



HAL
open science

Nouvelles matrices vitrocéramiques silicatées renfermant de la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement des déchets nucléaires à vie longue

Pascal Loiseau, Daniel Caurant, Noël Baffier, Catherine Fillet

► To cite this version:

Pascal Loiseau, Daniel Caurant, Noël Baffier, Catherine Fillet. Nouvelles matrices vitrocéramiques silicatées renfermant de la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement des déchets nucléaires à vie longue. Verre, 2001, 7 (1), pp.8. hal-00177969

HAL Id: hal-00177969

<https://hal.science/hal-00177969>

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.

Nouvelles matrices vitrocéramiques silicatées renfermant de la zirconolite (CaZrTi₂O₇) destinées au confinement des déchets nucléaires à vie longue.

Pascal Loiseau¹, Daniel Caurant¹, Noël Baffier¹ et Catherine Fillet²

1 Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (UMR 7574), ENSCP, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

2 Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Centre d'Etudes de la Vallée du Rhône, DCC/DRRV/SCD/LEBM, BP 171, 30207 Bagnols sur Cèze, France

Résumé

Les recherches actuelles menées dans le domaine du confinement des déchets nucléaires de haute activité tant civils (séparation poussée des radionucléides à vie longue issus des déchets de l'aval du cycle électronucléaire) que militaires (problèmes posés par les excédents de plutonium militaire) tendent au développement de nouvelles matrices destinées au confinement spécifique de radionucléides particuliers. C'est ainsi que des matrices particulièrement adaptées au confinement de radionucléides à vie longue tels que les actinides mineurs (neptunium, amerlicium et curium) et le plutonium sont recherchées. Dans cette optique, le développement de vitrocéramiques constituées à la fois d'une phase vitreuse et d'une phase cristalline dispersée au sein de cette dernière est particulièrement intéressant dans le cas où ces deux phases présentent de très bonnes propriétés de comportement à long terme (tenue à la lixiviation et à l'auto-irradiation). On cherchera en particulier à réaliser un confinement préférentiel des radionucléides dans la phase cristalline afin de bénéficier d'une double barrière de confinement. Dans le cadre de cet article nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation de vitrocéramiques silicatées destinées au confinement des actinides, obtenues par dévitrification contrôlée d'un verre d'aluminosilicate de calcium contenant des proportions notables de TiO₂ et de ZrO₂ afin de conduire à la cristallisation de zirconolite (CaZrTi₂O₇) au sein du verre. Cette phase cristalline est particulièrement adaptée à notre problématique en raison

de ses propriétés exceptionnelles (capacité de confinement des actinides naturels et artificiels et des lanthanides). Les conditions de formation de cette phase au sein du verre (température de croissance cristalline) et sa capacité à incorporer des radionucléides (simulés dans notre cas par du néodyme inactif) ont été étudiées. En outre la formation de phases cristallines silicatées (titanite et anorthite) par nucléation hétérogène à partir de la surface du verre a été observée. Nous présentons ici les principaux résultats concernant la microstructure, la structure et la composition des vitrocéramiques obtenues.

Abstract

New zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) based glass-ceramics for the conditioning of long-lived nuclear waste

Research are currently performed in different countries concerning new specific matrices designed for the immobilization of long-lived radionuclides (such as plutonium and minor actinides: neptunium, americium and curium) originating either from an enhanced reprocessing of nuclear spent fuel or from excess weapons plutonium waste. For this purpose, glass-ceramic waste forms are good candidates if they consist of a highly durable crystalline phase homogeneously dispersed in a glassy matrix exhibiting also a very good chemical durability and an excellent self irradiation behavior. In this case, glass-ceramics incorporating preferentially radionuclides in the crystalline phase are particularly interesting (double containment principle). The results presented in this paper concern the preparation and the characterization of zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) based glass-ceramics for minor actinides immobilization. Zirconolite is a crystalline phase well known for its good capacity to incorporate a wide range of lanthanides and natural or artificial actinides. These waste forms are prepared by controlled devitrification of a calcium aluminosilicate glass containing large amounts of TiO_2 and ZrO_2 . The thermal treatment schedule (and particularly the crystal growth temperature) was optimized in order to crystallize zirconolite in the bulk of the parent glass only. The capacity of these crystals to

incorporate radionuclides (using inactive neodymium as minor actinides surrogate) was also investigated. Heterogeneous nucleation and crystallization of silicate phases (titanite and anorthite) was observed near sample surface. Structural and microstructural results concerning the crystals formed in the bulk and near glass surface are reported.

1. Introduction

a. Position du problème et recherche de matrices spécifiques de confinement

L'électricité d'origine nucléaire représente actuellement près de 80 % de la production électrique française. De même que les centrales thermiques fonctionnant à l'aide de combustibles fossiles génèrent des déchets (CO₂, SO₂...), les barreaux de combustible d'oxyde d'uranium mis en jeu dans les centrales nucléaires produisent des déchets radioactifs variés de haute activité (produits de fission et actinides mineurs en particulier) (voir **Tableau 1**). La stratégie actuellement adoptée en France consiste à retraiter les barreaux de combustible usagé afin d'en extraire l'uranium et le plutonium énergétiquement valorisables. Les autres éléments sont dans ce cas considérés comme des déchets ultimes qu'il faut confiner dans une matrice solide présentant d'excellentes propriétés (tenue à la lixiviation et à l'auto-irradiation) afin de retarder et de limiter le plus possible leur passage et leur dispersion dans la biosphère. La solution adoptée aujourd'hui consiste à confiner l'ensemble de ces radionucléides (produits de fission et actinides mineurs) par dissolution dans un verre à base de SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O (verre R7T7 de La Hague par exemple) [2]. Un des axes de recherche actuel – en particulier en France suite à loi sur la gestion des déchets radioactifs du 30 décembre 1991 [3] – est de tenter d'isoler les radionucléides à vie longue (période ≥ 30 ans) des autres éléments à durée de vie plus courte présents dans le combustible usagé par séparation poussée à partir des solutions de déchets. Il est ensuite envisagé de confiner ces radionucléides dans des matrices spécifiques. En effet, les actinides mineurs bien que présents en faible quantité (ils constituent seulement environ 0,07 % de

la masse du combustible usagé [1]) représentent la contribution la plus importante à la radiotoxicité de l'ensemble des déchets au delà de 500 ans [1]. Le développement de matrices de confinement spécifiques (c'est à dire destinées à confiner des radionucléides particuliers) est un axe de recherche important. Dans ce cadre, des matrices vitrocéramiques constituées de cristaux répartis de façon homogène au sein d'une matrice vitreuse et présentant des performances accrues (durabilité chimique et capacité d'accueil) par rapport aux verres aluminoborosilicatés actuellement utilisés pour confiner la totalité des déchets sont particulièrement intéressantes. De plus dans le cas d'une séparation poussée des déchets, l'absence de produits de fission volatils parmi les radionucléides à confiner, permet d'envisager des matrices susceptibles d'être élaborées à haute température. Signalons qu'une problématique tout à fait similaire se pose aujourd'hui en ce qui concerne les excédents de plutonium militaire aux Etats-Unis et en Russie, où des matrices spécifiques pour le confinement du Pu font l'objet de recherches actives.

b. Types de matrices de confinement envisageables

En vue de confiner des actinides mineurs (ou leurs simulants lanthanides), différents types de matrices ont été envisagées parmi lesquelles on peut citer [4,5] :

- des matrices céramiques telles que des zirconotitanates (zirconolite), des zirconates (zircon, zircone stabilisée) et des phosphates (apatite, monazite). Dans le cas de la zirconolite, de formule nominale $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, les sites du calcium et du zirconium de la structure sont connus pour leur capacité à accueillir et à confiner durablement des quantités importantes de lanthanides et d'actinides naturels (U, Th) ou artificiels (Pu, Np, Am, Cm) (**Figure 1**). Ainsi, près de 65 % des ions Ca^{2+} peuvent être remplacés par des ions Nd^{3+} suivant le schéma $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{ZrTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$, l'aluminium permettant ici d'assurer la compensation de l'excès de charge positive apporté par le néodyme.

- des matrices vitreuses plus riches en SiO_2 et en Al_2O_3 que les verres nucléaires borosilicatés actuellement développés pour le conditionnement des solutions de produits de fission.

- des matrices vitrocéramiques. Les travaux ayant trait à ce type de matrices sont peu nombreux et concernent essentiellement le confinement de la totalité des radionucléides présents dans les déchets (matrices non spécifiques). On peut cependant citer les travaux réalisés par des canadiens dans les années 80 sur des vitrocéramiques aluminosilicatées dont la phase cristalline majoritaire est la titanite CaTiSiO_5 , incorporant préférentiellement les actinides et les lanthanides [6,7].

Parmi ces différentes matrices, les verres présentent la méthode de préparation la plus simple (fusion + trempe). Cependant les matrices céramiques évoquées plus haut présentent généralement une plus grande capacité d'accueil et une meilleure tenue à la lixiviation. En revanche les méthodes de préparation envisagées sont généralement assez lourdes (broyage, pressage, frittage) et des phases parasites, cristallines ou vitreuses, de faible durabilité chimique peuvent se former au niveau des joints de grains. La recherche de vitrocéramiques permettant de bénéficier à la fois de la technologie verrière (élaboration du verre parent) et des propriétés supérieures des phases cristallines de confinement est donc particulièrement intéressante. De plus, dans le cas idéal où après traitement de dévitrification partielle, les actinides mineurs seraient préférentiellement confinés dans la phase cristalline formée au sein du verre, ces derniers bénéficieraient ainsi d'une double barrière de confinement (**Figure 2**), d'une part par la phase cristalline d'accueil et d'autre part par la phase vitreuse résiduelle servant de matrice d'encapsulation à l'ensemble des cristaux.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à des vitrocéramiques obtenues par traitement thermique (nucléation + croissance) d'un verre du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ afin de former des cristaux de zirconolite distribués de manière homogène au sein d'un verre riche en silice et donc très durable. La composition du verre parent (**Tableau 2**, verre B) que nous avons étudié est très proche de celle mise au point (**Tableau 2**, verre C) conjointement par le CEA de Marcoule et le

Laboratoire des Verres de Montpellier [8]. Afin de simuler les actinides mineurs et en particulier les ions Am^{3+} ($r = 1,09 \text{ \AA}$) et Cm^{3+} ($r = 0,97 \text{ \AA}$), nous avons utilisé l'ion Nd^{3+} ($r = 1,11 \text{ \AA}$) de rayon ionique très voisin [9]. Signalons cependant que la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans le cas des lanthanides peut être légèrement différente de celle des actinides du fait que les orbitales de valence 4f des lanthanides sont moins étendues que les orbitales 5f des actinides (caractère covalent plus marqué dans ce dernier cas).

Les résultats présentés dans cet article concernent :

- l'étude de la dévitrification dans la masse et en surface du verre parent (microscopie électronique, diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle)
- l'étude de l'incorporation des ions Nd^{3+} dans les phases cristallines formées (analyse EDX, RPE, absorption optique).

2. Méthode de préparation des vitrocéramiques

Dans le cadre de cet article, nous présenterons les résultats concernant deux compositions de verre A et B (A : verre non dopé, B : verre dopé avec 6 % en poids de Nd_2O_3) (**Tableau 2**). La quantité de Nd_2O_3 introduite dans le verre B correspond à un taux de déchets tout à fait envisageable pour ce type d'application (cela correspondrait à environ 9 % en poids de Am_2O_3 dans le verre). Le verre A a été préparé afin de mettre en évidence un éventuel effet du néodyme sur les processus de dévitrification du verre.

Si l'on considère seulement les oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et CaO , la composition correspondante du verre est située au voisinage de l'eutectique riche en SiO_2 du diagramme ternaire [10]. Les verres appartenant à ce système ternaire sont connus pour leur fusion relativement aisée (qui peut être encore facilitée par ajout de B_2O_3 comme dans le cas du verre textile), pour leur bonne durabilité chimique (attribuable à l'absence d'alcalins et à la présence d'alumine) et pour leur faible tendance à cristalliser

dans la masse [11,12]. Ces différents points sont particulièrement intéressants dans notre cas et justifient le choix de la composition du verre, en particulier sa faible tendance à la nucléation de cristaux silicatés dans le cœur. On cherche en effet ici à former uniquement de la zirconolite. Dans le verre parent, la silice permet de solubiliser les différents oxydes et reste très majoritairement dans le verre résiduel après vitrocéramisation (comme nous le verrons plus loin, les cristaux de zirconolite n'incorporent pas ou très peu de silicium dans leur structure). Ce type de vitrocéramique est donc très différent des vitrocéramiques traditionnelles (appartenant aux systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ou $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ par exemple) pour lesquelles la silice est le principal oxyde constitutif des phases cristallines formées. Dans notre cas, la formation des cristaux de zirconolite à partir du verre s'apparente d'avantage à une désolubilisation partielle des oxydes TiO_2 et ZrO_2 du réseau vitreux silicique, accompagnés de CaO , Nd_2O_3 et Al_2O_3 (ce dernier oxyde intervenant comme compensateur de charge au sein des cristaux).

Pour chacune des deux compositions, nous avons préparé 50 g de mélange vitrifiable d'oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nd_2O_3) et de carbonates (CaCO_3 , Na_2CO_3). Les méthodes de préparation du verre et de vitrocéramisation sont schématisées dans la **Figure 3**. On distingue les étapes suivantes:

- fusion à 1550°C pendant 10 h (creuset de platine, four électrique à baguettes en MoSi_2). Le verre peut être élaboré à plus basse température (1450°C) mais dans ce cas la fonte est un peu trop visqueuse pour la coulée de faibles quantités de verre.
- trempe de la fonte dans de l'eau désionisée puis broyage de la fritte obtenue afin d'effacer les éventuels effets de fusion ségrégative en homogénéisant le verre avant une deuxième fusion (nous ne disposons pas de dispositif de guinandage)
- deuxième fusion à 1550°C pendant 4 h dans les mêmes conditions que la première fusion
- coulée de cylindres de verre (diamètre 1 cm, hauteur 1 cm) sur plaque métallique
- recuit à 775°C pendant 2 h puis refroidissement lent ($T_g \approx 760^\circ\text{C}$) afin de relaxer les contraintes

- traitement thermique de nucléation à $T_n = 810^\circ\text{C}$ pendant 2 h
- traitement thermique de croissance pendant 2 h à T_c comprise entre 950° et 1350°C (par pas de 50°C)
- recuit à 775°C puis refroidissement lent afin de relaxer les contraintes avant découpe des échantillons.

Lors des traitements thermiques de nucléation et de croissance, l'échantillon est directement porté aux températures correspondantes dans des fours préchauffés aux températures souhaitées (traitements "flash"). Ce type de traitement a pour but de s'affranchir des effets de nucléation et de croissance qui se produisent lors d'une montée relativement lente et de pouvoir ainsi comparer plus facilement l'effet des différentes températures de traitement. La température de nucléation T_n n'a pas été optimisée pour ces essais. Cependant des expériences réalisées ultérieurement indiquent que la température correspondant à la vitesse maximale I_{\max} de nucléation de la zirconolite est proche de 810°C (I_{\max} pour $T_n = 790^\circ\text{C}$).

3. Résultats et discussion

a. Etude du verre parent

Les verres A et B obtenus après fusion et coulée ne présentent aucune trace d'infondus ni de cristallisation en surface ou dans la masse. Cela est confirmé par l'absence de raies de diffraction (**Figure 4a**). Cependant, comme on a pu le vérifier pour d'autres compositions non présentées dans cet article, lorsque la teneur en ZrO_2 devient trop importante ($> 11\%$ en poids), il devient nécessaire de fondre le mélange vitrifiable à plus haute température ($T = 1650^\circ\text{C}$) si l'on veut éviter la présence d'infondus et compenser l'augmentation de la température de liquidus du système.

b . Etude des vitrocéramiques

b1. Etude de la structure et de la microstructure des vitrocéramiques

Après nucléation à $T_n = 810^\circ\text{C}$ pendant 2 h, le verre reste transparent et aucune phase cristalline n'est mise en évidence par diffraction des rayons X (DRX), ni par microscopie électronique à balayage (MEB). En revanche, après traitement thermique de croissance, les échantillons deviennent opaques (**Figure 5**). Après découpe on observe à l'œil nu une différence relativement nette d'aspect entre la surface et le cœur des échantillons pour $T_c \leq 1250^\circ\text{C}$. Cela traduit l'existence de processus de cristallisation différents dans la masse du verre et à partir de sa surface. On observe ainsi une couche cristallisée de surface dont l'épaisseur dépend de T_c mais n'excède jamais $800\ \mu\text{m}$. Par découpe à l'aide d'une scie diamantée il est possible d'isoler cette couche et d'étudier séparément par DRX la surface et le cœur des vitrocéramiques (**Figure 4**). Les échantillons traités pour différentes températures de croissance ont également été étudiés au MEB (**Figure 6**). La présence de 6% en poids de Nd_2O_3 dans le verre n'a pas d'effet important sur la microstructure et la séquence d'apparition des phases cristallines en fonction de T_c . A partir des résultats DRX et MEB concernant le cœur et la surface des échantillons des vitrocéramiques préparées à T_c comprise entre 950°C et 1350°C , il est possible de tirer les conclusions suivantes :

i. Une densité élevée de cristaux de zirconolite répartis de façon relativement homogène s'est formée dans la masse du verre (**Figure 6a et 6c**) pour $1000^\circ \leq T_c \leq 1200^\circ\text{C}$. Dans cette gamme de température la zirconolite est la seule phase cristalline formée au sein des échantillons (**Figure 4d**). En revanche pour $T_c \geq 1250^\circ\text{C}$, de la baddeleyite ($m\text{-ZrO}_2$) cristallise aux dépens de la zirconolite dont la quantité diminue fortement lorsque T_c augmente (**Figures 4e et 6e**). Pour $T_c = 950^\circ\text{C}$, la microstructure des cristaux observés est très voisine de celle des cristaux de zirconolite obtenus pour $T_c = 1000^\circ\text{C}$ (**Figure 6a**), en revanche leur diagramme DRX (**Figure 4b** pour $T_c = 950^\circ\text{C}$) est relativement différent et met en évidence la coexistence de zirconolite et d'une phase cristalline de

structure de type fluorine. Cette phase correspond en fait à un état très désordonné de la zirconolite au niveau de la distribution des cations Ca^{2+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} dans les différents sites cationiques de la structure présentée **Figure 1**. Ce désordre qui est attribuable à une température de traitement thermique relativement basse, disparaît progressivement lorsque T_c augmente [13,14]. En outre, la microstructure des cristaux de zirconolite formés entre 1000° et 1200°C évolue de manière progressive d'une morphologie dendritique avec une quantité importante de verre résiduel entre les branches des cristaux (**Figure 6a**) à des cristaux allongés en forme de plaquettes (**Figure 6c**). Cette évolution microstructurale peut être attribuée à la fois à une décroissance de la viscosité du liquide surfondu au voisinage des cristaux en cours de croissance lorsque T_c augmente et au fait que leur croissance est contrôlée par la diffusion car la cristallisation est non congruente (la composition des cristaux formés étant différente de celle du liquide surfondu) [15]. Dans ce cas, les gradients de concentration sont moins importants au voisinage des cristaux pour les valeurs de T_c élevées et l'instabilité de l'interface liquide-cristal décroît. Par analyse d'images au MEB, le pourcentage volumique de zirconolite a pu être estimé dans le cas où les cristaux se distinguent nettement du verre résiduel c'est à dire pour $T_c = 1200^\circ\text{C}$. Dans ce cas, il apparaît que le pourcentage de phase cristallisée n'excède pas 13 %. Cette valeur est plus faible que celle que l'on peut calculer (18 %) en faisant l'hypothèse que tout le zirconium (qui est l'élément limitant la quantité totale de zirconolite susceptible de cristalliser) présent dans le verre parent conduit à la formation de cristaux de zirconolite. Cette différence est due au fait qu'une fraction du zirconium demeure dans le verre résiduel (voir les résultats d'analyse EDX présentés plus loin). Il est possible d'accroître ce pourcentage de phase cristalline en changeant la composition du verre parent en augmentant par exemple les teneurs initiales en ZrO_2 et en TiO_2 . Toutefois dans ce cas, comme nous l'avons indiqué plus haut, on est vite limité par des problèmes d'infondus et de cristallisation lors de la coulée du verre.

ii. Le diagramme DRX de la couche qui cristallise à partir de la surface des échantillons (**Figure 4c**) révèle la présence de phases silicatées uniquement : titanite (CaTiSiO_5) et anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) essentiellement. Les clichés MEB (**Figures 6b et 6d**) montrent qu'il s'agit de cristaux allongés qui ont germé à partir de la surface et dont la croissance s'est effectuée vers le cœur des échantillons. Le diffractogramme donné dans la **Figure 4c** montre que la proportion de verre résiduel est dans ce cas plus faible que dans le cœur des vitrocéramiques (**Figure 4d**). Ces différences entre cœur et surface sont attribuables au fait que contrairement à la zirconolite, la croissance des cristaux de titanite et d'anorthite consomme une proportion importante de la silice du verre parent (d'où la faible proportion de verre résiduel). En outre, les résultats ATD (voir plus loin) et l'étude de plusieurs clichés MEB semblent indiquer que les cristaux de titanite se forment dans un premier temps à partir du verre parent, puis dans un deuxième temps, de l'anorthite cristallise entre les cristaux précédents à partir du verre résiduel appauvri en CaO , TiO_2 et SiO_2 .

Ces différents résultats montrent donc que si l'on souhaite préparer une vitrocéramique dont le cœur est constitué uniquement de cristaux de zirconolite dispersés au sein d'un verre résiduel, il est nécessaire d'effectuer l'étape de croissance entre 1000° et 1200°C . On dispose donc d'une marge de sécurité de 200°C pour la préparation de la matrice de confinement. Le fait que la zirconolite est la seule phase cristalline formée dans la masse du verre dans cette gamme de température et que la titanite et l'anorthite ne cristallisent qu'à partir de la surface du verre indiquent que :

- La vitesse de nucléation I_z de la zirconolite dans le cœur du verre est bien plus élevée que celle des cristaux de titanite et d'anorthite. Cela peut s'expliquer par la tendance bien connue des oxydes TiO_2 et ZrO_2 à se séparer au sein des matrices vitreuses silicatées et à conduire à une dévitrification dans la masse du verre (rôle d'agents nucléants).
- Lorsque les cristaux de titanite et d'anorthite peuvent se former, c'est à dire par nucléation hétérogène à partir de la surface du verre, leur vitesse de croissance est élevée (**Figures 6b et 6d**) et les cristaux

de zirconolite qui pourraient croître également à partir de la surface ne peuvent se développer. Cette vitesse plus grande de croissance des phases silicatées s'explique simplement par une barrière diffusionnelle moins importante dans ce cas (l'oxyde majoritaire SiO₂ du liquide surfondu participant ici à la formation des cristaux).

b2. Etude de la dévitrification du verre parent par analyse thermique différentielle (ATD).

La dévitrification des verres parents A et B a également été suivie par ATD pour des échantillons broyés ou massifs correspondants à des tranches granulométriques différentes (**Figure 7**). La présence de 6 % Nd₂O₃ en poids dans la composition n'a pas d'effet significatif sur les thermogrammes obtenus. Un déplacement des effets exothermiques principaux (correspondant aux températures T_{p1} et T_{p2} de la **Figure 7**) vers les hautes températures et une diminution progressive de leur intensité sont clairement mis en évidence lorsque la granulométrie augmente. De plus, pour les tranches granulométriques supérieures à 1600 μm, les deux effets ne sont plus séparables sur les diagrammes. Ces différentes observations indiquent que les phénomènes de cristallisation associés à ces effets exothermiques dépendent de la surface spécifique de l'échantillon. Ils correspondent donc à des phénomènes de dévitrification à partir de la surface du verre. En effet, quand la surface spécifique de l'échantillon augmente, le nombre de sites potentiels de nucléation hétérogène N croît et le pic exothermique T_p de cristallisation associé se déplace vers les basses températures suivant l'équation [16,17] :

$$\ln N = (E_c/RT_p) + C.$$

où E_c est l'énergie d'activation de croissance cristalline, R la constante des gaz parfaits et C une constante. On notera en particulier que dans le cas du verre massif, le pic de cristallisation est très large et peu intense. Le pic de redissolution des cristaux qui apparaît vers 1260°C est dans ce cas bien moins intense que celui mis en évidence pour les échantillons finement broyés confirmant ainsi la formation d'une plus faible quantité de phase cristalline pour le verre massif. Afin d'attribuer les deux

effets exothermiques apparaissant aux températures T_{p1} et T_{p2} , des poudres de verre de différentes granulométries ont été traitées durant 10 minutes à ces températures après montée à la vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ puis trempés à température ambiante avant étude DRX. Il apparaît ainsi que :

- le premier pic correspond à la cristallisation de titanite
- le deuxième pic correspond à la cristallisation d'anorthite.

Ces résultats sont en accord avec les observations faites au MEB (**Figure 6**) et par DRX (**Figure 4**) sur des échantillons massifs (formation d'une couche cristalline de titanite et d'anorthite en surface). La présence de zirconolite n'a pas été détectée ce qui prouve que si cette phase s'est formée, elle est très minoritaire. Cela est dû à la faible vitesse de croissance de cette phase qui se forme essentiellement par dévitrification à partir du cœur et ne conduit pas à un effet exothermique notable observable par ATD, tout au moins pour la composition du verre parent étudié dans cet article.

b3. Etude de la composition des différentes phases (cristallines et vitreuses) par EDX

Cette étude n'a été possible que pour les vitrocéramiques préparées à température relativement élevée ($T_c = 1200^{\circ}\text{C}$). En effet, c'est seulement dans ce cas que les cristaux de zirconolite, de titanite et d'anorthite sont suffisamment épais pour pouvoir être sélectivement analysés par EDX sans être trop gênés par la contribution du verre résiduel environnant (**Figure 6**). Les résultats obtenus pour les vitrocéramiques A et B sont présentés dans le **Tableau 3**. La comparaison des **Tableaux 2 et 3** montre clairement que le verre résiduel demeurant entre les cristaux de zirconolite s'est enrichi en silice et en alumine. Ce verre doit donc présenter une très bonne durabilité chimique. En revanche, suite à la formation de zirconolite, cette phase vitreuse s'est appauvrie en TiO_2 , ZrO_2 et Nd_2O_3 . L'appauvrissement limité du verre résiduel en néodyme peut être attribué à la quantité totale relativement faible de phase cristalline ($< 13\%$ en volume) par rapport au verre résiduel et à un coefficient de partage peu élevé du néodyme entre la zirconolite et le verre (enrichissement limité de

la phase cristalline). Des changements de composition sont actuellement en cours afin d'accroître ces deux facteurs. La détection de SiO_2 dans les cristaux de zirconolite est essentiellement due à une contribution du verre résiduel au spectre EDX lors de l'analyse. Après extraction de cette contribution, la composition de la zirconolite a été déterminée : $\text{Ca}_{0,82}\text{Nd}_{0,19}\text{Zr}_{1,05}\text{Ti}_{1,77}\text{Al}_{0,17}\text{O}_7$. On constate que près de 20% des atomes de calcium de la structure ont été substitués par du néodyme qui est dans ce cas doublement confiné dans la matrice vitrocéramique. La compensation de charge est essentiellement assurée par de l'aluminium dans les sites du titane. En ce qui concerne la titanite et l'anorthite formées à la surface du verre, les remarques suivantes peuvent être faites:

- les ions Nd^{3+} sont préférentiellement incorporés dans la titanite où ils substituent les ions Ca^{2+} et sont compensés par des ions Al^{3+} dans le site des ions Ti^{4+} : $\text{Ca}_{0,89}\text{Nd}_{0,11}\text{Ti}_{0,69}\text{Zr}_{0,22}\text{Al}_{0,11}\text{Si}_{0,98}\text{O}_5$. De plus une quantité importante du zirconium est incorporée dans cette phase
- l'anorthite n'incorpore pas les ions Nd^{3+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} de manière significative.

La présence de la couche cristallisée de surface n'apparaît donc pas comme trop gênante pour l'application visée ici car la titanite (qui incorpore le néodyme au niveau de la surface des vitrocéramiques) a déjà été envisagée comme matrice de confinement des actinides (voir plus haut les matrices de confinement développées par les canadiens [6,7]).

4. Etude de l'incorporation des ions Nd^{3+} dans les cristaux de zirconolite par RPE et absorption optique.

L'ion Nd^{3+} ($4f^3$) présente l'avantage d'être paramagnétique et optiquement actif, il peut donc être détecté par RPE et absorption optique. Nous avons utilisé ces deux techniques afin de suivre l'incorporation du néodyme dans les cristaux de zirconolite des vitrocéramiques. Les spectres obtenus pour le verre parent, pour la vitrocéramique préparée à $T_c = 1050^\circ\text{C}$ et pour une zirconolite céramique de composition $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ préparée par réaction à l'état solide à 1460°C sont présentés

dans les **Figures 8 et 9**. L'étude de ces spectres montre très clairement que l'ion néodyme est une très bonne sonde ponctuelle car sa réponse RPE et optique dépend fortement de son environnement. Les spectres RPE et optique de la vitrocéramique mettent clairement en évidence la présence d'ions Nd^{3+} dans la phase cristalline formée dans le cœur du verre (par comparaison avec le spectre de la céramique) et dans le verre résiduel (spectre très voisin de celui du verre parent). A partir des spectres RPE il est possible, par double intégration des signaux, de remonter au pourcentage d'ions Nd^{3+} incorporés dans la zirconolite par rapport à la quantité totale d'ions Nd^{3+} présents dans la vitrocéramique. Une telle détermination n'est pas possible directement à partir des spectres d'absorption optique. La RPE s'avère particulièrement intéressante pour les vitrocéramiques préparées pour les températures les plus basses pour lesquelles la microstructure dendritique des cristaux rend impossible leur analyse par EDX. Ainsi dans le cas de la vitrocéramique préparée à $T_c = 1050^\circ\text{C}$, il apparaît que près de 37 % des ions néodyme sont incorporés dans les cristaux de zirconolite. Cette valeur diminue lorsque T_c augmente. Pour $T_c = 1200^\circ\text{C}$, seulement 25 % des ions Nd^{3+} sont incorporés dans la phase cristalline. Des raisons thermodynamiques, structurales et microstructurales sont vraisemblablement à l'origine de cette évolution [18].

5. Conclusion

La recherche de matrices spécifiques destinées au confinement de radionucléides à vie longue tels que les actinides mineurs issus d'une séparation poussée des déchets nucléaires de haute activité nous a conduit à nous intéresser à des matrices vitrocéramiques silicatées à base de zirconolite. Il apparaît que les processus de dévitrification du verre parent que nous avons étudié sont différents dans le cœur (cristallisation de zirconolite probablement par nucléation homogène) et en surface (cristallisation de titanite et d'anorthite par nucléation hétérogène). Pour une température de croissance T_c comprise entre 1000° et 1200°C , la zirconolite est la seule phase cristalline formée au sein du verre. En dehors

de cette gamme de température il se forme, pour $T_c \leq 950^\circ\text{C}$, une phase désordonnée de type fluorine (correspondant à un état très désordonné de la zirconolite observée à plus haute température), ou une phase de composition différente (ZrO_2) pour $T_c \geq 1250^\circ\text{C}$ aux dépens de la zirconolite. L'étude menée par EDX, RPE et absorption optique du néodyme (utilisé ici en tant que simulant des actinides mineurs) a mis en évidence son incorporation préférentielle dans la zirconolite (cœur du verre) et dans la titanite (surface). Toutefois, dans le but d'augmenter la quantité d'ions Nd^{3+} incorporés dans les cristaux de zirconolite, des études de changement de composition du verre parent sont en cours afin d'accroître la quantité totale de phase cristalline et le coefficient de partage du néodyme entre la zirconolite et le verre résiduel. Il est également envisagé d'étudier l'incorporation d'autres lanthanides (Ce, Eu, Gd, Yb) et d'un actinide naturel (Th) dans ces vitrocéramiques afin de mettre en évidence un éventuel effet de la nature du simulant.

Références bibliographiques

- [1] SCHAPIRA J. P. dans *Les déchets nucléaires*, Editeur R. Turlay. Les éditions de physique. Société Française de Physique, (1997), p. 3-24
- [2] JOUAN A., JACQUET-FRANCILLON N., MONCOUYOUX J. P., La vitrification des déchets radioactifs de haute activité en France. Etat et perspectives, *Verre* 3(1997), 4, p. 4-10
- [3] Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, *Journal officiel de la république française*, 124(1991)
- [4] GLASSER. F. P., The role of ceramics, cement and glass in the immobilization of radioactive wastes, *Br. Ceram. Trans. J.*, 84(1985), 1, p. 1-8
- [5] DONALD I. W., METCALFE B. L, TAYLOR R. N. J., The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses, *J. Mat. Science*, 32(1997), p. 5851-5887
- [6] HAYWARD P. J., The use of glass ceramics for immobilising high level wastes from nuclear fuel recycling, *Glass Technol.*, 29(1988), 4, p. 122-136
- [7] HAYWARD P. J., Glass-ceramics dans *Radioactive waste forms for the future*, éditeurs Lutze W. et Ewing R. C., Elsevier Science Publishers B. V., (1988), p. 427-493
- [8] FILLET C., MARILLET J., DUSSOSSOY J. L., PACAUD F., JACQUET-FRANCILLON N., PHALLIPOU J., Spinel and zirconolite glass-ceramics for long-lived actinide immobilization, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries III*, 87(1997), p. 87
- [9] SHANNON R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32(1976), p. 751
- [10] Phase diagrams for ceramists, *Am. Ceram. Soc.*, Columbus 1(1964), p. 219
- [11] STRNAD Z., *Glass-Ceramics Materials*, Elsevier Science Publishers, (1986), p. 105

- [12] DUAN R-G., LIANG K-M., GU S-R, Effect of changing TiO₂ content on the structure and crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system glasses, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18(1998), 2, p. 1729-1735
- [13] LOISEAU P., CAURANT D., BAFFIER N., MAZEROLLES L., FILLET C., Development of zirconolite-based glass-ceramics for the conditioning of actinides, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. SBNWM XXIV*, (2000) sous presse
- [14] VANCE E. R., BALL C. J., BLACKFORD M. G., CASSIDY D. J., SMITH K. L., Crystallization of zirconolite from an alkoxide precursor, *J. Nuclear. Mater.*, 175(1990), p. 58-66
- [15] SCHERER G. W., dans *Materials Science and Technology Vol. 9. Glasses and amorphous materials. A comprehensive treatment*. Editeurs Cahn R. W., Haasen P., Kramer E. J., Volume editor Zarzycki J., (1991), p 128
- [16] PARK H. C., LEE S. H., RYU B. K., SON M. M., LEE H. S., YASUI I., Nucleation and crystallization kinetics of CaO-Al₂O₃-2SiO₂ in powdered anorthite glass, *J. Mat. Science*, 31(1996), p 4249-4253
- [17] XU X. J., RAY C. S., DAY D. E., Nucleation and crystallization of Na₂O.2CaO.3SiO₂ glass by differential thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1991), 5, p 909-914
- [18] LOISEAU P., CAURANT D., BAFFIER N. FILLET C., Neodymium incorporation in zirconolite-based glass-ceramics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. SBNWM XXIV*, (2000) sous presse

radionucléide	période radioactive (ans) (isotope le plus abondant)	quantité produite (kg) à partir de 21,5 tonnes de combustible
U	$4,4 \cdot 10^9$ (^{238}U)	20153
Pu	$24 \cdot 10^3$ (^{239}Pu)	210
Np	$2 \cdot 10^6$ (^{237}Np)	8,8
Am	432 (^{241}Am)	6,6
Cm	18 (^{244}Cm)	0,56
produits de fission	-	745

Tableau 1

Quantité d'actinides majeurs et mineurs et de produits de fission présents 3 ans après déchargement du combustible irradié dans un réacteur à eau pressurisée (REP) (d'après [1]).

Table 1

Composition of spent nuclear fuel 3 years after unloading from a pressurized water reactor (PWR) (main and minor actinides, fission products) (from [1]).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	Nd ₂ O ₃	Na ₂ O
<u>verre A</u>							
% poids	43,16	12,71	20,88	13,25	9,00	0,00	1,00
% mol.	48,84	8,48	25,33	11,28	4,97	0,00	1,10
<u>verre B</u>							
% poids	40,57	11,95	19,63	12,45	8,46	6,00	0,94
% mol.	48,23	8,37	25,01	11,14	4,90	1,27	1,08
<u>verre C</u>							
% poids	40,75	12,00	19,72	12,51	8,50	6,52	0,00
% mol.	48,70	8,45	25,25	11,25	4,96	1,39	0,00

Tableau 2

Composition des verres parents (A : non dopé et B : dopé au néodyme) utilisés pour la préparation des vitrocéramiques. La composition du verre C étudié par Fillet et al. [8] est également donnée.

Table 2.

Parent glass compositions (A : glass without neodymium, B : glass with neodymium) used for glass-ceramics preparation. Composition of glass C studied by Fillet et al. [8] is also given.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	Nd ₂ O ₃	Na ₂ O
verre A (% poids)							
verre résiduel	49,92	14,73	21,66	8,81	4,02	0,00	0,86
zirconolite	7,16	2,92	16,71	39,85	3,20	0,00	0,15
titanite	31,84	2,22	24,65	28,66	12,63	0,00	0,00
anorthite	50,52	31,48	15,53	0,72	0,25	0,00	1,50
verre B (% poids)							
verre résiduel	46,61	12,94	19,90	8,99	4,80	5,83	0,94
zirconolite	2,12	2,45	13,36	39,29	34,19	8,44	0,16
titanite	27,63	2,61	22,42	26,57	11,80	8,81	0,16
anorthite	50,88	31,18	15,69	0,31	0,28	0,00	1,66

Tableau 3

Compositions déterminées par EDX pour les différentes phases cristallines formées à $T_c = 1200^\circ\text{C}$ dans le cœur (zirconolite) et à la surface (titanite, anorthite) du verre. La composition du verre résiduel dans le cœur du verre est également donnée.

Table 3

Compositions determined by EDX for crystalline phases formed at $T_c = 1200^\circ\text{C}$ in the bulk (zirconolite) and near the surface (titanite, anorthite) of the glass samples. Composition of the residual glass in the bulk is also given.

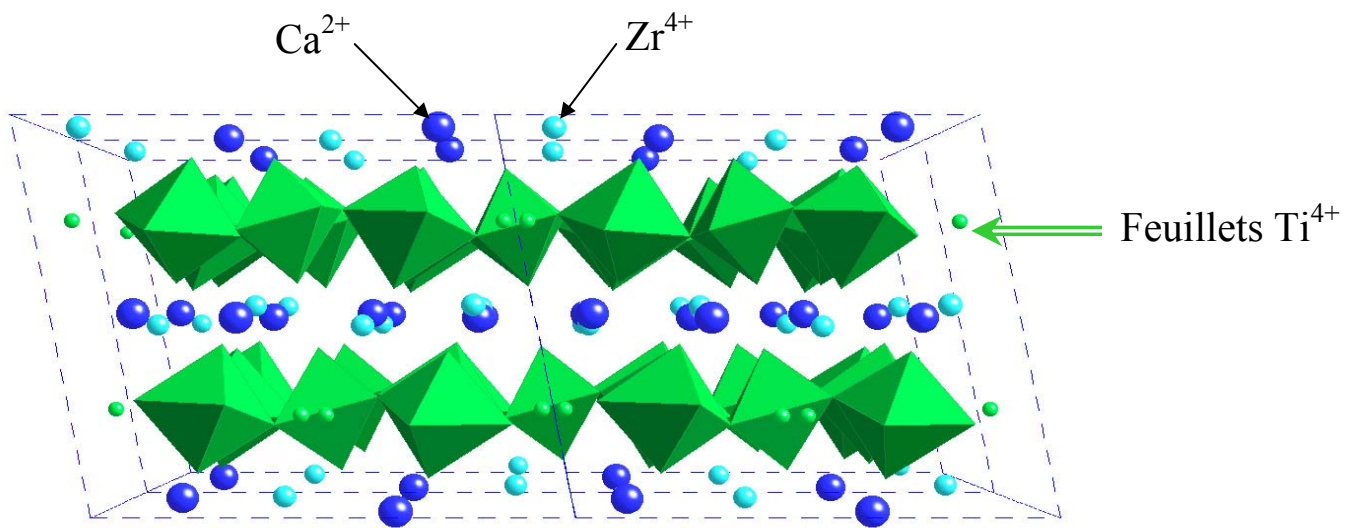


Figure 1

Structure de la zirconolite montrant les couches d'octaèdres TiO₆ et les rangées d'ions Ca²⁺ et Zr⁴⁺

Figure 1

Zirconolite structure showing TiO₆ octahedra layers and (Ca²⁺, Zr⁴⁺) rows

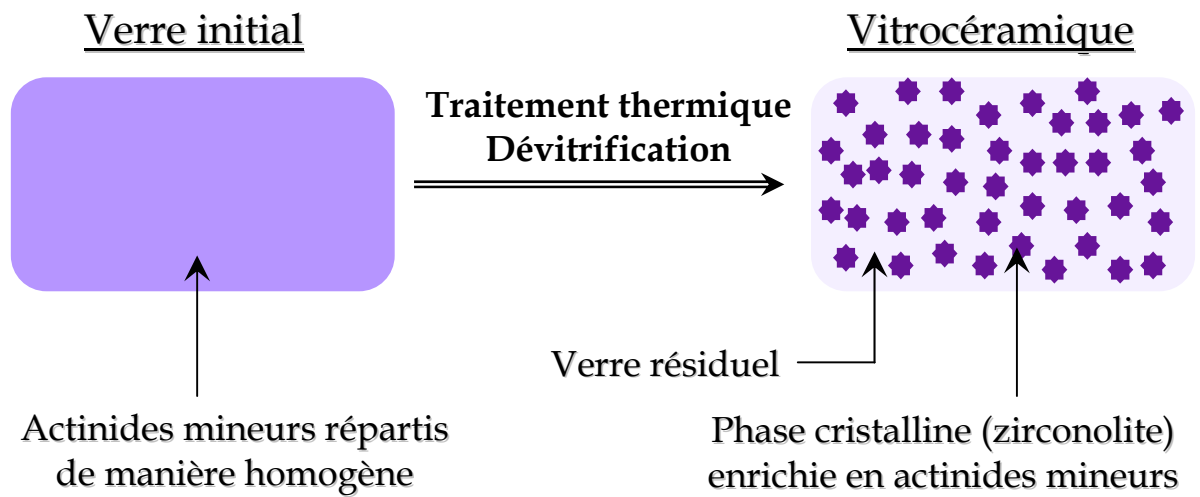


Figure 2

Principe de double confinement des radionucléides dans une vitrocéramique préparée par traitement thermique d'un verre.

Figure 2

Double containment principle of radionuclides in a glass-ceramic prepared by thermal treatment of a glass.

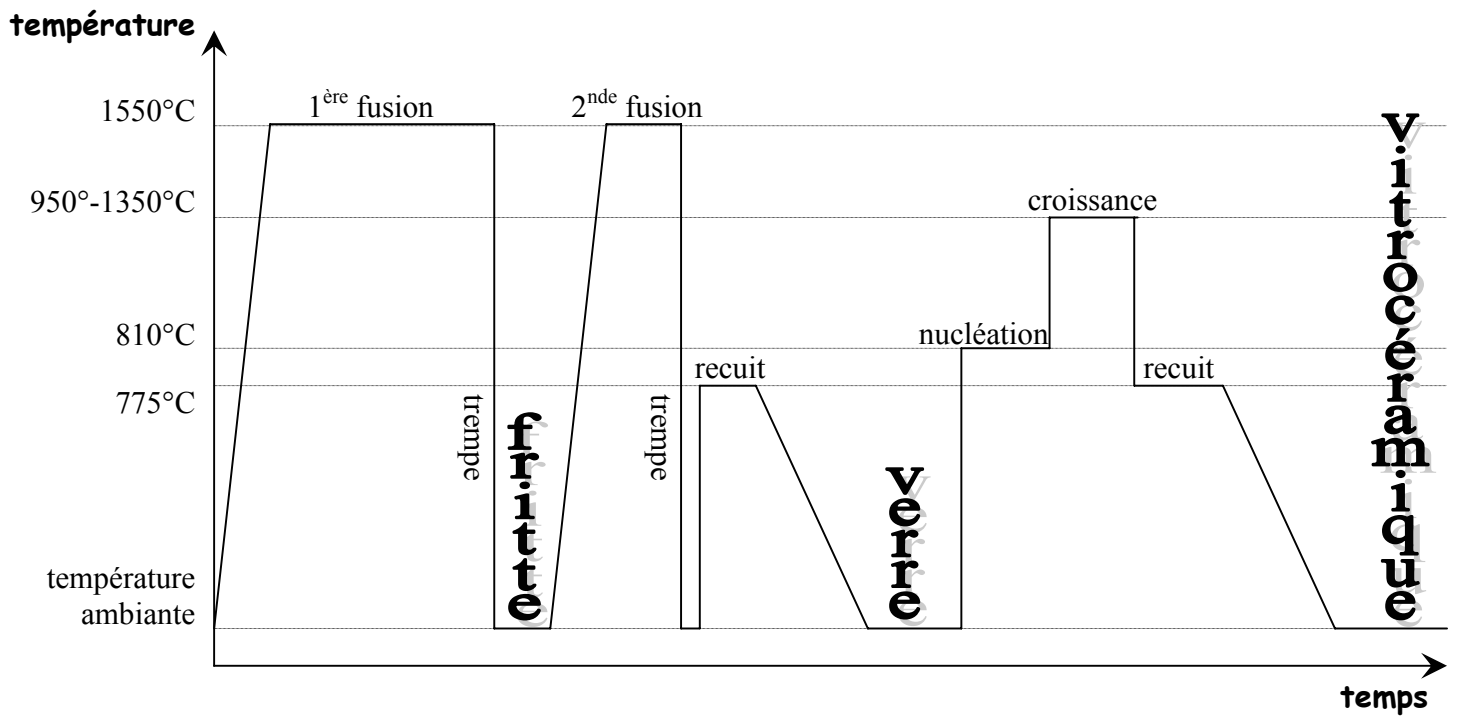


Figure 3

Mode de préparation des verres et des vitrocéramiques.

Figure 3

Preparation method of glasses and glass-ceramics.

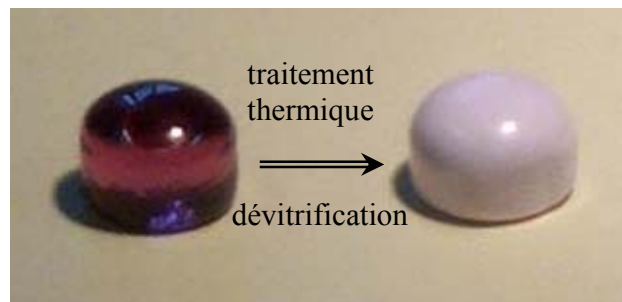


Figure 5

Aspect du verre B et de la vitrocéramique correspondante préparée après nucléation (2 h à 810°C) et croissance (2 h à 1200°C).

Figure 5

Parent glass B and the corresponding glass-ceramic prepared after nucleation (2 h at 810°C) and growth (2 h at 1200°C).

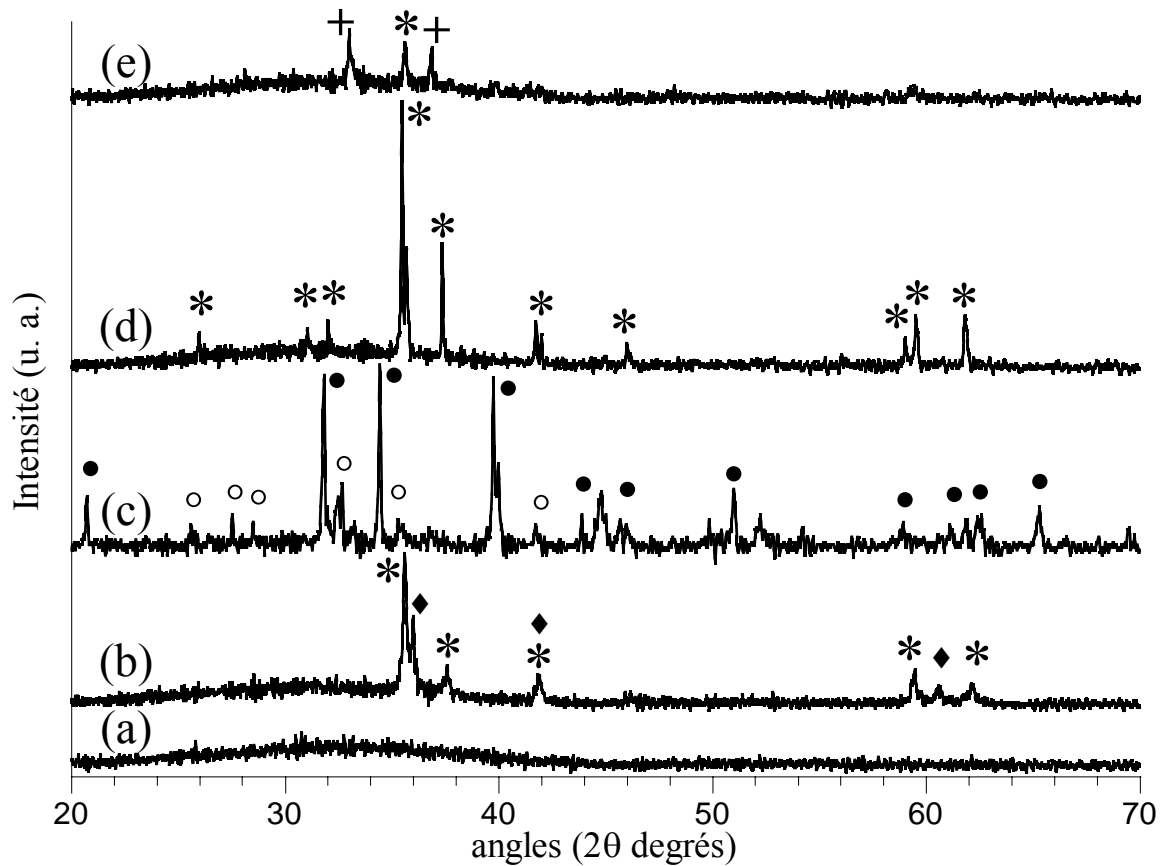


Figure 4

Diagrammes DRX du verre A avant traitement thermique (a) et après traitement thermique de 2h à 950°C (b), 2h à 1200°C (couche cristallisée de surface (c) et cœur (d)) et 2h à 1300°C (e).
 (*) zirconolite, (◆) fluorine, (●) titanite, (○) anorthite, (+) ZrO₂; ($\lambda_{K\alpha 1}(\text{Co}) = 1,78897\text{\AA}$)

Figure 4

XRD patterns of glass A before heat treatment (a) and after heat treatment for 2h at 950°C (b), 2h at 1200°C (crystallized surface layer (c) and bulk (d)) and 2h at 1300°C (e)
 (*) zirconolite, (◆) fluorine, (●) titanite, (○) anorthite, (+) ZrO₂; ($\lambda_{K\alpha 1}(\text{Co}) = 1,78897\text{\AA}$)

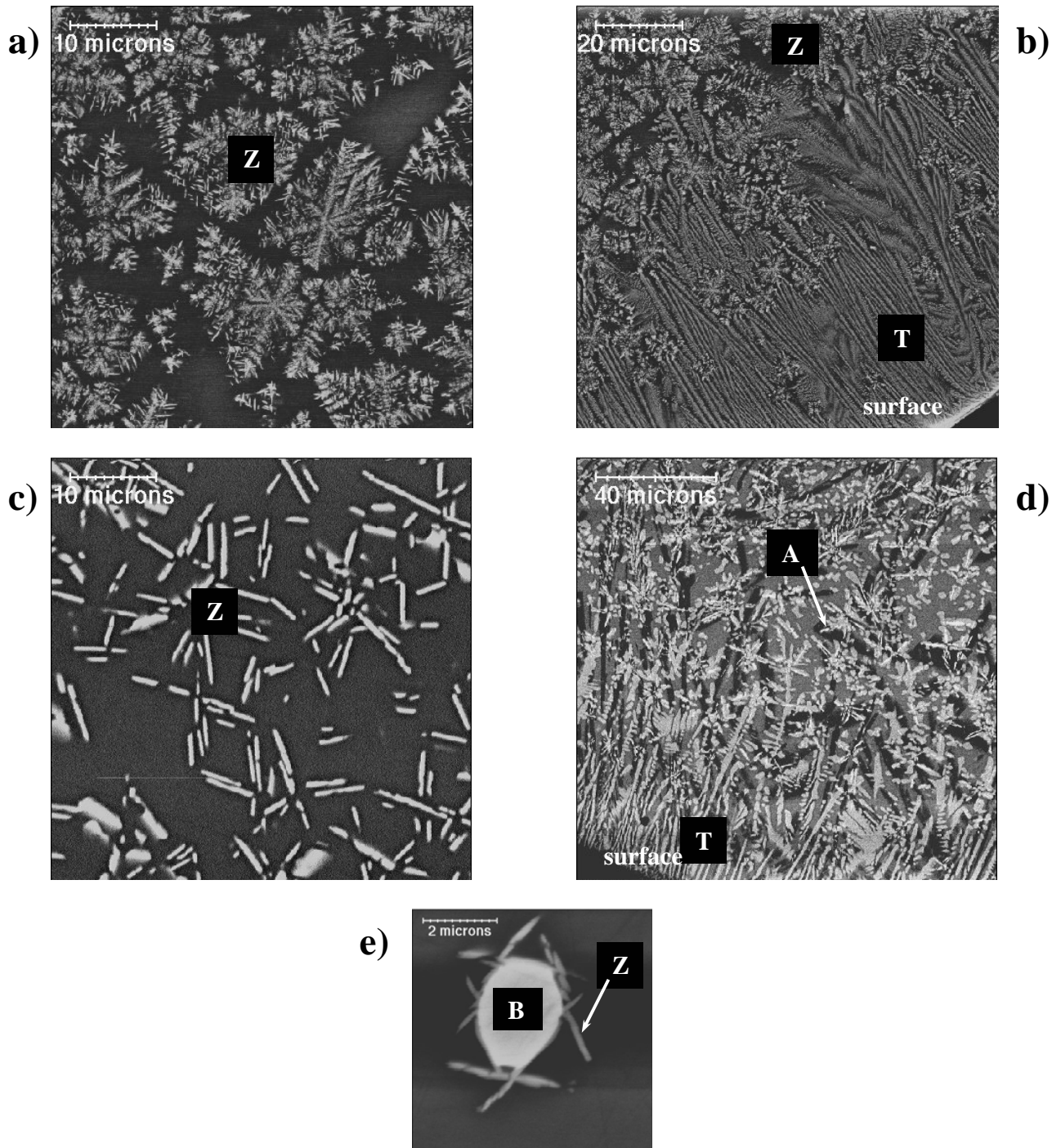


Figure 6

Clichés MEB (images en électrons rétrodiffusés) du verre B après nucléation durant deux heures à 810°C et croissance à 1000°C (2 h) (cœur (a) et couche cristallisée de surface (b)), à 1150°C (2h) (cœur (c) et couche cristallisée de surface (d)) et à 1350°C (2h) (cœur (e)). La

nature des phases cristallines est indiquée sur les clichés : zirconolite (Z), titanite (T), anorthite (A) et ZrO_2 (B).

Figure 6

Back-scattered SEM micrographs of glass B after nucleating for 2 h at 810°C and crystallizing for 2 h at 1000°C (bulk (a) and surface layer (b)), for 2 h at 1150°C (bulk (c) and surface layer (d)) and for 2 h at 1350°C (bulk (e)). Crystalline phases are indicated on the pictures : : zirconolite (Z), titanite (T), anorthite (A) and ZrO_2 (B).

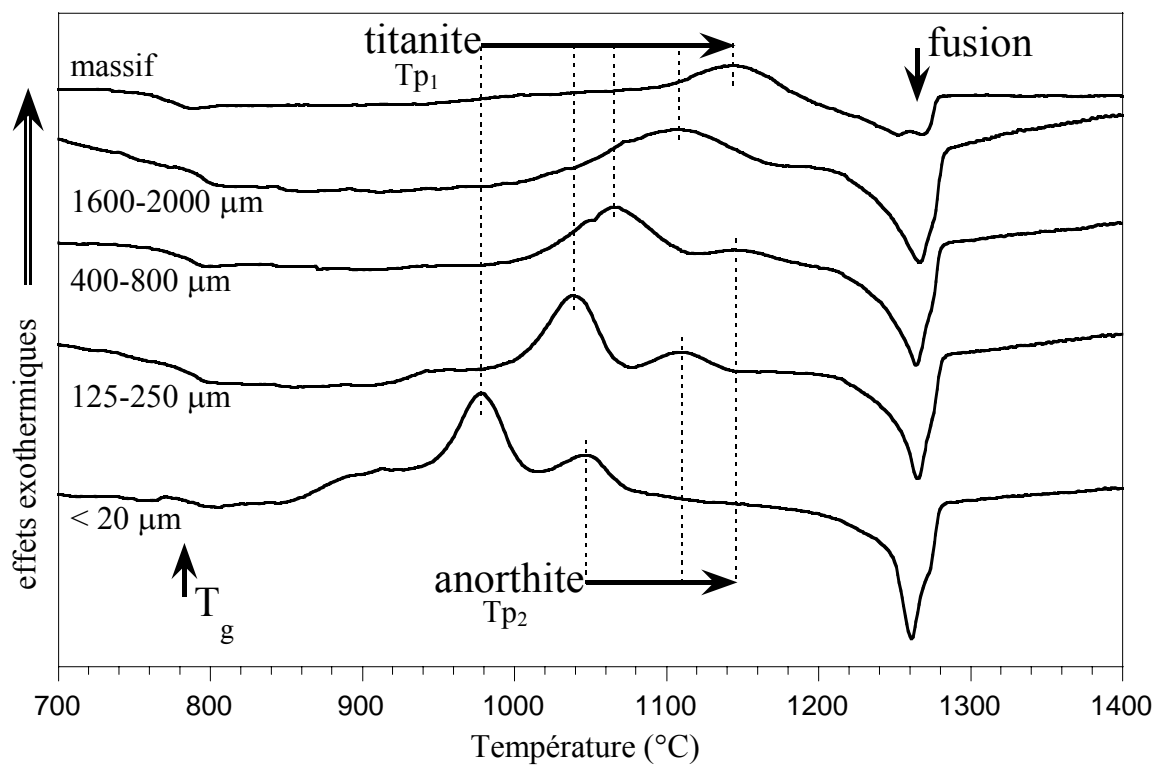


Figure 7

Thermogrammes ATD d'échantillons de verre B broyé à différentes granulométries et d'un échantillon massif (vitesse de montée en température : 10°C/min, masse de verre ≈ 200 mg)

Figure 7

DTA thermograms of the glass B as quenched (massive sample) and at different grain sizes (heating rate : 10°C/min, glass weight ≈ 200 mg)

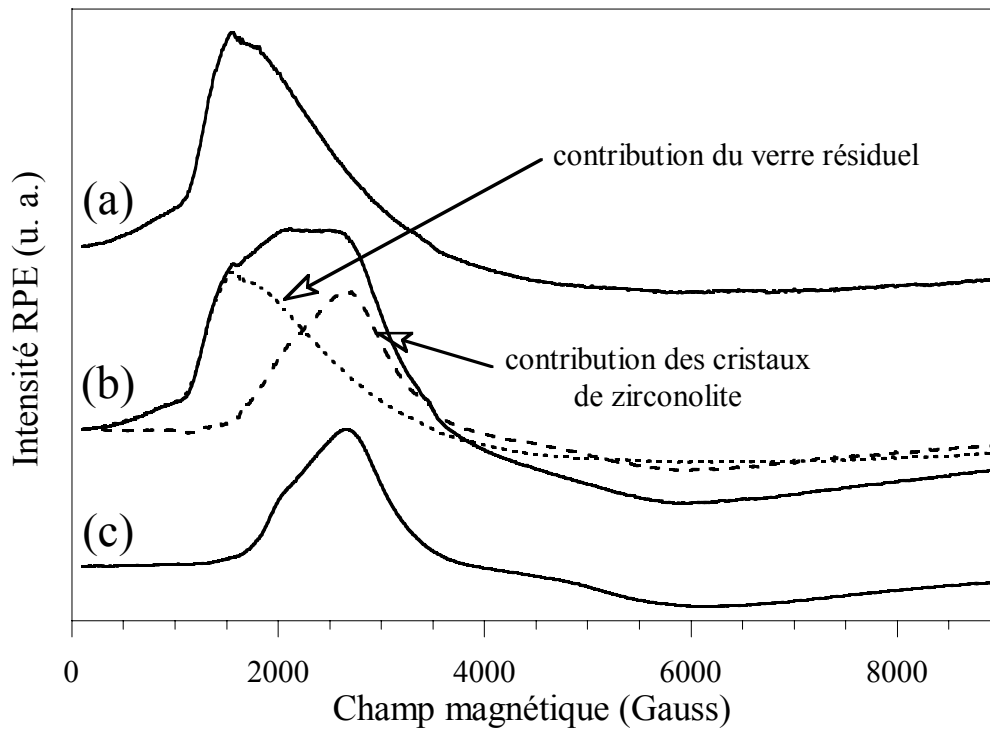


Figure 8

Spectres RPE des ions Nd^{3+} enregistrés à $T = 12\text{K}$ (bande X, puissance micro-onde : 20mW) :

(a) verre parent B, (b) cœur de la vitrocéramique préparée à $T_c = 1050^\circ\text{C}$ (les contributions respectives des ions Nd^{3+} présents dans les cristaux de zirconolite et dans le verre résiduel sont indiquées), (c) céramique $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ préparée par réaction à l'état solide.

Figure 8

ESR spectra of Nd^{3+} ions recorded at $T = 12\text{K}$ (X band, microwave power : 20 mW) : (a) parent glass B, (b) bulk of the glass-ceramic prepared at $T_c = 1050^\circ\text{C}$ (individual contributions corresponding to Nd^{3+} ions located in zirconolite crystals and in the residual glass are shown), (c) $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ ceramic prepared by solid state reaction.

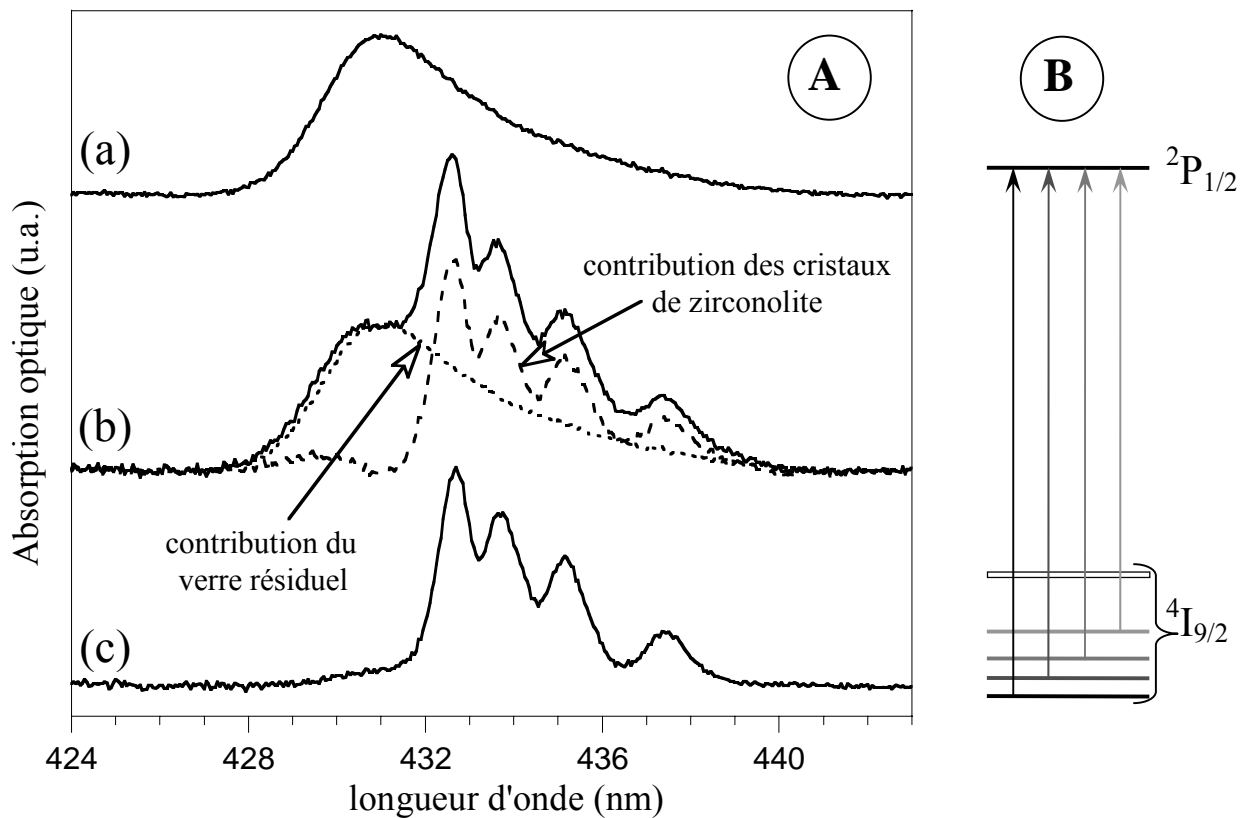


Figure 9

(A) Spectres d'absorption optique des ions Nd^{3+} ($T = 20^\circ\text{C}$) : (a) verre parent B, (b) cœur de la vitrocéramique préparée à $T_c = 1050^\circ\text{C}$ (les contributions respectives des ions Nd^{3+} présents dans les cristaux de zirconolite et dans le verre résiduel sont indiquées), (c) céramique $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ préparée par réaction à l'état solide.

(B) Schéma des niveaux d'énergie du néodyme dans la zirconolite avec les transitions optiques d'absorption : $^4\text{I}_{9/2}$ (niveau fondamental) \rightarrow $^2\text{P}_{1/2}$

Figure 9

(A) Optical absorption spectra of Nd^{3+} ions ($T = 20^\circ\text{C}$): (a) parent glass B, (b) bulk of the glass-ceramic prepared at $T_c = 1050^\circ\text{C}$ (individual contributions corresponding to Nd^{3+} ions located in zirconolite crystals and in the residual glass are shown), (c) $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ ceramic prepared by solid state reaction.

(B) Schematic neodymium energy levels involved in the $^4\text{I}_{9/2}$ (ground state) \rightarrow $^2\text{P}_{1/2}$ optical transitions in zirconolite