



# Rôle structural des terres rares et solubilité dans les verres silicatés complexes

**Daniel Caurant**

**Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris  
UMR CNRS 7574  
ENSCP (Chimie-ParisTech), Paris**

Atelier Terres Rares  
Nice 10-11 septembre 2012

# Plan de la présentation

## Première partie

- Qu'entend-on par verres silicatés complexes ?
- Pourquoi s'intéresser aux terres rares dans les verres silicatés complexes?
- Quels rôles structuraux peuvent jouer les TR au sein de ces verres ?

## Deuxième partie

- Généralités sur les TR dans les déchets et les verres nucléaires
- Les TR dans les verres aluminoborosilicatés complexes  
(versions simplifiées de verres de confinement d'intérêt nucléaire):
  - Environnement et solubilisation des TR
  - Effets de changements de composition

# Qu'entend-on par verres silicatés complexes ?

## Des verres avec:

- Un ou plusieurs **oxydes formateurs** ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ...)
- Un ou plusieurs **oxydes modificateurs** (oxydes alcalins, alcalino-terreux...)
- Un ou plusieurs **oxydes intermédiaires** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ...)
- Un ou plusieurs oxydes avec **cations à force de champ élevée** ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ...)
- $\text{TR}_2\text{O}_3$  ( $\text{TRO}_2$ ) en concentration faible (dopant) ou élevée (oxyde majeur)

(TR séparées ou en mélange)

# Pourquoi s'intéresser aux terres rares dans les verres silicatés complexes?

Existence de nombreux exemples pratiques de verres d'intérêt industriel de complexité variable contenant des TR (verres d'optique, verres de confinement) et pour lesquels il est important de comprendre:

- le rôle structural des TR dans ces verres
  - la façon dont elles s'incorporent dans le réseau vitreux (environnement, distribution)
  - leur effet sur la structure de ce réseau
- les relations composition-structure-propriétés

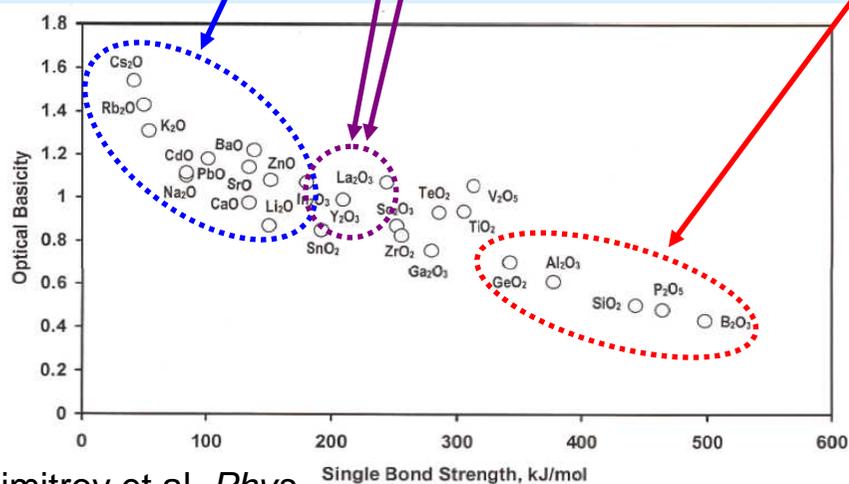


Afin d'optimiser la composition de ces verres:

- pour les applications (ex: luminescence)
- pour leur élaboration (ex: risques de cristallisation)

# Quel rôle structural peuvent jouer les TR au sein de ces verres ?

Type de liaison entre les TR et le réseau silicaté

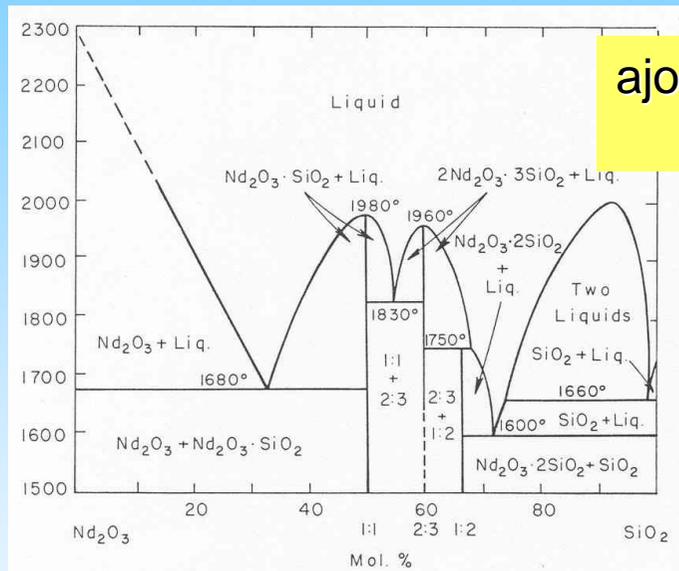


TR moyennement électronégatives (1 - 1,25)  
 TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entre Ca et Mg):  
 - liaison TR-O ionique forte  
 (faible covalence 4f)  
 - oxyde basique  
 Apport d'anions O<sup>2-</sup> au réseau et ↑ densité de charges <O sur le réseau oxygéné: basicité ↑  
 (moins basique que oxydes alcalins, alcalino-terreux, moins acide que oxydes formateurs)

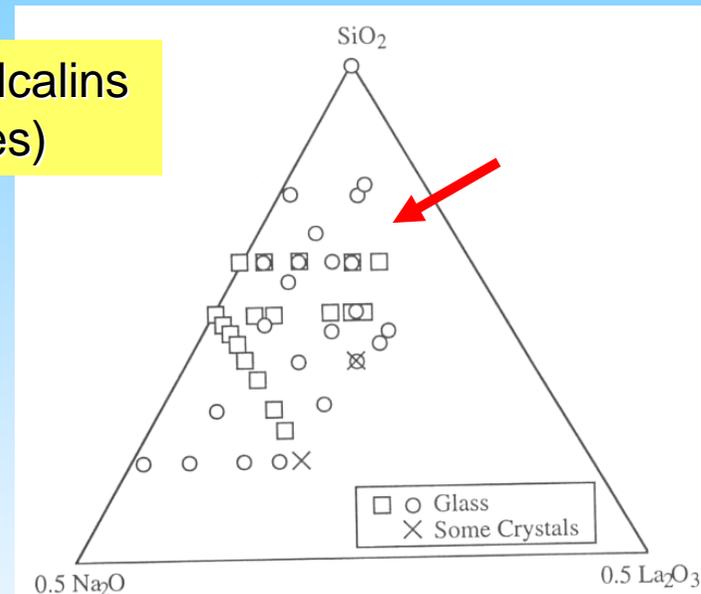
## Rôle de $TR_2O_3$ dans les verres silicatés

### Dans la silice et les silicates: rôle de modificateur

(apport  $O^{2-}$  et création de NBOs: cf XPS, RMN, Raman, DM (association préférentielle avec NBOs)): Réaction acido-basique



très forte tendance à la démixtion stable dans  $SiO_2$  pur



facilite la solubilisation des TR en apportant des NBOs Shelby (1994)

### En présence de $Al_2O_3$ , $B_2O_3$ : rôle possible de compensateur de charge ( $AlO_4^-$ , $BO_4^-$ )

(apport  $O^{2-}$  à  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ): Réaction acido-basique

# Généralités sur les Terres Rares dans les déchets et les verres nucléaires

Atelier Terres Rares  
Nice 10-11 septembre 2012

# Verres pour le confinement des déchets radioactifs

## Les TR dans les déchets: une proportion importante

Principales familles de Produits de Fission (PF)  
dans du combustible nucléaire usagé  $UO_2$   
initialement enrichi à 3.5%  $^{235}U$

Famille chimique	masse (kg/U)
Alcalins (Cs, Rb)	3
Alcalino-terreux (Sr, Ba)	2,4
<b>Terres Rares</b>	<b>10,2</b>
Métaux de transition (Mo, Zr, Tc)	7,7
Chalcogènes (Se, Te)	0,5
Halogènes (I, Br)	0,2
Platinoïdes (Ru, Rh, Pd)	3,9
Autres (Ag, Cd, Sn, Sb...)	0,1

≈ 30% de la masse totale des PF



Objectifs des matrices vitreuses de confinement:  
⇒ **Immobiliser durablement les AM et PF en les solubilisant  
au sein du réseau vitreux**  
(verres durables chimiquement et résistants à l'auto-irradiation)

# Verres pour le confinement des déchets radioactifs

## Les TR dans les déchets: un mélange complexe

Inventaire des principaux isotopes radioactifs et non-radioactifs de lanthanides présents dans du combustible nucléaire UOX1 utilisé (33 GW.jour.t<sup>-1</sup> dans Rep, 3 ans après déchargement)

Lanthanides	Total weight (g/t U)	Radioactive isotopes	Weight of radioactive isotope (g/t U)	Half-live
La	1205	stable	-	-
Ce	2352	<sup>144</sup> Ce	23.37	284.3 days
Pr	1109	stable	-	-
Nd	4000	stable	-	-
Pm	85.88	<sup>147</sup> Pm	85.88	2.62 years
Sm	777.2	<sup>151</sup> Sm	15.99	93 years
Eu	133.2	<sup>154</sup> Eu	19.5	8.6 years
		<sup>155</sup> Eu	12.4	4.8 years
Gd	76	stable	-	-

Les terres rares de début de série (i.e. les plus « grosses ») sont les plus abondantes

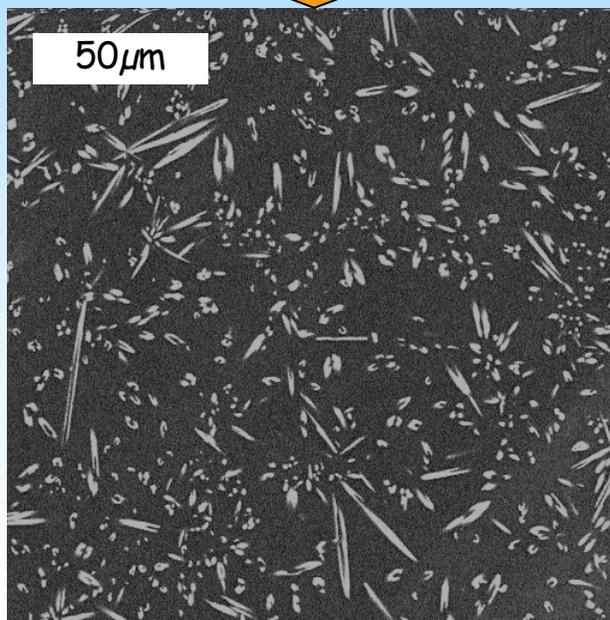
# Verres pour le confinement des déchets radioactifs

Les TR dans les déchets:  
Risques de cristallisation lors du refroidissement de la fonte

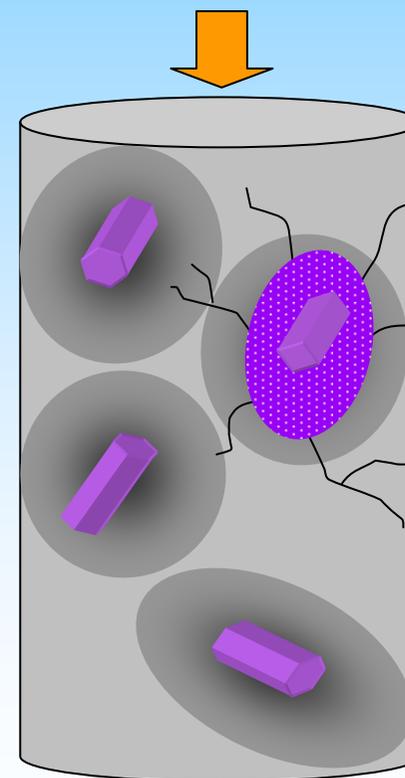


colis de verre de confinement  
(400 Kg)

Si fortes teneurs en TR:  
→ risques de cristallisation  
de phases riches en TR  
(ex: apatite  $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ )



Si incorporation d'actinides  
(radionucléides  $\alpha$ )  
dans ces phases



(risques de gonflement  
accompagné de fissuration)

# Verres pour le confinement des déchets radioactifs

Des compositions très complexes...

Oxides	wt%
<i>Glass frit introduced with the calcine</i>	
SiO <sub>2</sub>	45.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.92
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.92
Na <sub>2</sub> O	10.06
CaO	4.01
Li <sub>2</sub> O	1.96
ZnO	2.49
ZrO <sub>2</sub>	1.01
<i>Fission products</i>	
ZrO <sub>2</sub>	1.70
SrO	0.34
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20
MoO <sub>3</sub>	1.75
TcO <sub>2</sub>	0.38
Ag <sub>2</sub> O	0.03
CdO	0.03
SnO <sub>2</sub>	0.02
SeO <sub>2</sub>	0.03
TeO <sub>2</sub>	0.20
Rb <sub>2</sub> O	0.13
Cs <sub>2</sub> O	0.97
BaO	0.61
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.63
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49
Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03
RuO <sub>2</sub>	0.99
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17

Oxides	wt%
<i>Fission products</i>	
Pd	0.43
<i>Additional elements and corrosion products</i>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.98
NiO	0.42
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.29
<i>Actinides</i>	
UO <sub>2</sub>	0.06
NpO <sub>2</sub>	0.17
PuO <sub>2</sub>	0.0025
AmO <sub>2</sub>	0.13
CmO <sub>2</sub>	0.01

Composition du verre **R7T7** produit à La Hague

**Plus d'une quarantaine d'oxydes !**  
**⇒ Nécessité de travailler sur une composition non radioactive et simplifiée pour les études structurales**

**Les TR dans les verres aluminoborosilicatés  
versions simplifiées de verres d'intérêt nucléaire:**

**Etude structurale et cristallisation  
(collaboration CEA Marcoule)**

Atelier Terres Rares  
Nice 10-11 septembre 2012

## Effets de changements de composition sur la structure d'un verre modèle non-radioactif à 7 oxydes (version simplifiée d'un verre nucléaire riche en TR)

Verre A	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	ZrO <sub>2</sub>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
mol%	61.82	8.94	3.05	14.41	6.33	1.89	3.56 (16.35 wt% Nd)

Température de fusion ≈ 1300°C

Composition peralcaline

Etude de l'impact de changements de composition :  
[TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], (nature TR, [CaO]/[Na<sub>2</sub>O], [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>])

★ Sur l'environnement des TR (Nd<sup>3+</sup>) et sur la structure du verre  
mettant en œuvre une approche multispectroscopique:

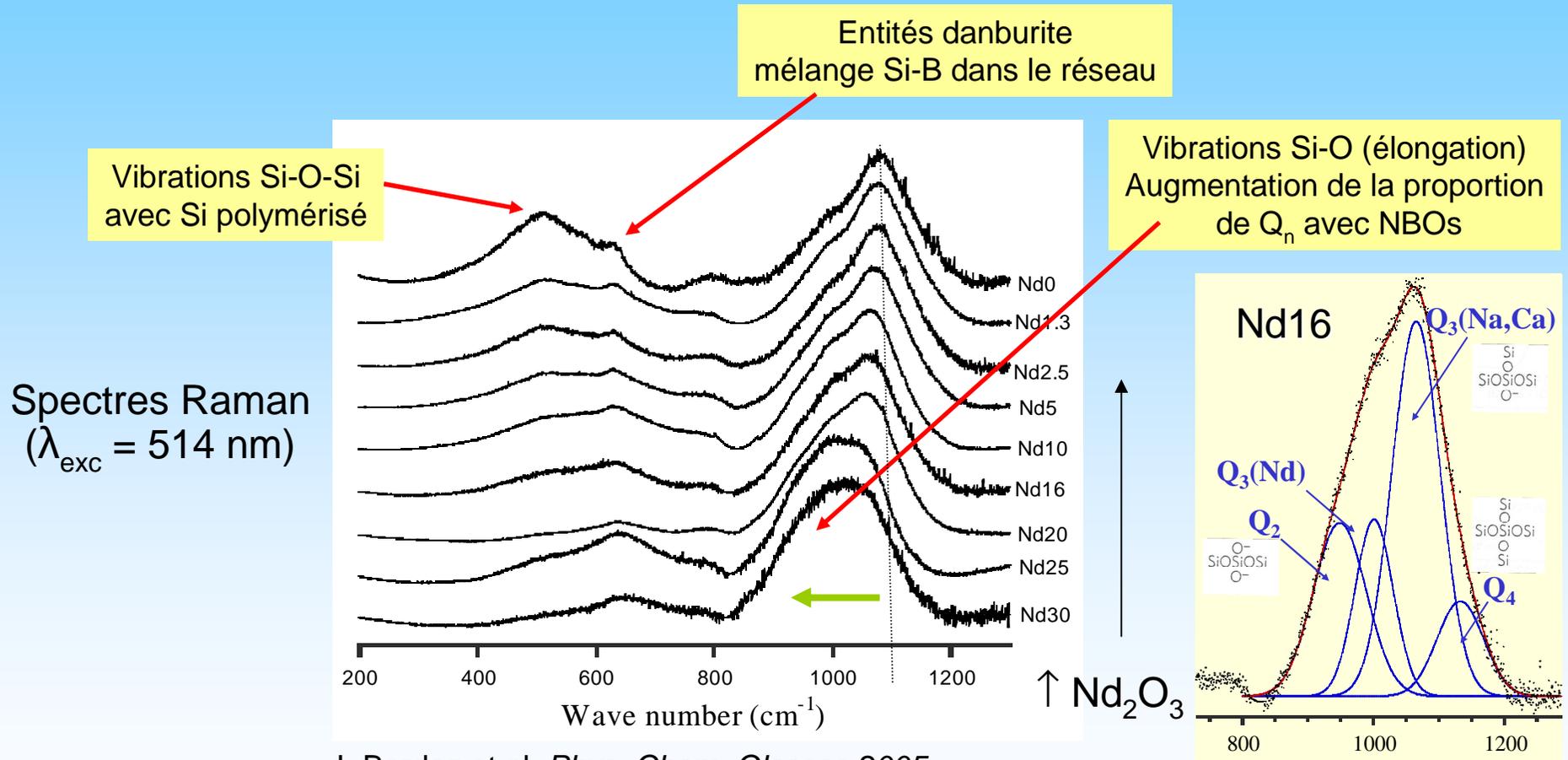
- Absorption optique + EXAFS (RE = Nd)
- Raman
- <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>23</sup>Na MAS NMR (RE = La)
- Comparaison avec des verres simples de référence (Nd, Al, Na)

★ Sur la cristallisation de la fonte au refroidissement  
(corrélation avec la structure des verres)

**Effet de la teneur en  $TR_2O_3$   
sur la structure du verre  
et l'environnement des ions  $TR^{3+}$   
Solubilité des ions  $TR^{3+}$**

# Effet de la teneur en $TR_2O_3$ sur la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté

$\uparrow [Nd_2O_3]$  de 0 à 30 wt% (0 à 7.5 mol%)



I. Bardez et al. *Phys. Chem. Glasses* 2005

➔  $RE_2O_3$  agit comme un oxyde modificateur sur le réseau silicaté, (dépolymérisation): accord littérature (DM, XPS)

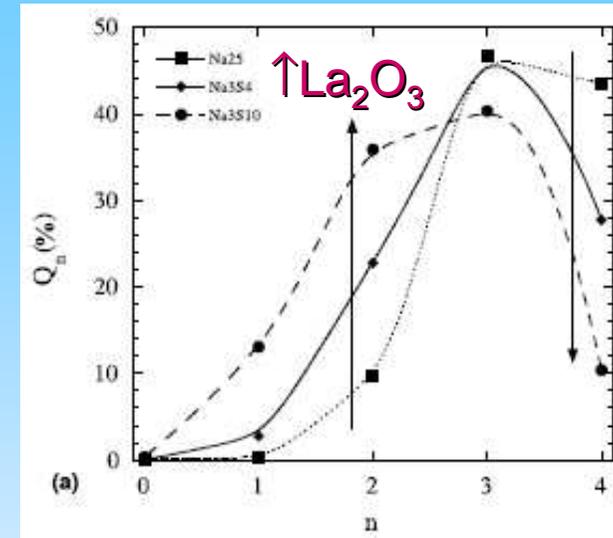
# Rôle de modificateur de $TR_2O_3$ dans les verres silicatés simples (Dynamique moléculaire)

Création de NBOs et d'entités  $Q_n$  dépolymérisées quand  $[TR_2O_3] \uparrow$

Ajout de  $La_2O_3$  à  $SiO_2 + Na_2O$

Composition of simulated glasses			
System	Concentration		
	$La_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$
Na25	0.0	75.0	25.0
Na3S4	4.0	72.0	24.0
Na3S10	10.0	67.5	22.5

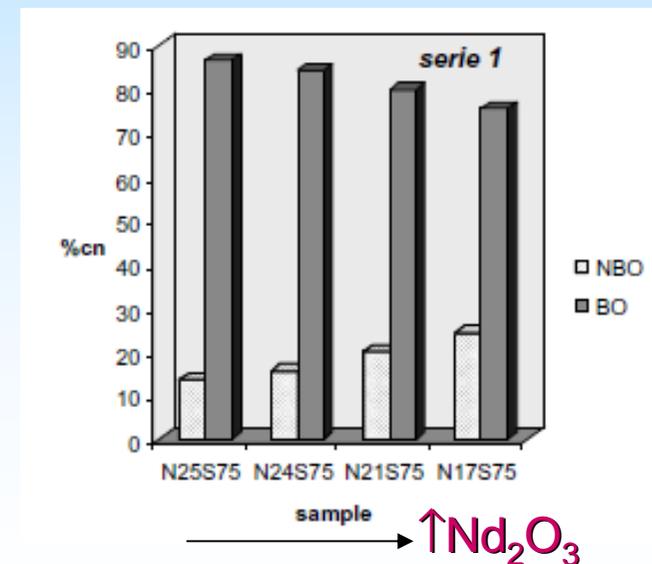
Park et al. *JNCS* 2002



Ajout de  $Nd_2O_3$  à  $SiO_2 + Na_2O$

Sample	$Na_2O$ (mol%)	$Nd_2O_3$ (mol%)	$SiO_2$ (mol%)
<i>Series I</i>			
N17S75	17	8	75
N21S75	21	4	75
N24S75	24	1	75
N25S75	25	0	75

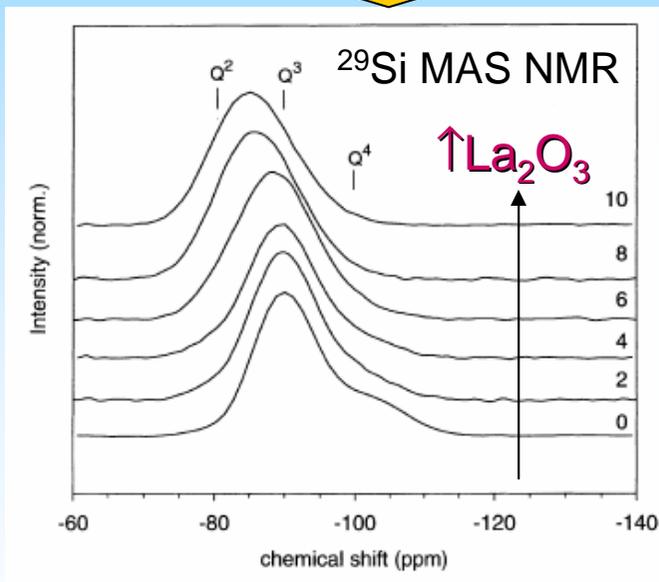
Bonamartini et al. *JNCS* 2005



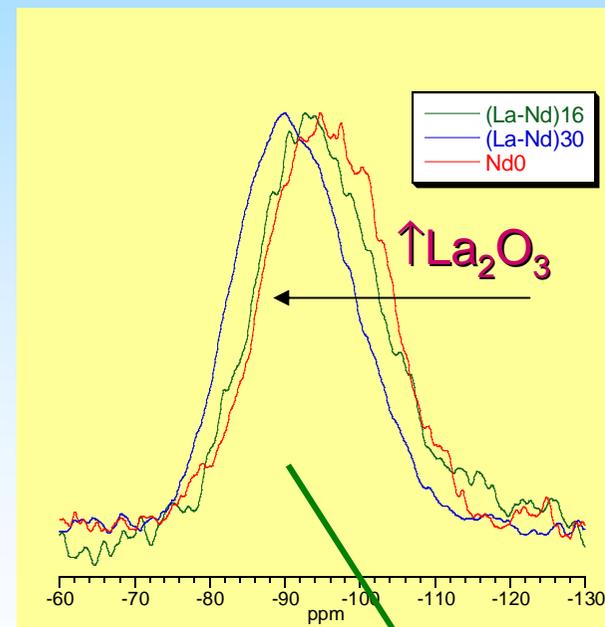
Atelier Terres Rares  
Nice 10-11 septembre 2012

# Rôle de modificateur de $TR_2O_3$ dans les verres silicatés simples (RMN $^{29}Si$ )

	$La_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$
Na3S	0	75.0	25.0
Na3S + 2	2.0	73.5	24.5
Na3S + 4	4.0	72.0	24.0
Na3S + 6	6.0	70.5	23.5
Na3S + 8	8.0	69.0	23.0
Na3S + 10	10.0	67.5	22.5



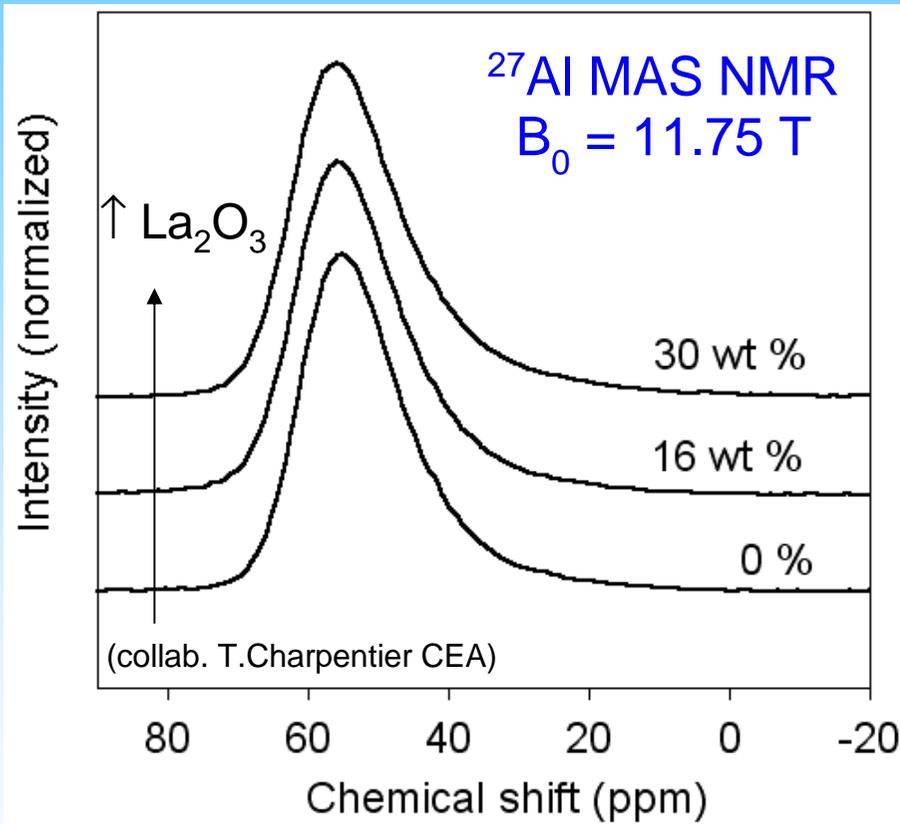
Schaller et al. *JNCS* 1999



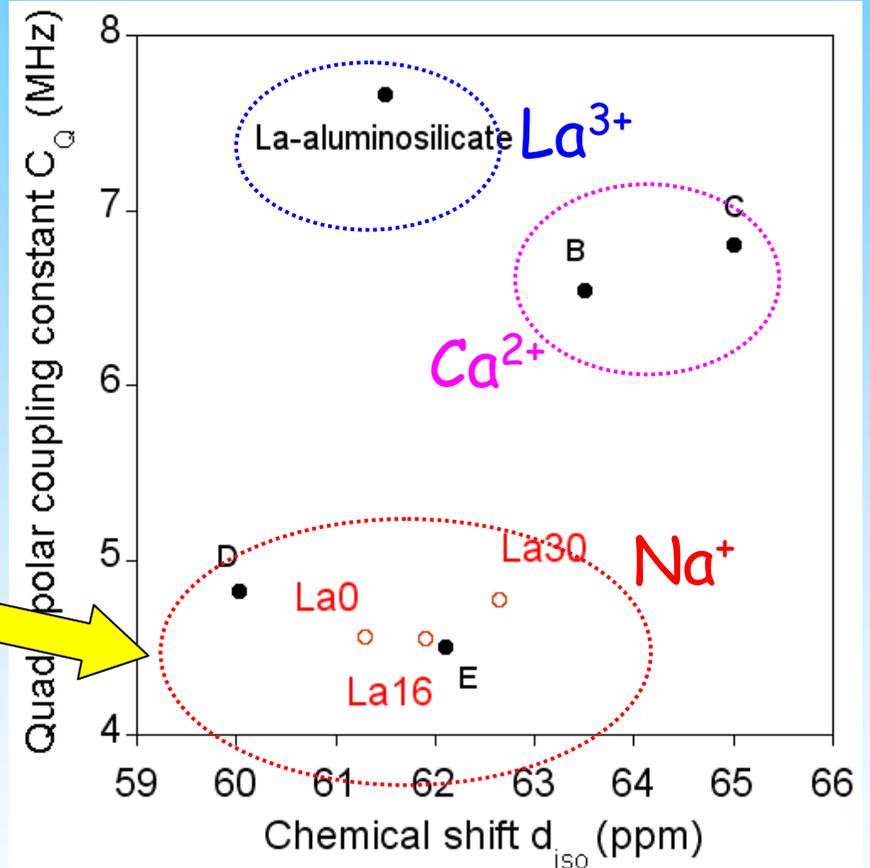
massif non résolu  
(composition complexe)

# Effet de la teneur en $TR_2O_3$ sur la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté

RMN  $^{27}Al$  (TR = La)



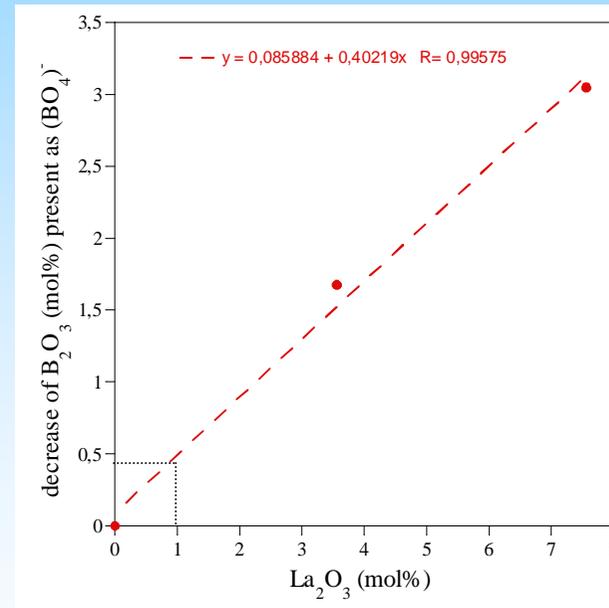
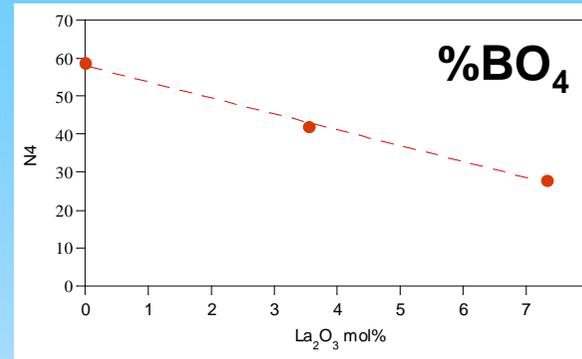
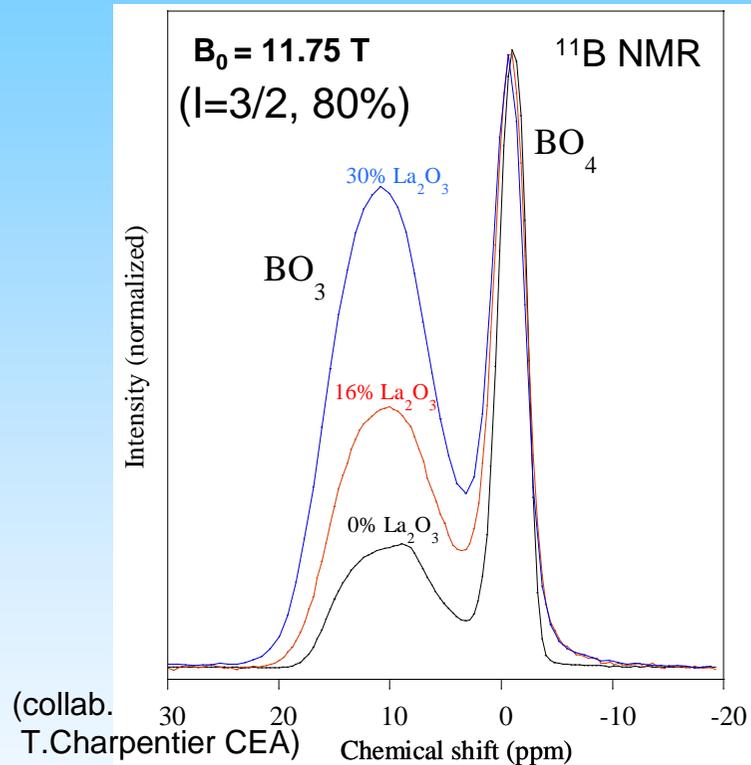
entités ( $AlO_4^-$ ) uniquement



L'ajout de  $La_2O_3$  n'a pas d'effet significatif sur les entités ( $AlO_4^-$ ) qui restent préférentiellement compensées par les ions  $Na^+$  ( $Na_2O$  + basique que  $La_2O_3$ )

# Effet de la teneur en $TR_2O_3$ sur la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté

RMN  $^{11}B$  (TR = La)



**Explication possible:** Existence d'une compétition entre TR et B pour leur association avec les cations Na<sup>+</sup> permettant leur compensation de charge locale dans la structure du verre

1 mole La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → disparition de 0,4 moles B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>  
→ 0,4 mole Na<sub>2</sub>O disponible

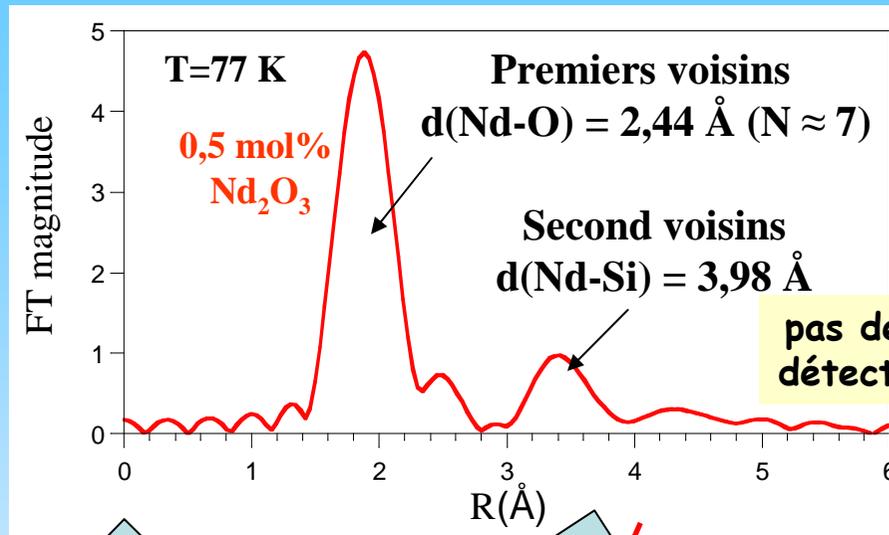
## Localisation des cations $\text{Nd}^{3+}$ au sein du réseau vitreux

Comparaison à des verres modèles simples de référence  
contenant des cations  $\text{Nd}^{3+}$

Verres	Composition (mol%)
Na-silicate	74,38 $\text{SiO}_2$ – 21,29 $\text{Na}_2\text{O}$ – 4,33 $\text{Nd}_2\text{O}_3$
Nd aluminosilicate	75 $\text{SiO}_2$ - 15 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10 $\text{Nd}_2\text{O}_3$
Na-poor borate	79 $\text{B}_2\text{O}_3$ - 20 $\text{Na}_2\text{O}$ - 1 $\text{Nd}_2\text{O}_3$
Na-rich borate	64 $\text{B}_2\text{O}_3$ - 35 $\text{Na}_2\text{O}$ - 1 $\text{Nd}_2\text{O}_3$
Nd metaborate	75 $\text{B}_2\text{O}_3$ - 25 $\text{Nd}_2\text{O}_3$

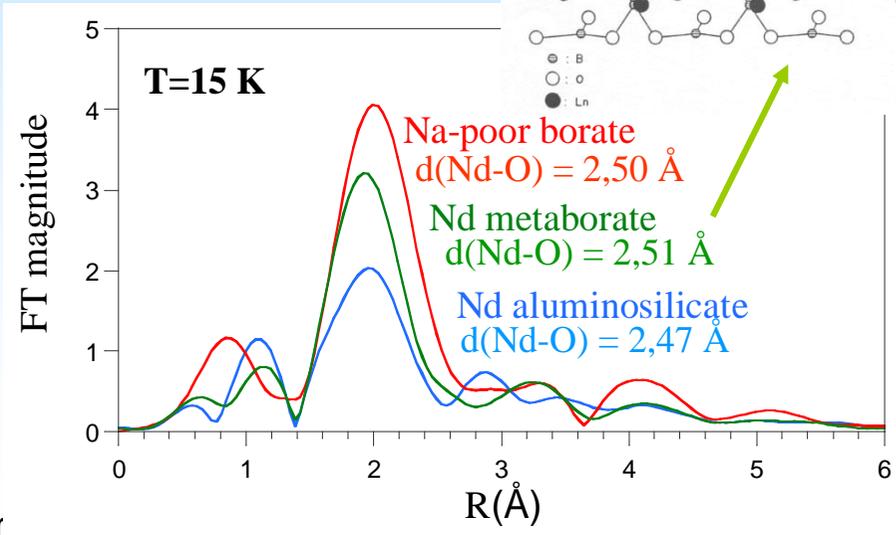
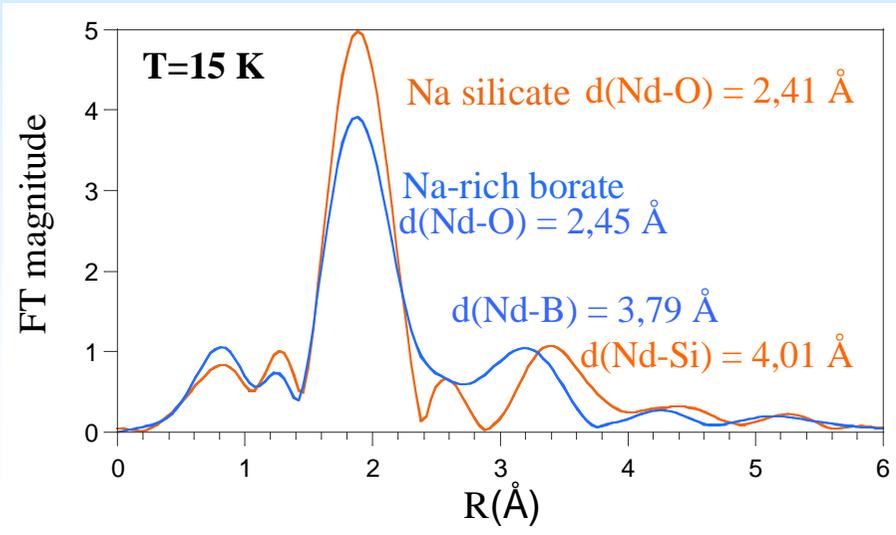
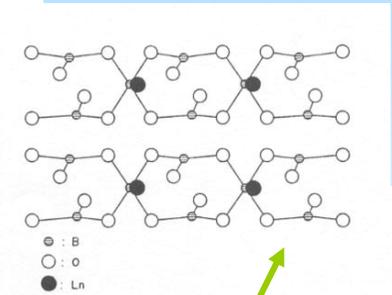
# Etude de l'environnement des cations $TR^{3+}$ (EXAFS Nd, seuil $L_{III}$ )

les  $Nd^{3+}$  cations seraient principalement localisés dans des régions dépolymérisées (silicatées) près des NBOs et des cations ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ )

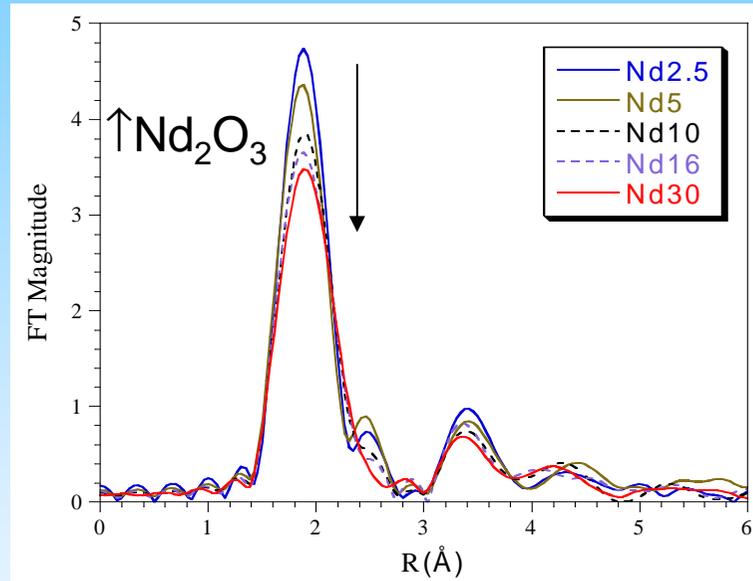


pas de liaisons Nd-O-Nd détectées à moins de  $4 \text{ \AA}$

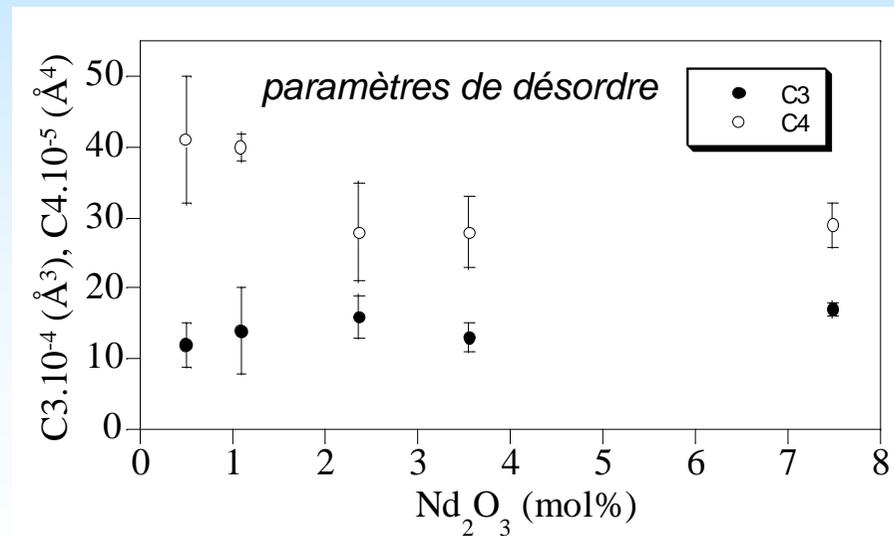
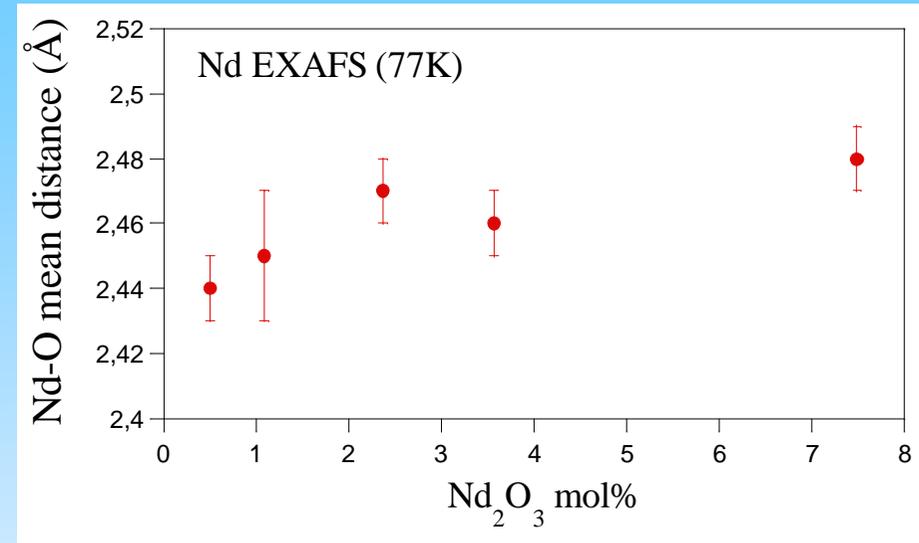
Très similaire au verre Na silicate



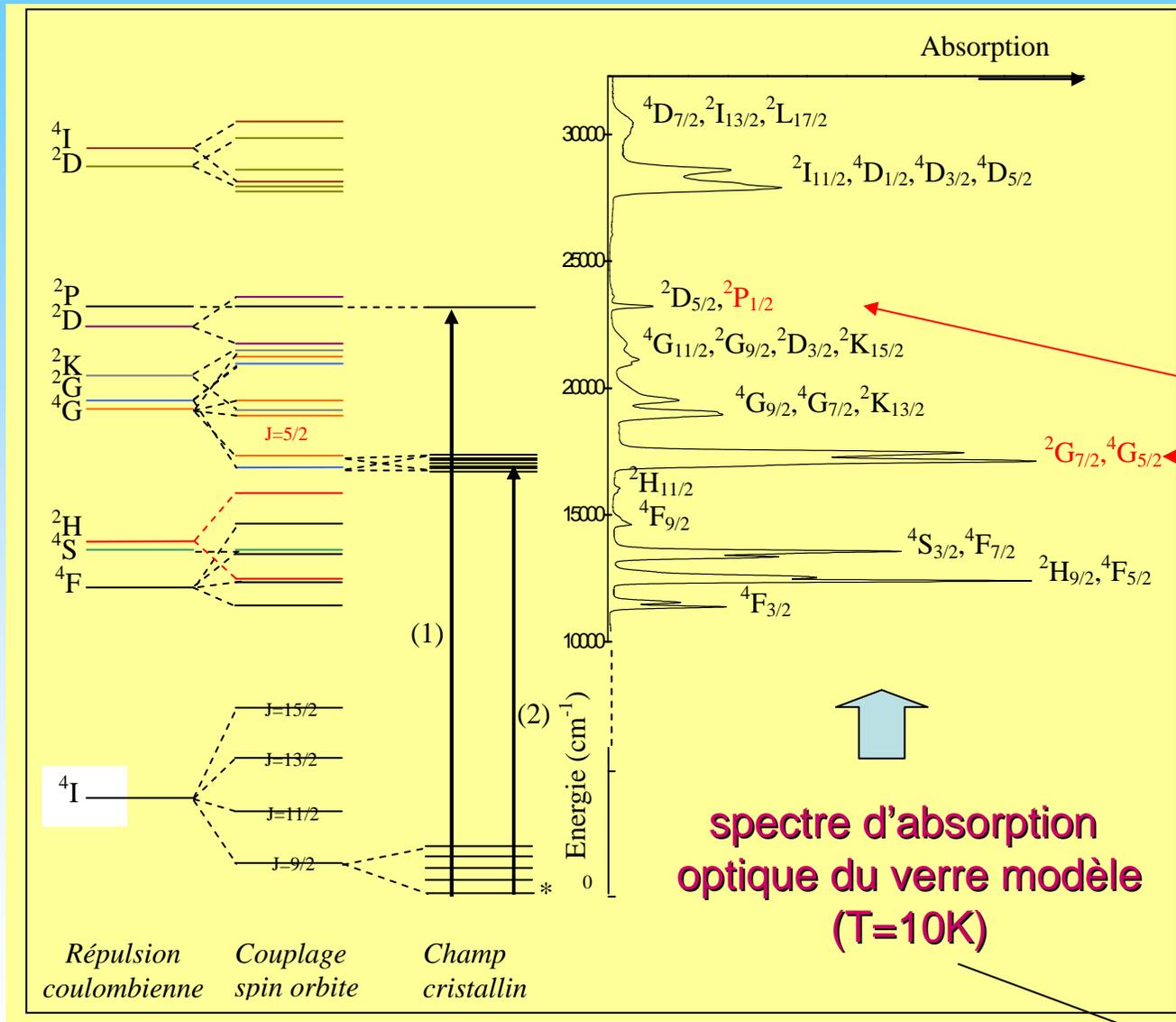
# Etude de l'environnement des cations $TR^{3+}$ (EXAFS Nd, seuil $L_{III}$ )



Faible évolution de la distance Nd-O mais plus de désordre (distribution plus grande de distances quand la concentration en Nd augmente)



# Etude de l'environnement des cations TR<sup>3+</sup> (absorption optique Nd<sup>3+</sup>)

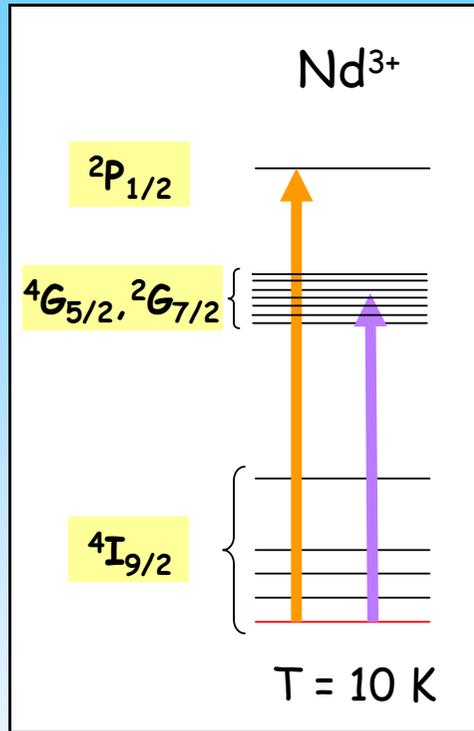


deux transitions intéressantes du point de vue structural (environnement Nd<sup>3+</sup>)

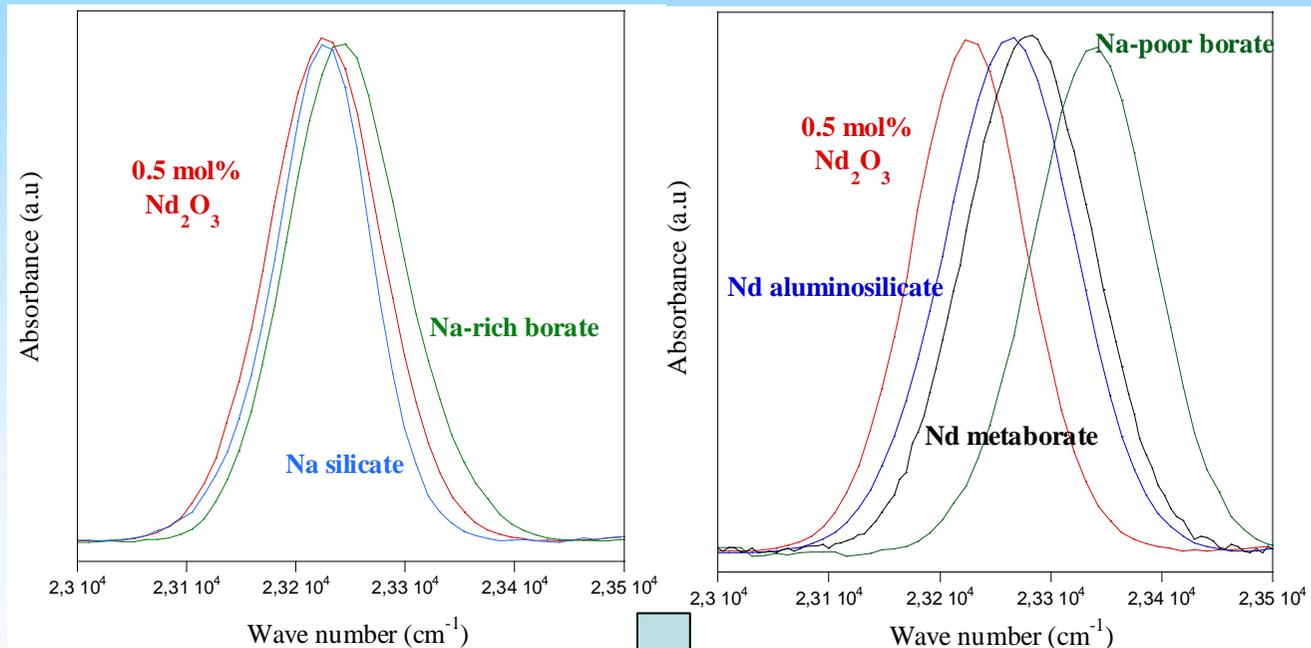
spectre d'absorption optique du verre modèle (T=10K)

Spectres plus simples à très basse T

# Etude de l'environnement des cations $TR^{3+}$ (absorption optique $Nd^{3+}$ )



A 10K seulement une transition/type de sites et son énergie augmente quand le caractère covalent de la liaison Nd-O ↓ (par exemple lorsque le nombre de BOs dans l'environnement des cations  $Nd^{3+}$  ↑): Effet néphélauxétique (*Caro et al. J. Phys 1976*)

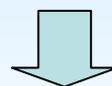
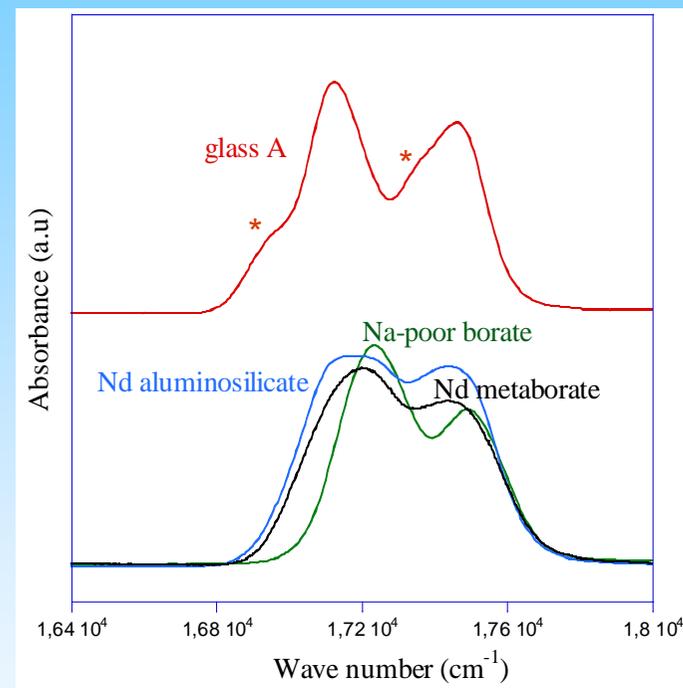
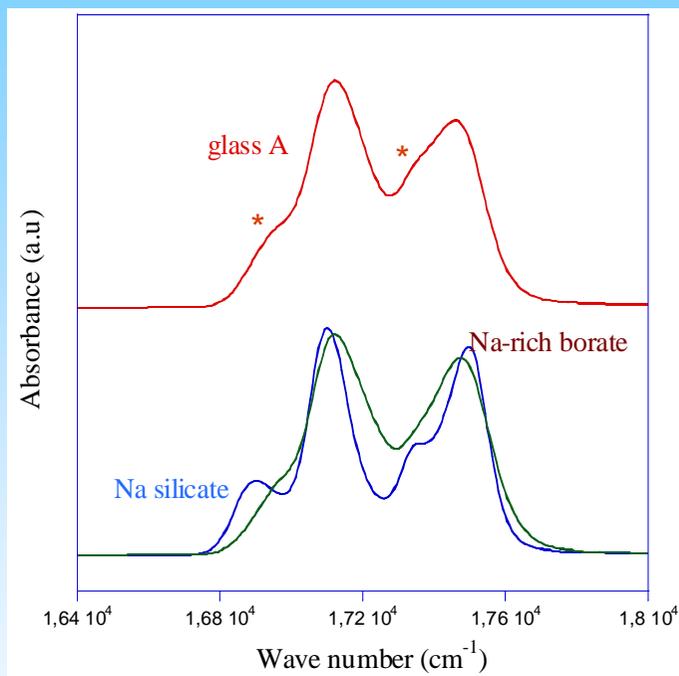


Les cations  $Nd^{3+}$  seraient principalement localisés dans des régions dépolymérisées près de NBOs et de cations  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$

# Etude de l'environnement des cations $TR^{3+}$ (absorption optique $Nd^{3+}$ )



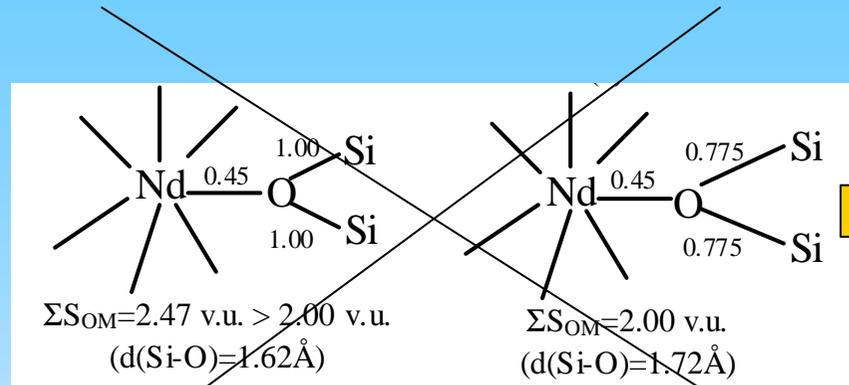
verre modèle A de base (16 mol%  $Nd_2O_3$ )



Les cations  $Nd^{3+}$  seraient principalement localisés dans des régions dépolymérisées près de NBOs et de cations  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$

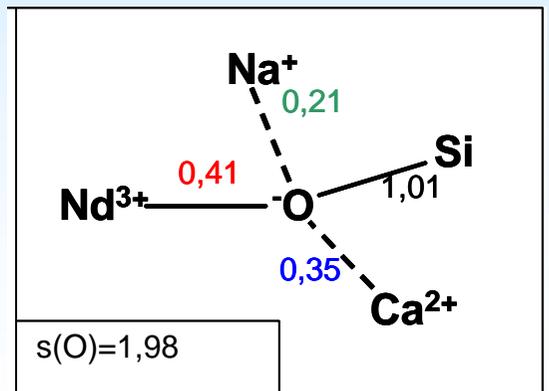
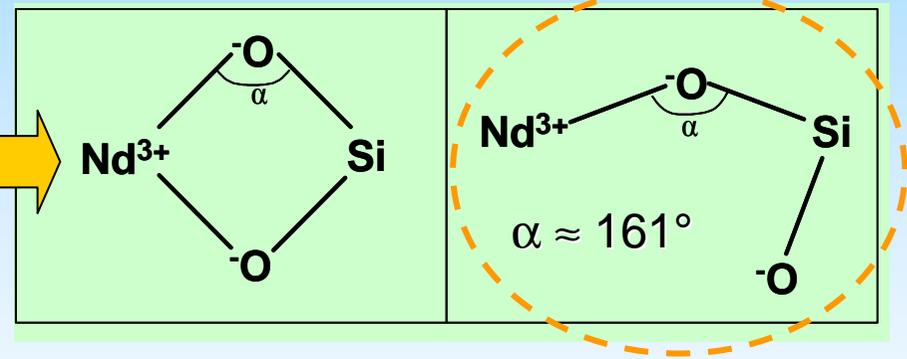
# Mode de connectivité au réseau silicaté du polyèdre de coordination et compensation de charge locale des cations Nd<sup>3+</sup>

Brown et Shannon, 1973:  
 $S_{iO} = \exp [(R_0 - R_{iO})/B]$



Connection  
 par NBOs  
 non par BOs

D'après les distances Nd-O, Nd-Si et Si-O  
 connexion par les sommets pas les arêtes



Environnement  
 local  
 possible

## Connexion préférentielle des cations $TR^{3+}$ aux NBOs dans les verres de silicates alcalins (DM $Er^{3+}$ )

Name	Composition (mol%)		
	$Er_2O_3$	$Na_2O$	$SiO_2$
Ess1	1	0	99
Enss10	1	10	84
Enss20	1	20	79
Enss30	1	30	69
E2nss30	2	30	68

*Du et al. JNCS (2005)*

Coordination number around sodium and erbium ions<sup>a</sup>

	Ess1	Enss10	Enss20	Enss30	E2nss30
Na-O		4.60	4.75	5.10	5.23
-NBO		2.25	2.91	3.45	3.50
-BO		2.35	1.84	1.65	1.73
Er-O	4.88	5.06	5.81	5.81	5.88
-NBO	3.00	4.88	5.19	5.50	5.44
-BO	1.88	0.18	0.62	0.31	0.44

$Na^+$   
connexion à la fois  
à NBOs et BOs

Dans  $SiO_2$  avec  $Na_2O$   
connexion préférentielle  
à NBOs

Dans  $SiO_2$  sans  $Na_2O$   
 $Er^{3+}$  connexion à la fois  
à NBOs et BOs

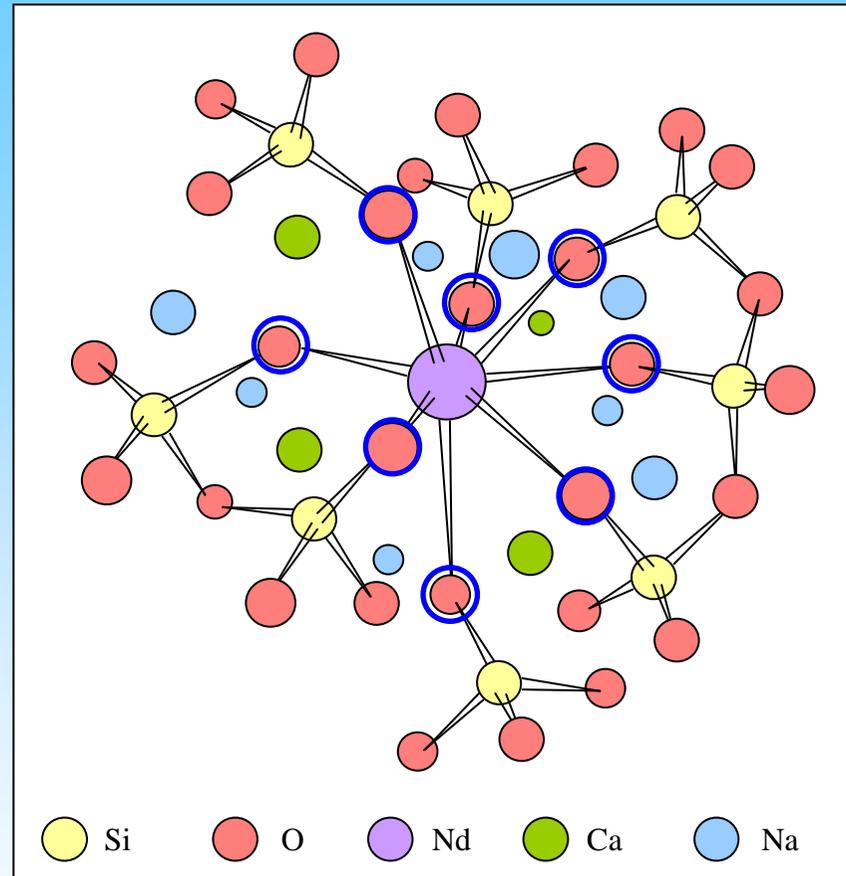
# Bilan sur l'environnement local des ions $\text{Nd}^{3+}$

Environnement de Nd assez  
bien défini



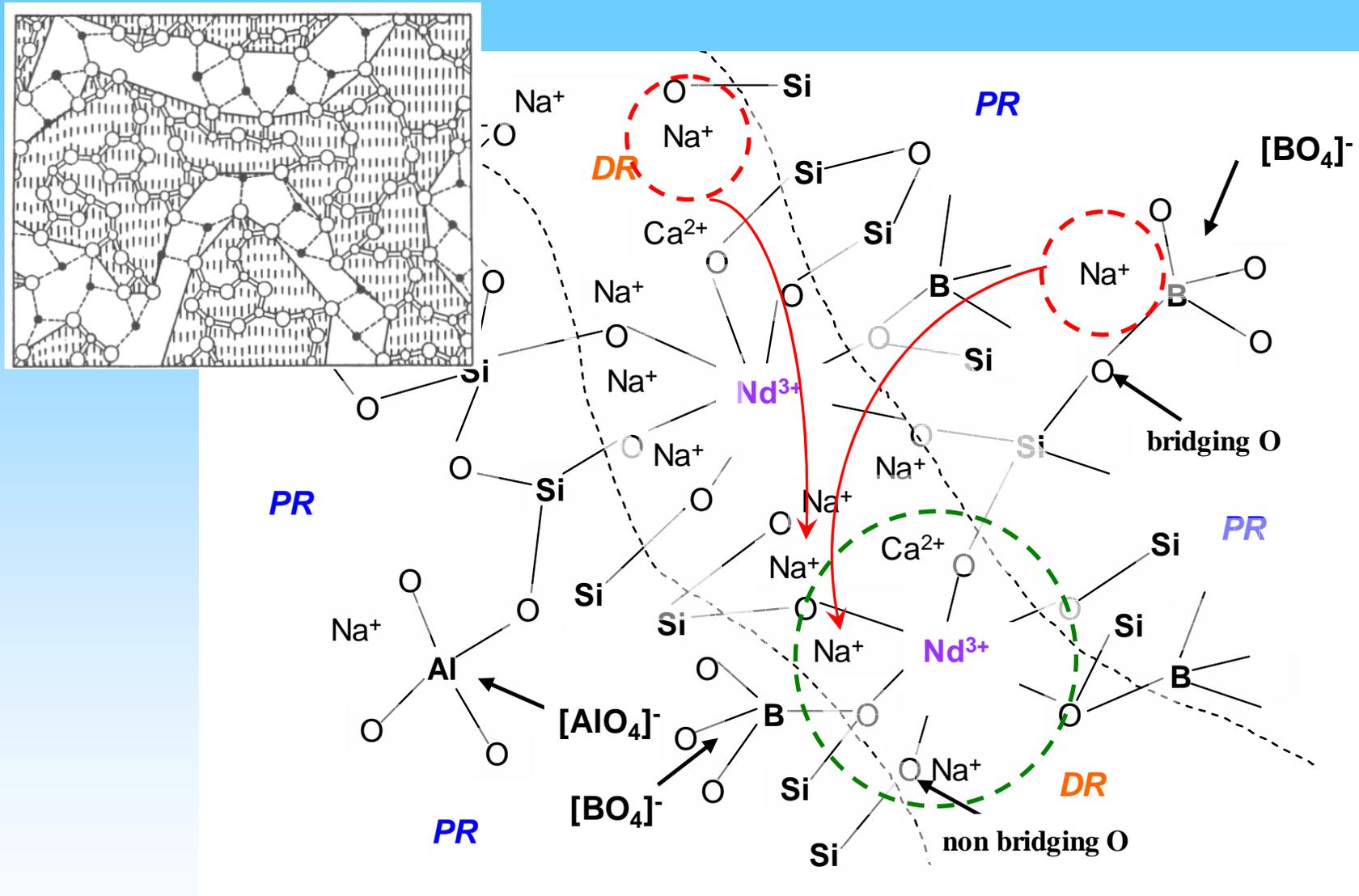
- Coordinence  $\approx 7$
- Nd lié à des NBOs
- Connections par les sommets
- Présence de Na et Ca dans l'environnement de Nd (compensation de charge)

Pour se « dissoudre » sous forme  
de polyèdres isolés  
dans le réseau vitreux (1 ion  $\text{Nd}^{3+}$ )  
7 NBOs nécessaires:  
3 NBOs ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )  
4 NBOs ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ )

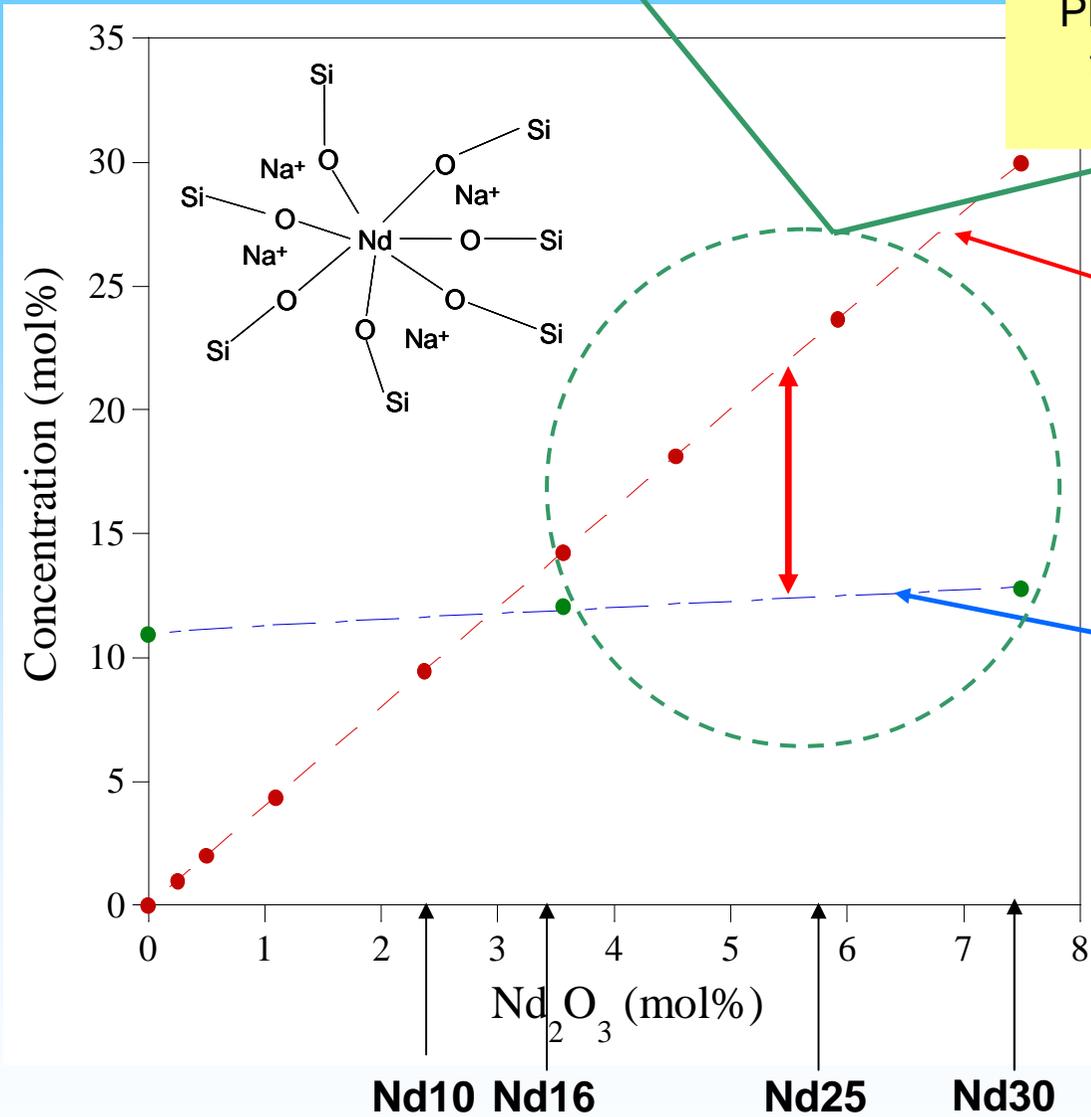


4 moles de ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ ) sont  
nécessaires pour permettre de  
« dissoudre » 1 mole de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

G.N. Greaves, *JNCS* (1985)



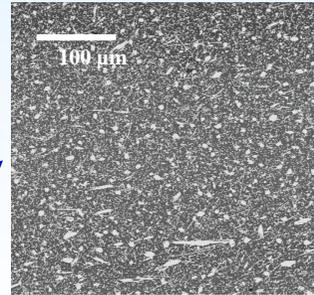
Problème de solubilisation  $\text{Nd}^{3+} \Rightarrow \uparrow$  tendance à la cristallisation d'apatite



Plus assez de NBOs pour incorporer tous les ions  $\text{Nd}^{3+}$  sous forme de  $(\text{NdO}_7)^-$  isolés

$\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$  nécessaire pour la compensation de charge de  $\text{Nd}^{3+}$  dans DR  
 $4 (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$  pour 1  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

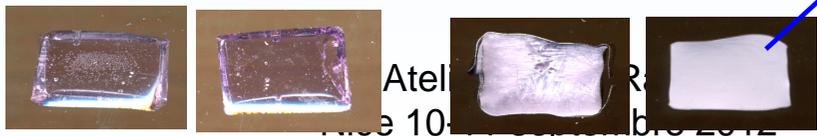
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$  disponible pour la compensation de charge de  $\text{Nd}^{3+}$  dans DR en tenant compte de la compensation de charge de  $(\text{AlO}_4)^-$ ,  $(\text{ZrO}_6)^{2-}$  et  $(\text{BO}_4)^-$



**MEB**

Apatite  $(\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2)$

refroidissement lent (6°C/min)



**Effet de la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
sur l'environnement et la solubilité  
des ions  $\text{TR}^{3+}$   
et la structure du verre**

Atelier Terres Rares  
Nice 10-11 septembre 2012

<b>Verre A</b>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	ZrO <sub>2</sub>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>mol%</b>	61.82	8.94	3.05	14.41	6.33	1.89	3.56 (16.35 wt% Nd)

$$R = 100.([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}]) / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$$

de R=100 à R=35

mol%	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	ZrO <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>R100</b>	61.81	8.94	0	16.54	7.26	1.89	3.56
<b>R87</b>	61.81	8.94	3.05	14.41	6.33	1.89	3.56
<b>R75</b>	61.81	8.94	5.95	12.40	5.44	1.89	3.56
<b>R50</b>	61.81	8.94	11.90	8.27	3.63	1.89	3.56
<b>R35</b>	61.81	8.94	15.47	5.79	2.54	1.89	3.56

Composition

peralcaline (R>50)

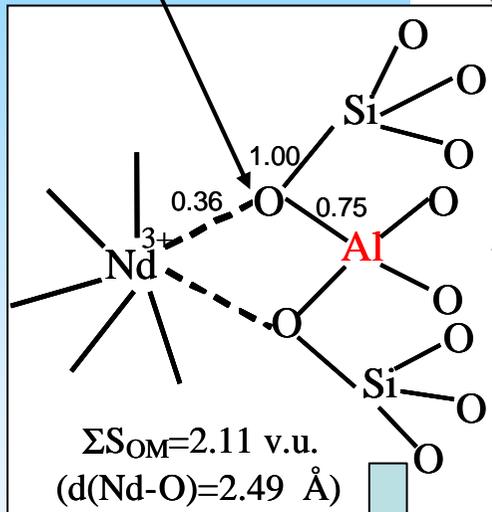
metalumineuse (R=50)

peralumineuse (R<50)

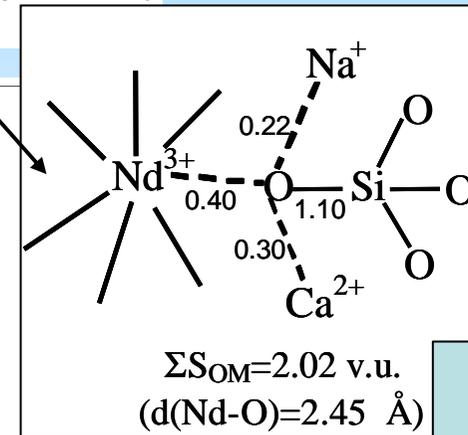
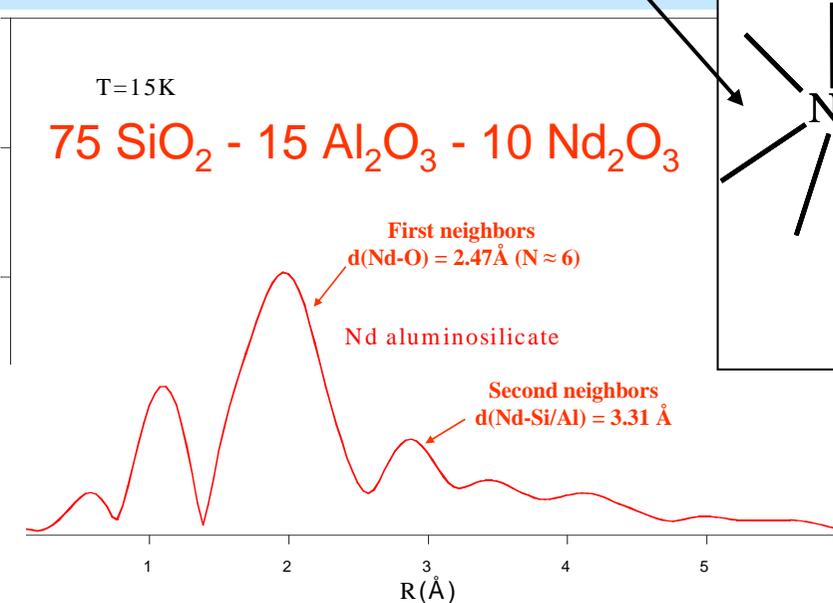
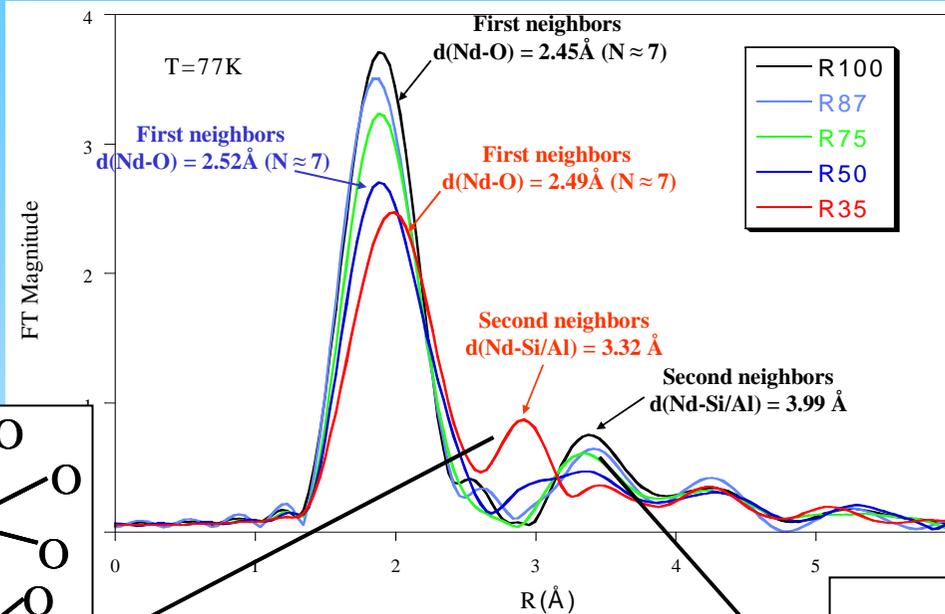
**Verre A**

# Etude de l'environnement des cations $Nd^{3+}$ (EXAFS)

$Nd-O-Al = 101^\circ$

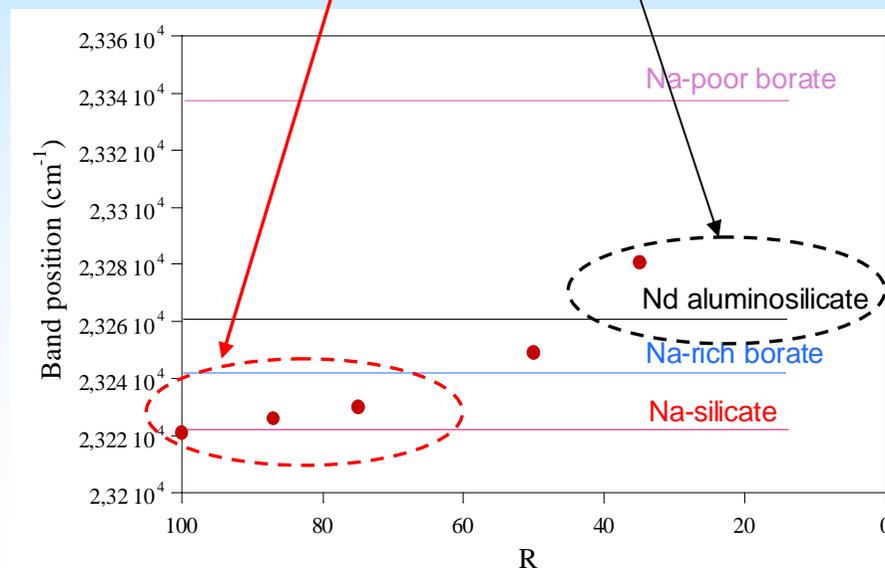
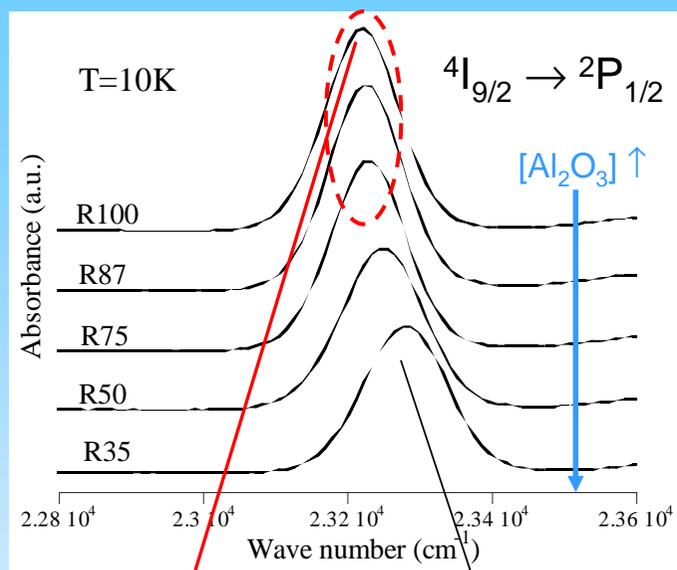


les cations  $Nd^{3+}$  deviennent en partie compensateurs des entités  $(AlO_4)^-$



les cations  $Nd^{3+}$  agissent en tant que modificateurs près des NBOs

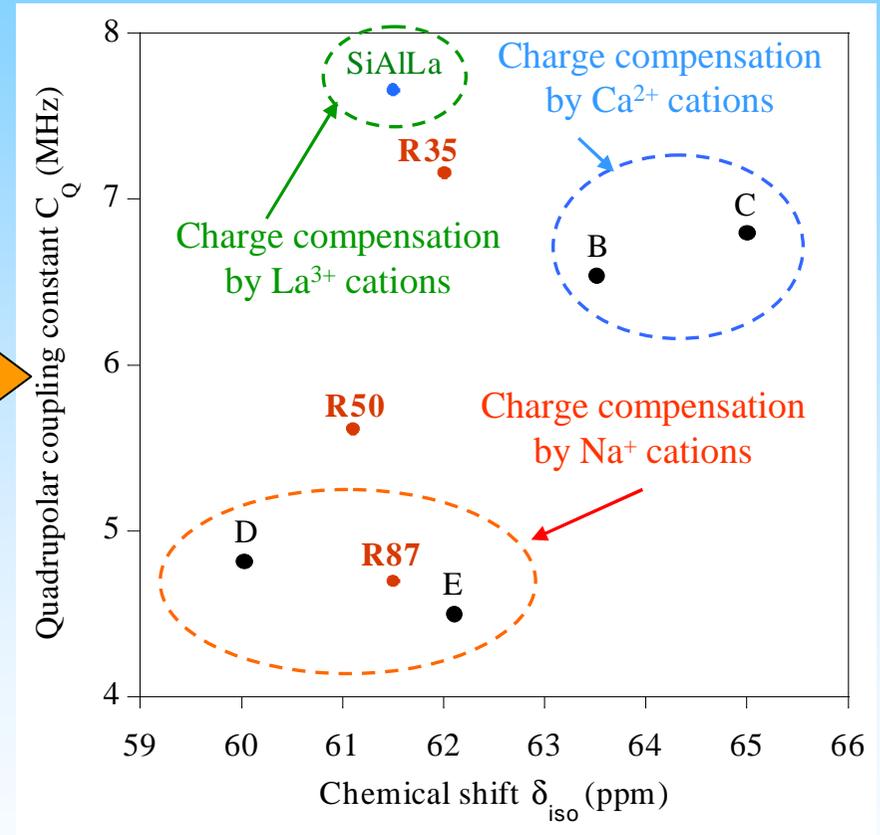
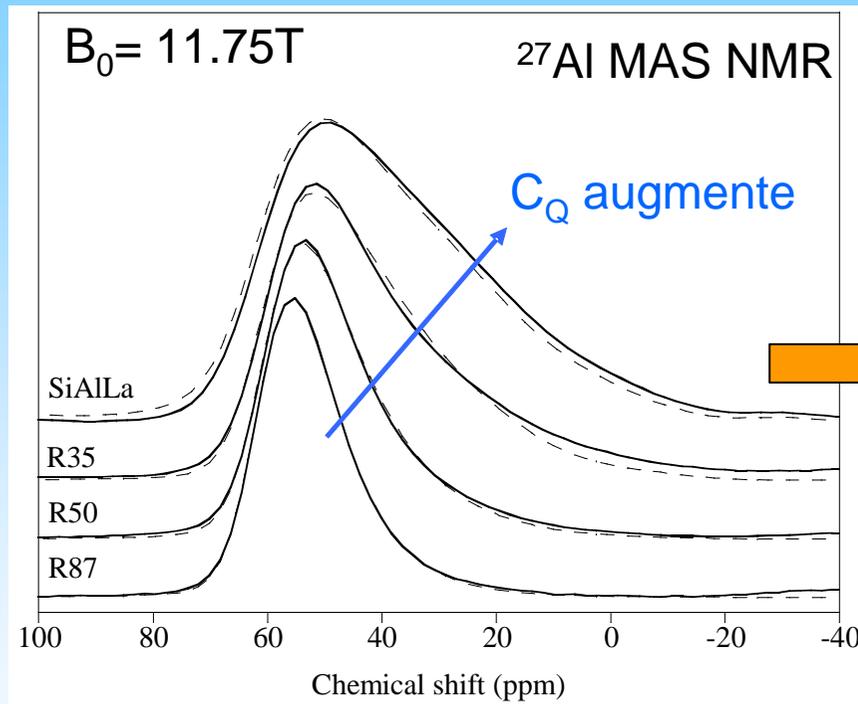
# Etude de l'environnement des cations $\text{Nd}^{3+}$ (optique)



Confirmation des résultats EXAFS

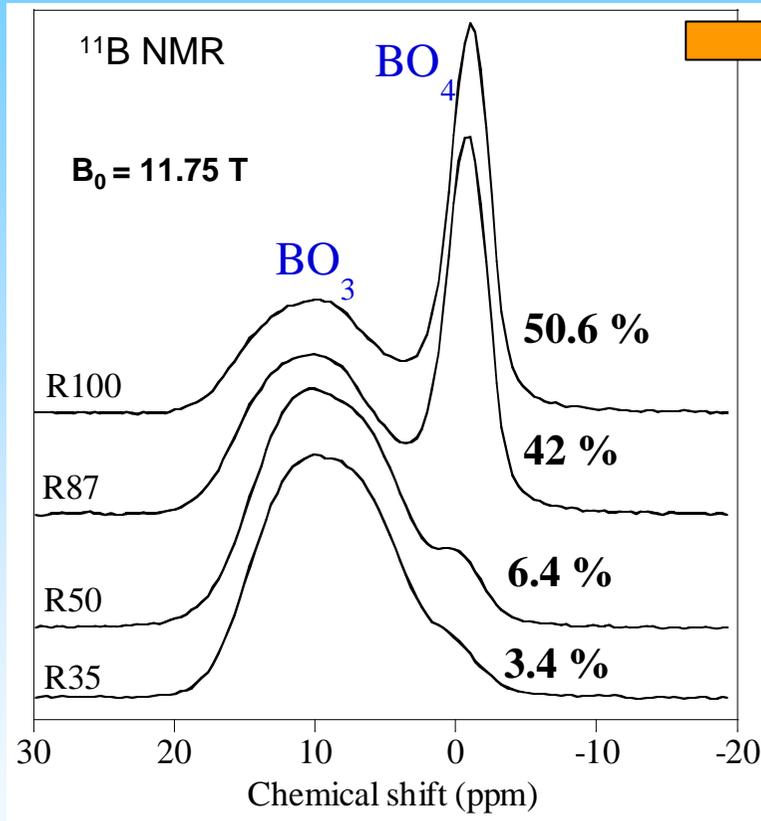
# Etude de l'environnement de Al ( $^{27}\text{Al}$ MAS NMR)

TR = La



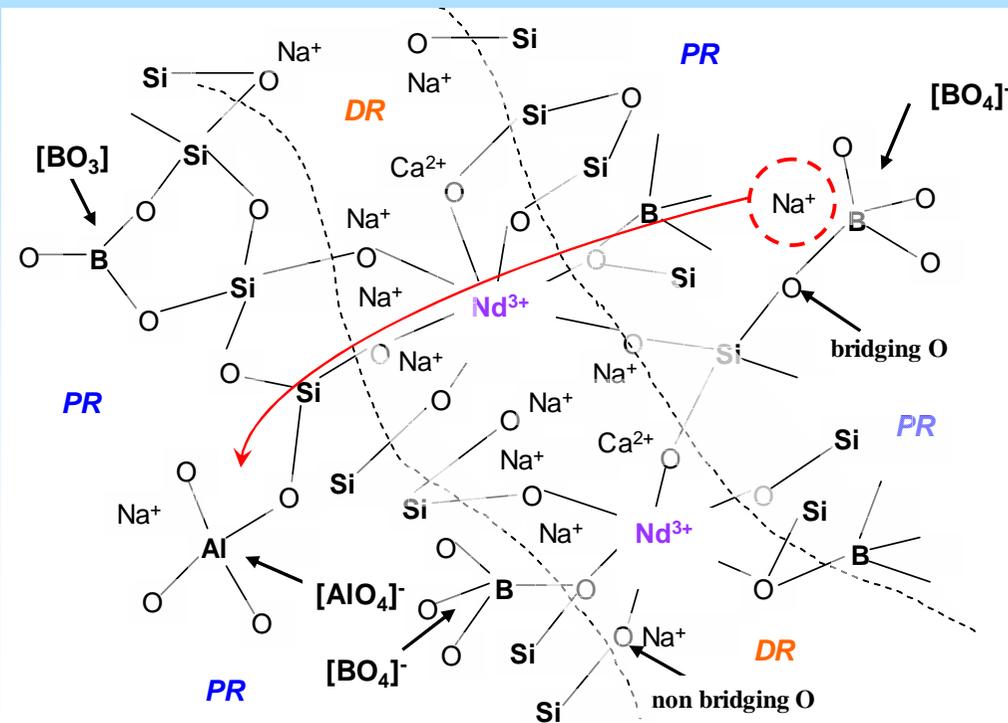
# Etude de l'environnement du bore ( $^{11}\text{B}$ MAS NMR)

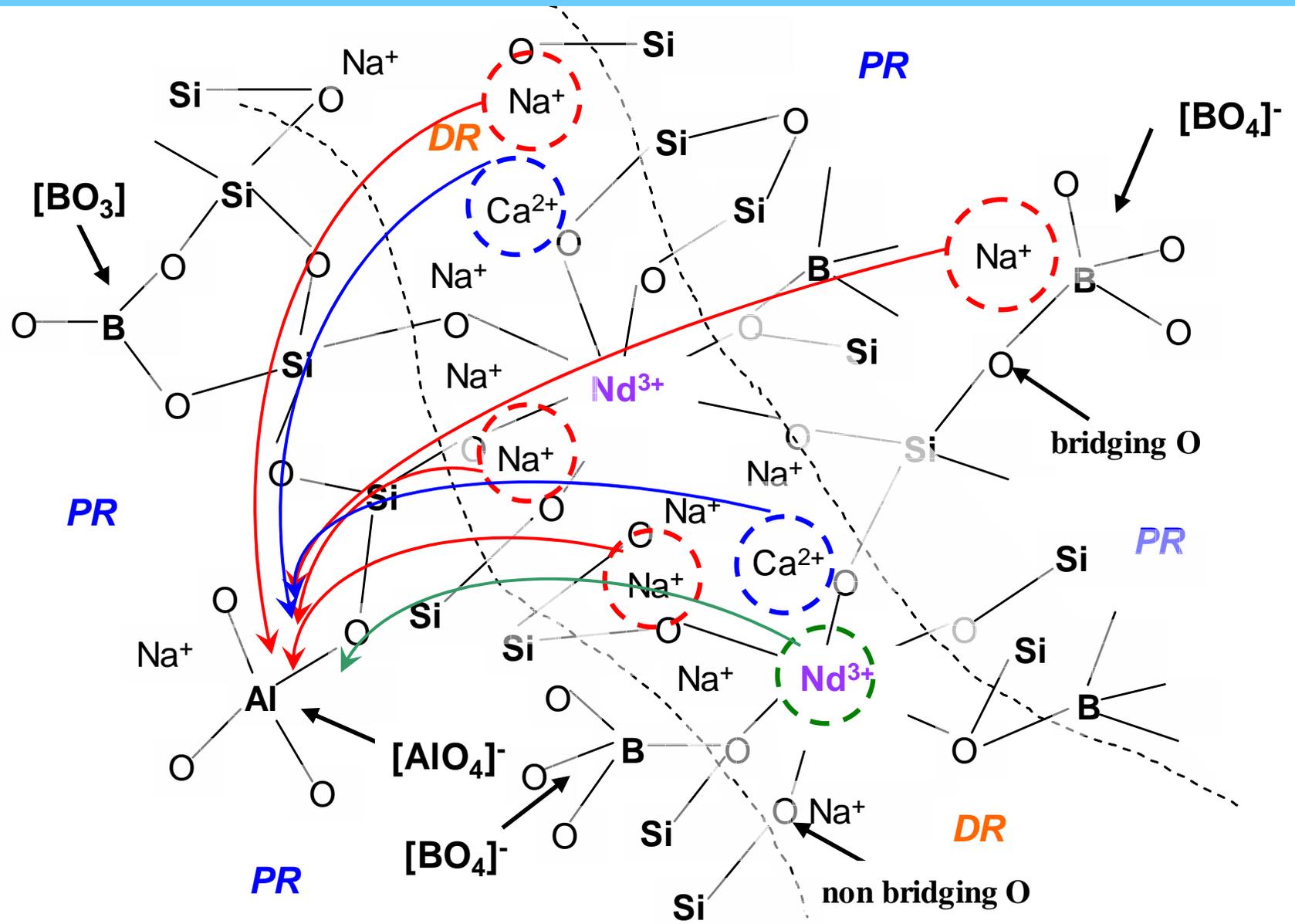
TR = La

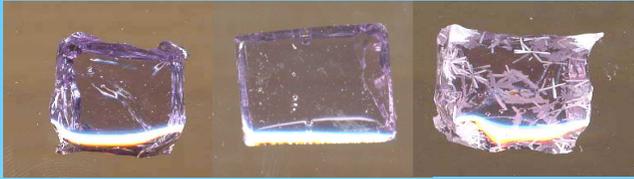


Forte décroissance de N<sub>4</sub>  
quand R augmente

Compensation de charge préférentielle  
de  $(\text{AlO}_4)^-$  par rapport à  $(\text{BO}_4)^-$  :  
déplacement de l'équilibre  $(\text{BO}_4)^- \leftrightarrow \text{BO}_3$   
vers la droite



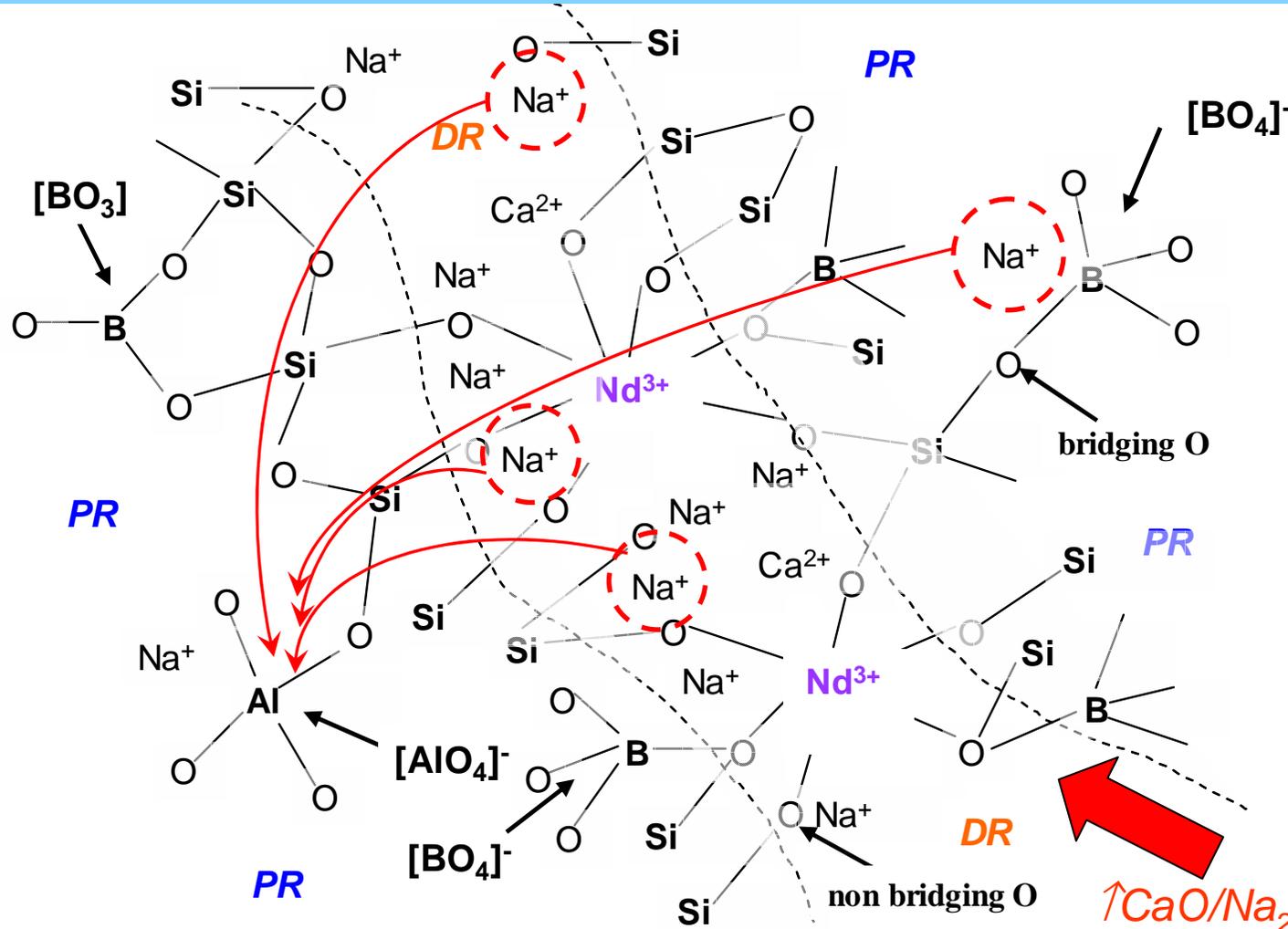




R100 R87 R75 →

refroidissement contrôlé de la fonte (6°C/min)

↑ cristallisation d'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$



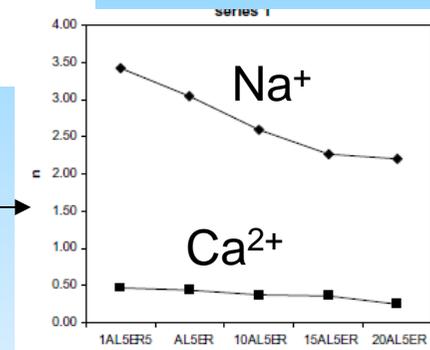
↑  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  ratio dans DR  
(et ↓ NBOs of DM)

# Evolution de la connexion des cations $TR^{3+}$ aux NBOs et BOs dans les verres $SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3$ (DM $Er^{3+}$ )

Sample	$SiO_2$	$Na_2O$	$CaO$	$Al_2O_3$	$Er_2O_3$	$Al_2O_3/SiO_2$
1AL5ER	69.91	13.9	10.48	0.95	4.76	0.014
5AL5ER	67.18	13.37	10.09	4.5	4.76	0.067
10AL5ER	64.08	12.76	9.61	8.77	4.78	0.137
15AL5ER	61.25	12.2	9.19	12.58	4.78	0.205
20AL5ER	58.77	11.7	8.82	15.93	4.78	0.271

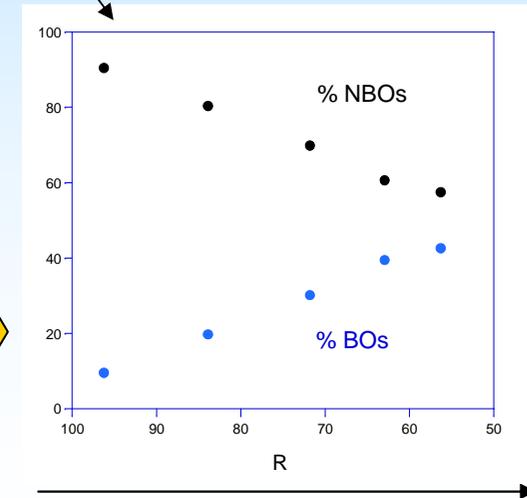
Corradi et al. JNCS (2008)

sphère coordination  $Er^{3+}$



$\uparrow Al_2O_3$

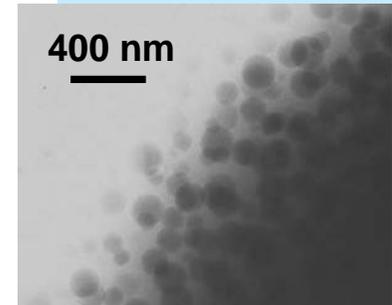
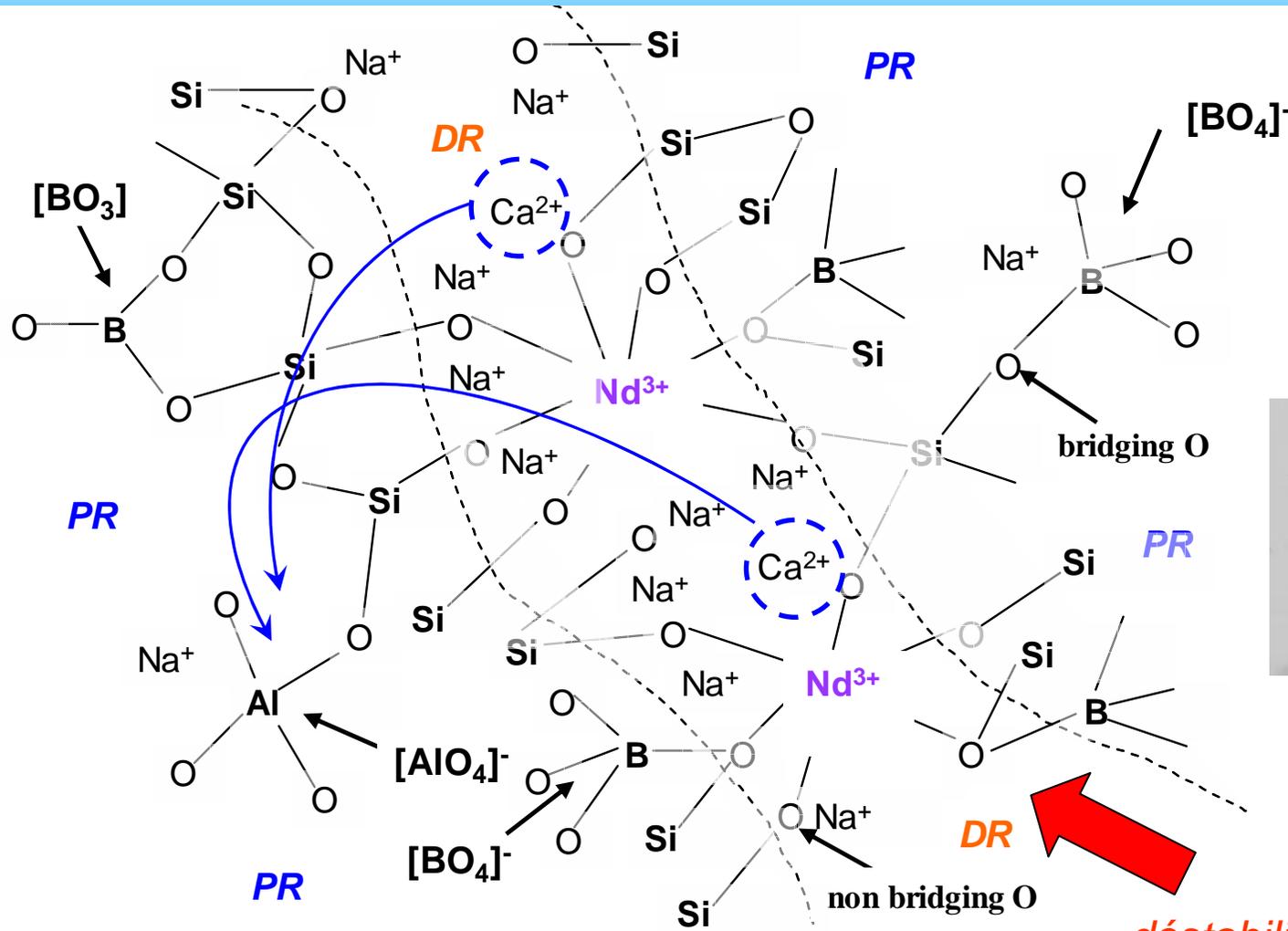
	1A15ER	5A15ER	10A15ER	15A15ER	20A15ER
Si-BO	75.94	79.55	79.95	84.05	86.02
Si-NBO	24.06	20.45	20.05	15.95	13.98
Ca-BO	8.65	10.45	38.56	57.49	60.65
Ca-NBO	91.35	89.55	61.44	42.51	39.35
Er-BO	9.53	19.66	30.14	39.44	42.53
Er-NBO	90.47	80.34	69.86	60.56	57.47





R50

refroidissement contrôlé de la fonte (6°C/min)  
séparation d'une phase riche en Nd  
sans cristallisation



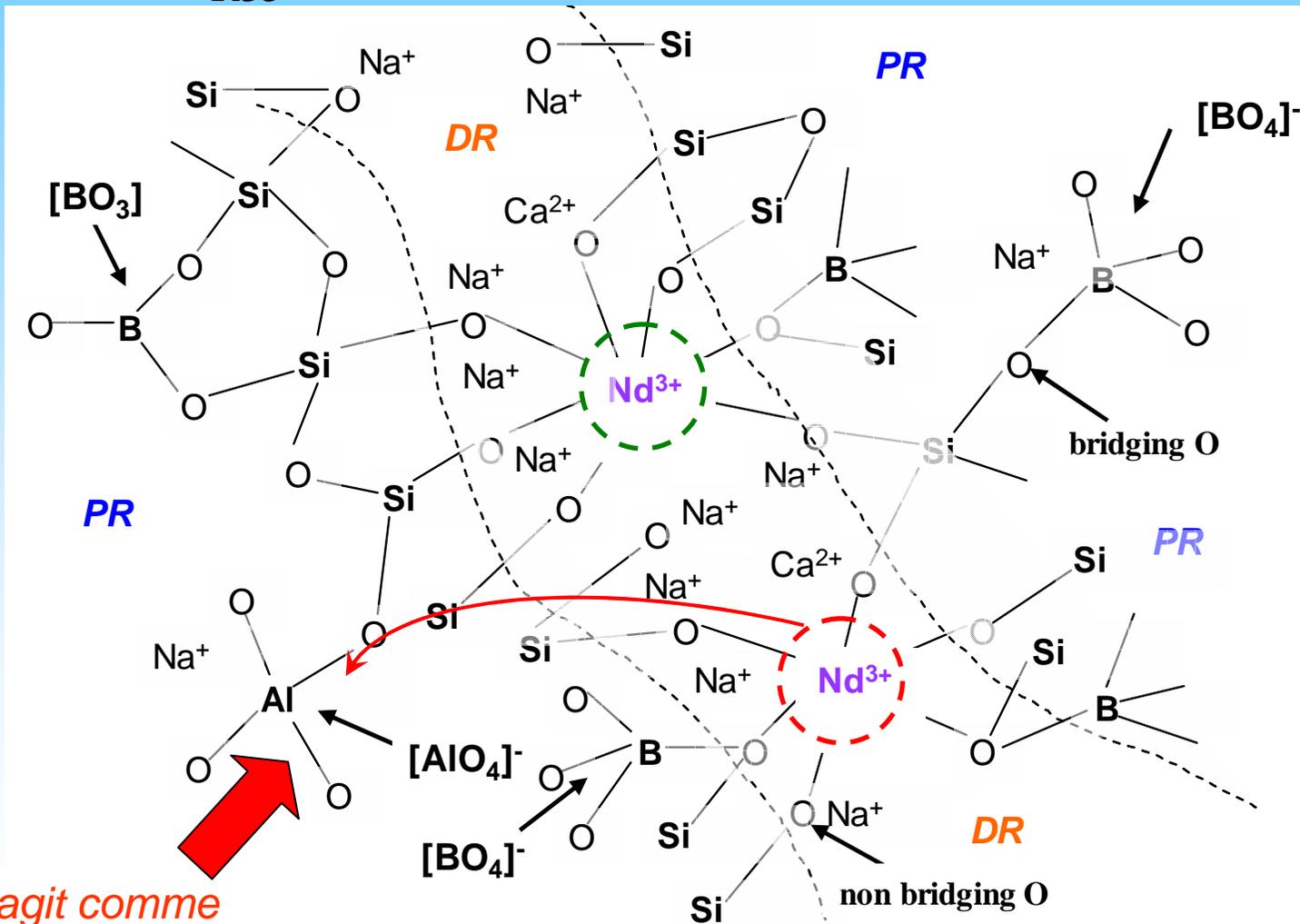


R35

refroidissement contrôlé de la fonte (6°C/min)

dispersion des cations  $\text{Nd}^{3+}$  dans le réseau aluminoborosilicaté

↑ solubilité Nd (pas de cristallisation)

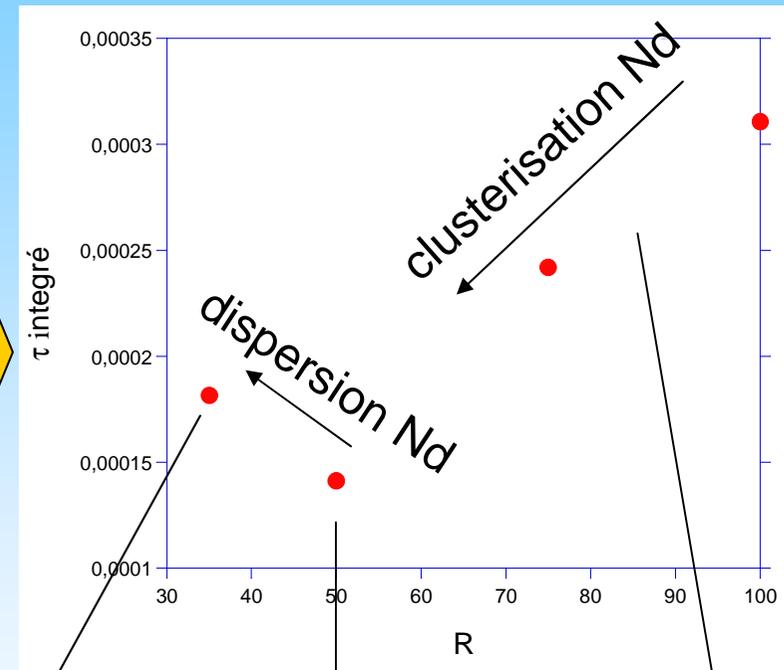
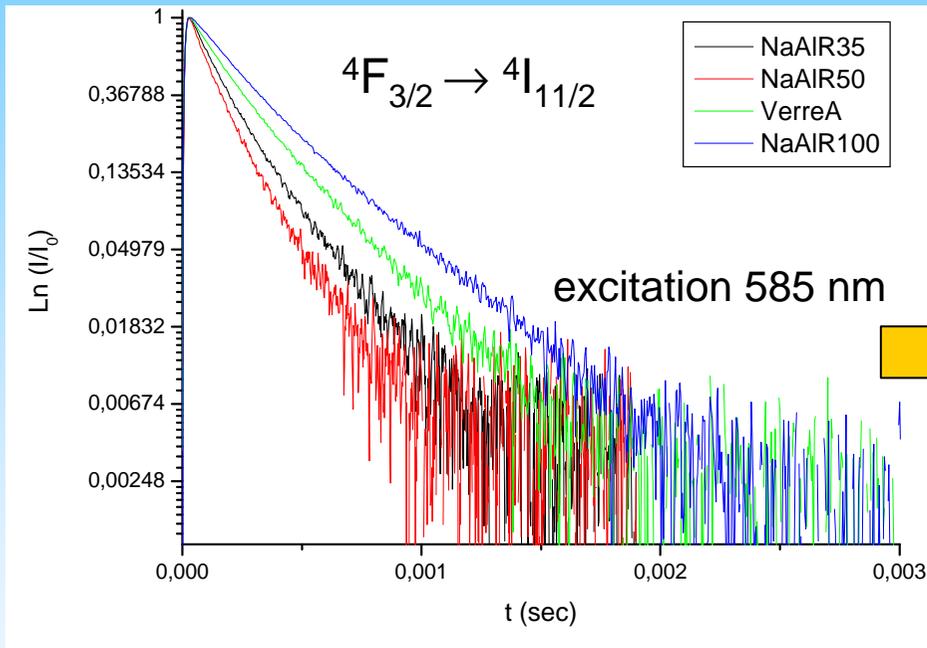


*Nd<sup>3+</sup> agit comme compensateur de charge des entités (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>*

# Etude de la distribution des cations $\text{Nd}^{3+}$ (luminescence)



temps de vie intégré



courbes de déclin de fluorescence

peralumineux

metalumineux

peralcalin

## Conclusions

- Les cations  $TR^{3+}$  agissent comme des **modificateurs** (formation de NBOs) ( $TR_2O_3$  basique)
- Les cations  $TR^{3+}$  sont préférentiellement localisés dans des **régions dépolymérisées du réseau silicaté** (i.e. régions riches en NBOs produits par  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ ), pas metaborate. **Nécessité de compensation de charge locales** suffisante (sinon ↓ solubilité: cristallisation phase riche en TR).
- Les cations  $TR^{3+}$  rentrent en compétition avec le bore (mais pas avec l'aluminium) pour leur compensation de charge avec les cations  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ . Présence de bore possible dans l'environnement des  $TR^{3+}$  (à préciser).
- L'augmentation de la **teneur en  $Al_2O_3$  a un fort impact** à la fois sur:
  - la structure du réseau (↓NBOs, ↓ $BO_4$ )
  - l'environnement des cations  $TR^{3+}$  (**évolution du rôle structural de modificateur à compensateur de charge des unités  $AlO_4$** )
  - la tendance à la séparation de phase et à la cristallisation de la fonte (augmentation de la solubilité des TR pour les compositions peralumineuses)

## Remerciements

CEA Marcoule pour sa contribution à ces études

Etudiants en thèse (I. Bardez-Giboire, A. Quintas)

Odile Majérus (LCMCP Chimie-ParisTech)

Thibault Charpentier (CEA Saclay)