



**HAL**  
open science

## Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf ( $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ ) destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité

I. Bardez, P. Loiseau, Daniel Caurant, N. Baffier, Catherine Fillet

### ► To cite this version:

I. Bardez, P. Loiseau, Daniel Caurant, N. Baffier, Catherine Fillet. Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf ( $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ ) destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité. Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf ( $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ ) destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité, 2002, Tours, France. hal-00177934

**HAL Id: hal-00177934**

**<https://hal.science/hal-00177934>**

Submitted on 9 Oct 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf ( $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ ) destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité

Isabelle Bardez<sup>1</sup> — Pascal Loiseau<sup>1</sup> — Daniel Caurant<sup>1</sup> — Noël Baffier<sup>1</sup> — Catherine Fillet<sup>2</sup>

<sup>1</sup>) *Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, ENSCP*

*11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05*

*Tel. 33 (0) 1 44 27 67 24 / Fax. : 33 (0) 1 46 34 74 89 / E-mail : [bardez@ext.jussieu.fr](mailto:bardez@ext.jussieu.fr)*

*Tel. 33 (0) 1 44 27 67 24 / Fax. : 33 (0) 1 46 34 74 89 / E-mail : [ploiseau@ext.jussieu.fr](mailto:ploiseau@ext.jussieu.fr)*

*Tel. 33 (0) 1 44 27 67 07 / Fax. : 33 (0) 1 46 34 74 89 / E-mail : [caurant@ext.jussieu.fr](mailto:caurant@ext.jussieu.fr)*

*Tel. 33 (0) 1 44 27 67 60 / Fax. : 33 (0) 1 46 34 74 89 / E-mail : [baffier@ext.jussieu.fr](mailto:baffier@ext.jussieu.fr)*

<sup>2</sup>) *DIEC / SCDV / LEBM – CEA Valrho Marcoule*

*BP 17171 – 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex*

*Tel. 33 (0) 4 66 79 66 14 / Fax. : 33 (0) 4 66 79 66 03 / E-mail : [catherine.fillet@cea.fr](mailto:catherine.fillet@cea.fr)*

---

**RÉSUMÉ.** Les actinides mineurs (Np, Am, Cm) sont majoritairement responsables de la radiotoxicité à long terme des déchets nucléaires de haute activité. De nouvelles matrices vitrocéramiques à base de zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  ont fait l'objet de plusieurs études dans le cadre d'un confinement spécifique de ces actinides. De récentes recherches ont également été réalisées sur des céramiques et des vitrocéramiques à base de zirconolite  $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ , afin d'étudier l'influence du remplacement du zirconium par le hafnium au sein de la phase zirconolite sur la cristallisation du verre. Il s'est avéré possible de synthétiser à la fois les céramiques et les vitrocéramiques voulues, ainsi que des vitrocéramiques mixtes (Zr - Hf). La substitution du zirconium par le hafnium n'a apparemment que peu d'influence sur l'environnement du néodyme (simulant des actinides mineurs) dans la structure zirconolite. Toutefois, répartis au sein d'une matrice vitreuse, les éléments constitutifs de la zirconolite-Hf ont beaucoup plus de difficultés à former la phase cristalline que dans le cas des éléments de la zirconolite-Zr, probablement à cause d'une plus grande solubilité du hafnium dans le verre parent.

**MOTS-CLÉS :** Déchets nucléaires – Actinides – Matrice de confinement – Zirconolite – Céramique – Vitrocéramique – Nucléation - Croissance

---

## 1. Introduction

Aujourd'hui, des recherches sont activement menées en France concernant le confinement spécifique des actinides mineurs (Np, Am, Cm). Le but est de trouver une matrice solide capable de confiner ces déchets radioactifs de haute activité, majoritairement responsables de la radiotoxicité à long terme (au-delà de 500 ans). Les principaux critères de sélection d'une telle matrice sont une bonne capacité d'accueil vis à vis des éléments qu'elle est sensée confiner, une excellente durabilité chimique, et une bonne tenue à l'auto-irradiation. Dans ce cadre, de nouvelles vitrocéramiques à base de zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  ont déjà fait l'objet de plusieurs études (Loiseau, 2001), en particulier en raison des propriétés exceptionnelles de comportement à long terme de cette phase cristalline (Gieré *et al.*, 2001).

Dans le cadre d'une nouvelle étude, l'objectif recherché est de tenter de synthétiser des céramiques et des vitrocéramiques, cette fois-ci non pas à base de zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , mais à partir de zirconolite  $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$  et d'étudier l'incorporation du néodyme (utilisé ici comme simulant des actinides mineurs trivalents) dans cette phase. Seront donc présentés les résultats marquants obtenus sur les céramiques et sur les vitrocéramiques renfermant du hafnium, après avoir explicité les raisons qui nous ont amenés à remplacer le zirconium par le hafnium au sein de la phase zirconolite.

## 2. Intérêts de la substitution du zirconium par le hafnium dans la zirconolite

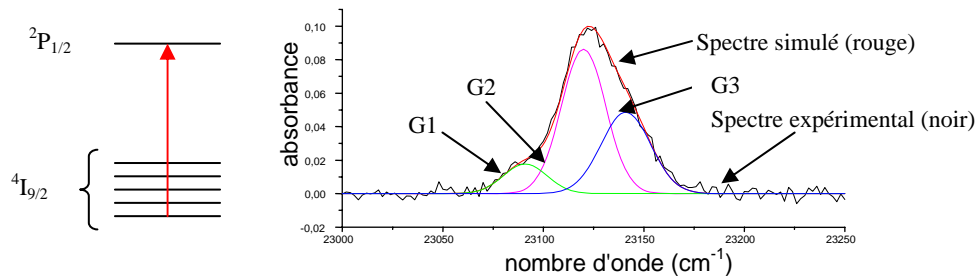
D'après la littérature, la phase zirconolite-Hf a déjà été synthétisée, de même que les diverses solutions solides  $\text{Ca}(\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (Swenson *et al.*, 1996). Aussi, le fait que le zirconium et le hafnium appartiennent à la même colonne de la classification périodique et possèdent des rayons ioniques très proches (contraction des orbitales 4f du Hf) leur procure des propriétés chimiques très semblables. De plus, une étude thermodynamique, menée pour  $x = 0$  ou  $x = 1$  dans  $\text{Ca}(\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$ , a montré, pour une température de  $700^\circ\text{C}$  (assez proche de la température de nucléation que nous avons utilisée dans notre étude des vitrocéramiques), que la zirconolite-Hf est légèrement plus stable que la zirconolite-Zr. Par conséquent, nous espérons obtenir une vitrocéramique-Hf plus cristallisée avec une vitesse de nucléation plus importante que la vitrocéramique-Zr. Il faut également souligner le fait que le hafnium, qui a une section efficace d'absorption des neutrons thermiques importante, peut permettre d'éviter les problèmes de criticité lors du confinement d'actinides fissiles.

## 3. Etude des céramiques $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{HfTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$

La phase  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , dont la structure est bien connue (Rossell, 1992), est capable d'incorporer les actinides mineurs (An) ou les lanthanides (Ln) trivalents tels que le néodyme. Ceux-ci viennent alors se loger dans les sites du calcium, ou, plus difficilement, dans les sites du zirconium (car ces sites sont plus petits), moyennant un processus de compensation de charges pouvant être assuré par l'aluminium, qui occupe alors les sites du titane, donnant alors une formule du type :  $\text{Ca}_{1-x}(\text{An},\text{Ln})_x\text{ZrTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ .

Pour cette étude, trois céramiques ont été préparées ( $x = 0$ ,  $x = 0,01$  et  $x = 0,2$ ) par voie solide à  $1460^\circ\text{C}$  à partir des poudres  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Les composés obtenus sont quasiment monophasés. En effet, les diffractogrammes de rayons X révèlent la présence de zirconolite-Hf comme phase majoritaire, et l'on peut discerner, de façon très minoritaire, la présence de perovskite  $\text{CaTiO}_3$ . Ce résultat est également présent dans la littérature (Putnam *et al.*, 1999) et le même phénomène est obtenu pour la céramique zirconolite-Zr.

L'étude de l'incorporation du néodyme dans la zirconolite-Hf a été réalisée dans le cas de la céramique la plus dopée en néodyme ( $x = 0,2$ )  $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{HfTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$  à la fois par RPE basse température (12 K) et par absorption optique basse température ( $T < 20$  K). La simulation des spectres expérimentaux a nécessité pour chacun d'eux l'intervention de plusieurs contributions (trois en absorption optique (**Figure 1**) et deux en RPE), qui correspondent à différents environnements possibles au niveau des seconds voisins autour du néodyme dans les sites du calcium de la zirconolite. Il a été vérifié dans le cas de la zirconolite-Zr (Loiseau, 2001) que ces différentes contributions ne peuvent correspondre (en énergie) ni à la contribution du néodyme dans la perovskite, ni à l'incorporation du néodyme dans le site du zirconium de la zirconolite. Il est important de souligner que, d'après l'ensemble des résultats obtenus sur les céramiques zirconolite-Hf (non exhaustifs ici), l'environnement du néodyme est semblable dans la zirconolite-Hf et dans la zirconolite-Zr (spectres très voisins, simulations faisant intervenir le même nombre de contributions).



**Figure 1.** Spectre d'absorption optique à  $T < 20$  K du néodyme dans la céramique  $Ca_{0,8}Nd_{0,2}HfTi_{1,8}Al_{0,2}O_7$  (transition  $^4I_{9/2}$  vers  $^2P_{1/2}$ ). Les trois contributions G1, G2, G3 nécessaires à la simulation sont indiquées.

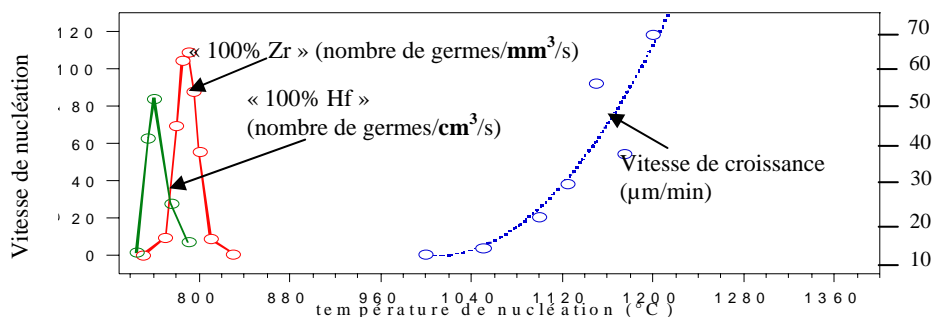
#### 4. Étude des verres et des vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf

Plusieurs compositions de verres appartenant au système  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - TiO_2 - (HfO_2, ZrO_2)$  avec 6 % massiques de  $Nd_2O_3$  ont été synthétisées dans le cadre de cette étude. Parmi elles :

- Un verre « 100 % Hf », obtenu en remplaçant la totalité du zirconium (contenu dans la composition de base étudiée par Loiseau) par le hafnium (même pourcentage molaire). Par analogie, la vitrocéramique devrait conduire à la formation de cristaux de  $CaHfTi_2O_7$  au sein du verre.

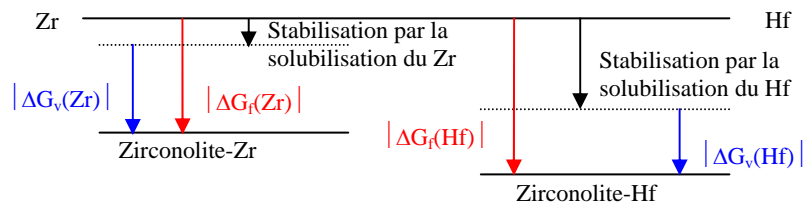
- Un verre « 50 % Zr, 50 % Hf », contenant un pourcentage équimolaire de zirconium et de hafnium. Cette composition a été envisagée afin de déterminer dans quelle mesure Zr et Hf rentrent dans les cristaux de zirconolite.

Les vitrocéramiques sont obtenues par un traitement thermique de nucléation de 2 h à  $810^\circ C$  ( $T_g = 765^\circ C$ ) et de croissance de 2 h à  $1050^\circ C$  ou à  $1200^\circ C$ . Bien que les échantillons traités présentent, de la même façon que les vitrocéramiques contenant du zirconium, une couche cristallisée de surface opaque (composée de deux phases silicatées, la titanite ( $CaTiSiO_5$ ) et l'anorthite ( $CaAl_2Si_2O_8$ )), seul un nombre très restreint de grains s'est formé dans le cœur des échantillons à la différence de la vitrocéramique à base de zirconolite-Zr, témoignant par conséquent d'une **faible vitesse de nucléation dans la masse du verre**. Toutefois, la nature des cristaux qui se forment dans le cœur du verre reste la même, à savoir des cristaux de zirconolite (à base de hafnium), de même structure que ceux obtenus dans le cas de vitrocéramiques contenant du zirconium. Ces cristaux incorporent une fraction non négligeable de néodyme, et d'aluminium en tant que compensateur de charge. Par exemple, pour une vitrocéramique « 100 % Hf » crue à  $1200^\circ C$ , le taux de phase cristalline dans le cœur de l'échantillon est de 8 % en volume (contre 10 % pour une vitrocéramique « 100 % Zr »), et le taux d'incorporation du néodyme dans la phase cristalline est de 21 % (contre 24 % pour une vitrocéramique « 100 % Zr »). Les différences de pourcentage observées entre les deux types de vitrocéramiques ne sont pas très marquées, car à  $1200^\circ C$ , la vitesse de croissance est très importante (**Figure 2**) et compense rapidement une faible vitesse de nucléation. Par contre, dans le cas d'une température de croissance de  $1050^\circ C$ , le cœur des échantillons est **nettement moins cristallisé** que dans le cas des vitrocéramiques à base de  $CaZrTi_2O_7$ .



**Figure 2.** Allure des courbes de nucléation pour la vitrocéramique « 100 % Hf » et pour la vitrocéramique « 100 % Zr » (la courbe de croissance des cristaux de zirconolite dans la vitrocéramique « 100 % Zr » est également présentée)

Une courbe de nucléation a été établie pour la composition « 100 % Hf » de manière à quantifier la différence de tendance à la dévitrification entre les deux verres « 100 % Zr » et « 100 % Hf ». La **Figure 2** montre que la vitesse de nucléation de  $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$  est bien plus lente (d'environ trois ordres de grandeur) que celle de  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  dans la même matrice. Or, d'après les résultats thermodynamiques de la littérature (Putnam *et al.*, 1999) concernant les enthalpies libres de formation à partir des phases pures, on a :  $|\Delta G_f(\text{Hf})| > |\Delta G_f(\text{Zr})|$ . On s'attendait donc à obtenir une vitesse de nucléation plus importante pour  $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$  que pour  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  au sein du verre étudié, ce qui n'est pas le cas. En outre, un phénomène que nous n'avons pas pris en compte jusqu'ici peut être à l'origine d'une inversion de l'ordre relatif des énergies de formation de la zirconolite ( $\Delta G_f$ ) entre le hafnium et le zirconium dans nos verres. En effet, le hafnium apparaît légèrement plus soluble que le zirconium dans la plupart des fontes silicatées d'après Ellison *et al.* (**Figure 3**). Dans ce cas, l'ordre des forces motrices de cristallisation de la zirconolite au sein de nos verres s'inverse :  $|\Delta G_v(\text{Hf})| > |\Delta G_v(\text{Zr})|$ , et la vitesse de nucléation de la zirconolite-Hf est plus faible que celle de la zirconolite-Zr.



**Figure 3.** Schéma des enthalpies libres de formation de la phase zirconolite dans le cas des vitrocéramiques

En ce qui concerne la composition « 50 % Zr, 50 % Hf », les résultats de cristallisation de la phase zirconolite sont équivalents à ceux obtenus pour la composition « 100 % Hf » (obtention d'un nombre de grains toujours très limité par rapport à la vitrocéramique « 100 % Zr »). Des études par micro-sonde effectuées sur les cristaux de zirconolite apparaissant dans le cœur de l'échantillon ont montré que le **rapport zirconium / hafnium est légèrement plus grand dans les cristaux de zirconolite que dans le verre résiduel**, ce qui semble indiquer que le coefficient de partage entre les cristaux de zirconolite et le verre résiduel du zirconium est un peu plus élevé que celui du hafnium. Cela pourrait s'expliquer par une solubilité plus grande du hafnium dans les verres.

## 5. Conclusion

Cette étude a montré qu'il était possible de synthétiser à la fois des céramiques et des vitrocéramiques à base de zirconolite  $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ , ainsi que des vitrocéramiques mixtes (Zr – Hf). Le changement du zirconium par le hafnium n'a que peu d'influence sur l'environnement du néodyme dans la structure zirconolite. Toutefois, répartis au sein d'une matrice vitreuse, les éléments constitutifs de la zirconolite-Hf ont beaucoup plus de difficultés à former la phase cristalline que dans le cas des éléments de la zirconolite-Zr, probablement à cause d'une plus grande solubilité du hafnium dans le verre parent. De nouvelles compositions, dont une « 100 % Zr, 50 % Hf » (justifiée par le fait que le verre « 100 % Zr » présente déjà un comportement intéressant en dévitrification) donnent des résultats tout à fait prometteurs, avec une augmentation très nette du taux de cristallinité au cœur de ces échantillons.

## 6. Bibliographie

Ellison A.J., Hess P.C., *Contrib Mineral Petrol*, vol. 94, 1986, p. 343-351

Gieré R., Malmström J., Reusser E., Lumpkin G.R., Düggelin M., Mathys D., Guggenheim R., Günther D., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 663, 2001, p. 267-275

Loiseau P., Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) destinées au confinement de radionucléides à vie longue, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2001

Putnam R.L., Navrotsky A., Woodfield B.F., Shapiro J.L., Stevens R., Boerio-Goates J., *Mat. Res. Soc. Symp.*, vol. 556, 1999, p. 11-17