

Le colis de verre et les procédés d'élaboration

Dès la fin des années 50, les responsables du CEA ont pris conscience du problème posé par le devenir des solutions de produits de fission et ont engagé des programmes de recherche pour le résoudre.

Les solutions de produits de fission, préconcentrées pour en réduire le volume, sont temporairement stockées dans des cuves en acier inoxydable constamment agitées et refroidies. Leur activité, liée au taux de combustion du combustible traité peut atteindre $3,75 \cdot 10^{13}$ Bq/L et les puissances dégagées sont importantes (jusqu'à 7 W/L). Ces solutions nitriques (1 à 2 N) sont caractérisées par une forte complexité physicochimique. Leur composition chimique comprend généralement des éléments inactifs :

- produits de corrosion (fer, nickel, chrome) ;
- produits d'addition (aluminium, sodium...);
- produits de dégradation du solvant (phosphore) ;
- des éléments provenant des matériaux de gainage (aluminium, magnésium, zirconium...).

Le spectre des éléments radioactifs, produits de fission et actinides, est très large, puisqu'on compte plus de 40 éléments différents depuis le germanium ($Z = 32$) jusqu'au californium ($Z = 98$).

Contrairement à ce que suggère le mot « solution », habituellement réservé aux liquides homogènes, les « solutions de produits de fission » sont également physiquement complexes : elles contiennent flocculats et précipités (phosphates et molybdates de zirconium...), auxquels s'ajoutent de fines particules métalliques (platinoïdes non dissous tels que ruthénium, palladium, rhodium, ou intermétalliques avec le molybdène, par exemple) et des fines de cisailages des gaines des combustibles (zirconium, pour les combustibles REP).

Le verre comme matériau de confinement

Le conditionnement des solutions de produits de fission a pour objectifs :

- de faire passer le déchet de l'état liquide à l'état solide ;
- de réduire le volume en entreposage puis en stockage ;
- d'obtenir un matériau répondant aux exigences de sûreté posées par l'entreposage et le stockage.

Le matériau destiné au conditionnement de ces solutions doit posséder des propriétés très particulières, du fait de la complexité du problème posé. Les premières voies de recherche, qui se sont dirigées tout d'abord vers les matériaux cristallins de type mica ou feldspath, ont été réorientées à la fin des années 50 vers l'élaboration de matériaux vitreux. Au cours des années 60, le verre a été retenu par la France et par la communauté internationale comme le matériau de confinement des solutions de produits de fission, en raison de la souplesse de sa structure désordonnée qui lui permet de confiner de nombreux éléments chimiques. Les radionucléides participent à la structure du verre, il ne s'agit donc pas d'un simple enrobage, mais d'un confinement à l'échelle atomique (fig. 19).



Fig. 19 a. Bloc de verre de confinement.

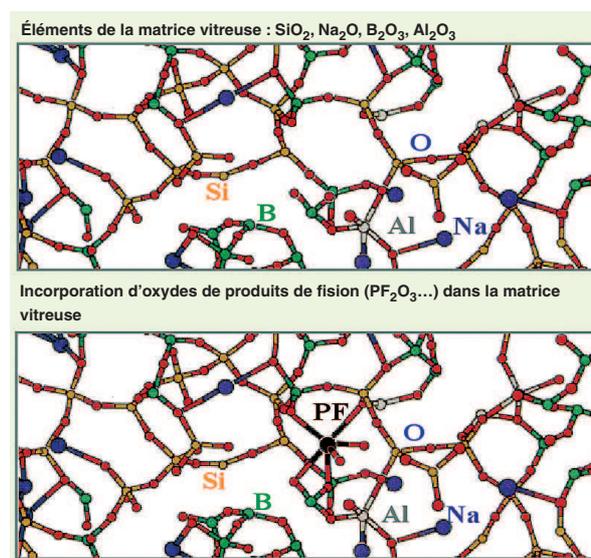


Fig. 19 b. Principe du confinement d'éléments dans une structure vitreuse.

De plus, comme nous le verrons, le verre dispose de bonnes propriétés de :

- stabilité thermique ;
- durabilité chimique ;
- tenue à l'auto-irradiation.

La recherche d'une composition de verre est un compromis entre les propriétés du matériau et la faisabilité technologique de son élaboration à l'échelle industrielle. La France a retenu les verres *alumino-borosilicatés* comme matériaux de confinement des solutions de produits de fission, issues du traitement des combustibles des réacteurs « graphite-gaz » et « eau-légère ».

Dans le cas des solutions « eau-légère », le verre élaboré à La Hague, référencé R7T7 du nom des ateliers de l'usine AREVA dans lesquels il est élaboré, est principalement constitué (80 %) de SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃ et Na₂O. Le silicium, l'aluminium et le bore ont un rôle de formateurs, c'est-à-dire qu'ils polymérisent le réseau vitreux grâce à leurs liaisons fortes ; les alcalins sont des éléments modificateurs qui, en général, dépolymérisent le réseau vitreux ; ils permettent d'abaisser le point de fusion, de diminuer la viscosité et d'augmenter la réactivité du verre fondu, ce qui facilite son élaboration. Le taux d'incorporation d'oxydes de produits de fission est aujourd'hui borné à 18,5 % (tableau 2).

Tableau 2.

Domaine de composition chimique des verres R7T7 produits dans les ateliers industriels par AREVA - La Hague			
Oxydes	Intervalle spécifié pour l'industriel (% massique)		Composition moyenne des verres industriels (% massique)
	min	max	
SiO ₂	42,4	51,7	45,6
B ₂ O ₃	12,4	16,5	14,1
Al ₂ O ₃	3,6	6,6	4,7
Na ₂ O	8,1	11,0	9,9
CaO	3,5	4,8	4,0
Fe ₂ O ₃		< 4,5	1,1
NiO		< 0,5	0,1
Cr ₂ O ₃		< 0,6	0,1
P ₂ O ₅		< 1,0	0,2
Li ₂ O	1,6	2,4	2,0
ZnO	2,2	2,8	2,5
Oxydes (PF+Zr+actinides) + Suspension de fines	7,5	18,5	17,0
Oxydes d'actinides			0,6
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	> 60		64,4

À l'exception des platinoïdes présents dans le verre sous forme de cristaux de RuO₂ et de phases métalliques (Pd, Rh, Te), le verre R7T7 après élaboration et refroidissement naturel est homogène à l'échelle microscopique.

Les propriétés physicochimiques des verres nucléaires R7T7 ont été déterminées sur les compositions de verre **simulant*** inactif, et validées sur des échantillons de verres radioactifs élaborés en laboratoire ou prélevés dans les ateliers industriels de La Hague.

Le procédé de confinement

Les principales opérations permettant de passer de la solution au verre sont les suivantes :

- évaporation de l'eau ;
- calcination qui transforme la plupart des éléments en oxydes par décomposition des nitrates sauf les alcalins et une partie des alcalino-terreux. Cette opération se déroule dans une plage de température comprise entre 100 et 400 °C ;
- vitrification par réaction du calcinat obtenu lors de l'opération précédente avec des matières premières qui apportent principalement des éléments formateurs du réseau vitreux tels que la silice (ces matières premières sont généralement un verre déjà formé appelé fritte de verre). Ces réactions nécessitent des températures comprises entre 1 050 °C et 1 300 °C selon la composition du verre à élaborer.

Ces opérations doivent être mise en œuvre par un procédé associé à une technologie suffisamment simple pour être compatible avec une exploitation en haute activité.

Dans les années 60, le CEA a commencé par développer des procédés discontinus dans lesquels ces opérations s'enchaînent de façon séquentielle dans le même appareil. Ces procédés se sont matérialisés par la construction et l'exploitation dans l'atelier Pilote de Marcoule de deux installations actives :

- GULLIVER qui a fonctionné de 1964 à 1967.

Les opérations d'évaporation, calcination, et vitrification s'effectuaient dans un creuset en graphite chauffé par un four à résistances. Après refroidissement contrôlé, une galette de verre de 4 kg était récupérée par un système à ventouse (fig. 20). 50 galettes ont ainsi été élaborées, correspondant au traitement de 250 litres de solution de produits de fission ;

- PIVER qui a fonctionné de 1968 à 1980 et traité 25 m³ de solution.

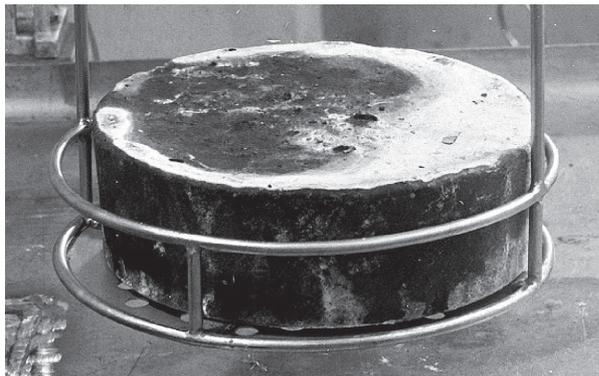


Fig. 20. Galette de verre élaborée dans l'installation GULLIVER du CEA Marcoule.

Les opérations d'évaporation, calcination, et vitrification s'effectuaient dans un pot métallique (en Inconel pour résister à la corrosion par le verre fondu) chauffé par induction ; le verre liquide obtenu était ensuite coulé dans un conteneur. 176 conteneurs d'environ 70 kg de verre (dont l'activité totale était égale à 52 PBq *bêta gamma* et 56 TBq *alpha*, en 2002) ont été élaborés en deux périodes, 164 conteneurs de verre de confinement de PF provenant du traitement de combustibles « graphite-gaz » SICRAL et 10 conteneurs de verre de confinement de PF provenant du traitement de combustibles « RNR » de PHÉNIX.

Cette installation PIVER (fig. 21) a permis de qualifier en haute activité la vitrification des solutions de produits de fission à une échelle industrielle et, en particulier, la technologie du pot métallique chauffé par induction ainsi que son système de coulée ; toutefois, ce procédé n'a pas débouché à l'échelle industrielle, en France, en raison de sa trop faible productivité (de l'ordre de 5 kg/h de verre) due à son caractère discontinu ; néanmoins, une version très proche du procédé PIVER est actuellement exploitée en Inde.

Pour atteindre une productivité compatible avec le besoin des usines de traitement du combustible, le CEA a réorienté dans les années 70 la R&D vers le développement d'un procédé continu avec la technologie qui lui est associée. Ce procédé comprend deux étapes : une étape d'évaporation-calcination des solutions de produits de fission et une étape de vitrification du calcinat produit précédemment, conduites en continu dans deux appareils séparés (fig. 22) :

- **l'unité de calcination**, constituée d'un tube tournant chauffé par un four à résistances, reçoit aussi des réactifs et une solution recyclée provenant du traitement des gaz, et permet les opérations d'évaporation et de transformation partielle des nitrates, présents dans les solutions, en oxydes. L'emploi d'un adjuvant organique de calcination, se décomposant sous l'influence de la température, facilite la fragmentation du calcinat tout en limitant la volatilité de certains éléments (ruthénium, par exemple) ;

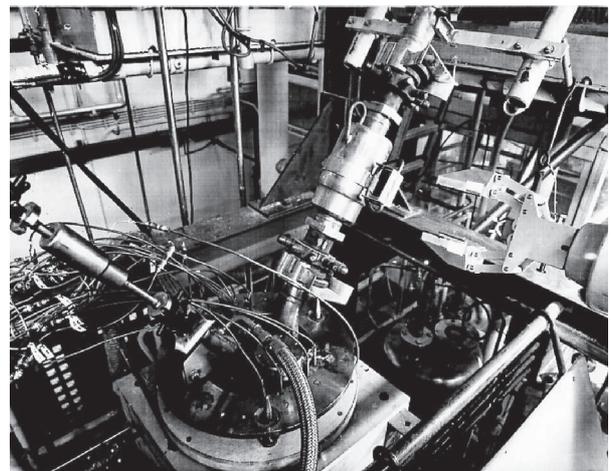


Fig. 21. La tête du four de l'installation de vitrification PIVER au CEA Marcoule.

- **le four de vitrification** qui reçoit le calcinat provenant du tube tournant ainsi que la fritte de verre, nécessaire à la formation du verre de confinement. Ce verre, élaboré à une température d'environ 1 100 °C dans un pot métallique chauffé par induction, est coulé en discontinu par charge de 200 kg dans des conteneurs en acier inoxydable réfractaire (2 charges par conteneur dans les ateliers de vitrification de La Hague). Après soudure d'un couvercle et décontamination externe, ces conteneurs peuvent être transférés vers l'entreposage.

Les gaz sortant du calcinateur sont traités dans plusieurs équipements permettant d'arrêter les poussières, qui seront recyclées, de condenser la vapeur d'eau et de recombinaison les vapeurs nitreuses. Un des rôles essentiels du traitement des gaz est la récupération des produits de fission entraînés par volatilité, dont les principaux sont Ru, Cs, Te, Se.

Les opérations successives permettent d'obtenir des facteurs de décontamination autorisant le rejet de ces gaz dans l'atmosphère, dans le respect des normes chimiques et radioactives.

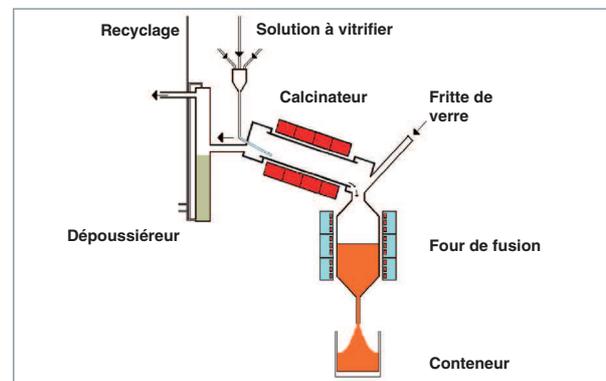


Fig. 22. Le procédé continu de vitrification à 2 étapes.

Tous les appareils mis en œuvre dans ce procédé, et en particulier le pot de fusion métallique dont la durée de vie est la plus courte (de l'ordre de 5 000 heures), sont de petites dimensions et ont été conçus pour être faciles à changer dans une cellule blindée. En conséquence, le contenu total en produits de fission dans l'installation de vitrification et la quantité de déchets technologiques générée par l'exploitation du procédé sont relativement faibles. De plus, cette conception offre l'avantage d'une grande souplesse d'exploitation et permet d'opérer dans des cellules blindées de haute activité de dimensions modestes bien adaptées aux conditions d'intervention à distance. La contrepartie est une capacité limitée qui oblige généralement à mettre en œuvre plusieurs chaînes en parallèle.

Après validation à l'échelle 1 sur des simulants inactifs, ce procédé continu de vitrification à deux étapes a été mis en service :

- en 1978 à Marcoule dans l'Atelier de Vitrification de Marcoule (AVM) associé à l'usine de traitement UP1.

Avec une capacité de traitement de 40 L/h de solution, et une capacité d'élaboration de verre de 15 kg/h l'AVM a vitrifié tous les produits de fissions issus du fonctionnement de l'usine UP1, et finit actuellement sa vie en vitrifiant les effluents issus de la décontamination de l'usine. Les conteneurs issus de l'AVM contiennent 360 kg de verre provenant de trois coulées successives de 120 kg ;

- en 1989 et 1992 à La Hague dans les ateliers R7 et T7 associés aux usines UP3 et UP 2 800.

Chacun de ces deux ateliers comporte trois chaînes de vitrification de capacité initiale de traitement de solution de 60 l/h, et de capacité d'élaboration de verre de 25 kg/h. Les conteneurs issus des ateliers R7 et T7 contiennent 400 kg de verre provenant de deux coulées successives de 200 kg. La capacité maximale de ces ateliers est de l'ordre de 950 **CSDV*** par an ;

- en 1990, à Sellafield en Grande-Bretagne, dans l'atelier WVP (*Windscale Vitrification Plant*).

La R&D menée en parallèle à l'exploitation de ces ateliers a permis :

- de réduire le volume de verre de l'ordre de 25 % en augmentant le taux de charge en PF ;
- de réduire la quantité de déchets technologiques en portant la durée de vie des pots de fusion métalliques à près de 5 000 heures ;
- d'adapter la technologie (par exemple mise en place de systèmes d'agitation du verre performants) et le procédé à l'augmentation de taux de combustion des combustibles traités et à l'incorporation dans le verre de taux plus élevés de particules métalliques (platinoïdes), jusqu'à 3 % massiques ;

- d'augmenter la capacité de traitement (environ 90L/h pour chaque calcinateur).

Le colis de verre et son devenir

L'atelier de vitrification de Marcoule (AVM) a produit, depuis sa mise en service, plus de 3 000 conteneurs.

À La Hague, le verre produit par les deux ateliers de vitrification est coulé dans des conteneurs standard de verre (CSDV) en acier inoxydable réfractaire, dont les dimensions sont données par la figure 23.

Depuis leur mise en service jusqu'en septembre 2007, les deux ateliers R7 et T7 ont produit plus de 13 000 CSDV confinant une radioactivité initiale totale de $2 \cdot 10^8$ TBq bêta gamma ; ces conteneurs sont soit entreposés sur le site de La Hague pour les déchets issus du combustible français, soit renvoyés aux clients étrangers.

Les colis de verre sont entreposés dans des casemates ventilées. Cette première phase de la gestion des colis est destinée à permettre leur décroissance thermique.

L'entreposage des verres est dominé par les problèmes thermiques. En effet, les colis de verre sont soumis à un échauffement provenant de la désintégration des radioéléments confinés.

Ce dégagement thermique impose un refroidissement afin de ne pas dépasser les températures maximales admissibles par le verre et l'environnement. Les puissances spécifiques des verres type R7T7 issus de combustibles REP sont de l'ordre de 2,5 kW par colis au conditionnement, 1 kW à 10 ans et 0,4 kW à 50 ans.

La température maximale acceptable par le matériau est définie en fonction des caractéristiques de cristallisation du verre

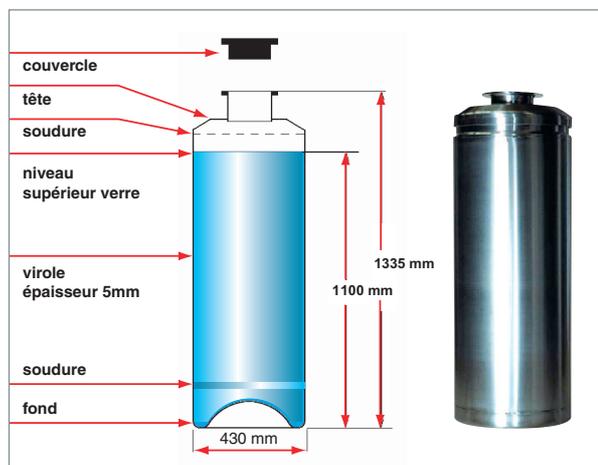


Fig. 23. Le conteneur standard de verre CSDV.

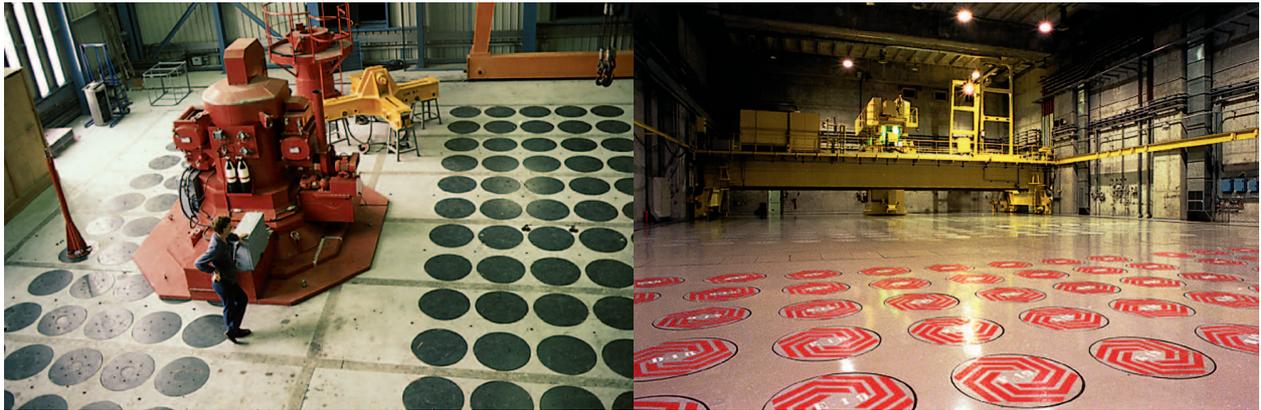


Fig. 24. L'entreposage des verres à Marcoule et La Hague.

qui varient selon sa composition. Pour le verre R7T7 la température minimum de cristallisation se situe autour de 610 °C et permet de fixer une température maximale de 510 °C à ne pas dépasser dans le verre à l'équilibre dans l'entreposage.

L'entreposage des colis de verre est une solution industrielle éprouvée depuis des décennies (fig. 24).

À Marcoule, les premiers colis de verre élaborés dans les années 70 dans l'installation PIVER y sont entreposés depuis. Les 3146 colis de verre produits par l'AVM depuis sa mise en service en 1978 sont entreposés dans les fosses d'entreposage de l'atelier.

À La Hague chaque atelier de vitrification dispose de capacités d'entreposage, auxquelles s'ajoute une installation complémentaire d'entreposage des colis de verre.

La vitrification des déchets dans le monde

Les deux techniques de vitrification industrielles utilisées dans le monde sont :

- le procédé de vitrification continue en pot métallique décrit précédemment et mis en œuvre en France, au Royaume-Uni, et en Inde dans sa version discontinue ;
- le procédé en four céramique dans lequel le verre est chauffé par un courant électrique circulant entre des électrodes dit « LFCM » (*liquid fed ceramic melter*) caractérisé par l'utilisation d'un très gros four céramique de durée de vie plus longue que les pots métalliques (jusqu'à six ans) mais difficile à changer en fin de vie et représentant un très gros déchet. La solution à traiter est alimentée directement dans le four, si bien que les étapes d'évaporation de l'eau et de calcination se déroulent sur la surface du verre fondu. Ce procédé a été mis en œuvre sur des installations maintenant arrêtées en Belgique (Pamela) et aux États-Unis (West

Valley), et il est exploité actuellement aux États-Unis (Savannah), au Japon (Tokai Mura), en Russie (Mayak) et le sera, dans l'avenir, en Allemagne (Karlsruhe) ou au Japon (Rokkashomura).

L'avenir de la vitrification

Les procédés de vitrification actuellement en service industriel dans le monde (four céramique ou pot métallique) comportent des limitations :

- durée de vie des pots métalliques (de l'ordre de 5000 heures), qui constitue une source de déchets secondaires ;
- capacité des pots métalliques (de l'ordre de 25kg/h pour le verre R7T7), qui nécessite la présence de plusieurs chaînes fonctionnant en parallèle ;
- difficultés de démantèlement pour les fours métalliques en fin de vie, car ceux-ci constituent un très gros déchet technologique ;
- un choix de compositions restreint aux verres dont la température d'élaboration doit être inférieure 1 150 °C aussi bien dans le cas des pots métalliques que dans le cas des LFCM.

Pour dépasser toutes ces limitations une nouvelle technologie de fusion a été développée. Elle met en œuvre un creuset métallique refroidi avec chauffage direct dans le verre par induction (voir « La vitrification en creuset froid », p. 67-70).

Cette technologie permet d'atteindre des températures de fusion plus élevées (1 200 - 1 400 °C) ouvrant ainsi la voie à la production de nouvelles matrices de confinement ; on peut citer, par exemple :

- un vitrocristallin à 13% massiques d'oxyde de molybdène qui a été développé pour le confinement des anciennes solutions de traitement des combustibles UMO ;

- de nouveaux verres à base d'oxydes de terres rares qui permettront d'envisager des taux d'incorporation des produits de fission jusqu'à près de 25 % massiques, soit un gain de près de 40%, par rapport aux verres actuels.

La technologie du creuset froid permet aussi d'anticiper les futures évolutions des usines de traitement des combustibles usés et répond aux objectifs de simplification, de réduction de coûts de fonctionnement et de prise en compte d'une plus grande variété de déchets, par exemple :

- les solutions sodiques de type FA/MA qui peuvent être traitées avec une capacité accrue et un procédé simplifié avec alimentation directe des solutions à la surface du bain de verre en fusion ;
- les déchets combustibles organiques chlorés qui peuvent être incinérés à l'oxygène, avec vitrification des cendres. Des démonstrations ont été faites sur des déchets technologiques combustibles en mélange avec des résines échangeuses d'ions conduisant à la production d'un volume de verre très réduit ; une installation de traitement de déchets de réacteurs est en cours de construction en Corée ;
- les déchets combustibles organiques difficiles à oxyder (par exemple, très chargés en résines échangeuses d'ions) pour lesquels un procédé compact associant un creuset froid et des torches à plasma d'oxygène a été développé et testé sur le pilote SHIVA (voir « Apport du plasma pour le traitement des déchets par incinération/vitrification. Le procédé Shiva », p. 105-110).

Roger Boën,

*Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets*

Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires

Des verres adaptés à différents types de déchets

Les verres de confinement sont des matériaux sur mesure (« tailored ceramic », diraient nos collègues anglo-saxons) dont la composition chimique est adaptée à la fois pour être compatible avec les déchets à vitrifier, mais aussi pour optimiser leurs propriétés physicochimiques. Ces propriétés doivent être satisfaisantes, depuis l'état fondu jusqu'à l'état solide. Un vaste programme de recherche a été conduit, dans les années 80, pour définir les verres de confinement des produits de fission issus du traitement des combustibles **UOX***. Ces verres dits « R7T7 » sont produits industriellement depuis 1989 dans les ateliers R7 et T7 de La Hague.

Cependant, les combustibles nucléaires évoluent, avec, pour tendance générale, une augmentation de leur temps de séjour en réacteur et de leur taux de combustion. Par conséquent, les solutions à vitrifier contiennent plus de **produits de fission (PF)** et d'**actinides mineurs*** (AM).

Par exemple, des verres de nouvelle génération sont en cours de développement pour confiner des PF issus du traitement de combustibles usés **UOX*** à haut taux de combustion (45 GWe.j/t à 60 GWe.j/t) [fig. 25].

Il s'agit aussi d'adapter la formulation des verres au nouveau procédé de vitrification « en creuset froid » (voir « La vitrification en creuset froid », p. 67-70), pour confiner à partir de 2010 des effluents de haute activité issus non seulement du traite-

ment de combustible à très haut taux de combustion, mais aussi du traitement de combustibles métalliques (UMo, par exemple), ou encore des effluents de décontamination d'usine en fin de vie.

La définition des compositions de verres de confinement résulte, à chaque fois, d'un compromis à trouver entre trois objectifs qui sont : la flexibilité chimique du verre devant insérer à l'échelle atomique, dans sa structure, plus d'une trentaine d'éléments chimiques, la faisabilité technologique de la vitrification et le bon comportement à long terme du colis de verre qui doit assurer le confinement des radionucléides.

La connaissance des propriétés physicochimiques des mélanges vitrifiables de déchets radioactifs permet de guider la formulation des verres. Les thèmes les plus importants sont les suivants :

- la solubilité des oxydes d'éléments du déchet (Mo, Pu, Am, Np, terres rares, platinoïdes, etc.) dans le verre ;
- la structure des verres de produits de fission ;
- la **rhéologie*** des fontes verrières ;
- les propriétés de transport électrique et thermique de ses fontes.
- la durabilité chimique des verres et leur stabilité thermique (aptitude à résister à la dévitrification) ;

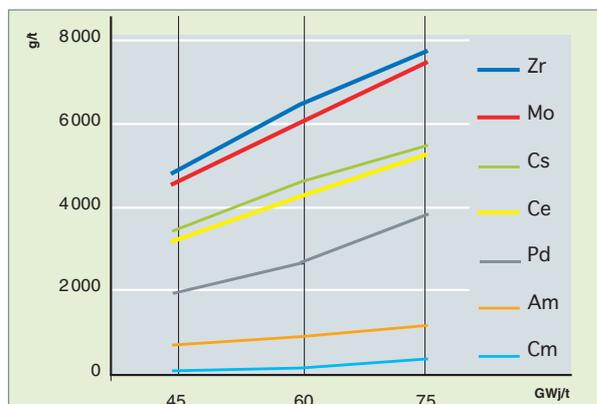


Fig. 25. Quantités de PF et d'AM (en grammes) générés par tonne d'uranium initial dans des combustibles type UOX enrichis initialement à 4,9 % en U 235 en fonction du taux de combustion.

Définition des compositions des verres

Les solutions de PF, après calcination, sont des mélanges complexes d'oxydes et de nitrates. Ils ne contiennent aucun oxyde d'élément formateur de réseau vitreux en quantité notable. L'insertion des PF dans un verre d'oxyde est uniquement possible grâce à l'ajout d'au moins deux types d'oxydes :

- l'un vise à former la structure vitreuse. Le formateur le plus souvent utilisé est SiO_2 , ou dans une moindre mesure P_2O_5 . Un second formateur de réseau vitreux comme B_2O_3 est systématiquement ajouté. Il est capable d'augmenter significativement la solubilité d'oxydes d'éléments du déchet tels que le molybdène et les terres rares.

- l'autre vise à modifier la structure vitreuse, afin d'augmenter sa flexibilité chimique vis-à-vis des différents groupes d'éléments chimiques caractérisant les PF. Le modificateur de réseau vitreux est un oxyde ionique, comme Na_2O . Ce dernier choix est souvent dicté par la composition même de la solution de PF, les solutions sodiques de lavage des solvants ou de décontamination des installations étant mélangées aux solutions de PF.

Un verre nucléaire de haute activité est ainsi composé d'environ 70-80% massique d'oxydes d'éléments inactifs, appelés « adjuvants de vitrification » (majoritairement $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$, dans le cas des verres borosilicatés). Cet adjuvant de vitrification est apporté sous la forme d'une fritte de verre en paillettes.

Typiquement, le verre nucléaire de haute activité fabriqué dans les ateliers R7 et T7 confine jusqu'à 18,5 % massiques d'oxydes de PF.

Dans une seconde phase d'étude, des oxydes à caractère particulier sont ajoutés pour optimiser la formule du verre. Typiquement, Li_2O est ajouté pour fluidifier la fonte verrière. Des oxydes de cobalt et nickel peuvent être également ajoutés pour « noircir » la fonte verrière, dans le but de contrôler la conductivité thermique globale¹ du bain fondu à l'échelle du procédé de vitrification. Cela est particulièrement important pour la technologie de fusion en creuset froid qui nécessite une conductivité thermique du bain comprise entre 1 et 10 $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$. À ce stade, une composition de verre dite « de référence » est sélectionnée.

En parallèle, des essais de vitrification à l'échelle technologique, sur pilote industriel inactif, sont réalisés pour définir le procédé. Les verres fabriqués à cette échelle font alors l'objet de caractérisations, en vue de valider les propriétés définies préalablement à l'échelle du laboratoire (sur quelques dizaines à centaines de grammes de matériau).

La nature chimique et radiochimique du déchet à conditionner fixent donc au premier ordre le taux de charge dans la matrice vitreuse. Les éléments du déchet radioactif s'insèrent à l'échelle atomique dans le réseau vitreux grâce à des liaisons chimiques iono-covalentes. L'élaboration à haute température vise à obtenir un liquide homogène, par réactivité chimique entre les déchets et les adjuvants de vitrification. C'est par l'opération de trempe du bain fondu que le verre est obtenu. Les oxydes des éléments du déchet sont ainsi dissous à haute température dans un bain silicaté. L'étape de réactivité chimique entre les constituants se révèle ainsi essentielle.

1. Une conductivité thermique trop faible rend difficile l'homogénéité en température du bain fondu tandis qu'une conductivité trop élevée conduit à des pertes thermiques trop importantes dans le creuset froid.

La réactivité chimique lors de l'élaboration

Le processus de fusion est une succession complexe de réactions chimiques, souvent hors d'équilibre thermodynamique, entre les produits de départ. Plusieurs stades se succèdent : chauffage, fusion primaire, dégazage, affinage et homogénéisation avant coulée dans le conteneur final.

Dans le cas particulier des verres nucléaires borosilicatés de haute activité, fabriqués par réaction entre un calcinat de PF et une fritte de verre, les étapes successives sont les suivantes (fig. 26) :

- les plaquettes centimétriques de fritte de verre (pour quelques millimètres d'épaisseur) passent sans discontinuité de l'état solide élastique à l'état liquide visqueux, au-dessus de la zone de transition vitreuse située vers 510 °C ;
- la fritte visqueuse imprègne les fragments du calcinat, constitué de composés complexes de type nitrates et oxydes de PF. Le calcinat est un produit hautement réfractaire, car riche en oxydes de terres rares, zirconium et aluminium. Des cristaux tels que des silicates de terres rares et oxydes de cérium ainsi que des chromites (oxydes mixtes de fer, zinc et chrome), se forment du fait de l'atteinte de sursaturations locales. Un produit hétérogène est alors formé ;
- une étape d'agitation du mélange dilue les agrégats cristallins, qui se dissolvent alors. Le verre final devient homogène en composition chimique. Il ne subsiste à cette étape ultime que des particules insolubles de métaux nobles, dont la taille est de l'ordre de la dizaine à la centaine de micromètres.

Dans le domaine de la réactivité chimique, des recherches en cours visent à évaluer l'intérêt d'apporter des adjuvants de vitrification sous la forme d'un mélange de matières premières telles que du sable de silice, des carbonates de sodium et de calcium, de l'alumine. Cette technique de vitrification est déjà mise en œuvre à l'étranger (USA, Japon, Chine, Russie) dans l'industrie nucléaire avec des fours céramiques de grande capacité alimentés directement par le déchet en phase liquide. Cette méthode fonctionne par « batch », de façon à ajuster la composition finale recherchée du verre. Elle se révèle particulièrement adaptée au traitement d'effluents radioactifs à forte variabilité chimique, comme celle d'effluents de décontamination des usines généralement très riches en sodium. Elle est également très flexible, et optimale en termes de taux de charge en déchet atteignable dans le verre. En effet, une fritte de verre doit être élaborée par fusion à des températures inférieures à 1450 °C pour limiter les volatilisations. Elle doit donc contenir des oxydes d'alcalins, pour abaisser la température de fusion des oxydes formateurs de réseau vitreux comme la silice.

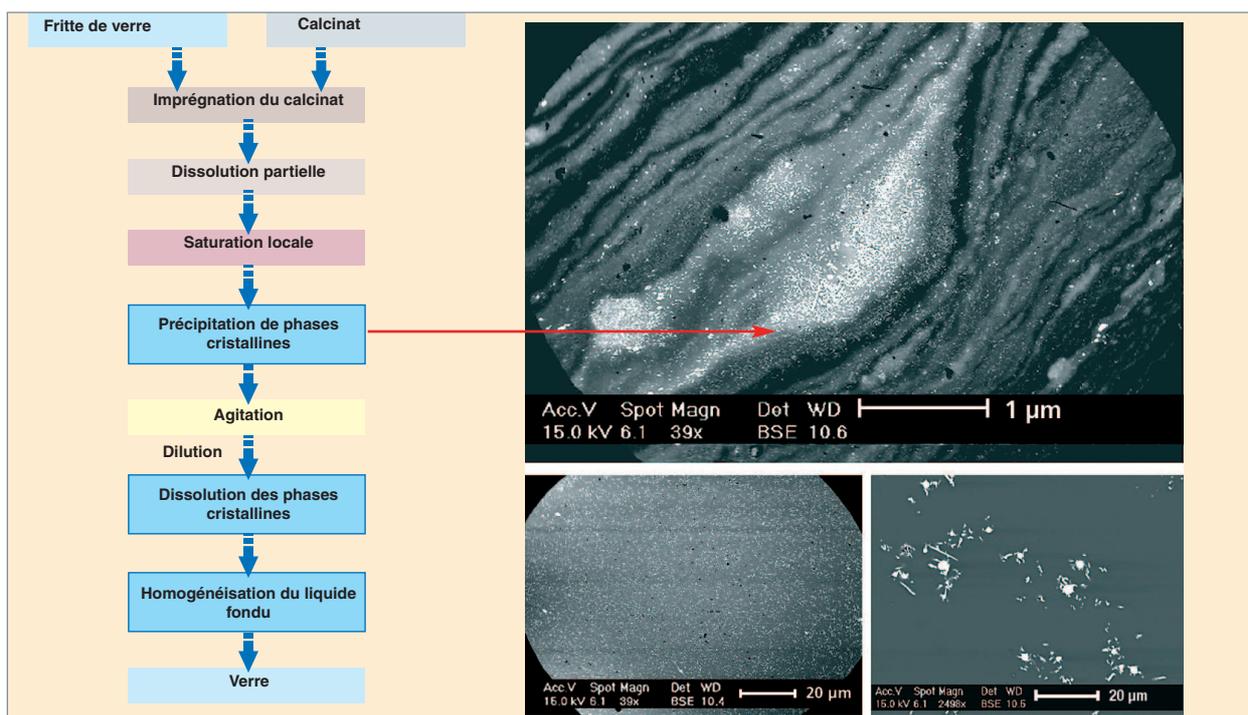


Fig. 26. Étapes réactionnelles lors de la mise en contact du calcinat de produits de fission et de la fritte de verre, à 1100°C. Les images du verre sont prises au microscope électronique à balayage (électrons rétrodiffusés, mettant en évidence les contrastes de composition chimique).

Dans le cadre des études de vitrification des déchets riches en sodium issus de la mise à l'arrêt définitif (MAD) de l'usine UP2-400 de La Hague, il ressort que la teneur en Na_2O admissible dans les verres ne devrait pas dépasser environ 20% massiques. Au-delà de cette teneur, la plupart des verres ont des propriétés de durabilité chimique à long terme dégradées. De plus, la teneur élevée en Na_2O de l'effluent rend difficile l'étape de calcination du fait de la formation de phases très adhérentes aux parois. C'est grâce à l'addition d'éléments inhibiteurs du colmatage (à base d' Al_2O_3 et d'oxydes de terres rares) que la calcination est maîtrisée technologiquement, mais elle limite, en conséquence, les taux de charge en déchets accessibles dans le verre. Pour les options de procédé de vitrification par alimentation liquide directe, l'apport d'adjuvant de vitrification sous la forme de silice et de carbonates de sodium permettrait des gains significatifs de taux de charge dans le verre, de l'ordre de 50%.

La structure des verres

Les propriétés de la fonte verrière et du verre sont dépendantes de l'organisation atomique des éléments. Cette organisation s'établit selon des règles locales et des contraintes à moyenne distance (rayon, charge, électro-négativité, force de champ...).

La cohésion du squelette des verres d'oxydes est assurée par les liaisons iono covalentes que forment les éléments formateurs de réseau (Si, B, Al) avec les oxygènes. Un oxygène relié à deux formateurs de réseau est dit « pontant », alors qu'un oxygène relié à un seul formateur de réseau est dit « non pontant » (ONP). Ces liaisons sont orientées et participent à la formation des tétraèdres SiO_4 , BO_4 , AlO_4 , et des triangles BO_3 . Elles coexistent avec des liaisons plus fortement ioniques entre les alcalins ou les alcalino-terreux (Na, Ca) et les oxygènes.

Les éléments Na et Ca peuvent jouer deux rôles distincts au sein de la structure vitreuse. Soit ils se comportent en compensateurs de charge à proximité d'un groupement localement négatif de type BO_4 ou AlO_4 , soit ils se comportent en éléments modificateurs en formant une liaison de type F–O–Na ou F–O–Ca (F est ici un formateur de réseau).

Les études structurales d'échantillons de verre par des techniques spectroscopiques telles que la RMN, l'EXAFS, la RPE et la spectroscopie optique permettent l'identification de l'organisation atomique. Ces études démontrent le haut degré de polymérisation des verres de confinement de PF. En effet, tous les cations intermédiaires de réseau vitreux « M » (M= cations métalliques de type Fe, Al, Zr, U, Nd...) présents dans les PF se comportent comme des éléments de type « formateur » du réseau vitreux : leur substitution à Si^{4+} , principal formateur de réseau vitreux, provoque un déficit de charge qui est compensé par un cation modificateur de réseau vitreux tel que Na^+ . La neutralité électrique du matériau est ainsi assurée. Les nombreuses liaisons mixtes Si-O-M se forment lors de la

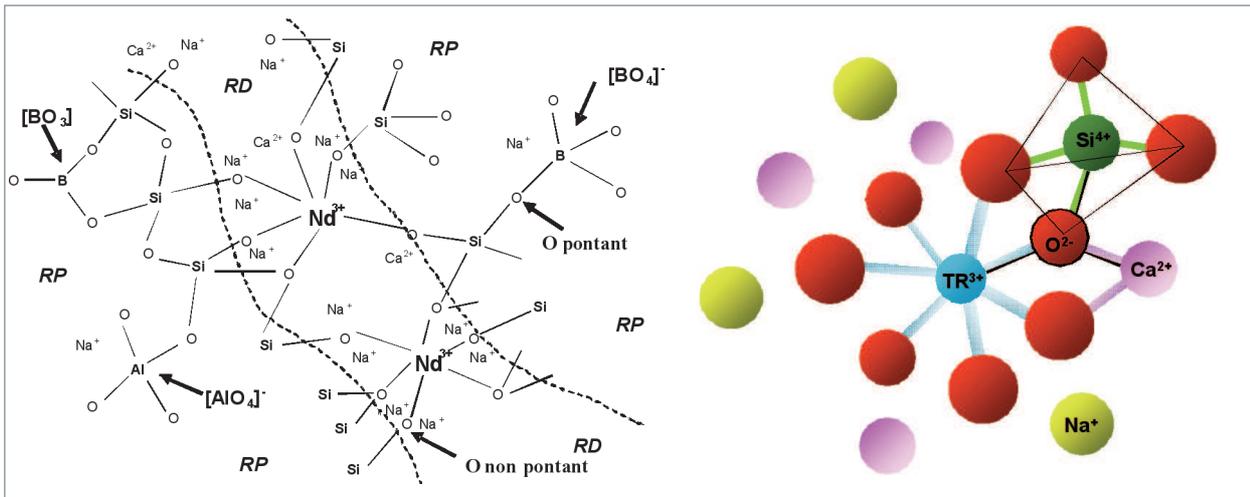


Fig. 27. Représentation schématique plane du réseau vitreux simplifié des verres riches en oxydes de terres rares (d'après [1] et [2]). Vue de détail de l'agencement des polyèdres d'oxygène autour des ions terres rares et silicium; on remarque le rôle de compensateur de charge joué par les ions Na⁺.

phase d'élaboration à haute température. À titre d'exemple, pour le verre type R7T7, il a été calculé que le bilan des charges négatives créées par les groupements (AlO₄⁻), (ZrO₆²⁻), (FeO₄⁻) et (BO₄⁻) dans le réseau donne 5,2 moles pour 100 moles d'éléments (calcul effectué à partir des pourcentages molaires d'éléments). En contrepartie, celui des alcalins et alcalino-terreux est de 9,4 moles. C'est cette différence qui explique que tous les cations intermédiaires « M » puissent être incorporés dans le réseau vitreux en tant qu'éléments au comportement analogue à un « formateur ».

L'accueil des ions terres rares, éléments à force de champ élevée, au sein d'un réseau vitreux borosilicaté est favorisé par l'ajout d'Al₂O₃, d'oxydes alcalins (Na₂O) et alcalino-terreux (CaO). Grâce aux examens spectroscopiques (menés en collaboration avec l'ENSCP), il ressort que les terres rares se révèlent être des cations au comportement intermédiaire entre formateurs et modificateurs du réseau vitreux (voir « La solubilité des actinides dans le verre », p. 44-47). Ils se lient avec des atomes d'oxygène non pontants (ONP) mais restent localisés dans un environnement proche de type silicate riche en oxygène pontant.

Les cations alcalins et alcalino-terreux jouent finalement plusieurs rôles au sein du réseau vitreux. Ils permettent, tout d'abord, l'accueil des ions lanthanides au voisinage des Oxygènes Non Pontants, qu'ils contribuent, en partie, à former, et compensent l'excès de charge négative locale au niveau des liaisons Nd³⁺-ONP dans les régions dépolymérisées (RD, sur la fig. 27). De plus, dans les régions polymérisées (RP sur la fig. 27), les cations alcalins compensent préférentiellement la charge négative des unités BO₄⁻ et AlO₄⁻.

Modélisation atomistique des verres : structure, propriétés physiques et effets de trempe

Comme nous venons de le voir, les verres nucléaires sont principalement des verres silicatés contenant à la fois des formateurs de réseau et des éléments modificateurs de type alcalin ou alcalino terreux. La modélisation du verre nucléaire réel est impossible, en raison de sa trop grande complexité (plus d'une trentaine de constituants). La simulation atomistique, et plus particulièrement la dynamique moléculaire classique, a néanmoins été utilisée pour reproduire des verres nucléaires simplifiés représentatifs du verre réel.

La méthode de la dynamique moléculaire classique s'attache à reproduire de façon empirique les liaisons entre les ions, dans le but de simuler une structure vitreuse représentative des structures réelles. Le principe de la dynamique moléculaire consiste à définir, dans un premier temps, des potentiels d'interaction définissant les champs de force entre les ions. Un calcul de dynamique moléculaire s'effectue sur plusieurs milliers, voire millions, de pas de temps sur un ensemble d'atomes. À chaque pas, les forces subies par chaque atome sont calculées et les atomes sont déplacés en conséquence. La dynamique de tous les atomes est ainsi reconstituée pas à pas. La valeur d'un pas de temps est de l'ordre de la femtoseconde (10⁻¹⁵s) pour garantir une bonne précision dans le calcul des trajectoires atomiques. L'algorithme appliqué permet à l'ensemble de la structure de se diriger vers un minimum d'énergie potentielle. Il est ainsi possible de fabriquer des structures stables, cristallines ou **amorphes***, à partir d'une configuration initiale aléatoire.

Les interactions iono covalentes et ioniques entre les ions d'un verre d'oxydes sont simulées par des potentiels de paires, corrigées par des potentiels angulaires à trois corps pour prendre

en compte le caractère dirigé des liaisons iono covalentes formateurs – oxygènes. Les potentiels de paires sont de type Buckingham [3] :

$$\phi(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

éventuellement complété par un terme en $1/r^8$. C'est-à-dire que l'énergie associée à une paire d'atomes i-j dépend de la distance r_{ij} entre les atomes i et j, des charges q_i et q_j portées par ces atomes, et des paramètres ajustables A, ρ , α et C. La figure 28 montre l'exemple du potentiel d'interaction de paires Si-O.

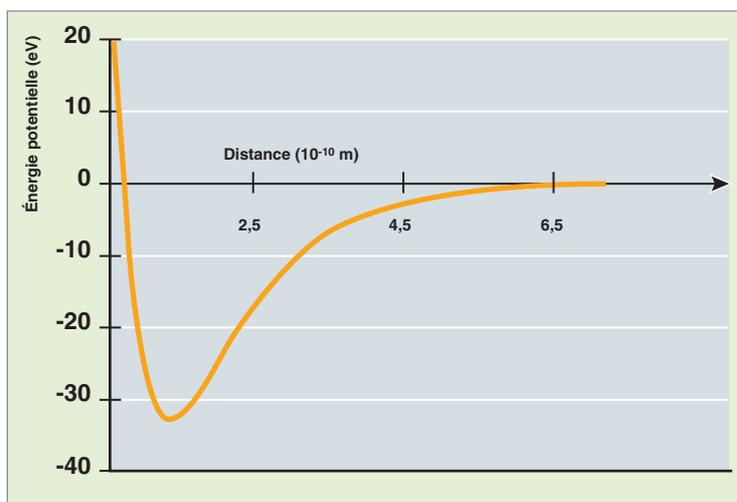


Fig. 28. Potentiel d'interaction de paires Si-O en fonction de la distance de séparation des ions.

Les potentiels angulaires à trois corps prennent la forme suivante (forme introduite originellement par F.H. Stillinger et T.A. Weber [4]) :

$$\phi(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - r_c} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_c}\right) (\cos\theta_{jik} - \cos\theta_0)^2$$

À un triplet d'atomes j-i-k caractérisé par les deux distances interatomiques r_{ij} et r_{ik} et par l'angle θ_{jik} , est associée une énergie potentielle $\phi(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$. λ , γ , r_c et θ_0 sont des paramètres ajustables. Ces potentiels à trois corps sont appliqués aux triplets O-Si-O, Si-O-Si, O-Al-O et O-B-O.

Les forces sont égales à l'opposé du gradient des potentiels d'interaction par rapport aux coordonnées atomiques.

Une fois les potentiels d'interaction définis, il est possible de fabriquer des structures vitreuses selon un schéma qui calque les méthodes expérimentales mais avec des vitesses de trempe beaucoup plus importantes pour des raisons de temps

Tableau 3.

Composition des verres simulés en % molaires						
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
4 oxydes	67,3	17,7	13,2	1,7	-	-
5 oxydes	64,1	16,8	13,3	1,8	4,0	-
6 oxydes	60,1	16,0	12,6	1,7	3,8	5,7

de calcul. Nous avons travaillé sur des verres à 4, 5 et 6 oxydes dont les tailles et les compositions sont données dans le tableau 3. Ces verres simplifiés reprennent les rapports molaires du verre nucléaire R7T7 et le plus complexe d'entre eux contient 85% des éléments du verre R7T7. Chaque verre est constitué de 5 184 atomes. [5]

L'ensemble des atomes est contenu dans une boîte de simulation cubique sur laquelle des conditions périodiques sont appliquées. C'est-à-dire que dès qu'un atome sort de la boîte de simulation, il est automatiquement réinjecté par la face opposée. Cette méthode permet de simuler avec quelques milliers d'atomes des systèmes pseudo-infinis.

Au départ, l'ensemble des atomes est positionné de façon aléatoire dans la cellule de simulation. Puis un liquide est équilibré à haute température entre 4 000K et 6 000K sur environ 20 000 pas de temps. Chaque

pas de temps vaut 10^{-15} s. Ce liquide est alors trempé jusqu'à température ambiante en diminuant progressivement les vitesses des atomes. Une étape finale de relaxation du verre est alors appliquée pour stabiliser la structure vitreuse à température ambiante. Les vitesses de trempe restent très élevées, aux alentours de 10^{14} K/s, par rapport aux vitesses expérimentales pour des raisons de temps de calcul. Il est actuellement impossible, même avec les ordinateurs les plus puissants, de simuler des vitesses de trempe « expérimentales ».

Pendant la phase de trempe, le système se dirige progressivement vers un état métastable correspondant à un minimum de l'énergie potentielle. Cet état métastable correspond à une structure de verre, c'est-à-dire à une structure liquide progressivement gelée par suite de l'abaissement de la température. La figure 29 présente une tranche d'une telle structure. On reconnaît les différentes entités locales autour des formateurs et leurs enchaînements qui forment le squelette du verre (remarquer les tétraèdres SiO₄, les tétraèdres et les triangles BO₄ et BO₃...). Les alcalins viennent dépolymériser la structure en s'insérant dans le squelette du réseau vitreux pour ouvrir les liaisons chimiques.

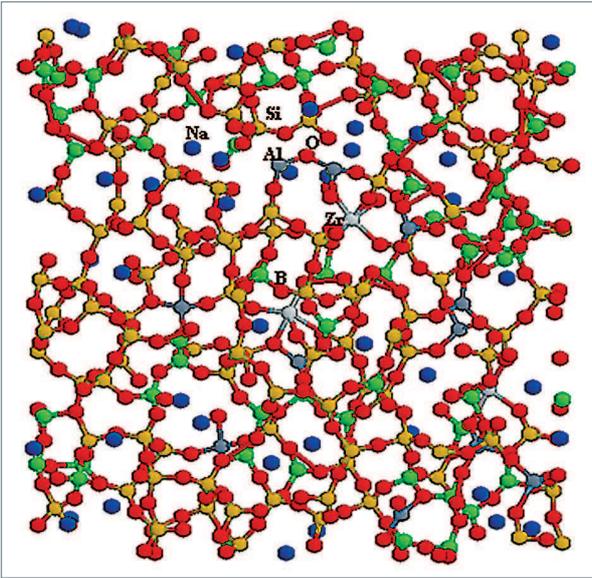


Fig. 29. Tranche de 5Å d'épaisseur d'un verre de 5 oxydes simulés. Si: or, O: rouge, B: vert, Na: bleu, Zr: gris clair, Al: gris foncé.

La méthode de la dynamique moléculaire classique nous permet donc de fabriquer des structures de verre dont on connaît toutes les positions atomiques. Reste à valider ce modèle numérique en montrant sa cohérence avec les données expérimentales. La structure numérique peut être caractérisée tant statiquement, sur la base des positions atomiques, que dynamiquement, sur la base des mouvements des atomes, car l'ensemble de la dynamique des atomes (par l'intermédiaire de la succession des positions à chaque pas de temps) est connue sur des intervalles de l'ordre de la dizaine à la centaine de picosecondes.

Il est difficile de caractériser un verre expérimentalement du fait de l'absence d'ordre à longue distance. Néanmoins les ordres à courte distance sont accessibles grâce à des techniques comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN*) ou les spectroscopies d'absorption des rayons X (EXAFS* ou XANES*). Ces techniques permettent de déterminer les distances de premiers voisins et les coordinences autour des éléments.

D'autre part les spectroscopies de diffraction des rayons X ou des neutrons donnent des informations sur l'ordre à moyenne et longue distance par l'intermédiaire des facteurs de structure.

Comme l'ensemble des positions atomiques du verre modélisé est connu, il devient possible de calculer les coordinences locales et les distances de premiers voisins, ainsi que les **facteurs de structure***.

Un facteur de structure peut s'exprimer sous la forme [6] :

$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta} W_{\alpha\beta}(Q) S_{\alpha\beta}(Q)$$

avec $S_{\alpha\beta}(Q)$ le facteur de structure partiel pour les paires d'éléments $\alpha - \beta$ et

$$W_{\alpha\beta}(Q) = \frac{c_{\alpha} c_{\beta} \Re(f_{\alpha}(Q, E) f_{\beta}^*(Q, E))}{\left| \sum_{\alpha} c_{\alpha} f_{\alpha}(Q, E) \right|^2} (2 - \delta_{\alpha\beta}),$$

où c_{α} et c_{β} sont les fractions atomiques des espèces α et β , f_{α} et f_{β} sont les facteurs de diffusion atomiques pour les espèces α et β , Q est le vecteur de diffusion et E est l'énergie des rayons X.

Chaque facteur de structure partiel est pondéré dans le facteur de structure total par les facteurs de diffusion atomiques et les fractions atomiques de chaque espèce.

La figure 30 montre la comparaison entre les facteurs de structure simulés et les facteurs de structure expérimentaux pour les verres de 4, 5 et 6 oxydes. On constate quelques écarts, notamment dans la forme du premier pic: un double pic apparaît dans les structures simulées alors que l'expérience ne montre qu'un pic simple. Pour éliminer ces écarts, un affinement des structures a été effectué grâce à la méthode dite « de Monte-Carlo Inverse ».

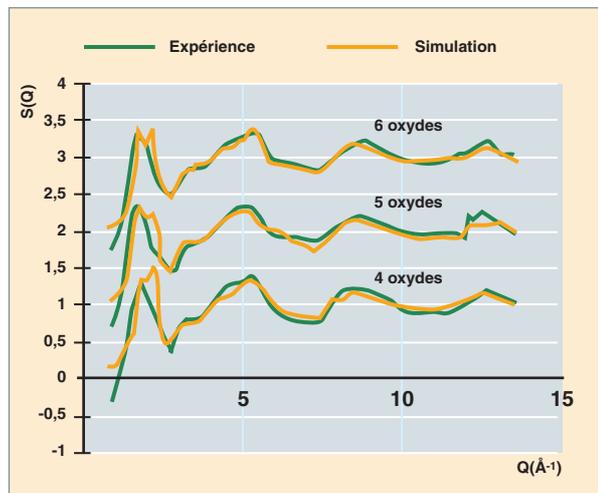


Fig. 30. Comparaison entre les facteurs de structure mesurés (vert) et les facteurs de structures simulés (orange) pour les verres de 4, 5 et 6 oxydes.

La méthode de « Monte-Carlo Inverse » [7] permet, par une série de déplacements atomiques, de corriger la structure simulée pour l'ajuster progressivement sur un ensemble de données expérimentales. Un atome est tiré au hasard et déplacé également aléatoirement sur une distance de quelques fractions d'angström. Le facteur de structure est alors recalculé. Si le facteur de structure est amélioré par rapport à la référence expérimentale, le déplacement atomique est conservé. Dans le cas contraire, le déplacement atomique est conservé mais avec une probabilité d'autant plus faible que

l'écart entre les facteurs de structure simulés et expérimentaux s'est accru. Il est ainsi possible de corriger la structure simulée par une série de déplacements atomiques.

Pour les verres de 4, 5 et 6 oxydes, environ 20000 déplacements atomiques ont été nécessaires pour corriger les facteurs de structure. La figure 31 présente la comparaison entre le facteur de structure obtenu sur la structure atomique corrigée et le facteur de structure expérimental pour le verre de 6 oxydes. Une correspondance parfaite est maintenant obtenue. Des résultats similaires ont été obtenus pour les verres de 4 et 5 oxydes.

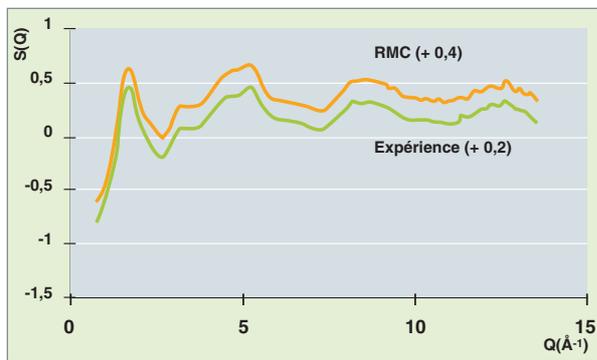


Fig. 31. Comparaison entre le facteur de structure réel (vert) et le facteur de structure simulé et corrigé par la méthode de « Monte-Carlo Inverse » (orange) pour le verre de 6 oxydes. Les deux courbes ont été décalées pour les distinguer.

En regardant plus en détail la nature des déplacements atomiques qu'il a fallu effectuer, on s'aperçoit que ce sont essentiellement les environnements des atomes de Na et de Ca qui ont été corrigés. Les environnements des Na et des Ca n'étaient initialement pas assez ordonnés, c'est-à-dire qu'ils se caractérisaient par une trop grande dispersion des distances de premiers voisins et des coordinences.

L'étape de calcul par « Monte-Carlo Inverse » est donc doublement profitable car d'une part, la structure atomique a été corrigée pour reproduire au mieux les facteurs de structure expérimentaux, et, d'autre part, les potentiels d'interaction Na-O et Ca-O ont été améliorés au vu des déplacements atomiques qu'il a fallu introduire.

Une analyse des ordres locaux a été conduite sur les verres de 4, 5 et 6 oxydes affinés par la méthode de Monte-Carlo Inverse. Les tableaux 4 et 5 permettent de comparer les distances de premiers voisins et les pourcentages des atomes de bore en coordinence 4 avec des données acquises par Résonance Magnétique Nucléaire. On voit qu'une bonne corrélation est obtenue pour les distances de premier voisin et pour les coordinences sauf pour le verre de 5 oxydes dans

lequel le pourcentage de bore en coordinence 4 apparaît trop élevé par rapport à l'expérience. Mais des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire et de spectroscopie EXAFS refaites récemment sur un verre quasi identique au verre à 5 oxydes donnent des pourcentages de bore en coordinence 4 respectivement égaux à 50 % et 56 %, plus proches de la valeur simulée. Il est donc possible que le premier spectre de résonance magnétique nucléaire sur le verre à 5 oxydes soit entaché d'une incertitude importante.

Tableau 4.

Comparaison des distances de premiers voisins entre expérience et simulation				
	Si-O	B-O	Na-O	Zr-O
Expérience	1,61Å	1,41Å	Entre 2,29Å et 2,60Å	2,08Å
Simulation (verre à 5 oxydes)	1,60Å	1,39Å	Entre 2,20Å et 2,55Å	2,10Å

Tableau 5.

Comparaison du pourcentage de Bore en coordinence 4 entre expérience et simulation (après correction par Monte-Carlo Inverse)		
	Simulation (Monte-Carlo Inverse)	Expérience (RMN)
Verre 4 oxydes	57,8	60,8
Verre 5 oxydes	58,7	37,6
Verre 6 oxydes	46,3	46,0

Effets des vitesses de trempe

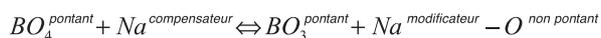
Il est connu que la structure et les propriétés d'un verre dépendent de son histoire thermique et, en particulier, de la vitesse à laquelle il a été trempé. La notion de température fictive permet de quantifier ce phénomène. Ce point est important dans l'optique de la compréhension du comportement en condition de stockage ou d'entreposage d'un verre nucléaire, car l'effet de l'irradiation – et plus particulièrement celui des désintégrations α –, pourrait s'apparenter à un effet de trempe. En effet, le cœur de chaque trace des noyaux de recul est localement fondu (bien qu'il s'agisse ici d'une fusion contrainte par le milieu environnant et que l'état liquide formé n'ait, sans doute, pas le temps de s'équilibrer) puis retrempé avec une vitesse de refroidissement beaucoup plus rapide que le refroidissement initial utilisé pour la fabrication du verre du fait de la très petite taille de la zone fondue. Ainsi, la structure initiale préparée par trempe relativement lente est progressivement remplacée par une structure qui, région par région, va être retrempée beaucoup plus rapidement.

La dynamique moléculaire classique permet, en jouant sur les vitesses de trempe, d'étudier l'évolution d'une structure selon son histoire thermique. Parallèlement à la simulation des effets balistiques, dont le thème est abordé ultérieurement (voir « Le comportement à long terme des verres », p.51-65), plusieurs

calculs indépendants à des vitesses de trempe entre $2 \cdot 10^{12}$ K/s et 10^{15} K/s ont été lancés sur le verre de composition 67,7% SiO_2 – 18,0% B_2O_3 – 14,2% Na_2O (pourcentages molaires). Une dernière structure correspondant à un liquide figé instantanément complète la série.

Il est intéressant de constater que l'effet de la vitesse de trempe reproduit l'effet des chocs balistiques : pour les trempes les plus rapides, le verre est un peu moins polymérisé (c'est-à-dire que le nombre d'oxygènes non pontants augmente) et la densité est plus faible. Une trempe de plus en plus rapide limite les relaxations structurales et contribue à figer le verre dans un état un peu plus désordonné.

La figure 32 montre comment le pourcentage des atomes de bore en coordinence 3 évolue aussi avec la vitesse de trempe. Il apparaît clairement une augmentation de la concentration des bores en coordinence 3 au détriment des bores de coordinence 4, lorsque le verre est trempé de plus en plus vite. En parallèle, on constate une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants et d'atomes de sodium en position de modificateurs de réseau. Dans l'équilibre ci-dessous, la réaction directe est favorisée lorsque la vitesse de trempe augmente :



La mise en désordre du verre sous l'effet d'une augmentation de la vitesse de trempe est un effet global qui se traduit par un élargissement systématique des distributions : distribution angulaire, distribution des tailles d'anneau, largeur des premiers pics des fonctions de distribution radiale. Également, on constate une augmentation du mélange entre les espèces, et les concentrations des différents triplets de type F1-O-F2 (avec F1 et F2 deux formateurs de réseau) se rapprochent de celles d'un mélange homogène.

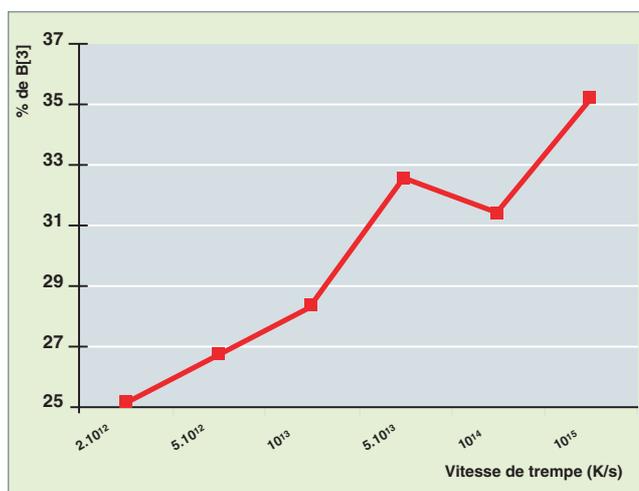


Fig. 32. Évolution de la coordinence moyenne des bores en fonction de la vitesse de trempe.

La figure 33 montre l'évolution de la densité en fonction de la vitesse de trempe. La dépolymérisation de la structure s'accompagne d'une diminution de la densité des verres. Un phénomène identique de couplage entre dépolymérisation et gonflement des verres a été mis en évidence lors de la simulation des effets balistiques dans les structures vitreuses (voir « Le comportement à long terme des verres », p. 51-65).

Il est difficile de faire une correspondance directe entre l'expérience et la simulation car les vitesses de trempe expérimentales sont nettement inférieures aux vitesses de trempe simulées. Néanmoins, les gonflements observés en simulation entre les trempes lentes et les trempes rapides sont de l'ordre des gonflements expérimentaux observés dans le verre ternaire (67,7 % SiO_2 – 18,0 % B_2O_3 – 14,2 % Na_2O) irradié aux ions lourds. Une interprétation du gonflement expérimental sous irradiation par un effet de vitesse de trempe est donc envisageable, d'autant plus qu'il est possible de montrer, par une analyse de l'agitation des atomes dans le cœur des cascades de déplacements, que les vitesses de trempe locales sont aux alentours de 10^{15} K/s – 10^{16} K/s.

Propriétés physico-chimiques à optimiser pour les verres nucléaires

La viscosité de la fonte verrière constitue un paramètre important, dans la mesure où elle influence au premier ordre la faisabilité de la fabrication d'un verre dans un four. Une viscosité trop basse augmente généralement la vitesse de corrosion des matériaux constitutifs des parois du four. Elle favorise aussi la volatilité des éléments, ainsi que la sédimentation en

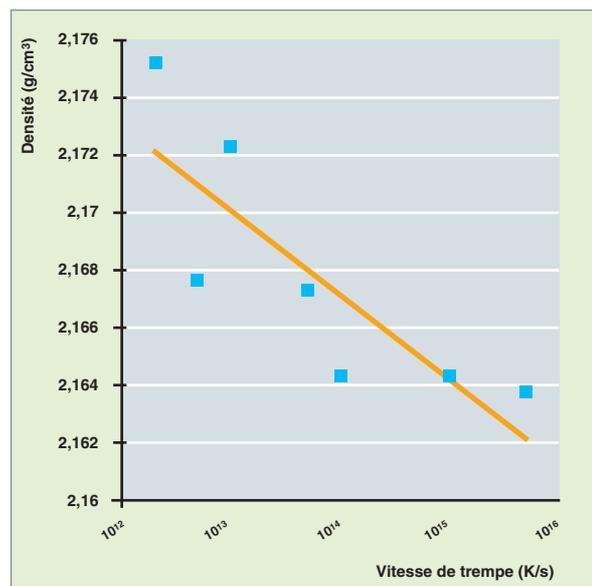


Fig. 33. Densité du verre 67,7% SiO_2 – 18,0% B_2O_3 – 14,2% Na_2O en fonction de la vitesse de trempe. La vitesse de trempe instantanée a été positionnée arbitrairement à $5 \cdot 10^{15}$ K/s.

fond du pot de fusion des espèces peu solubles ou réfractaires. Une viscosité trop importante diminue la vitesse de digestion du déchet dans le bain de verre. Elle peut augmenter les temps de coulée et affecter le taux de remplissage d'un conteneur. En général, la viscosité recherchée pour les verres nucléaires est comprise entre 2 et 15 Pa.s à la température d'élaboration.²

La conductivité électrique de la fonte verrière est un autre paramètre important, mais uniquement dans le cas des fours céramiques chauffés par électrodes et les fours en creuset froid chauffés par induction électromagnétique directe dans le bain de verre (voir « Le creuset froid : technologie d'avenir », p. 67-70). En effet, dans ces fours, l'énergie de fusion est fournie par effet Joule, grâce à la circulation du courant électrique dans la masse de la fonte verrière. Typiquement, la conductivité électrique des verres doit être comprise entre 0,1 et 1 S/cm à la température d'élaboration. La conductivité électrique d'une fonte d'oxyde augmente (tableau 6) de façon conséquente avec un faible ajout volumique de particules de RuO₂ insolubles [8]. Une telle augmentation de la conductivité électrique modifie sensiblement le fonctionnement des fours chauffés par effet Joule. Dans une matrice de type SiO₂-B₂O₃-Na₂O exempte de RuO₂, le transport de l'alcalin est le principal responsable de la conductivité ionique. La dépendance en température de la conductivité peut alors être représentée par une équation unique sur la gamme de température étudiée (de T_g à la température d'élaboration). Cette équation correspond à un modèle microscopique qui décrit la diffusion du sodium au-dessus et en deçà de la température de transition vitreuse T_g.

Dans un composite verre-microcristaux de RuO₂, une contribution de conductivité électronique s'ajoute à la contribution ionique de la matrice pour un pourcentage volumique critique de RuO₂ de l'ordre de 1 % dans le cas de particules sphériques, ou de l'ordre de 0,4 % si le RuO₂ est sous forme d'aiguilles. La présence de Ru dissous dans le réseau vitreux, qui n'excède pas quelques dizaines de ppm, est indispensable à l'apparition de la conductivité électronique.

Enfin, les propriétés thermiques de la fonte verrière (chaleur spécifique, conductivité thermique) sont des paramètres à contrôler et optimiser, au travers de la composition chimique,

Tableau 6.

Valeurs de conductivité électrique d'un verre borosilicaté du type UOx1 en fonction de la part volumique en RuO ₂ .		
	σ(S/cm)	
	800 °C	1100 °C
avec RuO ₂ en aiguilles (1,3% volumique)	5,6.10 ⁻²	4,5.10 ⁻¹
sans RuO ₂	1,0.10 ⁻²	3,0.10 ⁻²

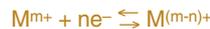
2. Dans le système international, l'unité de viscosité est le pascal-seconde (Pa.s). 1 Pa.s = 10 dPa.s = 10 poises (unité du système CGS).

pour assurer la conduite des fours de fusion et la dissipation optimale de la chaleur. Aux températures élevées de fusion, la chaleur est majoritairement transférée par rayonnement. Les propriétés d'absorption de la fonte silicatée sont situées sur la plage de longueur d'onde 0,5-4 μm. Par conséquent, l'ajustement de la conductivité thermique d'une fonte de verre est dépendante de la nature et de la quantité en éléments absorbants dans ce domaine. Typiquement, l'ajout d'oxydes de Ni et Co permet d'atteindre une conductivité thermique de la fonte verrière centrée vers 5 W.K⁻¹.m⁻¹, dans la gamme qui est recherchée pour la technologie de fusion en creuset froid. La présence de platinoïdes se révèle positive sur cette propriété : à 1 200 °C, la conductivité d'un verre sans platinoïdes est égale à 7 W.K⁻¹.m⁻¹, et diminue vers 4 avec 2 % massiques de platinoïdes.

Les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres

Plusieurs éléments chimiques présents dans les solutions PF peuvent être stabilisés sous différents états d'oxydation (Ce, Fe, Cr, Ni, Mn, S, Mo, Ru, actinides, ...) dans les matrices vitreuses. La prise en compte des états d'oxydation des éléments vise à augmenter le taux de charge en déchet, ou à rendre plus favorables les conditions d'élaboration.

Dans une fonte verrière d'oxydes, le solvant est constitué par les ions oxygène. Ainsi, le rapport entre l'espèce réduite et l'espèce oxydée d'un cation métallique multivalent M^{m+}/M^{(m-n)+} se détermine en regard du couple O₂/O²⁻. La demi-équation redox du couple M^{m+}/M^{(m-n)+} s'écrit :



Pour tenir compte des environnements en oxygène de la forme oxydée et de la forme réduite du couple, le système s'écrit aussi sous la forme suivante, avec un potentiel standard d'oxydoréduction E_{0M} :



Le potentiel redox est donné par la formule de Nernst :

(1)

$$E = E_{0M} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[MO_x^{(2x-m)-}]}{[MO_y^{(2y-m+n)-}]} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}}{\gamma_{MO_y^{(2y-m+n)-}}} - \frac{RT}{nF} \ln a(O^{2-})^{(x-y)}$$

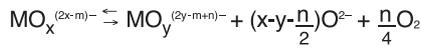
avec γ_{MO_x^{(2x-m)-}} le coefficient d'activité de l'ion MO_x^{(2x-m)-} dans la fonte verrière, et γ_{MO_x^{(2x-m)-}} le coefficient de l'ion MO_x^{(2y-m+n)-}. À l'équilibre dans la fonte verrière, le potentiel est égal à celui du couple O₂/O²⁻, décrit par l'équation suivante : O₂ + 4e⁻ ↔ 2O²⁻.

Le couple O₂/O²⁻ est choisi comme référence pour l'échelle d'oxydoréduction de la fonte verrière :

(2)

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{O_2}}{a(O^{2-})^2}$$

avec f_{O_2} la fugacité* en oxygène dans la fonte et $a(O^{2-})$ l'activité* des ions O^{2-} . L'équation bilan générale est alors la suivante:



Le rapport redox $\frac{Red}{Ox} = \frac{[MO_y^{(2y-m+n)-}]}{[MO_x^{(2x-m)-}]}$ suit la relation suivante

$$(3) \quad \log \frac{Red}{Ox} = \frac{nF}{2,3 \cdot RT} E_{0M} - \log a + \left(y - x + \frac{n}{2} \right) \log a(O^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$$

$$\text{où } \gamma_{MO_y^{(2y-m+n)-}} \text{ et } E_{0M} = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{\Delta H^0}{nF} + T \frac{\Delta S^0}{nF}$$

L'équation (3) met en évidence les paramètres majeurs affectant l'état redox de la fonte verrière :

- la basicité de la fonte, ou activité des ions O^{2-} ;
- la fugacité en oxygène dans le verre fondu, assimilée à la pression en oxygène du verre, p_{O_2} (la fonte est d'autant plus oxydante que la fugacité augmente) ;
- la température T (l'équilibre redox est décalé vers les espèces réduites lorsque T augmente).

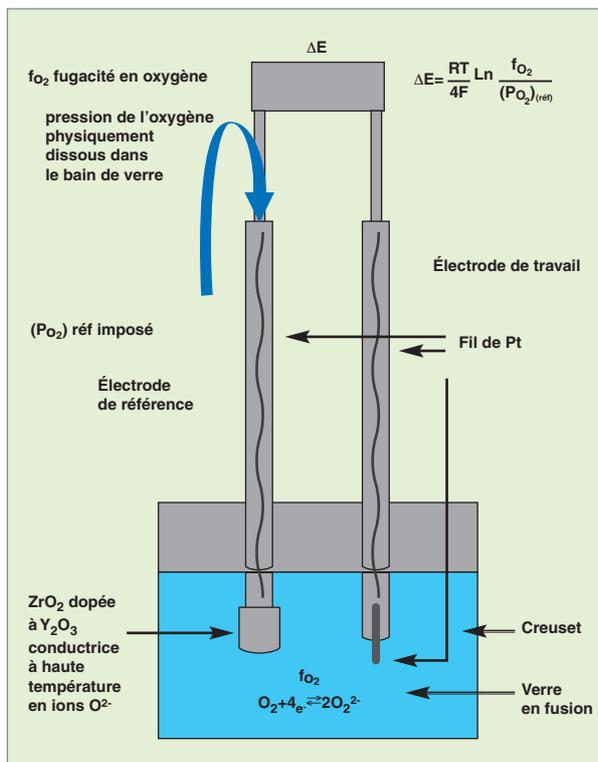


Fig. 34. Dispositif de mesure de la fugacité en oxygène des fontes verrières.

L'identification des mécanismes réactionnels d'oxydoréduction [9], a été possible grâce à la mise en œuvre de techniques électrochimiques spécifiques de mesure de l'état redox des fontes verrières (fig. 34).

Ainsi, la mesure de la fugacité en oxygène f_{O_2} dans les fontes verrières conduit à la détermination des potentiels caractéristiques des couples d'espèces redox, en fonction de la température. Les différents couples redox ont été classifiés, pour des fontes verrières borosilicatées, en définissant une fugacité en oxygène caractéristique du couple considéré, par rapport à la fugacité en oxygène de la fonte verrière :

$$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{n}{4} (\log f_{carO_2} - \log f_{O_2})$$

Intégré dans l'équation (3), cela conduit à :

$$\log f_{carO_2} = \frac{4F}{2,3 \cdot RT} E_{0M} - \frac{4}{n} \log \beta_M + \left(4 \left(\frac{y-x}{n} \right) + 2 \right) \log a(O^{2-})$$

La signification physique de cette quantité est la suivante : elle indique la valeur au-dessus de laquelle la forme oxydée d'un couple prédomine dans la fonte verrière :

Si $\log f_{O_2} > \log f_{carO_2}$ alors $Red/Ox < 1$

Si $\log f_{O_2} < \log f_{carO_2}$ alors $Red/Ox > 1$

Des modèles thermodynamiques reliant le rapport redox des espèces multivalentes dans le verre, ont ainsi été développées, pour les principales espèces multivalentes entrant dans la composition des verres de confinement (Ce, Fe, Cr, Mn, S). Pour des couples redox particuliers (Ce^{4+}/Ce^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+}), des modèles complets ont aussi été établis à partir de mesures électrochimiques [10]. Ces modèles permettent d'orienter les compositions chimiques des fontes verrières.

Il a par exemple été démontré que le taux d'incorporation de déchets riches en cérium croît avec le caractère réducteur de la fonte. De plus certains phénomènes redox sont de nature à générer des phénomènes de moussage, dommageables pour le pilotage des procédés de vitrification et la qualité finale du verre. Le moussage de la fonte verrière est par exemple généré par du dégazage d'oxygène, lié à la réduction en température de l'oxyde de cérium au degré +4 en oxyde de cérium au degré +3 :



Grâce à la compréhension des processus élémentaires, différentes méthodes de contrôle du rapport redox des fontes verrières ont été testées : ajout de matière oxydante ou réductrice, réglage des gaz au-dessus du bain de verre, modification de température, modification de la basicité du verre. Il ressort de ces études que l'ajout d'espèces oxydantes et réductrices apparaît comme la méthode la plus adaptée au réglage des conditions oxydo-réductrices d'une fonte verrière, à l'échelle des procédés de vitrification des déchets radioactifs. Pour éviter les phénomènes de foisonnement, une fritte à pou-

voir redox contrôlé a été conçue et testée avec succès à l'échelle technologique. En plus d'apporter les éléments chimiques formateurs de réseau vitreux, la fritte à redox contrôlé apporte des atomes de fer sous la forme réduite Fe^{2+} , qui consomment l'oxygène relâché par la réduction du Ce^{4+} en devenant Fe^{3+} . L'état d'oxydation de la fonte étant ainsi réglé aux valeurs souhaitées, le moussage est évité (fig. 35, droite).

La cinétique de mise en équilibre redox des espèces multivalentes dans les fontes verrières est également étudiée, car la durée d'élaboration d'un verre à l'échelle d'un procédé peut atteindre plusieurs heures. Les équilibres peuvent ainsi être décalés dans le temps. C'est par des analyses spectroscopiques (XANES ou RAMAN) du rapport des éléments traceurs comme les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} que l'évolution dans le temps du redox d'échantillons de verre portés à haute température est quantifiée (Collaboration avec l'IPGP). Le mécanisme prédominant a été identifié grâce à la comparaison des coefficients de diffusion caractéristiques de la mise en équilibre redox avec ceux des espèces chimiques impliquées [11]. Ainsi, près de la température de transition vitreuse T_g , c'est le transport diffusif des cations divalents (Ca^{2+} par exemple) qui limite la cinétique d'oxydoréduction. À plus haute température, c'est le transport diffusif de l'oxygène ionique ou moléculaire qui limite la cinétique de réaction [12].

En résumé, à chaque domaine de composition de verre, un couple réglant la pression d'oxygène de la fonte verrière peut être trouvé. Il est alors élégant de l'incorporer dans le mélange vitrifiable via l'adjuvant de vitrification sous forme de fritte de verre.

La solubilité des oxydes particuliers

Certains éléments des solutions de déchets à vitrifier rendent difficile l'obtention de verres homogènes. La température d'élaboration joue évidemment un rôle essentiel. Dans la plupart des procédés de vitrification mis en œuvre, la température de fusion est limitée à 1 150 °C. C'est alors grâce à la combinaison avec des oxydes particuliers que certains éléments à solubilité limitée voient leur limite d'incorporation au réseau vitreux croître.

L'aluminium et le cérium, en grande quantité (respectivement plus de 10 % et 1 % massiques d'oxydes), ralentissent l'homogénéisation de la fonte. La durée de contact entre la fritte et le calcinat étant imposée par le procédé, les teneurs de ces oxydes sont généralement limitées. Toutefois, pour des procédés de vitrification à plus haute température (1 200-1 300 °C), ces limites de solubilités sont augmentées.

Le chrome a tendance à former des chromites (spinelles) à base de nickel, fer et zinc, au-delà d'une teneur d'environ 1 % massique d'oxyde. Il n'est pas rare d'en retrouver dans le verre final, car la température à partir de laquelle ces composés sont dissous dans une fonte borosilicatée est généralement supérieure à 1 100 °C. Une augmentation de la solubilisation de cet élément dans un verre est donc envisageable sous réserve de fondre le mélange au-delà de 1 200 °C.

Les platinoïdes, quelle que soit la forme sous laquelle ils sont introduits dans le verre, se retrouvent dispersés sous la forme de précipités de RuO_{2-x} , et de particules métalliques Rh et Pd-Te. Ces derniers se présentent sous la forme d'alliages métalliques à points de fusion relativement bas (typiquement autour de 700 °C).

Les oxydes MoO_3 et P_2O_5 conduisent, au-delà de teneurs de 2 à 3 % massiques, à des séparations de phases. Le phénomène de séparation en deux phases, l'une silicatée et l'autre molybdique ou phosphatique, est initié lorsque la température

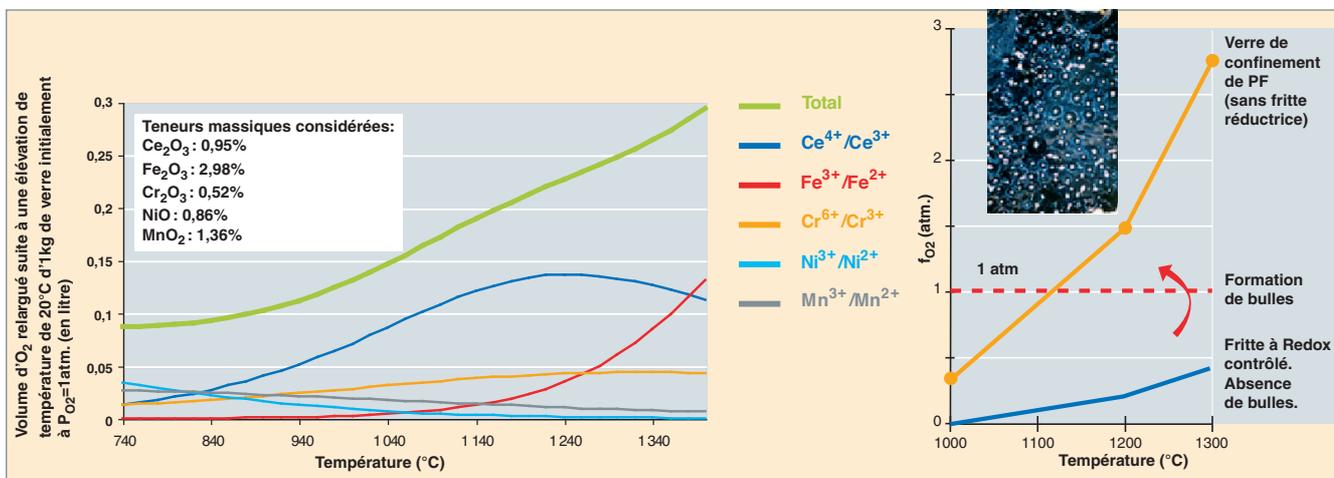


Fig. 35. Courbes du relâchement d'oxygène gazeux à partir d'une fonte verrière, lié aux différents couples redox présents dans un verre

de PF (gauche). Évolution de la fugacité en oxygène de la fonte verrière en fonction de la température (droite).

d'élaboration devient inférieure à une certaine valeur. Il faut remarquer que la répartition homogène d'une phase vitreuse secondaire, voire microcristalline, peut être acceptée, dès lors qu'elle n'entraîne pas de détérioration de la stabilité chimique de la matrice de confinement, ni de ses propriétés physiques (résistance à l'irradiation). C'est le cas, par exemple, du verre type SPNM', mis au point pour le confinement de solutions de PF très riches en Mo et P. Ces solutions de PF résultent du traitement de combustibles métalliques constitués d'uranium et de molybdène. La recherche d'une matrice vitreuse adaptée a permis d'identifier trois zones remarquables dans un vaste domaine de composition à base borosilicatée (fig. 36). L'une conduit à un matériau stratifié (zone 1), une autre à un verre homogène (zone 2), une troisième zone de composition conduit à un matériau vitreux d'aspect opaque constitué de micro-billes non connectées et dispersées uniformément dans un verre englobant borosilicaté (zone 3). Ces micro-billes sont partiellement cristallisées. Elles se forment au refroidissement de la fonte verrière, qui est homogène à haute température. Cette zone de composition a été sélectionnée car elle est la plus vaste et permet donc de tolérer des fluctuations de composition plus importantes que la zone 2. Par ailleurs les compositions de la zone 3 ont des teneurs en silice élevées, favorables à la durabilité chimique.

Les teneurs en MoO_3 visées dans cette matrice peuvent dépasser 10 %. Un exemple de verre formulé dans ce but est donné dans le tableau 7.

Cette matrice est élaborée par fusion à 1 250 °C. Elle se caractérise, après refroidissement, par une phase vitreuse majoritaire englobant des phases secondaires (fig. 37). Sa résistance à la corrosion par l'eau est majoritairement gouvernée par la durabilité de la phase vitreuse englobante ; elle n'est donc pas significativement différente de celle d'un verre borosilicaté homogène.

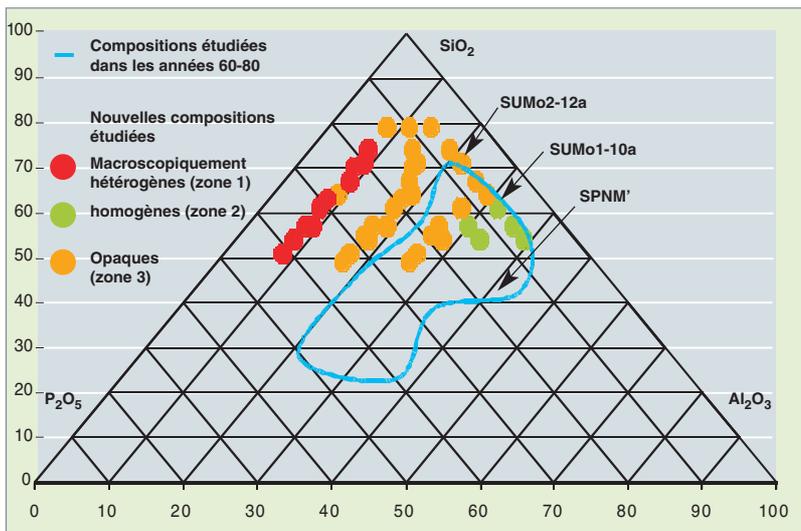


Fig. 36. Projection des compositions de verres riches en MoO_3 dans le diagramme $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pourcentages massiques).

Tableau 7.

Exemple de composition d'un verre UMo % massiques	
	SUMo 2-12-c
SiO_2	35,99
Na_2O	8,79
B_2O_3	12,96
Al_2O_3	6,18
P_2O_5	3,69
MoO_3	12,00
ZnO	5,62
ZrO_2	7,14
CaO	5,67
Autres	1,97

Enfin, la solubilisation des actinides dans le réseau vitreux borosilicaté est particulièrement importante en regard des processus de désintégration *alpha*. La compréhension des règles gouvernant leur dissolution dans le réseau vitreux a aussi un objectif industriel, qui est lié au traitement de combustibles usés à taux de combustion croissants.

La solubilité des actinides dans le verre

Le taux de combustion des combustibles nucléaires augmente régulièrement, et avec lui, la teneur d'actinides dans les solutions de produits de fission à vitrifier. Cette évolution suscite de nouvelles interrogations sur la solubilité des actinides dans les verres. À ce jour, le verre de borosilicate industriel (R7T7) ne contient que très peu d'oxydes d'actinides (0,4 % massique). Pour des teneurs de cet ordre la solubilisation est com-

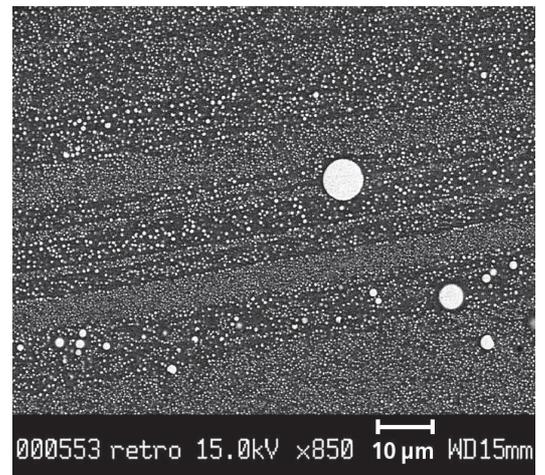


Fig. 37. Microstructure du vitrocristallin UMo, montrant la dispersion de phases séparées en gouttelettes riches en MoO_3 dans un verre englobant (image MEB en électrons rétrodiffusés).

plète dans le réseau vitreux, comme démontré dans les années 80 grâce, à des élaborations d'échantillons de verres dopés en PuO_2 , AmO_2 , NpO_2 .

Un exemple des résultats obtenus pour les actinides est présenté dans le tableau 8. La limite d'incorporation des actinides varie en fonction de la composition du verre, et des paramètres d'élaboration : température, état redox. Pour les éléments multivalents (U, Pu, Np), la modification des conditions redox engendre un changement du degré d'oxydation de l'élément considéré. L'influence de ce paramètre est particulièrement remarquable dans le cas de l'uranium, pour lequel à 1 150 °C la limite d'incorporation est de 9 ou 40 % massiques selon que cet élément est au degré d'oxydation (IV) ou (VI). Cette singularité s'explique par le fait que la configuration uranyle (UO_2^{2+}) permet à l'uranium de former des chaînes polymérisées au sein du réseau vitreux. Un effet similaire a été observé pour le neptunium dans les verres de silicates de sodium. Cet élément développe également une configuration actinyle, engendrant une augmentation de sa limite d'incorporation de 19 à 33 % massiques à 1 250 °C.

Tableau 8.
Données bibliographiques sur la limite d'incorporation de U, Pu, Am, Cm, Np dans différentes compositions de verre d'après les références [13-14-15].

Limite d'incorporation de U, Pu, Am, Cm, Np dans différentes composition de verre			
Type de verre	Paramètres d'élaboration	Actinide considéré (An)	Solubilité AnO_2 (% mass)
Borosilicate	1 150 °C	U(IV)	9
	1 150 °C	U(VI)	40
	1 200-1 300 °C	U	25-28
	1 100 °C air	Pu(IV)	0,55
	1 200 °C, air	Pu(IV)	<2
	1 500 °C, air	Pu(IV)	<10
	1 400 °C + graphite	Pu(III)	13<S<25
	1 000 °C	Am	2
	1 175 °C	Am	5
	1 000 °C, air	Np(IV)	2
	1 250 °C, air	Np(IV)	3
1 350 °C	Np(III)/Np(IV)	>5	
ATS (Alkali-Tin-Silicate)	1 150 °C	Pu	>5
LaBS	1 450 °C air	Pu	7<S<10
	1 500 °C	Pu	>11,4
	1 450 °C air	Am	0,1
Silicate de sodium	1 250 °C, CO/CO ₂	U(VI)	19
	1250°C sous air	U(VI)	52,7
	1 250 °C conditions réductrices	Np(IV)	19
	1 250 °C sous oxygène	Np(V)	33
Verres phosphatiques	1 100 °C	Pu(III)	2<S<10

Au vu de ces résultats parcellaires, des travaux ont été entrepris récemment au CEA afin d'évaluer précisément l'impact des paramètres d'élaboration (conditions redox et température) sur la limite d'incorporation d'actinides et de leurs simulants (hafnium et lanthanides) dans les verres de borosilicate. L'environnement local autour de l'actinide ou des **simulants*** a été étudié au moyen de différentes spectroscopies **SAX*** et **RMN***.

La solubilité apparente : définition et mesure de cette grandeur

La limite de solubilité d'un élément dans un verre correspond, comme dans un liquide ou un solide, à la concentration maximale de cet élément que l'on peut dissoudre à une température donnée. En toute rigueur, cette solubilité devrait être mesurée à la température d'élaboration de la fonte vitreuse. Pour des raisons techniques liées à l'agressivité du verre en fusion, cette mesure n'est pas facilement réalisable dans ces conditions. Deux méthodes sont couramment employées pour mesurer cette grandeur sur le verre refroidi à température ambiante. La première consiste à mesurer la concentration de l'élément considéré par microanalyse X dans des verres contenant un excès de cet élément, c'est-à-dire présentant des hétérogénéités structurales. La seconde méthode consiste à déterminer par microscopies optique et électronique l'apparition de phases hétérogènes : cristallisation ou démixtion, en augmentant graduellement la concentration de l'élément considéré. La solubilité est alors définie comme étant la concentration maximale de l'élément considéré qui peut être introduite dans le verre tout en préservant son caractère homogène à l'échelle du micromètre. C'est cette deuxième méthode qui a été utilisée, car elle est la plus pertinente dans le contexte des matrices de confinement.

Quelle que soit la méthode de mesure de la solubilité choisie, se pose la question de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique de dissolution entre le verre fondu et le composé à dissoudre. La difficulté d'atteindre l'état d'équilibre est liée à la forte viscosité du milieu : de l'ordre de 8 Pa.s à 1 000 °C contre 10^{-3} Pa.s pour l'eau à 20 °C. Des résultats présentés dans la référence [6], qui ont été confirmés par les études du CEA, indiquent que la durée pour atteindre l'équilibre, à 1 400 °C, entre les espèces Ce(III) et Ce(IV) dans un verre de borosilicate est d'environ 60 heures. Cette durée relativement longue n'est pas compatible avec des expériences de laboratoires systématiques telles que celles développées. De plus elle ne reflète pas la durée de la vitrification industrielle qui est beaucoup plus courte (une dizaine d'heures environ). C'est pourquoi la durée de maintien à la température de fusion des verres élaborés a été fixée à 3 heures et la notion de solubilité apparente, par opposition à solubilité thermodynamique, a été introduite. Cette grandeur permet d'avoir des résultats comparables entre eux sur la limite d'incorporation des différents éléments étudiés.

La solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres de borosilicate

La composition des verres est présentée dans le tableau 9. Une composition simplifiée a été utilisée pour les verres élaborés en conditions réductrices, afin d'éviter d'éventuelles interactions entre les éléments multivalents (Cr, Fe,...) présent dans le verre avec les couples multivalents étudiés : Pu(III)/Pu(IV) ou Ce(III)/Ce(IV). Cette composition contient les principaux éléments du verre complexe et présente des similitudes structurales avec celui-ci comme cela a été montré par dynamique moléculaire. Chaque échantillon de quelques grammes de verre a été élaboré par fusion de précurseurs oxyde, nitrate ou carbonate dans des creusets en platine ou en zircone. Les actinides ont été apportés sous la forme de solution nitrique. La suspension obtenue a été chauffée et maintenue pendant trois heures à la température d'élaboration du verre. Le verre est ensuite rapidement refroidi dans le four, afin d'éviter toute cristallisation. Les conditions réductrices ont été obtenues en ajoutant au mélange à vitrifier un composé réducteur tel que le nitrure de silicium, lors de la fusion effectuée sous une atmosphère d'argon. Les conditions dites « standard » correspondent à des verres élaborés sans ajout de composé réducteur sous air ou en atmosphère neutre (Ar).

Précisons que les degrés d'oxydation connus dans les verres des éléments étudiés sont indiqués dans le tableau 10. D'une manière générale, la solubilité apparente augmente avec la température d'élaboration du verre (fig. 38). Par ailleurs, les éléments trivalents (Gd, La, Nd) possèdent une solubilité apparente beaucoup plus élevée que leurs homologues tétravalents (Hf, Pu, Th). L'augmentation de solubilité apparente la plus importante est observée pour le cérium. Ce résultat est

Tableau 9.

Composition chimique nominale des verres de borosilicate étudiés									
(a) Composition complexe (% mass.)									
SiO ₂	45-46	Al ₂ O ₃	5	Fe ₂ O ₃	3	ZnO	2-3	SrO	0,3-0,4
B ₂ O ₃	14-15	CaO	4	MoO ₃	2-3	CsO ₂	1	Oxydes de terres rares	3-4
Na ₂ O	10-11	Li ₂ O	2	ZrO ₂	2-3	BaO	0,5-0,6	Autres oxydes	2-3
(b) Composition simplifiée (% mass.)									
SiO ₂	59	Na ₂ O	7	CaO	5,2	ZnO	3,2		
B ₂ O ₃	18	Al ₂ O ₃	4,3	Li ₂ O	2,6	ZrO ₂	0,7		

Tableau 10.

Degré d'oxydation dans les verres des actinides et simulants étudiés dans ce travail										
U	Pu	Np	Am	Cm	Th	Ce	Nd	Gd	La	Hf
(III)	(III)	(III)	(III)	(III)	(IV)	(III)	(III)	(III)	(III)	(IV)
(IV)	(IV)	(IV)				(IV)				
(V)		(V)								
(VI)										

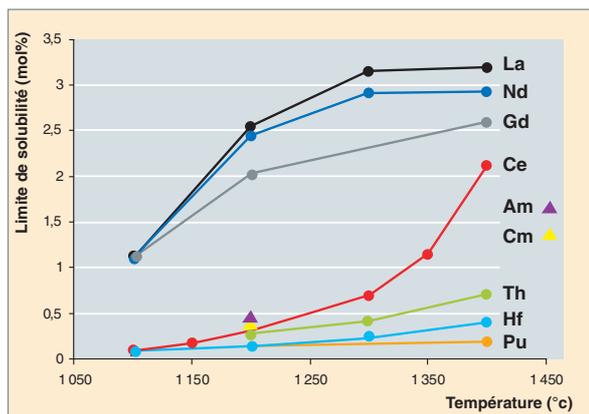


Fig. 38. Limite de solubilité de différents éléments en fonction de la température dans des verres de borosilicate élaborés en conditions standard. Les résultats reportés pour l'américium et le curium correspondent à la teneur incorporée la plus élevée sans que leur limite de solubilité ait été atteinte.

dû au fait que cet élément est réduit à l'état trivalent lorsque la température d'élaboration augmente. La solubilité apparente des éléments multivalents augmente avec la modification du potentiel redox du milieu.

Pour conforter cette hypothèse, des verres contenant des éléments multivalents (Pu, Ce) ont été élaborés en conditions réductrices par ajout d'un composé réducteur. À cette fin, le nitrure de silicium Si₃N₄ a été choisi parmi plusieurs familles de composés réducteurs (hydrure, carbure, nitrure), car il possède des caractéristiques chimiques et physiques (température de fusion, masse volumique, composition chimique) compatibles avec celle de la fonte verrière borosilicatée. Une augmentation importante de la solubilité apparente du cérium et du plutonium a été obtenue lorsque les verres sont élaborés en conditions réductrices (fig. 39). À 1 100 °C la solubilité apparente du cérium est multipliée par 20 et à 1 400 °C ; celle du plutonium est multipliée par 1,5, sans que la limite de

solubilité de cet élément soit atteinte. Des essais avec des teneurs en plutonium plus élevées sont en cours pour déterminer cette limite. La réduction du plutonium et du cérium à l'état trivalent a respectivement été mise en évidence par spectroscopie XANES* et par analyse chimique.

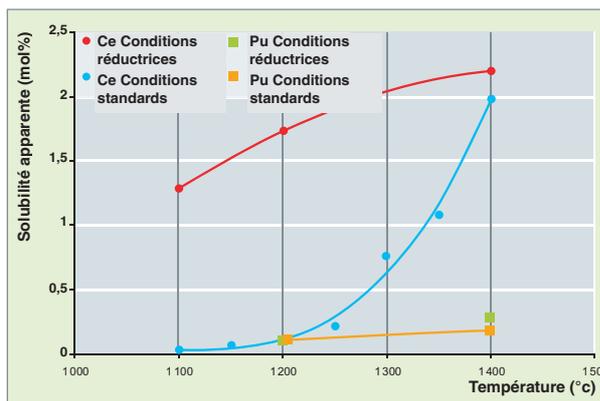


Fig. 39. Limite de solubilité du cérium et du plutonium en fonction des conditions redox et de la température d'élaboration dans des verres de borosilicates.

Le mécanisme de réduction des cations par le nitrure de silicium n'est pas clairement établi ; cependant, la formation de bulles, significative d'un dégagement gazeux, a effectivement été observée dans les verres, après refroidissement à la température ambiante. La réaction de réduction proposée est la suivante :



Aucune mesure n'a été mise en œuvre pour identifier la nature de ces gaz qui pourraient être de l'azote comme indiqué par la réaction précédente, ou bien des vapeurs nitreuses NOx.

Le rôle des éléments dans la structure du verre en fonction de leur état d'oxydation

Pour étudier le rôle des différents éléments dans la structure du verre, une des approches possibles consiste à mesurer les grandeurs caractéristiques de l'environnement local de l'élément solubilisé (longueur de la liaison cation-oxygène, coordination) par analyse EXAFS*. Ces grandeurs ont été utilisées pour calculer le paramètre force de champ $F = z/(d_{\text{Me-O}})^2$ défini par Dietzel [16] comme le rapport entre la charge z du cation et le carré de la longueur de la liaison cation-oxygène. Dietzel a ainsi classifié les cations en fonction de la valeur de la force de champ. Les éléments formateurs de réseau comme le silicium ou le bore ont une force de champ élevée comprise entre 1 et 2 \AA^{-2} ; ces éléments constituent l'ossature du réseau vitreux en formant des chaînes de polyèdres constitués d'atomes de bore et de silicium entourés d'oxygène. Les éléments modificateurs (alcalin, alcalino-terreux) ont une force de champ faible comprise entre 0,1 et $0,4 \text{ \AA}^{-2}$. Ces éléments entraînent une dépolymérisation du réseau vitreux du fait de la formation d'oxygènes non pontants. Ils assurent également un rôle de compensateurs de charge entre les polyèdres formateurs de réseau. Entre ces valeurs extrêmes, on trouve les éléments intermédiaires qui sont soit formateurs soit modificateurs selon

les compositions de verre considérées. Sur la base des critères définis par Dietzel, les éléments étudiés (lanthanides, actinides et hafnium) ont tous un rôle intermédiaire (fig. 40). Des considérations relatives à la structure électronique des orbitales 5f des actinides et plus particulièrement à celle du plutonium ont amené Muller [13] aux mêmes conclusions. Une différence importante existe entre les éléments trivalents et les éléments tétravalents, puisque les premiers possèdent une force de champ qui les rapproche des éléments modificateurs, alors que la valeur de ce paramètre rapproche les seconds des éléments formateurs. Les résultats des analyses du Si 29 obtenus par RMN-MAS* confortent ce résultat, puisque l'on observe une dépolymérisation du réseau vitreux lorsque on y incorpore un élément trivalent tel que le lanthane, alors que cette même analyse n'indique pas d'évolution du réseau vitreux, lorsque l'on incorpore un élément tétravalent tel que le hafnium.

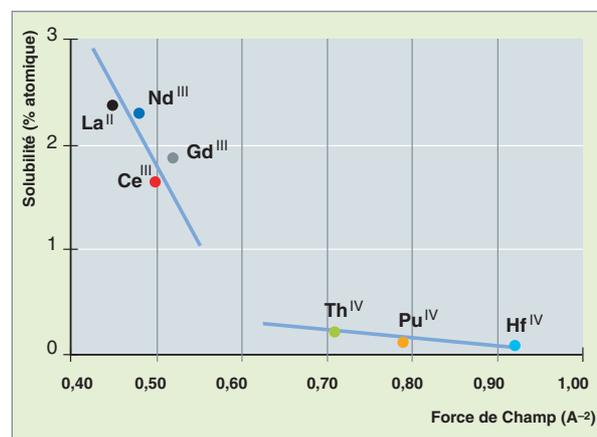


Fig. 40. Évolution de la solubilité apparente en fonction de la force de champ. Les éléments formateurs de réseau (B, Si) ont une force de champ supérieure à 1, les éléments modificateurs (Na, Ca, Li...) ont une force de champ inférieure à 0,4.

En conclusion, les actinides et lanthanides ont un rôle structural comparable dans le réseau du verre de borosilicate utilisé pour conditionner les déchets nucléaires. D'un point de vue technologique, ce résultat pose la question du dépassement possible de la limite de solubilité cumulée de ces éléments dans l'optique du traitement des combustibles futurs. Des études sont en cours pour répondre à la faisabilité de la vitrification de tels flux de PF, notamment avec l'option de réduire les éléments multivalents (Ce, Pu, Np) à l'état trivalent pour augmenter leur solubilité.

Dévitrication et stabilité thermique des verres

Les colis de verre produits dans les ateliers de vitrification sont soumis à un échauffement dû à une fraction de l'énergie provenant de la désintégration radioactive des produits de fission et des actinides. Typiquement, un colis de verre R7T7 de 150 l (400 kg de verre) a une puissance thermique spécifique de l'ordre de 2 kW à la date de fabrication.

Les questions relatives à la stabilité thermique à long terme du colis de verre amènent à définir des températures maximales admissibles par le verre et le milieu ambiant. Une règle fondamentale de sûreté (dite « RFS » III.2.b. article 2.6) stipule que « l'entreposage sur le site des déchets conditionnés (conteneur de verre) doit se faire dans des conditions garantissant que leur température à cœur reste, en toutes circonstances, inférieure à la température de transformation de phase du verre avec une marge d'au moins 100 °C ».

La température maximale de 510 °C pour le verre R7T7 a ainsi été définie à partir de ses caractéristiques de cristallisation. Plus généralement, cette température pour chaque classe de verre dépend de sa composition chimique et radiochimique.

La stabilité thermique constitue ainsi un des critères essentiels de sélection des matrices de confinement. Elle sous-tend la conservation d'un verre homogène dans le temps. D'un point de vue théorique, le verre peut évoluer naturellement vers un état cristallin thermodynamiquement plus stable. Mais

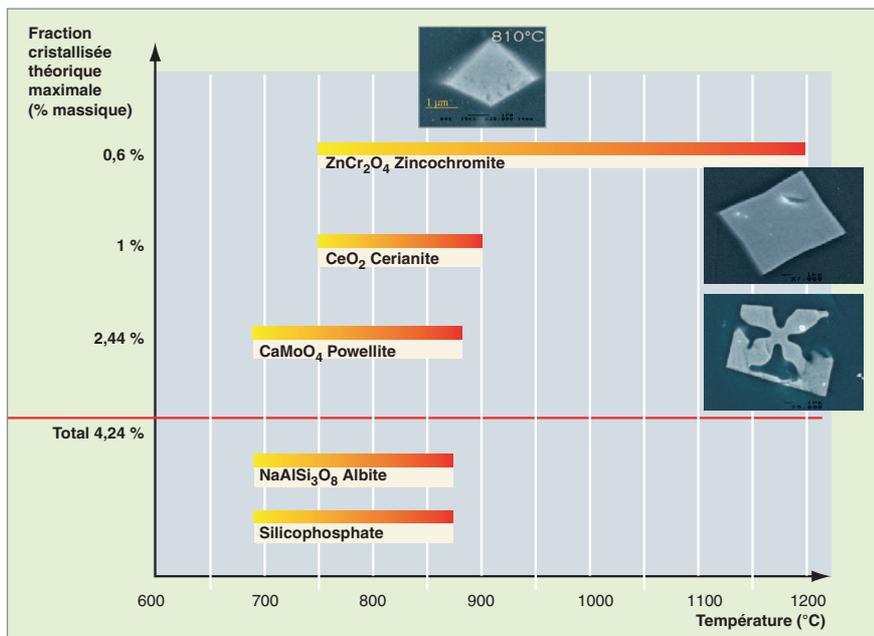


Fig. 41. Plage de température de nucléation et croissance des principales phases cristallines susceptibles de se former après traitement thermique de dévitrification du verre nucléaire borosilicaté confinant des effluents de haute activité issus du traitement de combustibles UOX.

cette transformation, thermiquement activée, devient extrêmement lente (voire figée), lorsque le verre est maintenu à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g). La prédiction de la stabilité thermique à basse température et à long terme passe par des expériences réalisées dans le liquide surfondu et par la modélisation.

Pour les verres nucléaires le principal travail dans ce domaine est celui de X. Orlhac [17] qui a permis de confirmer la stabilité thermique à très long terme du verre R7T7.

Pour ce verre, les expériences de dévitrification conduisent à l'identification de trois phases cristallines majeures (CaMoO₄ – CeO₂ – ZnCr₂O₄) et deux mineures (albite NaAlSi₃O₈ et silicophosphate) entre 630° C et 1 200° C. Leur cristallisation reste toutefois limitée (au maximum 4,24 % massiques) car ces phases sont constituées d'éléments mineurs du verre (fig. 41). Même après un traitement thermique conduisant au maximum de cristallisation (100 h à 780 °C), les principales propriétés (durabilité chimique et propriétés mécaniques) du verre nucléaire ne sont pas modifiées

Le tracé des courbes de nucléation et de croissance de ces trois phases a mis en évidence plusieurs points importants :

- La nucléation apparaît brutalement dans les premières heures du traitement pour s'arrêter au-delà. La nucléation est hétérogène, favorisant la cristallisation sur les sites actifs déjà présents. De plus, les courbes de nucléation sont fortement amplifiées et se décalent vers les basses températures en présence des particules insolubles de platinoïdes ;
- la croissance des germes cristallins est très faible, et présente, après quelques dizaines d'heures, un phénomène de saturation ;
- l'association d'une nucléation importante et d'une croissance faible conduit globalement à un matériau peu dévitrifiable.

La stabilité du verre nucléaire de haute activité de type R7T7 à basse température et à long terme a été ensuite étudiée par modélisation. Le modèle mathématique retenu est basé sur la théorie KJMA (pour KOLGOMOROV, JOHNSON, MEHL et AVRAMI) et décrit la cinétique de transformation en fonction du temps et de la température.

La diffusion atomique est le principal facteur limitant la cristallisation, comme il est démontré par les mesures de l'énergie d'activation diffusionnelle. La viscosité est donc le paramètre clé qui détermine la cinétique de nucléation croissance dans le verre : c'est elle qui conditionne le transport atomique diffusionnel dans le liquide silicaté. Ainsi les cinétiques de nucléation-croissance à basse température peuvent être déterminées au moyen de mesures de viscosité accessibles de manière indépendante dans une large gamme de température.

La validation de ce modèle a été réalisée en régime isotherme sur un verre simplifié de disilicate de baryum, connu pour sa cristallisation homogène et rapide.

Ce modèle a permis d'évaluer le comportement des verres à très long terme à basse température.

L'application de ce modèle au verre R7T7 montre que des périodes de plusieurs millions d'années sont nécessaires à la cristallisation complète des trois phases principales. Ces résultats confirment la stabilité thermique des verres actuels de confinement des déchets de haute activité.

Plus généralement, on notera que si une cristallisation incontrôlée doit bien sur être évitée, la cristallisation n'est pas un phénomène rédhitoire en soi : tout dépend de son importance volumique, de l'homogénéité de sa répartition, de la localisation des radionucléides entre les différentes phases formées, et du maintien d'une phase vitreuses résiduelle durable chimiquement. Les matériaux vitrocéramiques peuvent constituer une voie novatrice pour confiner des flux de radionucléides riches en éléments peu solubles dans un réseau vitreux, dès lors que la nature, la quantité, la distribution et la stabilité physicochimique des cristaux sont contrôlées et que la durabilité de la phase vitreuse résiduelle est démontrée.

► Références

- [1] I. BARDEZ, « Étude des caractéristiques structurales et des propriétés des verres riches en terre rare destinés au confinement des PF et éléments à vie longue », thèse Université Paris VI (2004).
- [2] A. QUINTAS, « Étude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare », thèse Université Paris VI (2007).
- [3] M.P. ALLEN, D.J. TILDESLEY, « *Computer Simulation in Chemical Physics* », *Kluwer Academic Publishers*, 1993.
- [4] F.H. STILLINGER, T.A. WEBER, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [5] L. CORMIER, D. GHALEB, J.-M. DELAYE, G. CALAS, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14495.
- [6] A.C. WRIGHT, « *Neutron and X-Ray Amorphography* », *Ch. 8, in Experimental Techniques of Glass Science*, ed. C.J. Simmons, O.H. El-Bayoumi, *Ceramic Transactions (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993) p. 205.*
- [7] R.L. Mc GREEVY, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **354** (1995) 1.
- [8] C. SIMONNET, « Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes. Effet de l'incorporation de particules RuO₂ », thèse Univ. Montpellier II (2004). Rapport CEA-R-6048.
- [9] C. DI NARDO, « Étude et contrôle des réactions d'oxydoréduction au cours de l'élaboration des matrices vitreuses de confinement des déchets nucléaires », thèse Université Montpellier II (2003). Rapport CEA-R-6029.
- [10] O. PINET, J. PHALIPPOU, C. DI NARDO, « *Modeling the redox equilibrium of the Ce⁴⁺/Ce³⁺ couple in silicate glass by voltammetry* », *J. Cryst. Solids* **352** (2006) 5382.
- [11] V. MAGNIEN, D.R. NEUVILLE, L. CORMIER, J. ROUX, O. PINET AND P. RICHET, « *Kinetics of iron redox reactions : a high temperature XANES and Raman spectroscopy study* », *J. of Nuclear Materials, Vol.352, Issues1-3, p.190-195, 2006.*
- [12] V. MAGNIEN, « Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction dans les silicates », thèse, IPGP Paris (2006). Rapport CEA-R-6118.
- [13] I. MULLER, W.J. WEBER (2001), *MRS Bulletin* **26-9**, 698.
- [14] C. LOPEZ (2002), « Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires. Limites d'incorporation et compréhension des mécanismes », thèse, Université Paris XI.
- [15] J.-N. CACHIA (2005), « Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate. Application aux actinides dans les verres nucléaires », thèse, Université de Montpellier.
- [16] A. DIETZEL (1942), « *Z. Electrochimie* », **48**, 9.
- [17] X. ORHLAC, « Étude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme », thèse, Université de Montpellier II (2000). Rapport CEA-R-5895.

Thierry ADVOCAT, Jean-Marc DELAYE,
Sylvain PEUGET et Olivier PINET,
*Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets*

XAVIER DESCHANELS,
Institut de chimie séparative de Marcoule

Le comportement à long terme des verres

Dans l'hypothèse d'un stockage géologique profond de colis de déchets vitrifiés, l'eau souterraine arrivera tôt ou tard au contact du verre, après corrosion des conteneurs et sur-conteneurs. L'altération par l'eau de la matrice vitreuse est le principal facteur pouvant conduire au relâchement de radionucléides dans le milieu naturel. Cependant, le colis de verre hautement radioactif s'irradie lui-même, et irradie le milieu environnant. L'altération du verre radioactif par l'eau dépend de cette irradiation, au moins de deux façons : le verre radioactif irradie l'eau souterraine en son voisinage et crée par **radiolyse*** des composés chimiques potentiellement agressifs ; Par ailleurs, la modification du réseau vitreux induite par l'auto-irradiation peut, a priori, rendre ce dernier plus vulnérable vis-à-vis de l'altération par l'eau. Comme on le verra ci-dessous, ces deux effets sont heureusement faibles.

Altération par l'eau des verres nucléaires en situation de stockage

L'étude des mécanismes qui contrôlent les cinétiques de **lixiviation*** des verres nucléaires en fonction des conditions d'environnement permet de construire les modèles qui seront utilisés pour réaliser les calculs d'évaluation de performance d'un stockage géologique et ainsi s'assurer que son impact en termes de dose à l'exutoire reste en dessous des seuils autorisés. Ces modèles doivent être applicables à l'ensemble des colis de déchets vitrifiés produits industriellement, colis dont la composition chimique varie à la fois en fonction des solutions de produits de fission à vitrifier (issues du retraitement de réacteurs à eau pressurisée ou de réacteurs uranium naturel graphite gaz, par exemple) et en fonction des procédés d'élaboration.

L'effet de la composition sur la durabilité chimique est pris en compte très en amont, dès la recherche des compositions de verre à élaborer pour confiner un déchet donné, au même titre que la capacité d'incorporation des éléments chimiques ou la faisabilité du procédé industriel (voir « Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires », p. 33-49) Cela permet d'éliminer rapidement des compositions de verre qui conduiraient à des cinétiques d'altération trop rapides. Cet effet de composition est ensuite étudié plus en détail afin d'être intégré dans les modèles de comportement à long terme des verres. Dans cette contribution, on a choisi d'approfondir les effets de composition selon plusieurs approches :

- la modélisation atomistique de l'altération ;
- l'influence de la composition du verre sur la formation du gel ;
- l'influence de la composition du verre sur la précipitation des phases secondaires et les reprises d'altération ;
- l'influence des éléments apportés par le milieu extérieur ;
- l'utilisation des plans d'expériences, pour obtenir par interpolation les valeurs de vitesses d'altération sur l'ensemble d'un domaine de composition industriel.

Les mécanismes d'altération des verres

L'altération des verres est décrite en détail dans la monographie « Corrosion » (à paraître). Quelle que soit la composition du verre, les différentes réactions en jeu sont l'interdiffusion (échange protons – alcalins), l'hydrolyse (rupture des liaisons Si – O – Si), la recondensation de certaines espèces dissoutes pour former un gel d'altération amorphe formant une barrière diffusive entre le verre et la solution, et la précipitation de phases secondaires cristallisées. En revanche, selon la composition du verre (et en fonction également des espèces chimiques apportées par l'environnement et des modalités de renouvellement de la solution), l'une ou l'autre de ces réactions pourra être favorisée, ce qui aura un impact sur la vitesse d'altération de la matrice vitreuse et donc sur la vitesse de relâchement des radionucléides.

Ces réactions s'articulent en quatre processus, à l'œuvre simultanément, et susceptibles d'être décrits cinétiquement (fig. 42) :

- le verre d'oxydes se transforme en une phase de type hydroxydes, poreuse et hydratée (le gel) ;
- le transport de l'eau par diffusion jusqu'à l'interface réactionnelle à travers la couche de gel déjà formée limite cette réaction d'hydratation du verre. Le gel joue donc un rôle passivant ;
- le gel se dissout sur sa face externe, avec une cinétique qui dépend des conditions de renouvellement de la solution au voisinage du verre ;
- des phases secondaires précipitent, en consommant des éléments formateurs de la zone passivante.

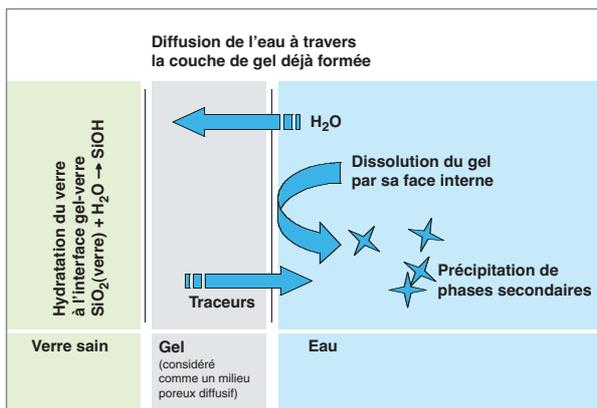


Fig. 42. Les quatre processus en jeu lors de l'altération du verre.

Ces processus suffisent pour décrire les différents régimes de vitesse d'altération du verre :

- la « vitesse initiale » est la plus simple à mesurer : elle s'observe lorsque la réaction prépondérante est l'hydrolyse et ne dépend, au premier ordre, que de la température, du pH et de la composition du verre ;
- la « chute de vitesse » est systématiquement constatée en système fermé et en eau pure pour le verre R7T7 : elle est associée à la fois à des effets d'affinité (diminution de la vitesse d'hydrolyse liée à l'augmentation des concentrations en solution) et à la formation d'un gel d'altération formant une barrière diffusible entre le verre et la solution ;
- la « vitesse résiduelle », dans le prolongement de la chute de vitesse, intègre, en plus, les phénomènes de dissolution du gel et de précipitation de phases secondaires ; ce régime, une fois établi, conduit à une altération du verre à vitesse constante. Cette vitesse peut être très faible si le verre est placé dans un environnement « doux » (faible circulation de l'eau au voisinage du verre et pH à peu près neutre) ;
- enfin, on appelle « reprises d'altération » des cas particuliers où, après l'établissement d'un régime de chute de vitesse, voire de vitesse résiduelle, on assiste à une augmentation brutale de la vitesse d'altération ; ce régime est associé à une précipitation importante de phases secondaires spécifiques.

Modélisation atomistique des mécanismes d'altération des verres

La pénétration des espèces aqueuses dans le verre s'effectue à la fois par des mécanismes d'échange entre les ions H^+ et H_3O^+ et les éléments mobiles du verre en position de modificateurs (éléments alcalins essentiellement) et par la diffusion de l'eau moléculaire. Simultanément le réseau vitreux subit des réactions d'hydrolyse par les molécules d'eau conduisant à l'ouverture des liaisons de type formateur – oxygène – formateur (l'atome « formateur » pouvant être Si, B ou Al). Le résultat de ces réactions à l'échelle atomique se traduit macroscopiquement par l'apparition d'un gel – réseau amorphe, poreux et hydraté – et par la mise en solution plus ou moins rapide des différents éléments constitutifs du verre.

Deux approches de simulation atomistique, *ab initio* et « Monte Carlo », ont été mises en œuvre pour éclairer à l'échelle atomique les mécanismes qui conduisent à l'hydrolyse du verre, et à l'échelle macroscopique les mécanismes qui gouvernent la croissance du gel.

Ainsi des calculs *ab initio*, conduits sur l'interaction d'une molécule H_2O avec un réseau vitreux de type $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$, ont permis de mettre en évidence les mécanismes d'hydrolyse des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al [1].

Contrairement au cristal, toutes les liaisons chimiques du type cation-O-cation d'un verre ne sont pas équivalentes. L'environnement local du cation formateur influence notablement les énergies d'hydrolyse des liaisons cation-O et, par conséquent, les configurations finales après réaction. Dans le cas du verre simple étudié, il s'avère que seules certaines liaisons Si-O-Si sont énergétiquement favorables à une réaction d'hydrolyse, la configuration finale correspondant à deux groupements silanols (Si-OH) dissymétriques et reliés entre eux par une liaison hydrogène entre un des oxygènes d'un groupement silanol et l'hydrogène du second groupement silanol. Ce résultat explique pourquoi la quantité de groupements silanols d'un verre hydraté commence par augmenter avec la quantité d'eau dissoute avant de se stabiliser, les molécules d'eau en excès restant à l'état moléculaire.

Des résultats nouveaux ont été acquis à propos de l'hydrolyse des liaisons Al-O-Si. Ainsi l'entité H_2O-AlO_3 a été mise en évidence et caractérisée structuralement et énergétiquement. Par ailleurs, toutes les étapes de la protonation d'une liaison Si-O-Al ont été explorées. Il se produit, dans un premier temps, la formation de deux groupements silanols Si-OH, puis un proton vient se fixer sur la liaison Si-O-Al pour former une liaison protonée Si-O(H)-Al. Pour chacun des mécanismes précédents, formation de H_2O-AlO_3 ou de Si-O(H)-Al, un compensateur de charge d'un Al se transforme en modificateur de réseau avec création d'un oxygène non pontant (fig. 43).

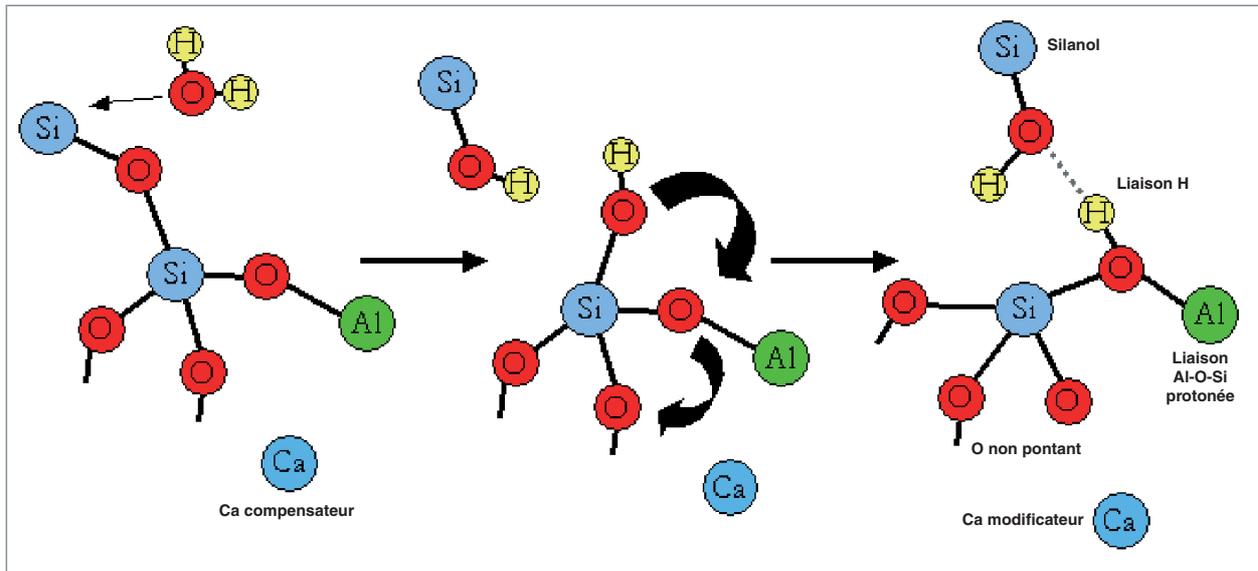


Fig. 43. Hydrolyse d'une liaison Si-O-Si, avec protonation de la liaison Si-O-Al et changement d'état du calcium (passage de Ca compensateur à Ca modificateur) – Il s'agit d'une réaction concertée, dans ce cas.

Un modèle phénoménologique a été proposé sur la base des mécanismes élémentaires décrits précédemment. Ce modèle a permis de reproduire avec succès les profils expérimentaux des concentrations en H et en Na pour des verres $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ au contact d'une solution.

Pour étudier le lien microscopique/macrosopique et comprendre le rôle du gel sur la cinétique d'altération du verre en fonction de la composition chimique de ce dernier, des calculs « Monte Carlo » sur réseau sont mis en œuvre au CEA depuis plusieurs années [2]. Le verre est modélisé de façon simplifiée sur un réseau cubique dont certaines arêtes sont éliminées pour représenter la coordinence 4 des Si et les coordinences 3 ou 4 des B (fig. 44). Dans ce type de simulation, il est plus important de respecter la coordinence des atomes et la hiérarchie des énergies de liaisons que la topologie du réseau. Ainsi, le choix d'un réseau cristallisé permet un gain considérable sur les temps de calcul, sans nuire au résultat. Le solide modèle est mis en contact avec une solution aqueuse pour simuler les mécanismes d'hydrolyse/condensation des cations formateurs à la base de la formation du gel. Le modèle a été récemment amélioré pour prendre en compte la présence du zirconium en coordinence octaédrique qui se comporte en « durcisseur » du verre et celle du calcium qui peut être soit compensateur, soit modificateur de réseau.

La réactivité des éléments est définie par des probabilités de dissolution qui dépendent de la nature et de la coordinence de l'atome considéré et une probabilité de recondensation qui dépend de la concentration des espèces en solution. Le modèle distingue les éléments solubles (comme le sodium ou le bore) qui sont systématiquement dissous dès qu'ils rencon-

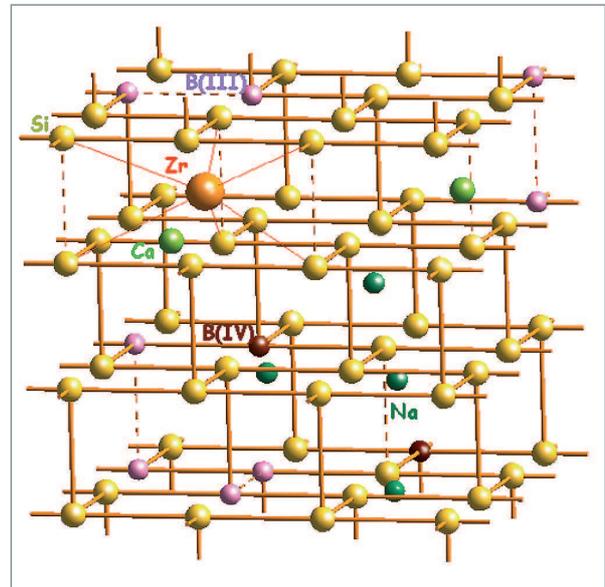


Fig. 44. Représentation de la structure du verre numérique utilisé dans la modélisation « Monte Carlo » sur réseau.

trent une molécule d'eau et les éléments peu solubles (comme le silicium et l'aluminium) qui ont des probabilités de dissolution plus faibles et qui peuvent se condenser à l'interface verre/eau. Cette méthode présente l'avantage de réaliser des simulations sur des échelles de temps semblables à celles des expériences de laboratoire, et donc de fournir des résultats directement comparables.

En l'absence de Zr, un gel silicaté se forme très rapidement. Ce gel est, au départ, peu dense et très poreux. La concentration du Si dissous, nulle au départ, se met à croître, accélérant par là même les phénomènes de condensation. Il arrive un moment où le flux de condensation de la silice compense celui dû à la dissolution du réseau silicaté, et le gel se densifie

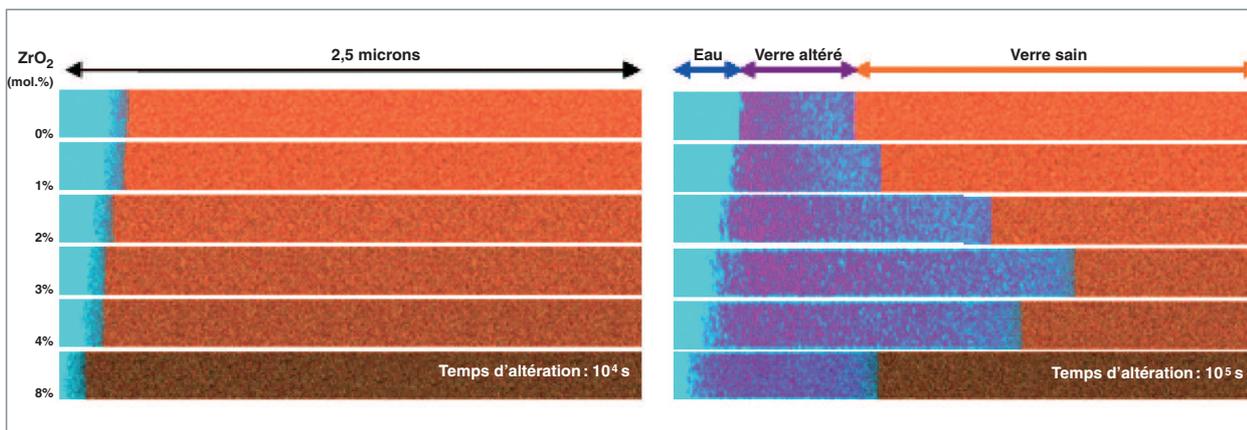


Fig. 45. Simulation « Monte-Carlo » de l'altération de 6 verres de type SiO_2 B_2O_3 Na_2O CaO ZrO_2 dont la teneur en ZrO_2 varie de 0 à 8% (substitution du silicium par du zirconium) en condition de vitesse initiale (figure de gauche) et après blocage de l'altération (figure de droite). Ces figures montrent une coupe longitudinale du verre, de manière à mettre en évidence le front d'altération et la morphologie du gel. Sur ces figures, l'eau apparaît en bleu, le silicium en rouge, le zirconium en noir et le bore en jaune. Ces simulations permettent d'expliquer l'effet non linéaire du zirconium sur la cinétique d'altération du verre.

et voit sa porosité se fermer progressivement. L'altération du verre est alors stoppée, car les échanges avec la solution deviennent impossibles. Dans la réalité, la diffusion (non prise en compte dans ce modèle) rend plus progressive la chute de vitesse d'altération du verre.

Le modèle prévoit par ailleurs très bien l'effet fortement non linéaire du Zr sur la durabilité chimique des verres borosilicatés (fig. 45). Pour de fortes teneurs en zirconium (8% en moles d'oxydes), la simulation met en avant l'existence de chemins percolants à l'origine de l'altération à cœur du verre. Le zirconium a un effet durcisseur qui limite la dissolution des atomes voisins. Cet effet est favorable, si l'on considère la vitesse initiale de dissolution du verre, mais il l'est nettement moins à long terme, car le Zr rend plus difficile la condensation du silicium et, au-delà d'un certain seuil, empêche la fermeture de la porosité du gel.

Ce mécanisme avait été observé expérimentalement et trouve ici une interprétation étayée par la simulation.

Gel d'altération et chute de vitesse

Le gel d'altération qui se forme à la surface du verre par recondensation des éléments dissous est à l'origine de la chute de vitesse d'altération du verre et permet le développement de propriétés de rétention vis-à-vis de certains éléments de la matrice vitreuse, et en particulier des actinides. Ces propriétés peuvent être influencées par la structure même du gel, elle-même liée à la composition chimique du verre sain. La caractérisation structurale du gel en fonction de la composi-

tion du verre peut donc s'avérer utile pour mieux comprendre les mécanismes d'altération. Deux techniques d'analyse de la structure, la RMN et le SAXS, ont d'ores et déjà donné des résultats prometteurs sur des verres simplifiés.

L'oxygène est le seul élément des verres d'oxydes ayant comme plus proche voisin à la fois des formateurs et des modificateurs de réseau. Cette position centrale en fait une sonde idéale détectable par RMN de l'oxygène-17, après enrichissement isotopique. L'étude par RMN de l'O 17 associée à la RMN de B 11 de verres borosilicates sodocalciques contenant du zirconium et des gels issus de la **lixiviation*** de ces verres montre que, au cours de l'altération, le calcium reste nettement dans le gel d'altération, soit stabilisé à proximité d'atomes d'oxygène non pontants, soit en tant que compensateur de charge du zirconium. Ce dernier conserve la même coordinence que dans le verre, il rigidifie la structure vitreuse en rendant plus difficile la dissolution et la réprécipitation du silicium, donc la formation d'un gel protecteur, ce qui conduit à des quantités de verre altéré plus importantes.

L'étude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) de l'évolution temporelle de la texture poreuse du gel formé au cours de l'altération permet, dans certains cas, de remonter jusqu'à la taille des pores et à la surface spécifique développée par le gel. L'étude d'une série de verres simplifiés dans laquelle du Zr est substitué au silicium a permis de compléter les connaissances sur le rôle de cet élément déterminant pour le comportement à long terme. En montrant que la formation de pores lisses issus de la réorganisation du silicium condensé n'est possible que si la teneur en éléments durcisseurs comme le zirconium n'est pas trop élevée, elle permet, en lien avec les cinétiques d'altération, d'asseoir l'hypothèse selon laquelle la réorganisation du gel renforce l'effet protecteur responsable de la chute de la vitesse. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec ceux provenant des études RMN et de la modélisation atomistique.

Un phénomène à éviter : la reprise d'altération par précipitation de zéolites

Les verres borosilicatés peuvent dans certains cas faire l'objet de reprise d'altération (augmentation de la vitesse de dissolution du verre, alors que celui-ci se trouve dans le régime de chute de vitesse ou de vitesse résiduelle). Ce phénomène dépend de la composition du verre et des conditions géochimiques appliquées (pH, température, composition de la solution). Dans le cas du verre de type R7T7, un pH nettement plus basique que celui imposé par le verre – typiquement 11,5 à 90° C – entraîne tout d'abord un ralentissement de la vitesse d'altération du verre dû à la formation d'un gel protecteur, comme cela est classiquement observé à plus bas pH. Cette étape est suivie d'une reprise d'altération après quelques dizaines de jours (fig. 46). Cette reprise résulte de la cristalli-

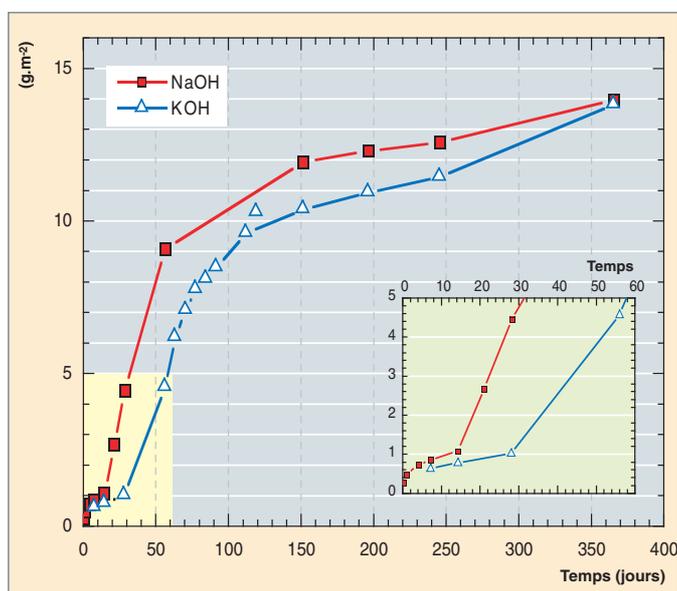


Fig. 46. Évolution des quantités de verre altérées pour un verre R7T7 inactif soumis à des altérations à 90° C dans des solutions de NaOH et KOH à pH 11,5. On remarque dans le zoom entre 0 et 60 jours que les reprises d'altération ne surviennent pas aux mêmes échéances. Cela est dû à la formation de zéolites de différentes natures.

sation à la surface du gel de phases zéolites (analcime, merlinoite) (fig. 47) qui consomment, dans une première étape, l'aluminium de la solution, puis ensuite l'intégralité de l'aluminium et une partie du silicium du gel, déstabilisant ce dernier au point de lui faire perdre son caractère protecteur [3]. Le fait que les zéolites précipitent tardivement est attribué à une limitation cinétique de l'étape de nucléation.

Si le pH n'est pas maintenu à une valeur très basique, le système devient instable, car la libération importante de bore associée à la reprise d'altération conduit à une baisse du pH et à la dissolution des zéolites. Ces études ont permis de conclure que, dans un stockage géologique, les verres R7T7 ne devraient pas être soumis à ces phénomènes brutaux, car les conditions de pH, le transport très lents des espèces aqueuses et la température relativement basse ne permettent pas la précipitation massive de phases cristallisées susceptibles de consommer les éléments du gel.

La plus ou moins grande propension d'un verre à subir des reprises d'altération, dépend au premier ordre, de sa composition chimique. Le risque de reprise d'altération augmente d'une part lorsque la stoechiométrie Al/Si du verre se rapproche de celle des zéolites, et d'autre part, si la composition du verre tend à imposer à la solution lixivante un pH d'équilibre très basique. Une étude portant sur une centaine de verres borosilicatés a montré l'existence d'un seuil de pH se situant à 10,5 à 90 °C et permettant de classer les verres en deux catégories : ceux à fort risque de reprise pour les pH supérieurs au seuil et ceux à très faible risque en dessous du seuil. Sachant que le pH d'équilibre du verre résulte d'un bilan entre les espèces dites « basiques » (alcalins, alcalino-terreux), celles à effet tampon (bore) et celles dites « acides » (silicium), il est possible aujourd'hui d'évaluer le risque *a priori* à partir de la seule connaissance de la composition chimique du verre. Cette approche a été appliquée avec succès pour la formulation de verres de type MAVL dédiés au confinement des radionucléides présents dans les effluents de décontamination d'installations nucléaires.

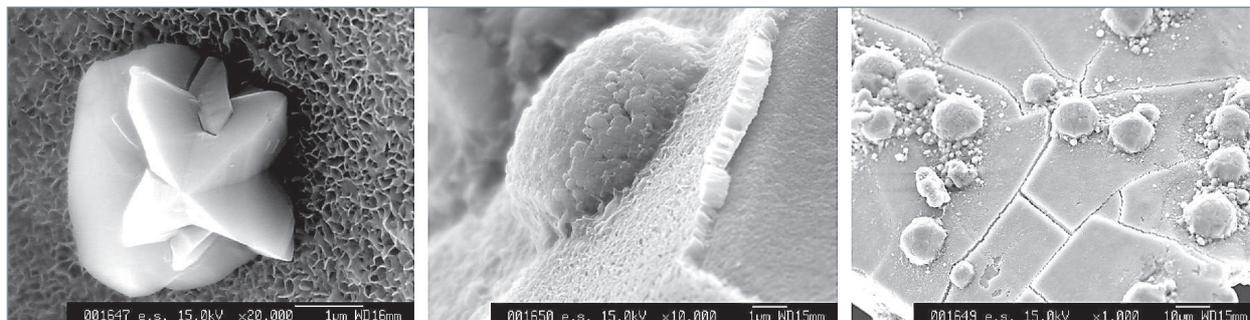


Fig. 47. Vue au microscope électronique à balayage de la surface du verre R7T7 inactif altéré à 90 °C pH 11,5 (NaOH) après (a) 14 jours (x20 000) et (b,c) 91 jours d'altération (x10 000). Ces images montrent le développement des zéolites de type analcime, responsables des reprises d'altération.

Influence des éléments apportés par le milieu extérieur sur l'altération

On a pu constater que certains éléments chimiques ont le même effet sur la cinétique d'altération des verres, qu'ils soient apportés par le verre lui-même ou par l'environnement. C'est le cas, en particulier, du calcium et du magnésium.

En ce qui concerne le calcium, des expériences de lixiviation sur une série de verres simplifiés de 3 à 8 oxydes ayant la même stoechiométrie que le verre R7T7 ont permis de mettre en évidence que la présence de calcium favorise grandement la chute de vitesse d'altération (fig. 48), alors que sa position de modificateur dans le réseau lui confère généralement un

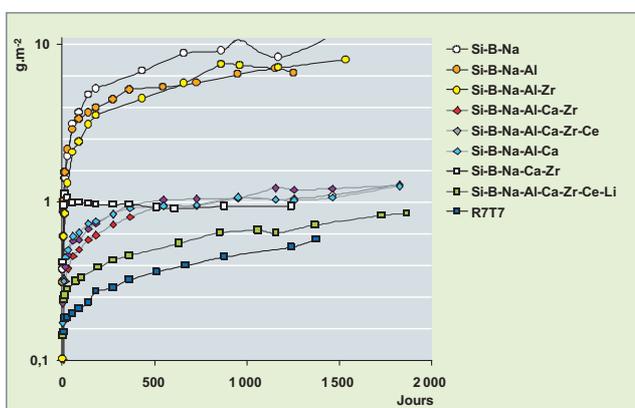


Fig. 48. Quantité de verre altéré en fonction du temps mesurée sur une série de verres simplifiés de 3 à 8 oxydes ayant la même stoechiométrie que le verre R7T7. Le verre R7T7 s'altère beaucoup moins que les verres de composition simplifiée. La présence de calcium dans la composition du verre fait gagner un bon ordre de grandeur sur la chute de vitesse (expériences réalisées à 90 °C, sans renouvellement d'eau et en eau initialement pure, avec un rapport surface de verre/volume de solution de 80 cm⁻¹).

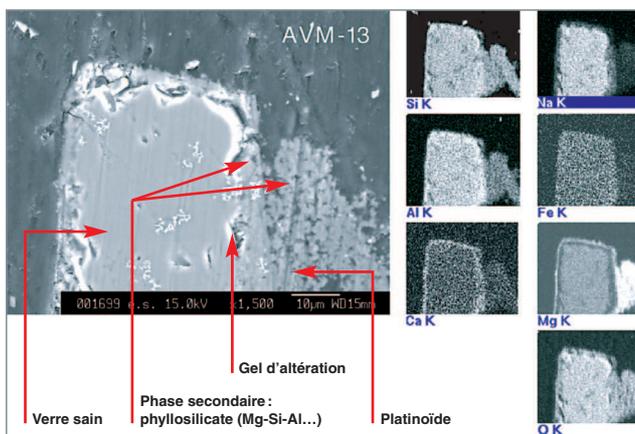


Fig. 49. Observation au microscope électronique à balayage (x1500) de la pellicule d'altération d'un verre AVM altéré pendant 1 an et demi à 50 °C. Les cartes de répartition élémentaire montrent que les phases secondaires précipitées apparaissent particulièrement riches en magnésium.

rôle pénalisant sur la vitesse initiale, très sensible au degré de polymérisation du réseau silicaté.

Par ailleurs, des expériences de lixiviation du verre à 5 oxydes Si-B-Na-Al-Zr en présence d'une solution chargée en calcium, couplées à des observations du solide par TOF-SIMS montrent que le calcium de la solution est intégré dans le gel d'altération et renforce le pouvoir protecteur de celui-ci : l'ajout de calcium induit une diminution de 3 ordres de grandeur du coefficient de diffusion du bore (traceur de l'altération) dans le gel. Le résultat est le même si le calcium est présent dès le début de l'altération ou s'il est ajouté après une étape d'altération en eau pure : dans ce cas, il s'intègre au gel déjà formé et améliore ses propriétés.

Le cas du magnésium est symétrique de celui du calcium : là encore, l'effet sur l'altération est le même, que le magnésium soit apporté par le verre ou par la solution. En revanche, et bien que calcium et magnésium soient relativement proches d'un point de vue chimique, le magnésium a l'effet opposé à celui du calcium : loin de s'intégrer dans le gel et de renforcer son pouvoir protecteur, il participe à la précipitation de phases secondaires de type phyllosilicates magnésiens, qui non seulement ne jouent pas le rôle de barrière diffusive entre le verre et la solution, mais, en plus, ont tendance à consommer les éléments formateurs du gel comme le silicium, ce qui dégrade d'autant les propriétés du gel (fig. 49). Ainsi, alors que le verre R7T7 ne contient pas de magnésium, l'ajout de cet élément dans la solution altérante augmente la vitesse d'altération (fig. 50). Réciproquement, c'est à la présence de magnésium, issu du processus de traitement des combustibles UNGG, que sont imputées les vitesses d'altération plus élevées des verres associés (dits « AVM ») par rapport aux verres R7T7, issus du traitement des combustibles des réacteurs à eau.

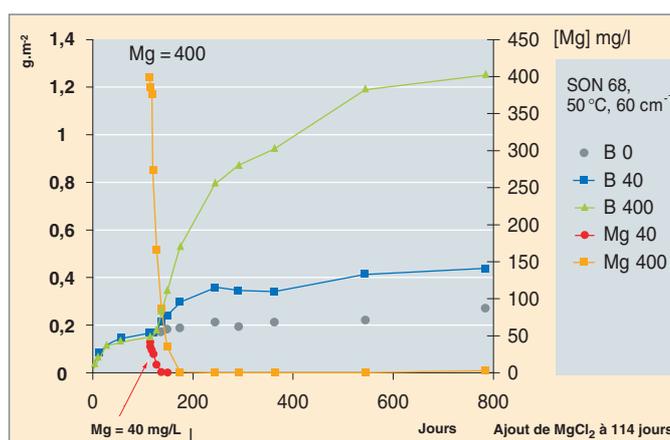


Fig. 50. Quantité de verre altéré (axe de gauche, B0, B40, B400) et concentrations en magnésium (axe de droite, Mg 40, Mg 400) en fonction du temps, obtenues lors de l'altération d'un verre R7T7 inactif, avec ajout de 40 ou 400 mg/L de MgCl₂ dans la solution après 114 jours d'altération. L'ajout de magnésium dans la solution cause une nette reprise d'altération (expérience réalisée sans renouvellement de l'eau, à 50 °C, avec un rapport surface de verre/volume de solution de 60 cm⁻¹).

Des plans d'expériences pour l'étude de l'altération des verres sur un domaine de composition

La méthodologie des plans d'expériences est utilisée lorsque le principal objectif de l'étude est de caractériser un domaine de composition et d'étendre à ce domaine les connaissances acquises sur un verre de référence bien caractérisé. Cette méthode consiste à définir les variables à prendre en compte (les éléments chimiques ou groupes d'éléments chimiques), à postuler un modèle liant ces variables aux réponses étudiées (par exemple, la vitesse initiale d'altération ou le pH de la solution) et à construire une matrice expérimentale qui minimise le nombre d'expériences à mener pour obtenir tous les coefficients du modèle avec la meilleure précision possible. On obtient alors le comportement d'un verre compris dans le domaine de composition par interpolation des résultats obtenus sur les verres du plan d'expériences.

Cette méthode est particulièrement utile pour l'étude des verres industriels, pour lesquels les contraintes issues du procédé d'élaboration imposent certaines plages de variation dans la composition chimique. Cependant, la grande complexité de ces verres (typiquement, une trentaine d'oxydes) ne permet pas une étude exhaustive de l'ensemble des effets des éléments chimiques et de leurs interactions (pour laquelle quelque 2³⁰ expériences seraient nécessaires !). On s'appuie donc sur des connaissances plus générales sur l'effet de la composition pour identifier *a priori* les principaux éléments et interactions à considérer, ce qui permet en général de se « limiter » à une vingtaine ou une trentaine de compositions à étudier.

Les cinétiques d'altération observées lors de la lixiviation des verres nucléaires présentent plusieurs régimes : typiquement, par exemple pour les verres de type R7T7 en eau initialement pure, un régime de vitesse initiale est suivi d'une phase de chute de vitesse puis d'un régime de vitesse résiduelle.

L'exploration des domaines de composition des verres industriels (en particulier R7T7 et AVM) par le biais des plans d'expériences a permis de formuler des lois statistiques simples reliant la vitesse initiale ou la vitesse résiduelle aux teneurs des principaux constituants de ces verres. Par exemple, la formule empirique ci-dessous donne avec une précision de l'ordre de 0,2 10⁻⁴ g.m⁻².j⁻¹ la valeur de la vitesse résiduelle à 50 °C des verres du domaine R7T7 (pour une altération en eau initialement pure et non renouvelée :

$$V_r (10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}) = -261 \times \text{Si} - 1677 \times \text{B} - 431 \times \text{Na} - 359 \times \text{Al} + 61 \times \text{Fe} + 48 \times \text{FI} + 210 \times \text{FP} + 3207 \times (\text{Si} \times \text{B}) + 147 \times (\text{Si} \times \text{Na}) + 1513 \times (\text{Si} \times \text{Al}) + 602 \times (\text{Si} \times \text{Fe}) + 768 \times (\text{Si} \times \text{FI}) + 397 \times (\text{Si} \times \text{FP}) + 5389 \times (\text{B} \times \text{Na}) + 53 \times (\text{Na} \times \text{Al})$$

Dans cette formule on exprime la teneur massique des oxydes correspondants aux 7 variables du modèle (Si, B, Na, Al, Fe, fines [FI], produits de fission[FP] ramenée à la somme de ces

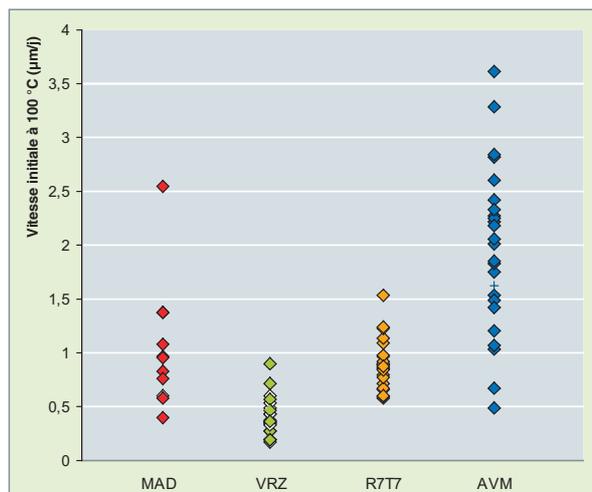


Fig. 51. Vitesses initiales d'altération à 100 °C en eau pure pour quatre domaines de composition de verres borosilicatés (chaque point représente une composition). Les verres MAD sont étudiés en vue du conditionnement de déchets MAVL ; les VRZ sont des verres résiduels de vitrocristallins qui avaient été envisagés pour le conditionnement spécifique d'actinides mineurs ; les verres R7T7 et AVM sont des verres industriels produits respectivement dans les usines de La Hague et de Marcoule. Comparée à la vitesse résiduelle, la vitesse initiale d'altération dépend assez peu de la composition du verre.

constituants dans le verre et exprimé en pour-cents. Appliqué au verre de référence R7T7, le modèle prédit une vitesse de 0,45 × 10⁻⁴ g.m⁻².j⁻¹ à 50 °C, soit environ 6nm/an, en bon accord avec la mesure.

La comparaison des différents domaines de composition étudiés fait ressortir les points suivants :

- les valeurs des vitesses initiales sont du même ordre de grandeur pour tous les verres, non seulement à l'intérieur d'un domaine de composition, mais également pour l'ensemble des verres. Elles sont de l'ordre du µm par jour, soit de quelques g.m⁻².j⁻¹ à 100 °C et pH 7 (fig. 51), et augmentent avec la température et le pH ;
- en revanche, les valeurs de vitesse à long terme sont très dépendantes de la composition : certains verres ne présentent pratiquement pas de chute de vitesse, alors que d'autres, riches en Ca, Ti et Zr, présentent une vitesse d'altération à long terme nulle ou quasi-nulle (fig. 52).

Ce sont ces valeurs de vitesses d'altération (initiale et résiduelle), associées à des valeurs de taux de fracturation des colis de verre, qui permettent de calculer des durées de vie des conteneurs de verre en situation de stockage. Ainsi, pour l'ensemble des verres R7T7 du domaine de composition spécifié, les modèles opérationnels prévoient une durée de vie (temps nécessaire pour altérer complètement la matrice vitreuse) de l'ordre de 300 000 ans, ce qui garantit des doses relâchées à l'exutoire du stockage bien en dessous des normes édictées par les autorités de sûreté.

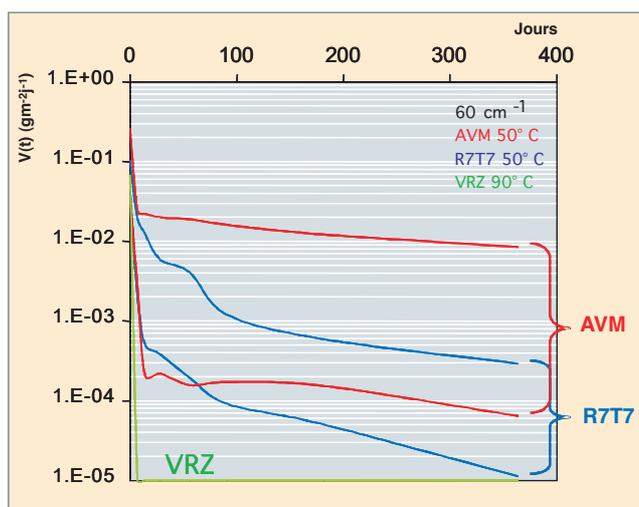


Fig. 52. Vitesses mesurées lors de l'altération des verres des plans d'expérience R7T7, AVM à 50°C et VRZ à 90°C pour un rapport Surface de verre / Volume de solution de 60 cm^{-1} . Les courbes présentées enveloppent les courbes expérimentales recueillies pour les 25 verres de chaque domaine de composition. La vitesse résiduelle dépend beaucoup de la composition du verre.

Conclusion sur l'altération des verres par l'eau

La compilation des données acquises sur des centaines de compositions de verres nucléaires borosilicatés permet, d'une part, d'avoir une bonne représentation statistique de l'effet de la composition sur les cinétiques d'altération en eau pure, pour tous les domaines de composition des verres industriels. D'autre part, il est maintenant possible d'interpréter le rôle des éléments majeurs : ainsi, une teneur élevée en silicium est favorable à toutes les étapes de l'altération ; le calcium augmente la vitesse initiale mais, en s'intégrant dans le gel, favorise la chute de vitesse d'altération, alors que dans les mêmes conditions le magnésium maintient des vitesses élevées en favorisant la précipitation de phases secondaires ; le zirconium diminue la vitesse initiale mais ralentit ensuite la recondensation du gel, et l'aluminium participe à la précipitation rapide de zéolites. Quand sa solubilité est importante à cause d'un pH élevé (ce qui peut être dû à la teneur du verre en alcalins) et quand le rapport Al/Si est élevé, la formation de ces zéolites contribue à la déstabilisation du gel, ce qui induit des vitesses d'altération élevées.

Les mécanismes à l'œuvre dans ces effets de composition sont les mêmes lorsque les éléments chimiques proviennent non pas du verre lui-même, mais de la solution d'altération. Ces connaissances pourront donc être transposées à l'étude de l'influence de l'environnement sur les cinétiques d'altération. Dans ce cas, cependant, l'un des facteurs principaux est le flux d'éléments que peut apporter ou évacuer le milieu. Ces études nécessiteront donc un travail important de couplage chimie - transport.

Enfin, parallèlement aux études sur les verres d'intérêt nucléaire, les travaux en laboratoire menés sur les verres silicatés anciens d'origine naturelle ou anthropique ont ouvert la voie à une généralisation des concepts. Ainsi, les mécanismes d'altération par l'eau de tous les verres silicatés (interdiffusion, hydrolyse, condensation et précipitation de phases secondaires), ainsi que les régimes cinétiques associés (vitesse initiale, chute de vitesse, vitesse résiduelle) semblent pouvoir être généralisés, et ce, malgré des différences de composition notables. Des échantillons de verres basaltiques ou d'obsidiennes altérés sur des temps géologiques dans des environnements bien caractérisés, ainsi que des verres romains altérés depuis l'Antiquité, sont utilisés pour valider les modèles prédictifs destinés à évaluer la performance des colis de verre nucléaire dans des conditions de stockage géologique.

La résistance des verres à l'auto-irradiation

Les verres nucléaires de haute activité ont pour objectif de confiner sur le long terme la majorité de la radioactivité des déchets produits par l'industrie nucléaire. Cela est réalisé par l'incorporation dans la structure vitreuse des atomes radioactifs. Ces éléments sont, par nature, instables et se désintègrent par conséquent, spontanément en d'autres noyaux, ce qui conduit à une libération d'énergie dans le verre sous forme d'ondes électromagnétiques et de particules chargées en mouvement. Garantir le bon confinement de ces éléments radioactifs sur le long terme nécessite d'évaluer l'impact potentiel de cette auto-irradiation sur les propriétés intrinsèques du verre.

Nature et origine des différents rayonnements susceptibles d'affecter les verres

Les principales sources d'irradiation dans les verres nucléaires résultent [1] :

- des désintégrations α issues des actinides mineurs, notamment Np, Am et Cm, conduisant à l'émission de deux particules chargées, un noyau léger d'hélium (He) et un noyau lourd de recul, fils de la désintégration ;
- des désintégrations β provenant des produits de fission (PF), conduisant à l'émission d'un électron ou d'un positon et d'un noyau de recul de faible énergie, noyau fils de la désintégration ;
- des transitions γ accompagnant les désintégrations β et α , conduisant à l'émission de photons ;
- et, dans une moindre mesure, des réactions (α, n), des fissions spontanées ou induites, des réactions (n, α) dont la plus fréquente est la réaction $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$.

Tableau 11.

Caractéristiques des différentes sources de rayonnement dans les verres nucléaires (le nombre de désintégrations par gramme correspond au verre R7T7 utilisé pour vitrifier les solutions issues du traitement des combustibles REP irradiés à un taux de combustion* de 33GW.j/t).						
Sources d'irradiation	Parcours dans le verre	Énergie déposée (Gy)		Nombre de déplacements atomiques par événement	Nombre de désintégrations par gramme de verre à 10 ⁴ ans	Nombre de déplacements atomiques par gramme de verre à 10 ⁴ ans
		à 10 ⁴ ans	à 10 ⁶ ans			
Désintégration α Ion hélium (4 à 6 Mev) Noyau de recul (0,1Mev)	~ 20 μm	~ 3.10 ⁹	~ 10 ¹⁰	~ 200	~ 3.10 ¹⁸	~ 6.10 ²⁰
	~ 30 nm	~ 6.10 ⁷	~ 3.10 ⁸	~ 2 000		~ 6.10 ²¹
Désintégration β	1 mm	~ 3.10 ⁹	~ 4.10 ⁹	~ 1	7.10 ¹⁹	7.10 ¹⁹
Transition γ	qqc cm	~ 2.10 ⁹	~ 2.10 ⁹	<< 1	2.10 ¹⁹	<< 2 10 ¹⁹
Réactions (α, n)	1 m	~ 2.10 ²	~ 9.10 ³	200 à 2 000	3.10 ¹²	6.10 ¹⁴ à 6.10 ¹⁵
Fissions spontanées et induites	PF: 10μm	~ 2.10 ⁴	~ 4.10 ⁴	10 ⁵	10 ¹¹ à 10 ¹²	10 ¹⁶ à 10 ¹⁷
	neutron: 1m			200 à 2 000		2.10 ¹³ à 10 ¹⁵

Ces différents types de particules ou de rayonnements vont perdre leur énergie en interagissant avec les atomes du verre par deux types de processus, des interactions inélastiques (excitations électroniques, ionisations) et des interactions élastiques (chocs balistiques pouvant déplacer les atomes du verre).

Le tableau 11, qui détaille les différentes sources d'irradiation, montre que la majorité de l'énergie déposée dans les verres nucléaires provient des désintégrations *alpha*, des désintégrations *bêta* et des transitions gamma. Les désintégrations *bêta*, les transitions gamma, et les noyaux d'hélium issus des désintégrations *alpha* interagissent essentiellement de manière électronique avec les atomes du réseau vitreux. Les noyaux de recul des désintégrations alpha conduisent, quant à eux, principalement à des interactions élastiques entre noyaux et sont à l'origine de la majorité des déplacements atomiques subis par le verre en situation de stockage.

Ainsi, afin d'évaluer si ces différentes sources d'irradiation peuvent modifier les propriétés des verres nucléaires pendant leur stockage, des études ont été entreprises, dès les années 70, dans les laboratoires du CEA, en ayant soin de discerner l'impact des deux processus d'interaction, à savoir les effets électroniques et nucléaires.

Méthodologies d'étude des effets d'auto-irradiation

L'objet de ces études est de déterminer si les propriétés des verres vont être ou non modifiées par l'accumulation des désintégrations qui se produisent en leur sein pendant leur stockage géologique.

Il est, par conséquent, indispensable de trouver des moyens d'accélérer l'échelle de temps pour simuler les conséquences potentielles pouvant survenir sur des durées très importantes, typiquement de la dizaine à plusieurs centaines de milliers d'années.

À cet effet, une approche basée sur plusieurs axes complémentaires a été mise en œuvre au CEA. Elle se compose principalement d'expériences spécifiques permettant d'étudier à l'échelle du laboratoire (sur une période de l'ordre de l'année) le vieillissement des verres nucléaires en situation de stockage, et de simulations atomistiques permettant de comprendre, à l'échelle atomique, l'origine des phénomènes observés. Cet ensemble d'éléments constitue la base nécessaire à l'élaboration de modèles de comportement à long terme robustes.

Études de verres dopés en éléments radioactifs

Il s'agit d'incorporer dans un verre des éléments radioactifs de périodes courtes afin d'accumuler rapidement, à l'échelle de temps des études de laboratoire, des doses de désintégration les plus importantes possibles. Cette méthodologie d'étude a

l'avantage d'être la plus représentative, puisqu'elle conduit à une irradiation de l'ensemble du volume du verre identique au cas réel et qu'elle réunit toutes les composantes des désintégrations. Par exemple, pour l'étude des désintégrations alpha, cette technique simule à la fois les conséquences de la particule *alpha* (noyau d'hélium) et du noyau de recul.

En revanche, elle comporte le désavantage de travailler sur des échantillons radioactifs, ce qui limite les possibilités de caractérisation aux techniques disponibles dans cet environnement. De plus, compte tenu de l'intégration plus rapide des doses de désintégrations dans ces matériaux d'étude qu'en situation réelle de stockage, la question relative à l'effet du **débit de dose*** doit être évaluée. Cela est réalisé par le biais de l'élaboration de matériaux comportant des teneurs en dopant différentes permettant l'étude des effets d'irradiation à des débits de dose différents.

Les études sur les matériaux dopés ont commencé au CEA dans les années 70 avec pour but premier d'évaluer l'impact de l'auto-irradiation sur les propriétés macroscopiques du verre, et, du fait du perfectionnement des techniques de caractérisation en environnement radioactif se poursuivent encore, à l'heure actuelle, en s'étendant également au comportement de la structure atomique du verre.

Études de verres radioactifs réels

Cette technique consiste à fabriquer des verres radioactifs de laboratoire de composition comparable au verre réel, ou à étudier directement des verres radioactifs produits industriellement. Bien que ne permettant pas d'accéder à un vieillissement accéléré, cette technique a l'avantage de représenter le cas réel et de permettre des observations significatives à l'échelle humaine (10-30 ans). En effet, près de la moitié de l'énergie déposée par les désintégrations *bêta* et *gamma* l'est dans les 30 premières années. Des verres simulant les verres actuels produits par AREVA ont été élaborés au CEA dans les années 80-90, et un échantillon d'un verre radioactif produit industriellement par AREVA a été prélevé dans le milieu des années 90 et est toujours utilisé pour valider sur un objet réel les données obtenues par les autres axes d'étude.

Irradiations externes des verres

Ce troisième axe d'étude est basé sur l'utilisation de verres simulants non radioactifs, dans lesquels la sollicitation d'irradiation est simulée par des techniques d'irradiations externes (neutrons, ions lourds, électrons, γ). Cet axe a pour objectif d'accéder assez facilement par l'expérimentation aux évolutions macroscopiques comme microscopiques engendrées dans le matériau. Cette approche permet également, en caractérisant les verres par des techniques spectroscopiques perfectionnées, d'accéder expérimentalement au comportement de la structure atomique du verre sous irradiation.

De plus, le choix du type d'irradiation permet de simuler les différents types de désintégrations et aussi de dissocier les effets électroniques des effets nucléaires, ce qui s'avère nécessaire pour comprendre l'origine des phénomènes observés.

Les effets perturbateurs liés aux forts débits de doses injectés et aux faibles volumes irradiés sont les inconvénients majeurs dont ce type d'expérimentation souffre. La connaissance précise de ceux-ci permet, par comparaison avec les résultats des autres axes, de discerner les effets pertinents des artefacts expérimentaux. Ce type d'étude a été entrepris dès les années 80 pour évaluer les effets des désintégrations *bêta* et des transitions *gamma* avec une accentuation de celles-ci à la fin des années 90, du fait du développement des outils expérimentaux. Parallèlement, les études des effets des interactions nucléaires ont été abordées par des irradiations aux ions lourds, afin de compléter les études menées sur les verres radioactifs dopés en actinides.

Modélisation atomistique de l'auto-irradiation des verres

Les progrès importants effectués ces dernières années sur les capacités de calcul ont permis une simulation numérique à l'échelle atomique des phénomènes mis en jeu lors de l'auto-irradiation dans les verres.

Jusqu'à présent, dans ce domaine, ont surtout été mises en œuvre des études par dynamique moléculaire pour appréhender les effets balistiques (ou nucléaires) induits par les noyaux de recul émis lors des désintégrations *alpha*. Cette approche tire avantage du fait que la trajectoire des noyaux de recul est relativement courte, que la durée des décroissances énergétiques des projectiles primaires ou secondaires est rapide et que l'essentiel des décroissances énergétiques est de nature élastique. Ainsi, il devient possible, dans des systèmes vitreux modèles de quelques dizaines à quelques centaines de milliers d'atomes, de simuler la trajectoire d'un noyau de recul et l'ensemble des phénomènes dynamiques que son passage provoque. Une vision à l'échelle atomique de la tenue du réseau vitreux sous irradiation est ainsi disponible.

Les premières études des verres nucléaires par simulation ont débuté au milieu des années 90 et ont conduit, du fait de l'augmentation considérable des moyens de calculs, ces dernières années, à des études ayant notamment permis de simuler des doses correspondant à environ 10 000 ans de stockage des verres réels.

Ainsi, le couplage de ces différents axes d'étude permet à la fois d'évaluer l'impact de l'auto-irradiation du verre sur son comportement macroscopique et ainsi de juger du maintien de la capacité de confinement des éléments radioactifs sur le long terme, mais permet aussi de comprendre l'origine atomique des phénomènes mis en jeu, élément indispensable à la construction des modèles de comportement à long terme.

Effet de l'auto-irradiation du verre sur ses propriétés intrinsèques

Effet des désintégrations *bêta* et des transitions *gamma*

L'étude de l'effet des interactions électroniques induites par les désintégrations *bêta* et les transitions *gamma* est essentiellement abordée par des irradiations externes aux électrons.

Des verres de compositions chimiques représentatives des verres nucléaires produits industriellement ont ainsi été irradiés jusqu'à des doses équivalentes à celles reçues en environ 1 000 ans de stockage, soit plus de 70% de la dose totale reçue en 1 million d'années.

Ces irradiations n'ont pas engendrées de modifications détectables des propriétés macroscopiques (densité, propriétés mécaniques). De plus, le verre présente toujours après irradiation une microstructure homogène.

Dans la littérature, diverses études ont mentionnées des évolutions notables des propriétés de certains verres d'oxydes par bombardement électronique; aussi une démarche d'analyse a-t-elle été mise en place afin de comprendre l'origine de l'absence d'évolution observée sur les verres nucléaires.

Dans un premier temps, des verres de compositions chimiques simplifiées par rapport aux verres nucléaires ont été élaborés afin de faciliter l'étude du comportement de la structure du verre [4], puis des éléments chimiques ont été progressivement ajoutés afin de se rapprocher de la composition réelle des verres nucléaires [5,6].

Ces études ont montré que les verres les plus simples présentent des évolutions notables de structure pouvant être induites par une migration des atomes de sodium sous irradiation électronique. Cette migration a pour principale conséquence d'augmenter la connectivité (ou polymérisation) du réseau vitreux silicaté, de convertir partiellement les atomes de bore d'une coordination 4 à une coordination 3 et de former de l'oxygène moléculaire dissous.

L'ajout de certains éléments chimiques à ces verres simples, et, en particulier, les éléments de transition et les terres rares, permet de limiter voire de bloquer les évolutions structurales. Ces études ont mis en évidence dans ces verres des processus de réduction sous irradiation de ces éléments chimiques qui inhiberaient la création des défauts ponctuels à l'origine des évolutions structurales observées sur les verres simples.

Effet des désintégrations *alpha*

Comme évoqué plus haut, les désintégrations *alpha* constituent la principale source d'endommagement nucléaire dans le verre en situation de stockage, via les déplacements atomiques induits par les noyaux de recul, noyaux fils de l'émetteur *alpha*.

Les effets associés ont été principalement étudiés par l'étude de verres dopés avec un actinide à période courte, à savoir l'isotope du curium de masse atomique 244. En effet, compte tenu de sa courte période radioactive (18,1 ans), le verre d'étude intégrera en quelques années des doses équivalentes à celles que subira le verre nucléaire pendant les milliers d'années de sa période de stockage. De plus, afin d'évaluer les éventuels artéfacts induits par cette accélération de l'échelle de temps, des verres à des taux de charges différents ont été élaborés et suivis régulièrement. En effet, la comparaison des propriétés mesurées sur les différents verres pour une même dose d'intégration permet de renseigner sur l'influence du paramètre vitesse d'intégration.

En parallèle, des irradiations externes par des ions lourds, permettant de simuler les effets nucléaires, et des simulations atomistiques par dynamique moléculaire ont permis d'affiner la compréhension des effets d'irradiations d'origine nucléaire.

Comportement macroscopique du verre nucléaire sous auto-irradiation *alpha*

Les désintégrations α induisent un léger gonflement du verre nucléaire. La variation relative de densité est représentée sur la figure 53. Après une décroissance rapide de la densité aux doses les plus faibles, celle-ci se stabilise autour d'un seuil de saturation. Les études par irradiation externe et par modélisation de type dynamique moléculaire confirment ce type de variation.

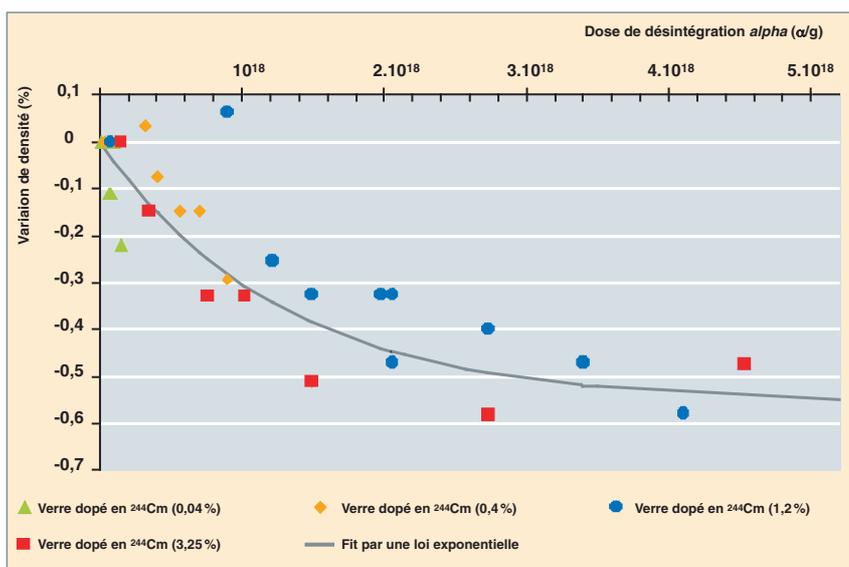


Fig. 53. Évolution de la densité des verres dopés en curium avec la dose de désintégrations α . La courbe en trait continu correspond à l'ajustement des points expérimentaux par un modèle exponentiel.

Un modèle exponentiel de type de celui développé par Marples [7], modèle dans lequel la variation de volume de l'échantillon est proportionnelle à la fraction de volume endommagé une fois, reproduit correctement le comportement expérimental. L'analyse détaillée de ce modèle permet de déterminer un volume élémentaire endommagé par une désintégration alpha d'environ 280 nm^3 , soit une valeur tout à fait comparable à celle d'environ 300 nm^3 obtenue par simulation par dynamique moléculaire. Cet élément tend à conforter les résultats obtenus via les différentes méthodes d'études.

Les propriétés mécaniques du verre sont également influencées par l'accumulation de désintégrations alpha. En effet, que ce soit sur les verres dopés en curium ou sur les verres irradiés aux ions, une baisse de la dureté et du module d'Young est observée avec la dose, suivie d'une stabilisation progressive autour de seuils de saturation à des valeurs respectives d'environ 35% et 15% plus basses que celles initiales. Notons aussi que la ténacité du verre, qui caractérise sa résistance à la fracturation, augmente avec l'auto-irradiation du verre. Ces éléments traduisent ainsi une amélioration globale des propriétés mécaniques des verres après irradiation.

La microstructure des verres dopés et irradiés extérieurement a également été caractérisée en fonction de la dose de désintégrations *alpha*. Il ressort qu'aucune modification de celle-ci n'a pu être détectée, que ce soit à l'échelle du microscope électronique à balayage (résolution d'environ 100 nm) ou à l'échelle du microscope électronique en transmission (résolution du nanomètre). Ainsi, malgré des évolutions de certaines propriétés macroscopiques des verres, leur microstructure reste homogène, montrant l'absence de séparation de phase et de cristallisation sous auto-irradiation *alpha*.

Les conclusions qui ressortent de l'ensemble des résultats actuels sont les suivantes. D'une part, après une phase d'évolution mineure, les propriétés macroscopiques (gonflement, dureté, module élastique) se stabilisent pour des doses intégrées autour de $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{18} \text{ } \alpha/\text{g}$. D'autre part, la reproductibilité des variations entre les différents verres étudiés présentant des vitesses d'intégration très différentes, puisque s'étalant sur quatre ordres de grandeur, montre l'absence d'effet de débit de dose.

Ce type de comportement a également été observé sur les verres nucléaires étudiés dans d'autres pays (USA, Allemagne, Japon) [8, 9].

Comportement structural du verre nucléaire sous auto-irradiation *alpha*

L'évolution structurale des verres irradiés aux ions a été analysée par des techniques spectroscopiques (Raman, RMN, IR). Dans un premier temps, il a été vérifié que le comportement de verres simples s'apparentait à celui des verres complexes dans les mêmes conditions d'irradiation, puis les évolutions structurales de ces verres simples ont été étudiées.

En parallèle, la méthode de la dynamique moléculaire a été utilisée pour simuler l'effet des noyaux de recul sur la structure du verre. Cette méthode, détaillée au début de la monographie (voir *supra* « Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires, p. 33-49 »), a été utilisée pour simuler la structure de verres puis pour soumettre ces structures à des séries de cascades de déplacements de 600 eV ou 4 keV (les énergies restant faibles par rapport aux énergies réelles pour des raisons de temps de calcul). La simulation d'une cascade de déplacements consiste à « bombarder » la structure avec un projectile lourd pour étudier les conséquences de la cascade de collisions atomiques qui s'ensuit. Cette méthode est donc idéale pour étudier les effets balistiques dans un verre modèle.

Dans un verre nucléaire simplifié à trois oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O), il se produit un décalage de la bande Raman à 495 cm^{-1} vers de plus grandes fréquences, lorsque la dose d'irradiation augmente, évolution qui, comme pour les propriétés macroscopiques, tend vers un palier de saturation [10] (fig. 54). Ce décalage peut s'interpréter par la diminution des angles moyens Si-O-Si, donc entre les tétraèdres constitutifs du réseau silicaté. Cet élément a aussi été observé par dynamique moléculaire, la variation angulaire mesurée étant de l'ordre de 2° .

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) acquis sur des verres à 5 oxydes sain et irradié montrent une légère dépolymérisation induite par l'irradiation sous la forme d'une augmentation de la concentration de bore en coordinence 3 et d'oxygènes non pontants. Les données obtenues par dynamique moléculaire confirment ces observations et permettent de les quantifier. Ainsi, la diminution de polymérisation induite par l'irradiation se limite à environ 1 % à 2 %.

En parallèle, la distance moyenne Na-O diminue, ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la concentration des atomes de sodium en position de modificateurs de réseau. De plus, les espèces Q3 augmentent au détriment des espèces Q4, expli-

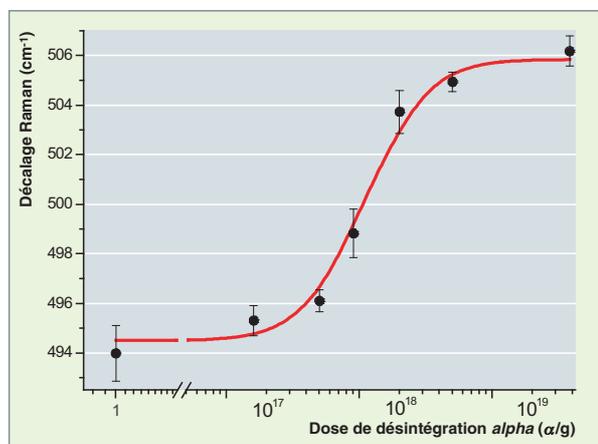


Fig. 54. Position de la bande de vibration des liaisons Si-O-Si en fonction de la dose d'irradiation

quant aussi la légère dépolymérisation du verre sous irradiation (une espèce Q4 est un tétraèdre SiO_4 contenant quatre oxygènes pontants alors qu'une espèce Q3 est un tétraèdre SiO_4 contenant trois oxygènes pontants et un oxygène non pontant).

Les données détaillées précédemment ont permis de montrer que sous auto-irradiation *alpha* le verre nucléaire évolue peu, tant au niveau de ses propriétés que de sa structure. Ses évolutions sont induites par les interactions nucléaires causées par les noyaux de recul émis lors des désintégrations alpha. Il est intéressant de remarquer que de telles évolutions sont semblables à celles qui sont observées sur des verres non radioactifs, lorsque l'on augmente la température du matériau.

Aussi des études visant à comparer les propriétés et la structure des verres irradiés à celles de verres dont la structure à été volontairement figée à un état à haute température par des trempes thermiques ont elles été réalisées. Celles-ci sont détaillées (voir « Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires, p. 33-49 »). Il en ressort que les sollicitations d'irradiation balistique et de trempes thermiques conduisent effectivement à des matériaux très semblables, de température fictive élevée.

À partir de ces données, un modèle d'accumulation de trempes thermiques locales a été proposé pour tenter d'expliquer l'origine des évolutions observées sous irradiation mais aussi l'origine de leur stabilisation à forte dose [11].

Ainsi, durant l'accumulation de cascades de déplacements, la structure du verre est complètement déstabilisée (voir encadré) par les interactions nucléaires. Ensuite le matériau se reconstruit rapidement sans énergie extérieure et sa structure se rapproche de celle d'un verre figé à haute température, ce qui conduit aux évolutions observées.

Lorsque l'ensemble du volume du verre a été endommagé une fois par les cascades de déplacements, toute nouvelle désintégration alpha qui se produit va à nouveau déstabiliser temporairement la structure mais celle-ci se reconstruira de la même manière que lors du premier endommagement. Ainsi, le verre n'évolue plus de façon notable, ce qui expliquerait pourquoi ses propriétés se stabilisent au-delà d'une certaine dose. Notons que la dose de saturation observée expérimentalement sur les évolutions de propriétés macroscopiques (fig. 53) correspond à celle nécessaire pour endommager complètement le verre par les cascades de déplacements, ce qui conforte le modèle proposé.

Ainsi, le peu d'évolution des verres nucléaires sous auto-irradiation *alpha*, comparativement à certains minéraux [12], s'expliquerait par sa nature initiale désorganisée.

La simulation par dynamique moléculaire appliquée aux études de comportement du verre sous irradiation

Initiés depuis plus de dix ans, les calculs de dynamique moléculaire se sont d'abord attachés à simuler des cascades de déplacements individuelles sur toute la gamme d'énergie 0 keV–100 keV. Les énergies réelles des noyaux de recul ont été atteintes [13], notamment grâce au développement d'une méthode appelée CoMoD (pour *Combined Molecular Dynamics*), couplant deux types de dynamiques moléculaires. Une continuité des résultats entre les basses et les hautes énergies a pu être mise en évidence.

L'ensemble des calculs de cascades individuelles dans les verres aboutit aux conclusions suivantes :

- le déroulement des cascades de déplacement se subdivise en deux phases (fig. 55) :
 - la phase des chocs proprement dits au cours de laquelle se produit l'ensemble des collisions entre les atomes. Cette phase s'accompagne d'un fort échauffement de la matrice et d'une dépolymérisation de la structure par rupture des liaisons interatomiques. Parallèlement, une diminution de la densité atomique en cœur de cascades est observée ;

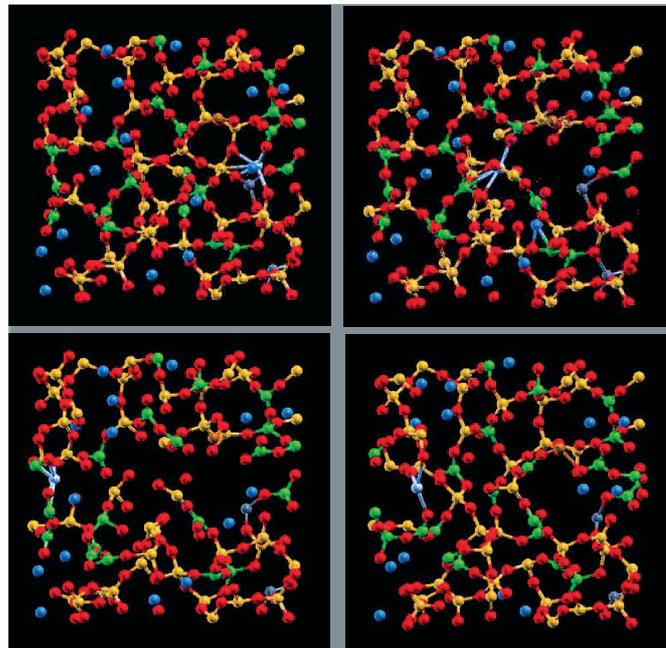


Fig. 55. Déroulement d'une cascade de déplacements : quatre vues successives. En haut à gauche, le verre initial contenant l'atome d'uranium (atome bleu ciel) qui va être accéléré avec une énergie de 800 eV ($t = 0$ ps). En haut à droite, début de la phase balistique induite par le projectile d'uranium ($t = 0,013$ ps). En bas à gauche, fin de la phase balistique correspondant au maximum de liaisons rompues ($t = 0,038$ ps). En bas à droite, reconstruction de la structure du verre après la phase balistique ($t = 0,25$ ps).

– la phase de relaxation au cours de laquelle le verre se reconstruit. On observe une reconstruction importante de la structure vitreuse proche de son état initial avec néanmoins en moyenne une légère dépolymérisation de la structure et un léger gonflement.

- les déplacements atomiques sont de plusieurs types, selon l'énergie de la collision :

- les chocs les plus énergétiques produisent des déplacements individuels, c'est-à-dire qu'un atome est arraché de son site et change totalement d'environnement local. Ces déplacements individuels se produisent en début de cascade lorsque les énergies portées par les atomes sont importantes ;
- les chocs les moins énergétiques produisent des déplacements collectifs d'une chaîne d'atomes connectés les uns aux autres. Ces déplacements collectifs se produisent davantage en fin de cascade ;

- le rôle des éléments mobiles (Na, en particulier) est important, car ils donnent au réseau vitreux une souplesse de réorganisation qui limite l'accumulation des contraintes et permet au verre de se reformer plus rapidement dans un état proche de son état d'origine ;

- les cascades de déplacements ne sont pas homogènes. Il a été montré que la qualité de la reconstruction dépendait du degré d'échauffement local. Il apparaît notamment un pic d'endommagement pour les échauffements intermédiaires entre les basses énergies pour lesquelles les endommagements sont faibles et les hautes énergies pour lesquelles l'échauffement est suffisant pour garantir une meilleure reconstruction de la structure.

L'auto-irradiation modifie-t-elle la réactivité chimique entre le verre et l'eau ?

Le confinement d'éléments radioactifs provoque des champs de rayonnement au sein de la matrice vitreuse pouvant induire deux types d'effets :

- des effets sur la structure du solide pouvant modifier ses propriétés physiques et la réactivité chimique entre le verre et l'eau ;
- des effets à l'interface solide/liquide pouvant affecter la cinétique d'altération du verre par l'eau, notamment du fait de la production d'**espèces radiolytiques***.

Deux paramètres vont permettre de caractériser l'auto-irradiation issue des atomes radioactifs en situation de stockage. L'activité du rayonnement, qui correspond au nombre de désintégrations se produisant pendant un intervalle d'une seconde, diminue progressivement avec le temps, du fait de la disparition progressive des éléments les plus radioactifs. La dose de désintégrations, qui correspond au nombre de désintégrations accu-

mulées entre la fabrication du matériau et un temps t de la période de stockage, augmente progressivement avec le temps, du fait du cumul des désintégrations durant cette période.

Influence de l'activité des rayonnements α, β, γ sur la réactivité chimique entre le verre et l'eau

Des expériences ont été conduites sur des verres radioactifs élaborés en laboratoire dont la teneur en radioéléments a été volontairement ajustée pour simuler les activités des verres en situation de stockage. En complément des essais d'altération sous eau de verres radioactifs industriels prélevés à l'usine de La Hague ont été réalisés, de manière à confirmer les conclusions obtenues sur des objets réels. Ces études ont notamment pour objectif d'évaluer si la radiolyse de l'eau induite par l'activité des verres peut modifier la réactivité chimique entre le verre et l'eau, du fait de la génération d'espèces radiolytiques.

Les vitesses initiales d'altération mesurées sont indépendantes des activités α, β ou γ des verres [14]. De plus, la dépendance en température de cette vitesse est exactement la même que celle du verre inactif de même composition, ce qui signifie que l'énergie d'activation associée à cette réaction d'hydrolyse est identique (fig. 56). Notons également que le comportement des verres nucléaires est très proche de celui d'un verre basaltique naturel.

Ces éléments montrent que la réactivité chimique entre le verre et l'eau, mesurée par la vitesse initiale d'altération, n'est pas influencée par l'activité radioactive du verre.

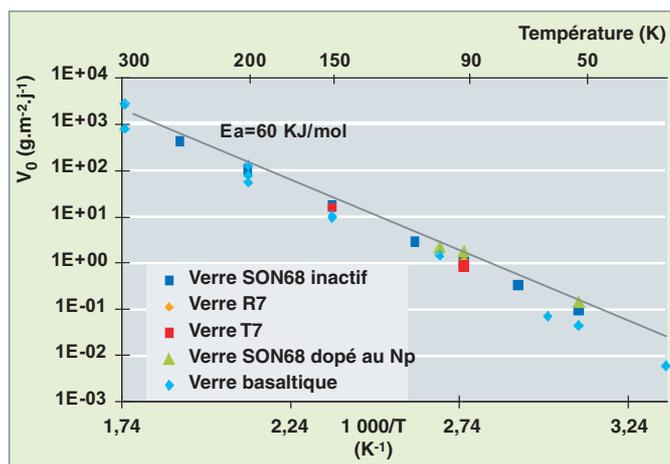


Fig. 56. Dépendance de la vitesse initiale d'altération de verres, en fonction de la température.

Influence de la dose de désintégrations sur la réactivité chimique entre le verre et l'eau

Pour étudier les effets potentiellement induits par l'accumulation de désintégrations dans le verre, en fonction du temps, il est nécessaire de trouver des moyens d'accélérer l'échelle de temps. Pour cela deux types de verres ont été préparés en laboratoire :

- des verres ne contenant que des isotopes radioactifs de période courte ont permis d'intégrer en quelques années des doses de désintégrations équivalentes à celles que subira le verre nucléaire pendant les milliers d'années de sa période de stockage ;
- des verres non radioactifs ont été irradiés par des faisceaux de particules chargées afin de reproduire l'endommagement provoqué par l'accumulation de désintégrations.

Ainsi, des irradiations aux électrons ont permis de simuler l'accumulation de désintégrations β dans le verre. Les expériences d'altération des verres en mode soxhlet, c'est-à-dire avec un renouvellement permanent d'eau pure, n'ont pas montré de différence entre l'altération du verre irradié et celle du verre initial.

Les effets liés à l'accumulation de désintégrations α ont été étudiés sur des verres dopés en Cm 244 et sur des verres irradiés par des ions lourds (fig. 57) La vitesse initiale d'altération mesurée dans les mêmes conditions sur un verre non irradié est indiquée par la ligne noire. Ces données ne montrent pas de dépendance significative de cette propriété avec la dose de désintégrations α , alors que d'autres (dureté, module élastique, densité) sont affectées.

Cette absence d'impact s'explique par la nature des modifications structurales du verre sous auto-irradiation α . En effet, l'irradiation conduit à un verre de structure quasiment identique mais de plus haute température fictive, c'est-à-dire légèrement moins polymérisée (1 à 2%) et possédant des angles entre les tétraèdres de silice légèrement plus faibles. Ces faibles évolutions ne sont pas suffisamment importantes pour modifier la réactivité chimique entre le verre et l'eau, ce paramètre étant principalement contrôlé par la chimie du verre, les paramètres structuraux n'intervenant qu'en deuxième ordre. En revanche, certaines propriétés macroscopiques, et notamment les propriétés mécaniques, sont plus sensibles à ces paramètres. En particulier, une diminution de la coordinence moyenne du bore et

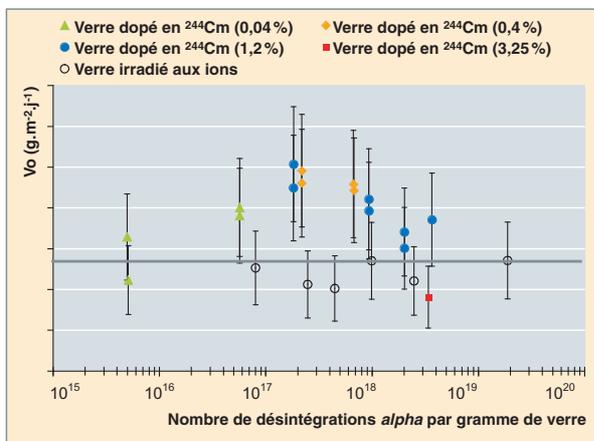


Fig. 57. Effet de la dose alpha sur la vitesse initiale d'altération d'un verre.

une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants, même minimes, peuvent modifier la souplesse du réseau et ainsi ses propriétés mécaniques.

► Références

- [1] G. GENESTE, F. BOUYER, S. GIN, « Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles », *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 3147.
- [2] M. ARAB, C. CAILLETEAU, F. ANGELI, F. DEVREUX, L. GIRARD, O. SPALLA, *XI Int. Conference on the Physics of Non Crystalline Solids (2006)*, Rhodes (Grèce).
- [3] S. RIBET and S. GIN « Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media ». *Journal of Nuclear Materials*, 324, (2004) 152.
- [4] B. BOIZOT, G. PETITE, D. GHALEB, B. REYNARD, G. CALAS, *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 243 (1999) p. 268.
- [5] N. OLLIER, thèse de l'université Claude Bernard - Lyon 1, « Verres de confinement de déchets nucléaires de type SON68 et leurs produits d'altération : spectroscopie optique des terres rares et de l'uranium » (2002).
- [6] F. OLIVIER, thèse de l'École Polytechnique, « Influence du dopage par certains éléments de transition sur les effets d'irradiation dans des verres d'intérêt nucléaire » (2006).
- [7] J.A.C. MARPLES, « Nuclear Instruments and Methods In Physics Research », section B, volume 32 (1988) p.480.
- [8] W.J. WEBER, R.C. EWING, C.A. ANGELL, G.W. ARNOLD, A.N. CORMACK, J.M. DELAYE, D.L. GRISCOM, L.W. HOBBS, A. NAVROTSKY, D.L. PRICE, A.H.M. STONEHAM, M.C.H. WEINBERG, *Journal of Materials Research*, volume 12 (1997) p.1946.
- [9] Y. INAGAKI, H. FURUYA, K. IDEMITSU, T. BANBA, S. MATSUMOTO, S. MURAKOIA, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 257 (1992) p.199.
- [10] J. DE BONFILS, thèse de l'université Claude Bernard - Lyon 1, « Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicates- comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires » (2007).
- [11] S. PEUGET, J.-N. CACHIA, C. JÉGOU, X. DESCHANELS, D. ROUDIL, J.-C. BROUDIC, J.-M. DELAYE, J.-M. BART, *Journal of Nuclear Materials*, volume 354 (2006) p.1.
- [12] R.C. EWING, W.J. WEBER, F.W. CLINARD, *Progress in Nuclear Energy*, volume 29, n° 2 (1995) p. 63.
- [13] J.-M. DELAYE, D. GHALEB, *Physical Review B*, volume 71 (2005) p. 224203. *Physical Review B*, volume 71 (2005) p. 224204.
- [14] T. ADVOCAT, P. JOLLIVET, J.-L. CROVISIER, M. DEL NERO, *Journal of Nuclear Materials*, volume 298 (2001) p. 55.

Stéphane GIN, Isabelle RIBET,
Sylvain PEUGET et Jean-Marc DELAYE,
 Département d'études du traitement
 et du conditionnement des déchets

La vitrification en creuset froid

Le creuset froid: une technologie d'avenir

Les fours de fusion de verre par induction en creuset froid ont été développés pour bénéficier de leurs deux principales caractéristiques :

- le refroidissement du creuset conduit à la formation d'une fine couche de verre figé qui le protège et évite ainsi sa corrosion ; ce qui permet d'élaborer des matériaux très corrosifs à l'état fondu et augmente considérablement sa durée de vie ;
- Le chauffage par induction directe dans le bain de verre fondu permet d'envisager des températures d'élaboration élevées et, de ce fait, d'augmenter la capacité d'élaboration de verre et de développer de nouveaux matériaux de confinement non réalisables dans le procédé actuel (voir « Formulation, structure et propriété des verres nucléaires », p. 33-49).

Principes de la technologie de vitrification par induction directe en creuset froid

La fusion par induction directe consiste à placer le verre à chauffer dans un champ électromagnétique alternatif créé par un inducteur (la fréquence de ce champ alternatif est de l'ordre de quelques centaines de kilohertz). Le verre liquide étant conducteur électrique (résistivité comprise entre 1 et 10 ohm.centimètre), le champ électromagnétique alternatif y produit des courants induits qui dissipent de la puissance par effet

Joule. Dans l'induction directe, il s'agit de chauffer directement le matériau à fondre et pas le creuset. Ce dernier est métallique (en acier inoxydable, par exemple) ; il est refroidi par une circulation d'eau et divisé en secteurs métalliques séparés par une mince couche d'isolant électrique, pour assurer une relative « transparence » au champ électromagnétique (fig. 58).

Au contact de la paroi froide, il se forme une mince couche de verre figé, d'épaisseur comprise entre 5 et 10 mm, qui sépare le verre fondu du métal froid de la paroi. Le métal du creuset n'est donc pas en contact avec le verre fondu qui est entièrement contenu dans cette « peau » de verre figé, d'où le terme d'« auto-creuset ». L'inexistence d'un contact entre le verre fondu et le métal froid garantit l'absence de corrosion du creuset en dépit de l'agressivité et de la température du verre fondu.

Le verre étant un matériau isolant électrique à température ambiante, il est nécessaire de préchauffer une charge de verre pour initier l'induction. Ce préchauffage est réalisé, pour les applications nucléaires, en plaçant un anneau en titane ou en zirconium sur la charge initiale de verre. Cet anneau s'échauffe sous l'action du champ électromagnétique, puis son oxydation fournit de l'énergie au verre et permet la fusion de ce dernier. À la fin de cette phase d'amorçage de l'induction, le métal totalement oxydé est un constituant du verre.

Comme le creuset chaud actuel, le four fonctionne ensuite en semi continu ; l'alimentation en produit à fondre est continue et la coulée en conteneur du verre élaboré est séquentielle. A la fin de chaque coulée un volume de verre fondu suffisant est conservé dans le four pour maintenir l'induction et poursuivre la fusion.

Ce procédé de vitrification par induction directe en creuset froid est très compact comparativement aux fours céramiques à électrodes.

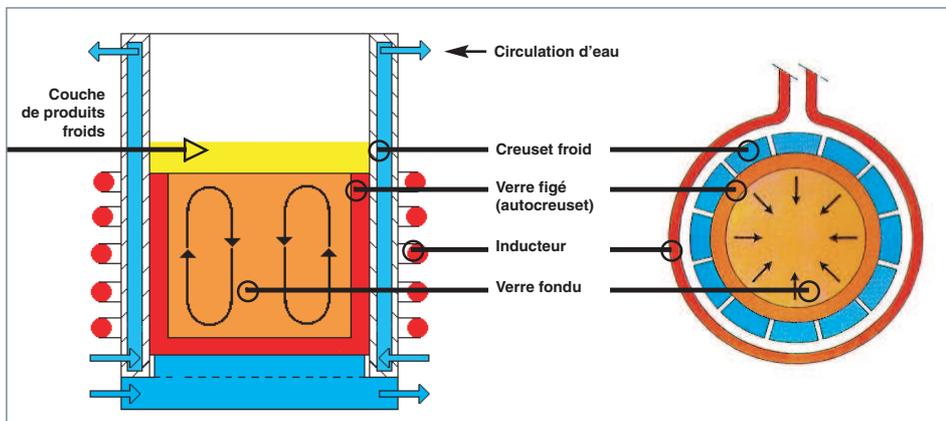


Fig. 58. Schéma de principe d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid.

État de l'art et développements technologiques sur la vitrification par induction directe en creuset froid

Le procédé de vitrification des solutions de PF par induction directe en creuset froid est en phase de développement principalement en France et en Russie.

Le développement de cette technologie a été engagé au CEA Marcoule depuis plus de 20 ans, principalement pour le traitement des solutions de produits de fission. Une étape importante de ce développement a été la connection d'un four échelle 1 (diamètre intérieur du creuset égal à 650 mm) au calcinateur et au traitement des gaz du prototype inactif de l'une des unités de vitrification de La Hague (fig. 59).

Lorsque la maturité de cette technologie a été jugée suffisante, un groupe de travail tripartite comprenant COGEMA, SGN et CEA a fixé les principales options de conceptions technologiques associées au développement du procédé de vitrification en creuset froid dans un environnement de type atelier de vitrification de La Hague. Les essais et développements réalisés ont permis de définir un creuset optimisé, réplique exacte de celui prévu d'être implanté à La Hague en 2010 environ. Un pilote du creuset froid à l'échelle 1 a été réalisé et connecté au calcinateur du PEV existant, en lieu et place de l'ancien four, ce qui permet de disposer, en inactif, d'une totale représentativité du procédé qui sera mis en œuvre à La Hague (fig. 60).



Fig.59. Le Prototype Évolutif de Vitrification (PEV) de Marcoule, équipé d'un four à creuset froid.

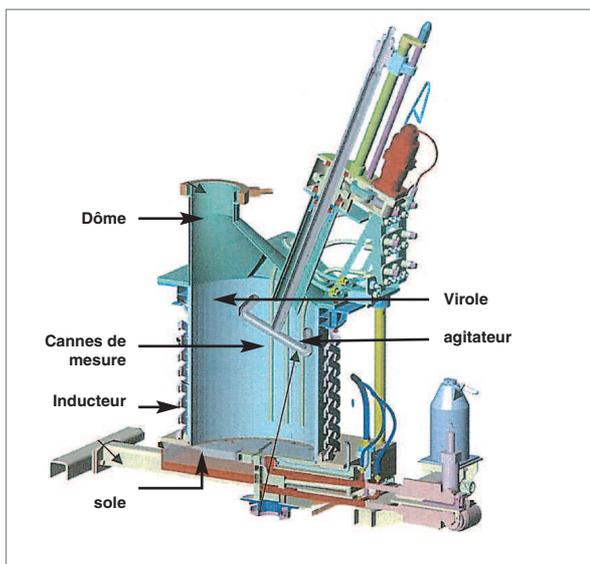


Fig.60. Vue en coupe du creuset froid développé pour les applications à l'usine AREVA de La Hague.

Les développements effectués sur le creuset froid du PEV sur les dix dernières années ont pris en compte les contraintes industrielles.

La virole a été optimisée :

- la partie haute de la virole est constituée d'une boîte à eau surmontée d'une bride sur laquelle est raccordé le dôme, la liaison étant désormais étanche ;
- une réduction de 30% des pertes électriques sur la structure du creuset a été obtenue par l'augmentation de sa hauteur et l'optimisation de la dimension et de la forme des espaces entre les secteurs métalliques de la virole, améliorant ainsi le couplage inducteur verre.

Le dôme est équipé de :

- d'un agitateur, refroidi pour homogénéiser thermiquement et chimiquement le bain de verre. Ses caractéristiques (profil des pales, vitesse de rotation) ont été optimisées par des études hydrauliques sur une maquette à bain d'huile. Il est rétractable pour permettre sa remontée en cas de perte d'alimentation électrique ;
- de trois cannes d'instrumentation :
 - une mesure du niveau du bain de verre fondu effectuée par une canne de bullage à l'air refroidie ;
 - deux mesures de température, dont une directe, partiellement refroidie munie à son extrémité d'un embout métallique

La sole constitue la partie basse du four sur laquelle repose la virole ; elle comporte notamment :

- le dispositif de coulée. Celui-ci est constitué d'un jeu de deux vanes à tiroir en inox qui coulisent dans un corps maintenu dans la sole et obturant un orifice. L'ensemble est totalement refroidi à l'eau. L'ouverture de la première vanne permet au verre solidifié de se réchauffer progressivement, puis, grâce au flux thermique apporté par l'agitation mécanique du bain, de fondre et de couler. Une fois le déclenchement effectué, la vanne régule le débit de coulée. La deuxième vanne est un élément de sécurité en cas de défaillance de la première ;
- les injecteurs d'air, refroidis. Ils permettent à la fois un meilleur brassage du bain de verre, limitent les risques de sédimentation et ont un effet déterminant sur la capacité d'élaboration de verre dans le four.

L'alimentation électrique Haute Fréquence est constituée :

- d'un générateur, de type CATI (Convertisseur à Transistors Intégrés). Il délivre 400 kW pour une fréquence de travail à 300 kHz. Cette solution permet de délivrer un courant à l'inducteur sous une tension inférieure à 2000 V, ce qui permet de limiter les risques d'échauffement dans la traversée de paroi de la cellule de vitrification et autorise l'utilisation de matériaux isolant qui résistent à l'irradiation ;
- la ligne d'amenée du courant dont la *self inductance* a été minimisée, ce qui permet de réduire la chute de tension à ses bornes. Les contraintes d'implantation en actif ont conduit à la rendre télé-démontable pour autoriser le retrait du creuset en position de maintenance ;
- l'inducteur refroidi est constitué de brins croisés de section rectangulaire répartis sur deux épaisseurs ; chaque brin possède la même longueur. Cette conception permet d'améliorer l'homogénéité du chauffage en forçant la circulation du courant dans l'ensemble de l'inducteur. Il est dimensionné pour assurer le redémarrage d'un four rempli de verre solidifié (400 kg) à la suite d'un arrêt incidentel.

Modéliser le creuset froid

Des modèles en deux dimensions axisymétriques ont été développés pour modéliser l'électromagnétisme des creusets froids et décrire le comportement thermique du verre chauffé par induction. Ces modèles ont permis de faire évoluer les géométries des creusets : hauteur, diamètre, nombre de secteurs, largeurs et géométrie des secteurs en fonction des applications.

Des modèles 3D couplant les phénomènes électromagnétiques et thermohydrauliques sont en cours de développement. Ces calculs de la distribution énergétique et des mouvements dans le bain de verre fondu doivent permettre une amélioration du procédé et une réduction du nombre d'essais sur pilotes.

Ces modèles nécessitent une bonne connaissance des propriétés physiques du matériau à chauffer, en particulier ses conductivités électrique et thermique. Pour une meilleure maîtrise de ces paramètres, des études spécifiques ont été conduites afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de conductivité électrique et thermique dans les verres nucléaires.

Les études sur la résistivité des verres ont été développées au CEA Marcoule et ont été l'objet de collaborations avec l'université de Montpellier II et le Centre d'Étude de Recherche sur les Matériaux Haute Température d'Orléans.

Il a été ainsi montré que la conductivité électrique d'une fonte d'oxyde varie de façon conséquente avec un faible ajout volumique de particules de type platinoïdes (Pd, Rh, Ru). Une étude bibliographique et expérimentale a révélé que seul le ruthénium présent sous forme de particules de RuO₂ dans le verre est à l'origine de l'augmentation significative de la conductivité électrique du matériau (voir *supra* « Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires », p. 33-49).

Une telle augmentation de la conductivité électrique modifie sensiblement le fonctionnement des fours chauffés par effet Joule (fours à induction directe ou fours céramiques à électrodes).

Développement de l'induction directe en creuset froid en Russie

À Moscou, le VNIIM développe des creusets froids de forme rectangulaire (longueur 0,6 m, largeur 0,2 m, hauteur 0,4 m) formés par une double rangée de tubes en inox. Les générateurs haute fréquence fournissent une puissance de l'ordre de 160 kW à une fréquence de 1,7 MHz. Cette technologie devrait être transposée dans l'usine de traitement de Ozersk.

À Zagorsk, le SIA RADON dispose d'une unité de vitrification en creuset froid pour vitrifier des déchets radioactifs de faible et moyenne activité.

L'institut KHLOPIN de Saint-Petersbourg développe aussi des creusets froids cylindriques et collabore avec l'INEEL (USA - Idaho) pour évaluer les possibilités et les performances de cette technologie.

Des applications hors nucléaire pour le creuset froid

Les creusets froids sont potentiellement intéressants pour de nombreuses applications non nucléaires, en raison de leur fiabilité et de leur souplesse d'utilisation. Absence de pollution par le réfractaire, possibilité de fusion sans limitation de température, facilité et rapidité d'arrêt et de redémarrage pour changer de composition de verre, possibilité de faire des tonnage faibles sont des avantages appréciables. Parmi les exemples d'utilisation, on peut citer la production de verres

colorés, où le creuset froid permet de changer de couleur sans craindre de contamination au passage d'une couleur à l'autre.

Dans le cadre des actions de diffusion technologique du CEA, deux fours de diamètres respectifs 60 cm et 1,20 m ont été construits sous licence en 1995 et 1998 par la société EFD et mis en exploitation par la société FERRO, à Saint-Dizier. Le four de diamètre 1,20 m assure une production de 40 t/mois d'émaux pour la fabrication de tôle émaillée.

Les applications du creuset froid sont vraisemblablement appelées à s'étendre.

Roger BoËn,

*Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets*