudiés par spectroscopie d'absorption visible [9]. Les résultats ainsi obtenus montrent que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  passent partiellement des sites octaédriques aux sites tétraédriques dès que  $x$  dépasse 6% pour atteindre un maximum à la composition du diphosphate. L'étude sur le diphosphate cristallisé  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  montre que la coordinence cationique est uniquement tétraédrique [17]. Dans le système  $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{ZnO}$  la coordinence des ions  $\text{Zn}^{2+}$  reste constante à 4 dans tout le domaine vitreux des compositions  $0,37 \leq x \leq 0,63$  étudié par diffraction des rayons X [18].

L'étude des verres du ternaire  $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$  par RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  [19] montre la présence d'un pic à  $-13$  ppm pour le verre de composition  $60\text{ZnO-40 P}_2\text{O}_5$ . Ce pic est absent dans le cas du métaphosphate de zinc  $50\text{ZnO-50P}_2\text{O}_5$ . Le déplacement chimique  $\delta_{\text{iso}}$  relatif à ce pic devient plus négatif quand  $x$  croît au sein des verres  $(60-x)\text{PbO-xZnO-40P}_2\text{O}_5$ . Ceci a été expliqué par l'augmentation du potentiel cationique  $z/r$  ( $z$  est la charge du cation et  $r$  le rayon du cation) due à l'effet de la substitution. Ce pic a été attribué à la formation de liaisons  $\text{P-O-Zn}$ . Son intensité augmente lorsque la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  diminue. Les auteurs en déduisent que le passage du métaphosphate au diphosphate s'accompagne d'une augmentation de la quantité de  $\text{ZnO}$  en site formateur.

## 2 - *PbO*

Le rôle structural du plomb, dans les verres phosphates a fait l'objet de plusieurs études. Malheureusement, les résultats et leurs interprétations sont, la plus part du temps, contradictoires. Les études, basées sur la spectroscopie vibrationnelle [20, 21], concluent que le plomb peut être formateur de réseau. L'étude du système ternaire  $\text{ZnO - PbO- P}_2\text{O}_5$  par spectroscopies RMN et Raman, permet de conclure qu'une quantité de plomb est en site tétraédrique en formant des pyramides  $\text{PbO}_4$  qui sont connectées aux tétraèdres du phosphore par des liaisons covalentes  $\text{P-O-Pb}$  [19]. Ces résultats ont été confirmés par XPS par les mêmes auteurs [12]. Dans le cas du métaphosphate  $(50 - x)\text{ZnO} - x \text{PbO- } 50\text{P}_2\text{O}_5$ , la quantité

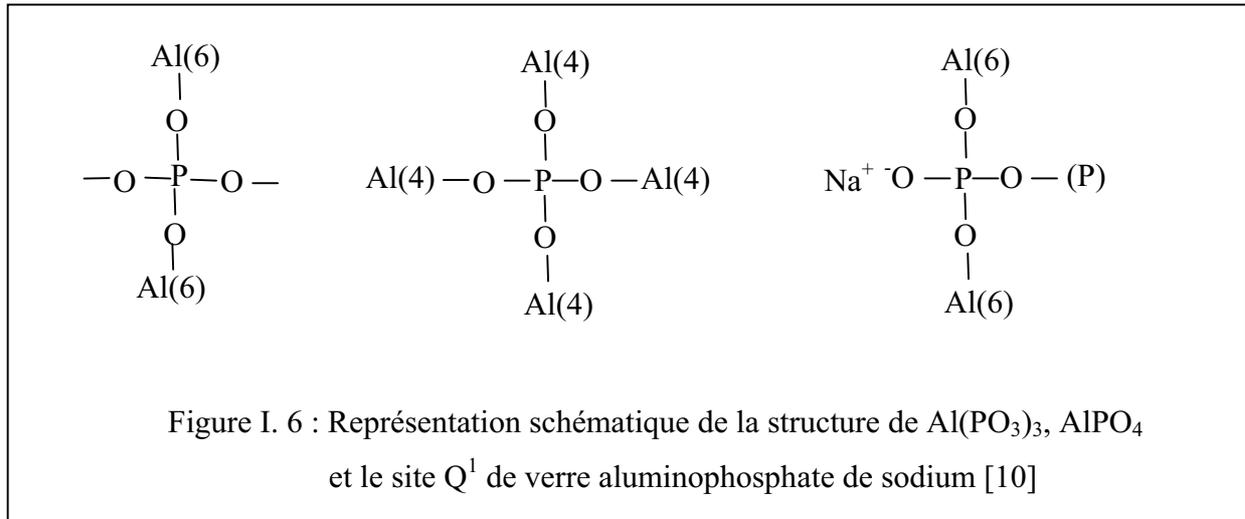
de PbO, jouant le rôle de formateur a pu même être quantifiée pour plusieurs valeurs de x. Par contre, ces résultats sont en contradiction avec ceux annoncés par d'autres auteurs [18, 22-25]. Citons par exemple l'étude par infrarouge [23] permettant de conclure que le plomb occupe des sites modificateurs comme les alcalins. A l'aide de l'analyse de la distribution de la fonction radiale obtenue par diffractions des rayons X, Musinu et al. ont montré que la coordinence du plomb dans le métaphosphate de plomb est de l'ordre de 9, il s'agit d'un polyèdre distordu avec 5 oxygènes à une distance de 2.48 Å et 4 à une distance de 3,02 Å [24]. En étudiant les verres de composition : 37 PbO – 63 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 63 PbO – 37 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [18], les auteurs ont retrouvé que le plomb est entouré de 9 oxygènes. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par EXAFS (spectroscopie d'absorption fine des rayons X) [25]. Récemment Fayon et al. [26] ont étudié les verres du système PbO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en utilisant la RMN du <sup>207</sup>Pb. L'étude n'a pas permis d'obtenir une bonne résolution, par contre à l'aide de la RMN en mode PASS-SE et de la comparaison des déplacements chimiques isotropes de certaines compositions de structure connue, les auteurs ont mis en évidence une modification continue de la nature des liaisons Pb—O avec une concentration croissante en PbO. Ainsi, les ions Pb<sup>2+</sup> peuvent être considérés comme modificateurs (liaisons à caractère ioniques) pour les faibles teneurs en PbO et formateur/modificateur (liaisons plus covalente) pour les verres les plus riches. Afin d'approfondir et de confirmer ces résultats, une étude par RMN-MAS et 2D du <sup>31</sup>P a été menée [27]. En considérant l'équation  $2Q_n \leftrightarrow Q_{n+1} + Q_{n-1}$  le calcul de la constante d'équilibre de la réaction  $k_n$  donne une valeur presque nulle pour 50 % PbO en accord avec la fonction prévue pour un cation modificateur dans un métaphosphate.

### 3 - CdO

A notre connaissance, les études structurales faites sur les verres de phosphate de cadmium sont très rares. Zachariassen [28] a expliqué l'aptitude à la formation de verres par la nature de la force des liaisons interatomiques au sein du réseau. On rappellera que Sun [29] a également proposé une corrélation entre l'aptitude à la vitrification et la force ionique des oxydes. En tenant compte de ces critères CdO pourrait être considéré comme intermédiaire dans le réseau vitreux. L'augmentation du gap optique des verres phosphates de sodium avec la concentration en CdO pourrait aller dans le sens de cette hypothèse [30].

#### 4 - $Al_2O_3$

Le rôle structural des cations trivalents, notamment  $Al^{3+}$  connu comme cation intermédiaire dans les verres phosphatés, a fait l'objet de nombreuses études. Dans les verres du système  $(50-2x) K_2O-xAl_2O_3-(50+x)P_2O_5$ , Peng et al. [31] ont interprété la diminution du coefficient de dilatation thermique par un changement de coordinence de 4 à 6 des ions  $Al^{3+}$  à partir de  $x = 8$ . Pour les verres aluminophosphates de sodium l'augmentation du taux de  $Al_2O_3$  conduit à un maximum de l'indice de réfraction et de la température de transition vitreuse pour un rapport O/P voisin de 3,5 en relation avec un changement structural [32]. Une évolution similaire des températures caractéristiques du verre a été observée par Montagne et al [33] avec l'ajout de  $Al_2O_3$  dans des phosphates de sodium et de bismuth. Ces résultats ont été expliqués par une réticulation du réseau par les ions  $Al^{3+}$  situés successivement en site octaédrique et en site tétraédrique avec le taux croissant de  $Al_2O_3$ . Plusieurs techniques de caractérisation structurale ont été également utilisées. Le ternaire  $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$  a été étudié par spectroscopie Raman [34]. La structure des verres est constituée de groupements  $AlO_4$  et  $PO_4$ . La coordinence de l'aluminium a pu être précisée par RMN de  $^{27}Al$  dans les verres du système  $CaO - Al_2O_3 - P_2O_5$  [35]. La présence d'ions  $Al^{3+}$  en site tétraédrique augmente avec le rapport O/P. Par RMN- MAS de  $^{27}Al$ , Brow et al. [11], ont pu mettre en évidence l'existence de trois sites de coordinence pour l'aluminium : 4, 5 et 6 et la proportion des sites 4 augmente aussi avec le rapport O/P. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Montagne et al. [33] utilisant la RMN-MAS et la spectroscopie infrarouge. Des travaux, plus récents, basés sur la RMN- MAS et la RMN double quanta [36-38], s'accordent avec les résultats cités précédemment. La figure I. 6 récapitule les environnements des ions  $Al^{3+}$  dans  $Al(PO_3)_3$ ,  $AlPO_4$  et dans un site  $Q^1$  du verre aluminophosphate de sodium [10]

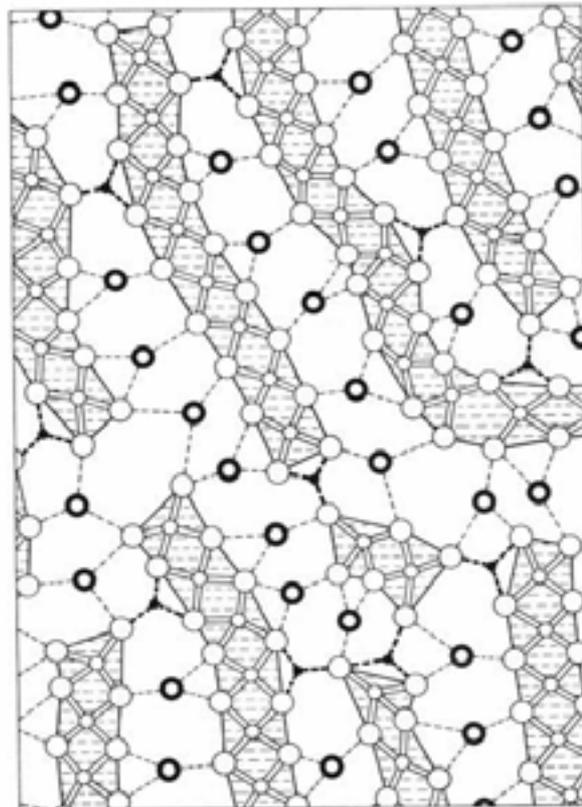


### 5 - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Cet oxyde a été souvent ajouté aux verres dans le but d'améliorer leur durabilité chimique. La compréhension de son rôle structural s'avère de grand intérêt. Les spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de plusieurs verres [39-41] montrent toujours la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  associés à  $\text{Fe}^{3+}$  dans les verres phosphates. Les paramètres hyperfins mesurés permettent de conclure que la coordinence moyenne du fer est octaédrique. Il est intéressant de noter que les données du Mössbauer n'excluent pas totalement la coordination tétraédrique [39,40]. De plus, une étude par spectroscopie infrarouge des verres du système  $(100-x) (50 \text{Li}_2\text{O} - 40 \text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5) - x\text{Fe}_2\text{O}_3$  [42], a permis de mettre en évidence les deux types de coordinence.

Sales et al ont étudié les verres du système  $(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_{2-x} \text{Fe}_2\text{O}_3$  par différentes techniques ; la spectroscopie Mössbauer a pu mettre en évidence que la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  était liée au traitement thermique de fusion ( $T > 900$ ). La présence de sites tétraédriques est exclue dans cette étude [43]. L'analyse de la fonction de la distribution radiale obtenue par EXAFS des verres du même système montre que le fer est situé dans un environnement octaédrique symétrique proche de celui observé dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un site plus régulier dans le verre. La présence de site tétraédrique, existant dans la structure spinelle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , est considérée comme peu probable dans ces verres [25]. Le modèle structural proposé par ces auteurs est représenté sur la figure I. 7.

L'étude du ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  par spectroscopie EXAFS [44] montre que les  $\text{Fe}^{2+}$  occupent un seul type site et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  deux types de site. La fraction d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique est maximale (0,72) dans le diphosphate et décroît fortement dans le métaphosphate de fer (0,16). La distance  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ , est comprise entre 1,82 et 1,87 Å pour le site tétraédrique et entre 1,95 et 1,98 Å pour le site octaédrique, tandis que la distance  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$  est comprise entre 2,08 et 2,12 Å en site octaédrique. A partir des déplacements isomériques donnés par spectroscopie Mössbauer les auteurs concluent à la présence des coordinences 4, 6 et 8 pour l'ion ferreux et des coordinences 4 et 6 pour l'ion ferrique. Ces résultats différents avec ceux d'autres auteurs qui ont par la même technique mais sur le système  $19\text{Fe}_2\text{O}_3-25\text{Na}_2\text{O}-13\text{K}_2\text{O}-43\text{P}_2\text{O}_5$  conclu à l'existence de sites octaédriques pour les deux cations [45].



Modified random network (MRN) model of a lead-iron phosphate glass. Iron (●) and lead (○) atoms are shown threefold coordinated and phosphorous (□) atoms fourfold coordinated into polyphosphate chains. Oxygen (○) atoms are all shown in bridging configurations for simplicity. Covalent bonds are represented by full lines and ionic bonds by dotted lines.

Figure I. 7 : Modèle structural du verre phosphate de plomb et de fer proposé par Greaves et al.[25].

### III - CORROSION DES VERRES

L'eau est un agent corrosif principal, elle est considérée comme un paramètre prépondérant lors du stockage des verres dans une décharge.

Les modèles de prédictifs reposent essentiellement sur des études cinétiques et des mécanismes de dissolution des verres.

#### III. 1 - MECANISME DE CORROSION

##### *1 - Les différents modes de dissolution des verres*

La corrosion des verres peut être faite selon trois modes de dissolution [46].

**Le mode sélectif** : il s'agit d'une dissolution non stœchiométrique. Il y a passage sélectif de certains constituants du verre suite à un mécanisme d'échange ionique, ce mode de dissolution est très souvent rencontré pour les verres de silicate ( réseau rigide).

**Le mode incongruent** : pour lequel les rapports des éléments retrouvés dans la solution sont différents de ceux du verre. Ce mode de dissolution est souvent accompagné de la précipitation d'une phase secondaire.

**Le mode congruent** : il s'agit d'un passage simultané et stœchiométrique, de tous les éléments du verre, en solution avec des rapports d'éléments retrouvés en solution identiques à ceux du verre.

##### *2 - Echange ionique*

Les mécanismes de dissolution sont souvent gouvernés par le pH du milieu [47]. Dans une solution acide, la dissolution se fait en deux étapes :

- Une désalcalinisation par échange d'un ion alcalin du verre avec un proton de la solution.

- La dissolution de la matrice vitreuse suite à la rupture d'une liaison (siloxane dans le cas des silicates) sous l'action de l'ion hydroxyle formé au cours de la désalcalinisation.

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

### **III. 2 - CINETIQUE DE LA CORROSION**

La mise en contact entre un solide et une solution altérante conduit à un processus de dissolution, qui peut être d'ordre mécanique ou chimique ; ainsi deux processus peuvent être distingués :

- \* un processus de diffusion (loi de Fick) qui comporte deux étapes :
  - transport des espèces en solution vers l'interface réactionnelle,
  - transport des produits hors de l'interface.
- \* un processus réactionnel de surface se produisant en trois étapes :
  - adsorption à la surface du matériau,
  - réaction de surface,
  - désorption des produits de la réaction

Dans un milieu acide, on assiste à une diffusion dans le solide et à des réactions de surface, alors que dans les milieux neutres ou basiques seule la diffusion dans le liquide est prépondérante, celle dans le solide étant négligeable.

#### ***1 - Processus de diffusion***

Ce processus de dissolution est régi par une interdiffusion entre les protons de la solution et les ions alcalins du verre. Généralement la lixiviation des ions mobiles suit une loi en  $t^{1/2}$  [48].

#### ***2 - Réactions de surface***

Dans ce cas la dissolution peut être décrite par la théorie de l'état de transition ou par le modèle de Grambow.

### 2. 1 - Théorie de l'état de transition

Il s'agit d'un passage des réactifs par un état de transition appelé complexe activé avant d'être transformés en produit. Ce complexe activé correspond à un maximum d'énergie libre.

Selon cette théorie l'équilibre chimique suivant s'établit :



avec A et B = réactifs, (AB)\* = complexe activé, C et D = produit (il peut être A et B )

### 2. 2 - Modèle de Grambow

Ce modèle a été développé pour les verres silicates nucléaires en tenant compte de la théorie du complexe activé. Selon Grambow [49], il existerait un complexe de nature silicaté dont la composition serait dépendante du pH. Sa formation puis sa décomposition contrôlerait l'ensemble du processus de dissolution. En conséquence, la réaction se fait selon une cinétique dont la vitesse peut s'exprimer de la façon suivante.

$$V = k. g(\text{pH}) \left[ 1 - \frac{[ \text{H}_4\text{SiO}_4 ]}{[ \text{H}_4\text{SiO}_4 ]_{\text{eq}}} \right]$$

$g(\text{pH})$  : fonction dépendant du pH de la réaction

$[ \text{H}_4\text{SiO}_4 ]$  : activité de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  à l'interface

$[ \text{H}_4\text{SiO}_4 ]_{\text{eq}}$  : activité de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  à saturation.

## III. 3 - ALLURE DES COURBES CINÉTIQUES

On rencontre rarement, dans la littérature, les courbes cinétiques de dissolution. Bunker [50] a donné la première courbe cinétique pour des verres de métaphosphate et par suite a proposé un mécanisme de corrosion de ces verres. La représentation des pertes de masse des verres en fonction du temps peut être subdivisée en deux parties. La première étape

correspondant à une évolution selon une loi en  $t^{1/2}$  est liée à une hydratation des chaînes de phosphate ; elle dépend de plusieurs paramètres (composition du verre, pH...). Elle est d'autant plus courte que les verres sont plus solubles. La deuxième étape correspondant à une évolution gouvernée par une loi en  $t$ , est liée au délitement des chaînes hydratées en solution. Ce mécanisme ne peut être généralisé à tous les verres métaphosphates. En effet, le métaphosphate de plomb et le métaphosphate de cuivre ne présentent qu'une cinétique linéaire [51,52]. Dans le cas du système  $P_2O_5-Nb_2O_5-PbO-K_2O$ , la cinétique de dissolution ne suit ni une loi en  $t^{1/2}$  ni une loi en  $t$  [53].

Dans d'autres verres, une cinétique de dissolution mixte (loi en  $t^{1/2}$  et  $t$ ) a été rencontrée. C'est le cas des verres du système  $25MoO_3 - 25X - 50 P_2O_5$  ( $X=$  oxydes) qui se dissolvent suite à une hydrolyse du réseau [50] et des verres d'aluminophosphates de césium [54]. Pour les deux systèmes les quantités d'oxydes retrouvées dans le lixiviat suit une loi cinétique représentée par l'équation :

$$Q = At^{1/2} + B t$$

A et B sont des constantes empiriques (constantes de vitesse).

### III. 4 - NATURE DES PELLICULES D'ALTERATION

D'après Hench, lors de la corrosion de verres silicates, cinq profils de surface ont pu être mis en évidence [55]. Ils ont été reportés à la figure I. 8.

- 1) Le type 1 concerne la formation d'une couche hydratée ayant une épaisseur de 50 Å, de composition identique au verre.
- 2) Le type 2 concerne la formation d'un film protecteur riche en formateur de réseau à la suite d'un échange ionique alcalin/ $H^+$ . Ce genre de couche est rencontré pour des verres riches en formateur de réseau.
- 3) Le type 3 est caractérisé par la présence de plusieurs couches :

- soit une double couches : une, riche en formateur de réseau suite à un échange ionique recouverte d'une couche externe fine pouvant contenir différents cations provenant soit de la composition initiale du verre soit de l'interaction avec la solution ;

- soit une multicouches constituée de certains éléments liés à l'insolubilité d'oxydes et d'hydroxydes.

4) Le type 4 est semblable au type 2 mais cette fois la couche n'est pas protectrice à cause de la faible teneur en formateur de réseau et de la forte concentration en  $\text{OH}^-$ .

5) Le type 5 est très proche du type 1 mais la dissolution est totale et se fait de la même façon pour les alcalins et la silice.

Dans le cas d'un grand nombre de verres de phosphate, la pellicule formée à la surface à la même composition que le verre sain : la dissolution est congruente. Par contre certains auteurs ont observé par microscope électronique à balayage, la formation des composés cristallisés ( $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ...) à la surface du verre [58]. Dans ce cas, la dissolution n'est pas congruente.

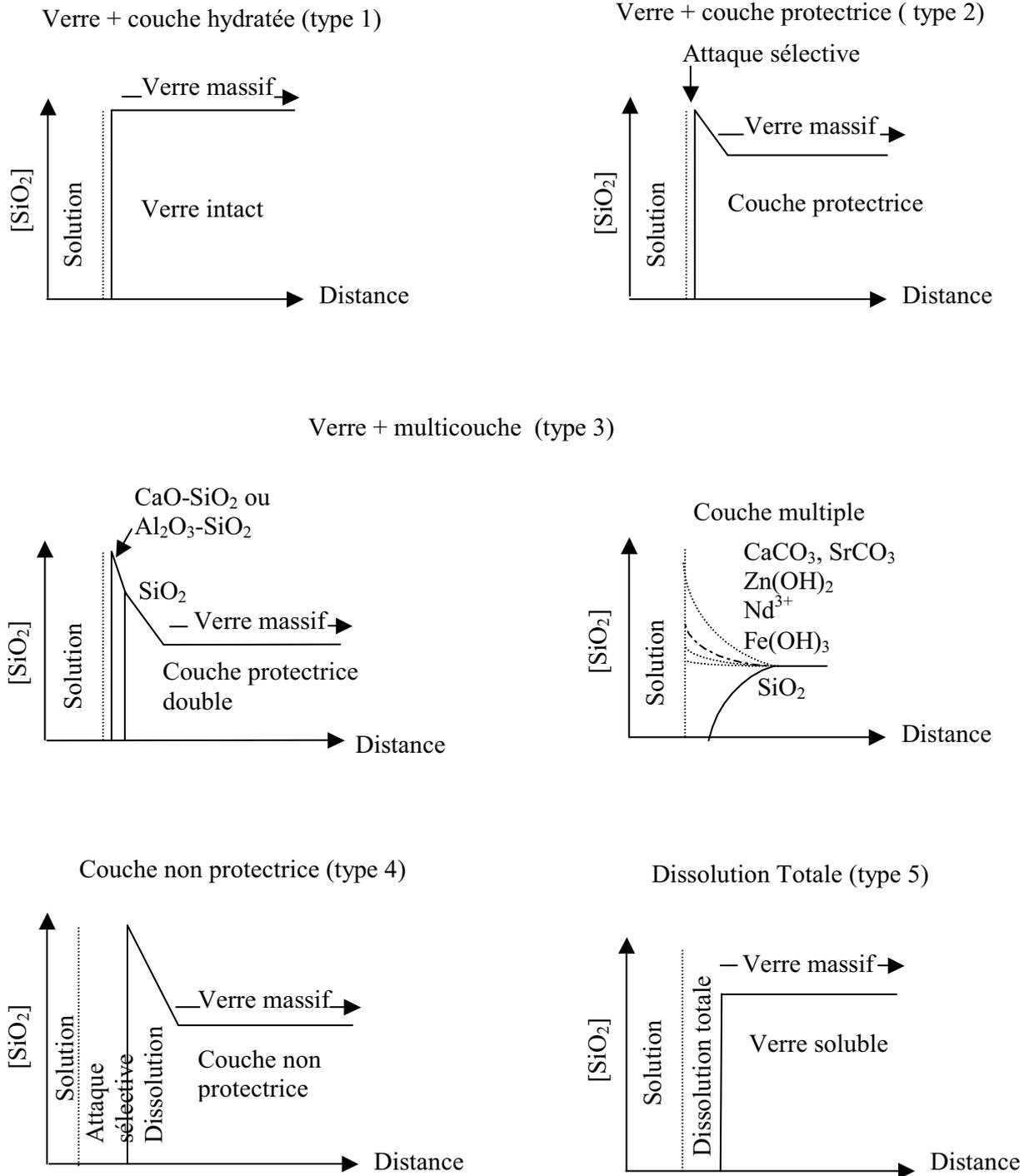


Figure I. 8 : Différents profils de surfaces obtenus lors de la corrosion d'un verre d'après Hench [55].

### III. 5 - PARTICULARITES DES VERRES PHOSPHATES

De point de vue structural, la nature polymérique est un point commun entre les phosphates et les silicates. L'entité de base est le tétraèdre  $\text{MeO}_4$  ( $\text{Me} = \text{P}, \text{Si}$ ). La présence d'une double liaison dans cette entité de base pour les verres de phosphate, constitue la principale particularité.

#### *III. 5. 1 - Mécanisme possible*

##### *1) hydratation de réseau*

Elle est souvent rencontrée dans le cas des verres présentant des liaisons transversales de nature ionique. La diffusion de l'eau au sein du verre conduit à l'hydratation des cations modificateurs. Ceci fragilise les liaisons interchaînes en surface et par conséquent entraîne la rupture et le départ des chaînes vers la solution. C'est le cas des métaphosphates [56].

##### *1) hydrolyse de réseau*

La liaison POP est relativement stable en milieu basique et neutre. Lorsque l'hydrolyse se produit, elle s'effectue préférentiellement en bout de chaînes, formant des espèces orthophosphates. En milieu acide, la liaison POP devient moins stable et les réactions d'hydrolyse s'effectuent préférentiellement en milieu de chaînes et elle est accélérée par les protons. Ces réactions sont souvent rencontrées lorsque les liaisons interchaînes sont plus covalentes. Il s'agit de verres fortement réticulés et présentant une durabilité chimique élevée. On peut citer, à titre d'exemple, les verres de phosphates azotés contenant des liaisons  $\text{P} - \text{N} = \text{P}$  [57] et les verres à base de phosphomolybdate [50].

##### *2) réaction acido-basique*

Sur les ions polyphosphates on peut distinguer différents sites acides. En effet, le  $\text{pK}_a$  des phosphates est compris entre 0 et 3 en milieu des chaînes et il est de l'ordre de 9 en bout de chaînes [4]. Pour les verres de silicates le  $\text{pK}_a$  en milieu de chaînes est de l'ordre de 10 [58]. Des réactions acido-basiques auront lieu en milieu de chaînes selon la réaction suivante :



Donc, les échanges entre les cations modificateurs et les protons sont possibles dès que le pH de la solution altérante est inférieur à la valeur du pKa.

## VII- DURABILITE CHIMIQUE ET COMPOSITION DU VERRE

La durabilité chimique insuffisante des verres de phosphates a beaucoup limité leur développement. Cette faible durabilité chimique est reliée à plusieurs paramètres :

1) la pentavalence du phosphore requiert la présence d'une double liaison dans chaque tétraèdre  $PO_4$ . Elle en résulte une polarisation des autres liaisons. En conséquence, les liaisons  $P-O(P)$  des sites  $Q^3$  sont facilement hydrolysables.

2) la double liaison limite le taux de réticulation du verre phosphate aux entités  $Q^3$ . On ne peut donc atteindre une réticulation par des sites  $Q^4$  comme dans le cas des verres silicates.

3) l'électronégativité du phosphore par effet antagoniste augmente l'ionicité des liaisons (P)  $O-M$ . Par suite, elles deviennent facilement hydrolysables.

Afin de pallier ce problème, plusieurs stratégies ont été proposées en jouant sur la composition. Notamment, l'introduction de certains cations conduit à la création des liaisons transversales plus covalentes entre chaînes phosphatées et par conséquent améliore considérablement la durabilité chimique des verres. Ces liaisons sont plus fortes lorsque le potentiel cationique,  $Z/r$ , est plus grand [31]. La dissolution des verres semble dépendre aussi de la coordinence des cations modificateurs. Bunker et al.[56] ont constaté que la mobilité des molécules d'eau entre les chaînes est réduite si la coordinence du cation est plus grande. Or, les liaisons  $PO-M$  sont d'autant plus faibles que leur nombre est plus grand. Ceci se traduit par une évolution non linéaire de la vitesse de dissolution en fonction de la taille du cation.

Récemment Aouad et al [60] ont étudié la durabilité des verres du système  $50P_2O_5-(50-x)ZnO-xPbO$  en effectuant des substitutions appropriées afin de stocker le plomb dans des verres phosphates. La figure I. 9 montre l'effet de la substitution du zinc par le plomb. Cette substitution a permis d'obtenir une bonne durabilité chimique pour le verre de composition  $50P_2O_5-15ZnO-35PbO$ . La figure I. 10 montre que l'ajout de  $Al_2O_3$  ou  $MgO$  à ce verre a permis d'améliorer considérablement la durabilité chimique.

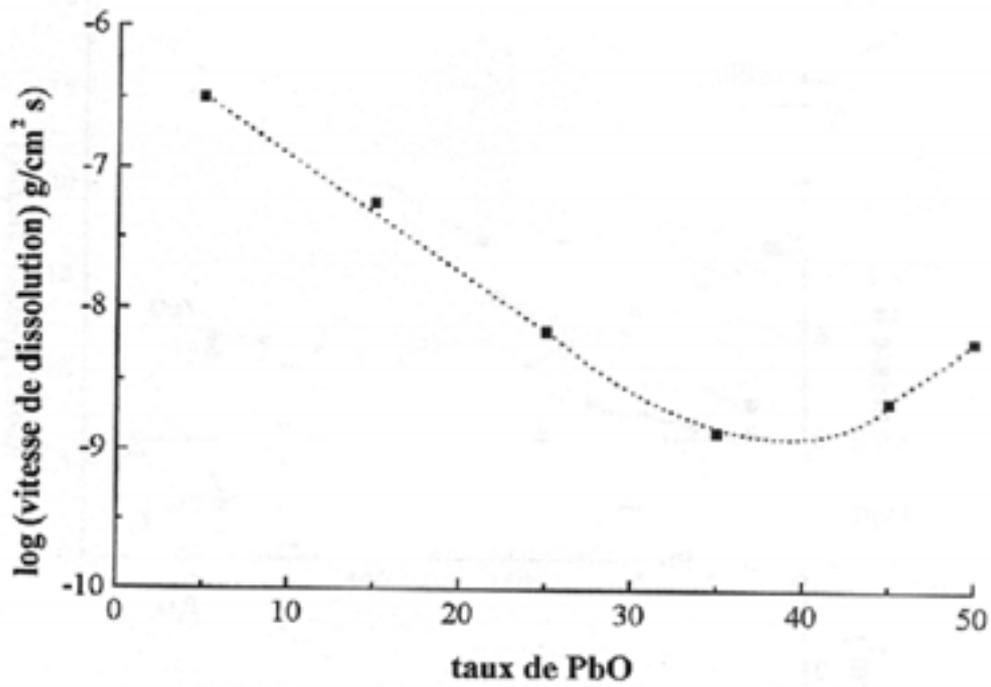


Figure I. 9 : Evolution de la vitesse de corrosion des verres 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO en fonction du taux de PbO dans l'eau déminéralisée à 22 °C

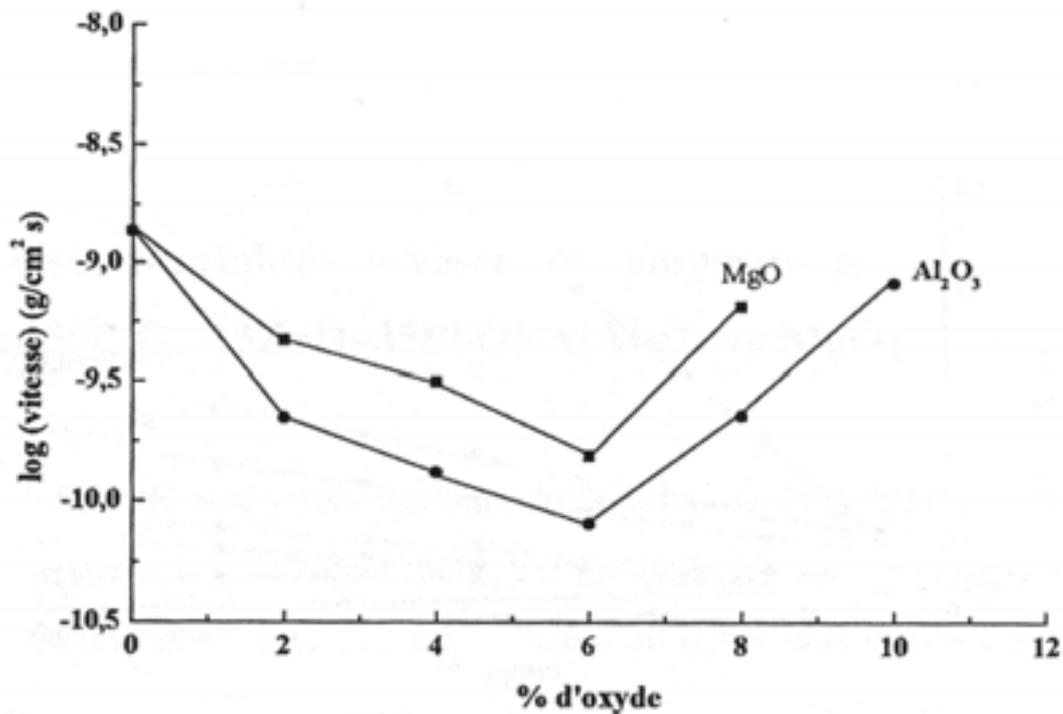


Figure I. 10 : Evolution de la vitesse de corrosion des verres 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO en fonction du taux de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO dans l'eau déminéralisée à 22 °C

## Références

- [1] A. M. Tindyala, W. R. Ott, « Lithium-zinc phosphate glasses », Ceramic Bulletin 57[4] (1978) 432
- [2] Y. He, D. E. Day, « Development of low temperature phosphate sealing glass », Glass. Tech 33[6] (1992) 214
- [3] B. C. Sales, L. A. Boatner « Lead-Iron phosphate glass : A stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste », Science 226 (1984) 45
- [4] J. R. Van Wazer, « Phosphorus and its compound », vol. 1, Interscience, New York, 1958
- [5] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif « Topics in phosphates chemistry », Ed. World Scientific, 1996.
- [6] R. K. Brow « Review : the structure of simple phosphate glasses » J. Non Cryst. Solids, 263&264 (2000) 1

- [7] R. K. Brow, D. R Tallant, S. T Meyers, C. C. Phifer, « The short range structure of zinc polyphosphate glass » *J. Non Cryst. Solids*, 191 (1995) 45
- [8] J. P. Fletcher, R. J. Kirkpatrick, D. Howell, S. H. Risbud, «  $^{31}\text{P}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of calcium phosphate glasses », *J. Chem. Soc. Farad. Trans*, 89 (17) (1993) 3297
- [9] L. Montagne, G. Palavit, R. Delaval, «  $^{31}\text{P}$  NMR in  $(100-x)(\text{NaPO}_3) - \text{ZnO}$  » *J. Non Cryst. Solids*, 215 (1997) 1
- [10] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick G. L. Turner, « Nature of Alumina in Phosphate Glass : II, Structure Of Aluminophosphate Glass » *J. Am. Ceram. Soc*, 76[ 4 ] (1993) 919
- [11] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick G. L. Turner, « Local Structure of  $x\text{Al}_2\text{O}_3-(1-x)(\text{NaPO}_3)$  » *J. Am. Ceram. Soc*, 73[ 8 ] (1990) 2293
- [12] H. S. Liu, T. S. Chin. S. W. Yung, « FTIR and XPS studies of low-melting  $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$  glasses », *Mater. Chem. Phys*, 50(1997) 1
- [13] Y.be, « Topics in phosphorus chemistry » Vol.11, 1983, editing by M. Grayson and E.J. Griffith.
- [14] S. Anavari, C.Hogard and G.Moridi, « Electrical conductivity of zinc-barium phosphate glasses » *J. Mater. Sci*, 26(1991) 3639
- [15] A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, « Vibrational spectroscopy of phosphates: some general correlations between structure and spectra » *Eur. J. Solid. State. Chem*. 28 (1991), 207
- [16] J. Zarzycky, « Les verres et l'état vitreux », 1982, éd. Masson, Paris
- [17] G. H. Beall, *Proceeding of the 17<sup>th</sup> international Congress of glass* , 1995, Beijing, Chenise ceramic Society, vol. 1, P. 174-183.
- [18] A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Puligheddu, « Structural evolution in zinc and lead phosphate glasses by X-ray diffraction and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectroscopy » *Phys. Chem. Glasses*, 38[4] (1997) 173
- [19] H. S. Liu, T. S. Chin, « low-melting  $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$  glasses. Part 2 » *Phys. Chem. Glasses*, 38[3] (1997) 123
- [20] N. H. Ray, « Oxide glasses of very low softening point. III. A study of potassium lead phosphate glasses by Raman spectroscopy », *Glass. Tech*, 16 [5] (1975) 107
- [21] U. Selvaraj, K. J. Rao, « Role of lead in lead phosphomolybdate glasses and a model of structural units », *J. Non. Cryst. Solids*, 104 ( 1988) 300
- [22] B. N. Nelson, G. J. Exarhos « Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses », *J. Chem. Phys*. 71[7] (1979) 2739

- [23] S. Chakraborty, A. Paul, « Relative role of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO}$  in binary and ternary phosphate glasses », *J. Mat. Sci. Letters* 8(1989)1358
- [24] Musinu, G. Paschina, G. Piccaluga, G. Pinna. « Short range order of metaphosphate glasses by X-ray diffraction », *J. Non. Cryst. Solids*, 177 (1994) 97
- [25] G. N. Greaves, S. J. Gurman, L. F. Gladden, C. A. Spence, P. Cox, B. C. Sales, L. A. Boatner, and R. N. Jenkins, « A structural basis for the corrosion resistance of lead-iron-phosphate glasses : an X-ray absorption spectroscopy study », *Philo. Mag. B.* 58[3] (1988) : 271
- [26] F. Fayon, C. Bessada, A. Douy, D. Massiot, « Chemical bonding of lead in glass through isotropic vs anisotropic correlation shifted echo », *J. magn. Reson.* 137 (1999) 116
- [27] F. Fayon, C. Bessada, J-P. Coutures, D. Massiot, « High resolution double-quantum  $^{31}\text{P}$  MAS NMR study of the intermediate-range order in crystalline and glass lead phosphates » *inorganic chemistry* 38 (1999) 5212
- [28] H. W. Zackariasen, « Atomic arrangement in glass » *J. Am. Chem. Soc.* 30 ( 1932 ) 3841
- [29] K. H. Sun. « Fundemantal condition of glass formation » *J. Am. Ceram. Soc.* 30 [9] (1947) 277
- [30] M. A. Chaudhry. M. Atlaf « Optical absorption studies of sodium cadmium phosphate glasses » *Mater. Letters* 34 (1998) 213.
- [31] Y. B. Peng, D. E. day, « High thermal expansion phosphate glasses Part1 » *Glass. Tech.* 32 [5] (1991) 166
- [32] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, « Nature of alumina in phosphate glass : I, Properties of sodium aluminophosphate glass», *J. Am. Ceram. Soc.* 76[4] (1993) 913
- [33] L. Montagne, G. Palavit, G. Mairesse, M. Draoui. K. Aomari, M. Saidi Idrissi « The structural role of  $\text{B}^{3+}$  in  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  Glasses », *Phys. Chem. Glasses*, 38[1] (1997) 15
- [34] J. Yifen, J. Dehua, C. Xiangsheng, B. Beiya. H. Xihuai, « Raman spectrum studies of the glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  », *J. Non. Cryst. Solids*, 80 (1986)147
- [35] D. Müller, G. Berger, I. Grunze, G. Ladwig, E. Hallas, U. Haubenreisser « Solid-state high-resolution  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies of the structure of  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  glasses » *Phys. Chem. Glasses*, 24 [2] (1983) 37
- [36] G. Gongyi « Structural study of a lead-barium-aluminiumphosphate glass by MAS-NMR spectroscopy », *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [2] (1995) 501
- [37] C. J. Chan, H. Eckert, « High resolution  $^{27}\text{Al} - ^{31}\text{P}$  Double resonance solid state NMR studies of aluminophosphate glasses », *Phosphorus Res. Bull.* 10 (1999) 475,

- [38] J. M. Egan, R. M. Wenslow, K. T. Mueller, « Mapping aluminium/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses » *J. Non Cryst. Solids*, 261 (2000) 115
- [39] G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. S. Ray, D. E. Day, M. G. Shumsky, W. B. Yelon. C. H. Booth, P. G. Allen, D. E. Shuh, « Structural features of iron phosphate glasses » *J. Non Cryst. Solids*, 222 (1997) 144
- [40] C. S. Ray, X. Fang, M. Karabulut, G. K. Marasinghe, D. E. Day « Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses », *J. Non Cryst. Solids*, 249 (1999) 1
- [41] G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. S. Ray, D. E. Day, W D. E. Shuh, P. G. Allen, M. L. Saboungi, M. Grimsditch, D. Haeffiner, « Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wastefoms », *J. Non Cryst. Solids*, 263&264 (2000) 146
- [42] E. B. Aroujo, J. A. Eiras, E. F. de Almeida, J. A. C. de Paiva, A . S. B. Sombra « Structure and nucleation mechanism of the iron lithium niobium phosphate glasses studied by infrared spectroscopy and DTA », *phys. Chem. Glasses*, 40[5] ( 1999) 273
- [43] B. C. Sales, M. M. Abraham , J. B. Bates, L. A. Boatner, « Structural properties of lead-iron phosphate glasses » *J. Non. Cryst. Solids*, 71 (1985) 103
- [44] Y. Lin, Y. Zhang, W. Huang, K. Lu, Y. Zhao, « Structural, study of iron in phosphate glasses », *J. Non. Cryst. Solids*, 112(1989) 136
- [45] J. S. Brooks, G. L. Williams, D. W. Allen, E. de Grave, « Interpretation of the <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of some phosphate glasses » *Phys. Chem. Glasses*, 33 [5] (1992) 167.
- [46] J. C. Touray. « La dissolution des minéraux : aspects cinétiques » Masson édés ; Paris, 109 (1980)
- [47] T. M. El Shamy and R. W. Douglas « Kenetic of the reaction of water with glass », *Glass. Tech.*, 13 [3] (1972) 77
- [48] R. W. Douglas and T. M. El Shamy « Reactions of glasses with aqueous solutions » *J. Amer. Ceram. Soc*, 50 (1967) 1
- [49] B. Grambnow « Geochemical modeling of equation between glass and aqueous solution » *Adv. In Ceram*, 8 (1984) 474
- [50] R. Pyare, L. J. Lal, V. C. Joshi, V. K. Singh, « Leachability of molybdenum from ternary phosphate glasses », *J. Am. Ceram. Soc*, 79[5] (1996) 1329.
- [51] B. C. Sales, L. A. Boatner, « Lead phosphate glass: a stable storage medium for immobilisation and disposal of high-level nuclear waste», *Materials Letters*, 2[4B] (1984)

- [52] B. S. Bae, M. C. Weinberg, « Chemical durability of copper phosphate glasses », *Glass Tech*, 35 [2] (1994) 83
- [53] N. Aranha, O. L. Alves, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, *Proc. Of XVII Int. Cong. of glass*. Vol 7, (1995), p 282-286, Ed Chenise Ceramic Soc. Beijing.
- [54] R. Abakumova, A. S. Aloï, A. A. Belyustin, O. A. Iskhakova, G. V. Konstantinova, A. V. Trofimenko. « Water resistance of aluminophosphate glasses with increased content of cesium oxide », *Glass Phys. Chem.* 22[2] (1996) 132
- [55] L. L. Hench « Glass surface » *J. physique*, coll. C9 (1982) 625
- [56] B. C. Bunker, G. W. Arnold, J. A. Wilder, « Phosphate glass dissolution in aqueous solution », *J. Non Cryst. Solids*, 64 (1984) 291
- [57] B. C. Bunker, G. W. Arnold, D. E. Rajaram, D. E. Day, « Corrosion of phosphorus oxynitride glasses in water and humid air » *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[6] (1987) 425
- [58] E. Schiewer, W. Lutze, L. A. Boatner, B. C. Sales, « Characterisation of lead-iron phosphate nuclear waste glasses », *Mat. Res. Soc. Proc.*, 50 (1985) 231.
- [59] B. C. Bunker, « Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses », *J. Non Cryst. Solids*, 179(1994) 300
- [60] H. Aouad, « Durabilité et caractérisation structurale des verres des systèmes  $P_2O_5$ - $PbO$ - $ZnO$ - $Al_2O_3$  ou  $MgO$  » Thèse d'état de la Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, (2001)

## ***CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES***



## I – ELABORATION DES VERRES

La préparation des verres a été effectuée à partir du mélange stœchiométrique des produits de départ suivant : hydrogénophosphate diamonique  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99,98%), oxyde de plomb  $\text{PbO}$  (99,98%), oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  (99,98%) et oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99,98%). Les mélanges finement broyés sont traités thermiquement suivant le profil décrit à la figure II. 1.

Les paliers à 200 et 450 °C permettent d'éliminer  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  provenant de la décomposition de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . L'étape de fonte dure 2 heures, à une température comprise entre 1000 et 1100 °C suivant les compositions. Le liquide homogénéisé est coulé dans un moule en carbone vitreux. Le verre ainsi obtenu est recuit à 10 °C en dessous de sa température de transition vitreuse pendant 12 heures, puis est refroidi lentement (0,5 °C/mn) jusqu'à la température ambiante. Cette étape de recuit est une opération extrêmement importante, car elle permet de supprimer les contraintes résiduelles, un milieu privilégié à la corrosion.

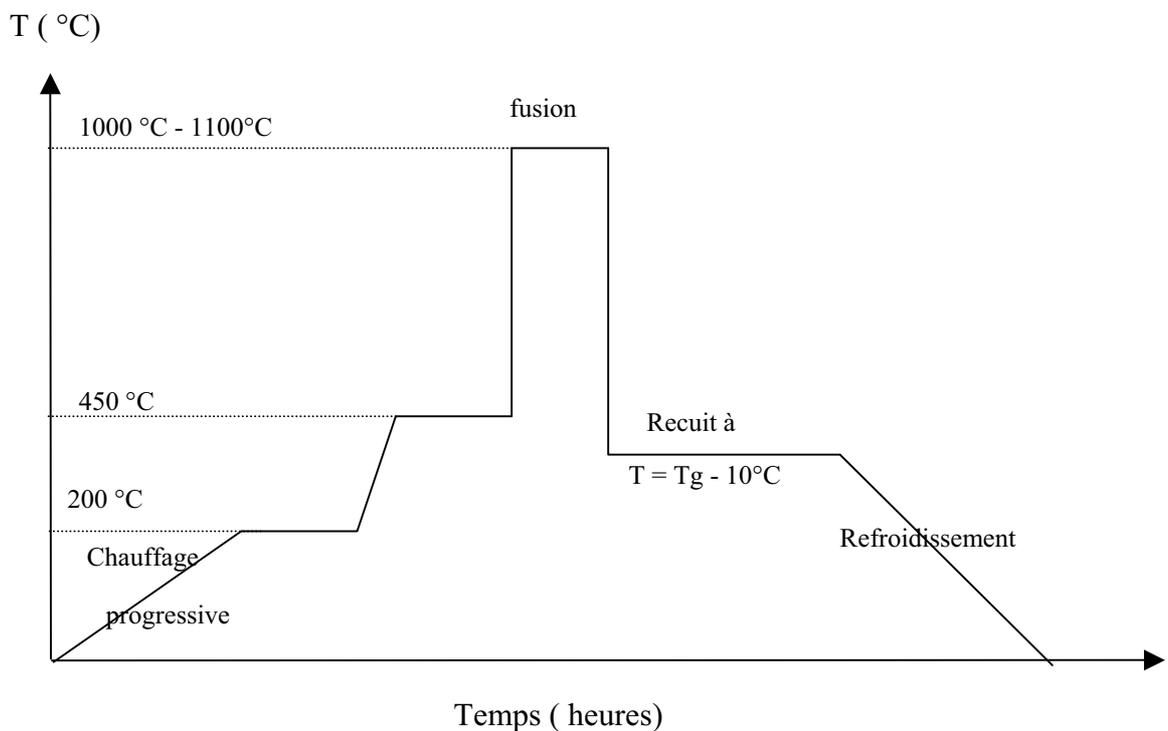


Figure II. 1 : Profil thermique adopté pour l'élaboration des verres

## **II – COMPOSITION DES VERRES**

La composition chimique des verres a été vérifiée en utilisant la microanalyse X par sonde électronique.

### **II. 1 - PRINCIPE**

Lorsqu'une cible est bombardée par un faisceau d'électrons, on peut observer en surface différentes émissions électroniques et électromagnétiques. Celle qui nous intéresse concerne l'émission des rayons X. Le spectre obtenu est constitué d'un fond continu et d'un ensemble de raies d'émission caractéristiques des éléments présents dans la cible. L'origine du fond continu est due au déplacement de particules chargées (électrons) dans un champ électrique entraînant ainsi une perte d'énergie par émission de rayonnements électromagnétiques (freinage des électrons). L'émission de raies fines provient de l'interaction inélastique avec un électron d'un niveau interne. Donc une lacune apparaît sur ce niveau interne ( $E_i$ ) ; spontanément, un électron de niveau plus externe ( $E_e$ ) vient occuper cette place libre. Cette transition provoque une libération d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux concernés ( $\Delta E = E_i - E_e$ ). Cette énergie ( $\Delta E$ ) peut être émise sous la forme d'un photon X de longueur d'onde caractéristique de l'élément. La mesure de l'intensité des raies fines de ce spectre permet d'obtenir des informations quantitatives sur la composition de l'échantillon.

### **II. 2 - MODE OPERATOIRE**

Le bloc de verre isolant soigneusement poli, est métallisé afin de le rendre conducteur électronique pour éviter l'accumulation des charges électroniques. Lors de la mesure, nous avons utilisé une tension d'accélération de 20 kV, un courant de 10 nA et une zone d'analyse de 30  $\mu\text{m}$ .

## **III - CARACTERISATION PHYSIQUE DES VERRES**

### **III. 1 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE**

La température de transition vitreuse des verres a été déterminée par analyse thermique différentielle à l'aide d'un analyseur DSC, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. La précision sur la mesure est de  $\pm 5$  °C. L'échantillon est constitué de quelques milligrammes de poudre placés dans un creuset en platine tandis qu'un second creuset vide tient lieu de référence.

### **III. 2 – MASSE VOLUMIQUE**

La mesure a été réalisée en se basant sur le principe de la poussée hydrostatique qu'exerce un liquide (diethylphtalate) de densité connue sur le bloc de verre. L'incertitude expérimentale est estimée à  $\pm 0,03\text{g/cm}^3$

### **III. 3 - MICRODURETE VICKERS.**

La mesure de la microdureté a été déterminée en utilisant les empreintes de Vickers sur des verres qui ont été soigneusement polis et dont les faces ont été rendues parfaitement parallèles, par application d'une charge de 100 g sur une pointe pyramidale pendant 15 secondes. Les dimensions d'empreinte peuvent être déterminées et leurs grandeurs permettront d'accéder à la microdureté. L'incertitude de la mesure est estimée à  $\pm 5 \text{ Kg / mm}^2$ .

## **IV - ETUDE DE LA LIXIVIATION DES VERRES**

### **IV. 1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

Le site de lixiviation est constitué d'un ballon en polyéthylène, surmonté d'un réfrigérant permettant de garder le volume de la solution altérante constant, par condensation de la vapeur d'eau. Ce ballon est placé dans un bain d'huile dont la température est maintenue constante durant la période du test de lixiviation, par une plaque chauffante. La solution altérante est en mouvement par un agitateur magnétique. La figure II. 2 schématise le montage utilisé lors de cette étude.

## IV. 2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons destinés aux tests de corrosion ont été soigneusement recuits, puis découpés sous forme de parallélépipèdes dont les faces ont été polies (carbure de silicium grade 5  $\mu\text{m}$ ) afin d'éviter des corrosions préférentielles. Après polissage, le bloc de verre est rincé à l'acétone, puis séché à 90 °C pendant une heure. L'échantillon, placé dans un panier ajouré, est suspendu dans le ballon contenant la solution. La solution altérante utilisée est de l'eau déminéralisée ayant un pH de départ égal à 6,5.

Pour avoir des résultats comparables, nous avons veillé à travailler dans des conditions opératoires identiques, à savoir : le rapport surface de verre à tester (S) / volume de la solution altérante (V) maintenu à  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour déterminer la vitesse de dissolution initiale, le verre a été immergé dans la solution altérante, qui était maintenue à  $T = 50 \text{ °C}$  ou  $T = 90 \text{ °C}$ , pendant une durée, dépendant de la composition, pouvant aller de 1 à 10 jours. Les pesées avant et après immersion ont permis de calculer la vitesse de dissolution. Les verres les plus durables ont été choisis pour le test de lixiviation. Des aliquotes de  $50 \text{ cm}^3$  ont été prélevés régulièrement du ballon ( $100 \text{ cm}^3$ ) et remplacés par le même volume d'eau déminéralisée.

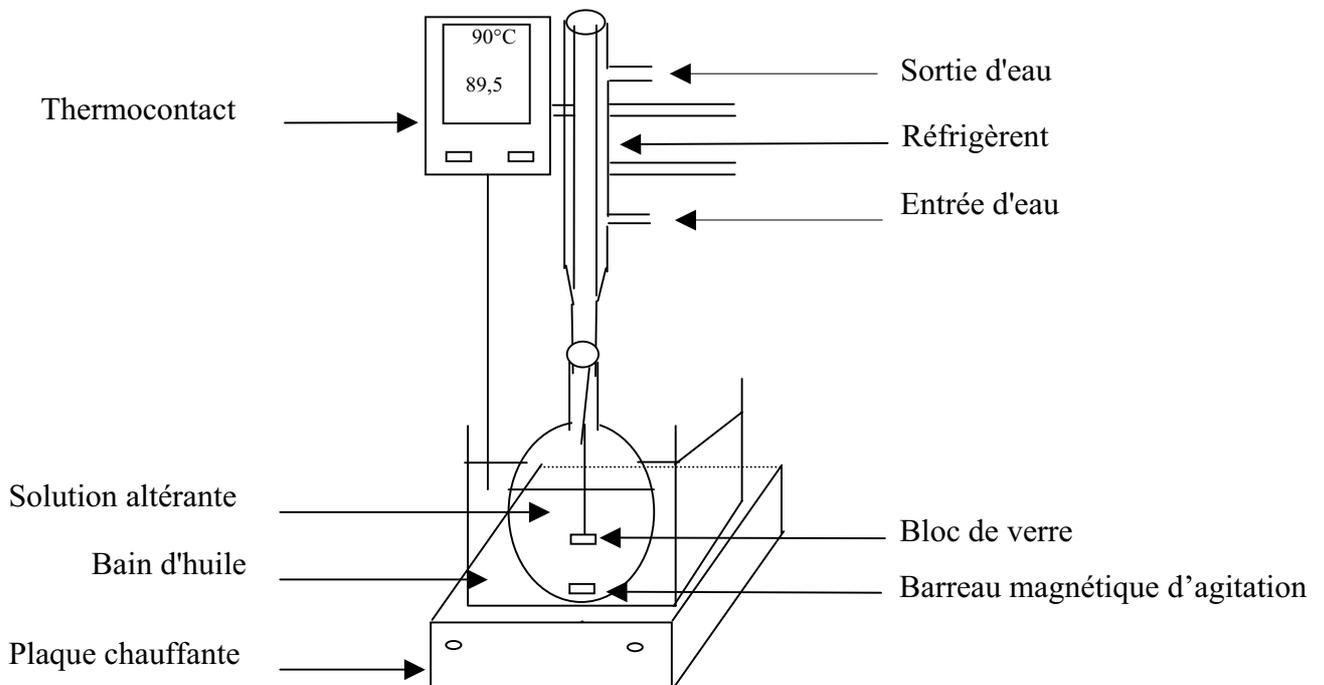


Figure II. 2 : schéma du dispositif expérimental utilisé pour la lixiviation

### IV. 3 - ETUDE ANALYTIQUE

La corrosion des verres a été suivie par une étude analytique des lixiviats. Les concentrations en zinc, plomb, fer et aluminium ont été déterminées sur chacun des prélèvements par spectroscopie d'absorption atomique. Le phosphore a été dosé par colorimétrie du complexe phosphovanadomolybdate [1].

### IV. 4 – ANALYSE DES SURFACES

La surface des verres corrodés a été visualisée et analysée par microscope électronique à balayage (MEB). Les échantillons étudiés ont été métallisés au carbone. La tension d'accélération est de 20 keV, le temps d'acquisition est de 120 secondes et l'angle de la sortie est de 30°. L'appareil est de type Jeol JSM 6400 C, couplé à un détecteur KEVEX (diode Si-Li) travaillant en dispersion d'énergie X (X-EDS).

## V - CARACTERISATION STRUCTURALE

### V. 1 – SPECTROSCOPIE RAMAN

#### a- Principe

Lorsqu'on irradie un matériau à l'aide d'une source de lumière monochromatique intense (laser), une fraction des photons est absorbée ou réfléchi et une fraction beaucoup plus faible est diffusée. Si cette lumière diffusée possède la même fréquence que le rayonnement incident, le phénomène de diffusion est élastique : c'est la diffusion Rayleigh. En revanche, une faible part du rayonnement diffusé peut subir une variation de fréquence, caractéristique du milieu. C'est l'effet Raman proprement dit. Il y a alors réémission d'une lumière à des fréquences  $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_v$  (Raman Stokes) et  $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_v$  (Raman anti-Stokes), les fréquences  $\nu_v$  correspondant aux transitions entre niveaux d'énergies de vibration pouvant par ailleurs être observées en infrarouge.

#### b - Conditions d'enregistrement

Les spectres Raman ont été réalisés sur des échantillons sous forme de parallélépipèdes à faces soigneusement polies. La longueur d'onde excitatrice est 5145 Å. Les spectres sont enregistrés dans l'intervalle de fréquence entre 200 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

## V. 2 - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

### a - Principe

L'interaction du champ magnétique H avec le spin électronique est décrite par l'hamiltonien Zeeman et conduit à la levée de dégénérescence des niveaux de spin électronique. La RPE consiste à induire des transitions entre ces niveaux sous l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$  appropriée définie par la relation :

$$h\nu = g_e \beta_e H, \text{ avec } H \text{ le champ appliqué et } \nu \text{ la fréquence d'irradiation.}$$

### b - Conditions d'enregistrement

Les spectres RPE ont été mesurés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre de type Bruker EMX (8/12) travaillant en bande X ( $\nu \sim 9.45$  GHz). Le champ magnétique H appliqué varie entre 0 et 10000 G (Gauss). Quelques mg de verre sous forme de poudre dans un tube quartz ont été nécessaires pour l'étude.

## V. 3 - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

### a - Principe

La source radioactive émet un rayonnement qui provient d'une transition entre son état excité et son état fondamental. Ce rayonnement est alors absorbé par l'échantillon initialement dans son état fondamental provoquant ainsi le peuplement de son niveau excité. Dans le cas de la spectroscopie Mössbauer, les transitions se font entre niveaux nucléaires. L'énergie du rayonnement mis en jeu provoque le recul des noyaux à l'émission et à l'absorption.

### b - Conditions d'enregistrement

Les compositions étudiées ont été préparées à partir de poudre de verre mélangée à de la résine. Le support d'échantillon utilisé est une feuille d'aluminium. L'étude est faite à température ambiante, en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de  $^{57}\text{Co}$  (matrice de Rhodium). Les échantillons devaient contenir en moyenne 10 mg de fer par  $\text{cm}^2$ . Pour ces concentrations les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés.

## V. 4 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)

### a - Principe

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons X repose sur la production de photoélectrons lors de l'interaction rayons X/matière. L'échantillon est soumis à un rayonnement X monochromatique d'énergie  $h\nu$  généralement de l'ordre du keV. On mesure

l'énergie cinétique  $E_c$  des photoélectrons éjectés de la surface à la suite du choc inélastique et, par simple conservation de l'énergie, on accède à leur énergie de liaison initiale  $E_i$  avec leur atome émetteur. On peut écrire le bilan suivant :  $E_f - E_i = h\nu - E_c$

Avec  $E_i$  et  $E_f$  : énergie totale de l'échantillon avant et après cette interaction

Alors :  $E_c = h\nu - (E_f - E_i) = h\nu - E_i$

La grandeur  $E_i$  « énergie de liaison » se trouve ainsi définie comme la différence des photoélectrons émis ; on déduit immédiatement l'énergie de liaison cinétique de ces électrons avec leur atome émetteur.

### b - Conditions d'enregistrement

Les analyses XPS ont été effectuées sur des blocs de verres fraîchement fracturés. Un éclat est immédiatement mis en place sur le porte échantillon et introduit le plus rapidement possible sous ultra-vide. Après une demi-heure de pompage au maximum, la pression résiduelle atteint  $10^{-9}$  Pa. Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type VG Scientific 220i-XLEscalab suite à l'irradiation par un faisceau incident de rayon X non monochromatisé produit par une anode en magnésium ( $Mg K\alpha = 1253,6$  eV). L'acquisition des spectres sur l'échantillon vitreux est faite avec une énergie de passage de 6 eV. L'énergie du pic C1s du au carbone de la pollution, correspondant aux liaisons C—O ou C—C, situé à 284,6 eV est prise comme référence.

## V. 5 – RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La RMN haute résolution a montré qu'elle est un outil parfaitement adapté à l'étude des matériaux présentant un désordre structural (verre). De récents développements dans le

domaine de l'instrumentation et de la méthodologie permettent désormais d'évaluer in situ l'environnement atomique, à courte et moyenne distance, de nombreux noyaux ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ...). Différents stades ont été atteints dans la description des verres selon les noyaux envisagés.

### a - Principe

Un noyau ayant un nombre de masse ou un nombre de charges impair possède un nombre de spin ( $I$ ) non nul (existence de spins de neutrons et de protons non appariés). Les particules de spin ( $I$ ) non nul sont animées d'un mouvement de rotation sur elles-mêmes qui engendre un moment cinétique  $\mu$  :  $\mu = \gamma \hbar I$

$\gamma$  : rapport gyromagnétique spécifique à chaque isotope,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  : constante de Planck. En absence de champ, le moment magnétique est orienté de façon quelconque et les  $(2I+1)$  niveaux d'énergie sont dégénérés. L'application du champ magnétique  $B_0$  oriente préférentiellement le moment magnétique parallèlement ou anti-parallèlement au champ  $B_0$  et induit une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, appelée effet Zeeman. L'écart d'énergie entre les niveaux s'écrit  $\Delta E = h\nu = \gamma \hbar B_0$

Si le système est soumis à une impulsion de fréquence  $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$ , appelée fréquence de résonance de Larmor du noyau considéré, il est possible d'induire  $2I$  transitions ( $m-1 \leftrightarrow m$ ). L'environnement du noyau (électrons, atomes voisins) modifie le champ  $B_0$  qu'il perçoit et des interactions entre noyaux voisins se produisent (spin cortège électronique). Un déplacement des énergies Zeeman est alors obtenu. Il est caractéristique de l'environnement local de l'atome. Trois types de perturbations peuvent exister :

- 1) interaction de déplacement chimique ;
- 2) interaction dipolaire ;
- 3) interaction quadripolaire.

Malgré le succès des investigations de la RMN 1D pour les analyses structurales des matériaux amorphes, elle ne peut donner des informations sur l'ordre à moyenne distance. Le

progrès récent, basé sur la spectroscopie double quanta dipolaire, est une approche qui permet de déterminer la proximité spatiale et la connectivité pour les systèmes de spin  $\frac{1}{2}$  couplés et par suite l'ordre à moyenne distance [2-4]. Afin d'exciter les cohérences double quanta (2Q), on utilise une séquence d'impulsion appropriée réintroduisant un hamiltonien dipolaire double quanta ( $H=I_1^+I_2^+ + I_1^-I_2^-$ ). Ces cohérences double 2Q évoluent pendant la première période d'évolution  $t_1$  et sont en suite reconverties en cohérences à un quantum (1Q) et détectées pendant le temps d'évolution  $t_2$ . De ce fait, toutes les intensités du spectre 2Q correspondent à des paires de spins couplés :

- un couplage entre sites équivalents se traduit par une tache de corrélation sur la diagonale ;
- les pics « hors-diagonale » correspondent aux couplages entre deux sites distincts.

Un exemple d'analyse 2D est donné sur la figure II. 3

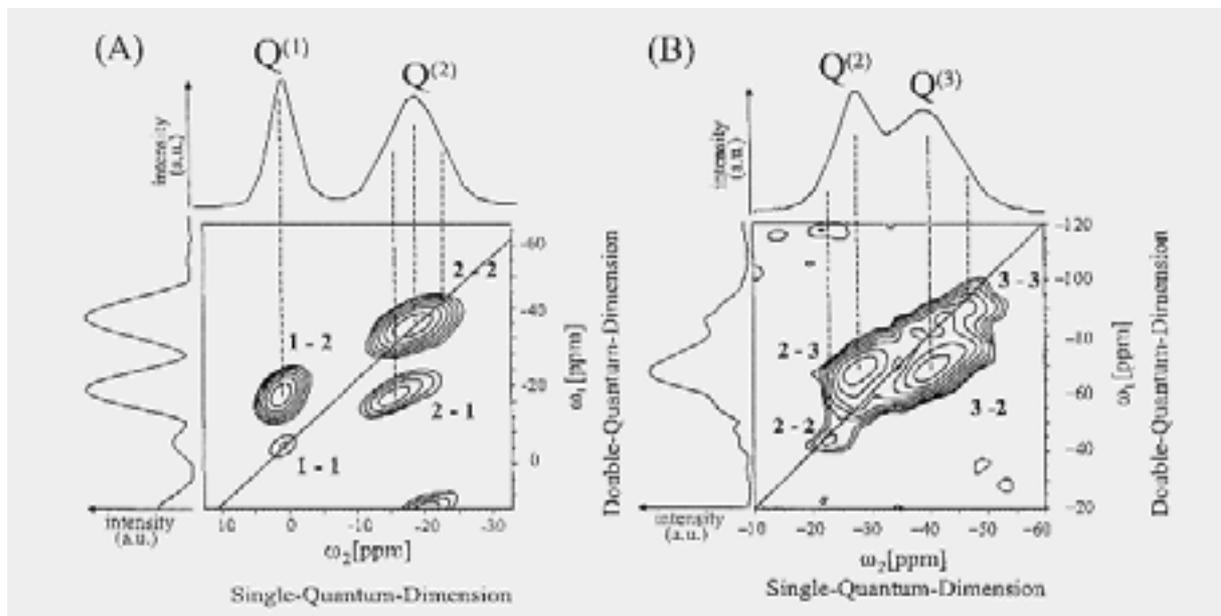


Figure II. 3 : Spectre RMN-MAS-2D des verres phosphates,

A :  $58\text{Na}_2\text{O}-42\text{P}_2\text{O}_5$ , B :  $35\text{Na}_2\text{O}-65\text{P}_2\text{O}_5$  [5]

## b - Déplacement chimique : cas du phosphore

Le noyau phosphore est avec le proton le noyau le plus sensible en RMN des solides. Il présente une abondance naturelle de 100 % de l'isotope  $^{31}\text{P}$ , un rapport gyromagnétique élevé lui procurant une haute sensibilité et un spin nucléaire  $\frac{1}{2}$  permettant d'éviter toutes complications induites par effets quadripolaires. Son anisotropie de déplacement chimique est largement étendue pour avoir une meilleure sélectivité en utilisant la RMN avec rotation à angle magique (MAS). Grâce à ces avantages, la RMN-MAS donne la possibilité d'évaluer quantitativement les distributions du phosphore en mettant en évidence les différentes entités  $Q^n$ .

Dans le cas du phosphore 31, il existe une corrélation entre le déplacement chimique isotrope et la symétrie de densité électronique, directement dépendante de la localisation de l'électron  $\pi$  autour de l'atome de phosphore. C'est pourquoi la RMN est une technique de choix pour caractériser la structure du réseau phosphate. Chaque site  $Q^n$  peut ainsi être identifié par son déplacement chimique dont la valeur dépend du degré de délocalisation de l'électron  $\pi$ . Ainsi le passage d'un réseau  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $Q^3$ ) à métaphosphate ( $Q^2$ ), puis diphosphate ( $Q^1$ ) et enfin monophosphate ( $Q^0$ ), sera suivi d'un déplacement vers les valeurs positives du déplacement chimique, reflétant le 'déblindage' de l'atome de phosphore. De plus, le déplacement chimique d'un site  $Q^n$  donné dépend du potentiel cationique de l'ion associé ( $z/r$  où  $z$  est la charge du cation et  $r$  son rayon ionique). Plus  $z/r$  du cation est important, plus le déplacement chimique aura une valeur négative engendrée par un accroissement du 'blindage' de l'atome de phosphore [6].

## c - Conditions d'enregistrement

### 1) RMN-MAS $^{31}\text{P}$

Les spectres RMN-MAS du phosphore 31 ont été acquis sur spectromètre Bruker ASX100 ; la fréquence de résonance est de 40,53 Mhz avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85 % comme solution de référence. La rotation à l'angle magique est effectuée avec une vitesse de 5 kHz. Le signal est enregistré à une impulsion radiofréquence de 3  $\mu\text{s}$ . Un délai de 60 secondes entre les acquisitions est suffisant pour éviter la saturation du signal.

2) RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  (DQ)

Les spectres RMN-MAS (DQ) du phosphore 31 ont été acquis sur un spectromètre Bruker ASX100 à la fréquence de 40,53 MHz. La vitesse de rotation à l'angle magique est de 12,5 KHz. La séquence « Back to Back » a été utilisée avec une impulsion radiofréquence de 4,5  $\mu\text{s}$  et un délai D1 entre les acquisitions de 12 s. Les échantillons analysés ont été dopés par  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (0,1 % en masse) pour diminuer le temps de relaxation.

3) RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$

Les spectres RMN-MAS de l'aluminium 27 ont été enregistrés sur un spectromètre de type Bruker ASX400 ; La fréquence de résonance est de 104.26 MHz, la fréquence de rotation à l'angle magique est de 15 KHz, l'impulsion radiofréquence est de 1,5  $\mu\text{s}$ , le délai entre les acquisitions est de 5 s et la solution de référence utilisée est  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  à 1M.

4) RMN-MAS  $^{113}\text{Cd}$

Les spectres RMN-MAS du cadmium 113 ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ASX100 à 22,21 MHz. La vitesse de rotation à l'angle magique est de 7 KHz, l'impulsion radiofréquence est de 1,5  $\mu\text{s}$ , le délai entre les acquisitions est de 10 s et la solution de référence utilisée est  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  à 0,1M.

5) RMN  $^{207}\text{Pb}$

Les spectres RMN-MAS du plomb 207 ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ASX400 à 83,7 MHz. L'impulsion radiofréquence est de 1,5  $\mu\text{s}$ , le délai entre les acquisitions est de 5 s et la solution de référence utilisée est le nitrate de plomb.

•

## **Références**

- [1] I. M. Kolthoff, J. P. Elvin, E. V. Sandel, « Treatise Analytical Chemistry 2 », (1961) 373
- [2] M. Feike, R. Graf, C. Jäger, H. W. Spiess, « Structure of crystalline phosphates from  $^{31}\text{P}$  double quantum NMR spectroscopy », *J. Am. Ceram. Soc.*, 118[40] (1996) 9631
- [3] C. Jäger, M. Feike R. Born, H. W. Spiess, « Direct detection of connectivities in glasses by 2D NMR », *J. Non Cryst. Solids* 180(1994) 91
- [4] F. Fayon, C. Bessada, J-P. Coutures, D. Massiot « High-resolution double quantum  $^{31}\text{P}$  MAS NMR study of the intermediate-range order in crystalline and glass lead phosphates » *Inorg. Chem.* 38(1999)5212]
- [5] M. Feike, C. Jäger, H. W. Spiess « Connectivities of coordination polyhedra in phosphate glasses from  $^{31}\text{P}$  double-quantum NMR spectroscopy » *J. Non Cryst. Solids* 223(1998) 200
- [6] R. K. Brow, C.C. Phifer, G. L. Turner, R. J. Kirkpatrick, « Cation effects on  $^{31}\text{P}$  MAS NMR chemical shifts of metaphosphate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[6] (1991) 1287



***CHAPITRE III: DURABILITE CHIMIQUE,  
PROPRIETES PHYSIQUES ET STRUCTURALES DES  
VERRES (100-x) (50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO)-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***



## I - INTRODUCTION

Les travaux antérieurs de notre équipe [1] ont montré que l'ajout de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au verre 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO augmente considérablement la durabilité chimique. Afin d'améliorer les conditions de stockage du plomb dans ce verre nous étudierons, dans ce chapitre, le système (100-x) (50 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 15ZnO - 35 PbO) - xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Après avoir contrôlé la composition des verres élaborés par microsonde X, il conviendra de caractériser leurs propriétés physiques telles que la masse volumique, le volume molaire, la température de transition vitreuse et la microdureté Vickers. Nous poursuivrons par l'étude de la corrosion. Puis nous chercherons à préciser le rôle structural des différents constituants en faisant appel à différentes techniques de caractérisations structurales telles que XPS, RPE, Spectroscopie Raman et Spectroscopie Mössbauer. Enfin, nous essayerons de corréler les hypothèses structurales aux propriétés physico-chimiques.

## II - CHOIX DU SYSTEME ETUDIE

Le choix du ternaire P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - ZnO - PbO comme système de base de notre étude est justifié par d'intéressantes propriétés, notamment en matière de durabilité chimique des verres obtenus dans ce système. En effet, des études récentes [1, 2] ont montré que le verre 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO, présente une durabilité chimique assez élevée. L'ajout de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> accroît de façon importante la résistance à la corrosion. En conséquence, les verres du système (100-x)(50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO)-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (désignés par ZnPbPFe dans ce chapitre) seront étudiés et comparés aux verres du système (100-x) (50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO)-xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1].

## III - CONTROLE DE LA COMPOSITION DES VERRES

La microsonde X par sonde électronique a été utilisée pour analyser qualitativement et quantitativement les différentes compositions des verres élaborés. Les résultats sont regroupés sur le tableau III. 1.

La différence remarquée entre les pourcentages théoriques et expérimentaux n'est pas significative compte tenu de l'incertitude donnée pour chaque valeur. Nous utiliserons les valeurs nominales par la suite afin de faciliter la lecture du texte et des graphiques.

Compositions théoriques (% mol )					Compositions expérimentales (% mol)			
x	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	50	35	15	-	50.6	35.9	13.5	-
2	49	34.3	14.7	2	50.9	34	13.3	1.73
4	48	33.6	14.4	4	49.6	33.8	12.95	3.65
6	47	32.9	14.1	6	48.4	33.6	12.6	5.44
8	46	32.2	13.8	8	47.9	32.1	12.6	7.4
10	45	31.5	13.5	10	46.7	31.5	12.5	9.3

Tableau III. 1 : Résultats des analyses des verres par microsonde X, comparés aux compositions nominales.

## IV - ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES

### IV. 1 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'évolution de la température de la transition vitreuse (T<sub>g</sub>), en fonction de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est représentée sur la figure III.1. L'ajout de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à une légère diminution de T<sub>g</sub> pour atteindre un minimum pour x = 2 (350°C), puis augmente avec x pour atteindre 438 °C, lorsque x = 10.

La température de transition vitreuse est une grandeur dépendant de l'organisation des atomes au sein du réseau vitreux. Elle est fortement liée à la densité de recouvrement des liaisons covalentes, à la longueur et au nombre des liaisons entre cation et anion (oxygène). Elle dépend alors du volume libre existant entre les entités structurales [3].

Par analogie avec les travaux effectués sur les verres d'aluminophosphates de sodium [4], le passage par un minimum de T<sub>g</sub>, pour les verres ZnPbPFe, peut être attribué à la décondensation du réseau vitreux. Pour x ≥ 4, l'augmentation de T<sub>g</sub> reflète un renforcement du réseau vitreux.

Notons que l'ajout de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans cette même matrice vitreuse conduit à un phénomène inverse [1]. L'augmentation immédiate de T<sub>g</sub> pour une faible teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été expliquée, dans le cas des verres d'aluminophosphates, par le renforcement du réseau vitreux suite à une réticulation des entités phosphatées [1]. La diminution de T<sub>g</sub> pour x > 4 a été attribuée au raccourcissement des chaînes phosphatées.

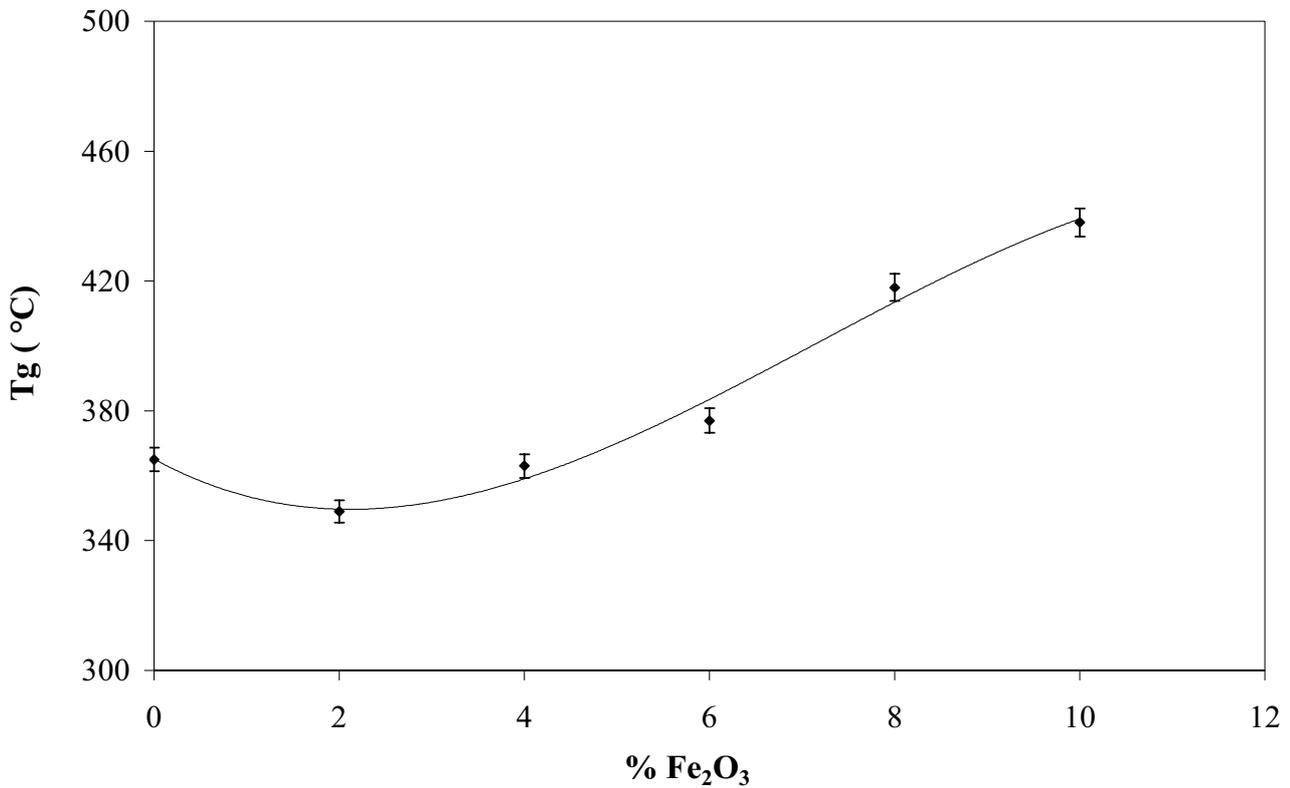


Figure III. 1 : Evolution de la température de transition vitreuse des verres du système ZnPbPFe, en fonction de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### IV. 2 – MASSE VOLUMIQUE ET VOLUME MOLAIRE

L'évolution de la masse volumique des verres en fonction de x est représentée sur la figure III. 2.

La masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes [5]. Par conséquent, elle dépend de la composition. Nous observons une augmentation monotone, de 4.16 à 4.28 g / cm<sup>3</sup> avec x qui pourrait traduire une réticulation du réseau sous l'effet de l'ajout de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour vérifier cette interprétation, nous avons choisi d'étudier l'évolution du volume molaire déduit de la masse volumique par la relation suivante :

$$V_M = \frac{M}{\rho}$$

M : masse molaire du verre

$\rho$  : masse volumique du verre

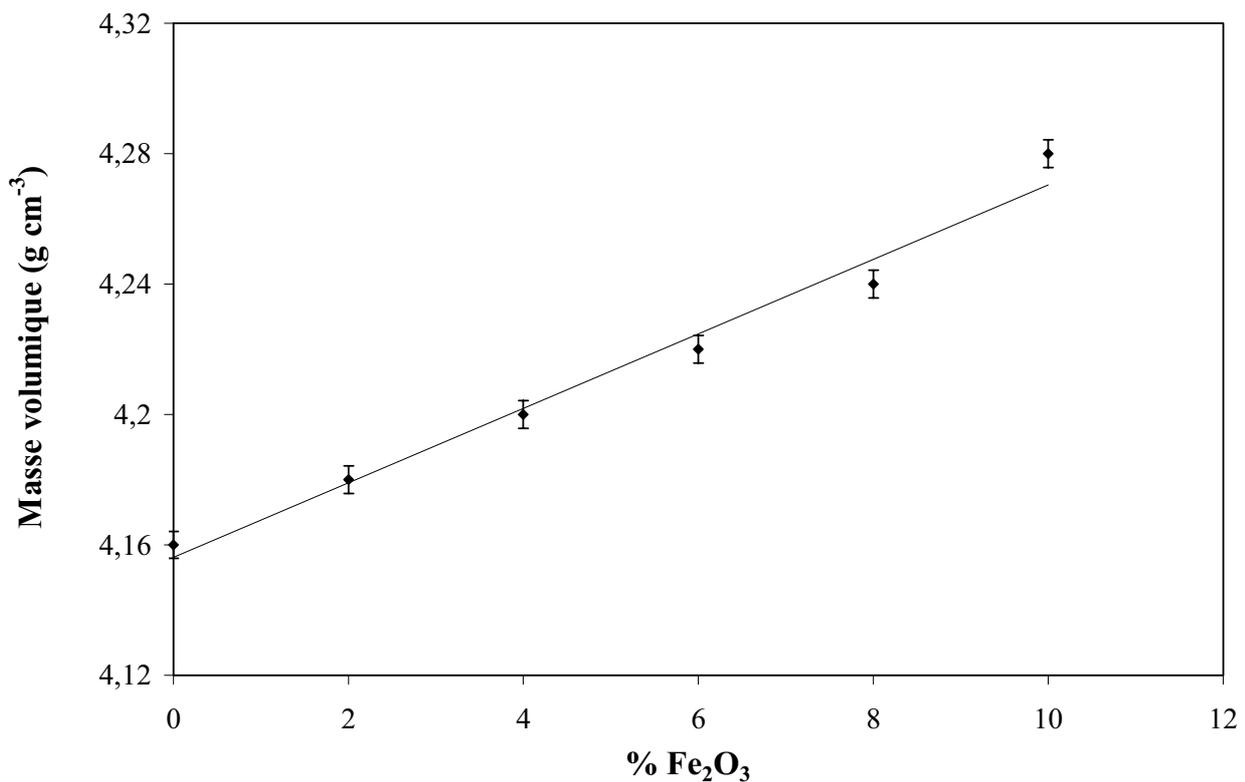


Figure III. 2 : Evolution de la masse volumique des verres du système ZnPbPFe, en fonction du pourcentage de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En effet l'évolution du volume molaire ( $V_M$ ) (ou du volume molaire occupé par un atome d'oxygène), en fonction de la teneur en oxyde introduit dans le verre, traduit l'effet de cet oxyde au sein du réseau vitreux. Si le volume molaire reste constant, on peut conclure que le cation introduit se place dans les cavités du réseau, ce phénomène est bien observé lors de l'introduction de ZnO dans NaPO<sub>3</sub> [6]. Une diminution de  $V_M$  montre que les cations

introduits renforcent le réseau avec contraction de l'empilement des ions oxygène. Inversement, une augmentation  $V_M$  est révélatrice d'une expansion du réseau. Ce cas a été observé par Delahaye et al. en étudiant les verres du système 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- (50-x)Na<sub>2</sub>O-xCaO [7].

La figure III. 3 illustre l'évolution du volume molaire des verres en fonctions de x. L'allure descendante laisse supposer une contraction du réseau vitreux suite à l'introduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

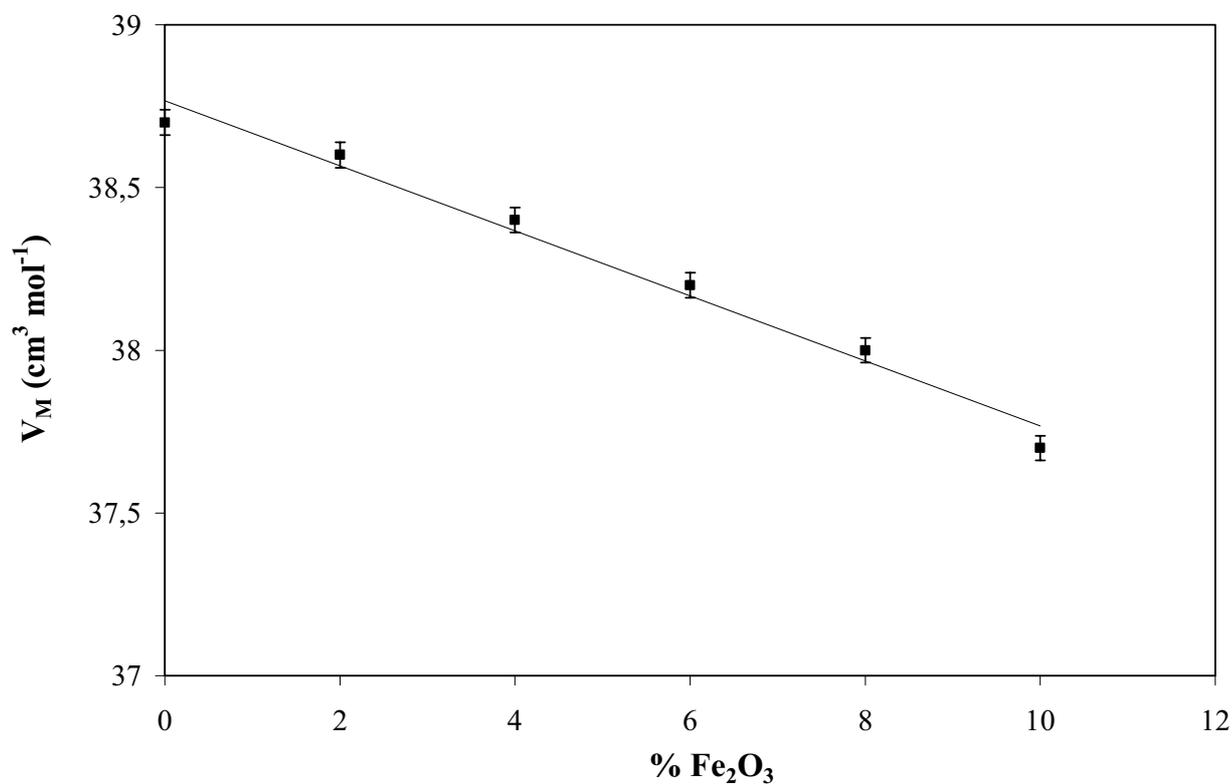


Figure III. 3 : Evolution du volume molaire, en fonction du pourcentage de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des verres du système ZnPbPFe.

### IV. 3 - MICRODURETE VICKERS.

La figure III. 4 montre une augmentation linéaire de Hv en fonction de x. Cette évolution peut être attribuée à une augmentation de la rigidité du réseau. Ceci est en accord avec l'évolution du volume molaire et de la température de transition vitreuse.

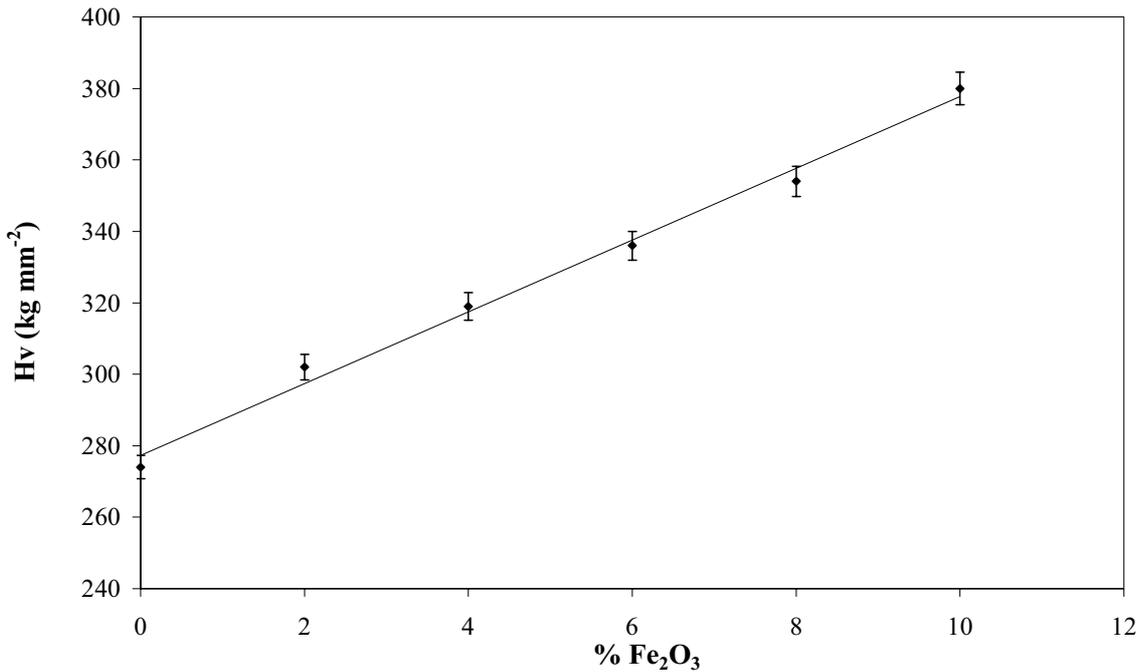


Figure III. 4 : Evolution de la microdureté Vickers, en fonction du pourcentage de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des verres du système ZnPbPFe.

### IV. 4 - conclusion

Nous avons montré que les verres du système (100-x)(50 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 15ZnO - 35 PbO) - x Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> manifestent une évolution quasi constante de toutes les propriétés physiques, sauf pour Tg. Pour les verres du système (100-x)(50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO)-xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1], bien que la tendance aux plus fortes concentrations soit similaire, l'évolution des propriétés physiques n'est pas linéaire au voisinage de x = 4. Il semble donc que les composés d'addition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'insèrent différemment, en fonction de leur concentration, dans la matrice phosphate.

## V - ETUDE DE LA LIXIVIATION

### V. 1 - EFFET DE LA COMPOSITION

La figure III. 5 illustre l'évolution de la vitesse de dissolution initiale des verres en fonction de la composition chimique pour deux températures de la solution altérante. L'ajout de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à une diminution remarquable de la vitesse de corrosion. Pour T = 50 °C, elle passe de 5 10<sup>-6</sup> pour x = 0 à 3 10<sup>-10</sup> g/cm<sup>2</sup> min pour x = 6. A cette température, les vitesses de dissolution pour x = 8 et 10 n'ont pas pu être déterminées car elles sont très faibles. En effet, la durabilité de ces verres est trop élevée pour pouvoir détecter la moindre perte de masse après 20 jours d'immersion. L'augmentation de la température de la solution altérante accélère la corrosion. A 90 °C, la vitesse de dissolution passe de 7 10<sup>-5</sup> pour x = 0 à 2 10<sup>-8</sup> g/cm<sup>2</sup> min pour x = 10. L'amélioration de la résistance à la corrosion due à l'ajout de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est en accord avec l'évolution des propriétés physiques (T<sub>g</sub>, V<sub>m</sub> et H<sub>v</sub>) (cf IV. 1, IV. 2 et IV. 3) et correspond aux résultats obtenus par Sales et al sur des phosphates de compositions voisines [8, 9].

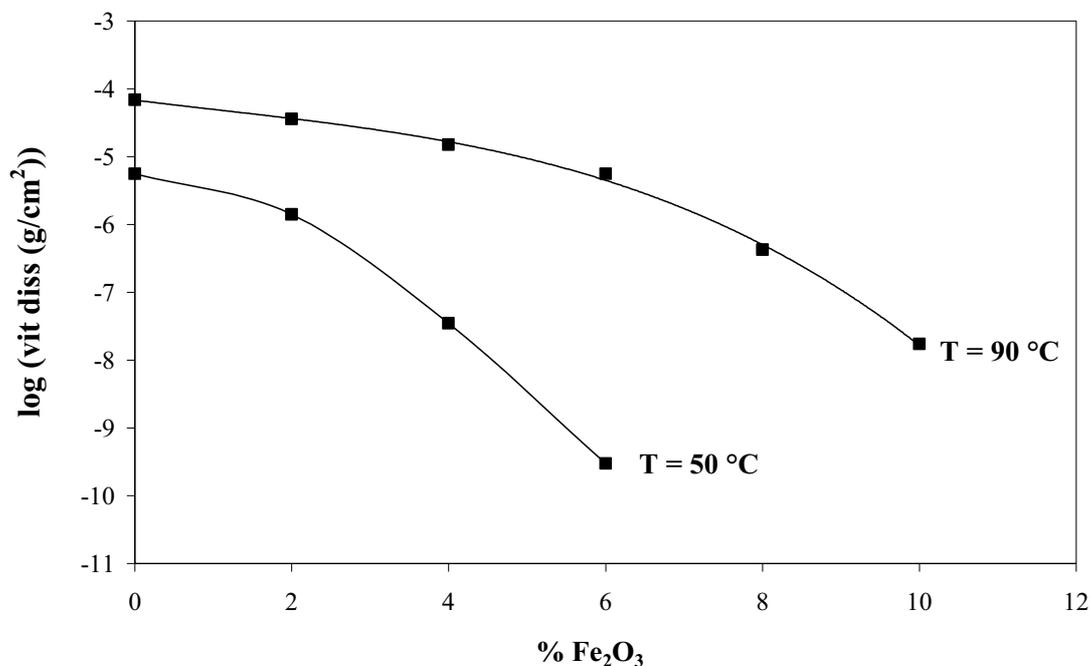


Figure III. 5 : Evolution de la vitesse de dissolution initiale des verres du système ZnPbPFe, en fonction de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour T = 50 °C et T = 90 °C.

## V. 2 - ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOLUTION

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à deux compositions. La première, x = 6, afin de la comparer à son homologue : le verre aluminophosphate (6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1]. La seconde x = 10, pour sa plus faible vitesse de dissolution initiale.

L'analyse des lixiviâts pour les verres x = 6 et x = 10 selon le protocole décrit dans le chapitre 2 (cf : II) permet d'obtenir les quantités de verre et de ses constituants dissouts en fonction du temps d'immersion. Les évolutions de la perte de masse du verre, des quantités de cations recueillies dans les lixiviâts traduits sous la forme d'oxydes, normalisées par rapport à la surface du verre, et du pH sont présentées sur la figure III. 6 en fonction du temps d'immersion. Pour x = 6 une dissolution presque linéaire est observée pour t < 200 h. Pour des temps de lixiviation plus longs (200 < t < 500), un ralentissement marqué de la dissolution apparaît. Ce comportement, similaire à celui observé pour des verres de phosphomolybdate de sodium [10], est différent de son homologue contenant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1] qui présente une cinétique linéaire. Pour x = 10, les quantités libérées des différents éléments sont considérablement réduites et le profil de dissolution est linéaire.

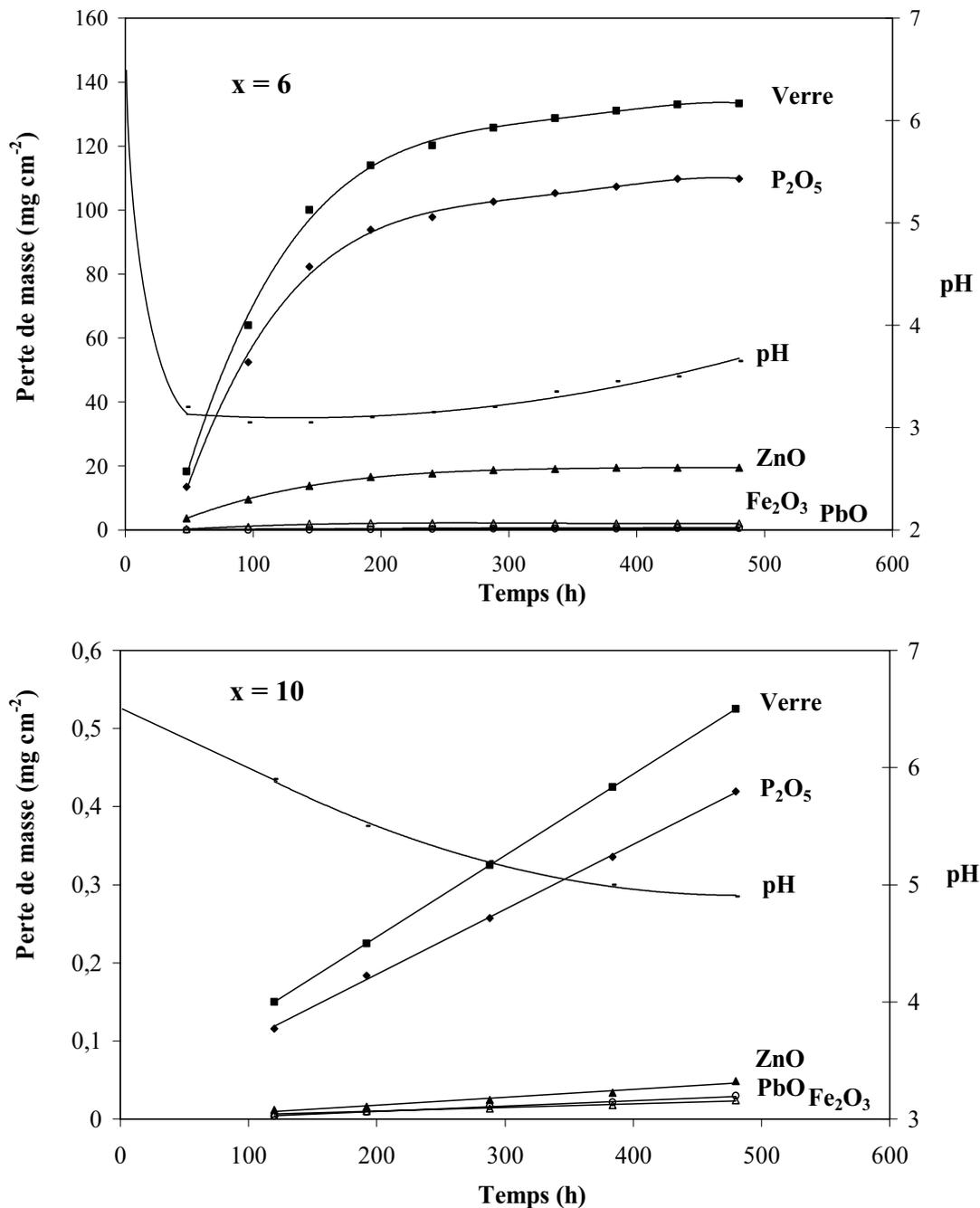


Figure III. 6 : Evolution de la perte de masse du verre, des masses des cations (sous leurs formes d'oxydes) retrouvées dans les lixiviats, normalisées par rapport à la surface de l'échantillon, et du pH en fonction du temps d'immersion pour les verres  $x = 6$  et  $x = 10$  à 90 °C

Le calcul des rapports entre cations au sein du verre comparés à ceux du lixiviât montre une plus faible quantité de plomb et de fer par rapport aux autres éléments dans ce dernier. La dissolution est donc non congruente. Le pH, pour  $x = 6$ , décroît brutalement et se stabilise autour de 3 pour  $50 < t < 200$  h, puis augmente très légèrement (0,2) pour des durées d'immersion supérieures. Pour  $x = 10$ , le pH diminue progressivement pour atteindre 5 à la fin du test de lixiviation.

### V . 3 - ANALYSE DE LA SURFACE DES VERRRES CORRODES

Les figure III-7 et III-8 montrent des images obtenues par MEB de l'état de surface des verres respectivement pour  $x = 6$  et  $x = 10$  avant et après corrosion à 90 °C. Nous remarquons que la surface du verre  $x = 6$  est fortement affectée, tandis que celle du verre  $x = 10$  ne subit que des changements mineurs.

Les compositions de la surface des verres corrodés à  $T = 90$  °C déduites de l'analyse X-EDS sont regroupées au Tableau III. 2 pour les verres  $x = 6$  et  $x = 10$ . La surface du verre corrodé  $x = 6$ , présente des quantités de plomb et de fer supérieures à la composition initiale. Ceci est en accord avec les quantités retrouvées dans les lixiviâts : faible pour le plomb et le fer et forte pour le phosphore et le zinc. Le calcul du rapport O/P en surface (3,7) correspond à une composition entre un diphosphate (O/P = 3,5) et un monophosphate (O/P = 4). Pour le verre  $x = 10$ , les résultats obtenus montrent que la composition de la surface du verre après test de corrosion comparée à celle du verre massif varie très peu. Ce résultat est en accord avec les faibles masses de constituants recueillies dans les lixiviâts et la quasi absence d'altération de la surface du verre soumis à la corrosion.

Composition des verres (%mol.)					Composition de la surface corrodée (%mol)					
x	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O/Pini	O/Pac
6	48,8	33,6	12,6	5,44	38,2	40,8	7	14	3,14	3,68
10	46,7	31,5	12,5	9,3	44,1	32,9	12,2	10,8	3,26	3,37

Tableau III. 2 : Comparaison de la composition déduite de l'analyse par MEB de la surface des verres x = 6 et 10 corrodés à 90 °C et celle du verre massique.  
(O/Pini : verre massique, O/Pac : surface du verre après corrosion)

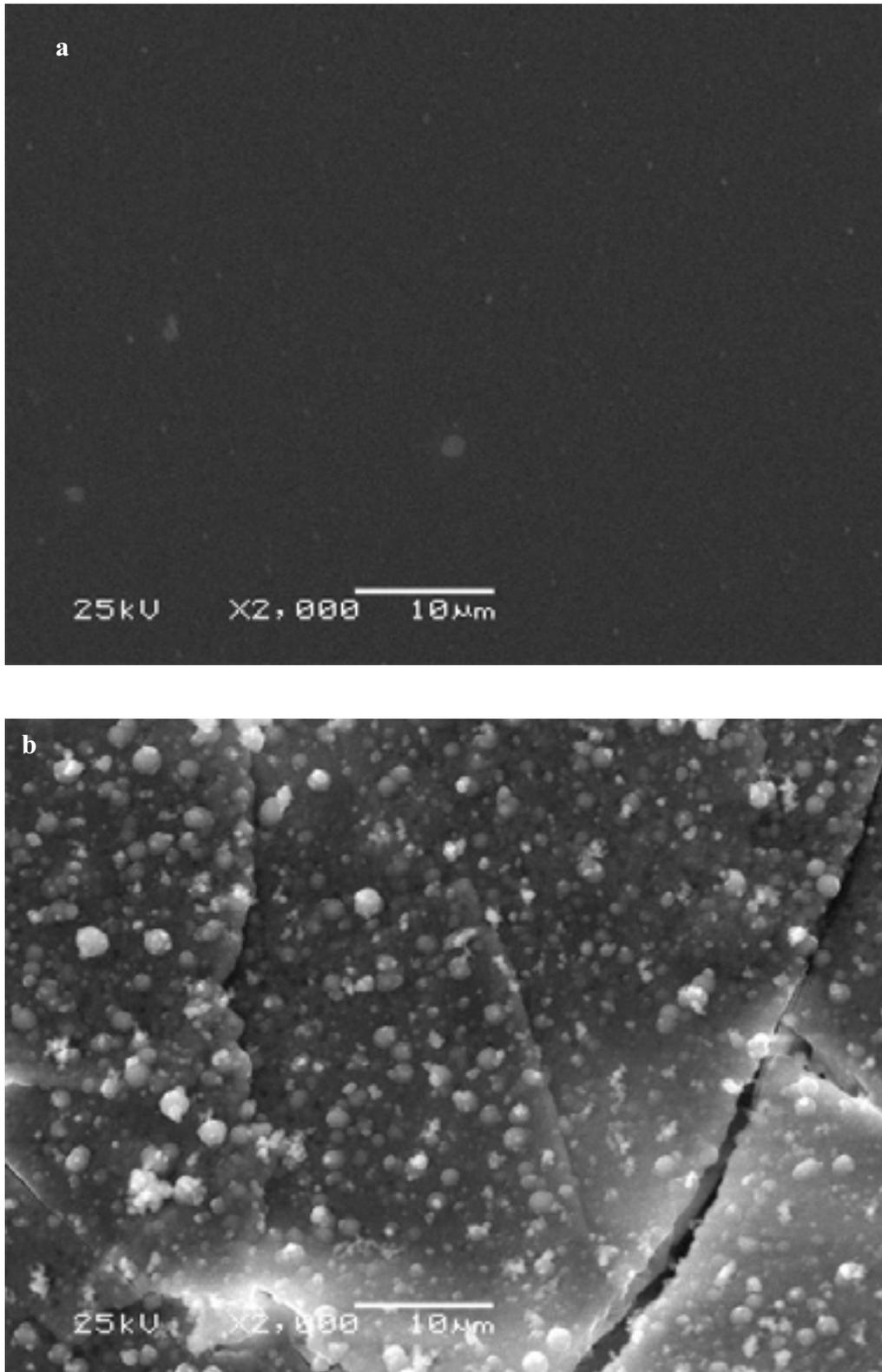


Figure II. 7 : Images de la surface du verre x = 6

a : verre non corrodé, b : verre corrodé après 480 heures à 90 °C.

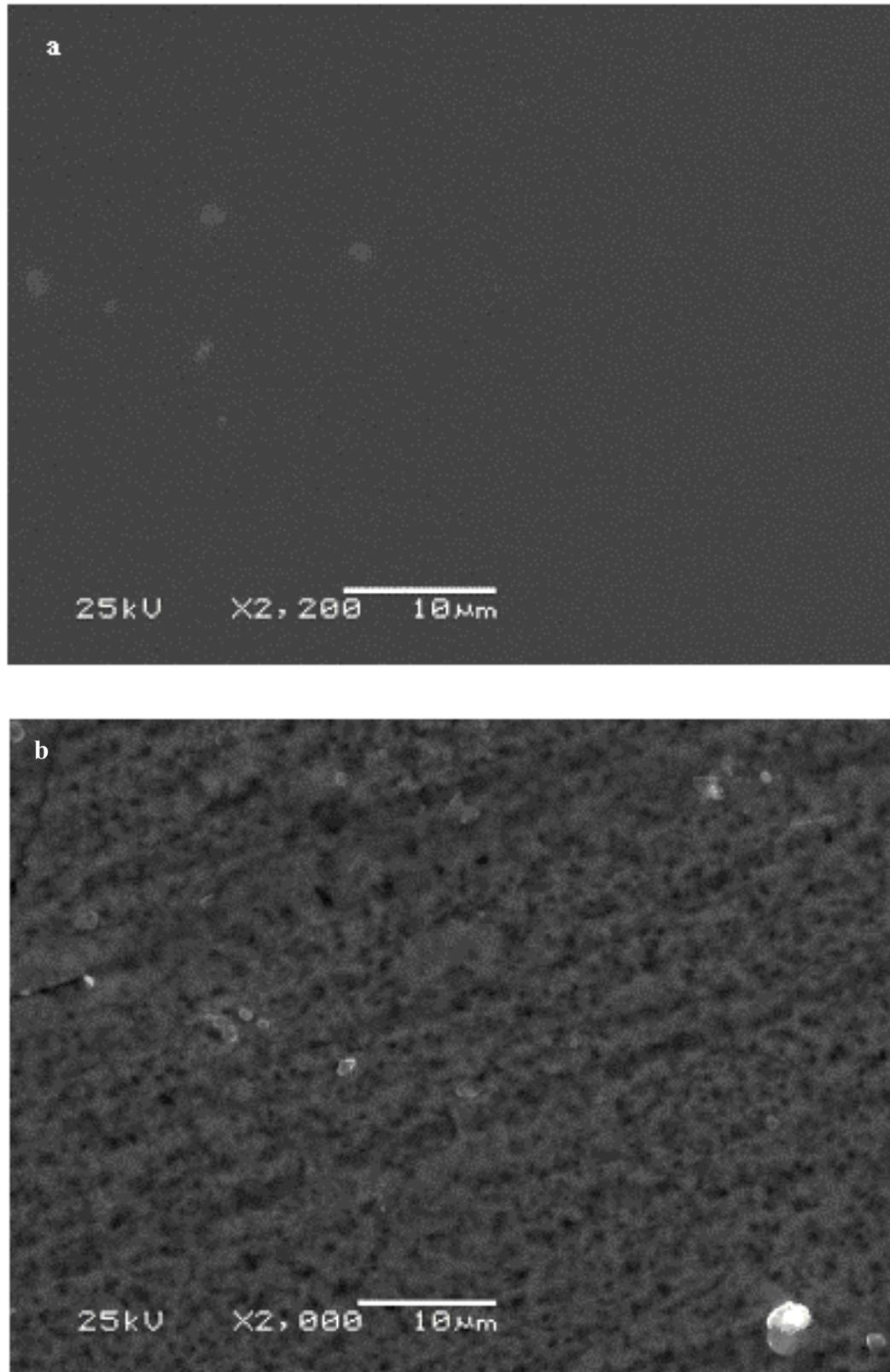


Figure II. 8 : Images de la surface du verre  $x = 10$   
a : verre non corrodé, b : verre corrodé après 480 heures à 90 °C.

#### V. 4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION

Le mécanisme de corrosion de ces verres ZnPbPFe peut être décrit en considérant trois étapes dans le cas de  $x = 6$ . Pour ce verre, l'extrapolation de la courbe cinétique montre qu'elle ne passe pas par l'origine. Donc, la première étape correspond à une étape d'induction (régime transitoire) avec une dissolution modérée et une diminution progressive du pH. La deuxième étape est caractérisée par la stabilisation du pH à une valeur voisine de 3. La troisième étape correspond au ralentissement de corrosion. Ce ralentissement peut être associé soit à une saturation de la solution altérante, soit à la formation de couche qui empêche la diffusion à travers la surface du verre. Cette couche, principalement formée de diphosphate, résulte d'un processus de précipitation induit par l'augmentation de la force ionique dans la solution altérante [11] ou d'une attaque préférentielle à la surface du verre. Pour le verre  $x = 10$ , nous pouvons considérer que l'évolution observée pendant 480 heures correspond au régime transitoire puisque le pH n'est pas encore stabilisé. Donc, la quantité du fer ajoutée dans le verre influence directement la durée de l'étape d'induction.

D'après Bunker [12] une diminution de pH conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution. Cependant, l'effet de cette évolution n'a pas été observé par Delahaye et al. [7]. Ils ont constaté que le pH n'influence pas la corrosion. D'après Van Wazer [13], une diminution du pH résulte de la mise en solution d'un sel de polyacide ayant des pKa compris entre 0 et 3 pour les sites acides en milieu de chaînes et entre 7 et 9 pour les sites en bouts de chaînes. Dans notre cas, la diminution du pH peut être attribuée au délitement des entités phosphatées vers la solution altérante et la possibilité de formation d'acide phosphorique.

La considération du renforcement du réseau vitreux, la non congruence de la dissolution et la forte diminution du pH nous laisse supposer que la corrosion de nos verres est régie par des réactions d'hydrolyse soit des liaisons P—O—Fe soit des liaisons P—O—P.

## VI - ETUDE STRUCTURALE

Dans les verres, l'absence d'ordre à longue distance rend l'analyse structurale relativement complexe et exclut donc l'utilisation des techniques classiques de déterminations structurales telles que la diffraction des rayons X ou des neutrons souvent utilisée pour les matériaux cristallisés. Par contre, l'existence d'ordre à courte et moyenne distance peut être caractérisée par des techniques d'investigations complémentaires. Pour l'étude de ces verres de zinc, plomb et fer, nous avons choisi d'utiliser les spectroscopies de diffusion Raman, de photoélectron X, de résonance paramagnétique électronique et Mössbauer.

### VI.1 – SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique de choix pour les entités de types « moléculaires » formant l'édifice vitreux. Il est connu que la structure des verres de phosphates est constituée de tétraèdres PO<sub>4</sub> liés entre eux par des oxygènes pontants pour former des enchaînements linéaires ou cycliques. Les cations compensent les atomes d'oxygène non pontant de chaque tétraèdre PO<sub>4</sub> et servent à assurer la connexion des enchaînements.

Les spectres Raman des échantillons enregistrés dans l'intervalle de fréquence entre 200 et 1400 cm<sup>-1</sup> sont représentés sur la figure III. 9. Le spectre Raman du verre de métaphosphate de zinc et de plomb (x = 0) est semblable aux spectres Raman obtenus à partir d'autres métaphosphates. Deux pics fins observés à 700 et 1160 cm<sup>-1</sup> sont respectivement attribués au mode de vibration symétrique  $\nu_s$  POP de la liaison pontante entre deux tétraèdres et au mode de vibration symétrique du tétraèdre PO<sub>4</sub> relatif aux liaisons O—P—O (un phosphore et deux oxygènes non pontants), en accord avec la littérature [14-16]. Une autre bande située à 1240 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode de vibration antisymétrique  $\nu_{as}$  (PO<sub>2</sub>). Le pic observé à faible fréquence, vers 340 cm<sup>-1</sup>, est dû au mode de déformation des polyèdres de phosphate d'après Brow et al [17]. L'épaule située à environ 1070 cm<sup>-1</sup> est attribué au mode de vibration symétrique  $\nu_s$  (PO<sub>3</sub>) des groupements terminaux [18].

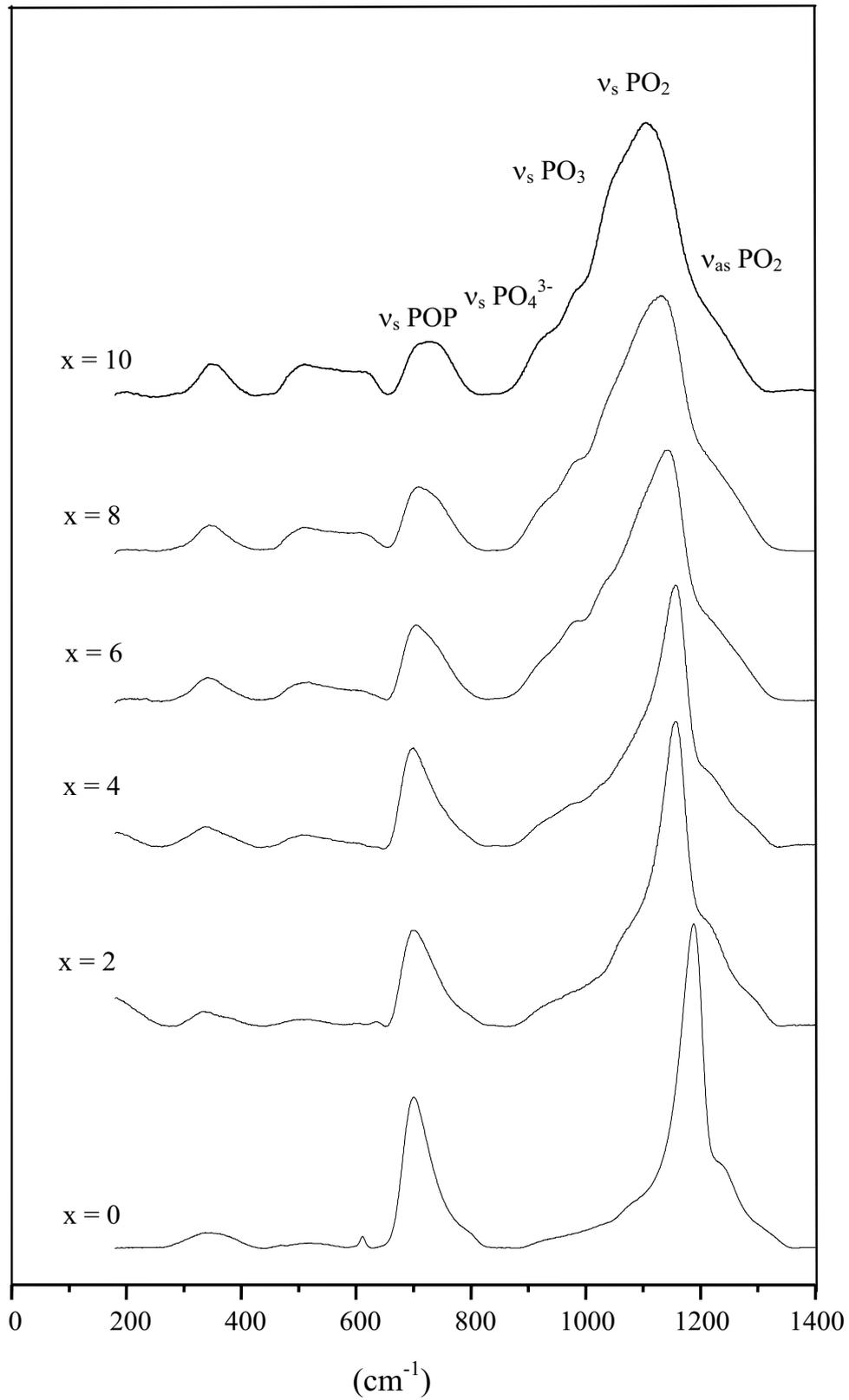


Figure III. 9 : Spectres Raman des verres du système ZnPbPFe

L'addition de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifie sensiblement l'allure du spectre du verre de composition (x = 0). Simultanément le pic à 700 cm<sup>-1</sup> (vs POP) diminue d'intensité tout en se déplaçant vers les hautes fréquences. Parallèlement, la bande à 1160 cm<sup>-1</sup> (vs PO<sub>2</sub>) se déplace vers les basses fréquences tout en s'élargissant et laisse apparaître un épaulement qui s'intensifie, attribuable à un mode de vibration vs (PO<sub>3</sub>) quand x croît. L'ensemble de ces modifications résulte d'un raccourcissement des chaînes phosphates qui engendre la création de groupements terminaux en accord avec les travaux de Liu et al. [18]. L'effet de l'introduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifie progressivement la composition du verre passant d'un métaphosphate (O/P = 3) à un polyphosphate comportant des groupements triphosphates (O/P = 3,33, x = 10). Il est d'autant plus sensible sur le déplacement des modes vsPOP et vs PO<sub>2</sub> que la concentration en oxyde de fer est grande (figure III. 10). Ceci pourrait s'expliquer par la présence des ions Fe<sup>3+</sup> compensant les charges d'anions d'oxygènes non pontants. Des liaisons plus covalentes que celles établies avec Pb<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup> pourrait être formées en introduisant une tendance à l'affaiblissement des liaisons antagonistes PO qui, par répercussion, modifie les liaisons POP (orientation et force). Dans ce domaine des basses fréquences, l'apparition de nouvelles bandes peuvent donner des renseignements supplémentaires. La présence d'un épaulement situé vers 930 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée au monomère isolé (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> (orthophosphate) en accord avec d'autres travaux [18, 19].

Les bandes à 515 et 615 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées par Mogus-Milankovic et al. [20] aux mouvements de vibrations des cations et à la conformation des chaînes. Pour Brow et al. [17], la bande observée à 571 cm<sup>-1</sup> provient soit du mode de déformation δPO<sub>2</sub> dans un réseau zinc-phosphate, soit de vibrations dues aux tétraèdres ZnO<sub>4</sub>.

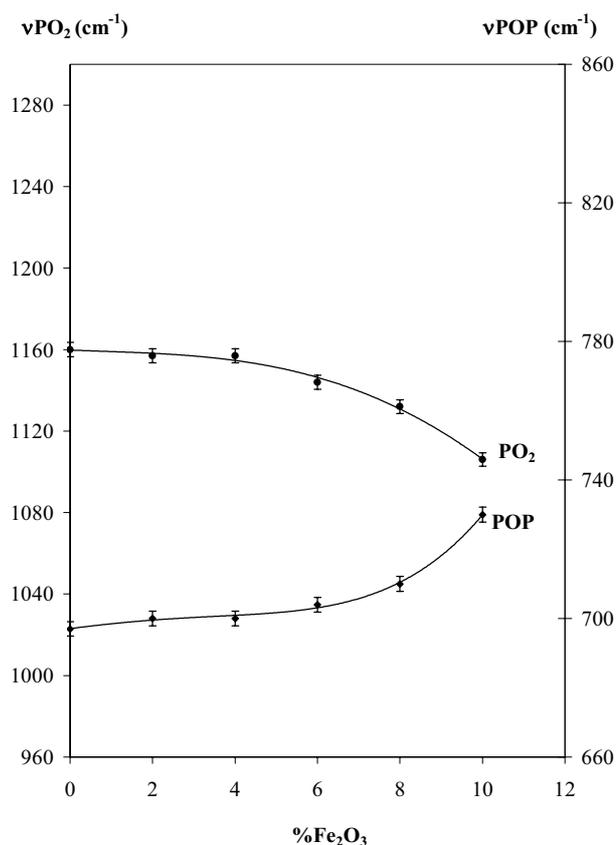


Figure III. 10 : Evolution des fréquences  $\nu_s$ PO<sub>2</sub> et  $\nu_s$  POP en fonction de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les verres ZnPbPFe.

## VI. 2 ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

En absence de résonance des ions Fe<sup>2+</sup> à température ambiante, les spectres RPE des différents échantillons donnés sur la figure III. 11 sont caractéristiques des ions Fe<sup>3+</sup>. Pour Kurkjian et al [21] la résonance à  $g = 4,3$  est attribuée à un environnement où l'énergie d'interaction entre l'ion Fe<sup>3+</sup> et le champ cristallin qui l'entoure est supérieure à l'énergie magnétique de Zeeman. Ce cas correspond à un site de symétrie relativement basse dans la structure vitreuse. La résonance large de l'ion Fe<sup>3+</sup> à  $g = 2$  se manifeste seulement dans le cas où cet ion est localisé dans un site où l'énergie du champ cristallin est inférieure à l'énergie de Zeeman. Il correspond à une symétrie élevée. En s'appuyant sur ces travaux, pour des faibles

quantités de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les signaux à g = 2 et g = 4,3 pourraient correspondre respectivement à la présence d'octaèdres réguliers FeO<sub>6</sub> et de tétraèdres FeO<sub>4</sub> distordus et isolés dans le réseau

phosphaté. Avec l'augmentation de la teneur en oxyde de fer, la résonance à g = 4,3 tend à disparaître. Par contre, le signal à g = 2 s'amplifie et son profil s'élargit de façon significative. Cet effet pourrait être lié à des interactions spin-spin entre les ions Fe<sup>3+</sup> voisins comme l'ont montré Menil et al. [22]. Ce signal pour la plupart des verres borates et silicates est très faible [23]. Donc, le réseau phosphate favorise un degré d'ordre local élevé autour des ions Fe<sup>3+</sup>.

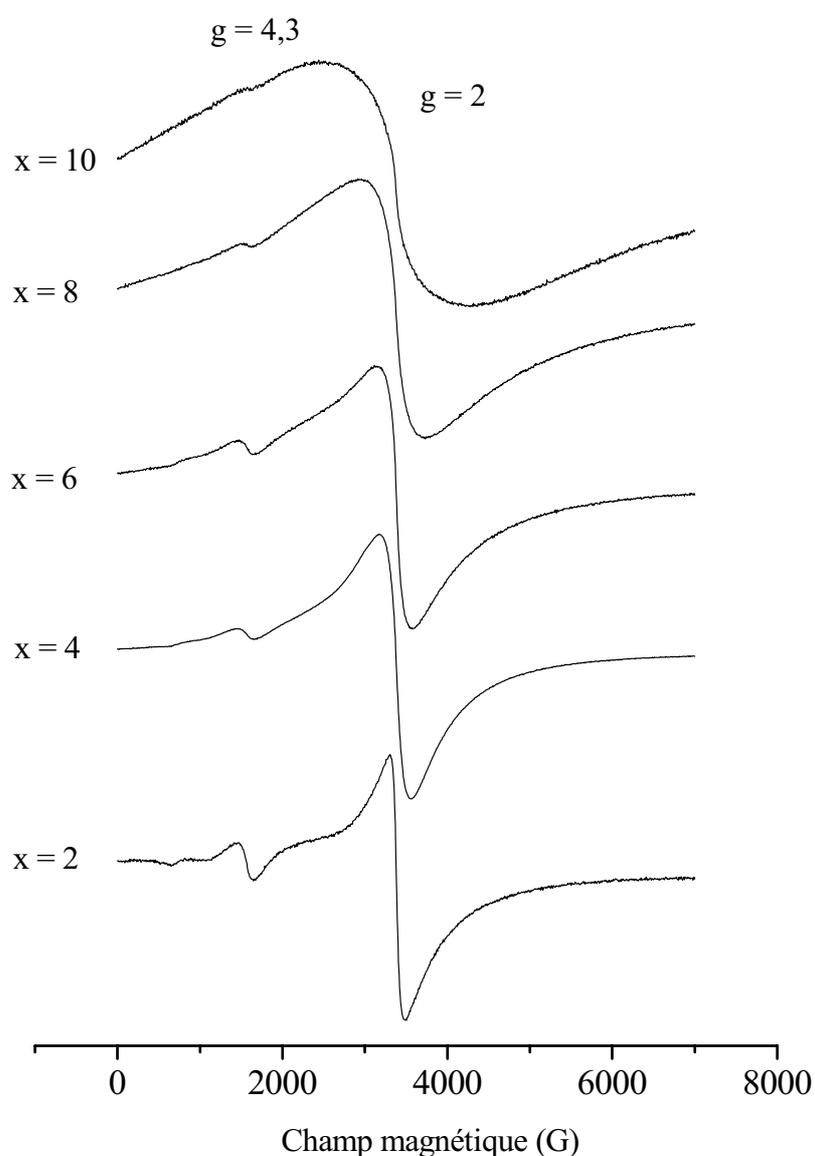


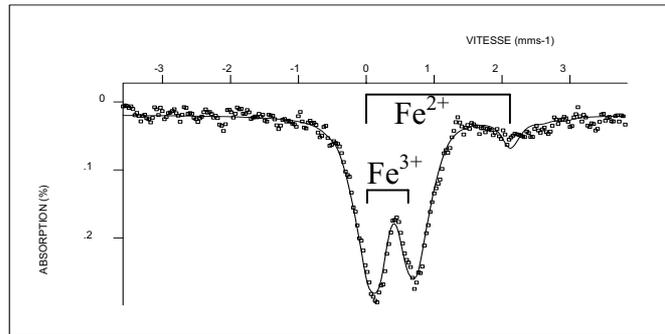
Figure III. 11 : Spectres RPE des verres du système ZnPbPFe

### VI. 3 SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

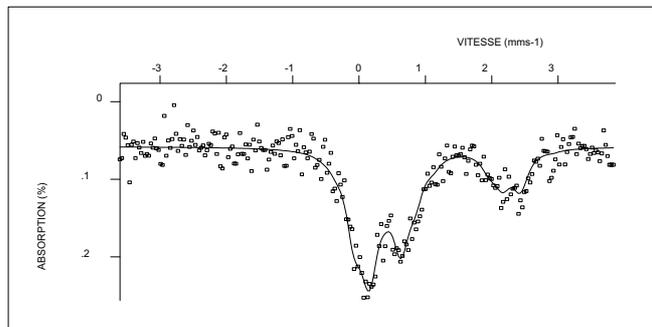
L'étude approfondie de l'environnement du fer dans la matrice phosphate ZnPbPFe a été faite par spectroscopie Mössbauer. Afin de s'affranchir de l'ajout coûteux d'isotope <sup>57</sup>Fe dans ces verres, l'étude a été limitée aux compositions les plus riches en fer (x = 6, 8 et 10). Sur la figure III. 12 ont été reportés les spectres expérimentaux et calculés des échantillons analysés. L'allure globale de ces trois spectres est identique et caractéristique de celle d'un composé paramagnétique. Ces spectres peuvent être décrits, à première vue, à l'aide d'un doublet paramagnétique constitué de 2 raies très larges et de l'amorce d'un signal aux alentours de la vitesse  $v = 2 \text{ mm s}^{-1}$  laissant présager l'existence de fer divalent (Fe<sup>II</sup>) et de fer trivalent (Fe<sup>III</sup>) au sein des trois verres. Sur la base de deux distributions d'éclatements quadripolaires, les paramètres Mössbauer affinés sont reportés au tableau III. 3. Rappelons que le déplacement isomérique ( $\delta$ ) est sensible à la coordination et au degré d'oxydation. Des valeurs  $0,37 < \delta < 0,47$  et  $1 < \delta < 1,3$  correspondent respectivement au Fe<sup>III</sup> et au Fe<sup>II</sup> dans des sites octaédriques [24].

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DIS	$\delta$ (mm,s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_i$ (mm,s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm,s <sup>-1</sup> )	% population	Site
10 %	$\Delta_1$	1,20	0,28	2,13	14,7	Fe <sup>2+</sup> [octa]
	$\Delta_2$	0,40	0,28	0,68	85,3	Fe <sup>3+</sup> [octa]
8 %	$\Delta_1$	1,20	0,28	2,16	39,8	Fe <sup>2+</sup> [octa]
	$\Delta_2$	0,40	0,28	0,66	60,2	Fe <sup>3+</sup> [octa]
6 %	$\Delta_1$	1,20	0,28	2,20	50,0	Fe <sup>2+</sup> [octa]
	$\Delta_2$	0,40	0,28	0,54	50,0	Fe <sup>3+</sup> [octa]

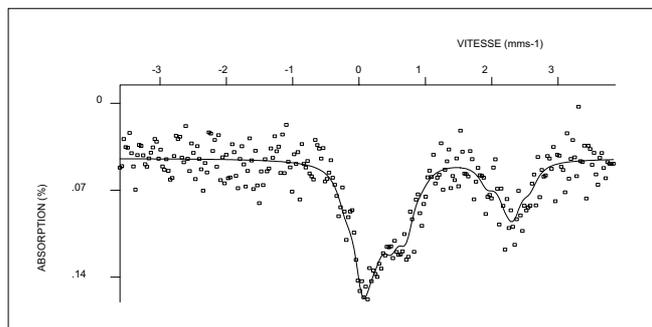
Tableau III. 3 : Paramètres Mössbauer affinés pour les verres ZnPbPFe.



x = 10



x = 8



x = 6

Figure III. 12 : Spectres Mössbauer expérimentaux et calculés des verres ZnPbPFe obtenus à T = 293 K

Même si, dans les produits de départ, le fer est sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les verres élaborés contiennent des ions Fe<sup>2+</sup> dont les pourcentages passent de 50 % pour x = 6 à 15 % pour x = 10. L'origine de ces ions ferreux est attribuée d'une part à la réduction des ions ferriques par NH<sub>3</sub> provenant de la décomposition de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et d'autre part à la l'équilibre redox du fer dans le verre selon la réaction suivante:



Pour une procédure de préparation similaire, l'augmentation du pourcentage de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les verres étudiés, et par conséquent la diminution de NH<sub>3</sub>, entraîne une diminution du fer divalent. Ce comportement est en accord avec des études antérieures [22, 25].

Les spectres Mössbauer des verres du système ZnPbPFe permettent de mettre en évidence la présence de Fe<sup>II</sup> et Fe<sup>III</sup> en coordinence octaédrique et excluent la présence, en quantité significative, de fer en coordinence tétraédrique.

#### **VI. 4 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)**

Le suivi de l'évolution des liaisons qu'établit l'oxygène avec des autres éléments d'un verre à partir de la dé-sommation des pics O1s, est une opération complémentaire à l'étude, plus classique, des cations. Pour un verre du système binaire P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – MO on peut prévoir, théoriquement, différents types de liaisons entre oxygènes et cations, à savoir : P—O—P, —P=O, —P—OH, P—O—M, M—O—M, M—OH. Bruncker et al. [26] ont montré que la dé-sommation du pic O1s, dans des verres d'ultraphosphate à un seul cation modificateur, peut s'effectuer en trois composantes mettant en évidence l'existence de trois types d'atomes oxygène : oxygène pontant (P—O—P), oxygène non pontant (P—O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>) et oxygène doublement lié aux atomes de phosphores (P=O). Gresch et al [27] n'ont pu utiliser que deux composantes pour la dé-sommation du spectre O1s et ont seulement distingué les atomes d'oxygène pontants (P—O—P) et non pontant (P—O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) dans les verres polyphosphates de sodium. Dans ce cas, la délocalisation de l'électron π sur les autres liaisons PO ne permet plus de différencier les deux types d'atomes d'oxygène non pontants [28, 29]. Dans le spectre O1s

de NaPO<sub>3</sub> la composante de plus haute énergie de liaison a été attribuée aux atomes d'oxygène pontant (Op) et la composante de plus faible énergie de liaison aux atomes d'oxygène non pontant (Onp) [27]. La présence d'un pic avec une énergie de liaison intermédiaire pour les verres phosphates mixtes (plomb et zinc) a été attribuée par Liu et al aux atomes d'oxygène pontant dit asymétrique (Opa) [30].

Les spectres O1s dé-sommés des verres du système ZnPFeP sont reportés sur la figure III. 13. Les composantes observées vers 531 et 533 eV sont attribuées respectivement aux atomes d'oxygène pontants (Op) et non pontants (Onp). La composante d'énergie de liaison intermédiaire n'ayant pu être de nouveau dé-sommée, peut être attribuée aux atomes d'oxygène (Onp') liés d'une part à un atome de phosphore et, d'autre part, aux cations divalents ou trivalents en formant des liaisons plus covalentes.

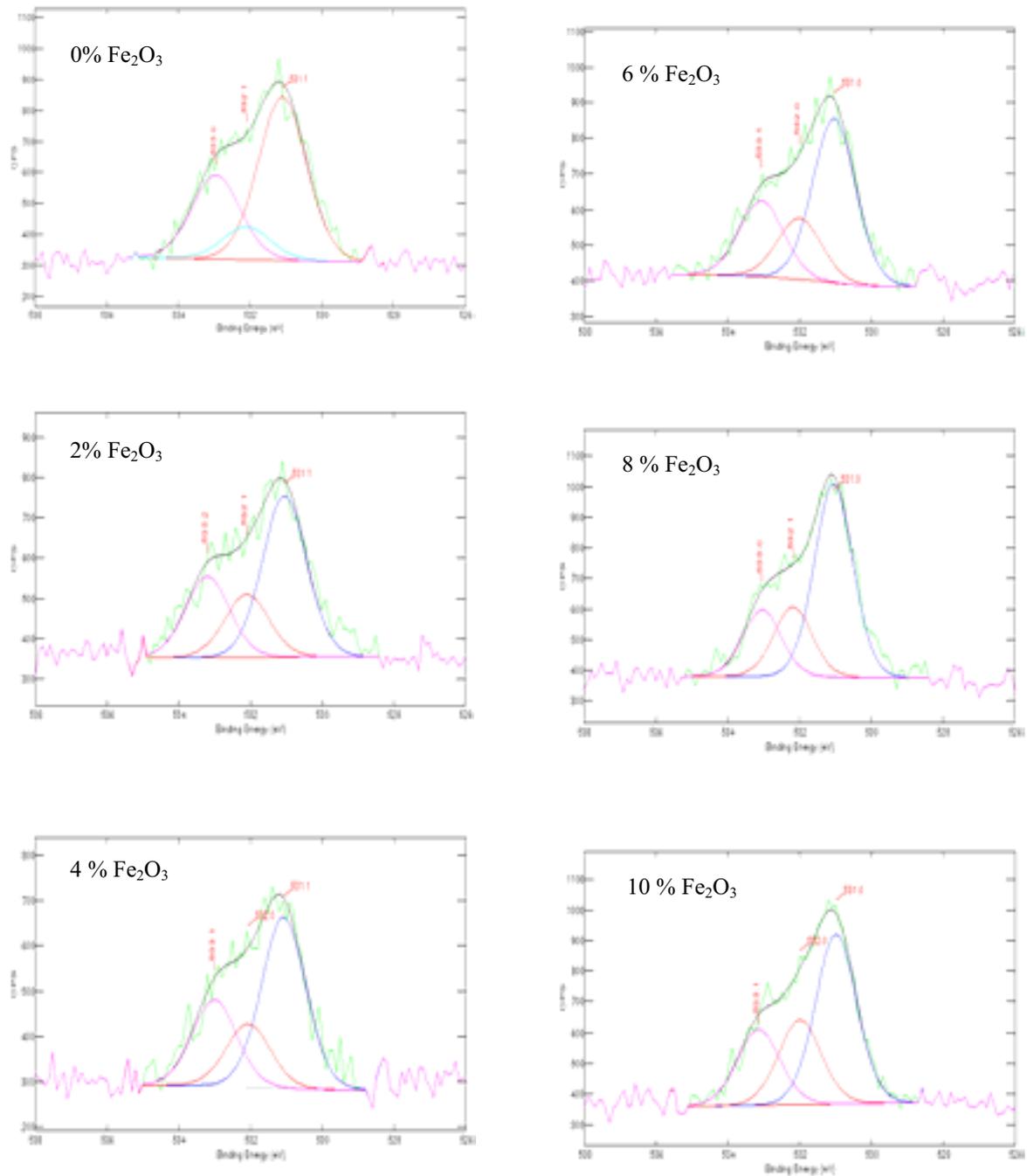


Figure III. 13 : Dé-sommation des spectres O1s des verres du système ZnPbPFe

Sur la figure III. 14 est reporté l'évolution des fractions relatives aux différents types d'oxygènes (Op, Onp, Onp') à partir des aires des composantes du spectre O1s. Pour x = 0, la fraction additionnelle de Onp et Onp' est équivalente à celle d'atomes d'oxygène non pontants donnée dans NaPO<sub>3</sub> vitreux [27] qui est proche de 67 %. Il en est de même pour les Op dont la fraction est de 33%. Ces taux correspondent donc bien à une répartition des deux types d'atomes d'oxygène dans le métaphosphate. Par contre, il est difficile de distinguer quel cation, Zn<sup>2+</sup> ou Pb<sup>2+</sup>, est susceptible d'assurer la liaison avec Onp ou Onp'. D'après l'échelle d'électronégativité : Zn > Pb ou du critère du potentiel cationique Z/r (z : charge et r : rayon ionique pour une coordinence octaédrique) : 2,68 Å<sup>-1</sup> pour Zn<sup>2+</sup> et 1,69 Å<sup>-1</sup> pour Pb<sup>2+</sup>, les cations Pb<sup>2+</sup> auront tendance à compenser les Onp et les cations Zn<sup>2+</sup> les Onp'. L'ajout de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à une diminution de la fraction des Op. Cette évolution reflète la dépolymérisation du réseau vitreux qui crée une augmentation de la fraction des Onp' tout en maintenant à peu près constante celle des Onp. D'après les critères précédents, les ions Fe<sup>3+</sup> (z/r = 4,7 Å<sup>-1</sup>) en coordinence octaédrique pourraient se lier aux Onp'.

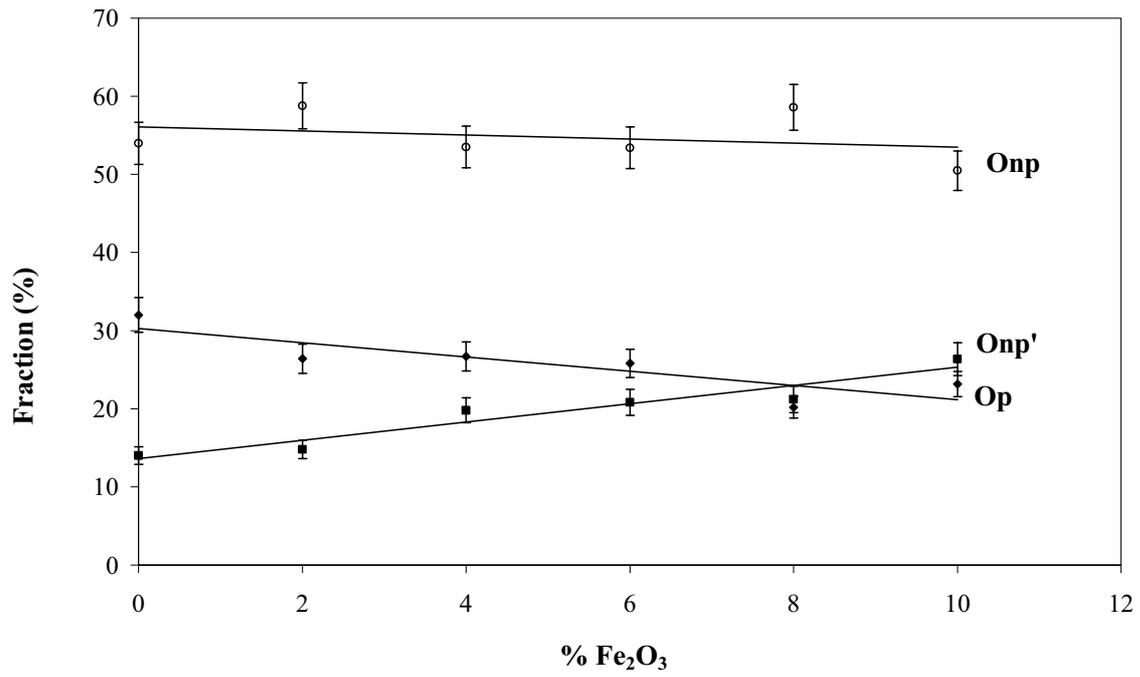


Figure III. 14 : Evolution des fractions des différents types d'oxygènes en fonction de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les verres du système ZnPbPFe

## VII - CONCLUSION : CORRELATION PROPRIETES-STRUCTURE

La composition de base 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-35PbO peut être considérée comme une association de chaînes métaphosphates où les rôles des atomes Zn et Pb semblent être différents. En effet, les études antérieures ont semblé montrer que les cations Pb<sup>2+</sup> possèdent un rôle réticulant des entités phosphatées plus marqué que les cations Zn<sup>2+</sup> [1]. En se référant au modèle du potentiel cationique (z/r), la classification prédit un effet inverse. En effet, les cations Zn<sup>2+</sup> forment des liaisons Zn<sup>2+</sup>—O(P) plus covalentes que Pb<sup>2+</sup>—O(P) pour une coordinence 6 de ces deux cations. Pour que l'hypothèse structurale basée sur les données expérimentales soit vérifiée, il est nécessaire que les cations Pb<sup>2+</sup> adoptent une coordinence inférieure à 6. Ainsi, le verre de base pourrait être constitué d'enchaînements métaphosphates de longueurs variables où les atomes d'oxygènes non pontants transversaux seraient compensés majoritairement par des cations Zn<sup>2+</sup>; les cations Pb<sup>2+</sup> assureraient l'interconnexion des chaînes.

L'ajout de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au verre de base conduit aux conclusions suivantes :

1) Raccourcissement de la longueur moyenne des chaînes phosphates jusqu'à atteindre une composition proche du triphosphate (P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> pour x = 10) ; on constate la multiplication de groupements terminaux (O<sub>1/2</sub>PO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> avec la présence de quelques monomères (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>;

2) Le rôle des atomes de fer peut être interprété selon leur degré d'oxydation. Le cation Fe<sup>2+</sup> peut être considéré comme modificateur de réseau dans un environnement octaédrique. Son pourcentage est relativement élevé pour les faibles teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble sans effet sur les propriétés physiques à l'exception de T<sub>g</sub> qui reste presque stable jusqu'à x = 4 pour x croissant.

3) Le cation Fe<sup>3+</sup>, dont la coordinence ne peut être parfaitement prouvée (site octaédrique par spectroscopie Mössbauer et coexistence de deux sites par RPE) joue probablement un rôle d'agent réticulant des groupements polyphosphates (renforcement des liaisons P—O—M, XPS) en compensant l'effet de dépolymérisation. Ceci conduit à une amélioration de la stabilité thermique (croissance de T<sub>g</sub>) et à une compacité renforcée de la structure vitreuse (augmentation de H<sub>v</sub> et diminution de V<sub>M</sub>) où le rôle de Zn<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> ne semble pas modifié par rapport au verre de base.

La forte amélioration de la durabilité chimique avec l'addition de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être corrélée aux modifications structurales à savoir :

La conjugaison d'un renforcement des liaisons P—O—P dû au raccourcissement de la longueur des chaînes métaphosphates lors de leur transformation en polyphosphates proche du type tetraphosphate et une forte réticulation des chaînons par les cations Fe<sup>3+</sup>.

Pour une telle structure, le mécanisme de dissolution par hydratation des chaînes au niveau des liaisons formées entre cations alcalins et alcalino-terreux et atomes d'oxygènes non pontants comme le décrivent Buncker et al. [12] et Delahaye et al [11, 31] plus récemment, est peu probable. Bien qu'aucun calcul d'énergie d'activation n'ait pu être effectué dans le cas de ces verres (trop grande durabilité à T < 90 °C pour les fortes concentration en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la présence de très faibles quantités des cations Fe<sup>3+</sup> et Pb<sup>2+</sup> relargués dans le lixiviât peut laisser présager un mécanisme de corrosion régi par des réactions d'hydrolyse in situ à la surface. En effet, la forte cohésion du réseau phosphate mixte ne permet pas de trancher sur le type de rupture principal : ponts P—O—P ou P—O—(Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) ? Par contre, la liaison considérée comme la plus faible (P)O—Zn pourrait être plus vulnérable et être le siège d'une attaque prioritaire. Les taux importants de cations Zn<sup>2+</sup> retrouvés dans le lixiviât le confirmeraient. De façon globale, pour ces phosphates mixtes les mécanismes régissant ces attaques ne peuvent pas, à priori, être assimilables aux types classiques.

Pour conclure, le verre x = 10 présente la meilleure durabilité, équivalente au verre à vitre (810<sup>-8</sup>-510<sup>-9</sup> g cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>). De plus, la quantité de cations Pb<sup>2+</sup> relargués équivalant à 10<sup>-10</sup> g cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> font de ce verre un candidat potentiel pour le confinement de métaux lourds toxiques.

## Références :

- [1] H. Aouad, «Durabilité et caractérisation structurale des verres des systèmes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-PbO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO» Thèse d'état de la Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech, 2001
- [2] H. S. Liu, P. Y Shih and T. S. Chin, « Low melting PbO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », Phys. Chem. Glasses, 37 (6) (1996) 227
- [3] N. H. Ray, « The structure and properties of inorganic polymeric phosphates », British Polymer Journal, (1979) 163
- [4] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, « Nature of alumina in phosphate glass : I, Properties of sodium aluminophosphate glass », J. Am. Ceram. Soc, 76[4] (1993) 913
- [5] M. B. Volf, « Mathematical Approach to glass », Glass Science and Technology 9, (1988) Ed Elsevier, Amsterdam.
- [6] L. Montagne, G. Palavit, R. Delaval, « Effect of ZnO on properties of (100-x)(NaPO<sub>3</sub>) - x ZnO glasses », J. Non Cryst. Solids, 223 (1998) 43.
- [7] F. Delahaye-Carrière « Influence de la solution altérante sur la dissolution des verres du système (50-x)Na<sub>2</sub>O-xCaO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> »Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne-Lille. 1997
- [8] B. C. Sales, L. A. Boatner «Lead-Iron phosphate glass : A stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste», Science 226 (1984) 45.
- [9] B. C. Sales, L. A. Boatner «lead phosphate glass a stable storage medium for immobilisation and disposal of high-level nuclear waste», Materials letters 2[4B] (1984) 301
- [10] R. Pyare, L. J. Lal, V. C. Joshi, V. K. Singh, « Leachability of molybdenum from ternary phosphate glasses » J. Am. Ceram. Soc, 79[5] (1996) 1329
- [11] F Delahaye, L. Montagne, G. Palavit, J. C. Touray and P. Baillif, « Acid dissolution of sodium-calcium metaphosphate glasses », J. Non Cryst. Solids, 242 (1998) 25
- [12] B. C. Bunker. G. W. Arnold and J. A. Wilder, « Phosphate glass dissolution in aqueous solutions », J. Non Cryst. Solids, 64 (1984) 291
- [13] J. R. Van Wazer , « Phosphorus and its compounds », vol I, ( 1958 ), Ed Interscience Publishers, New York.
- [14] Ya. S, Bobovich, « An investigation of the glassy phosphates using Raman spectra », Optics Spectrosc, 13 (1962) 274

- [15] B. N. Nelson, G. J. Exarhos, « Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses », J. Chem. Phys, 71[7] (1979) 2739
- [16] R. B. Rouse, P. J. Miller, W. M. Risen, « Mixed alkali glass spectra and structure », J. Non Cryst. Solids 28 (1978) 193
- [17] R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, C.C. Phifer, « Short-range structure of zinc polyphosphate glasses », J. Non Cryst. Solids 191(1995)45-55.
- [18] H. S. Liu, P. Y Shih and T. S. Chin, « Low melting PbO – ZnO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses. Part2», Phys. Chem. Glasses, 38 (3) (1997) 123
- [19] G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. S. Ray, D. E. Day, W D. E. Shuh, P. G. Allen, M. L. Saboungi, M. Grimsditch, D. Haefliger, « Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wastefoms », J. Non Cryst. Solids 263&264 (2000) 146
- [20] A. Mogus-Milankovic, B. Santic, D. E. Day, C. S. Ray, « Electrical conductivity in mixed-alkali iron phosphate glasses » , J. Non Cryst. Solids 283(2001) 119
- [21] C. R. Kurkjian, A. Sigety, « Co-ordination of Fe<sup>3+</sup> in glass », Phys. Chem. Glasses, 9, (1968) 73
- [22] F. Menil, L. Fournes, J. M. Dance, J-J. Videau, « Sodium-iron fluorophosphate glasses part 2 : EPR and Mössbauer resonance study », J. Non Cryst. Solids, , 34 (1979) 209
- [23] B. C. Sales, M. M. Abraham, J. B. Bates, L. A. Boatner « Structural properties of lead-iron phosphate glasses », J. Non Cryst. Solids
- [24] J. M. D. Coey, J. Phys. 35 (1974) C6-89
- [25] G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. S. Ray, D. E. Day, M. G. Shumsky, W. B. Yelon, C. H. Booth, P. G. Allen, D. K. Shuh, « Structural features of iron phosphate glasses », J. Non Cryst. Solids 222 (1997) 144
- [26] R. Bruckner, H. U. Chun, H. Goretzki, M. Sammet, « XPS measurements and structural aspects of silicate and phosphate glasses », J. Non Cryst. Solids 42 (1980) 49.
- [27] R. Gresch, W. Müller-Warmuth, H. Dutz, « X-ray Photoelectron Spectroscopy of Sodium Phosphate Glasses », J. Non Cryst. Solids 34 (1979) 127
- [28] E. C. Onyiriuka « Zinc phosphate glass surfaces studies by XPS », J. Non Cryst. Solids 163 (1993) 268
- [29] R. K. Brow, M. R. Reidmeyer, D. E. Day « Oxygen bonding in nitrated sodium- and lithium-metaphosphate glasses », J. Non Cryst. Solids 99 (1988) 178
- [30] H. S. Liu, T. S. Chin, S. W. Yung, « FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses », Materials chemistry and Physics 50 (1997) 1

[31] F Delahaye, L. Montagne, G. Palavit, P. Baillif and J. C. Touray, « Dissolution of (50-x)Na<sub>2</sub>O-xCaO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> metaphosphate glasses in differents saline solutions : mechanism and kinetic control », Glass Sci. Tech., 72 (1999) 161

***CHAPITRE IV: ETUDE DES VERRES DU SYSTEME  
50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-(35-x)PbO-xCdO***



## **I - INTRODUCTION**

Le stockage simultané de plusieurs métaux lourds dans la même matrice est le souhait majeur des différents chercheurs. Dans cette perspective, et après avoir étudié les conditions de stockage du plomb, nous avons essayé de stocker à la fois le plomb et le cadmium. Notre choix s'est porté sur le système  $P_2O_5-ZnO-PbO$ . Ainsi, on substitue le plomb par le cadmium dans le verre le plus durable  $50P_2O_5-15ZnO-35PbO$  [1, 2].

L'étude des verres du système  $50P_2O_5-15ZnO-(35-x)PbO-xCdO$  portera successivement sur les caractérisations physiques, la dissolution en milieu aqueux et l'approche structurale par Raman, RMN et XPS. Une corrélation propriétés structure sera recherchée.

## **II - ANALYSE DES VERRES PAR MICROSONDE X**

La composition chimique des différents verres est déterminée par microsonde X. Les résultats ainsi obtenus sont répertoriés dans le Tableau IV. 1. Ces résultats sont en accord avec les pourcentages théoriques.

Compositions nominales (mol %)				Compositions expérimentales (mol %)			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CdO	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CdO	ZnO
50	35	0	15	50,6	35,9	-	13,5
50	30	5	15	50,2	30,5	5,5	13,8
50	25	10	15	50,3	25,7	10,6	13,4
50	20	15	15	50	21	15,7	13,3
50	15	20	15	50,2	15,6	21	13,2
50	10	25	15	49,9	10,4	26,1	13,7
50	5	30	15	50	5	31,10	13,9
50	0	35	15	49,30	-	37	13,7

Tableau IV. 1 : Résultats de l'analyse des verres par microsonde X.

### III - PROPRIETES PHYSIQUES

#### III. 1 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les évolutions des températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) et de cristallisation (T<sub>c</sub>), en fonction de la teneur en CdO, sont représentées sur la figure IV. 1.

La substitution du plomb par le cadmium conduit à une augmentation presque linéaire de  $T_g$  jusqu'à  $x = 25$  et au-delà la croissance de  $T_g$  est exaltée. Ce comportement a été observé précédemment pour les verres du système  $50 P_2O_5 - (50-x) ZnO - x PbO$  [1, 2] lorsque la teneur en ZnO devient forte. Généralement, lorsqu'il s'agit des cations de tailles voisines, l'augmentation du degré d'oxydation ou de la coordination conduit à un accroissement de  $T_g$  [4]. Par ailleurs, lorsque deux cations ont la même charge,  $T_g$  augmente lorsque le rayon ionique diminue. Dans ce cas la densité électronique conduit à un renforcement des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène non pontant provoquant un renforcement de l'interconnexion des chaînes du réseau vitreux induisant une augmentation de  $T_g$ . Ceci reflète parfaitement le cas des cations  $Cd^{2+}$  de taille inférieure à celle des cations  $Pb^{2+}$ .

$T_c$ , indétectable pour  $x < 5$ , fluctue autour  $570\text{ }^\circ\text{C}$  sans augmentation importante lorsque  $x$  croît. Les écarts entre  $T_c$  et  $T_g$  tendent à diminuer sensiblement avec substitution de PbO par CdO traduisant un affaiblissement de la stabilité vitreuse d'où une diminution du désordre structural.

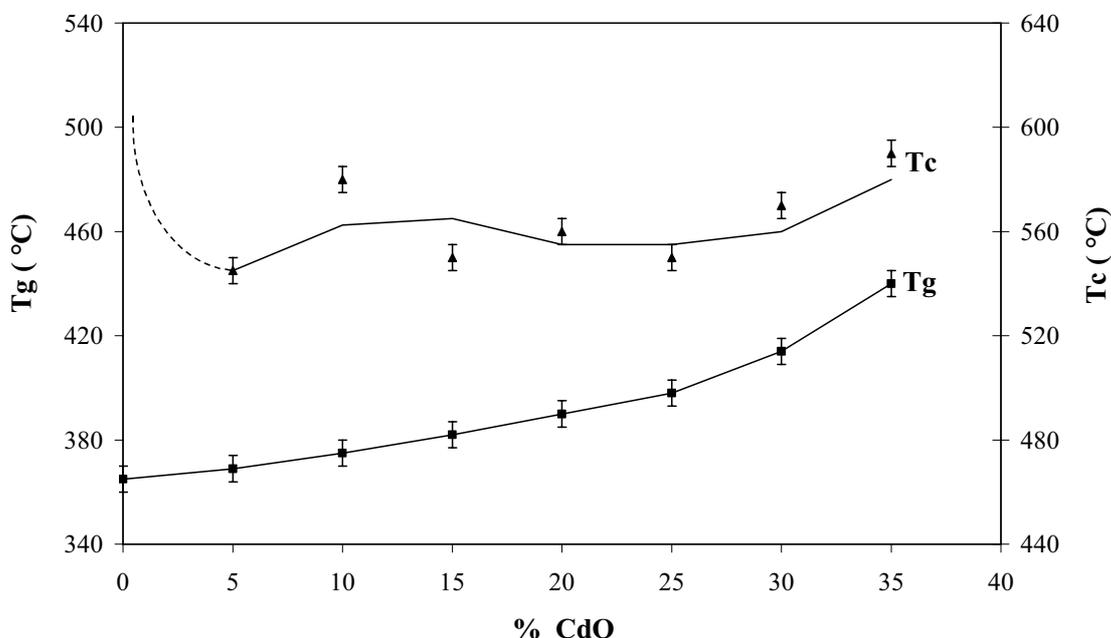


Figure IV. 1 : Evolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la température de cristallisation ( $T_c$ ) en fonction de la teneur en CdO, pour les verres ZnPbCdP.

### III. 2 – MASSE VOLUMIQUE ET VOLUME MOLAIRE

Les évolutions de la masse volumique et du volume molaire en fonction de x sont regroupées sur la figure IV. 2. Les deux courbes sont linéaires avec une allure descendante. Elles confirment que la substitution de PbO par CdO conduit à une contraction et un renforcement du réseau vitreux.

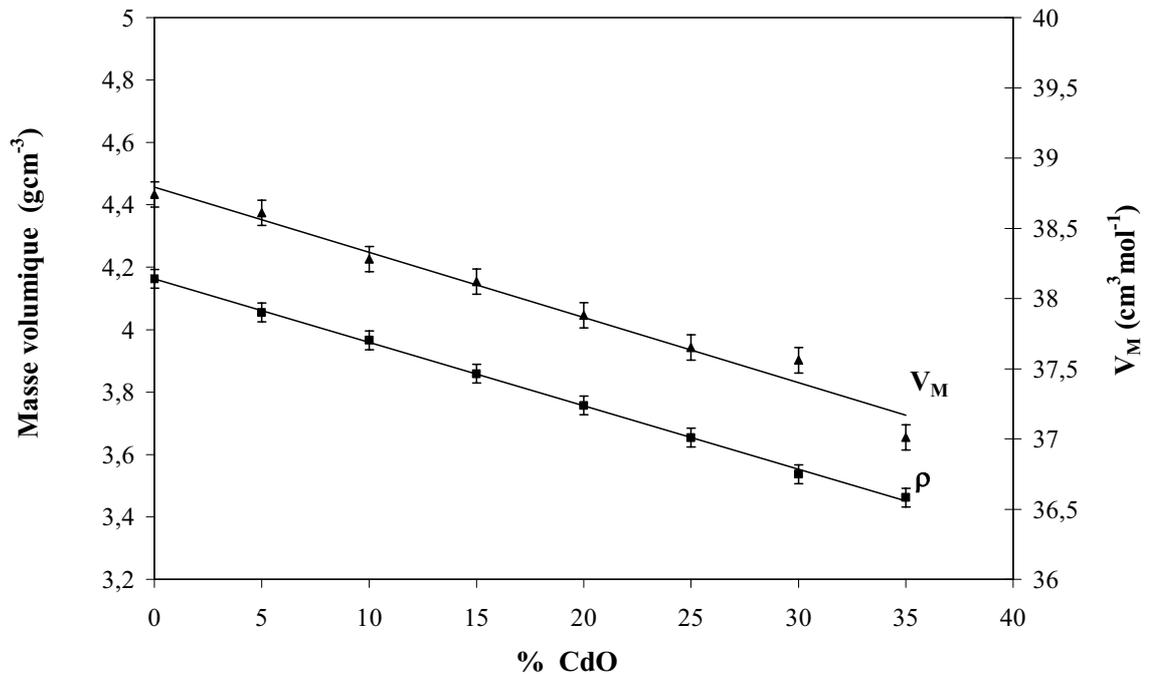


Figure IV. 2 : Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction de la teneur en CdO, dans les verres ZnPbCdP

### III. 3 - MICRODURETE VICKERS

L'évolution de la microdureté Vickers (Hv) est reportée sur la figure IV. 3 en fonction du pourcentage de CdO. Hv augmente avec x. Notons la présence d'une discontinuité pour  $15 \leq x \leq 20$ .

D'après Douglas [5], la viscosité et par suite la microdureté suit la même évolution que la séquence de polarisabilité des cations. Cet effet est particulièrement remarquable pour les alcalins conduisant à une densification de la structure du verre selon la séquence  $Li^+ > Na^+ > K^+$ . En se basant sur cette hypothèse, le même argument a été donné pour expliquer la faible microdureté du verre de plomb comparée au verre de baryum [6]. Par analogie, le fait que le cadmium possède un pouvoir polarisant plus élevé que le plomb justifie l'évolution observée. La discontinuité pourrait être attribuable à un changement structural du réseau vitreux.

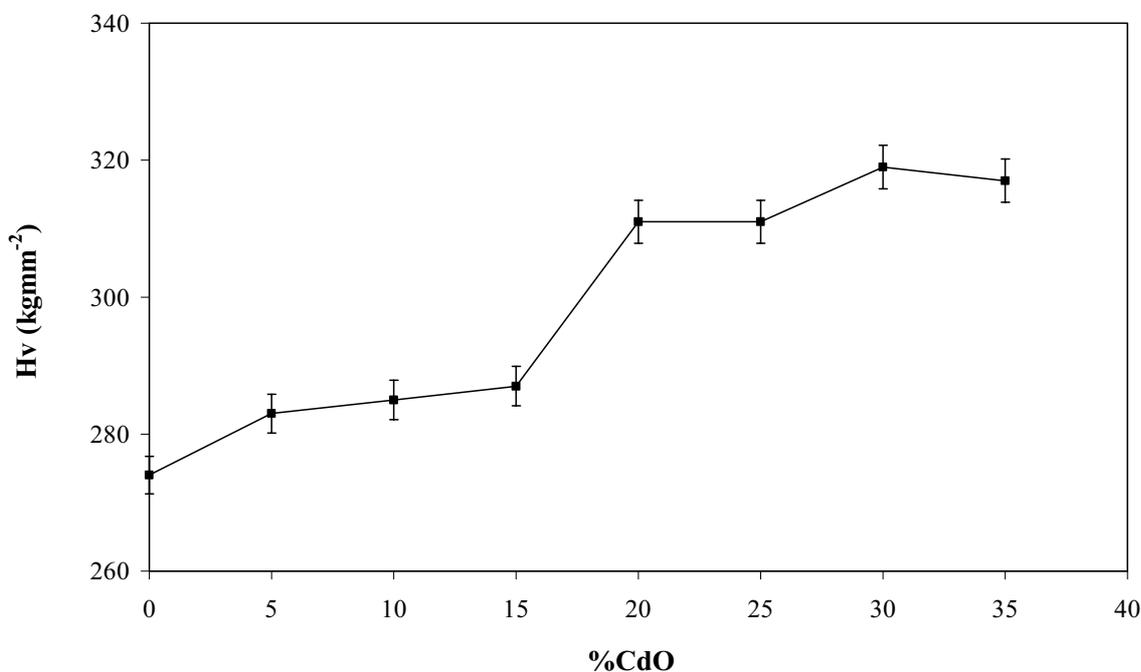


Figure IV. 3 : Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la teneur en CdO pour les verres du système ZnPbCdP.

### III. 4 - CONCLUSION

Globalement les caractéristiques physiques sont tributaires du cation majoritaire dans le réseau phosphate. Pour  $x \leq 15$ , les cations  $Pb^{2+}$  imposent un réseau fortement désordonné mais peu compact. Pour  $x \geq 20$ , les cations  $Cd^{2+}$  majoritaires tendent à renforcer le réseau mais diminuent la stabilité vitreuse. Le domaine de composition intermédiaire correspondrait au passage brutal d'un réseau à l'autre.

## IV - DURABILITE CHIMIQUE

### IV.1 - DETERMINATION DE LA VITESSE DE DISSOLUTION INITIALE

La vitesse de dissolution initiale en fonction de la composition chimique est représentée sur la figure IV. 4. Elle se situe dans le domaine généralement mesuré pour des verres phosphates mixtes [2, 7]. Nous remarquons que la vitesse de dissolution diminue rapidement pour atteindre une valeur minimale  $x \approx 20$ , puis elle augmente. Une évolution similaire a été observée par d'autres auteurs dans le cas de métaphosphate de zinc et de plomb [1, 2].

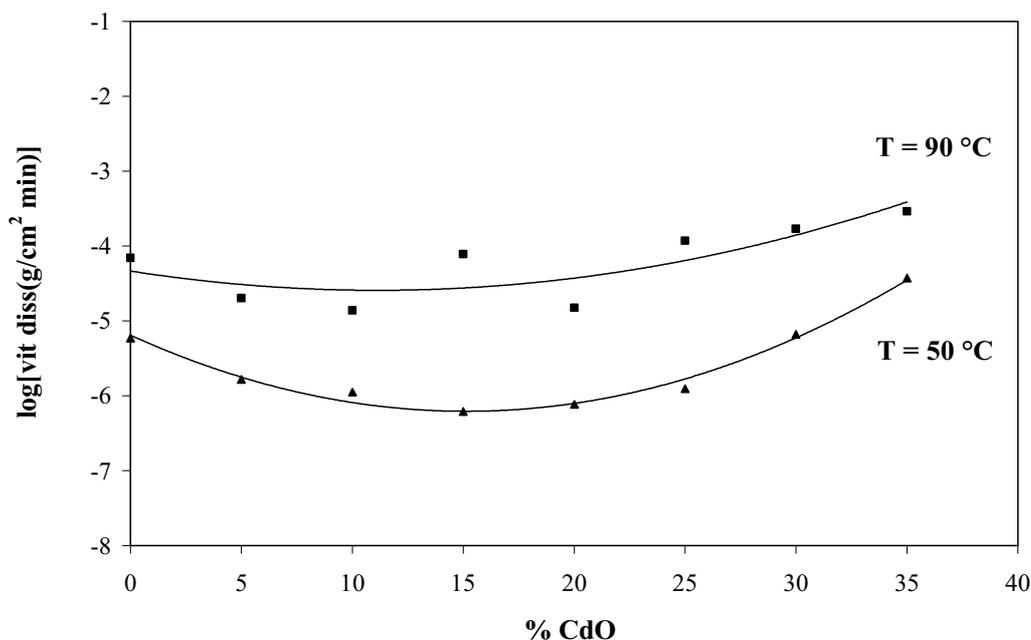


Figure IV. 4 : Evolution logarithmique de la vitesse de dissolution initiale en fonction de la teneur en CdO pour les verres ZnPbCdP ( $t = 48$  h à  $50^\circ\text{C}$  et  $24$  h à  $90^\circ\text{C}$ ).

## IV.2 - ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOLUTION

Cette étude portera exclusivement sur les verres de composition  $50P_2O_5-15ZnO-15PbO-20CdO$  et  $50P_2O_5-15ZnO-35CdO$  de vitesses de dissolution extrêmes. Ce choix permettra d'approcher l'influence générale des cations  $Cd^{2+}$  sur les mécanismes de corrosion, en relation avec les propriétés physiques et structurales en évitant de multiplier les études dans tout le domaine vitreux.

### 1 - Verre avec $x = 35$

La perte de masse par unité de surface du verre en fonction du temps d'immersion à  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , reporté sur la figure IV. 5 (sans correction), n'est pas linéaire. La forte corrosion du verre réduit considérablement la surface (perte de 50 % par rapport à la surface initiale après 20 jours). Il s'ensuit donc une erreur sur la perte de masse par unité de surface. En mesurant la surface de l'échantillon après chaque prélèvement, une correction à pu être effectuée et l'évolution apparaît linéaire sur la figure IV. 5 (surface corrigée) ce qui est plus conforme à une vitesse d'avancement linéaire du front d'attaque en surface lorsque l'état de saturation n'est pas atteint [8].

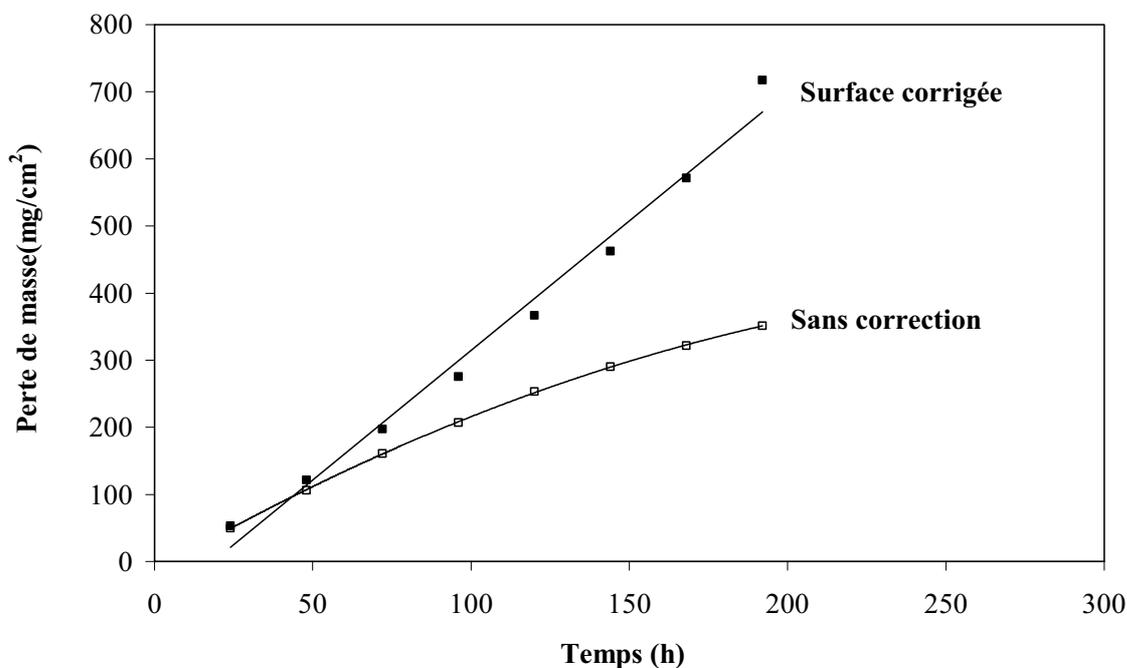


Figure IV. 5 : Evolution de la perte de masse du verre  $x = 35$  dans l'eau à  $50\text{ }^\circ\text{C}$

Les évolutions de la perte de masse du verre, des quantités de cations recueillies dans le lixiviât, traduits sous la forme d'oxydes, normalisées par rapport à la surface corrigée du verre et la variation naturelle du pH sont reportées sur la figure IV. 6. La variation de toutes les courbes de la perte de masse suit une loi cinétique linéaire pour les deux températures (22 et 50 °C) . Cette linéarité permet donc d'exclure l'état de saturation du milieu. La présence de tous les cations constituant le verre dans le lixiviât montre que la corrosion n'est pas sélective. Les rapports des cations dans le lixiviât sont les mêmes que ceux du verre. La dissolution paraît donc congruente. Notons que la somme des masses des oxydes retrouvés dans le lixiviât est équivalente à la perte de masse globale du verre ce qui confirme la congruence de la dissolution et écarte donc toute forme de précipitation. Le pH diminue naturellement pour se stabiliser entre une 3 et 4. Une évolution similaire est observée par Delahaye et al. [9]. Le remplacement des prélèvements (50% du lixiviât) par de l'eau déminéralisée (à pH = 6,5) influence très peu l'évolution du pH de la solution. En effet, seul un accroissement allant de 0,2 à 0,4, s'atténuant très vite, est observé.

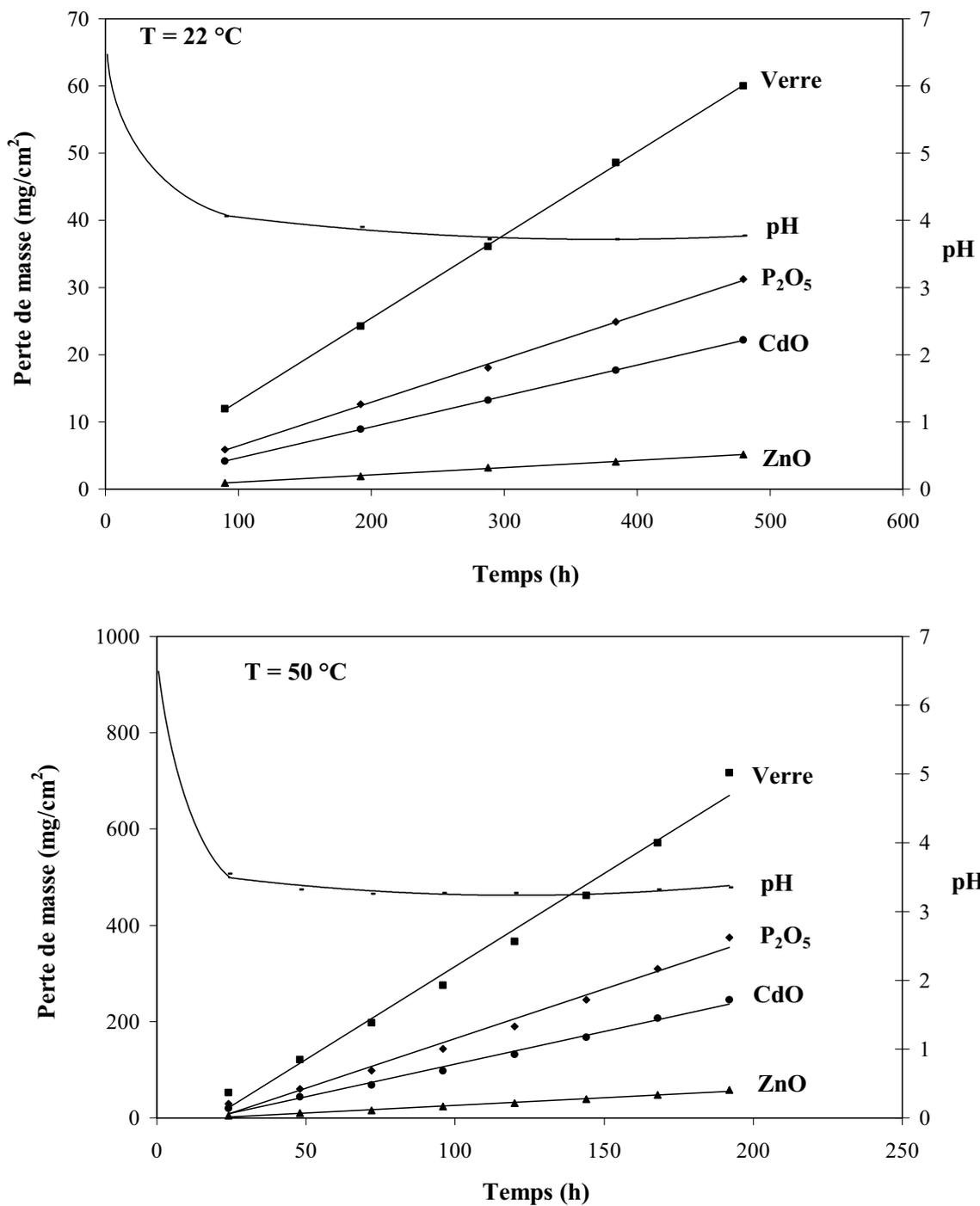


Figure IV. 6 : Evolution de la perte de masse du verre, des masses des cations (sous leurs formes d'oxydes) retrouvées dans les lixiviats, normalisées par rapport à la surface de l'échantillon, et du pH en fonction du temps d'immersion pour le verre  $x = 35$ .

## 2 - Verre avec $x = 20$

Les résultats de l'analyse de lixiviât comparés à la perte de masse du verre  $x = 20$  associée à l'évolution du pH en fonction du temps d'immersion à 22, 50 et 90 °C sont représentés sur la figure IV. 7. L'allure quasi linéaire exclut tout effet de saturation. La somme des masses des cations sous formes d'oxydes, est légèrement inférieure à la perte de masse du verre. Par comparaison, des rapports entre les cations relargués dans le lixiviât et ceux du verre, il apparaît un déficit de PbO dans la solution altérante. La dissolution est donc incongruente. On notera aussi que, quelle que soit la température, l'évolution des courbes cinétiques est linéaire, sans changement significatif des dimensions du verre après les tests de lixiviation.

Au niveau de la surface de ce verre, une pellicule blanche est observée à  $T = 50$  °C et  $T = 90$  °C, ce qui n'est pas le cas du verre  $x = 35$ .

### IV. 3 - CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

La figure IV. 8 illustre l'évolution logarithmique de la vitesse de dissolution en fonction de  $1/T$  pour les deux verres ( $x = 20$  et 35). L'allure linéaire de la courbe vérifie bien une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation après détermination de la pente de la droite peut être déduite par l'équation suivante :

$$\ln V = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + B$$

Avec

- V : vitesse de dissolution
- $E_a$  : énergie d'activation
- R : constante des gaz parfaits
- T : température
- B : constante

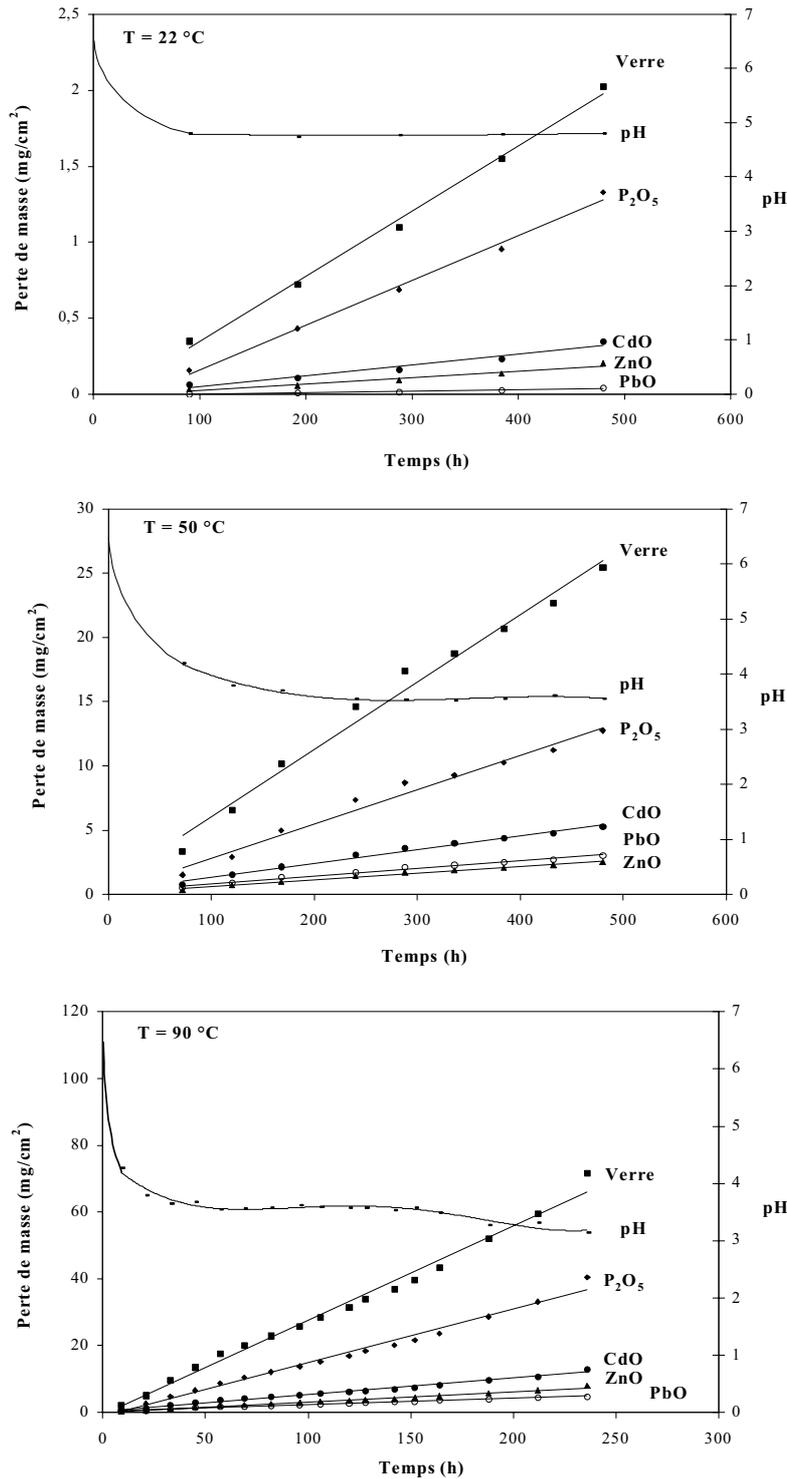


Figure IV. 7 : Evolution de la perte de masse du verre, des masses des cations (sous leurs formes d'oxydes) retrouvées dans le lixiviât, normalisées par rapport à la surface de l'échantillon et du pH en fonction du temps d'immersion pour le verre  $x = 20$

Les énergies d'activation ainsi déterminées sont respectivement 78 et 63 à  $\pm 5$  kJ/mol pour  $x = 20$  et 35. D'après Guy [10], trois domaines d'énergies peuvent être distingués : les valeurs proches de 10 kJ/mol correspondent à des mécanismes de diffusion, une énergie de 60 kJ/mol concerne des mécanismes de réactions de surface par hydratation et celles comprises entre 15 et 50 kJ/mol impliquent les deux mécanismes. Des énergies d'activations de l'ordre de 100 kJ/mol sont caractéristiques des réactions d'hydrolyses [11, 12]. En se référant à ce classement, la dissolution congruente du verre  $x = 35$  semble se faire selon un mécanisme de dissolution limité par les réactions de surface. Pour  $x = 20$ , la valeur déterminée intermédiaire entre les mécanismes régis par des réactions d'hydratation et d'hydrolyse peut être assimilable aux deux mécanismes.

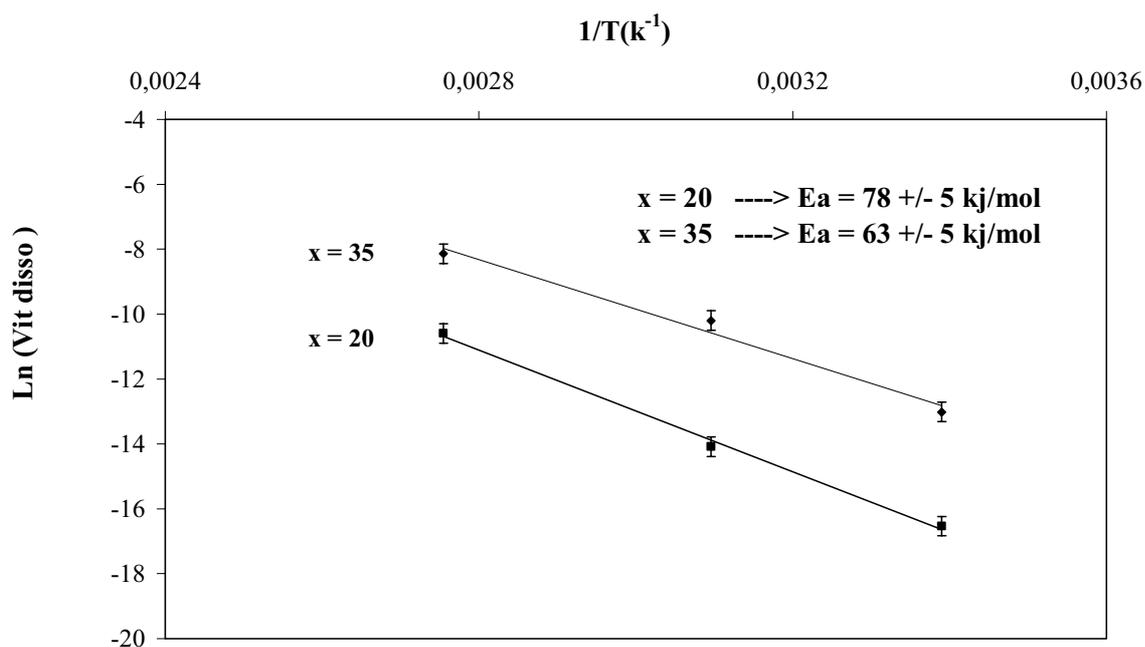


Figure IV. 8 : Evolution logarithmique népérienne de la vitesse de dissolution en fonction de  $1/T$  pour les verres ZnPbCdP ( $x = 35$  et 20)

#### IV. 4 - ANALYSES DE LA SURFACE DES VERRRES CORRODES

##### *1 - Analyse par MEB*

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface des verres x = 35 et 20 après leurs corrosions respectivement à 50 et 90 °C sont représentées sur la figure III. 9. Après 10 jours de lixiviation, le verre x = 35 présente une surface lisse indiquant le caractère uniforme de la corrosion. Une telle surface est observée par Rajaram et al. [13] lors de l'étude de la corrosion du métaphosphate de sodium. Par contre, l'image correspondant au verre x = 20 présente une surface rugueuse avec des craquelures.

Les résultats de l'analyse quantitative des surfaces et les rapports O/P relatifs à la composition des verres et des surfaces sont répertoriés dans le tableau IV. 2. La composition de la surface du verre x = 35, analysée après corrosion, est identique à celle du verre. En revanche, la composition de la pellicule pour le verre x = 20 est appauvrie en phosphate et zinc. Elle présente un rapport O/P voisin de 3,7. Le surplus de plomb trouvé dans la couche coïncide parfaitement avec le déficit observé dans les lixiviats. Ces analyses prouvent donc que les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion sont différents.

Composition des verres (mol.%)					Composition de la surface (mol %)					
x	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CdO	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CdO	ZnO	O/Pini	O/Pac
35	49,3	0	37	13,7	53	0	34	13	3	2,94
20	50,2	15,6	21	13,2	30	33	30	7	3	3,67

Tableau IV. 2 : Comparaison de la composition déduite de l'analyse par MEB de la surface des verres x = 35 et 20 corrodés respectivement à 50 et 90 °C, et du verre non corrodé. (O/Pini : verre, O/Pac : surface du verre après corrosion)

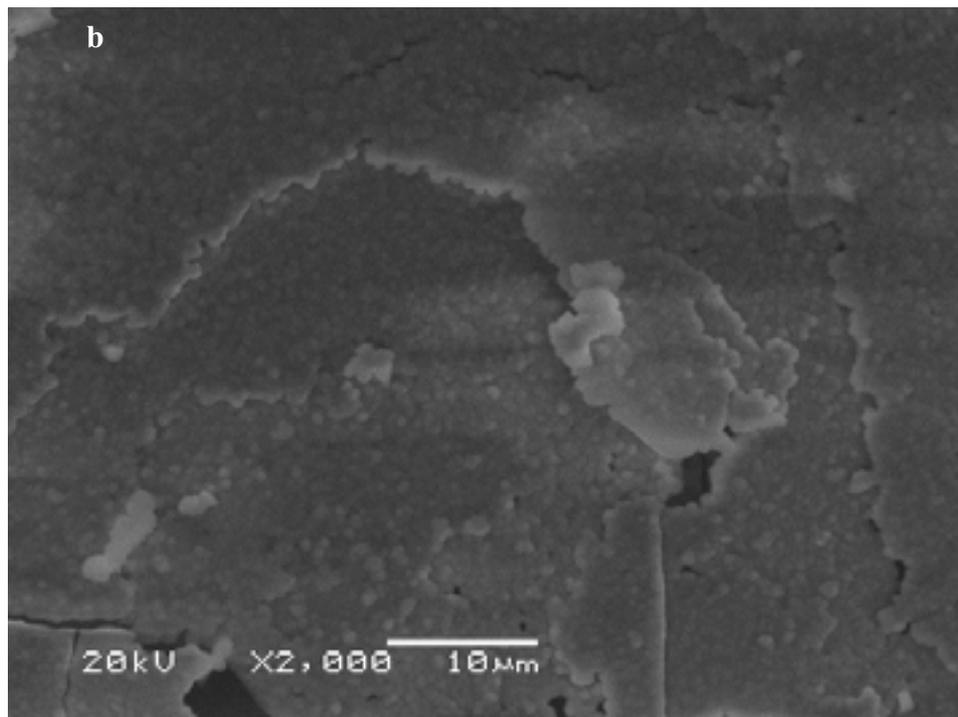
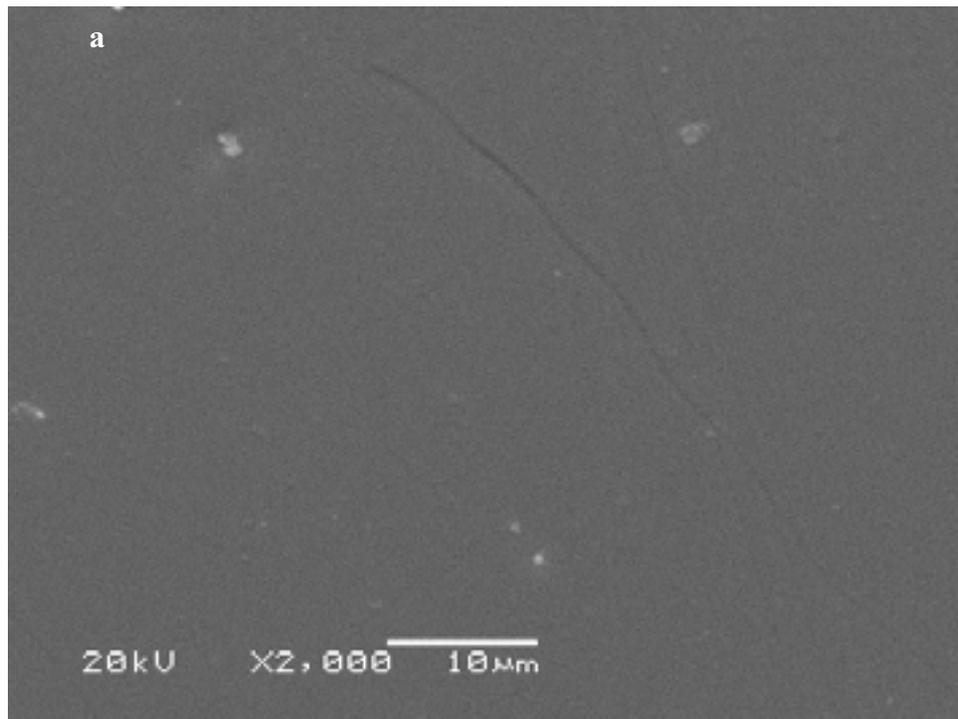


Figure IV. 9 : Images de la surface du verre  $x = 35$  et  $x = 20$   
a : verre  $x = 35$  (240 h à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ; b verre  $x = 20$  (480 h à  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

## 2 - Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier la nature de la pellicule formée sur le verre  $x = 20$ . Le diffractogramme obtenu (figure IV-10) est caractéristique d'un produit mal cristallisé. Il peut être attribué à un ensemble de composés de type diphosphate  $Pb_2P_2O_7$ ,  $CdH_2P_2O_7$ ,  $PbZnP_2O_7$ ... La présence de diphosphates majoritaires en plomb dans la couche de surface est en bon accord avec la formulation donnée en MEB. En outre, la formation de ces espèces généralement insolubles, même à pH acide, n'est donc pas surprenante. Comme pour les verres de phosphates de plomb étudiés précédemment par Lutze et al. [14], la dissolution s'accompagnerait de la précipitation de phases diphosphates riches en plomb en surface du verre  $x = 20$ .

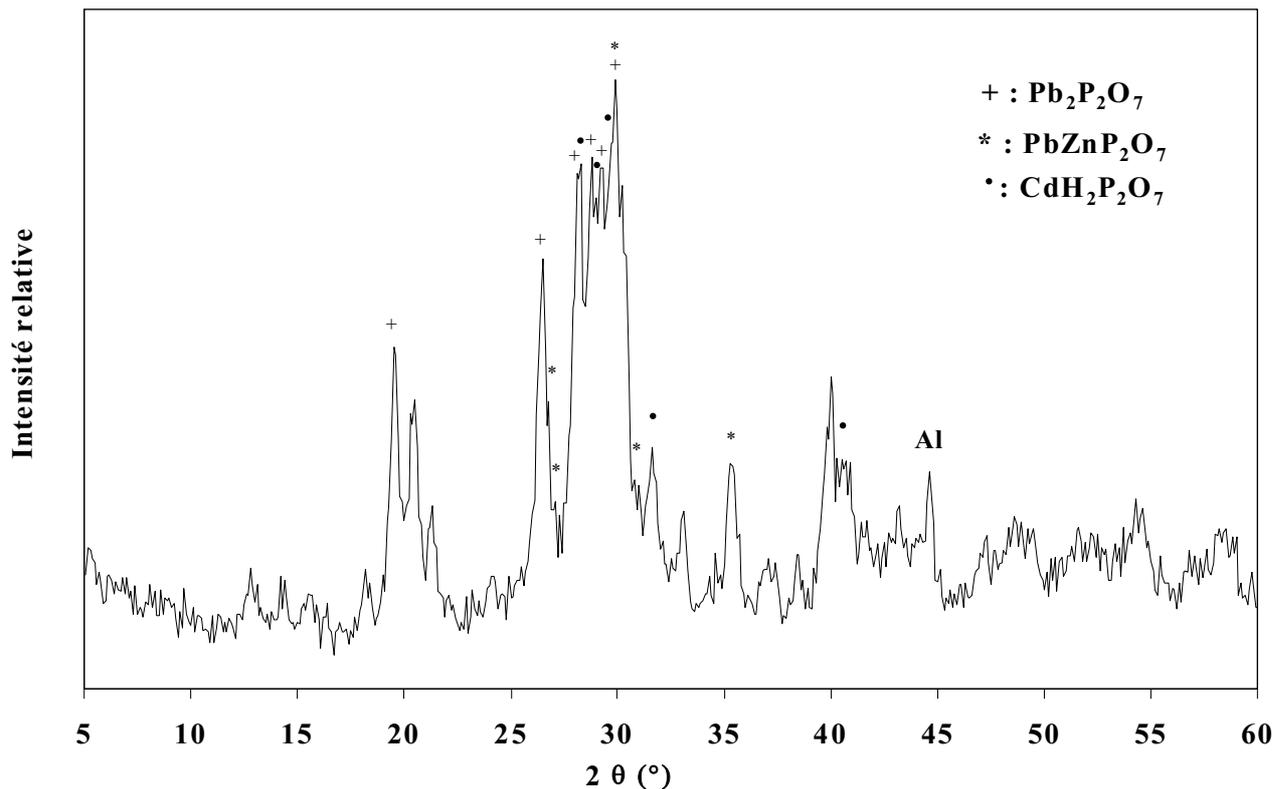


Figure IV. 10 : Diffractogramme X de la couche formée lors de la corrosion sur le verre  $x = 20$  à  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## **IV. 5 – CONCLUSION**

La dissolution du verre  $x = 35$  est congruente. Elle met en jeu un mécanisme réactionnel d'hydratation de surface commun aux phosphates. Par contre la dissolution du verre  $x = 20$  s'avère incongruente avec formation d'une couche de diphosphate complexe en surface. Elle implique la coexistence des mécanismes réactionnels d'hydratation et d'hydrolyse. L'apparition de réaction d'hydrolyse représente la principale différence avec les verres de composition métaphosphate d'alcalins.

## **V - APPROCHE STRUCTURALE**

### **V. 2 - SPECTROSCOPIE RAMAN**

Les spectres Raman des verres du système ZnPbCdP, reportés à la figure IV. 11, présentent deux pics intenses situés à 697 et 1160-1180  $cm^{-1}$  respectivement attribués à  $\nu_s$  POP et  $\nu_s$  PO<sub>2</sub>, une petite bande située à 1230  $cm^{-1}$  relative à  $\nu_{as}$  PO<sub>2</sub>, un épaulement vers 1070  $cm^{-1}$  assigné à  $\nu_s$  PO<sub>3</sub>, des groupements terminaux et enfin une petite bande vers 325  $cm^{-1}$  correspondant aux modes de déformations des polyèdres de phosphate.

La substitution de PbO par CdO apporte deux modifications sur l'allure des spectres. Un déplacement sensible vers les hautes fréquences du pic relatifs à  $\nu_s$  PO<sub>2</sub> est observé entre 1160 et 1180  $cm^{-1}$ . Notons que cette modification n'a aucune répercussion sur la fréquence  $\nu_s$  POP comme c'était le cas pour les verres phosphates de fer. L'introduction du cation Cd<sup>2+</sup>, de taille plus faible que le cation Pb<sup>2+</sup>, provoque une diminution de l'angle O—P—O entraînant ainsi une augmentation régulière de l'énergie de vibration  $\nu_s$  PO<sub>2</sub>. Cet effet de substitution n'apparaît cependant pas suffisant pour affecter les liaisons P—O—P dont la fréquence reste invariante. Une diminution de l'intensité de  $\nu_s$  PO<sub>3</sub> lorsque  $x$  croît jusqu'à sa quasi-disparition pour  $x = 35$  est également observée. Une telle modification pourrait être liée à une recondensation des chaînes phosphates. Par contre, il est difficile de définir le cation auteur de la réticulation.

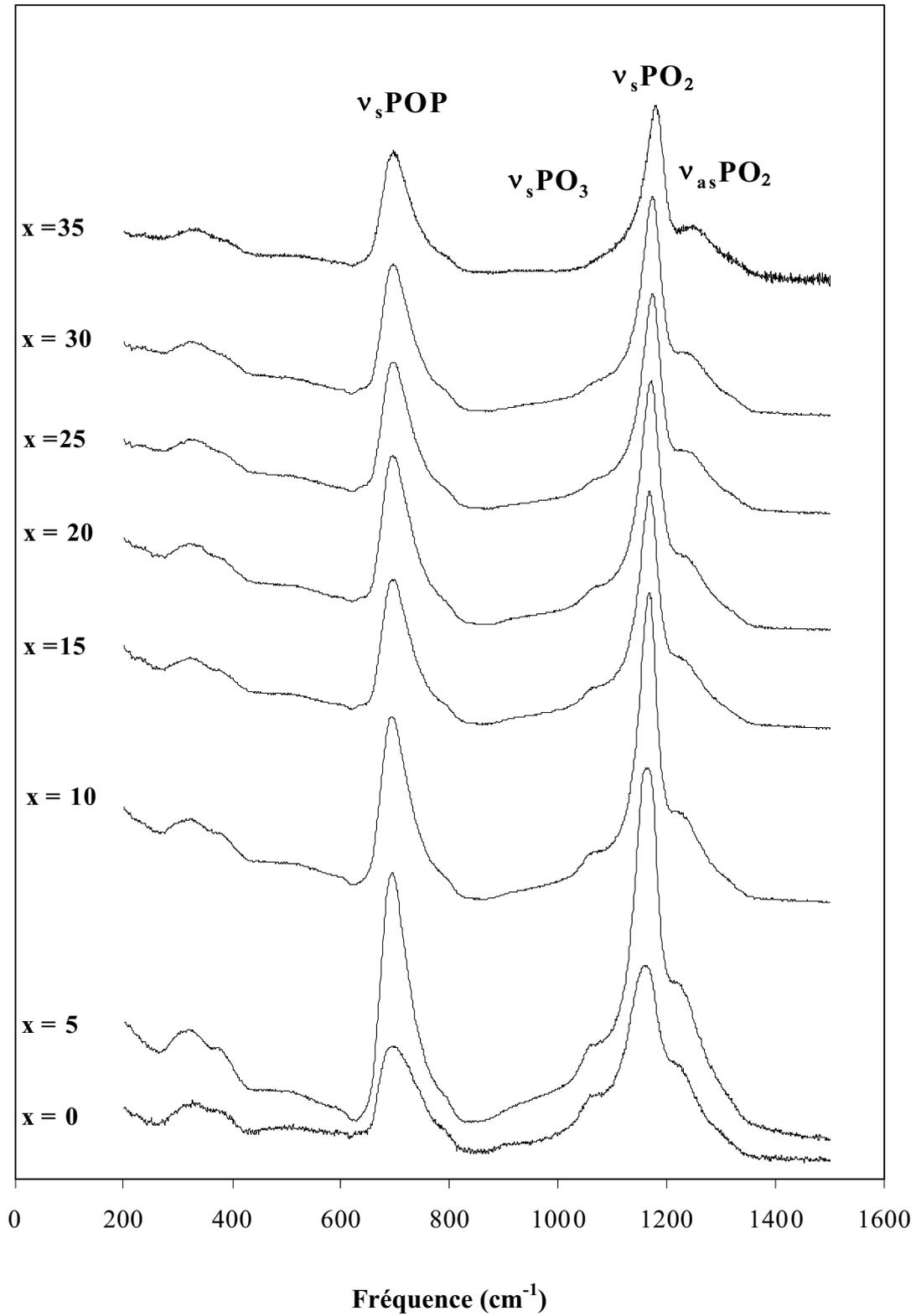


Figure IV. 11 : Spectres Raman des verres du système ZnPbCdP.

### V. 3 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU $^{31}P$

La composition des verres étudiés correspond à des métaphosphates ( $O/P = 3$ ), donc les spectres devrait faire apparaître une seule résonance de sites  $Q^2$ , à condition que les oxydes soient répartis de manière homogène dans le réseau vitreux et que tous les oxygènes soient intégrés au réseau phosphate. Les spectres RMN-MAS  $^{31}P$  des verres ZnPbCdP sont représentés sur la figure IV. 12. Ces spectres peuvent être dé-sommés en trois composantes dont le profil est invariant avec  $x$ . Un exemple est donnée pour le verre  $x = 20$  sur la figure IV. 13. La première, d'intensité faible se déplace de -10 à -7 ppm lorsque  $x$  croît. La deuxième composante, la plus intense, varie de -26 à -27 ppm avec la composition, et enfin on observe un épaulement à -41 ppm. Ces pics peuvent être assignés respectivement aux sites  $Q^1$ ,  $Q^2$  et  $Q^3$  en accord avec une dismutation des sites selon la réaction  $2Q^2 \leftrightarrow Q^1 + Q^3$ . Le tableau IV. 3 montre les différents déplacements chimiques de nos verres en comparaison avec ceux provenant de l'étude du système vitreux ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [15], PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [16] et CdO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [17].

sites	Déplacement chimique (ppm)			
	ZnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [15]	PbO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [16]	CdO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [17]	Ce travail
$Q^1$ (ppm)	-11 à -13	-8 à -11	-6,5 à -10,8	-7 à -10
$Q^2$ (pmm)	-25 à -30	-23 à -26	-27 à -30	-26 à -27
$Q^3$ (ppm)	-45 à -47	-36,4 à -37	-41 à -46	-41

Tableau IV. 3 : Comparaison des déplacements chimiques obtenus pour les verres étudiés et ceux d'autres systèmes vitreux.

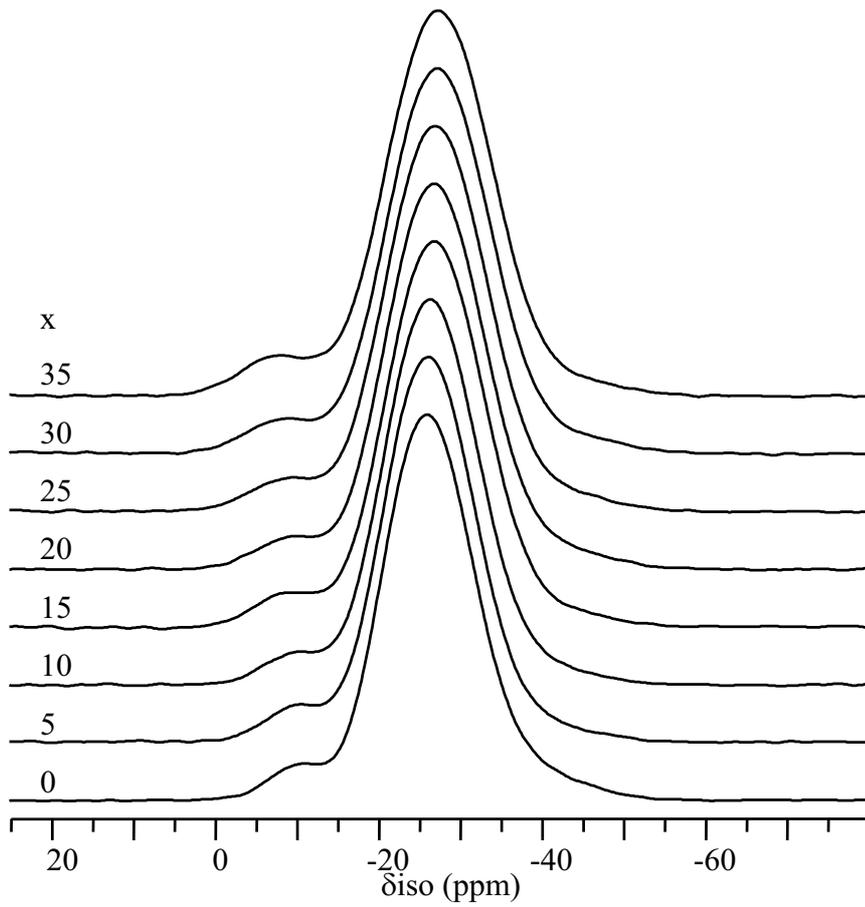


Figure IV. 12 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}P$  des verres ZnPbCdP

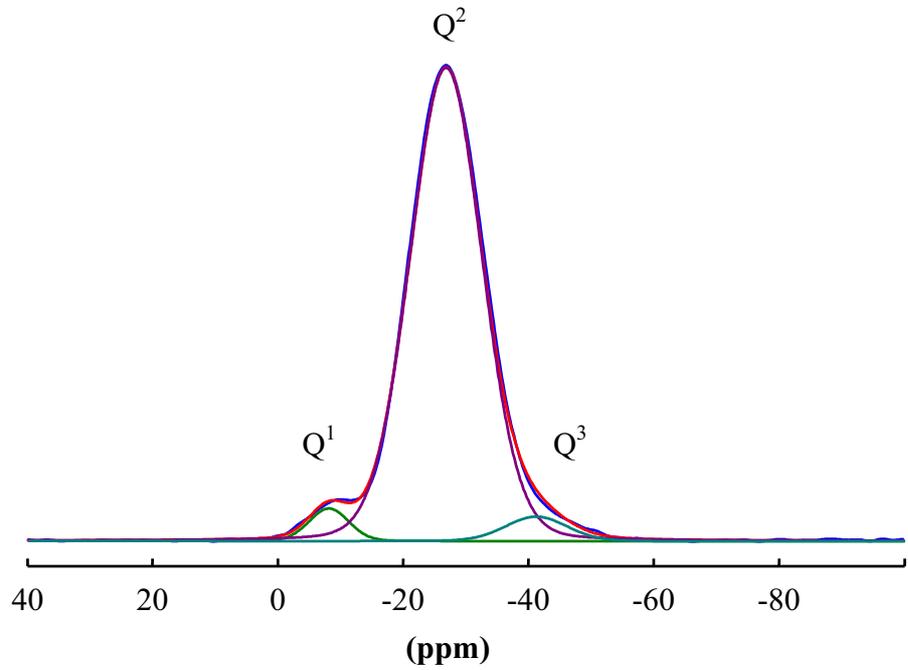


Figure IV. 13 : Dé-sommation des spectres RMN-MAS du  $^{31}P$  des verres  $x = 20$

Le déplacement chimique isotrope du <sup>31</sup>P ( $\delta_{iso}$ ) est lié à la deuxième sphère de coordination via les atomes d'oxygène (premiers voisins). La nature du cation lié à ces premiers voisins a un effet sensible sur le phosphore et son spectre de résonance. Lors de la substitution du plomb par le cadmium,  $\delta_{iso}$  des sites Q<sup>2</sup> se déplace légèrement vers des valeurs plus négatives et  $\delta_{iso}$  des sites Q<sup>1</sup> devient moins négatif. Un exemple d'évolution des déplacements chimiques est donné à la figure IV. 14. Cette substitution Pb/Cd induit un blindage des sites Q<sup>2</sup> et un déblindage des sites Q<sup>1</sup>. Le blindage des sites Q<sup>2</sup> dans les métaphosphates a été expliqué par Brow et al. [18] en se servant du potentiel ionique des cations selon la relation suivante :

$$\delta_{iso} \text{ (ppm)} = - 14,6 - 6,0(z/r)$$

Dans le cas de métaphosphate mixte cette relation devient :

$$\delta_{iso} \text{ (ppm)} = - 14,6 - 6,0[\sum a_i \cdot (z_i/r_i)]$$

avec 'a<sub>i</sub>' fraction molaire, 'z' charge et 'r' rayon du cation en coordinence octaédrique. Les valeurs calculées et expérimentales pour les deux verres de composition extrême sont données au tableau IV. 4.

	$\delta_{iso}$ (ppm) calculé	$\delta_{iso}$ (ppm) observé
x = 0	-26,2	-26
x = 35	-28,4	-27

Tableau IV. 4 : Valeurs calculées et observées des  $\delta_{iso}$  des sites Q<sup>2</sup>.

La comparaison de ces données montre un bon accord qualitatif signifiant que la substitution Pb/Cd est homogène autour des sites Q<sup>2</sup>.

Les largeurs à mi-hauteur des raies du <sup>31</sup>P sont aussi proportionnelles aux potentiels cationiques et augmentent avec z/r. Ainsi la largeur à mi-hauteur du verre x = 0 est-elle inférieure à celle du verre x = 35 puisque le z/r du cation Pb<sup>2+</sup> (1,69) est plus faible que celui du cation Cd<sup>2+</sup> (2, 11). Ceci est en bon accord avec la corrélation proposée par Brow et al [18] qui prévoit une évolution linéaire avec le potentiel cationique.

En conclusion, la présence simultanée des cations  $Pb^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  ( $x=0$ ) conduit à 3 sites pour le phosphore  $Q^1$ ,  $Q^2$  et  $Q^3$  et la substitution du plomb par le cadmium n'a aucune influence sur la distribution de ces sites.

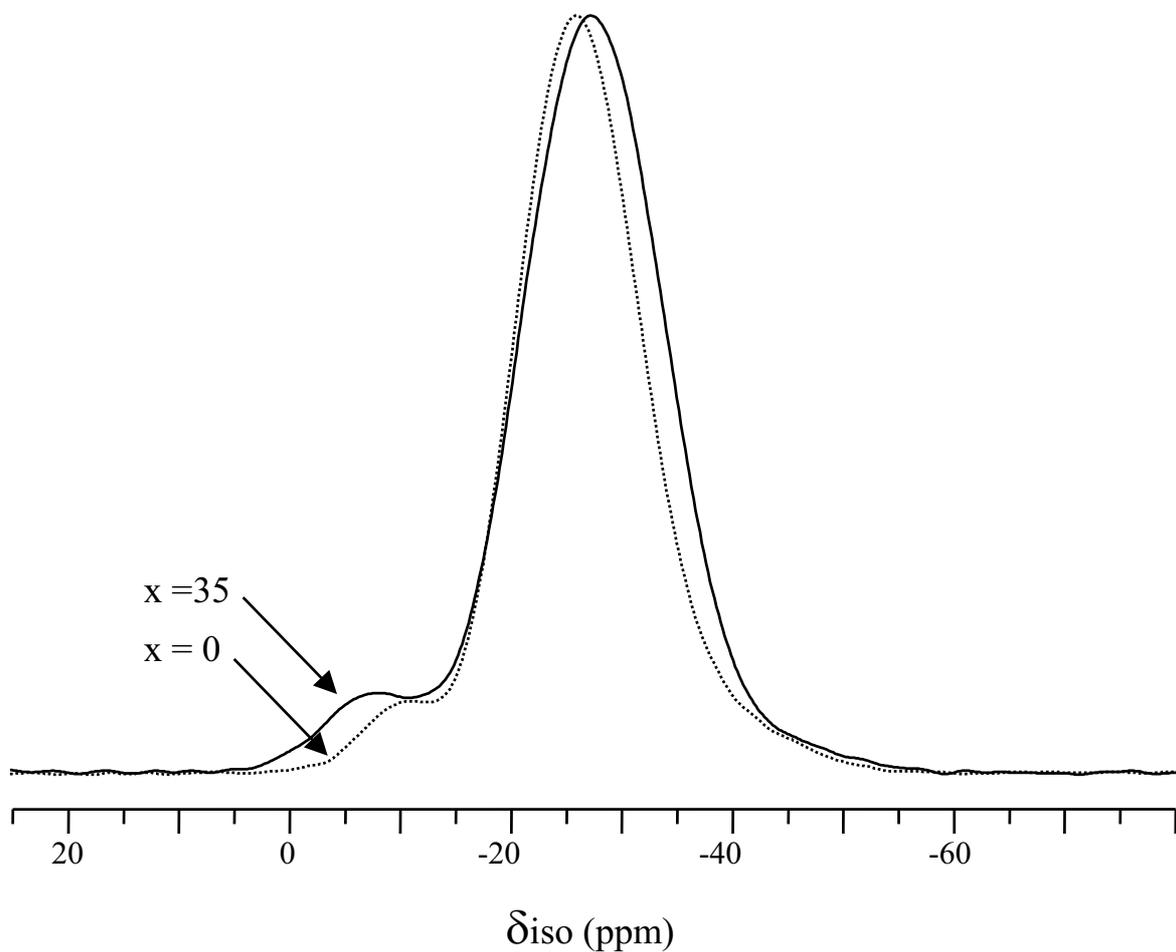


Figure IV. 14 : Comparaison des spectres RMN-MAS du  $^{31}P$  des verres  $x=0$  et  $x=35$  du système ZnPbCdP.

## V. 1 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X

Les mesures XPS pour les verres du système ZnPbCdP ont été réalisées dans les conditions décrites au chapitre 2. Les spectres XPS de l'oxygène O1s sont donnés sur la figure IV. 15. La structure large de ce pic a nécessité le recours à une dé-sommation en trois composantes Op, Onp et Onp'. Le tableau IV. 5 récapitule les énergies centrales des composantes de O1s et leurs proportions aussi que les énergies électroniques des niveaux de cœur de P2p, Pb4f<sub>7/2</sub>, Zn2p<sub>3/2</sub> et Cd3d<sub>5/2</sub>. Les variations de ces composantes ne sont pas significatives compte tenu de l'incertitude donnée pour chaque valeur soit  $\pm 3 \%$ . Les deux composantes extrêmes centrées vers 531 et 533 peuvent être attribuées respectivement aux atomes d'oxygène pontant (Op) et non pontant (Onp) comme pour les verres de fer. Pour la composante intermédiaire, l'attribution est ambiguë et plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

1) atomes d'oxygène non pontants liés d'une part à un atome phosphore et d'autres part à un cation différent de celui engagé avec Onp

2) atomes d'oxygène appartenant à des types d'unités phosphates différentes de celles d'un métaphosphate (Q<sup>2</sup>).

La première hypothèse envisage un type d'atome d'oxygène dont la charge environnante serait affaiblie par rapport aux autres Onp. Ceci implique la présence d'un cation beaucoup plus électronégatif que ceux associés aux Onp ou de faible coordinence. La deuxième hypothèse concerne la contribution d'un atome d'oxygène pontant relatif à une entité Q<sup>3</sup> en accord avec l'affaiblissement des liaisons pontantes suite à la présence de la liaison  $\pi$ . Il en résulte un renforcement de la charge autour de l'oxygène et par conséquent une diminution de son énergie de liaison. D'après les résultats obtenus en spectroscopie RMN du <sup>31</sup>P, les verres de ce système comportent des faibles quantités Q<sup>1</sup> et Q<sup>3</sup> ce qui est vraisemblablement dû à des réactions de dismutation des entités Q<sup>2</sup>. Il ne serait pas surprenant que la composante d'énergie intermédiaire puisse être attribuable à des liaisons (P)O—M plus covalentes avec une contribution des POP des entités Q<sup>3</sup>.

x	P2p	Pb4f <sub>7/2</sub>	Zn2p <sub>3/2</sub>	Cd3d <sub>5/2</sub>	O1s		
					Op	Onp'	Onp
0	135.1	139.2	1022.5	-	533 (32%)	532(14%)	531(54%)
5	135.1	139.2	1022.5	405	533,1 (31%)	532 (16%)	531,1(53%)
10	135.1	139.1	1022.5	405	533 (31,5%)	532(14.5%)	531,1(54%)
15	135.2	139	1022.5	405	533,1 (30%)	532,1(16%)	531(54%)
20	135.2	139.2	1022.5	405	533 (30%)	532,1(16%)	531(54%)
25	134.9	139.1	1022.5	405	533 (33%)	532,1(14%)	531(53%)
30	135.0	139.1	1022.5	405	533,1 (32%)	532,2(14%)	531,05(54%)
35	135	-	1022.5	405	533 (32%)	532,1(10%)	531,1(58%)

Tableau IV. 5 : Energies de liaisons des différents éléments et pourcentage de chaque composante de O1s.

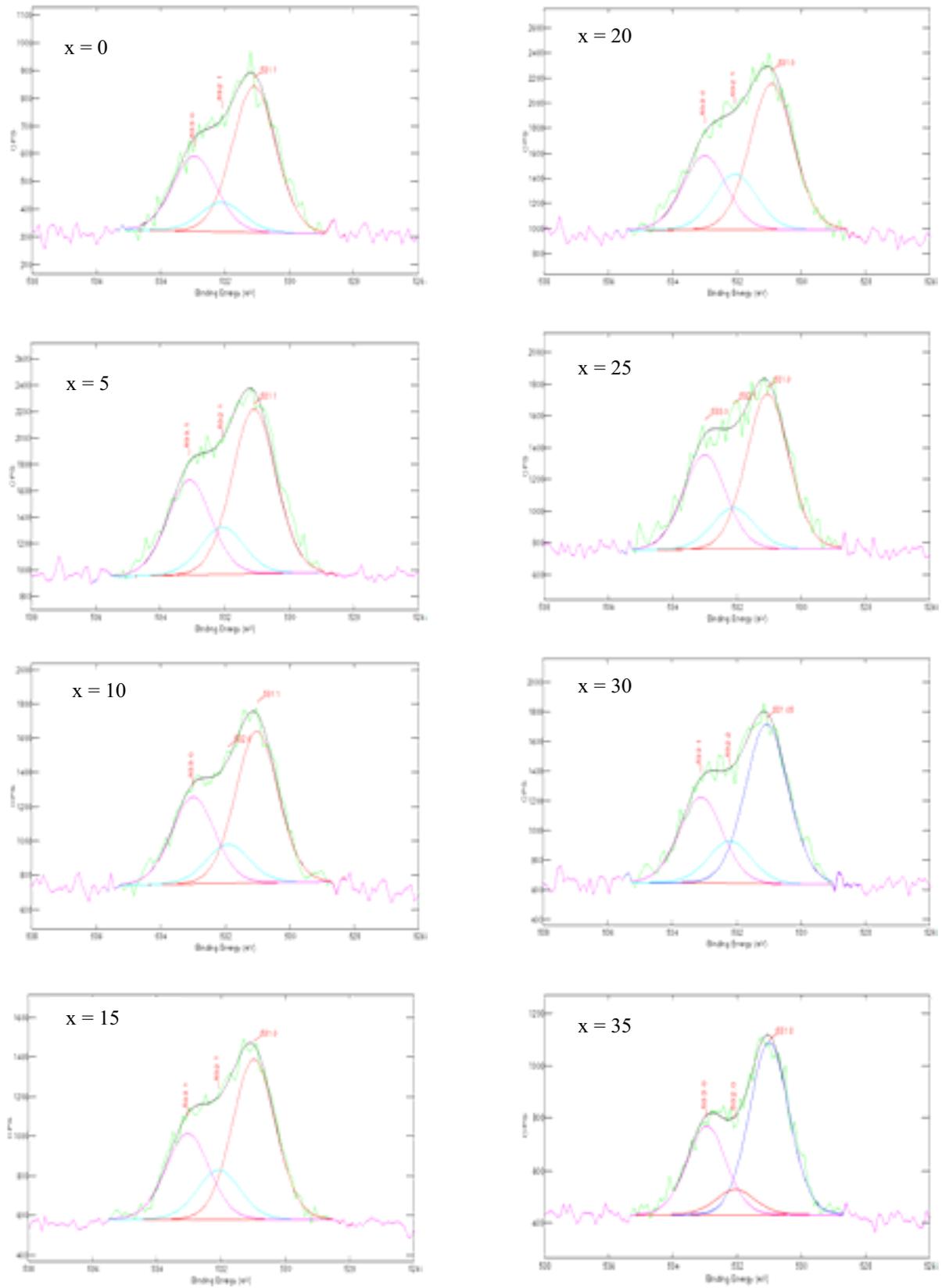


Figure IV. 15 : Spectres XPS  $O_{1s}$  des verres ZnPbCdP

#### V. 4 - MODELE STRUCTURAL PROPOSE

L'exploitation des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations nous permet d'avancer des hypothèses structurales sur les verres du système  $50 P_2O_5 - 15ZnO - (35-x) PbO - x CdO$  et le rôle joué par les différents cations divalents (Pb, Zn, Cd).

Les études antérieures [1, 19] ont montré que le métaphosphate de zinc et de plomb ( $x = 0$ ) ne présenterait pas une structure en chaînes conventionnelle. En effet, la substitution des cations  $Zn^{2+}$  par  $Pb^{2+}$  engendrerait un phénomène de dépolymérisation des chaînes  $(O_{2/2}PO_2)_n$  avec création de groupements terminaux  $(O_{1/2}PO_3)$  qui pourrait être compensé par une recondensation du réseau phosphate par la formation d'entités neutres  $O=PO_{3/2}$ . Cet effet est maximum autour de la composition  $x = 0$  et décroît de part et d'autre de cette composition pour être inexistant dans les verres phosphates de zinc et phosphate de plomb. La réaction de dismutation  $2Q^2 \rightarrow Q^1 + Q^3$  est donc liée à la présence simultanée des deux cations  $Pb^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . La substitution des cations  $Pb^{2+}$  par  $Cd^{2+}$  n'entraîne pas de modification sensible de la structure globale du réseau phosphate (figure IV 16) mais un renforcement global dû probablement à une meilleure réticulation des sites  $Q^1$  (accroissement de  $T_g$  et  $H_v$  et diminution de  $V_M$ ). N'ayant aucune précision sur la coordinence de ces cations, il est bien difficile d'en attribuer les causes. La plus forte électronégativité de Cd pourrait justifier l'établissement de liaisons plus fortes entre les sites  $Q^1$ . Cependant une diminution de coordinence des cations  $Pb^{2+}$  comme l'ont annoncé par exemple certains auteurs [19] pourrait aussi être responsable de ce renforcement de structure. Quoi qu'il en soit, les propriétés physiques de ces verres ne peuvent être optimisées qu'en présence de ces trois bien qu'il soit probable que les cations  $Pb^{2+}$  jouent un rôle primordial dans la structure vitreuse.

Les cations  $Pb^{2+}$  n'occuperaient pas le site des cations  $Zn^{2+}$  (schéma a), mais créeraient leurs propres sites entre deux  $Q^1$ . La substitution des cations  $Pb^{2+}$  par  $Cd^{2+}$  se ferait dans le même site avec renforcement des liaisons  $Cd^{2+}-O^-$  entre  $Q^1$ .

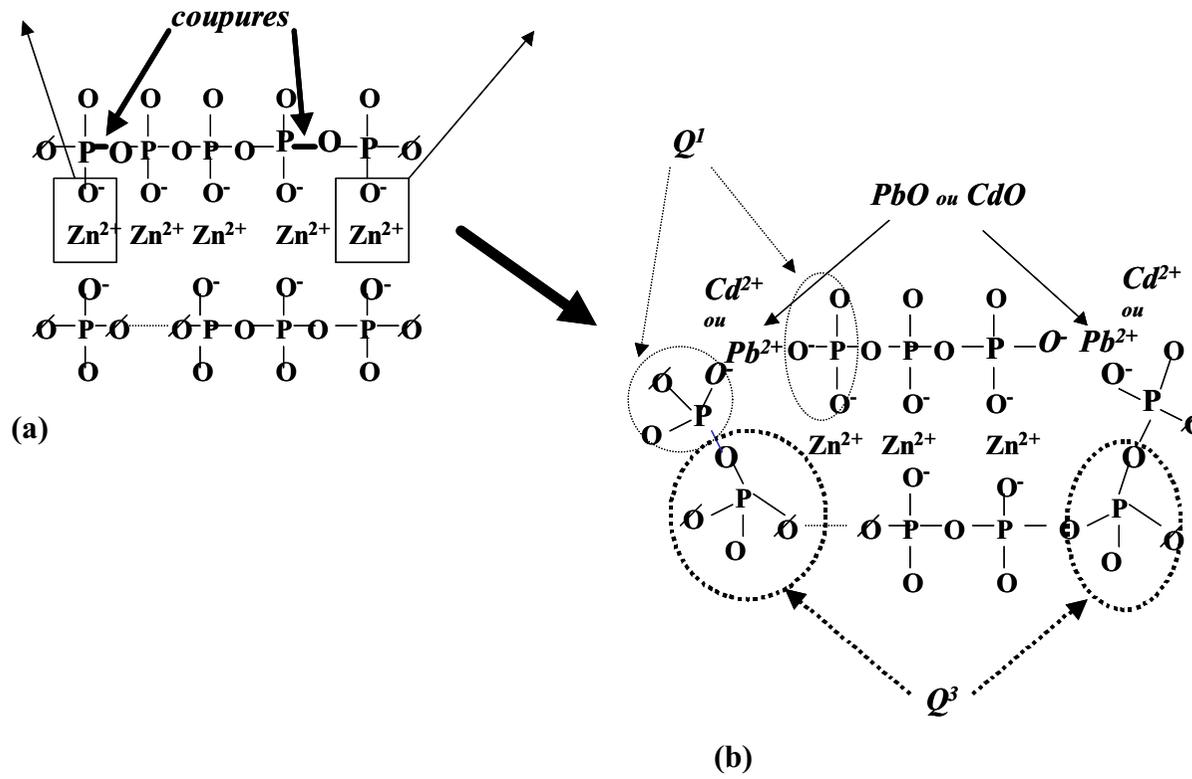


Figure IV. 16 : Modèle structural schématisé des verres ZnPbCdP,  
 a : métaphosphate de zinc, b :  $50\text{P}_2\text{O}_5-15\text{ZnO}-(35-x)\text{PbO}-x\text{CdO}$ .

## **VII CONCLUSION : CORRELATION STRUCTURE-CORROSION**

La présence de cation modificateur induit une décondensation du réseau phosphate conduisant la plupart du temps à des changements des propriétés des verres. Notamment, la présence de certains cations tels que Zn<sup>2+</sup> et/ou Pb<sup>2+</sup> produit des effets intéressants qui sont étroitement liés à la structure qu'adopte la matrice vitreuse.

Généralement, la dissolution des verres phosphates s'effectue suivant un mode congruent, selon un mécanisme d'hydratation qui permet de déliter des enchaînements entiers (cas des métaphosphates) progressivement dissouts dans la solution altérante.

Rappelons que si ce mode s'adapte bien à la dégradation du verre métaphosphate mixte de zinc et cadmium ( $x = 35$ ), il n'en est pas de même pour le verre contenant des cations supplémentaires : Pb<sup>2+</sup> ( $x = 20$ ). En effet, compte tenu de l'énergie d'activation, la corrosion peut être perçue comme un phénomène faisant intervenir à la fois l'hydrolyse et l'hydratation. De plus, la dissolution est non congruente, laissant sur le verre une couche de formulation proche de celle de diphosphate riche en plomb mais contenant aussi du zinc et du cadmium.

Il est difficile d'imaginer un délitement des chaînes comme dans un processus classique d'hydratation en vertu des fortes interconnexions établies entre les autres cations et les chaînes phosphates. L'attaque par hydrolyse doit être consécutive à la rupture de ponts POP. En présence de sites Q<sup>3</sup>, la localisation de l'électrons  $\pi$  sur une liaison PO fragilise les trois autres qui sont plus facilement hydrolysables que celles des chaînes phosphates [20]. La dissolution de ces entités Q<sup>3</sup> pourrait créer des brèches dans le réseau phosphate. La tendance à la dissolution des différents cations n'est pas en accord avec l'échelle soit de l'électronégativité (Cd > Pb > Zn) soit de la force ionique (Zn > Cd > Pb) pour une coordinence 6. L'explication la plus plausible semblerait être que les cations Pb<sup>2+</sup> adoptent une plus faible coordinence, 4 par exemple, afin que la nature des liaisons qu'ils forment avec les atomes d'oxygènes soit plus covalente que celles des autres cations. Cette hypothèse pourrait être renforcée par le fait que l'hydratation de Pb<sup>2+</sup> est plus difficile que celle de Zn<sup>2+</sup> [21].

**Références :**

- [1] H. Aouad, « Durabilité et caractérisation structurale des verres des systèmes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-PbO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO », Thèse d'état de la Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech, 2001
- [2] H. S. Liu, P. Y. Shih, T. S. Chin, « Low melting PbO – ZnO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », *Phys. Chem. Glasses*, 37 (6) (1996) 227
- [3] N. H. Ray, « The structure and properties of inorganic polymeric phosphates », *British Polymer Journal*, (1979)163
- [4] J. J. Hudgens, S. M. Martin, « Glass transition and infrared spectra of low-alkali, anhydrous lithium phosphate glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [7] (1993) 1691.
- [5] R. W. Douglas, *Glass Technol.* 42, (1958) 145
- [6] L. Pascual and A. Duran, « Nitridation of glasses in the system R<sub>2</sub>O–MO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », *Mat. Res. Bull.*, 31(1) (1996) 77
- [7] B. S. Bae, M. C. Weinberg, « Chemical durability of copper phosphate glasses », *Glass Tech*, 35 (2) ( 1994) 83
- [8] J. C. Touray, « La dissolution des minéraux, aspects cinétiques », Ed. Masson, Paris (1980)
- [9] F. Delahaye-Carrière, « Influence de la solution altérante sur la dissolution des verres du système (50-x)Na<sub>2</sub>O-xCaO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne-Lille, (1997)
- [10] C. Guy « Mécanisme de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales déduit du comportement des verres basaltiques et de calcites déformées », Thèse de l'Université de Toulouse, (1989)
- [11] L. Wen, C. Jijian, « New phosphate glass for precision molding », *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80, 3, (2001) 62.
- [12] B. C. Buncker, G. W. Arnold, J. A. Wilder « Phosphate glass dissolution of in aqueous solutions », *J. Non Cryst. Solids.* 64 (1984) 291
- [13] M. Rajaram, D. E. Day, « Cation effects in NaPO<sub>3</sub> glasses doped with metal nitrides and oxides », *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [5] (1986) 400.
- [14] W. Lutze and P. Schubert, « Chemical corrosion of lead-ironphosphate glass », *Mat. Res. Symp. Proc.*, 112 (1988) 641

- [15] G. Le Saout, F. Fayon, C. Bessada, P. Simon, A. Blin, Y. Vaills «A multispectroscopic study of PbO<sub>x</sub>ZnO<sub>0.6-x</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>0.4</sub> glasses » J. Non Cryst. Solids 293-295 (2001) 657
- [16] F. Fayon, C. Bessada, A. Douy, D. Massiot, « Chemical bonding of lead in glasses through isotropic VS anisotropic correlation », I. Magn. Resonance. 137(1999)116
- [17] R. Hussin, D. Holland, R. Dupree, « A MAS NMR structural study of cadmium phosphate glasses», J. Non Cryst. Solids 298 (2002) 32
- [18] R. K. Brow, C.C. Phifer, G. L. Turner, R. J. Kirkpatrick, « Cation effects on 31P MAS NMR chemical shifts of metaphosphate », J. Am. Ceram. Soc, 74[6] (1991) 1287
- [19] H. S. Liu, T. S. Chin, « Low melting PbO – ZnO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Part2. A structural study by raman spectroscopy and MAS-NMR», Phys. Chem. Glasses, 38 (3) (1997) 123
- [20] P. E. Gray, Klein. L. C « The chemical durability of sodium ultraphosphate glasses », Glass Technol. 24(4) (1983) 202
- [21] J. Mesplède, I. L. Queyrel, « Précis de Chimie », éd. Breal, Paris 1996



***CHAPITRE V: EFFET DE L'AJOUT DE  $Al_2O_3$  SUR LES  
PROPRIETES DU VERRE  $50P_2O_5-15ZnO-15PbO-20CdO$***



## I - INTRODUCTION

Après avoir étudié les verres du système 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-(35-x)PbO-xCdO il s'est avéré que le verre x = 20 correspond à un compromis entre une température de transition vitreuse relativement basse et un taux d'incorporation du cadmium et du plomb convenable. En revanche, la durabilité chimique n'apparaît pas suffisamment élevée pour atteindre le but fixé : stockage à long terme des éléments toxiques lourds.

Dans ce chapitre nous étudierons l'influence de l'addition de l'oxyde d'aluminium, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans le verre métaphosphate 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-15PbO-20CdO. Le cation Al<sup>3+</sup> de petite taille a tendance à réticuler fortement les enchaînements phosphates et aussi améliorer la résistance à la corrosion des verres. Comme pour les verres de phosphate de fer nous cherchons à comprendre le rôle joué par ce cation sur les propriétés physiques, la durabilité chimique et la structure des verres de composition (100- y) (50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-(35-x)PbO - x CdO) – y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## II – ANALYSE DES VERRES PAR MICROSONDE X

Les résultats d'analyse par microsonde électronique X des verres du système (100- y) (50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15ZnO-(35-x)PbO - x CdO) – y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec y < 10 (limite du domaine vitreux ) sont répertoriés dans le tableau V. 1. Ces verres sont désignés dans la suite de ce chapitre par ZnPbCdPAI. Un faible écart existe entre composition expérimentale et nominale.

Compositions nominales (%mol)					compositions expérimentales (%mol)				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CdO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CdO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
49	14,7	19,6	14,7	2	50,1	14,9	20,4	12,8	1,8
48	14,4	19,2	14,4	4	48,6	14,8	20,4	12,5	3,7
47	14,1	18,8	14,1	6	47,8	14,6	20,3	11,9	5,4
46	13,8	18,4	13,8	8	47,7	13,9	19,4	11,8	7,2

Tableau V. 1 : Résultats de l'analyse des verres ZnPbCdPAI par microsonde X.

### III - CARACTERISATIONS PHYSIQUES

#### III. 1 - PROPRIETES THERMIQUES

##### *1 – Analyse thermique différentielle*

L'effet de l'ajout de  $Al_2O_3$  sur la température de transition vitreuse et la température de cristallisation est montré sur la figure V. 1. Une augmentation relativement forte de  $T_g$  est observée avec  $y$ . Elle s'atténue à partir de  $y = 6$ . Cette évolution est similaire à celle observée par Brow et al. dans les verres de phosphate de sodium [1]. Cette augmentation reflète un renforcement du réseau phosphate. L'addition de  $Al_2O_3$  conduit aussi à une augmentation de  $T_c$  jusqu'à  $y = 4$ , puis elle est indétectable pour  $y = 6$  et se dédouble pour  $y = 8$ , signe probable de la formation de deux phases cristallisées. L'absence de  $T_c$  est la signature d'une augmentation de désordre au sein du réseau vitreux.

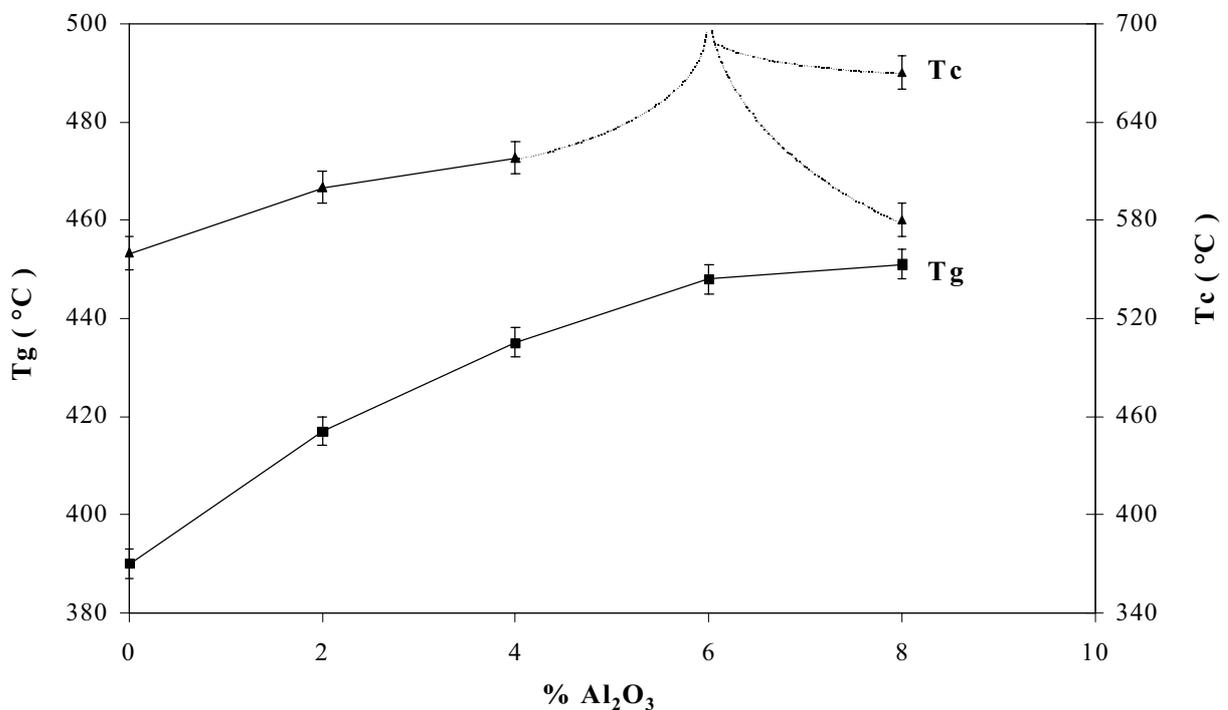


Figure V. 1 : Variation de la température de transition vitreuse et de la température de cristallisation en fonction du taux de  $Al_2O_3$  pour les verres ZnPbCdPA1.

## 2 – Coefficient de dilatation thermique

La figure V. 2 donne un aperçu de la variation du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) en fonction de  $y$ .  $\alpha$  diminue avec la teneur en  $Al_2O_3$  jusqu'à  $y = 6$  puis augmente. Une évolution similaire est observée par Brow et al. [1]. Cette grandeur très sensible à la modification du réseau vitreux semble reflète un renforcement du réseau vitreux en accord avec l'évolution de  $T_g$ .

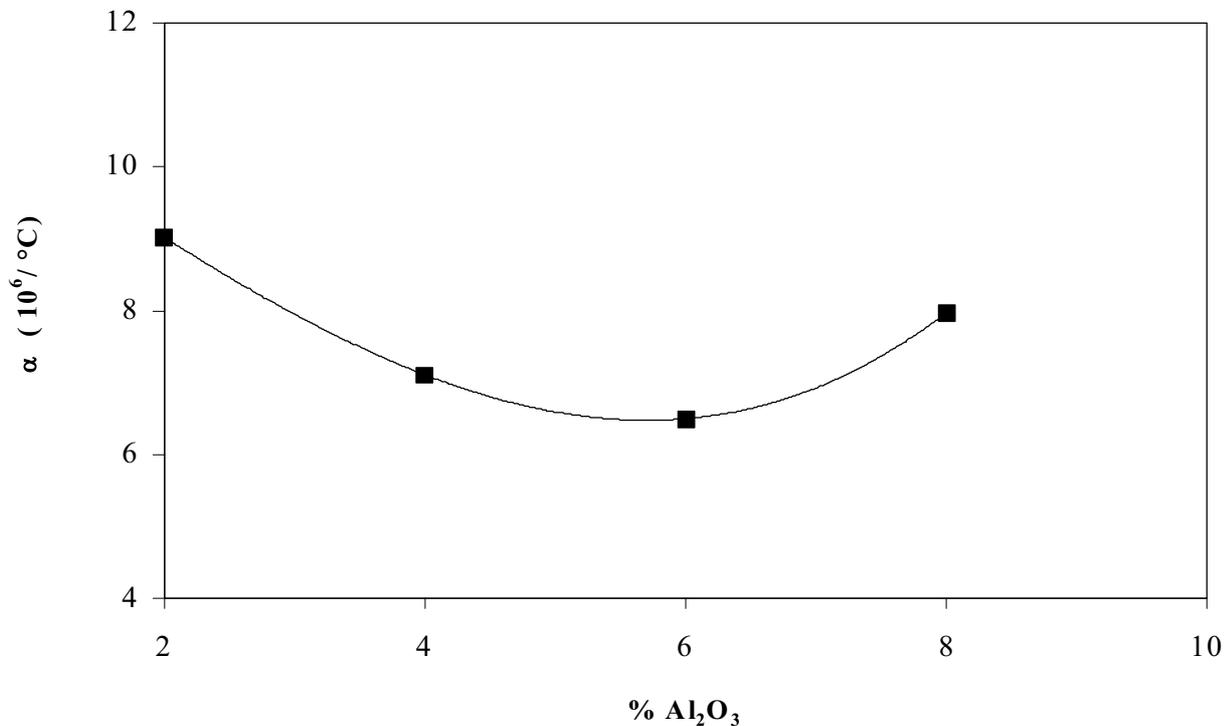


Figure V. 2 : Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la teneur de  $Al_2O_3$  pour les verres ZnPbCdPAI.

### III. 2 – MASSE VOLUMIQUE ET VOLUME MOLAIRE

La masse volumique et le volume molaire des verres ZnPbCdPAI, comme le montre la figure V. 3, évoluent de façon non linéaire en fonction de  $y$ . La masse volumique diminue puis augmente au voisinage de  $y = 4$ . La variation du volume molaire est inverse, traduisant une décondensation pour  $y < 4$ , puis un renforcement du réseau vitreux quand  $y$  croît.

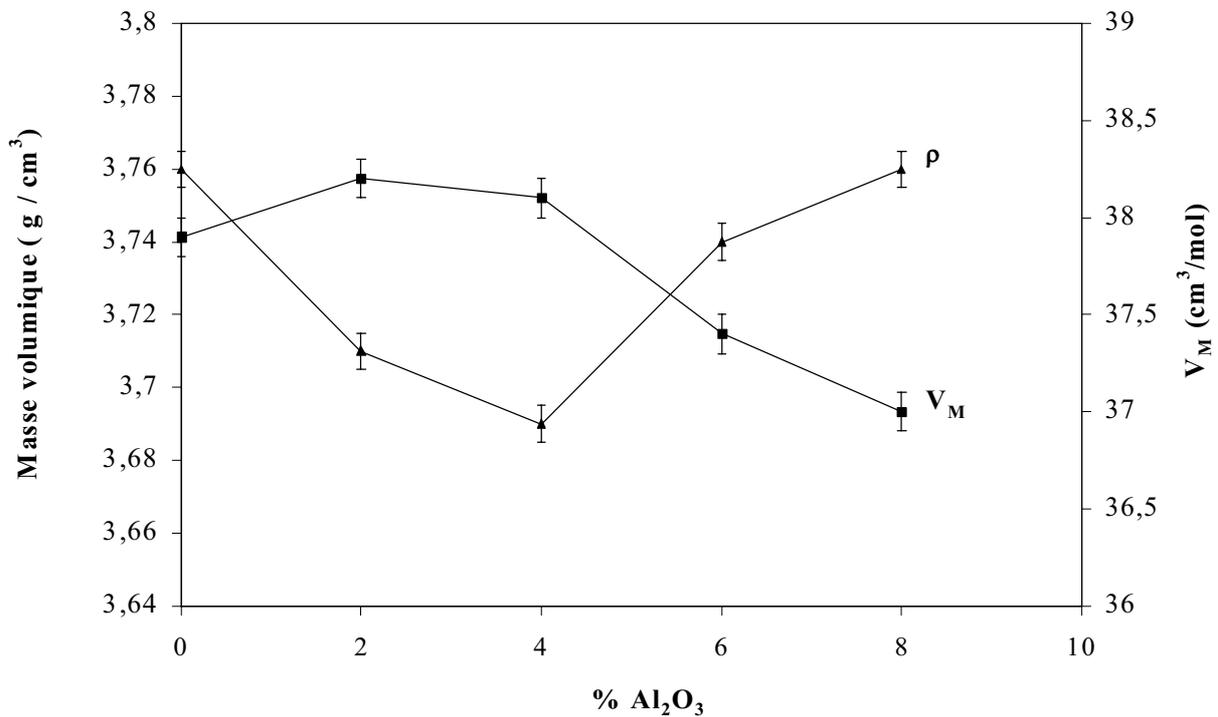


Figure V. 3 : Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  pour les verres ZnPbCdPAI.

### III. 3 - MICRODURETE VICKERS

La figure V. 4 donne la variation de la microdureté Vickers (Hv) en fonction de y. L'augmentation de Hv avec y est la conséquence directe d'un accroissement de la rigidité du réseau vitreux. Son évolution confirme celle de Tg.

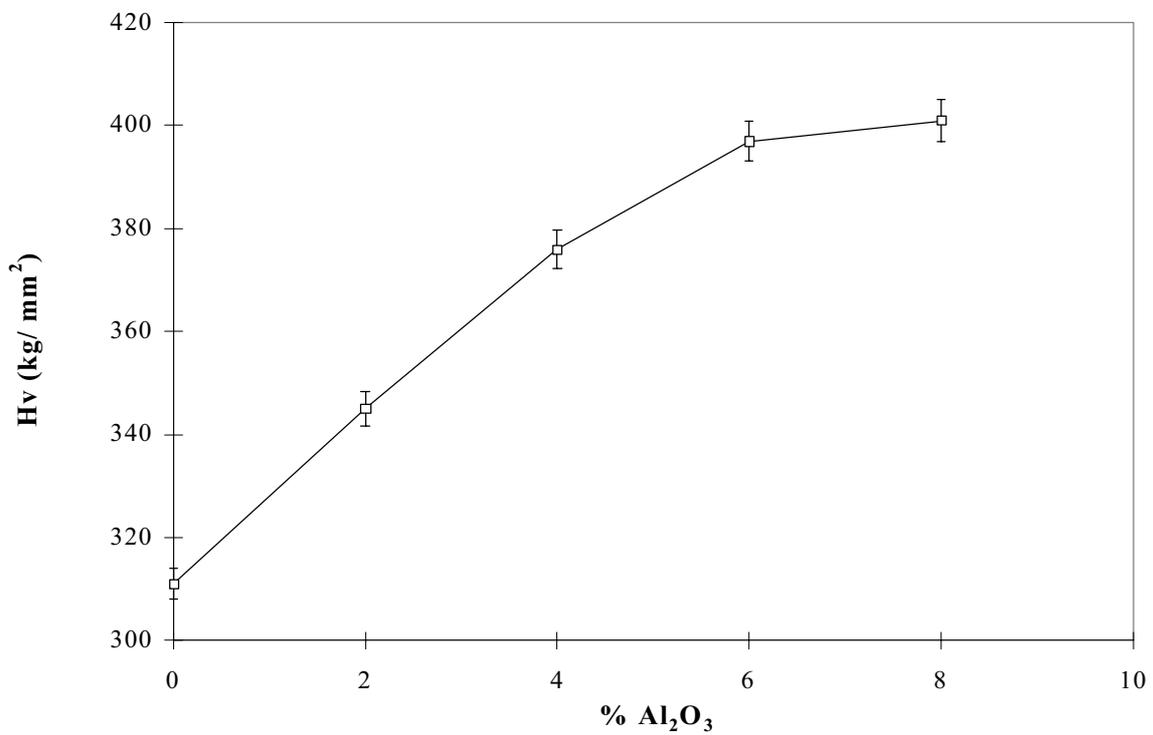


Figure V. 4 : Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la teneur de  $Al_2O_3$  pour les verres ZnPbCdPA1

## IV - ETUDE DE LA DURABILITE CHIMIQUE

### IV. 1 - DETERMINATION DE LA VITESSE DE DISSOLUTION INITIALE

La vitesse de dissolution initiale des verres ZnPbCdPAI a été déterminée à 50 et 90 °C pour des temps d'immersion respectifs de 144 et 24 heures. L'absence de corrosion à 22 °C n'a pas permis d'étudier ces verres, même après des temps d'immersion très longs.

Pour les deux températures, l'évolution reste à peu près constante jusqu'à  $y = 4$  puis diminue pour des teneurs supérieures en  $Al_2O_3$  (figure V. 5). La durabilité du verre le plus riche en  $Al_2O_3$  est améliorée par un facteur proche de 100.

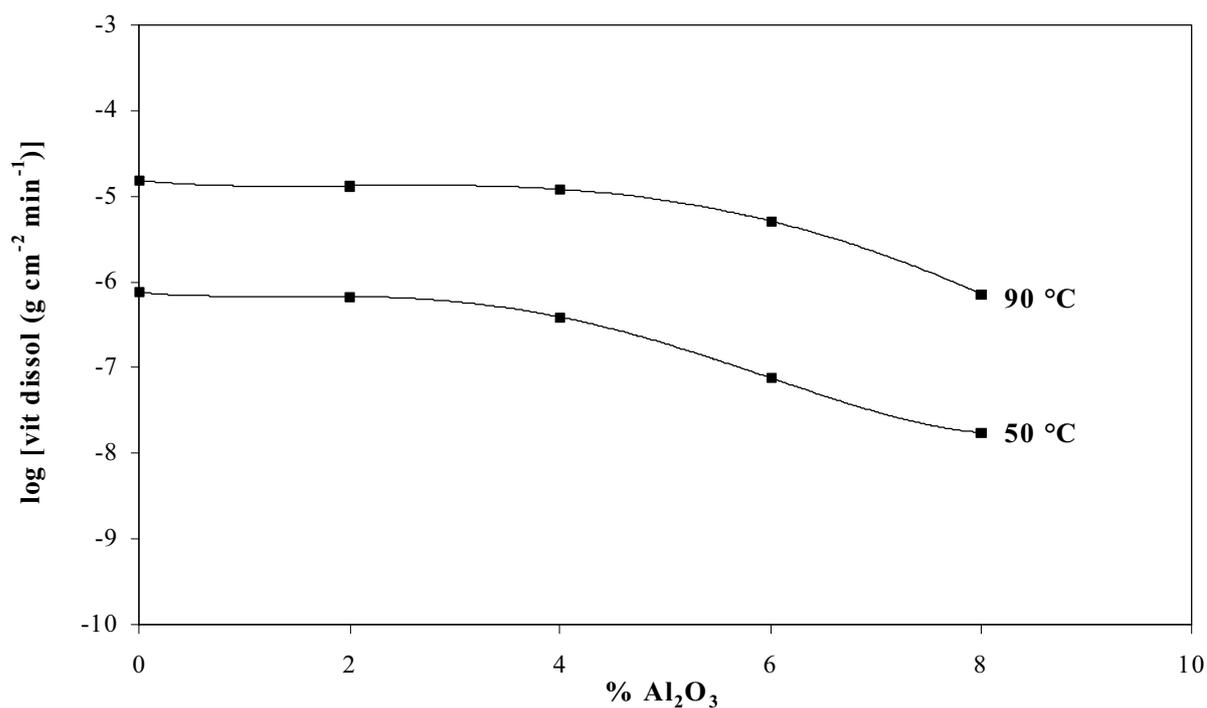


Figure V. 5 : Evolution logarithmique de la vitesse de dissolution initiale en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  pour les verres ZnPbCdPAI.

## IV. 2 - ETUDE CINETIQUE

Les verres les plus durables, à savoir :  $y = 6$  et  $8$ , ont été systématiquement étudiés à  $50$  et  $90$  °C. La figure V. 6 répertorie, d'une part les évolutions des pertes de masse des verres  $y = 6$  et  $8$ , des quantités de cations recueillies dans les lixiviats, traduits sous la forme d'oxydes, normalisées par rapport à la surface du verre et d'autre part, l'évolution du pH, le tout en fonction du temps d'immersion pour  $T = 50$  °C. Une variation linéaire des masses en fonction du temps est observée. Aucun cation  $Pb^{2+}$  et  $Al^{3+}$  n'a pu être détecté dans le lixiviat. La variation du pH reste quasi constante.

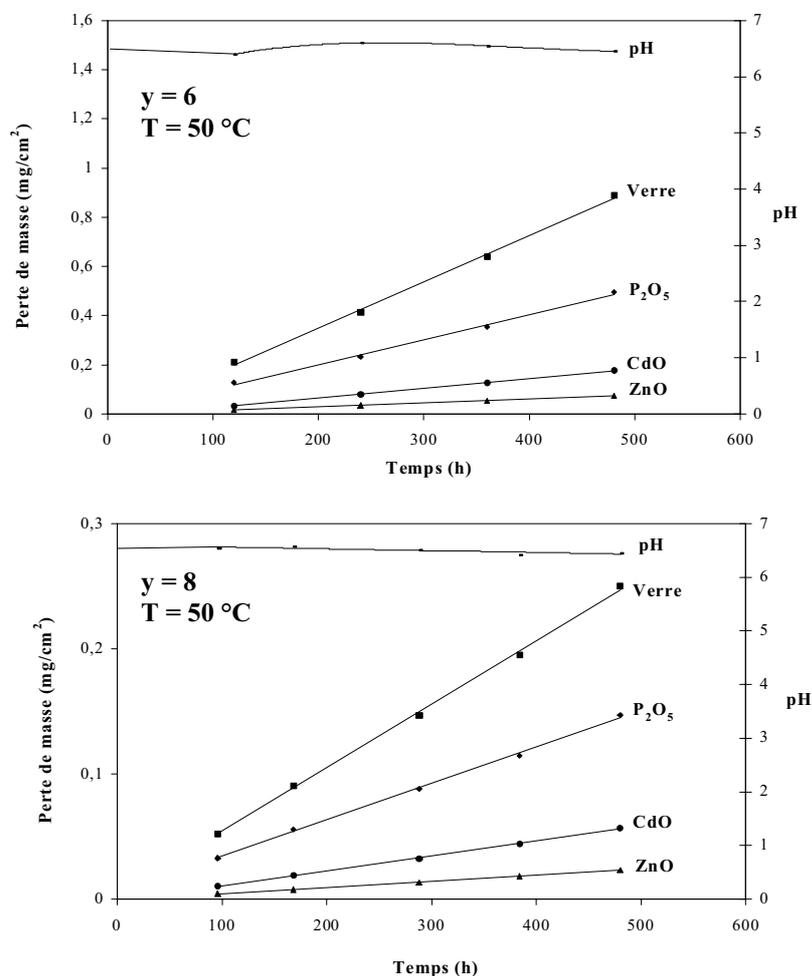


Figure V. 6 : Evolution de la perte de masse des verres  $y = 6$  et  $8$ , de la masse des cations (sous leurs formes d'oxydes) retrouvée dans les lixiviats, normalisée par rapport à la surface de l'échantillon et du pH en fonction du temps d'immersion.

Les résultats de la lixiviation à  $T = 90^\circ C$  sont représentés sur la figure V. 7. Contrairement à ce qui se produit à  $50^\circ C$ , la totalité des cations sont présents dans le lixiviât et les profils de corrosion ne sont plus linéaires pour ces deux verres. Suivant le temps, trois domaines pour lesquels les variations sont quasi linéaires peuvent être distingués.

Pour  $y = 6$ , le premier domaine peut être fixé à 48 heures avec une dissolution modérée. Le second domaine compris entre 48 et 300 heures environ correspond à une exaltation de la dissolution. Au-delà de 300 h, la corrosion marque un ralentissement et constitue le troisième domaine. Notons que cette évolution est similaire à celle du verre phosphate de fer (6%  $Fe_2O_3$ ).

Pour le verre  $y = 8$ , l'étude a dû s'arrêter au bout de 1200 h à cause de la fragilité de l'échantillon. L'allure des courbes est proche de celle obtenue pour le verre  $y = 6$  en considérant qu'ils ont été translatés dans le temps. Le premier et le deuxième domaines respectivement pour  $t < 600$  h et  $600 < t < 1000$  h) deviennent plus longs. Le troisième commençant à partir de  $t = 1000$  h semblerait montrer un léger infléchissement de la courbe. L'augmentation de la durée des deux premiers domaines peut être interprétée par une meilleure durabilité de ce verre. Cette interprétation est confirmée par les plus faibles quantités de cations  $Al^{3+}$  recueillies dans le lixiviât pour ce verre (nulles pour  $t < 200$  h) que dans celui du verre  $y = 6$ .

Cette subdivision des courbes est corrélée à l'évolution du pH. En effet, le premier domaine peut être attribué à un régime dit 'transitoire' correspondant à la diminution du pH (rapide pour le verre  $y = 6$  et beaucoup plus lente pour le verre  $y = 8$ ). Après stabilisation du pH qui atteint une valeur proche de 3, les courbes cinétiques sont marquées par une exaltation de la corrosion qui correspond au deuxième domaine.

Le ralentissement de la corrosion se rapporte au dernier domaine et peut être interprété comme une saturation de la solution altérante.

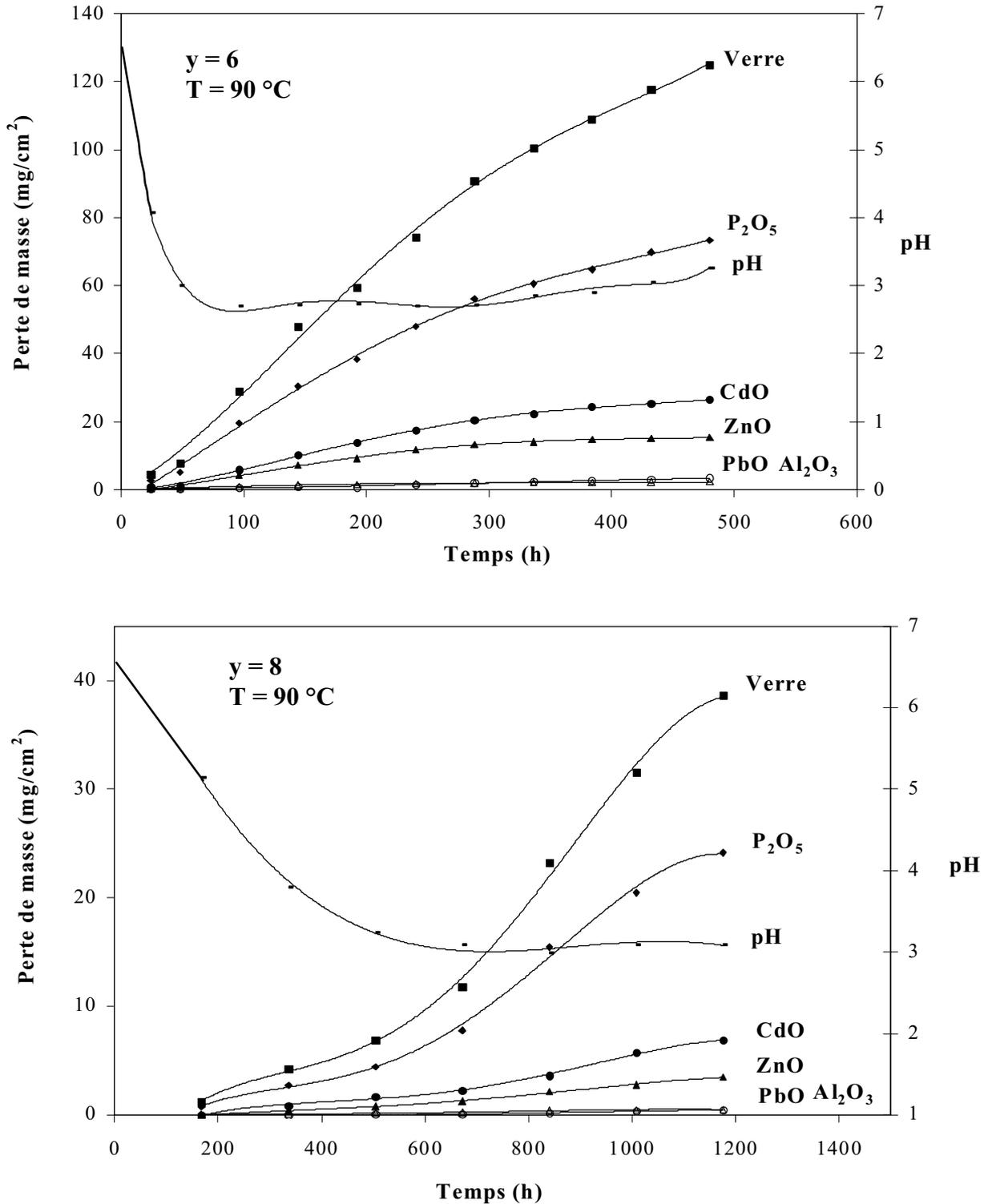


Figure V. 7 : Evolution de la perte de masse des verres  $y = 6$  et  $8$ , de la masse des cations (sous leurs formes d'oxydes) retrouvée dans les lixiviâts normalisée par rapport à la surface de l'échantillon et du pH en fonction du temps d'immersion.

Afin de vérifier l'interprétation proposée pour les courbes cinétiques, la lixiviation du verre  $y = 8$  à  $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$  dans la solution altérante artificiellement portée à  $\text{pH} = 3$  constant, a été entreprise. La variation linéaire des nouvelles courbes obtenues sur la figure V. 8 ont des pentes proches de celles correspondant au deuxième domaine ( $600 < t < 1000$ ) de l'étude précédente. Cette évolution confirme que le premier domaine doit être considéré comme un régime transitoire.

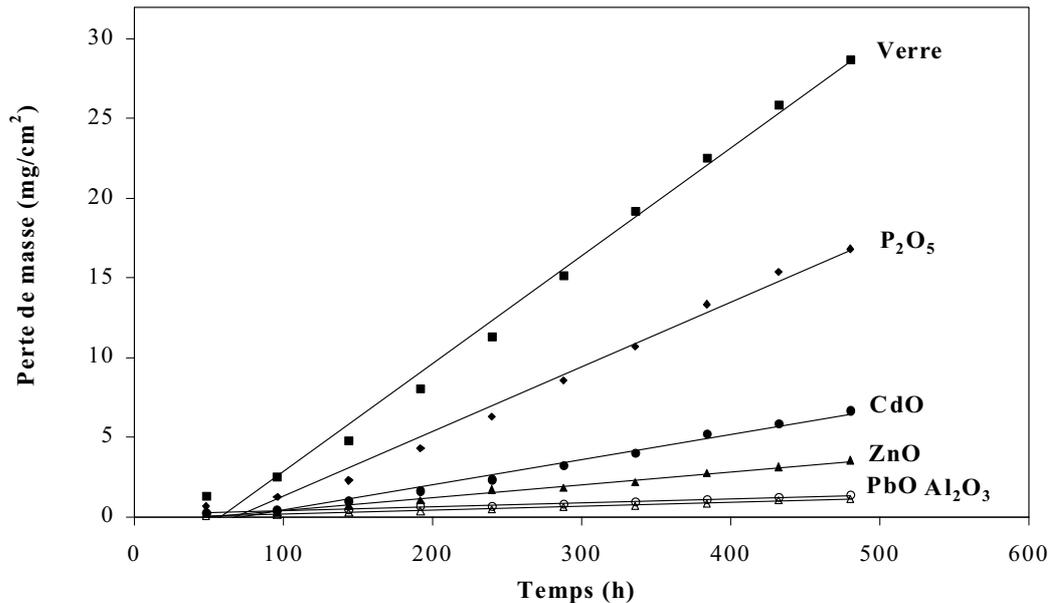


Figure V. 8 : Evolution de la perte de masse du verre, des masses des cations (sous leurs formes d'oxydes) retrouvées dans les lixiviats, normalisées par rapport à la surface de l'échantillon en fonction du temps pour le verre  $y = 8$  à  $90\text{ }^\circ\text{C}$  et à  $\text{pH} = 3$ .

### III. 3 - ANALYSE DES LIXIVIATS PAR RMN <sup>31</sup>P

L'étude par RMN du <sup>31</sup>P a permis d'identifier la nature des groupements phosphatés relargués dans la solution altérante. L'analyse des solutions de corrosion du verre  $y = 8$  correspondant aux prélèvements au bout de 504 et 1008 heures montre la présence d'un signal unique à 0,6 ppm. Ce signal est la signature d'un site  $Q^0$ , correspondant à des monophosphates. Ces espèces résultent de la dissolution des groupements phosphates après relargage dans la solution. Delahaye et al, lors de l'étude de lixiviation du métaphosphate de sodium et de calcium, ont trouvé un pic à -20 ppm pour un temps de corrosion court. Ils en ont conclu que les chaînes délitées se retrouvent intactes dans la solution altérante. En

revanche un deuxième pic au bout d'une durée de corrosion plus longue, apparaît à 0 ppm pouvant être attribué à des monophosphates résultant de la dissolution des chaînes dans la solution altérante [2].

### III. 4 - DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

Les énergies d'activation pour les verres  $y = 6$  et  $y = 8$  ont été déterminées à partir du tracé des vitesses de dissolution déterminées dans le régime transitoire en échelle logarithmique népérien en fonction de  $1/T$  (figure V. 9). Ce choix nous a été imposé, car, dans le cas de ces deux verres, seules ces vitesses initiales de corrosion sont accessibles pour les deux températures de dissolution. Un test supplémentaire à  $70\text{ }^\circ\text{C}$  a permis d'obtenir une valeur intermédiaire de vitesse de dissolution initiale afin de parfaire la détermination de l'énergie d'activation pour ces deux compositions vitreuses. Les valeurs déduites sont de l'ordre de  $103 \pm 5\text{ kJ/mol}$  et  $91 \pm 5\text{ kJ/mol}$  respectivement pour  $y = 6$  et  $y = 8$ . Ces valeurs supérieures à celles des verres ZnPbCdP (métaphosphate), reflètent un mode de corrosion régi par des réactions d'hydrolyse [3, 4].

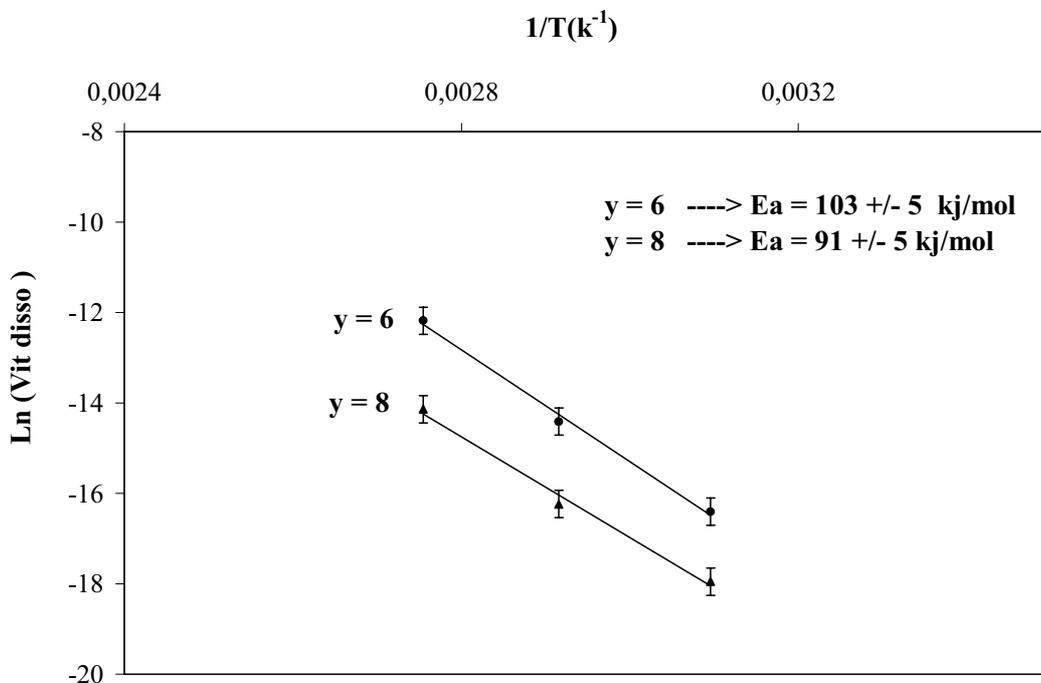


Figure V. 9 : Evolution du logarithme népérien de la vitesse de dissolution en fonction de  $1/T$  pour les verres ZnPbCdPAI ( $y = 6$  et  $8$ )

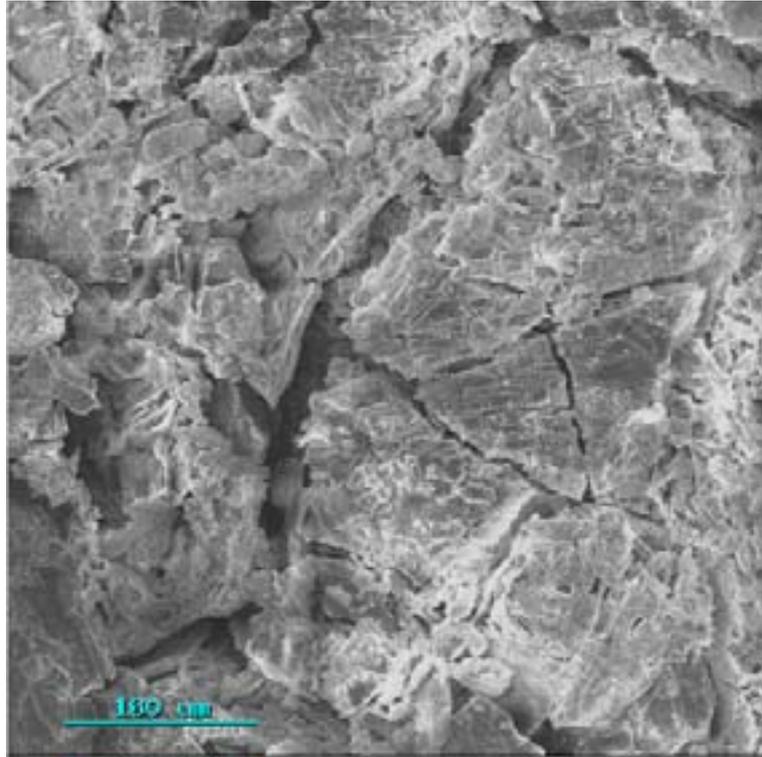
### III. 5 ANALYSE DES SURFACES CORRODEES

Les images obtenues par MEB de l'état de surface des verres corrodés à 90 °C pour y = 6 et 8 sont présentées sur la figure V. 10. La surface du verre y = 6 est fortement craquelée. En revanche, celle du verre y = 8, corrodée par l'eau déminéralisée ou à pH = 3, présente de larges facettes lisses délimitées par des craquelures profondes.

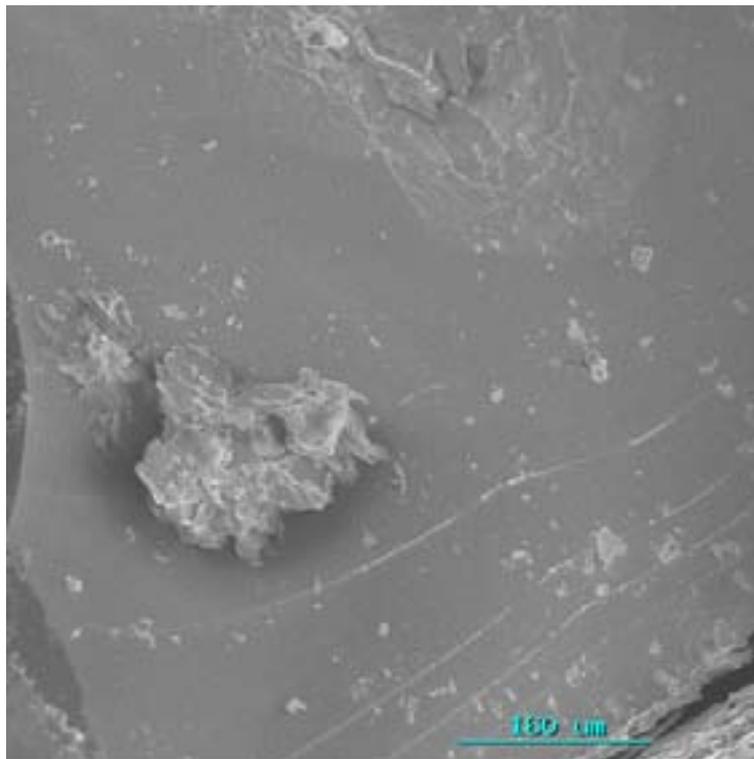
Les résultats de l'analyse quantitative des surfaces des deux verres sont répertoriés dans le tableau V. 2. La composition de la surface comparée à celle du verre y = 6 apparaît plus riche en plomb et en aluminium. Le rapport O/P pour la surface après corrosion est 3,54 et correspond globalement à une formulation d'un diphosphate. Par contre pour y = 8 aucune différence de composition n'apparaît reflétant ainsi la faible altération de surface due à la forte résistance à la corrosion de ce verre.

Composition des verres (%mol.)						Composition de la surface (%mol)						
y	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CdO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CdO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O/Pini	O/Pac
6	47,8	14,6	20,3	11,9	5,4	41	27	9	10	13	3,19	3,54
8	47,7	13,9	19,4	11,8	7,2	45	15	18	14	8	3,26	3,27
8(*)	47,7	13,9	19,4	11,8	7,2	44	14,5	21	15	5,5	3,26	3,26

Tableau IV. 2 : Comparaison de la composition déduite de l'analyse par MEB des verres y = 6 et 8 et de leurs surfaces corrodés à 90 °C dans l'eau déminéralisée et à pH = 3 (\*). O/Pini : valeur du rapport O/P pour le verre et O/Pac : O/P pour la surface corrodée



y = 6, après 480 h  
de corrosion



y = 8, après 1200 h  
de corrosion

Figure V. 10-a : Images MEB de la surface des verres y = 6 et y = 8 corrodée à 90 °C

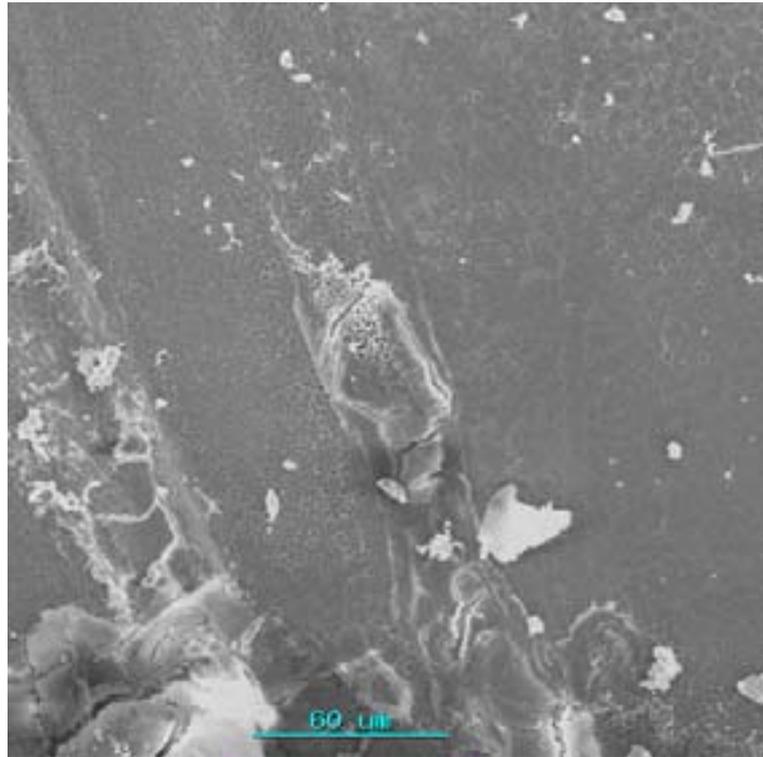


Figure IV. 10-b : Images MEB de la surface du verre  $y = 8$  corrodée pendant 480 h à 90 °C dans une solution à pH = 3

## **IV - CARACTERISATIONS STRUCTURALES**

### **IV.1 - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN**

Les spectres de diffusion Raman des verres ZnPbCdPAl pour y croissant sont rassemblés sur la figure V. 11. Rappelons que le verre de base x = 20 présente deux bandes intenses vers 1172 et 700  $cm^{-1}$ , attribuées respectivement aux modes  $\nu_s PO_2$  et  $\nu_s POP$  et un épaulement situé à 1070  $cm^{-1}$  relatif au mode  $\nu_s PO_3^{2-}$ . L'addition de  $Al_2O_3$  produit un élargissement des bandes. De plus pour  $y \geq 4$  un épaulement relatif à la présence de groupements diphosphates [5] apparaît vers 960  $cm^{-1}$ .

On notera une grande similitude entre ces spectres et ceux des verres phosphates de fer étudiés au chapitre 3, à savoir :

- une diminution légère de la fréquence de la bande  $\nu_s PO_2$  lorsque y croît, due à la formation de groupements tels que  $P_4O_{13}^{6-}$ ,  $P_3O_{10}^{5-}$  et  $P_2O_7^{4-}$ .

- une augmentation de la fréquence de la bande  $\nu_s POP$  avec y, traduisant un renforcement de la liaison POP induit à la fois par le raccourcissement des chaînes phosphates et par l'affaiblissement de la liaison antagoniste  $P-O^-$  dû à un renforcement de la covalence entre cation et atomes d'oxygènes non pontants (présence de cation  $Al^{3+}$ ). Les évolutions de ces fréquences en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  sont représentées sur la figure V. 12.

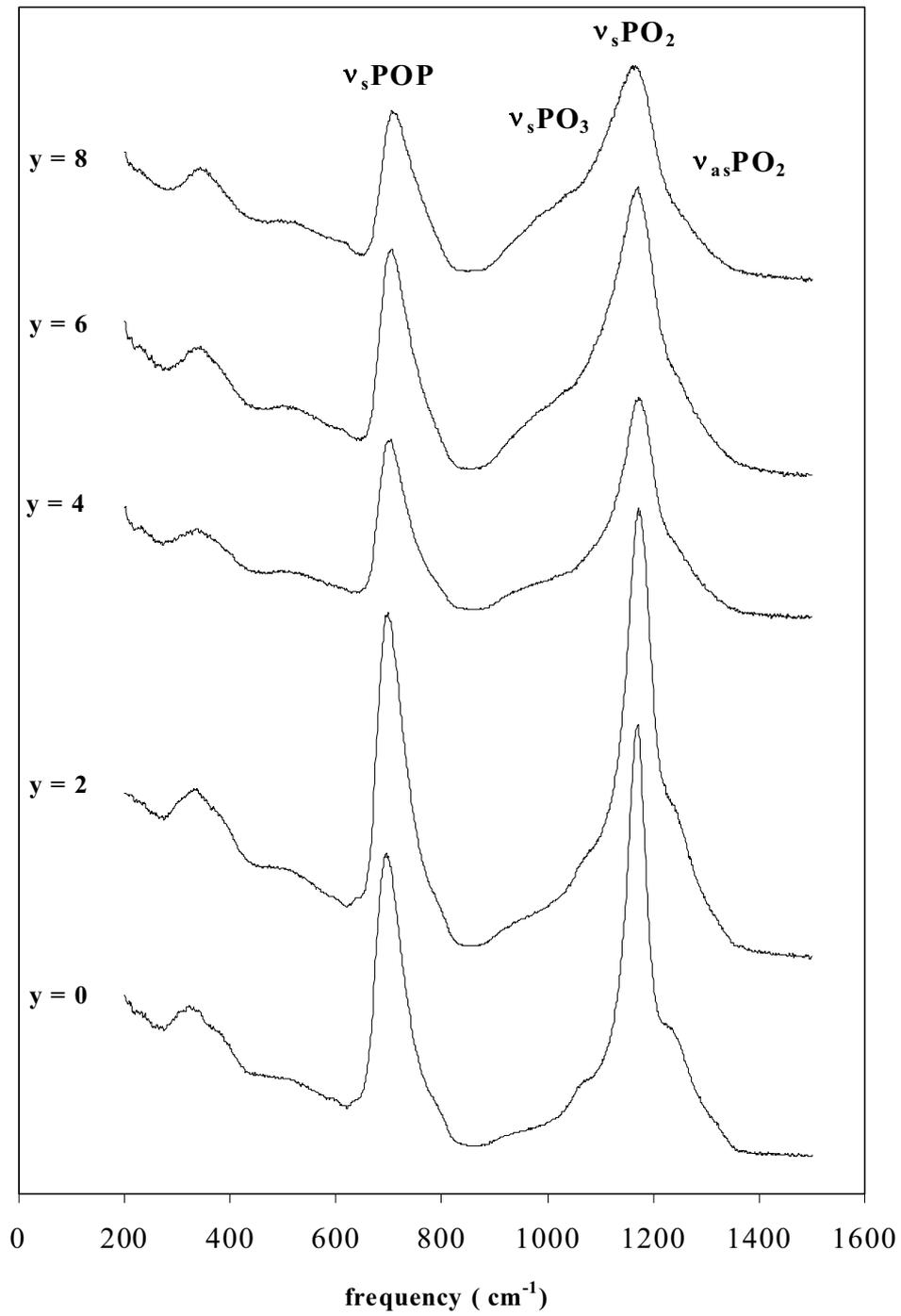


Figure IV. 11 : Spectres Raman des verres du système ZnPbCdPAI.

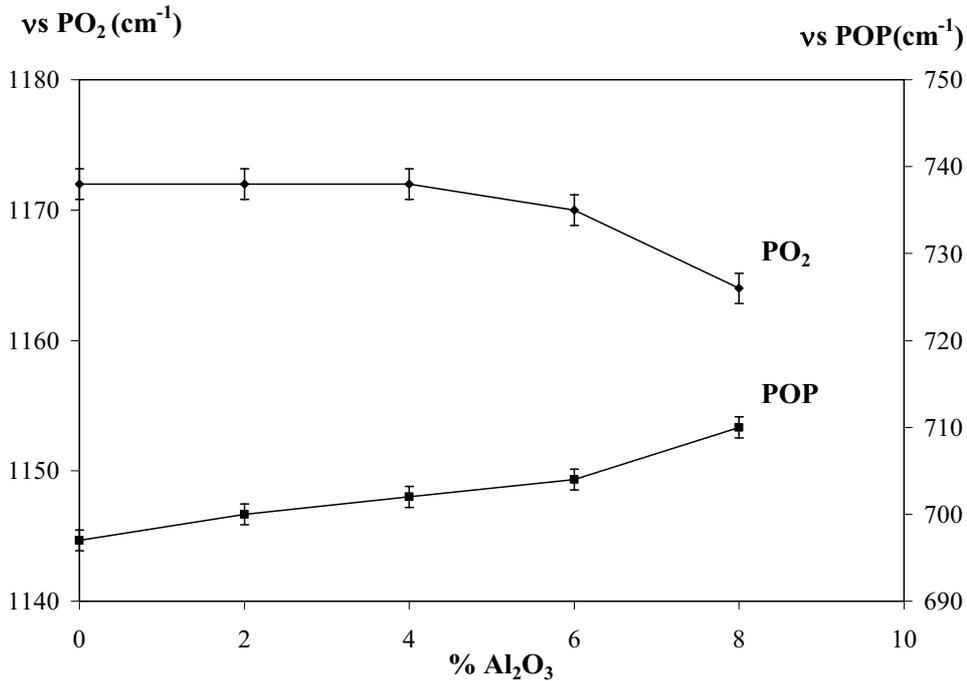


Figure V. 12 : Evolution de la fréquence  $\nu_s POP$  et  $\nu_s PO_2$  en fonction du taux de  $Al_2O_3$  dans les verres ZnPbCdPAI

## IV. 2 - ETUDE PAR RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

### 1 - RMN-MAS $^{31}P$

La figure V. 13 montre les spectres RMN-MAS du  $^{31}P$  relatifs aux verres ZnPbCdPAI. Ils sont caractéristiques de l'état amorphe, sur l'ensemble des compositions étudiées avec un large massif principal situé à  $-26$  ppm comprenant un épaulement vers  $-10$  ppm.

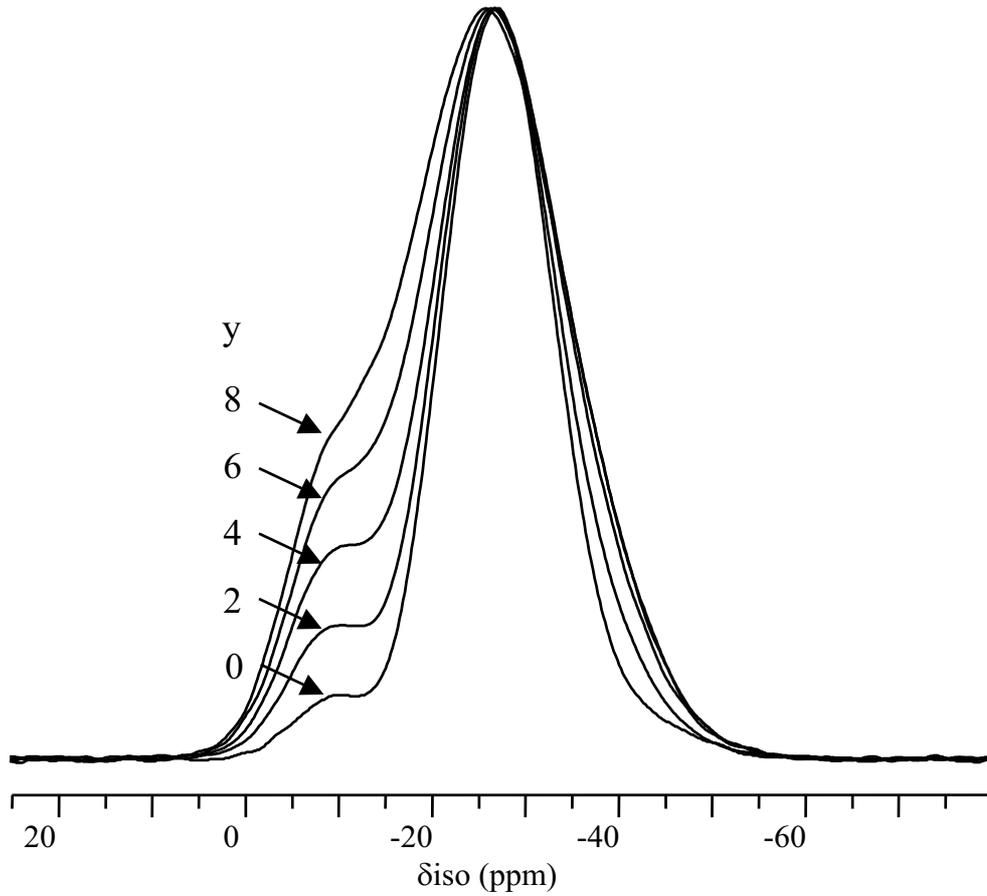


Figure V. 13 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}P$  pour les verres ZnPbCdPA1

Ces spectres peuvent être dé-sommés en trois composantes (figure V. 14) dont l'aire est proportionnelle à la fraction de chaque type de sites (figure V. 15).

Pour le verre  $y = 0$ , les composantes centrées à  $-8$  ppm et  $-26,8$  ppm peuvent être respectivement attribuées aux sites  $Q^1$  et  $Q^2$ . Celle située à  $-41$  ppm est due à la présence de sites  $Q^3$ . L'introduction de  $Al_2O_3$  doit conduire théoriquement à une augmentation du rapport O/P relié à une dépolymérisation des chaînes phosphates en polyphosphates où on s'attend donc à ce que les sites  $Q^2$  se déplacent vers les valeurs positives (déblindage de  $^{31}P$ ) avec une diminution de leur fraction. Par contre, la présence des cations  $Al^{3+}$  dans la deuxième sphère de coordination du phosphore tend à déplacer les sites  $Q^2$  dans le sens inverse (blindage du  $^{31}P$ ). Expérimentalement, un faible déplacement vers les valeurs positives est observé sur la figure V. 16 et la proportion des sites  $Q^2$  diminue fortement lorsque  $y$  croît. Il semblerait donc que l'effet de dépolymérisation l'emporte sur l'effet cationique pour ces sites  $Q^2$ .

Même s'il n'existe pas de corrélation empirique dans la littérature pour les sites  $Q^1$ , la même corrélation que pour les sites  $Q^2$  peut être envisagée. Aussi l'influence des cations  $Al^{3+}$  à proximité des atomes de phosphore pourrait-elle faire évoluer leur déplacement chimique vers les valeurs négatives (blindage du  $^{31}P$ ). Effectivement les sites  $Q^1$  se déplacent bien vers les valeurs négatives (figure V. 16) et leur fraction augmente de la même quantité que celle perdue par les sites  $Q^2$ , soit environ 15 % (figure V. 15).

La composante attribuée aux sites  $Q^3$  pour  $y = 0$  n'évolue pas jusqu'à  $y = 4$  puis se déplace faiblement vers les valeurs positives pour des proportions de  $Al_2O_3$  plus importantes (figure V. 16). De même, son intensité ne varie pas pour  $y < 4$  et croît pour  $y$  supérieur (figure V. 15). Pour de faibles quantités en  $Al_2O_3$ , l'attribution de cette composante à des sites  $Q^3$  semble raisonnable. Par contre, pour  $y > 4$  son évolution ne permet plus de l'attribuer essentiellement à de tels sites. Si, comme nous venons de le voir, l'addition des cations  $Al^{3+}$  influence déjà les sites  $Q^1$  et  $Q^2$ , il paraît raisonnable d'envisager un nouveau site du phosphore exclusivement environné par ces cations, dans le cas où ceux-ci possèdent un potentiel cationique tel qu'il provoquerait un blindage de certains atomes de phosphore générant l'apparition d'un nouveau site  $Q$ . Son déplacement chimique voisin de  $-40$  ppm pourrait être confondu avec celui des sites  $Q^3$ . Si l'on envisage que pour les faibles taux de  $Al_2O_3$  les cations  $Al^{3+}$  sont en coordinence 6 avec les autres cations, le potentiel cationique moyen pour tous les cations donne un  $\delta_{iso}$  calculé pour les sites  $Q^2$  (voir formule au chapitre IV) légèrement plus négatif pour  $y = 4$  ( $-29$  ppm) et  $y = 0$  ( $-27$  ppm) correspondant au déplacement expérimental des sites  $Q^2$ . Par contre, si l'on fait l'hypothèse qu'une partie des cations  $Al^{3+}$  sont en coordinence 4 pour  $y > 4$ , le calcul donne  $\delta_{iso} = -38$  ppm pour  $y = 8$ . Donc ce site  $Q^2$  ne peut contenir que les cations en coordinence 4. La présence des cations  $Al^{3+}$  en coordinence 4 pourrait donc engendrer un nouveau site  $Q^2$  dont le déplacement chimique pourrait se confondre avec celui de la composante attribuée aux sites  $Q^3$ . Le calcul de  $\delta_{iso}$  du phosphore, en tenant compte que les cations  $Al^{3+}$  en coordinence 4 donne  $-60$  ppm. Cette valeur théorique est très importante mais justifie le fait qu'un nouvel environnement pour les cations  $Al^{3+}$  doit être pris en considération pour  $y > 4$ .

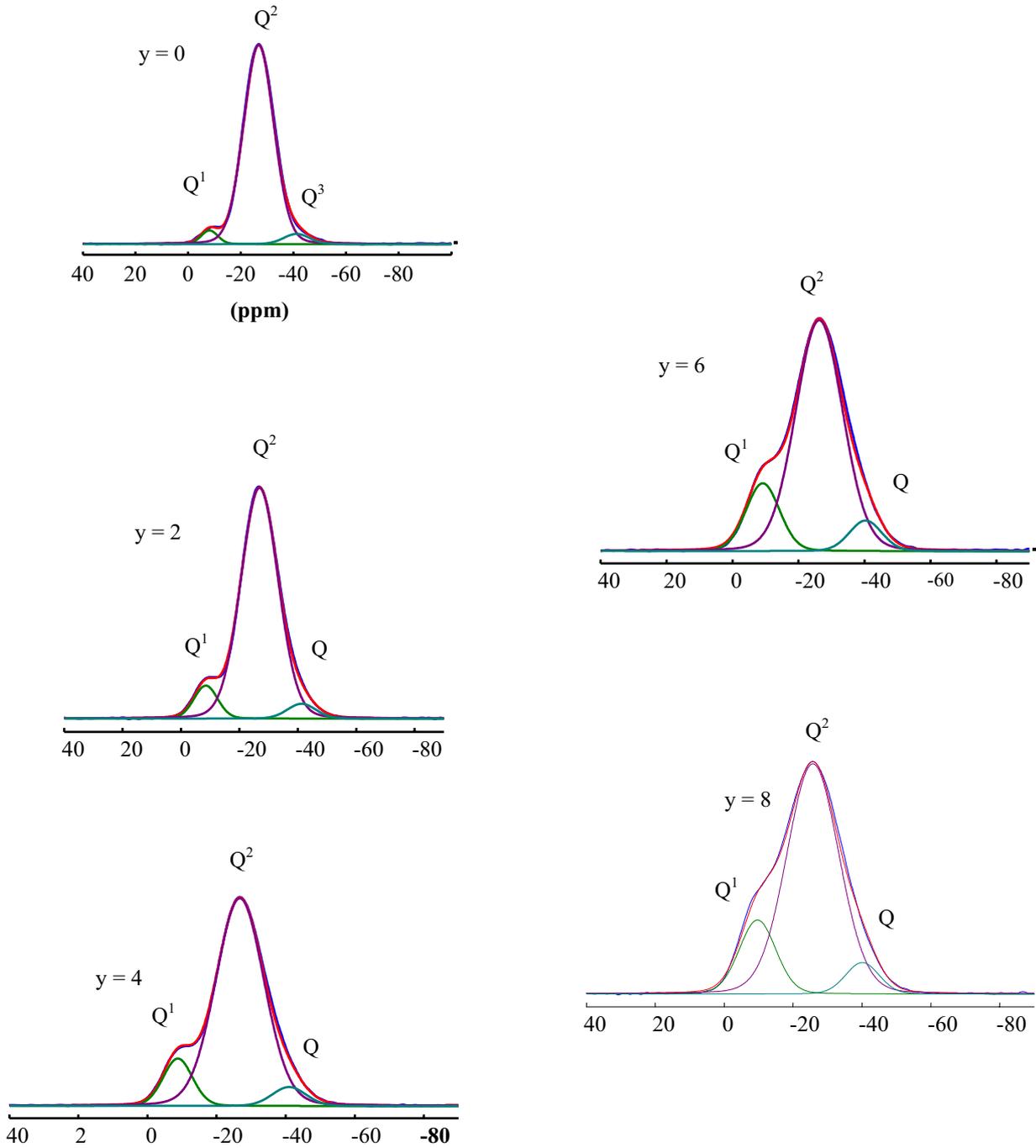


Figure V. 14 : Décomposition des spectres RMN-MAS  $^{31}P$  des verres ZnPbCdPAI  
(Q = troisième composante)

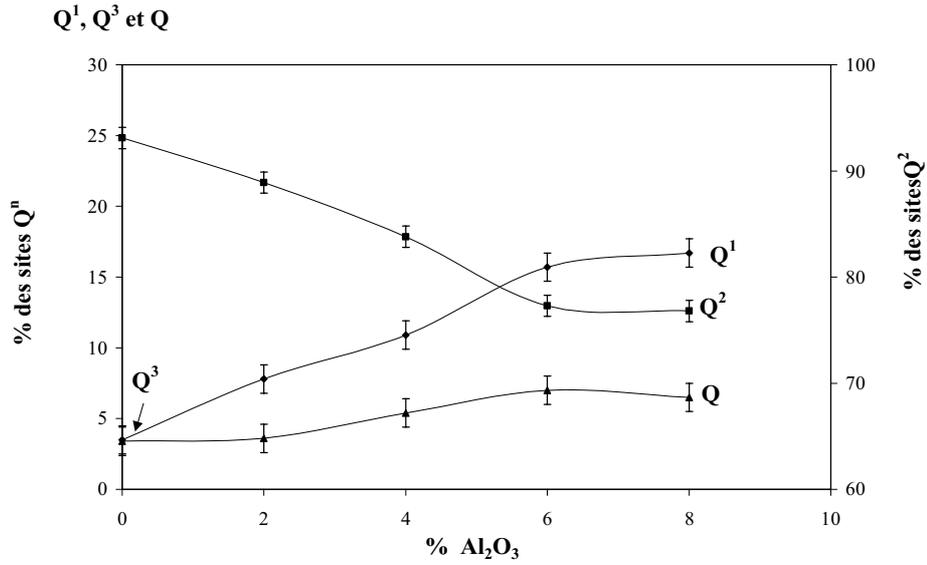


Figure V. 15 : Distribution des sites  $Q^n$  en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres ZnPbCdPAI.

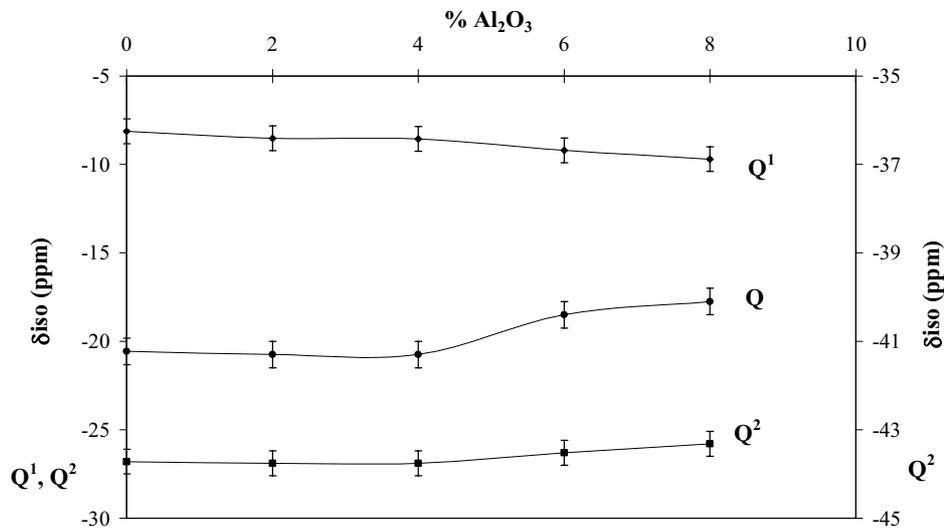


Figure V. 16 : Evolution du déplacement chimique isotrope des différents sites  $Q^n$  en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  pour les verres ZnPbCdPAI.

## 2 - RMN-MAS $^{31}P$ double quanta (2D)

La figure V. 17 présente les spectres RMN-MAS double quanta (2D) des verres  $y = 0$ , 2 et 8 ainsi que l'attribution des différents couplages. De façon générale, ces spectres apparaissent mal résolus.

Le spectre correspondant au métaphosphate ( $y = 0$ ) met en évidence une tache sur la diagonale relative aux couplages entre les sites  $Q^2-Q^2$  de milieux de chaînes à  $-26$  ppm. Hors diagonale, les couples de taches observés à  $-43$  ppm,  $-33$  ppm,  $-24$  ppm et  $-10$  ppm peuvent être respectivement attribués aux couplages  $Q^3-Q^2$ ,  $Q^2-Q^3$ ,  $Q^2-Q^1$  et  $Q^1-Q^2$  (présence de cations divalents).

Le spectre du verre  $y = 2$  ressemble au précédent. Les couplages  $Q^2-Q^2$ ,  $Q^2-Q^3$  et  $Q^2-Q^1$  ne subissent aucune modification. Par contre, un nouveau couplage ( $Q^2-Q^1$ )' apparaît pour un couple de taches  $-22$  ppm/ $-7$  ppm différemment attribuable.

Le spectre du verre  $y = 8$  se complique davantage. La tache large sur la diagonale correspondant aux couplages entre sites  $Q^2$  présente deux contributions à  $-29$  et  $-26$  ppm traduisant deux sites  $Q^2$  non équivalents ( $Q^2-Q^{2'}$ ). Ces deux contributions semblent traduire une différence de connectivité vu la multitude de cations introduits dans la matrice vitreuse (divalent et trivalent) et l'effet de la dépolymérisation. Le couplage relatif aux déplacements les plus négatifs avec un couple de taches  $-46$  ppm/ $-35$  ppm est plus difficilement identifiable. Cependant, comme il a été proposé pour l'étude RMN-MAS (1D) du  $^{31}P$ , le site  $Q^3$  présent pour  $y = 0$  pourrait être confondu avec un site  $Q^2$  en présence de cations  $Al^{3+}$  en site tétraédrique connecté à un site  $Q^2$  ayant pour voisins un cation divalent ( $Q^2-Q^2_{Al}$ ). Par contre, les deux couplages  $Q^2-Q^1$  et ( $Q^2-Q^1$ )' non équivalents sont toujours présents et une nouvelle tache sur la diagonale peut être distinguée à  $-6$  ppm. Elle est attribuable au couplage entre sites  $Q^1$  traduisant la présence de dimères  $P_2O_7^{4-}$ .

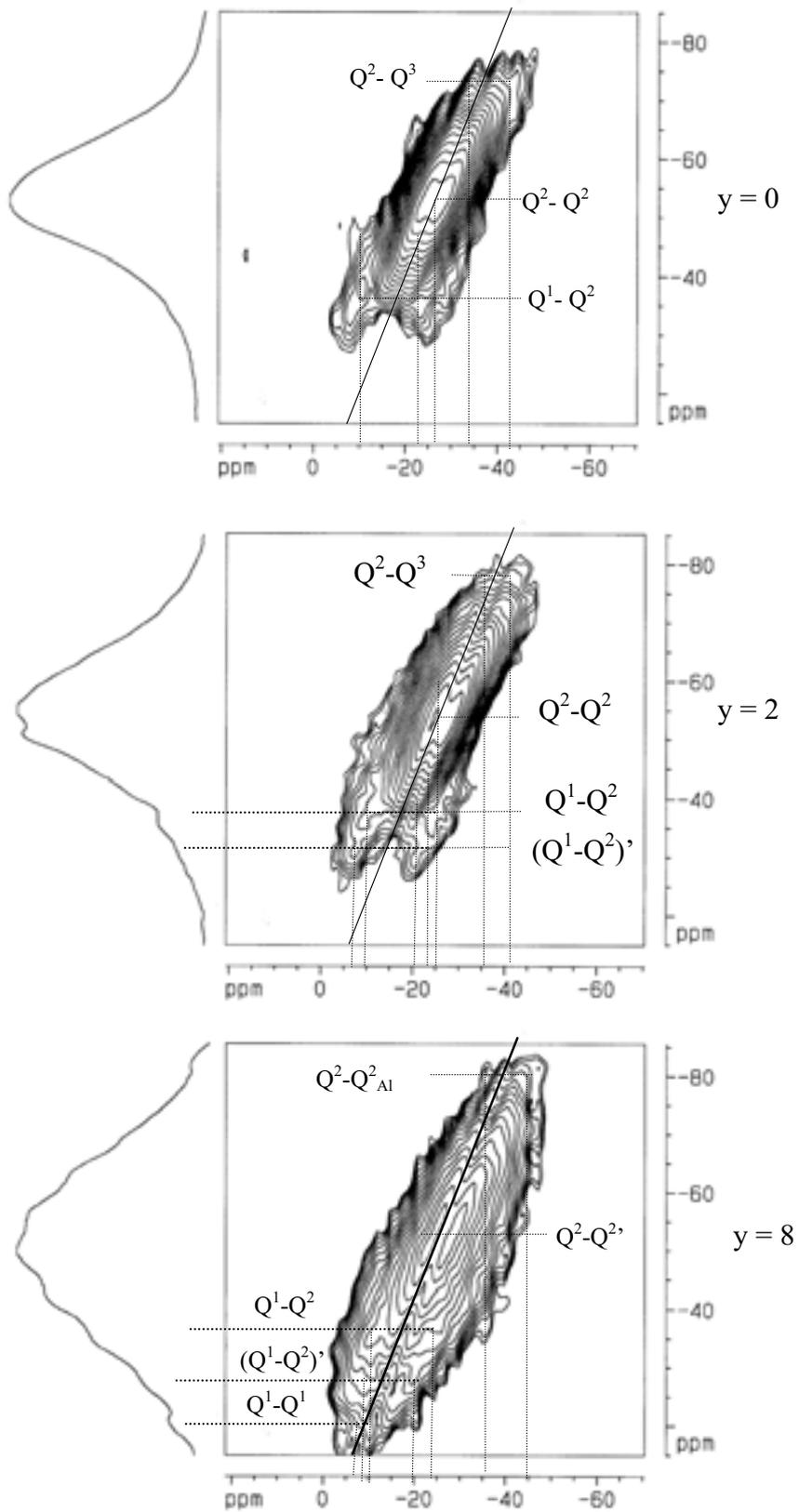


Figure V. 17 : Spectres RMN-MAS double quanta des verres ZnPbCdPAI.

### 3 - RMN du $^{207}Pb$

Le noyau du plomb a une assez bonne sensibilité à la RMN avec un spin nucléaire  $\frac{1}{2}$ . Malheureusement, il présente un intervalle de déplacement chimique très large et une anisotropie élevée à cause de son grand nombre d'électrons et de sa polarisabilité.

Les spectres RMN du  $^{207}Pb$  pour deux compositions vitreuses extrêmes sont représentés sur la figure V. 18. Ils couvrent une large gamme spectrale s'étendant sur plus de 2000 ppm. L'ajout de  $Al_2O_3$  au sein de la matrice vitreuse phosphatée se traduit par un accroissement de la dissymétrie de la bande du spectre au niveau de la région des champs faibles. Cette évolution témoigne d'une modification de l'environnement local des cations  $Pb^{2+}$  lorsque y croît. Elle peut être interprétée comme une augmentation de la covalence des liaisons  $Pb-O$  liée à une diminution de la coordinence des cations  $Pb^{2+}$ . Fayon et al. suggèrent que  $PbO$  a un rôle formateur de réseau [6].

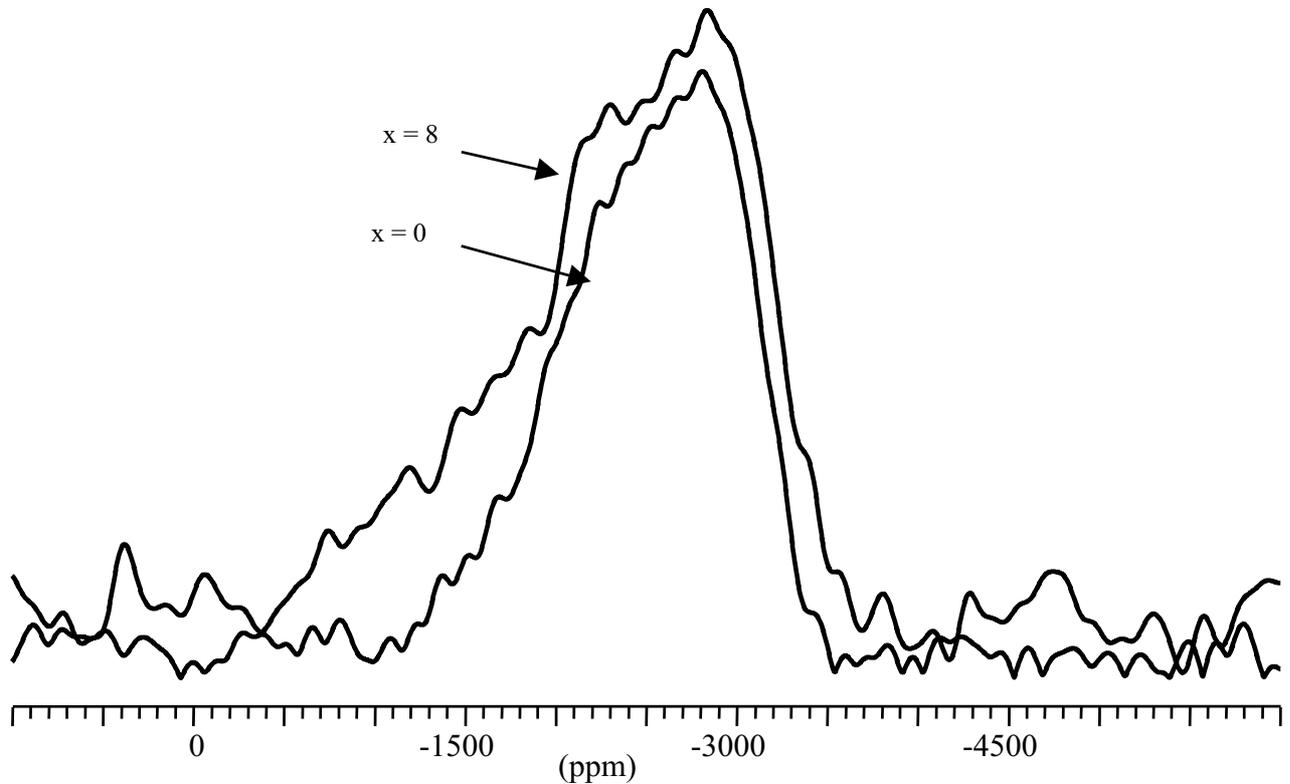


Figure V. 18 : Spectres RMN-MAS du  $^{207}Pb$  pour les verres ZnPbCdPAI

#### 4 - RMN-MAS du $^{113}Cd$

Les spectres RMN-MAS du  $^{113}Cd$  des verres ZnPbCdPAI sont rassemblés sur la figure V. 19-a. Ils contiennent deux signaux centrés vers  $-50$  et  $70$  ppm qui peuvent être attribués respectivement à deux sites différents de l'ion  $Cd^{2+}$  dont l'un forme des liaisons Cd—O plus ioniques que l'autre. L'invariance de l'allure de ces spectres (figure V. 19-b) laisse supposer que la coordination de ces cations reste inchangée avec la teneur croissante en  $Al_2O_3$  contrairement à celle des cations  $Pb^{2+}$ .

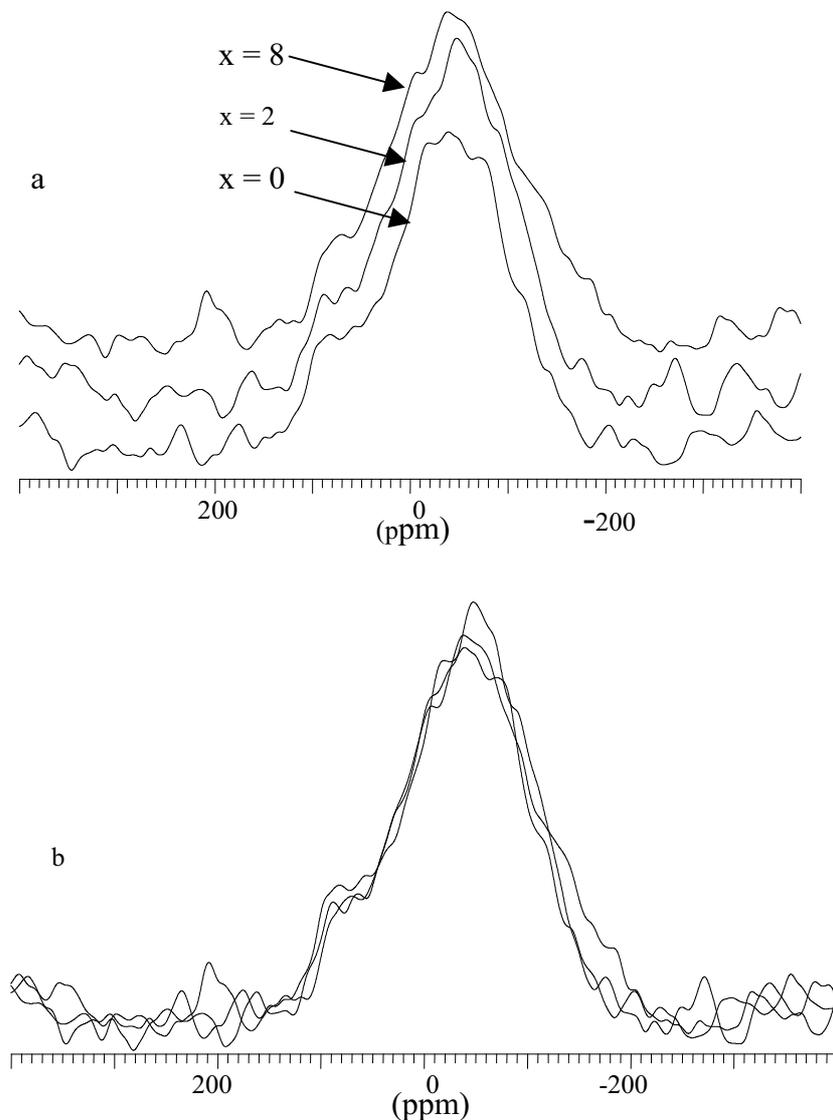


Figure V. 19 : Spectres RMN-MAS du  $^{113}Cd$  pour les verres ZnPbCdPAI.

### 5 - Apport de la RMN-MAS de $^{27}Al$

La figure V. 20 rassemble les spectres RMN-MAS  $^{27}Al$ , normalisés par rapport à la résonance la plus intense, obtenus pour les verres ZnPbCdPA1. Le spectre du verre  $y = 2$ , est dominé par un pic à  $-15$  ppm avec la présence de deux autres résonances faibles à  $5$  ppm et  $35$  ppm. L'augmentation du taux de  $Al_2O_3$  s'accompagne simultanément d'une diminution de l'intensité du signal à  $-15$  ppm et d'une augmentation de celle des deux autres signaux. Le signal négatif peut être attribué sans ambiguïté à des cations  $Al^{3+}$  en sites octaédriques avec comme seconds voisins des atomes de phosphore formant des entités  $Al(OP)_6$  en accord avec des travaux antérieurs sur les aluminophosphates d'alcalins cristallisé et amorphe [7]. Les deux signaux positifs à  $5$  et  $35$  ppm peuvent être attribués à des cations  $Al^{3+}$  respectivement en coordinence pentaédrique [8-12] et tétraédrique [11-13] avec comme second voisin le phosphore.

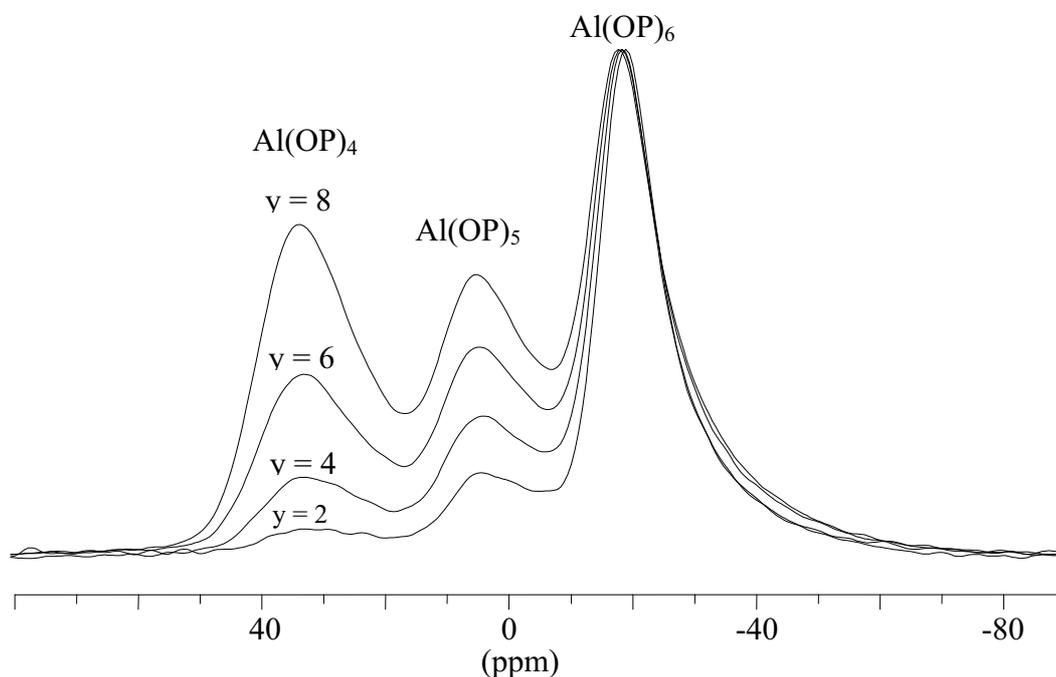


Figure V. 20 : Spectres RMN de  $^{27}Al$  des verres du système ZnPbCdPA1.

### IV.3 - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X

Les spectres XPS de O1s dé-sommés, pour les verres ZnPbCdPAI sont représentés sur la figure V. 21. Trois composantes sont nécessaires pour décomposer le signal O1s. Leur attribution est identique à celle effectuée pour les verres ZnPbCdP.

Sur la figure V. 22 ont été reportées les fractions Op, Onp, et Onp' en fonction de y. L'augmentation du taux de  $Al_2O_3$  dans la matrice phosphate conduit à une légère augmentation de la teneur en Onp et à un accroissement du taux de Onp' au détriment de Op. Ces évolutions peuvent être interprétées comme un effet logique de la dépolymérisation des chaînes phosphates. Notons cependant que la fraction de Op disparue lors de la dépolymérisation n'est pas seulement compensée par l'augmentation des Onp' mais aussi par celle des Onp. Cela semble signifier que les atomes d'oxygènes non pontants créés par la dépolymérisation (en bout de chaînes) ne sont pas compensés de la même façon. Autrement dit, une partie de ces atomes d'oxygènes non pontants sont faiblement compensés (accroissement des Onp) que les autres (Onp'). En prenant comme hypothèse que seuls les cations  $Al^{3+}$  sont compensateurs, ceux possédant une faible coordinence seront liés aux Onp' tandis que les autres compenseront les Onp. Ce résultat est en accord avec la multiplicité de coordinence trouvée par RMN-MAS du  $^{27}Al$  pour les cations  $Al^{3+}$ .

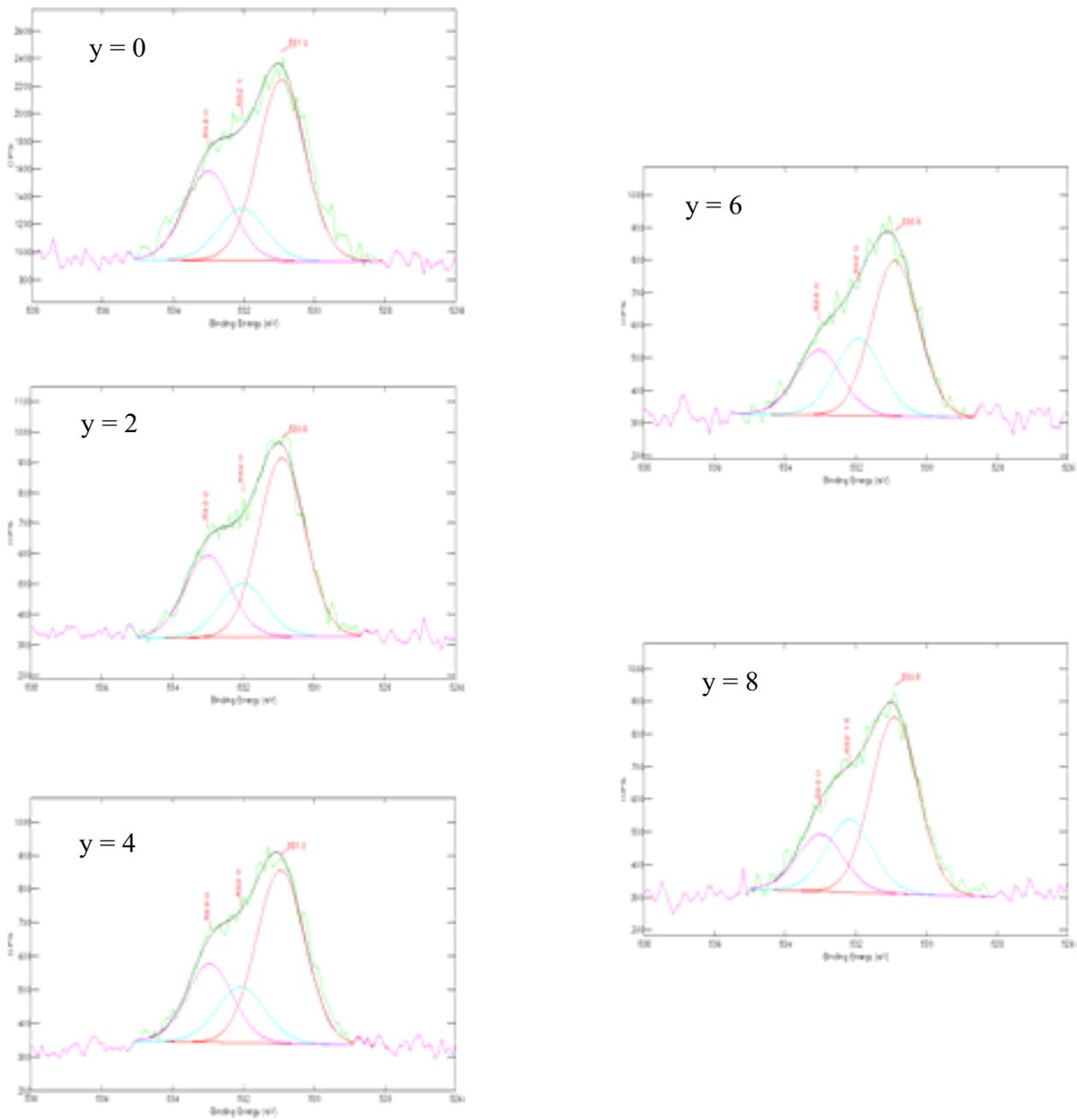


Figure V. 21 : Dé-sommation des spectres O1s des verres du système ZnPbCdPA1

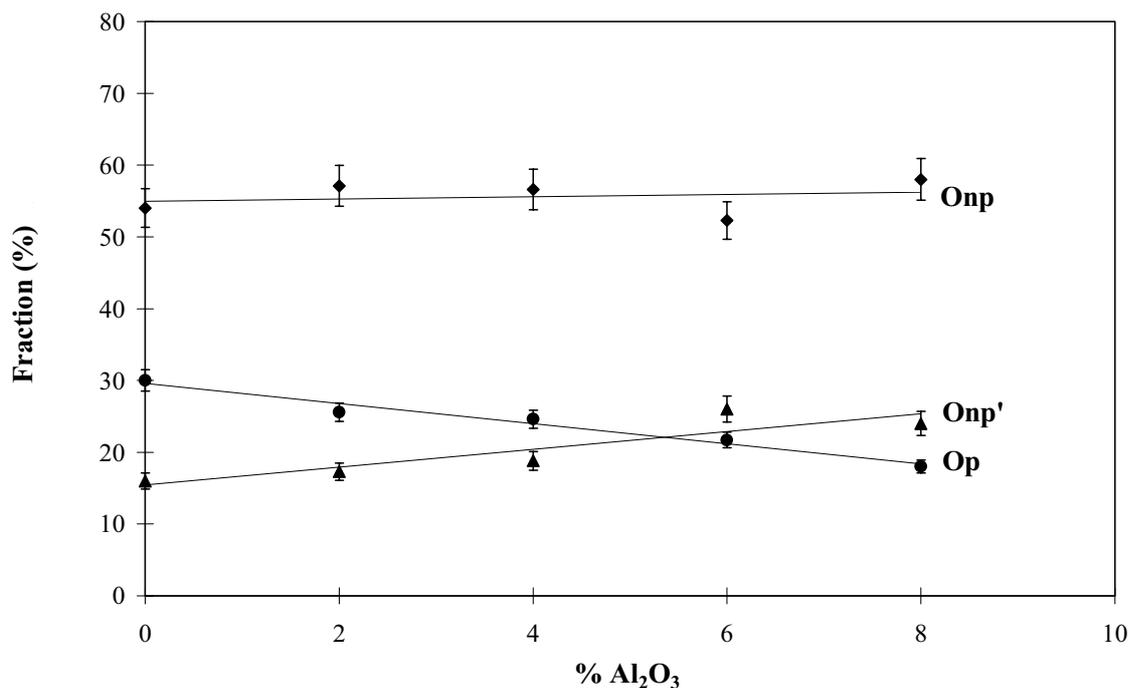


Figure V. 22 : Evolution des fractions des différents types d'atomes d'oxygène en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres du système ZnPbCdPAI

## VI – CONCLUSION : EFFET DE L'AJOUT DE $Al_2O_3$

### VI. 1 -APPROCHE STRUCTURALE

L'étude des verres ZnPbCdPAI a permis d'illustrer les différentes modifications structurales liées à l'addition de  $Al_2O_3$ . Les interprétations des résultats obtenus permettent de déterminer le rôle structural joué par les différents cations au sein de la matrice vitreuse phosphatée.

L'introduction de  $Al_2O_3$  produit un raccourcissement des chaînes métaphosphates conduisant à un réseau vitreux dont la distribution moyenne des polyphosphates est centrée sur  $P_4O_{13}$  avec l'existence d'entités diphosphates (Raman et RMN double quanta). L'effet de dépolymérisation s'accompagne d'une modification de la répartition des cations au voisinage des atomes d'oxygène notamment non pontants (XPS O1s). En outre, l'introduction de  $Al_2O_3$  conduit à une redistribution d'une partie des cations divalents plus particulièrement  $Pb^{2+}$  dont la coordinence semble diminuer (RMN-MAS du  $^{207}Pb$ ) mais sans modification des deux sites des

cations  $Cd^{2+}$  (RMN-MAS du  $^{113}Cd$ ). La RMN double quanta du  $^{31}P$  confirme cette redistribution, en montrant la présence d'au moins deux sites de types  $Q^2$ . En plus de ces effets indirects, les cations  $Al^{3+}$  jouent leur rôle propre dans le réseau phosphate. La tri-coordinence de ces cations produit une forte réticulation des groupements polyphosphates en les interconnectant soit transversalement ( $Al^{3+}$  en coordinence 5 ou 6), soit aux extrémités ( $Al^{3+}$  en en coordinence 4) jouant aussi un rôle mixte modificateur et formateur de réseau vitreux.

## **VI. 2- CORRELATION : STRUCTURE-PROPRIETES**

Les modifications structurales observées peuvent être corrélées à l'évolution des propriétés. Notamment, la diminution du volume molaire reflétant la contraction du réseau vitreux est liée à la redistribution des cations. Parallèlement, l'augmentation de  $T_g$  et  $H_v$  et la diminution de  $\alpha$  sont la conséquence de la forte réticulation.

La forte amélioration de la durabilité chimique est la conséquence directe de la réticulation du réseau vitreux assurée par la création de liaisons transversales entre les entités phosphatées. Ces liaisons sont d'autant plus fortes que le champ électrostatique des cations est élevé. Les mécanismes de dissolution, à savoir les réactions d'hydrolyse, sont directement influencés par cette nouvelle structure qui, comme celle des phosphates de fer, se rapproche de plus en plus de celle des silicates.

## Références

- [1] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, « Nature of alumina in phosphate glass : I, Properties of sodium aluminophosphate glass », J. Am. Ceram. Soc, 76[4] (1993) 913
- [2] F. Delahaye-Carrière « Influence de la solution altérante sur la dissolution des verres du système  $(50-x)Na_2O-xCaO-50P_2O_5$  », Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne-Lille. 1997
- [3] L. Wen, C. Jijian, « New phosphate glass for precision molding », Am. Ceram. Soc. Bull. 80, 3, (2001) 62.
- [4] B. C. Buncker, G. W. Arnold, J. A. Wilder « Phosphate glass dissolution of in aqueous solutions », J. Non Cryst. Solids. 64 (1984) 291.
- [5] H. S. Liu, P. Y Shih, T. S. Chin, « Low melting  $PbO - ZnO - P_2O_5$  Glasses. Part2 », Phys. Chem. Glasses, 38 (3) (1997) 123
- [6] F. Fayon «Caractérisation du rôle structural du plomb dans les matrices vitreuses : Approche par RMN haute résolution solide mono- et bidimensionnelle», Thèse de l'Université d'Orléans, 1998
- [7] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, « Nature of alumina in phosphate glass : II, Structure of sodium aluminophosphate glass » J. Am. Ceram. Soc. 76 [4] (1993) 919
- [8] J. M. Egan, R.M. Wenslow, K.T. Mueller, «Mapping aluminum/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses », J. Non Cryst. Solids 261 (2000) 115.
- [9] P. Hartmann, J. Vogel, U. Friedrich and C. Jäger « Nuclear magnetic resonance investigations of aluminum containing phosphate glass-ceramics », J. Non Cryst. Solid 263-264 (2000) 94
- [10] G. Gongyi «  $^{31}P$  and  $^{27}Al$  MAS NMR investigations of some lead phosphate glasses », Mat. Res. Bull 34 (4) (1999) 621
- [11] E. Metwalli, R. K. Brow « Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses », J. Non Cryst. Solid 289(2001)113
- [12] M. W. G. Lockyer, D. Holland, A. P. Howes and R. Dupree « Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the structure of some  $PbO--Al_2O_3--P_2O_5$  glasses », Sol. Stat. Nucl. Magn. Reson 5[1] (1995)23
- [13] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, «Local structure of  $xAl_2O_3.(1-x)NaPO_3$  glasses : an NMR and XPS Study », J. Am. Ceram. Soc. 73 [8] (1990) 2293



***CONCLUSION GENERALE***



Cette étude avait pour objectifs l'élaboration et la caractérisation de matériaux amorphes à base de phosphate capables d'inertiser les métaux toxiques lourds. L'optimisation des propriétés physico-chimiques a conduit à la formulation des verres phosphates durables mettant en évidence les effets de réticulation des atomes de fer et de l'aluminium.

De point de vue structural, la spectroscopie Raman des verres ZnPbPFe montre que l'ajout de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  au métaphosphate de plomb et de zinc a conduit à l'apparition d'enchaînements plus courts. Le fer dépolymérise donc le verre en faisant apparaître un mélange composé d'entités de tailles variables. Ces résultats sont confirmés par spectroscopie de photoélectron X. La spectroscopie Mössbauer indique la présence de fer avec une valence mixte ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ). L'augmentation de la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est accompagnée par une diminution du pourcentage de  $\text{Fe}^{2+}$ . Le cation  $\text{Fe}^{3+}$  joue donc le rôle d'agent réticulant en adoptant une coordination octaédrique bien que la RPE montre la coexistence de deux types de coordination pour le  $\text{Fe}^{3+}$ .

Dans le cas des verres ZnPbCdP, la substitution du plomb par le cadmium a influencé nettement les propriétés physiques. La présence d'un mélange de cations a permis d'optimiser ces propriétés. L'étude structurale a montré que cette substitution n'affecte pas trop le réseau vitreux.

L'étude des verres ZnPbCdPAl a montré que l'ajout de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a affecté nettement leur structure. Il a induit un raccourcissement des chaînes phosphates. L'analyse par RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  a indiqué que les ions  $\text{Al}^{3+}$  se trouvent dans des sites octaédriques, pentaédrique et tétraédrique. Il n'y a pas de transition de coordination dans notre gamme de formulation, mais un enrichissement progressif en espèces tétraédriques et pentaédriques. Nous avons aussi montré par RMN du  $^{207}\text{Pb}$  que les liaisons Pb—O deviennent plus covalentes lorsqu'on augmente le taux de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par contre, l'environnement du cadmium reste inchangé. Dans le cas de ces verres, il était possible d'aller plus loin et de mettre en évidence l'ordre à longue distance et le mode d'enchaînement des tétraèdres  $\text{PO}_4$ , en utilisant la RMN-MAS double quanta du  $^{31}\text{P}$ . Nous avons distingué les différentes entités  $\text{Q}^n$ .

Particulièrement, les verres issus des systèmes ZnPbPFe et ZnPbCdPAl sont fortement réticulés. Cette réticulation génère un renforcement global du réseau vitreux se traduisant par une augmentation de la température de transition vitreuse et de la microdureté Vickers. Ils possèdent une durabilité chimique du même ordre que celle du verre à vitre, tout en conservant une température de fusion relativement basse. Ces propriétés spécifiques les singularisent suffisamment des verres silicates (température d'élaboration basse). Ces caractéristiques leur ouvrent notamment une perspective d'utilisation comme matrice de confinement de déchets contenant les métaux toxiques lourds. Les tests de lixiviation montrent un bon comportement à court terme.

Au terme de ce travail, il nous apparaît que les verres de phosphates doivent être considérés comme des matériaux à fort potentiel, pour lesquels de réelles voies de développements semblent s'ouvrir, qui pourraient permettre à l'avenir de valoriser des propriétés très spécifiques dont l'optimisation offre encore un champ de recherche étendu.



