

## Élaboration et caractérisation physico-chimique des verres métaphosphates

Elisabeth HUSSON<sup>1</sup>, Laurence RAHARIMALALA<sup>2\*</sup> et Pax RAJAONERA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Productique Chimique, IUT Orléans – France

<sup>2</sup>Département de chimie minérale et chimie physique, Faculté des sciences, Université d'Antananarivo  
B P 906 – 101 Antananarivo, Madagascar

\* Correspondance, courriel : [lauraharimalala@yahoo.fr](mailto:lauraharimalala@yahoo.fr)

### Résumé

Les matériaux à base de phosphates cristallisés ou vitreux font actuellement l'objet de nombreux travaux dans le cadre de stockage par confinement de déchets nucléaires. L'objectif de cette étude consiste à l'élaboration de verres métaphosphates contenant du sodium, du plomb et du bismuth pour leur caractérisation physico-chimique. L'analyse thermique par DSC (Differential Scanning Calorimetry) a montré que les températures de transition vitreuse  $T_g$  sont relativement élevées ( $\sim 394^\circ\text{C}$ ). Les valeurs de la densité obtenues par la méthode d'Archimède sont fonction de la masse molaire élevée de  $\text{PbO}$  et de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui substituent à  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ces résultats ont permis de suggérer que des liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{Me}$  ( $\text{Me} : \text{Pb}, \text{Bi}$ ) à caractère fortement covalentes ont été formées dans le réseau des verres métaphosphates étudiés.

**Mots-clés :** *Verres, Métaphosphate, Plomb, Bismuth, Transition vitreuse, Densité.*

### Abstract

#### Elaboration and physico-chemical characterisation of metaphosphates glasses

Crystallized or vitreous phosphates materials are today the subject of many works for storage by confinement of nuclear wastes. The objective of this study consists to elaborate sodium-lead-bismuth metaphosphate glasses for their physico-chemical characterization. The thermal analysis by DSC (Differential Scanning Calorimetry) showed that the vitreous transition temperatures  $T_g$  are relatively high ( $\sim 394^\circ\text{C}$ ). The values of the density measured by the Archimède method are function of the largest molar weight of components which substituted to  $\text{Na}_2\text{O}$ . These results allow to suggest that strong covalent bonds  $\text{P} - \text{O} - \text{Me}$  ( $\text{Me} : \text{Pb}, \text{Bi}$ ) have been formed up in the network of the metaphosphate glasses.

**Keywords :** *Glasses, Metaphosphate, Lead, Bismuth vitreous transition, Density.*

### 1. Introduction

En prévision de l'épuisement des réserves pétrolières dans le monde, on se tourne vers l'énergie nucléaire avec le problème des déchets nucléaires radioactifs qui sont très nocifs.

La littérature actuelle se penche sur les matériaux solides pour le stockage par confinement de déchets nucléaires.

On peut citer :

- Les matériaux cristallisés tels que les céramiques à base de titanate, de phosphate qui ont été proposés comme hôtes de déchets nucléaires à cause de leur stabilité chimique et thermique ainsi que leur capacité de former de solutions solides avec les actinides [1-4].

Cependant, les déchets nucléaires contiennent souvent des composés non radioactifs (Al, Fe, ...) qui peuvent varier largement en composition altérant ainsi les propriétés ci-dessus [5, 6].

- les matériaux vitreux dont essentiellement les verres phosphatés qui peuvent tolérer toutes variations en compositions de déchets nucléaires et de les vitrifier à cause de leur structure désordonnée [4, 5, 7, 8].

Pour cette raison, des études sur les matériaux vitreux qui seront de potentiels solides hôtes de déchets nucléaires se sont donc développées.

A titre d'exemple :

- SHYH P. Y et al [9] ont étudié la température de transition vitreuse des verres ultraphosphates de composition  $(40 - x)\text{Na}_2\text{O} - x\text{CuO} - 60\text{P}_2\text{O}_5$  avec  $0 \leq x \leq 40\%$  mole par DTA (Differential Thermal Analyser). C'est ainsi que nous avons élaboré des verres métaphosphates pour leur caractérisation physico-chimique. L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$ , de la densité  $d$  et du volume molaire  $V_m$  de quelques verres métaphosphates  $[\text{O}] / [\text{P}] = 3$  ([10,11]) dont les compositions ont été déterminées à partir du diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## 2. Méthodologie d'élaboration des verres métaphosphates

Nous avons pris comme référence le verre métaphosphate E42 [12] dont la formule chimique et les compositions nominales sont données dans le **Tableau 1**.

**Tableau 1** : Formule chimique et compositions nominales du verre métaphosphate E42

verre	Formule chimique	Compositions nominales (% mole)			
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$
E42	$\text{Na}_{1,2}\text{Pb}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}(\text{PO}_3)_{3,6}$	18,75	18,75	6,25	56,25

Ensuite, le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$  a été considéré.

Suivant ce diagramme ternaire, les coordonnées du verre métaphosphate E42 sont déterminées comme suit :

- formule chimique :



- nombre de moles de métal Me :

Na	Pb	Bi
1,2	0,6	0,2

- nombre de moles d'oxyde :

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
0,6	0,6	0,2

mole d'oxydes)

$$n_{\text{total}} = 1,4 \text{ (nombre total de)}$$

Soit

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
0,4286	0,4286	0,1428 (en mole)

Ainsi dans ce diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , le verre métaphosphate E42 admet donc comme composition :

42,86 Na<sub>2</sub>O – 42,86 PbO – 14,28 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%mole)

Dans ce diagramme ternaire Na<sub>2</sub>O – PbO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons :

- en premier lieu, fixé la teneur en Na<sub>2</sub>O à 42,86% mole tout en faisant varier les teneurs en PbO et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

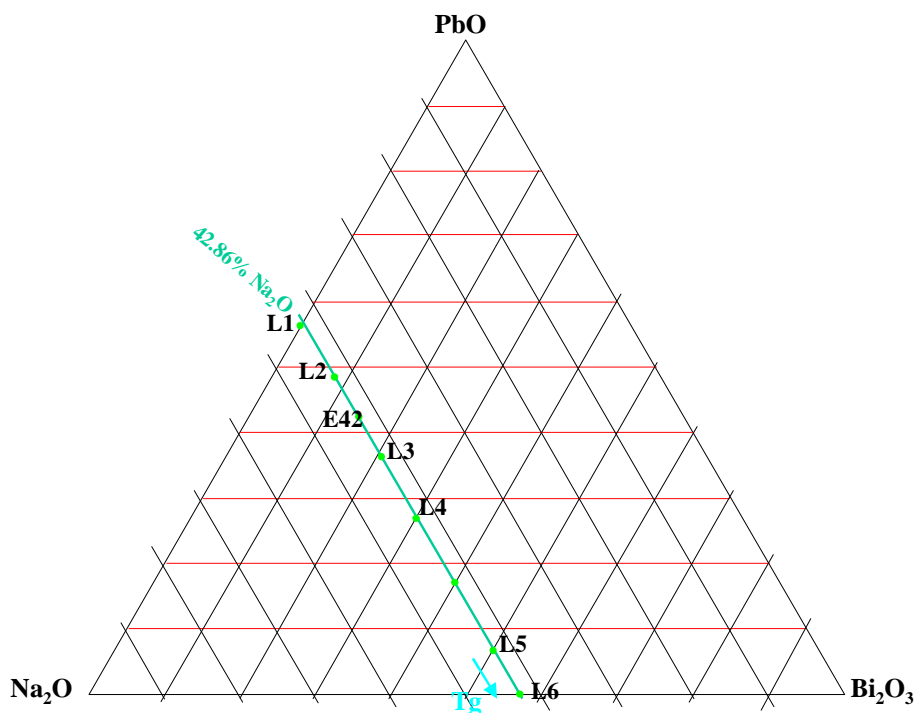
En se référant au mode de calcul précédent, nous obtenons alors la série « L » de verres métaphosphates de :

- formule chimique :  $Na_{0,8572}Pb_{(0,5714-z/2)}Bi_z(PO_3)_{2+2z}$

- composition : 42,86 Na<sub>2</sub>O – (57,14 – Z) PbO – Z Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Z = 0 – 8,70 – 14,28 – 21,06 – 30 – 50 – 57,14 (%mole)

La **Figure 1** montre les points représentatifs des verres métaphosphates de la série « L ».



**Figure 1 :** Points représentatifs des verres métaphosphates de la série « L » dans le diagramme ternaire. Na<sub>2</sub>O – PbO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Ensuite, la teneur en PbO a été maintenue constante à 42,86% mole tout en faisant varier les teneurs en Na<sub>2</sub>O et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

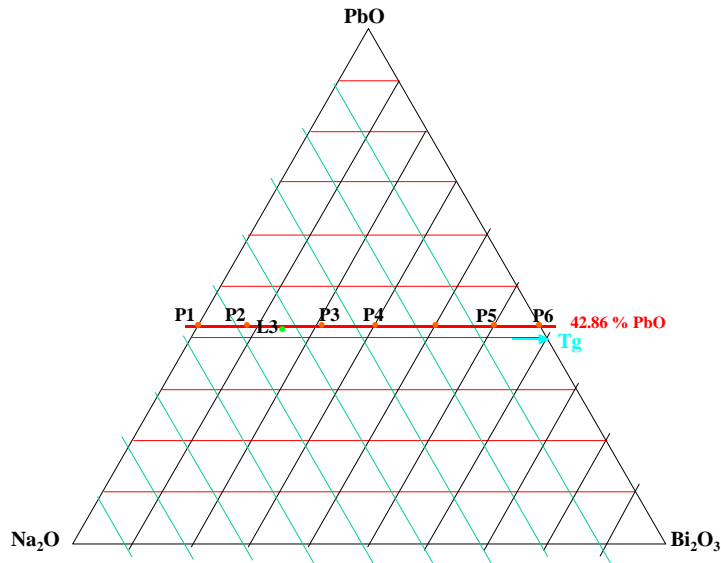
En se référant au mode de calcul précédent, nous obtenons alors la série « P » de verres métaphosphates de :

- formule chimique :  $Na_{(1,1428-z)}Pb_{0,4286}Bi_z(PO_3)_{2+2z}$

- composition : (57,14 – Z) Na<sub>2</sub>O – 42,86 PbO – Z Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Z = 0 – 8,70 – 14,28 – 21,06 – 30 – 50 – 57,14 (%mole)

La **Figure 2** montre les points représentatifs des verres métaphosphates de la série « P ».



**Figure 2 :** Points représentatifs des verres métaphosphates de la "P" dans le diagramme ternaire.  $Na_2O - PbO - Bi_2O_3$

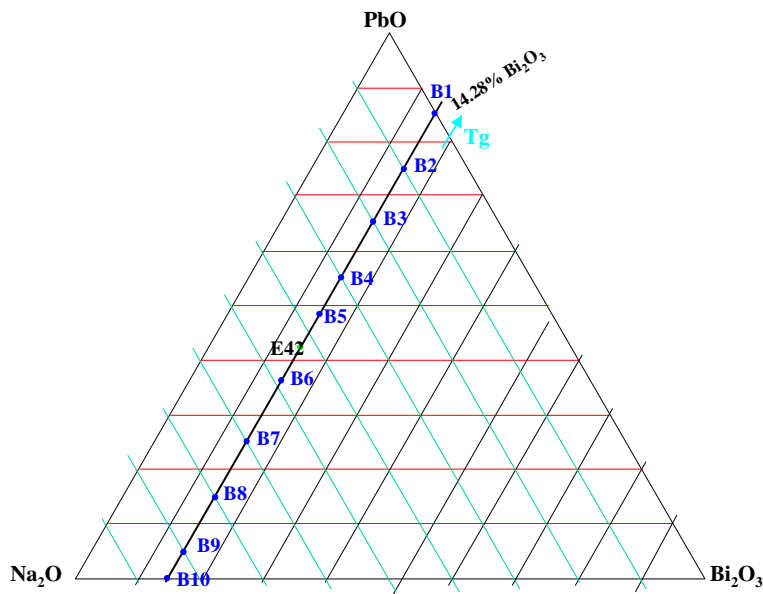
- Enfin, la teneur en  $Bi_2O_3$  a été fixé à 14,28% mole tout en faisant varier les teneurs en  $Na_2O$  et  $PbO$ . Nous obtenons alors la série « B » de verres métaphosphates de :

- formule chimique :  $Na_{(1,7144 - 2y)}Pb_yBi_{0,2856}(PO_3)_{2,5712}$

- composition :  $(85,72 - Y) Na_2O - Y PbO - 14,28 Bi_2O_3$

$Z = 0 - 5,72 - 15,72 - 25,72 - 36,08 - 42,86 - 55,72 - 65,72 - 75,72 - 85,72$  (%mole)

La **Figure 3** montre les points représentatifs des verres métaphosphates de la série "B".



**Figure 3 :** Points représentatifs des verres métaphosphates de la "B" dans le diagramme ternaire.  $Na_2O - PbO - Bi_2O_3$

### 3. Conditions expérimentales

Les verres métaphosphates des séries « L », « P » et « B » considérés ont été synthétisés en mélangeant des oxydes de plomb PbO (produit Merck) et de bismuth (produit Merck), du carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (produit Merck) et du dihydrogénophosphate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (produit Merck).

Pour tenir compte de la volatilité des oxydes de plomb et de bismuth, ces oxydes ont été introduits en léger excès de 3% et 2% en masse respectivement, par rapport aux proportions stoechiométriques.

Le mélange est ensuite broyé et homogénéisé dans un mortier en agate puis versé dans des creusets en alumine et chauffé dans un four électrique jusqu'à une température de fusion 1000°C. Le mélange fondu est ensuite coulé à l'air dans un moule en acier.

Les verres refroidis obtenus sont incolores et exempts de bulles.

Les températures de transition vitreuse T<sub>g</sub> ont été mesurées par un calorimètre à balayage de type Mettler Toledo Star<sup>®</sup> System DSC 228 du Laboratoire de Productique Chimique de l'Université d'Orléans — France.

La masse de chaque échantillon de verres analysés est de 10 à 20mg environ.

Queques échantillons nécessitent une masse importante à analyser afin que la courbe obtenue par DSC soit exploitable.

La plage de température étudiée est de 200 à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn.

Les valeurs de la température vitreuse T<sub>g</sub> ont été données avec une précision de ± 5°C.

Les mesures de la densité ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un picnomètre en se basant sur la méthode d'Archimède. Le liquide d'immersion utilisé étant l'eau déminéralisée.

Le volume molaire V<sub>m</sub> a été donné par la relation  $d = \frac{M}{V_m}$

Où d étant la densité du verre (g/cm<sup>3</sup>) et M la masse molaire du verre (g/mole) ;

La masse du verre M étant la masse molaire de chaque oxyde constituant le verre pondérée du nombre de mole.

### 4. Résultats et discussion

#### 4-1. Verres métaphosphates de la série « L »

les mesures de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, de la densité d et du volume molaire V<sub>m</sub> des verres métaphosphates de la série « L » à 42,86% mole de Na<sub>2</sub>O dans le diagramme ternaire Na<sub>2</sub>O — PbO — Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont rassemblées dans le **Tableau 2**

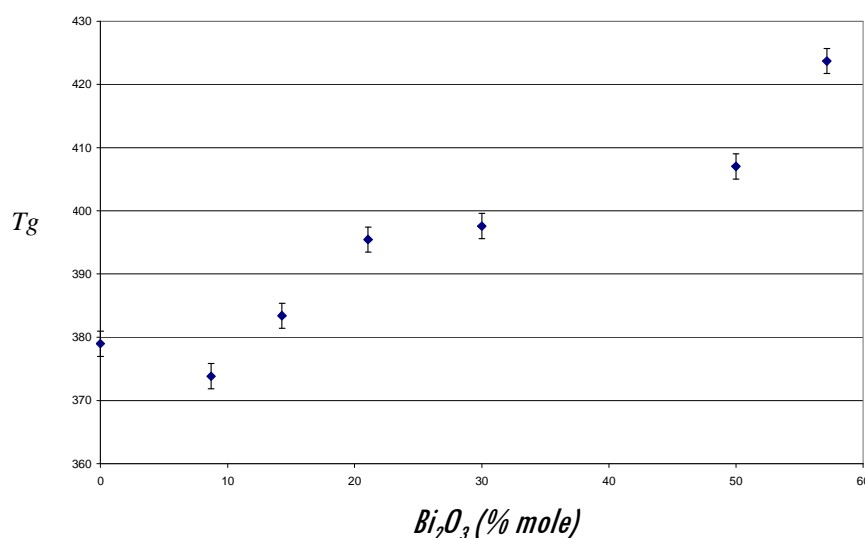
Les températures de transition vitreuse T<sub>g</sub> des verres métaphosphates de la série « L » sont relativement élevées (~394,28°C). Ces valeurs relativement élevées de T<sub>g</sub> pourraient être dues par la formation de liaisons P — O — Pb et P — O — Bi à caractère fortement covalentes que les liaisons P — O...Na<sup>+</sup> dans les réseaux des verres phosphates considérés [13,14].

En effet, les liaisons Pb — O et Bi — O sont plus covalentes que les liaisons Na — O : les électronégativités de Pb(1,8) et de Bi(1,9) sont plus élevées que celle de Na(0,9). La température de transition vitreuse T<sub>g</sub> diminue (de 378,9°C à 373,85°C) lorsque la teneur en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente (0 à 8,70% mole) pour les verres L1 et L2. Nous pensons que cette diminution de T<sub>g</sub> peut être expliquée par le fait que l'addition de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interrompt les liaisons P — O — P, ce qui réticule le réseau du verre L2. En effet, les études spectroscopiques effectuées par Shih [15] ont montré que le réseau des verres métaphosphates de plomb sont caractérisés par la longueur de chaînes phosphates P — O — P et que l'addition d'oxyde à ce verre de base fait diminuer

la longueur des chaînes. La **Figure 4** montre que la température de transition vitreuse  $T_g$  augmente ( $373,85^\circ\text{C}$  à  $423,70^\circ\text{C}$ ) avec la teneur de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**Tableau 2 :** Températures de transition vitreuse  $T_g$ , densité  $d$  et volume molaire  $V_m$  des verres métaphosphates de la série « L ».

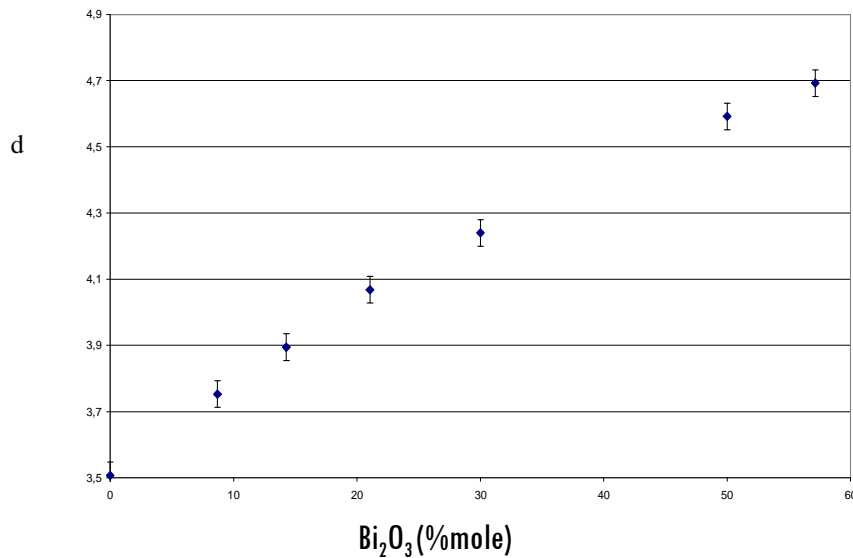
Verre	Teneur (%mole)			$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_m$ ( $\text{cm}^3/\text{mole}$ )
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$			
L1	42,86	57,14	0	378,97	3,5070	42,2006
L2	42,86	48,44	8,70	373,85	3,7523	41,9025
E42	42,86	42,86	14,28	383,41	3,8946	41,7084
L3	42,86	36,08	21,06	395,45	4,0678	41,3238
L4	42,86	27,14	30	397,59	4,2400	41,1938
L5	42,86	7,14	50	407,02	4,5918	40,6190
L6	42,86	0	57,14	423,70	4,6924	40,4890



**Figure 4 :** Évolution de  $T_g$  en fonction de la teneur en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pour les verres métaphosphates de la série « L » à 42,86% mole de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

Cette augmentation de  $T_g$  pourrait être expliquée par la formation de liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{Bi}$  à caractère fortement covalentes en plus des liaisons covalentes

$\text{P} - \text{O} - \text{Pb}$  déjà existantes dans les réseaux des verres. En effet, l'augmentation de  $T_g$  avec la teneur en oxydes ajoutés est due à la formation de liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{Me}$  (Me : métal) à caractère covalentes dans le réseau des verres métaphosphates [9]. La **Figure 5** représente l'évolution de la densité en fonction de la teneur en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pour les verres métaphosphates de la série « L » à 42,86% mole de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .



**Figure 5 :** Évolution de la densité  $d$  en fonction de la teneur en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pour les verres métaphosphates de la série « L » à 42,86% mole de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

Cette **Figure** montre que la densité  $d$  augmente ( $3,5070\text{g/cm}^3$  à  $4,6924\text{g/cm}^3$ ) avec la teneur en oxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . L'augmentation de  $d$  peut être expliquée par la masse molaire élevée de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui substitue  $\text{PbO}$  [16,17]. Par contre, la diminution du volume molaire  $V_m$  ( $42,2026\text{cm}^3/\text{mole}$  à  $40,4890\text{cm}^3/\text{mole}$ ) lorsque la teneur en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  augmente (0 à 57,14% mole) pourrait être due par la formation de liaisons plus covalentes  $\text{P} - \text{O} - \text{Pb}$  et  $\text{P} - \text{O} - \text{Bi}$  dans les réseaux des verres considérés. Les réseaux de ces verres sont donc plus compacts [16,17].

#### 4-2. Verres métaphosphates de la série « P »

Le **Tableau 3** présente les températures  $T_g$ , la densité  $d$  et le volume molaire  $V_m$  des verres métaphosphates de la série « P » à 42,86% mole de  $\text{PbO}$  dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

**Tableau 3 :** Températures de transition vitreuse  $T_g$ , densité  $d$  et volume molaire  $V_m$  des verres métaphosphates de la série « P ».

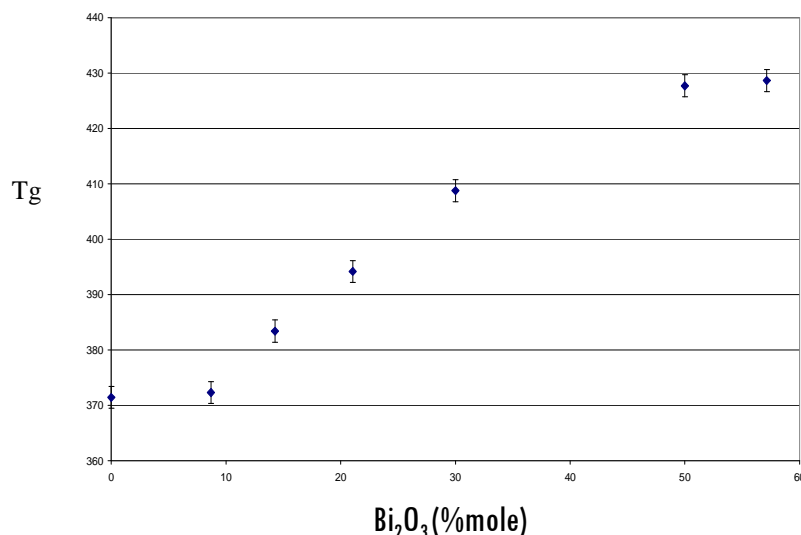
verre	Teneur (%mole)			$T_g$ (°C)	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mole)
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$			
P1	57,14	42,86	0	371,46	3,2453	42,0610
P2	48,44	42,86	8,70	372,33	3,6625	41,8040
E42	42,86	42,86	14,28	383,41	3,8946	41,7084
P3	36,08	42,86	21,06	394,18	4,1543	41,5480
P4	27,14	42,86	30	408,76	4,4527	41,4100
P5	7,14	42,86	50	427,69	4,9953	41,1730
P6	0	42,86	57,14	428,63	5,1677	41,0150

Les températures  $T_g$  des verres métaphosphates de la série "P" sont encore assez élevées ( $\sim 398,06^\circ\text{C}$ ). Ces valeurs élevées de  $T_g$  sont encore dues par la formation de liaisons à caractère plus covalentes P—O—Pb et P—O—Bi dans les réseaux des verres [13,14].

La **Figure 6** montre l'évolution de la  $T_g$  avec la teneur en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

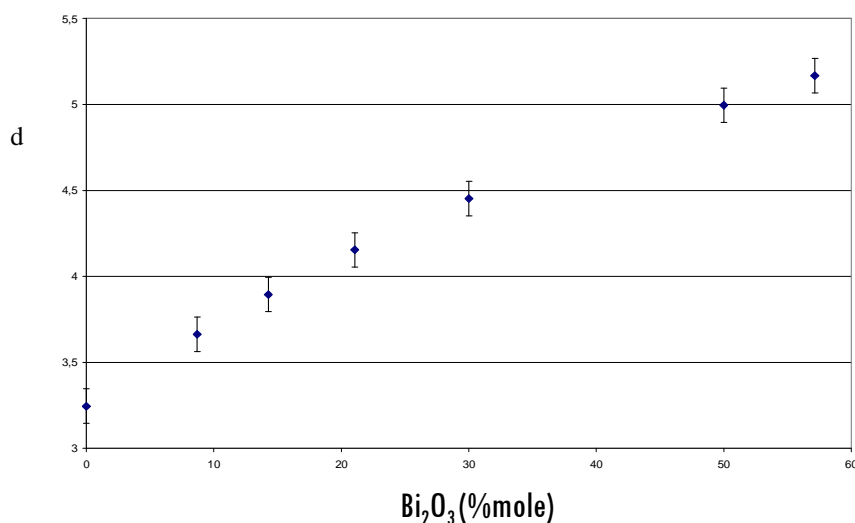
Cette augmentation de  $T_g$  pourrait être encore expliquée par la formation de liaisons fortement covalentes P—O—Bi en plus des liaisons covalentes

P—O—Pb déjà existantes dans les réseaux de ces verres [9].



**Figure 6 :** Evolution de  $T_g$  en fonction de la teneur en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pour les verres métaphosphates de la série « P » à 42,86% mole de  $\text{PbO}$  dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

L'évolution de la densité (**Figure 7**) peut être expliquée par la masse molaire élevée de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui substitue à  $\text{Na}_2\text{O}$  pour ces verres de la série « P ». Par contre, la diminution du volume molaire ( $42,0610\text{cm}^3/\text{mole}$  à  $41,0150\text{cm}^3/\text{mole}$ ) montre que les réseaux de ces verres sont plus compacts [16,17].



**Figure 7:** Évolution de la densité  $d$  en fonction de la teneur en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pour les verres métaphosphates de la série « P » à 42,86% mole de  $\text{PbO}$  dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$



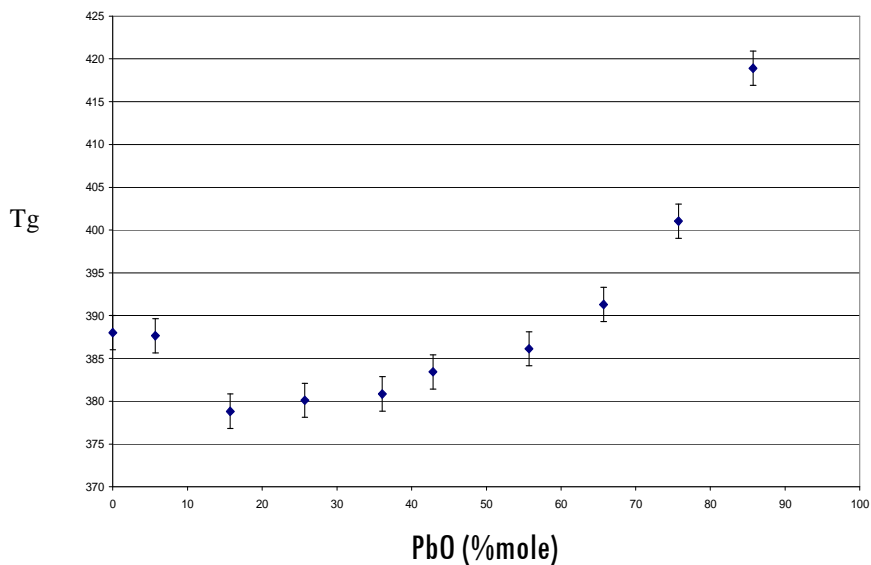
**4-3. Verres métaphosphates de la série « B »**

Le **Tableau 4** présente les températures  $T_g$ , la densité  $d$  et le volume molaire  $V_m$  des verres métaphosphates de la série «B» à 14,28% mole de  $Bi_2O_3$  dans le diagramme ternaire  $Na_2O - PbO - Bi_2O_3$ .

**Tableau 4 :** *Températures de transition vitreuse  $T_g$ , densité  $d$  et volume molaire  $V_m$  des verres métaphosphates de la série «B».*

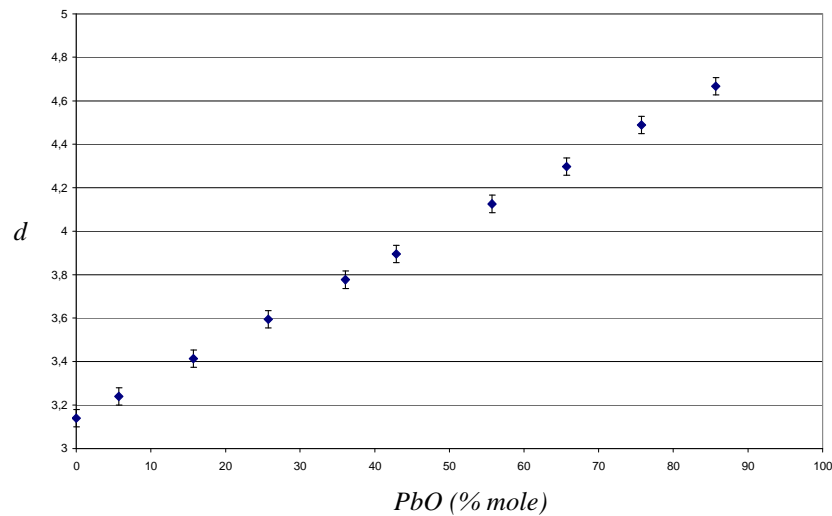
verre	Teneur (%mole)			$T_g$ (°C)	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mole)
	$Na_2O$	$PbO$	$Bi_2O_3$			
B10	85,72	0	14,28	388,02	3,2453	42,0610
B9	80	5,72	14,28	387,65	3,6625	41,8040
B8	70	15,72	14,28	378,82	3,8946	41,7084
B7	60	25,72	14,28	380,10	4,1543	41,5480
B6	49,64	36,08	14,28	380,85	4,4527	41,4100
E42	42,86	42,86	14,28	383,41	4,9953	41,1730
B4	30	55,72	14,28	386,11	5,1677	41,0150
B3	20	65,72	14,28	391,30	5,1677	41,0150
B2	10	75,72	14,28	401,04	5,1677	41,0150
B1	0	85,72	14,28	418,92	5,1677	41,0150

Les températures  $T_g$  des verres métaphosphates de la série «B» sont encore assez élevées ( $\sim 389,62^\circ C$ ). Ces valeurs élevées de  $T_g$  sont encore dues par la formation de liaisons à caractère plus covalentes  $P-O - Pb$  et  $P-O - Bi$  dans les réseaux des verres [13,14]. La **Figure 8** montre l'évolution de la  $T_g$  avec la teneur en  $PbO$ . Cette augmentation de  $T_g$  pourrait être encore expliquée par la formation de liaisons fortement covalentes  $P-O - Pb$  en plus des liaisons covalentes  $P-O - Bi$  déjà existantes dans les réseaux de ces verres [9].



**Figure 8 :** *Évolution de  $T_g$  en fonction de la teneur en  $PbO$  pour les verres métaphosphates de la série «B» à 14,28% mole de  $Bi_2O_3$  dans le diagramme ternaire  $Na_2O - PbO - Bi_2O_3$ .*

L'évolution de la densité (**Figure 9**) peut être encore expliquée par la masse molaire élevée de PbO qui substitue à Na<sub>2</sub>O pour ces verres de la série « B ». Par contre, la diminution du volume molaire (42,1312cm<sup>3</sup>/mole à 41,2730cm<sup>3</sup>/mole) montre que les réseaux de ces verres sont plus compacts [16,17].



**Figure 9 :** Évolution de la densité  $d$  en fonction de la teneur en PbO pour les verres métaphosphates de la série « P » à 14,28% mole de Bi<sub>2</sub>O dans le diagramme ternaire Na<sub>2</sub>O – PbO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 5. Conclusion

L'étude des séries de verres métaphosphates dans le diagramme ternaire Na<sub>2</sub>O – PbO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

- série « L » de composition : 42,86Na<sub>2</sub>O – (57,14 – Z)PbO – ZBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Z = 0 – 8,70 – 14,28 – 21,06 – 30 – 50 – 57,14 (%mole)
- série « P » de composition : (57,14 – Z)Na<sub>2</sub>O – 42,86PbO – ZBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Z = 0 – 8,70 – 14,28 – 21,06 – 30 – 50 – 57,14 (%mole)
- série « B » de composition : (85,72 – Y)Na<sub>2</sub>O – YPbO – 14,28Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Z = 0 – 5,72 – 15,72 – 25,72 – 36,08 – 42,86 – 55,72 – 65,72 – 75,72 – 85,72 (%mole)

nous a permis de conclure que :

- ces verres présentent des températures de transition vitreuse T<sub>g</sub> assez élevées. Ces valeurs relativement élevées de T<sub>g</sub> pourraient être expliquées par la formation de liaisons P – O – Pb et P – O – Bi à caractère fortement covalentes que les liaisons P – O ... Na<sup>+</sup> dans les réseaux de ces verres.
- l'évolution de la densité  $d$  pourrait être due par les masses molaires de PbO et de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus élevées que celle de Na<sub>2</sub>O. La diminution du volume molaire montre que les verres deviennent de plus en plus compacts.

**Références**

- [1] - E. Pichot, N. Darheux, J. Emery, J. Chaumont, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 289 (2001) 219
- [2] - R. Cooper, K. L. Smith, M. Colella, E. R. Vance, M. Phillips, *J. Nucl. Mater.*, 289 (2001) 199
- [3] - S. Thevuthasan, W. Jiang, V. Shutthanandan, W. J. Weber, *J. Nucl. Mater.*, 289 (2001) 204
- [4] - J. Carpéna, J. L. Lacout, *Act. chim.*, 2 (1997) 3-9
- [5] - B. C. Sales, L. A. Boatner, *J. Non. Cryst. Solids.*, 79 (1986) 83
- [6] - M. J. Plodinec, *Glas. Tech.*, 41 (6) (2000) 186
- [7] - B. C. Sales, M. M. Abraham, J. Bats, L. A. Boatner, *J. Non. Cryst. Solids.*, 71 (1985) 103
- [8] - C. Rey, *Act. Chim.*, 12 (1995) 41-45
- [9] - P. Y. Shih, S. W. Yung, T. S. Chin, *J. Non. Cryst. Solids.*, 224 (1998) 143-152
- [10] - R. K. Brow, T. M. Alam, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, "*Materials Research Society (MRS) bulletin*" 23 (1998) 63 - 67
- [11] - R. K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids.*, 263-264 (2000) 1-28
- [12] - C. Proust, HDR, Université d'Orléans — France (1999)
- [13] - M. Hafid, T. Jermoumi, M. Joreis, *J. Ghailasi, Mat. Letters.*, 56 (2002) 86-490
- [14] - P. Y. Shih, *Mat. Chem. Phys.*, 84 (2004) 151-156
- [15] - P. Y. Shih, *Mat. Chem. Phys.*, 9726 (2002) 1-6
- [16] - A. Chahine, M. Et-tabirou, *Mat. Reasearch. Bull.*, 37 (2002) 1973-1979
- [17] - A. Shaim, M. Et-tabirou, L. Montagne, G. Palavit, *Mater. Research. Bull.*, 37 (2002) 2459-2466