



HAL
open science

Impact des conditions de traitements thermiques sur la cristallisation dans un verre nucléaire simplifié

Nolwenn Chouard, Nadia Guezi-Hasni, Daniel Caurant, Odile Majérus,
Dussossoy Jean Luc, Aurélien Ledieu

► **To cite this version:**

Nolwenn Chouard, Nadia Guezi-Hasni, Daniel Caurant, Odile Majérus, Dussossoy Jean Luc, et al..
Impact des conditions de traitements thermiques sur la cristallisation dans un verre nucléaire simplifié.
Matériaux 2010, Oct 2011, Nantes, France. hal-00634189

HAL Id: hal-00634189

<https://hal.science/hal-00634189>

Submitted on 20 Oct 2011

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.

Impact des conditions de traitements thermiques sur la cristallisation dans un verre nucléaire simplifié

N. Chouard^{a,b}, N. Guezi-Hasni^a, D. Caurant^a, O. Majérus^a, J-L. Dussossoy^b, A. Ledieu^b

^aLaboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (UMR CNRS 7574), ENSCP Chimie-ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie 75231, Paris, France, nolwenn-chouard@chimie-paristech.fr

^bCEA, DEN, DTCD, SECM, Laboratoire d'Etude et Développement des Matrices de Conditionnement, Marcoule, 30207 Bagnols-sur-cèze, France

RESUME:

L'incorporation du néodyme et du molybdène dans les verres nucléaires est une problématique liée aux risques de cristallisation de certaines phases riches en terres rares (TR) : l'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et en molybdène : les molybdates de calcium CaMoO_4 et de sodium Na_2MoO_4 . En raison de la capacité de certaines de ces phases à modifier le comportement à long terme de la matrice de confinement, il est impératif de bien comprendre ces phénomènes de cristallisation afin de les maîtriser. Ce travail présente une étude réalisée par DRX et MEB-FEG sur la cristallisation des phases apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et powellite CaMoO_4 en fonction de la température et de la composition dans deux verres aluminoborosilicatés ayant subi un traitement thermique de nucléation et de croissance. Nous avons pu mettre en évidence les domaines de cristallisation des deux phases ainsi que leur microstructure en fonction de la température de croissance. De plus, il est apparu que le néodyme a tendance à inhiber la cristallisation de la powellite.

MOTS-CLES : verres nucléaires, traitements thermiques, cristallisation, molybdate de calcium, terres rares.

I. Introduction

Dans la perspective de vitrifier de nouvelles solutions de déchets radioactifs qui seront issues dans le futur du retraitement de combustibles usés à plus haut taux de combustion que les combustibles actuels et de limiter le nombre de conteneurs de verre produits, l'une des voies envisagées aujourd'hui en France est d'augmenter la concentration en produits de fission et en actinides incorporée dans le verre en mettant au point une nouvelle matrice vitreuse de conditionnement (appelé « verre HTC ») [1,2]. Ce nouveau verre devra répondre à un cahier des charges bien précis avec : une capacité d'accueil élevée de l'ensemble du spectre des éléments (radioactifs ou non) présents dans les déchets, une température de transition vitreuse élevée, une faible tendance à la cristallisation lors de la fabrication (simple coulée de la fonte dans un conteneur métallique), une résistance élevée à la lixiviation par l'eau (durabilité chimique), une tenue élevée à l'auto-irradiation sous l'effet des rayonnements alpha en particulier [3]. Toutes ces caractéristiques physico-chimiques devront donc être notablement accrues par rapport au verre R7T7 actuellement utilisé au centre de retraitement de la Hague (Areva) et qui renferme moins de déchets.

Dans le cadre de la formulation et de l'optimisation de cette nouvelle matrice vitreuse HTC, les grandeurs limitantes d'incorporation des déchets au sein du verre sont principalement la teneur en terres rares (cristallisation de phases riches en terres rares (TR) de type apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ favorisée) et la teneur en oxyde de molybdène MoO_3 (tendance à la séparation de phase et à la cristallisation de molybdate de calcium CaMoO_4 et/ou de molybdate de sodium Na_2MoO_4), qui sont les produits de fission parmi les moins solubles dans les verres [4,5,6]. Ces phases cristallines apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et powellite CaMoO_4 qui pourrait potentiellement cristalliser dans le verre HTC au cours du refroidissement de la fonte verrière après la coulée en cœur de conteneurs métalliques peuvent incorporer des radionucléides alpha (actinides mineurs dans ce cas). Elles sont donc susceptibles à long terme de s'amorphiser sous l'impact de l'auto-irradiation (noyaux de recul + particules alpha), ceci pouvant générer un gonflement de phases avec risque de fracturation du colis de verre et donc augmentation de sa surface spécifique [7,8,9,10]. De plus, la formation d'une phase cristalline s'accompagnant généralement d'un changement de composition du verre résiduel, les propriétés de ce dernier peuvent être modifiées, notamment la durabilité chimique. Par conséquent, il est impératif de bien comprendre les mécanismes de cristallisation pouvant se produire dans les verres afin de les maîtriser parfaitement.

Ce travail s'inscrit dans la continuité d'études menées d'une part sur la cristallisation de phases riches en terres rares [1,2,4,5,11,12] et d'autre part sur la cristallisation de phases riches en molybdène [6,13,14,15]. II

s'agit ici d'étudier l'effet de la présence simultanée de terres rares et d'oxyde de molybdène dans une composition simplifiée issue du verre HTC, et en particulier la compétition que cela peut engendrer au niveau de la cristallisation des deux phases apatite et powellite. Ce papier présente donc l'étude de la cristallisation de ces phases en fonction de la température et de la composition pour deux types de verres aluminoborosilicatés appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (version simplifiée à 7 oxydes du verre HTC). En particulier, nous nous intéressons ici tout particulièrement à l'effet du néodyme (qui est la terre rare la plus abondante dans le spectre des déchets) sur la cristallisation de la phase powellite en comparant le comportement en cristallisation d'un verre ne contenant que du molybdène, nommé « verre Mo » et d'un verre contenant à la fois du molybdène et du néodyme, nommé « verre MoNd ». Ces deux verres ont subi différents traitements thermiques de nucléation et de croissance, en faisant varier la température de croissance. Leur tendance à la cristallisation a ensuite été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). De plus, ils ont également été étudiés par DRX in situ haute température afin de comparer la cinétique de cristallisation de la powellite dans ces deux verres.

II. Méthodes expérimentales

Synthèse des verres

Les compositions molaires des deux verres (Mo et MoNd) élaborés pour cette étude sont présentées dans le Tableau 1. Elles ont été obtenues par simplification de la composition du verre HTC sur le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Oxydes	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MoO_3	Nd_2O_3	TOTAL	Tg (°C)
Verre Mo (% molaire)	57,95	10,45	5,11	16,49	8,40	1,61	0,00	100,00	557
Verre MoNd (% molaire)	55,90	10,08	4,93	15,91	8,10	1,55	3,30	100,00	574

Tableau 1. Composition molaire et températures de transition vitreuse (Tg) des verres Mo et MoNd.

Ces verres ont été préparés à 1300°C sous air dans des creusets Pt-Au (95-5) pendant 3h, en utilisant des quantités appropriées de poudres de matières premières SiO_2 , H_3BO_3 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , MoO_3 et Nd_2O_3 (pour 50g de mélange vitrifiable), puis coulés sur une plaque métallique. La fritte de verre a ensuite été broyée dans un mortier en agate et dans un broyeur planétaire à billes à la vitesse de 500tr/min pendant 5min puis refondue à 1300°C pendant 2h afin d'assurer l'homogénéité du mélange. A l'issue de la deuxième trempe, le verre MoNd est transparent et homogène à l'œil nu alors que le verre Mo est légèrement opalescent ce qui traduit l'existence d'hétérogénéités microstructurales qui diffusent la lumière (séparation de phase verre-verre ou cristallisation partielle). Malgré cela, les deux verres sont amorphes d'après la diffraction des rayons X (dans la limite de détection de 5% volumiques).

Traitements thermiques réalisés

Afin d'étudier la cristallisation dans les verres Mo et MoNd, des traitements thermiques isothermes de nucléation et de croissance (nucléation + croissance : N + C) ont été réalisés sur des morceaux massifs des deux verres (Mo et MoNd). La température de nucléation a été choisie à $T_g + 20^\circ\text{C}$ (2h) suivie d'une étape de croissance à la température T_c réalisée tous les 50°C entre 650°C et 1100°C durant 6h. Les échantillons placés dans des nacelles en platine-or ont été introduits pendant 2h dans un four tubulaire préchauffé à la température de nucléation. Après trempe et refroidissement, les échantillons obtenus ont été transférés dans le même four préchauffé à la température de croissance pendant 6h. La précision des températures de traitement étant très importante pour toutes les études de cristallisation, un thermocouple a été placé à l'intérieur du four au voisinage des échantillons pour connaître précisément la température. Après ce double traitement thermique de nucléation et de croissance, les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG).

Techniques de caractérisation

L'analyse thermique différentielle (ATD) nous a permis de déterminer pour nos deux verres la température de transition vitreuse T_g nécessaire à la réalisation des traitements thermiques de nucléation (voir Tableau 1). Pour cela, les verres ont été broyés et tamisés de manière à obtenir des poudres de granulométrie

comprise entre 80 et 125 μm . Les thermogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Netzsch Geratebau STA 409 dans les conditions suivantes : creusets en Pt, composé de référence $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ calcinée, 250mg de poudre de verre, thermocouple de type S, montée en température à 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1450 $^\circ\text{C}$.

De la DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre X'Pert PRO PANalytical haute résolution en géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) équipé d'un tube à rayons X (tension d'accélération 45kV, courant 40mA) et d'une anti-cathode au cuivre ($\lambda_{\text{Cu}}=0,15406\text{nm}$). Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur des échantillons broyés et tamisés de manière à obtenir des poudres de granulométrie inférieure à 80 μm afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux (domaine de mesure $2\theta=10$ -80 $^\circ$, pas de 0,026 $^\circ$, acquisition durant 0,79s, durée totale d'acquisition 15min). La taille moyenne des cristaux de powellite a été estimée pour les échantillons obtenus après traitement thermique de nucléation et de croissance en utilisant la formule de Scherrer (équation (1)) à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à $2\theta=47,05^\circ$ correspondant au plan (204). C'est le pic le plus isolé de la powellite qui ne se recouvre pas avec les raies de l'apatite (dans le verre MoNd).

$$\beta = K.\lambda/(L.\cos(\theta)) \quad (1)$$

Avec $K=0,9$: facteur de forme, β : largeur à mi-hauteur (rad), θ : position du pic (rad), λ : longueur d'onde des rayons X. L est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan hkl associé au pic de diffraction choisi.

De la DRX in situ haute température (DRX HT) a également été réalisée sur les verres Mo et MoNd à une température constante de 750 $^\circ\text{C}$ afin de suivre la cinétique de cristallisation de la phase powellite pour cette température. Pour ce faire, les deux verres ont été broyés et tamisés afin d'obtenir une granulométrie constante et reproductible située entre 80 et 125 μm et ont subi préalablement un traitement thermique de nucléation de 2h à $T_g+20^\circ\text{C}$ afin de reproduire au mieux les conditions des traitements thermiques précédentes réalisées ex situ.

Les verres traités thermiquement ont également été caractérisés par MEB-FEG (Field Emission Gun) à effet de champ en utilisant un appareil ZEISS SUPRATM 55VP muni d'un filament de tungstène. La haute résolution de cet appareil permet d'observer les échantillons en électrons secondaires et rétrodiffusés simultanément sous une tension de 25kV, ce qui permet de distinguer aisément les cristaux d'apatite et de powellite lorsque la taille des ces derniers est inférieure au micron. La composition qualitative des cristaux a été déterminée par EDX couplé au MEB.

III. Résultats et discussion

III.1. Etude de la cristallisation des verres Mo et MoNd en fonction de la température de croissance

III.1.1. Etude du verre Mo

La Figure 1 présente les diffractogrammes de rayons X du verre Mo ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à $T_g+20^\circ\text{C}$ et de croissance de 6h à une température variant de 650 à 1000 $^\circ\text{C}$.

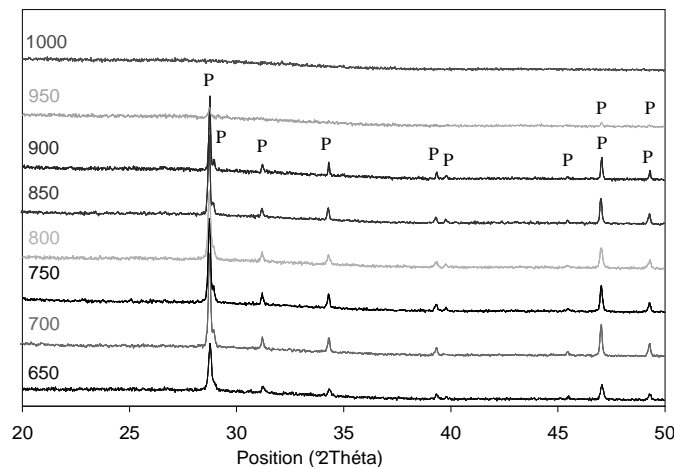


Figure 1. Diffractogrammes de rayons X du verre Mo ayant subi un traitement thermique de nucléation ($T_g+20^\circ\text{C}/2\text{h}$) et de croissance (6h) dans la gamme de température comprise entre 650 et 1000 $^\circ\text{C}$. Les pics de diffraction observés sont tous attribuables à la cristallisation de la powellite notée P.

L'échantillon traité à 1000°C ne présente aucun signe de cristallisation dans la limite de détection des rayons X, comme le montre l'absence de pic sur le diffractogramme de la Figure 1. Pour les autres échantillons du verre Mo traité thermiquement, la seule phase identifiée est la powellite CaMoO_4 (molybdate de calcium). Son domaine d'apparition s'étend donc de 650°C à 950°C d'après cette étude¹.

D'autres informations peuvent être obtenues par traitement des diffractogrammes. En intégrant l'aire du pic à 47,05° de la powellite dans le verre en fonction de la température de croissance, un maximum de cristallisation est observé vers 700°C (Figure 2a). De plus, la taille des cristallites a pu être déterminée à l'aide de la formule de Scherrer donnée plus haut (1), ce qui a permis de mettre en évidence le fait qu'elle augmentait globalement avec la température de croissance (Figure 2b). En effet, à 650°C, la taille des cristallites est d'environ 70 Å. Lorsque la température de croissance augmente, celle-ci augmente progressivement et atteint environ 210 Å à 950°C.

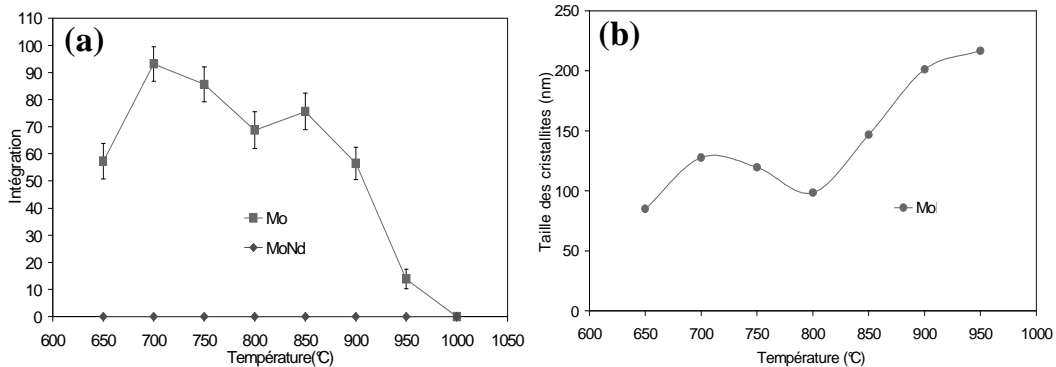


Figure 2. Caractérisation des cristaux de powellite en fonction de la température de croissance. (a) Intégration du pic de diffraction de la powellite à 47,05° pour les verres Mo et MoNd. (b) Evolution de la taille des cristaux de powellite d'après la relation de Scherrer (1) dans le verre Mo.

Les paramètres de maille a et c de la powellite pour les échantillons traités thermiquement et très cristallisés (de 700 à 900°C), ont été déterminés par la méthode d'affinement de profil par contrainte de maille et sont présentés dans la Figure 3. Ces paramètres varient peu avec la température de croissance ce qui suggère qu'il n'y a pas d'effet de réarrangement activé thermiquement au sein de la structure et que la composition des cristaux de powellite n'évolue pas avec la température de croissance. Le paramètre a est conforme à la valeur attendue pour la powellite, mais le paramètre c est plus élevé de 0,03Å. Ce paramètre correspond à la direction selon laquelle s'empilent les plans de tétraèdres MoO_4 . Il est possible que cette direction soit affectée d'une forte dilatation avec la température, qui serait « maintenue » dans nos échantillons à cause de la matrice vitreuse englobante. Cette hypothèse est toutefois à prendre avec précaution, et ces effets seraient à confirmer par DRX à haute température et dilatométrie du verre.

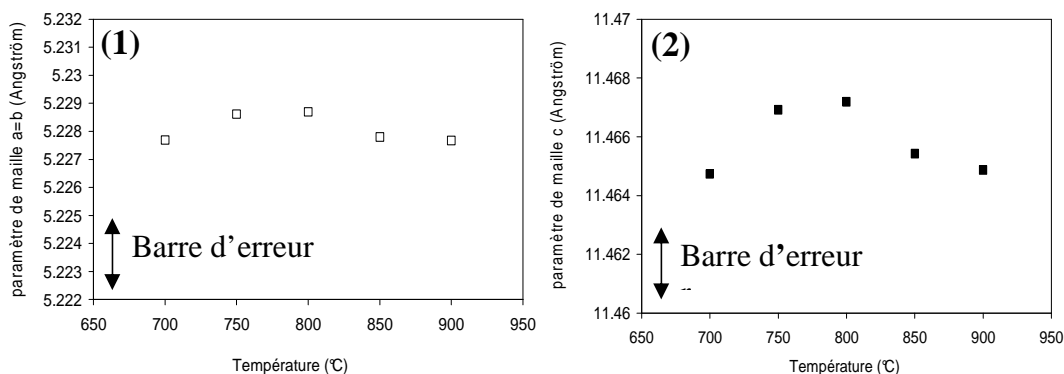


Figure 3. Evolution des paramètres de maille de la phase powellite CaMoO_4 dans le verre Mo traité thermiquement en fonction de la température de croissance. (1) paramètres a=b. (2) paramètre c. Les valeurs de référence pour la powellite CaMoO_4 sont a=5,2267Å et c=11,4363Å [ref. fiche ICSD#23699].

¹ Le domaine d'apparition de la powellite CaMoO_4 est en réalité probablement plus étendu au niveau de la limite inférieure (650°C). En effet, un diffractogramme a été enregistré sur de la poudre (80-125µm) de verre Mo ayant subi uniquement le traitement thermique de nucléation de 2h à Tg+20°C (soit 2h à 577°C), et la cristallisation de la powellite est déjà détectée (néanmoins en très faible quantité avec la présence du pic de diffraction le plus intense à 27,8° uniquement). Cependant, pour les traitements thermiques de nucléation et de croissance, aucune température inférieure à 650°C n'a été étudiée.

Des observations MEB ont également été réalisées et sont présentées dans la Figure 4. D'après les clichés, il apparaît que la powellite cristallise de façon uniforme dans la masse des échantillons, et que les cristaux sont très petits ($<1\mu\text{m}$), surtout à basse température où ils se présentent sous forme de cristaux à facettes. La taille de ces cristaux augmente avec la température de croissance mais leur densité (nombre par unité de volume) diminue. Ceci traduit vraisemblablement un mûrissement d'Oswald. De plus, entre 900 et 950°C un changement de morphologie est observé. A 950°C la p phase molybdate n'est plus facettée mais globulaire. Etant donné la très faible intensité des pics de diffraction pour cet échantillon (Figures 1 et 2), cette phase est essentiellement amorphe. Enfin l'échantillon traité à 1000°C présente un aspect quasi homogène au MEB avec de rares globules de molybdates. Ces résultats sont en accord avec les expériences de Raman in situ en température de Magnin [6].

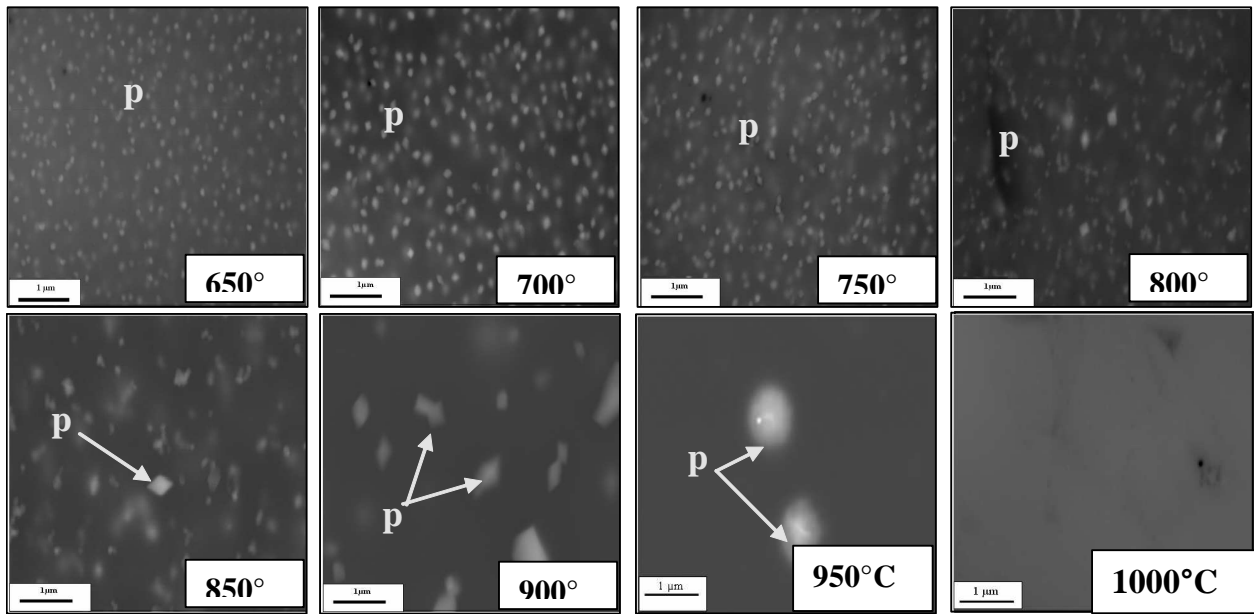


Figure 4. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre Mo ayant subi un traitement thermique de nucléation ($T_g+20^\circ\text{C}/2\text{h}$) et de croissance (6h) dans la gamme de température comprise entre 650 et 1000°C. Grandissement $\times 20000$. P=powellite.

Ce résultat est donc conforme aux tailles obtenues par la formule de Scherrer (Figure 2b), ce qui indique une coïncidence de la taille des cristaux avec la taille des domaines de cohérence. En revanche, à 950 et 1000°C, peu ou aucune cristallisation n'est détectée par DRX (dans la limite de détection de l'appareil), ce qui confirme que les globules observés au MEB pour cette température sont vraisemblablement amorphes.

Rappelons que le verre Mo obtenu après fusion et trempe est opalescent et amorphe en DRX, ce qui indique une séparation de phase à petite échelle. Il semble donc que cette séparation de phase est le phénomène précurseur de la cristallisation de la powellite, mais le développement microstructural est différent selon la température de croissance. De 650 à 900°C, la croissance de la powellite est vraisemblablement très rapide. Cette phase consomme donc tous les molybdates de sorte qu'on ne voit plus la trace de la séparation de phase qui a probablement servi de site de nucléation hétérogène et la morphologie des cristaux est alors facettée. A plus haute température, la powellite croît lentement voire n'est plus stable, de sorte que la séparation de phase apparaît nettement, sous forme de globules ayant grossi suite au mûrissement d'Oswald.

Notons que ces globules provenant vraisemblablement d'une phase séparée riche en molybdène, calcium mais également sodium, il se pourrait que la phase Na_2MoO_4 cristallise également dans ces globules. Cependant, ces derniers sont trop petits pour être sondés par microsonde, et par conséquent, leur composition exacte n'est pas connue. En revanche, des études de la littérature ont déjà mis ce phénomène en évidence [6].

III.1.2. Etude du verre MoNd

Après avoir étudié le verre Mo ne contenant que du molybdène (en plus de la fritte de verre de base commune), nous nous sommes intéressés à un verre contenant à la fois du molybdène et du néodyme, en concentration représentative des concentrations réelles contenues dans les solutions de déchets issues d'un combustible usé à haut taux de combustion, afin d'étudier la compétition entre la cristallisation des phases

powellite CaMoO_4 et apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. L'effet de l'introduction de Nd_2O_3 sur la cristallisation de la phase powellite a été plus particulièrement étudié.

Pour le verre MoNd traité thermiquement, les diffractogrammes présentés Figure 5a indiquent la cristallisation significative d'une seule phase, l'apatite. Cette dernière est observée à partir de 750°C dans la limite de détection des rayons X, et atteint son maximum de cristallisation à la température de croissance de 800°C (Figure 5b). Aucun pic de powellite n'est observé avec cette technique de caractérisation ce qui laisse à penser que la cristallisation de la phase apatite est plus favorable que celle de la powellite lorsque les deux éléments Nd et Mo sont simultanément présents dans la composition du verre.

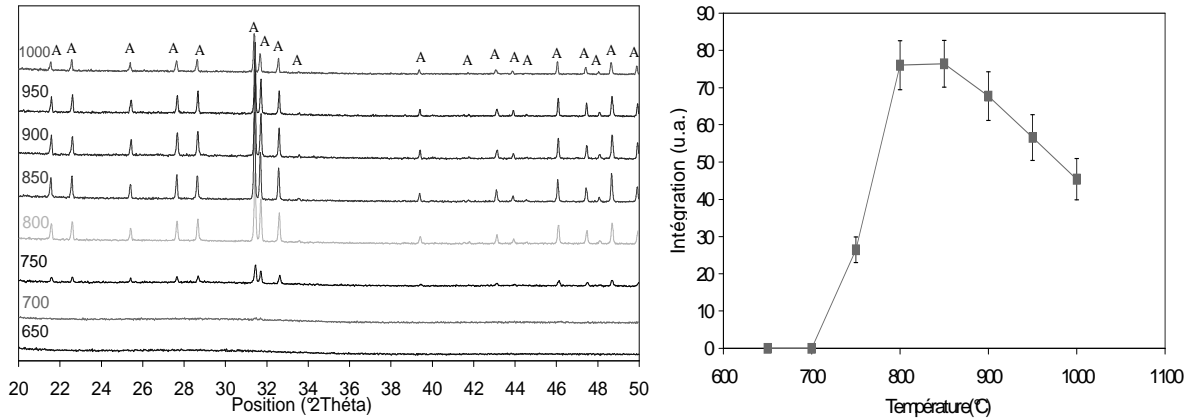


Figure 5. (a) Diffractogrammes de rayons X du verre MoNd ayant subi un traitement thermique de nucléation ($T_g+20^\circ\text{C}/2\text{h}$) et de croissance (6h) dans la gamme de température comprise entre 650 et 1000°C. Les pics de diffraction observés sont tous attribuables à la cristallisation d'apatite notée A. (b) Caractérisation de la cristallisation de l'apatite dans le verre MoNd traité thermiquement en fonction de la température de croissance (intégration du pic de l'apatite à $46,1^\circ$ en fonction de la température de croissance).

Les clichés MEB-FEG présentés dans la Figure 6 apportent des informations supplémentaires. Tout d'abord, ils confirment les résultats obtenus par DRX concernant la cristallisation de la phase apatite. Dans ces échantillons, la phase apatite apparaît dès 750°C sous forme d'hexagones ou de dendrites, avec une cristallisation hétérogène, préférentiellement située au niveau de la surface de l'échantillon (non visible sur la Figure 6). A 800°C, la densité de distribution des cristaux d'apatite augmente et la cristallisation est uniforme dans l'ensemble de la masse de l'échantillon. Les hexagones se regroupent alors pour former des ensembles géométriques tels que des triangles ou des étoiles. A partir de 850°C, cette densité de cristaux va progressivement décroître, et leur taille va légèrement augmenter, tandis qu'ils auront moins tendance à se regrouper entre eux.

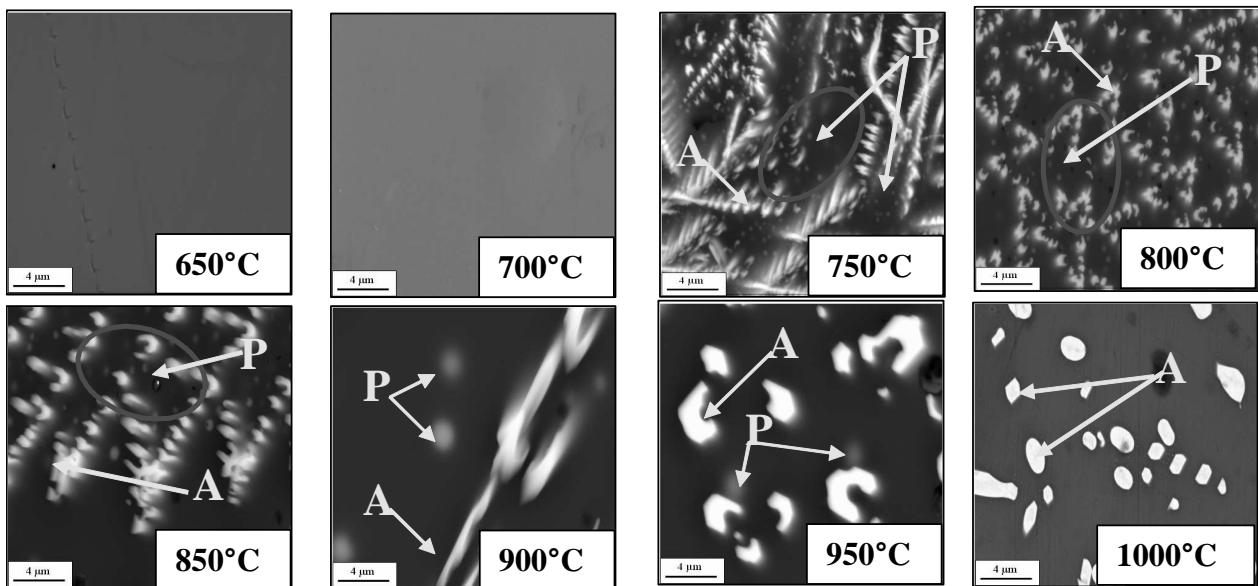


Figure 6. Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés du verre MoNd ayant subi un traitement thermique de nucléation ($T_g+20^\circ\text{C}/2\text{h}$) et de croissance (6h) dans la gamme de température comprise entre 650 et 1000°C. Grandissement $\times 5000$. A=apatite ; P=powellite.

En outre, l'étude de ces échantillons au MEB-FEG a permis de mettre en évidence la présence de globules de molybdates (identifiés par EDX) qui n'avait pas été détectés en DRX. En effet, sur les clichés des échantillons traités thermiquement entre 750 et 950°C, il est possible d'observer des petits globules de molybdates entre les cristaux d'apatite. Leur forme globulaire (et non facettée) indique qu'ils ont été formés par un mécanisme de séparation de phase, et qu'il sont donc probablement amorphes². A 1000°C, on se situe au dessus du domaine de démixtion [6] et les globules ne peuvent donc plus être formés, comme cela a déjà été observé dans le cadre de l'étude de la cristallisation dans le verre Mo (Figure 4).

III.2. Etude de la cristallisation des verres Mo et MoNd en fonction de la composition du verre : effet de Nd₂O₃ sur la cristallisation de la phase powellite CaMoO₄.

La comparaison des verres Mo et MoNd a permis de mettre en évidence des effets de composition sur la cristallisation dans ces deux verres. En particulier, nous avons pu constater un effet important de Nd₂O₃ sur la cristallisation de la phase powellite.

D'après la DRX (Figure 2a), il apparaît que l'ajout d'oxyde de néodyme dans la composition du verre a pour conséquence d'inhiber (dans la limite de détection des rayons X) la cristallisation de la phase powellite. Cependant, pour le verre MoNd traité thermiquement, des globules de molybdates ont pu être observés entre les cristaux d'apatite formés, mais qui ne sont vraisemblablement pas cristallisés (séparation de phase uniquement) (Figure 6). Il semble donc, d'après la DRX (Figures 2 et 5) que le néodyme inhibe la cristallisation de la powellite, et que par conséquent, le molybdène est mieux solubilisé dans le verre en présence de néodyme. Cependant, dès lors que la phase apatite cristallise et tel est le cas dans le verre MoNd traité thermiquement à partir de 750°C, le verre résiduel est appauvri en éléments constitutifs de cette phase, c'est-à-dire essentiellement en néodyme [16]. Par conséquent, le verre englobant les cristaux d'apatite voit sa composition s'appauvrir en Nd₂O₃, et donc se rapprocher de la composition du verre Mo. Ainsi, un phénomène de séparation de phase a lieu, ce qui explique la présence des molybdates sous forme globulaire, entre ces cristaux d'apatite.

Une expérience de DRX HT in situ à 750°C a également été réalisée pour suivre la cinétique de cristallisation de la phase powellite dans les verres Mo et MoNd. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 7. Une première observation est que lors de cette expérience, la powellite est détectée dans les deux échantillons, alors qu'elle ne l'était pas dans le verre MoNd traité thermiquement à la température de croissance de 750°C (dans la limite de détection des rayons X). Etant donné que pour réaliser cette expérience de DRX HT in situ, nous sommes partis de poudres de verre, il se peut que la powellite ait été favorisée par l'augmentation de la surface spécifique, et qu'une partie des cristaux aient poussés préférentiellement au niveau des surfaces (joints de grains).

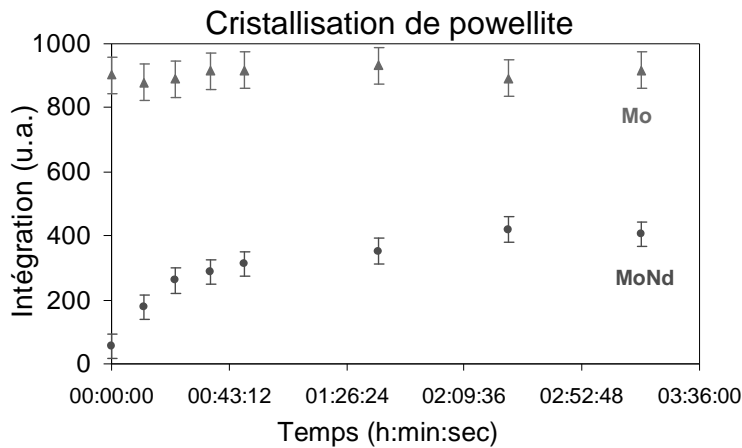


Figure 7. Etude de la cinétique de cristallisation de la phase powellite CaMoO₄ dans les verres Mo et MoNd par DRX HT in situ. Intégration du pic de diffraction de la powellite à 47,05° en fonction du temps, pour une température constante de 750°C. Les deux échantillons ont été broyés et tamisés pour atteindre une taille de particules située entre 80 et 125µm et ont été nucléés (T_g+20°C/2h) initialement.

En ce qui concerne la cinétique de cristallisation de la powellite, il apparaît que pour le verre Mo, elle est très rapide et la fraction cristallisée maximale est atteinte dès le début de l'expérience à savoir pour t=0min (la

² La spectroscopie Raman, qui est une technique sensible à l'environnement du molybdène, pourrait nous permettre de vérifier si ces globules sont amorphes et donc correspondent uniquement à une phase séparée, ou s'il s'agit de powellite présente en trop faible quantité pour être détectée par DRX et qui aurait cristallisé à l'intérieur de ces globules.

powellite a cristallisé pendant la montée du four en température). Cependant, lorsque Nd_2O_3 est ajouté (verre MoNd), non seulement la cinétique de cristallisation est fortement ralenti (Figure 7), mais la fraction cristallisée maximale atteinte est également beaucoup plus faible. Par conséquent, cette expérience confirme les résultats précédents à savoir que le néodyme inhibe fortement la cristallisation de la phase powellite.

Pour expliquer ce phénomène, deux interprétations peuvent être proposées. La première se fonde sur l'hypothèse de la proximité du néodyme et du molybdène au sein de la structure du liquide surfondu et du verre et qui pourrait être un argument expliquant la meilleure solubilité du molybdène en présence de néodyme. La deuxième interprétation se fonde quant à elle sur la notion de « confusion chimique » ou « frustration » à savoir qu'en ajoutant un élément supplémentaire à la composition du verre (i.e. le néodyme), il y aurait une telle multiplicité de chemins possibles de séparation de phase et/ou de cristallisation, que localement, aucun chemin ne dominerait et le verre resterait homogène. Dans notre cas, le néodyme servirait alors de barrière à la cristallisation de la phase powellite.

Pour vérifier ces deux hypothèses et mieux comprendre le lien entre le néodyme et le molybdène dans le réseau vitreux, d'autres études sont actuellement en cours. Dans ce contexte, l'environnement local autour du molybdène sera étudié par spectroscopie Raman et RMN du ^{95}Mo tandis que l'environnement du néodyme sera étudié par spectroscopie d'absorption optique [16]. De plus, la structure du verre sera également étudiée par RMN du ^{23}Na , ^{11}B , ^{27}Al et ^{29}Si (dans ce cas, en raison du paramagnétisme du néodyme, ce dernier sera totalement substitué par du lanthane).

IV. Conclusions et perspectives

L'incorporation du néodyme et du molybdène dans les verres dédiés au confinement des déchets nucléaires est une problématique liée aux risques de cristallisation de certaines phases riches en terres rares : l'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et en molybdène : les molybdates de calcium CaMoO_4 . Dans le cadre de cette étude, la cristallisation de ces phases a été étudiée dans deux compositions simplifiées issu du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, représentatif du verre HTC réel envisagé pour le confinement des solutions de déchets issus de combustibles usés à haut taux de combustion, au moyen d'un double traitement thermique de nucléation (2h à $T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance (6h) par pas de 50°C de 650 à 1000°C . Les principaux résultats obtenus sont les suivants:

- La powellite cristallise de façon uniforme dans la masse des échantillons. Pour les basses températures ($<950^\circ\text{C}$), la micro-séparation de phase du verre trempé utilisé pour faire les traitements thermiques de nucléation et de croissance sert de site de nucléation hétérogène pour la cristallisation de CaMoO_4 . Dans ce cas, les cristaux croissent sur ces sites de nucléation et les dépassent alors en taille. Leur morphologie est facettée et un phénomène de mûrissement d'Ostwald est observé avec une augmentation de la taille des cristaux et une diminution de la densité de distribution de ces cristaux avec l'augmentation de la température de croissance. Lorsque la température est supérieure à 950°C , la phase powellite n'est plus stable et n'est plus formée. La séparation de phase est alors observée, sous forme de globules caractéristiques qui ont vraisemblablement grossi avec le phénomène de mûrissement d'Ostwald également. Au-delà de 1000°C , on se situe probablement au dessus du dôme de démixtion et la séparation de phase n'a plus lieu.
- La présence de néodyme inhibe la séparation de phase et la cristallisation de la powellite CaMoO_4 . Le molybdène est donc mieux solubilisé tant que le néodyme est lui-même solubilisé dans le verre et ne cristallise pas sous forme d'apatite. Dès lors que l'apatite cristallise, le verre résiduel est appauvri en néodyme et la phase molybdate apparaît entre les cristaux d'apatite.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Mr O. Boudouma de l'ISTEP de l'Université Paris VI pour son aide précieuse lors de l'utilisation du microscope électronique à balayage à effet de champ.

Références

- [1] I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, J. L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, Structural characterisation of rare earth rich glass for nuclear waste immobilisation, 46 (4), 320-329, Phys. Chem. Glasses, 2005.

- [2] I. Bardez, D. Caurant, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet, Development and characterization of rare earth-rich glassy matrices envisaged for the immobilization of concentrated nuclear waste solutions, 153, 272-284, Nucl. Sci. Eng., 2006.
- [3] E. Chauvin, C. Ladirat, R. Do Quang, 1193, 249-257, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2009.
- [4] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2004.
- [5] A. Quintas, Etude structurale et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2007.
- [6] M. Magnin, Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2009.
- [7] W.J. Weber, Radiation induced swelling and amorphization in $\text{Ca}_2\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, 77, 295-308, Radiat. Eff., 1983.
- [8] J.W. Wald, W.J. Weber, Effects of self-radiation damage on the leachability of actinide-host phases, 8, 71-75, Adv. Ceram. Nucl. Waste Manag., 1984.
- [9] W.J. Weber, Alpha-decay induced amorphisation in complex silicate structures, 76, 7, 1729-1738, J. Am. Ceram. Soc., 1993.
- [10] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de La Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M.A. Nastasi, E.H.K. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium, 13, 1434-1484, J. Mater. Res., 1998.
- [11] A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, P. Vermaut, Crystallization of a rare earth-rich aluminoborosilicate glass with varying $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio, 90, 3, 712-719, J. Am. Ceram. Soc., 2007.
- [12] D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, J-L. Dussossoy, Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses developed for nuclear waste immobilization, 354, 143-162, J. Nucl. Mater., 2006.
- [13] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, Effect of Molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$ glasses, 90, 3, 774-783, J. Am. Ceram. Soc., 2007.
- [14] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier, Effect of compositional changes on the structure and crystallization tendency of a borosilicate glass containing MoO_3 , 59-67, proceeding Environmental Issues and Waste Management Technologies.
- [15] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS NMR and Raman spectroscopies, 396,1, 94-101, J. Nucl. Mater., 2010.
- [16] N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugot, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, Crystallization and structural study of a MoO_3 -rich aluminoborosilicate glass with increasing Nd_2O_3 content, NCM11, from 27th June to 02nd July, Paris (France), 2010.