

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
Département Génie Des Matériaux



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

Spécialité : Génie des Matériaux

Option : Contrôle-Qualité des Matériaux

THEME

**Etude de l'influence des teneurs en Mg et Li sur la durabilité chimique
d'un verre de confinement des déchets radioactives du système:
Si -Al- Na- Li**

Réalisé par :

AIT AHMED Drifa
DERROUAZ Djamila

Devant le jury :

Mme. MOUDIR Dalila Epouse KITOUS		CRNA	Promotrice
Mr. BENMOUNAH Abdelbaki	Professeur	UMBB	Président Co-Promoteur
Mr. GHARNOUTI Youcef	Professeur	UMBB	Examineur
Mr. KHERIBET Rabia	Maître Assistant A	UMBB	Examineur
Mr. SAFI Brahim	Maître Assistant A	UMBB	Examineur

Remerciements

Dieu merci de nous avoir accordé la force et la patience pour réaliser ce modeste travail.

*Nous vifs remerciements vont à monsieur **A.BENMOUNAH** qui nous a aidé et nous a montré le bon chemin pour être avec vous aujourd'hui.*

*Nos chaleureux remerciements vont à madame **MOUDIR Dalila** épouse **KITOUS** qui a accepté de nous encadrer, nous la remercions infiniment pour tous les efforts qu'elle a déployé afin de réaliser ce travail, ainsi que sa gentillesse, son coté humain, sa patience, sa volonté abondante, son orientation et ses précieux conseils qu'ils nous ont dirigé tout au long de stage.*

*Nous sommes reconnaissantes à **Madame KAMEL Nour El Hayet** - Maître de recherche A au CRNA- pour son encadrement et le soutien qu'elle nous a apporté.*

*Notre reconnaissance va particulièrement à Monsieur : **DJERRIDI Abdelmoumen** qui a consacré son temps et son énergie afin de nous orienter ainsi que sa patience et ses conseils.*

*Sans oublier Mme **SOUAG Rafika** professeure à l'**UMBB** et Monsieur **ARRABI Azeddine** et toute l'équipe de département de spectrométrie de CRNA sans exception.*

*Ce travail ne peut être réalisé sans l'aide de certaines personnes pour lesquelles nous présentons toute notre gratitude à savoir : Mademoiselle **Djidji** et Madame **Nabila** du laboratoire de L'URM-PE.*

Et pour finir, nous nous adressons à vous Messieurs les membres de jury en vous remerciant d'être présents et pour l'intérêt que vous avez accordé à notre travail .



*Je dédie ce modeste travail à mes chers parents
qui ont sacrifié leur vie pour être ce qui je suis aujourd'hui,
sans vous rien n'aurait été possible. Que dieu vous accorde
une longue vie , je vous aime beaucoup.*

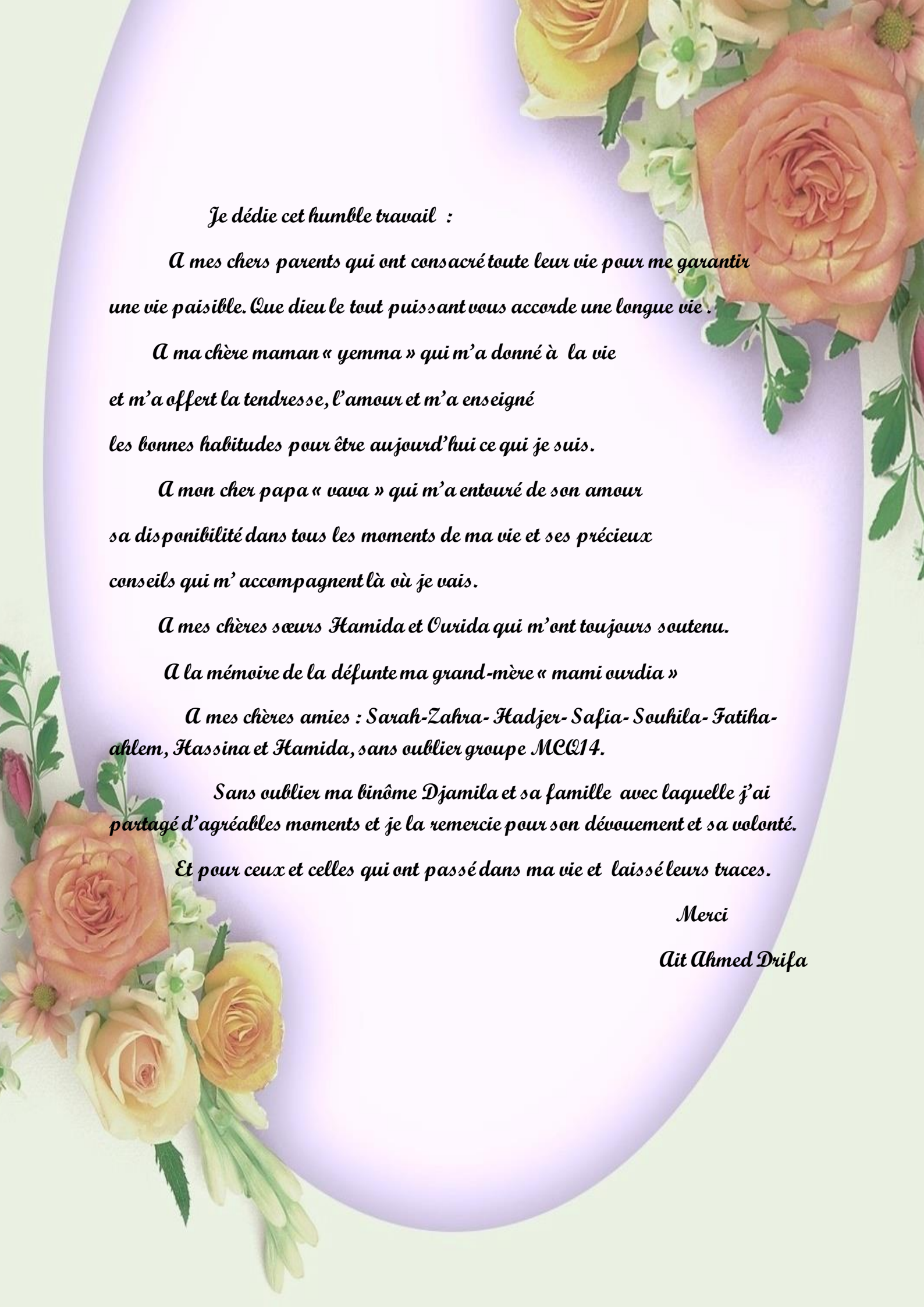
*A mes chères sœurs : Ratiba, son mari et sa fille Hadille,
Amina, Loubna et mon frère Mohamed qui m'encouragent
beaucoup sans oublier mon fiancé Karim.*

*A ma binôme Drifa et à toute sa famille, merci pour ta volonté,
ta patience et ton dévouement.*

*Un spécial dédicace pour mes amies Kahina , Taous et sans oublier le groupe
MCQ14.*

Derrouaze Djamilia





Je dédie cet humble travail :

A mes chers parents qui ont consacré toute leur vie pour me garantir une vie paisible. Que dieu le tout puissant vous accorde une longue vie .

A ma chère maman « yemma » qui m'a donné à la vie et m'a offert la tendresse, l'amour et m'a enseigné les bonnes habitudes pour être aujourd'hui ce qui je suis.

A mon cher papa « vava » qui m'a entouré de son amour sa disponibilité dans tous les moments de ma vie et ses précieux conseils qui m'accompagnent là où je vais.

A mes chères sœurs Hamida et Ourida qui m'ont toujours soutenu.

A la mémoire de la défunte ma grand-mère « mami ourdia »

A mes chères amies : Sarah-Zahra- Hadjer- Safia- Souhila- Fatiha-ahlem, Hassina et Hamida, sans oublier groupe MCQ14.

Sans oublier ma binôme Djamila et sa famille avec laquelle j'ai partagé d'agréables moments et je la remercie pour son dévouement et sa volonté.

Et pour ceux et celles qui ont passé dans ma vie et laissé leurs traces.

Merci

Ait Ahmed Drifa

Etude de l'influence des teneurs en Mg et Li sur la durabilité chimique d'un verre de confinement des déchets radioactives du système:

Si -Al- Na- Li

RESUME

Les problèmes rencontrés dans les verres nucléaires de stockage des DR résident, entre autre, dans une forte délocalisation des ions alcalins du réseau vitreux lors de l'irradiation, qui les rend vulnérables du point de vue de leur durabilité vis-à-vis de l'auto-irradiation. En effet, l'ajout du mélange alcalins et alcalinoterreux, le rôle spécifique de certains cations, qui sont connus pour bloquer l'évolution structurale du réseau.

Dans cette étude, il s'agit de synthétiser un verre dans le système **Si -Al- Na- Li**. L'effet de la variation des teneurs en Mg et Li sur la microstructure du verre sera étudié. L'évolution de la densité, du volume molaire, des températures de transition vitreuse et de cristallisation seront mesurés pour les différentes teneurs en alcalin-alcalino-terreux. La durabilité chimique des matériaux sera étudiée.

Abstract

The problems met in the nuclear glasses of Storage of the DR reside ,between other ,in a strong relocation of the alcali ions of the vitreouse network during the irradiation, That makes them vulnerable about their durability face to the auto-irradiation.

Indeed , the addition of the alcali mixture and alcalino-terreux ,the specific rol of some cations are known to block the structural evolution of the network.

In the present study , the glass is synthesiezed in the system Si-Al-Na-Li.

The effect of the variation of the contents in Mg and Li in the glass microstructur will be staudied.

The evolution of the density, molar volume , temperatur of vitreous transition and crystallization will be measures for the differentes contents in alcali alcalino-earthy . the chimical durability of the materials will be studied.

المخلص

تكمن الصعوبات التي نواجهها خلال تخزين النفايات النووية المتراكمة للزجاج النووي في التنقل القوي لأيونات الألكانات في شبكة الزجاج خلال التعرض للإشعاع. الذي يجعل إستدامتها عرضة لتأثير الإشعاع الذاتي.

الواقع أن تأثير خليط الألكانات و الألكاناتيرو و الدور المميز لبعض الكاتيونات ، يتسبب بمنع التطور البنوي في الشبكة .

في هذه الدراسة ، نقوم بصنع زجاج في نظام Si -Al-Na-Li

سيتم دراسة تأثير النسب المولية Li, Mg على البنية المجهرية للزجاج.

سيتم قياس تطور الكثافة، الحجم المولي، درجات حرارة التحول الزجاجي و التبلور بدلالة النسب المولية [Li, Mg]. و كما سيتم دراسة الاستدامة الكيميائية للأجسام.

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
CHAPITRE A : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	
A.I. Déchets radioactifs	3
Introduction	3
A.I.1 Définition et origine des déchets radioactifs	3
A.I.1.1 Définition des déchets radioactifs	3
A.I.1.2. Origine des déchets nucléaires.	3
A.I.2. Classification des déchets radioactifs	4
A.I.3. Gestion des déchets radioactifs	4
A.I.4.Principes de la gestion des déchets radioactifs	5
A.I.4.1. Séparer et concentrer	5
A.I.4.2. Dilué et dispersé.	5
A.I.4.3. Traiter et stocker	5
A.I.5. Stockage des déchets radioactifs	6
A.I.5.1. Stockage en surface	6
A.I.5.2. Stockage en sub-surface.	6
A.I.5.3 Stockage en couches géologiques profondes	7
Conclusion	8
Référence	
A.II. Matériaux de confinement des déchets radioactifs	9
Introduction	9
A.II.1.Matériaux de confinement	9
A.II.1.1.Bétons	10
A.II.1.2.Bitumes	10
A.II.1.3.Métaux et alliages	10
A.II.1.4.Verre, céramique et vitrocéramique nucléaire	10
A.II.2.Recherche d'un verre pour le confinement des déchets nucléaires issus de l'altération de combustible à haut taux de combustion	17
A.II.2.1. Verres borosilicates de terres rares (LaBS)	20
Conclusion	22

Référence

A.III. Verre.....	23
A.III.1. Définition de verre	23
A.III.2. Etat vitreux	25
A.III.3. Structure de verre	26
A.III.3.1. Critère de Goldschmidt	26
A.III.3.2. Modèle de Zachariasen.....	26
A.III.3.3. Modèle de Greaves	28
A.III.4. Influence des oxydes sur les propriétés des verres.....	29
A.III.4.1. Oxydes formateurs.....	29
A.III.4.2. Oxydes modificateurs de réseaux.....	29
A.III.4.3. Oxydes intermédiaires.....	29
A.III.5. Classification des verres	30
A.III.5.1. Verres naturels :.....	30
A.III.5.2. Verres artificiels	30
A.III.5.3. Verres d'oxydes.....	30
A.III.5.4. Verres d'halogénures	30
A.III.5.5. Verres chalcogénures	31
A.III.6. Environnement du magnésium dans les verres silicatés	31
A.III.7. Effet mixte alcalins.....	32

Référence

A.IV. Verre nucléaire	35
A.IV.1. Verre, un matériau de confinement de choix.....	35
A.IV.2. Verres adaptés à différents types de déchets	36
A.IV.3. Structure des verres nucléaires.....	37
A.IV.4. Effets des vitesses de trempe sur les propriétés de verre nucléaire	38
A.IV.5. Procédé de vitrification.....	41
A.IV.5.1. Creuset froid	42
A.IV.5.2. Verre R7T7.....	43
A.IV.5.3. Verre SON68	44
A.IV.5.4. Avenir de la vitrification	45
A.IV.6. Caractéristiques des verres nucléaires	46
A.IV.6.1. Stabilité thermique des verres de confinement	46
A.IV.6.2. Stabilité physique sous irradiation	46

A.IV.7. Aluminium dans le verre	47
Référence	
A.V. Synthèse des matériaux de confinement de DR	49
Introduction	49
V.1.Méthodes de synthèse du verre.....	49
V.1.1.Synthèse par fusion	49
V.1.2.Vitrification en creuset froid	50
V.1.3. Synthèse par voie sol-gel	52
Référence	
A.VI. Méthodes de caractérisations des verres.....	54
Introduction	54
A.VI.1. Caractérisations physiques.....	54
A.VI.1.1. Mesure de la densité	54
A.VI.1.1.1. Méthode géométrique	54
A.VI.1.1.2. Densité d'Archimède (par la balance hydrostatique)	54
A.VI.1.2. Volume molaire	55
A.VI.1.3. Volume molaire oxygène	55
A.VI.2. Caractéristiques microstructurales	55
A.VI.2.1. Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	55
A.VI.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	56
A.VI.2.3. Analyse thermique différentielle (ATD).....	57
A.VI.3. Propriétés mécaniques	58
A.VI.3.1. Méthode de mesure de propriétés élastique par ultrasonores	58
A.VI.4. Caractérisation électrique	59
A.VI.5. Caractéristiques chimiques durabilité chimique.....	60
A.VI.5.1. Description du phénomène d'altération des matériaux.....	60
A.VI.5.1.1.Mécanismes d'altérations	60
A.VI.5.2. Cinétiques d'altération	63
A.VI.5.2.1. Vitesse initiale d'altération.....	63
A.VI.5.2.2. Chute de vitesse	63
A.VI.5.2.3. Vitesse résiduelle	63
A.VI.5.2.4. Reprise d'altération	63
A.VI.6. Lixiviation	63
A.VI.6.1. Différentes modes de lixiviations	64
A.VI.6.1.1. Lixiviation en mode statique	64

A.VI.6.1.2. Lixiviation en mode dynamique	64
A.VI.6.2. Tests normalisé de lixiviation des matériaux de confinement	64
A.VI.6.3. Calcul des paramètres de lixiviation	65
A.VI.6.3.1. Perte de masse élémentaire normalisée.....	65
A.VI.6.3.2. Taux de lixiviation	66
A.VI.7. Description de la spectroscopie de fluorescence X.....	66
Référence	

CHAPITRE B : PARTIE EXPERIMENTALE

B.I. Synthèse des verres :	68
B.II.1.Caractérisations physiques	70
B.II.1.1. Détermination des densités	70
B.II.1.1.1. <i>La densité géométrique</i>	70
B.II.1.1.2. <i>La densité d'Archimède</i>	71
B.II.1.2. Détermination des volumes molaires	71
B.II.2.Caractéristiques microstructurale	73
B.II.2.1. Identification de phase des verres synthétisés (DRX).....	73
B.II.2.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier	74
B.II.2.3. Analyse thermique différentielle (ATD) : Détermination de Tg, Tc, Tf des verres.....	76
B.II.3. caractéristiques mécaniques	80
B.II.3.1. Détermination de Module de Young.....	80
B.II.4. caractéristiques électriques.....	82
B.II.5. caractéristiques chimiques : Teste de lixiviation.	83
B.II.5.1. Détermination des courbes d'étalonnage des éléments analysés :	83
B.II.5.2. Etude de la cinétique de dissolution des éléments du verre	88
B.II.5.2.1.. Evolution des concentrations élémentaires dans les lixiviats en fonction de temps : ..	89
B.II.5.2.2. Evolution des pertes des masses en La et Mo dans les lixiviats en fonction de temps :	93
B.II.5.2.3. Evolution de taux de lixiviation en La et Mo dans les lixiviats en fonction de temps : ..	96
Référence.	

CHAPITRE C : CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale.....	100
--------------------------	-----

Liste des abréviations

AIEA : Agence Internationale de l'Energie Atomique.

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique français.

DR : Déchet (s) Radioactive (s).

FMA : Faible et Moyenne Activité.

HA : Haute Activité.

HAVL : Haute Activité à Vie Longue.

AM : Actinides Mineurs.

PF : Produits de Fission.

FA : Faible Activité.

MA-VL : Moyenne Activité à Vie Longue.

U : Uranium.

CSD-C : Colis Standard de Déchets Compactés.

CSD-V : Colis Standard de Déchets Vitrifié.

HTC : Haut Taux de Charge.

UMo : Uranium Molybdène.

UNGG : Uranium Natural Graphite Gaz.

SPS : Sparks Plasma Sintring.

MAE : Mixed Alcalis Effect.

MCC : Materials Characterisation Center.

FTIR : Infrarouge à Transformé de Fourier.

DRX : Diffraction des Rayons X.

ATD : Analyse Thermique Différentiel.

T_f : Température de fusion (°C)

T_n : Température de nucléation (°C)

T_g : Température de germination (°C)

T_c : Température de Cristallisation (°C)

Listes des figures

Figure A.1 : Procédé continu de vitrification en deux étapes

Figure A. 2 : (a) Projection des compositions de verres riches en MoO_3 dans le diagramme $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$. (b) Exemple de composition d'un verre UMo en %masse d'après C. Fillet et al

Figure A.3 : (a) Cliché MEB de la matrice vitro cristalline inactive envisagée pour la vitrification des solutions UMo. La phase sombre correspond à la matrice vitreuse appauvrie en éléments Mo, P et Ca.

Figure A.4 : Exemples de céramiques étudiées pour le confinement spécifique de radionucléides à vie longue d'après (G. Blondiaux et al 2005)

Figure A.5: Diagramme ternaire (% molaires) du système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$. Obtention d'un verre aluminosilicate de néodyme homogène. Conditions opératoires : $T_{\text{fusion}} \sim 1600^\circ\text{C}$, trempe du creuset dans un bain d'eau pendant 1 à 2 secondes puis refroidissement à l'air.

Figure A.6: Diagramme ternaire (% massiques) d'un verre de base ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{ZrO}_2$) + terres rares $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2$ (simulant de PuO_2)) pour l'élaboration d'un verre LaBS ($T_{\text{fusion}} = 1475^\circ\text{C}$).

Figure A. 7 : Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux.

Figure A.8 : Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la Température.

Figure A.9:Définition de la T_g et variation de grandeurs

Figure A.10:Domaine de stabilité des polyèdres de nombre de coordinence CN en fonction du rapport r_c/r_{an} des rayons du cation et de l'anion

Figure A.11:Représentation de la structure de la cristobalite (a)et de la silice vitreuse (b)d'après W. H. Zachariasen .

Figure A.12:. Modèle de Greaves. Les zones hachurées correspondent aux zones riches en formateurs tandis que les points noirs sentent les modificateurs à l'intérieur des canaux.

Figure A.13 : Rupture d'une liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres SiO_4 avec l'ajout d'un cation modificateur Na_2O . L'ajout de sodium entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté avec la formation de deux oxygènes non pontant.

Figure A.14: (A) résistivité électrique d'un verre $\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ fonction de la teneur en potassium.(B) viscosité de verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ à 500°C en fonction du rapport sodium sur alcalins [Isard,1969].

Figure A.15: principe de confinement d'éléments dans une structure vitreuse

Figure A.16: représentation schématique plane de réseau vitreux simplifié des verres riches en oxydes de terre rare

Figure A.17: évolution de la coordinence moyenne des bores en fonction de la vitesse de trempe.

Figure A.18: Densité du verre 67,7% SiO₂ – 18,0% B₂O₃ – 14,2% Na₂O en fonction de la vitesse de trempe

Figure A.19: procédé de vitrification des déchets HAVL en France

Figure A.20 : prototype d'un colis de vitrification d'un déchet HAVL

Figure A.21: Représentation du principe de fonctionnement du creuset froid

Figure A.22 : procédé continue de la vitrification.

Figure A.23: Principe d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid.

Figure A.24: Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Figure A.25: Schéma illustratif de la loi de BRAGG.

Figure A.26: Principe de fonctionnement de système ATD.

Figure A.27: Montage de mesure de résistivité avec une sonde à quatre pointes.

Figure A.28: Mécanismes et cinétiques d'altération du verre borosilicaté en milieu aqueux

Figure A.39: Coefficient de diffusion de l'eau à 90 °C à travers des réseaux silicatés en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique d'une molécule d'eau (Bunker, 1994).

Figure A.30: Mécanisme d'hydrolyse du réseau silicaté

Figure A.31: ionisation par effet photoélectrique.

Partie B

Figure B.1: Régime thermique utilisé pour l'élaboration des verres parents.

Figure B.2: Variation de la densité d'Archimède et du volume molaire des verres en fonction de rapport Mg/Li.

Figure B.3: Diffractogramme des verres ayant différentes teneurs en Mg/Li.

Figure B.4: thermo gramme de verre dont le rapport Mg/Li=0.09.

Figure B.5: thermo gramme de verre dont le rapport Mg/Li=0.51.

Figure B.6: thermo gramme de verre dont le rapport Mg/Li=0.84.

Figure B.7: thermo gramme de verre dont le rapport Mg/Li=0.92.

Figure B.8: Spectres FTIR du pour les différents verres synthétisés

Figure B.9: représentation de module de Young des différents verres synthétisés.

Figure B.10: Résistivité électrique de différents verres synthétisés

Figure B.11: courbe d'étalonnage de Si.

Figure B.12: courbe d'étalonnage de Na.

Figure B.13: courbe d'étalonnage de K.

Figure B.14: courbe d'étalonnage de Zr.

Figure B.15: courbe d'étalonnage de Mg.

Figure B.16: courbe d'étalonnage de Fe.

Figure B.17: courbe d'étalonnage de Mo.

Figure B.18 : courbe d'étalonnage de La.

Figure B.19: courbe d'étalonnage de Y.

Figure B.20: courbe d'étalonnage d'Al.

Figure B.21: Evolution de la concentration en La (10^{-3}Kg/m^3) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Figure B.22: Evolution de la concentration en Mo (10^{-3}Kg/m^3) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Figure B.23: Evolution de perte de masse en La (10^{-6}Kg/m^2) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Figure B.24: Evolution de perte de masse en Mo (10^{-6}Kg/m^2) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborer.

Figure B.25: Evolution du Taux de lixiviation de La ($10^{-6}\text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborer.

Figure B.26: Evolution du Taux de lixiviation de Mo ($10^{-6}\text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborer.

Liste des tableaux

Tableau A.1 : Composition moyenne des verres industriels de type R7T7 produits dans les ateliers de La Hague, Areva d'après R. Boën.

Tableau A.2 : Composition moyenne des verres LaBS sans incorporation de déchets (en % massiques).

Tableau A.3: Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon

Tableau A.4: composition chimique de verre R7T7.

Tableau A.5: Composition du verre SON68, simulant non actif du verre R7T7.

Tableau A.6: Configuration électronique, degrés d'oxydations et rayons ioniques de quelques éléments de terres rares, actinides et de l'yttrium.

Tableau A.7: Les phénomènes thermiques observables en ATD.

Tableau A.8: tests standards de lixiviation des déchets radioactifs selon l'AIEA.

Tableau B.1 : Composition chimique en (m %) des verres étudiés pour 100 g de mélange.

Tableau B.2: Densité géométrique des verres en fonction des valeurs de $[MgO] / ([MgO] + [LiO])$.

Tableau B.3: Densité d'Archimède des verres en fonction des valeurs de $[MgO] / ([MgO] + [LiO])$.

Tableau B.4: volume molaire et volume molaire en oxygène des verres en fonction des valeurs de $[MgO] / ([MgO] + [LiO])$.

Tableau B.5: Conditions expérimentales utilisées pour réaliser les mesures d'ATD.

Tableau B.6: Températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_f des verres.

Tableau B.7: Module de Young (en GPa) des verres synthétisés.

Tableau B.8: Résistivité et conductivité électrique des verres synthétisés.

Tableau B.9: Dimension des verres utilisés pour le teste de dissolution.

Tableau B.10: Evolution de la concentration en La (10^{-3}Kg/m^3) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Tableau B.11: Evolution de la concentration en Mo (10^{-3}Kg/m^3) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Tableau B.12: Evolution de perte de masse en La (10^{-6}Kg/m^2) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Tableau B.13: Evolution de perte de masse en Mo (10^{-6}Kg/m^2) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Tableau B.14: Evolution du Taux de lixiviation de La ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborer.

Tableau B.15: Evolution du Taux de lixiviation de Mo ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Introduction Générale

Introduction générale

Un grand nombre d'activités industrielles génèrent des déchets notamment l'industrie nucléaire. C'est en 1951 que fut produit la première fois l'électricité à partir de l'énergie nucléaire.

Aujourd'hui, elle présente 17% de l'électricité mondiale celle-ci produit des déchets radioactifs qui rendent leur gestion délicate. Sur l'ensemble des déchets, ainsi produit 90% sont peu actifs, ils sont stockés en surface et surveillés jusqu'à ce que leur radioactivité soit de l'ordre de grandeur de la radioactivité naturelle puis, ils sont traités comme tout autres déchets de l'industrie chimique. Les 10% restants proviennent essentiellement du combustible usé et ils contiennent des éléments radioactifs à vie longue (déchets radioactifs à longue période et /ou à haute activité). Ces déchets posent problème à long terme, puisqu'ils peuvent rester radioactifs pendant des 1000 ans, voir des millions d'années.

La production d'énergie nucléaire est inéluctablement associée à la manipulation et au stockage d'éléments radioactifs susceptibles d'avoir des effets délétères sur l'homme et son environnement.

Au plan des effets, ou risque sanitaires, les interrogations liées à la longue période de certains radionucléides, portent sur leur innocuité vis-à-vis de l'environnement et des générations futures.

La réponse tient en un principe, les dispositions mises en place pour le conditionnement et la gestion des déchets ont pour objectif de limiter et de retarder, pendant le temps nécessaires à la disparition de leur radioactivité, la dispersion de radionucléides dans la biosphère, le retour d'expérience, sur la gestion de ce type de déchets.

A l'heure actuelle, il apparaît que la meilleure solution pour le confinement de DR de HA quels qu'ils soient produits de fission et actinides, soit la vitrification aussi bien pour des considérations techniques qu'économiques.

Le verre capable de confiner trentaine de radionucléides présentés dans des solutions de PF, non pas par enrobage mais grâce à l'existence de liaison chimique avec des constituants oxydes formateurs de réseau vitreux.

Le matériau verre permet une grande flexibilité chimique comparativement à des structures cristallines qui sont beaucoup spécifiques à l'insertion de certains éléments chimiques par substitution à des atomes de leur structure. Parmi les différents systèmes verriers possibles il apparaît que les matrices vitreuses riches en terres rares, récemment étudiées pour le confinement spécifique des actinides, possèdent de bonnes capacités d'accueil des lanthanides et actinides.

Dans ce contexte, mieux comprendre l'incorporation de ces radionucléides dans le réseau vitreux et leur influence à court et à long terme s'avère prépondérant, une des solutions pour répondre à des questions et de s'intéresser à la structure de verre. peu de réponse existent à ce

sujet sur les matrices aluminosilicates et a portion sur les matrices aluminosilicates de terres rares qui sont la base du système que l'on va étudier.

Les problèmes rencontrés dans les verres nucléaires de stockage des DR résident entre autre dans une forte délocalisation des ions alcalins du réseau vitreux lors de l'irradiation, qui les rend vulnérable du point de vue de leur durabilité vis-à-vis de l'auto-irradiation. En effet l'ajout du mélange alcalin et alcalinoterreux de rôles spécifiques de certaines cations, qui sont connus pour bloquer l'évolution structurale de réseau.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à un système vitreux basé sur une matrice aluminosilicate de terres rares. Il s'agit de synthétiser un verre dans le système Si-Al-Na-Li. L'effet de la variation des teneurs en Mg et Li sur les propriétés des verres sera étudié. Le verre est synthétisé par la méthode de fusion classique.

Nous avons décrit les méthodes de caractérisation utilisées : à savoir les caractérisations physiques, qui comprennent la mesure de la densité et du volume molaire, les caractérisations microstructurales, comme la vérification de la nature amorphe des échantillons par diffraction des rayons X, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, et l'analyse thermique différentielle ATD. Cette dernière permet de déterminer les températures de changement de phase, ainsi que celles de transition vitreuse et de cristallisation, des matériaux. Les caractérisations mécaniques par la mesure de module de Young du matériau et la caractérisation électrique pour déterminer la résistivité électrique des verres étudiée enfin la caractérisation chimique par les tests de lixiviation pour évaluer la durabilité chimique de matériaux synthétisés.

Le second chapitre de ce mémoire comprend les résultats de la synthèse réalisée et les caractérisations des différents verres obtenus.

Enfin, le troisième chapitre est une conclusion générale du travail réalisé

Partie Bibliographique

A.I. Déchets radioactifs

Introduction

La production d'énergie nucléaire est inéluctablement associée à la manipulation et au stockage d'éléments radioactifs susceptibles d'avoir des effets délétères sur l'homme et son environnement. Au plan des effets ou risques sanitaires, les interrogations, liées à la longue période de certains radionucléides, portent sur leur innocuité vis-à-vis de l'environnement et des générations futures.

La réponse tient en un principe : les dispositions mises en place pour le conditionnement et la gestion des déchets ont pour objectif de limiter et de retarder, pendant le temps nécessaire à la disparition de leur radioactivité, la dispersion de radionucléides dans la biosphère.

Le retour d'expériences sur la gestion de ce type de déchets, les calculs de doses et de concentration correspondant aux différents modes de gestion envisagés indiquent en effet que l'incorporation de radionucléides par l'homme ou son irradiation n'aurait lieu qu'à faibles concentrations et faibles doses, ne se distinguant pas de celles imputables à la radioactivité naturelle.

A.I.1 Définition et origine des déchets radioactifs

A.I.1.1 Définition des déchets radioactifs

Selon la définition de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considérée comme déchet radioactif « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissible dans des matériaux propres à une utilisation pour sa part une distinction, valable pour les déchets nucléaires comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle »[1,2].

Une substance radioactive est une substance qui contient des radionucléides, naturels ou artificiels, dont l'activité ou la concentration justifie un contrôle de radioprotection [3].

Les caractéristiques nucléaires des déchets sont :

- Le type de radionucléides qu'ils contiennent et le type de rayonnement qu'ils émettent (alpha, beta, gamma).
- Leur activité : c'est le nombre de noyaux d'atomes qui se désintègrent spontanément par unité de temps. Elle s'exprime en Becquerels.
- La période radioactive des nucléides qu'ils contiennent : c'est le temps nécessaire pour que l'activité d'un radionucléide dans un échantillon diminue de moitié.

A.I.1.2. Origine des déchets nucléaires

La provenance des déchets radioactive(DR)est diverse, une faible quantité de ces déchets provient des mines d'extraction d'uranium, des laboratoires de recherches, et des centres médicaux. Mais la plus grande quantité de DR et qui est délicate dans sa gestion, est celle provenant des divers industries du nucléaires, qui réalisent les opérations de transformation de l'uranium, de l'obtention des combustibles nucléaires, et de maintenance des installations [4].

A.I.2. Classification des déchets radioactifs

Les déchets nucléaires sont de grande diversité d'origine et de nature (déchet solide, liquide, et combustible usé) ils sont d'origine civile ou militaire. Les critères de classification des déchets nucléaires sont déterminés par un certain nombre de leurs caractéristiques :

- l'activité par unité de masse : elle traduit le nombre de désintégrations radioactives spontanées par seconde à un instant donné et par unité de masse. Elle s'exprime généralement en Becquerel par gramme (Bq/g).
- la période de décroissance radioactive : elle représente le temps nécessaire à une diminution de moitié de l'activité. A la différence de l'activité, elle est spécifique à un radio-isotope donné.
- Les émissions issues des désintégrations radioactives [5].

Ces caractéristiques permettent un classement des déchets en plusieurs catégories.

Selon des critères internationalement reconnus (AIEA), la classification des DR comporte les catégories suivantes :

- les déchets **exempts** ont une activité si faible qu'ils ne nécessitent pas de traitement différent des déchets ordinaires.
- Les déchets de **faibles et moyennes activité** (FMA) regroupent des éléments comme le papier, les vêtements et le matérielles de laboratoire, utilisés pour manipuler les substances radioactives. Ils concernent aussi les sols contaminés et les matériaux de construction, les substances actives utilisées pour le traitement des effluents liquides et gazeux avant leur déversement dans l'environnement, ainsi que les boues accumulées dans les bassines de refroidissement ou de combustible usé sont stocké. Les déchets (FMA) contenant des radionucléides de courte durée de vie sont de très faible concentration de radionucléides de longue durée de vie sont mis en dépôt final près de la surface. Les déchets (FMA) contenant des radionucléides de longue durée de vie sont mis en dépôt final en couches géologiques profondes comme ceux de haute activité.
- Les déchets de **haute activité** (HA) comprennent le combustible usé issu d'un réacteur, considéré comme déchet, ainsi que les résidus hautement actifs provenant du retraitement du combustible usé. Ceux-ci sont vitrifiés en y incorporant des verres borosilicatés pour faciliter leur stockage. Les déchets de (HA) génèrent de grandes quantités de chaleur et doivent être refroidis. [6].

A.I.3. Gestion des déchets radioactifs

La gestion des DR englobe un ensemble de dispositions et d'opérations destinées à assurer la protection des personnes, de la production des déchets à leur élimination, notamment vis-à-vis des risques radiologiques, et de préserver l'environnement et à limiter les contraintes induites pour les générations futures.

Les DR présentent une diversité importante selon leur forme physique et chimique, leur radioactivité et la période des radionucléides qu'ils contiennent, mais également selon le volume qu'ils représentent à une échelle industrielle. Chaque catégorie de déchets est gérée dans une filière particulière, qui comprend une série d'opérations comme le tri, le traitement, le conditionnement, l'entreposage et le stockage.

A.I.4.Principes de la gestion des déchets radioactifs

A.I.4.1. Séparer et concentrer

Une des raisons de la complexité du traitement des DR réside dans la très grande diversité des radionucléides, tant du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques que de leur activité, et de la nature de leur rayonnement. Séparer ces radionucléides permet d'envisager des solutions spécifiques à chacun, et ainsi de réduire considérablement le volume des colis de DR (HAVL). La séparation poussée des radionucléides à vie longue vise à compléter le processus industriel de traitement du combustible usé et à tirer parti de ses potentialités. L'enjeu est de pouvoir extraire non seulement l'uranium, mais aussi les actinides mineurs. L'intérêt de cette séparation est d'obtenir au final des colis de déchets qui, au bout de quelques centaines d'années, présentent un inventaire radiotoxique comparable à celui existant dans le minerai d'uranium naturel, initialement utilisé [7].

A.I.4.2. Dilué et dispersé

Pour de nombreux effluents liquides et gazeux, de divers provenance, les radionucléides, tels que le carbone-14 et le tritium, qui ne sont pas radiotoxiques, sont dilués jusqu'à une concentration comparable à leur concentration dans le milieu naturel, puis ils sont dispersés dans l'environnement.

A.I.4.3. Traiter et stocker

- **Le retraitement :**

Certains produits de fission, plus mobiles que les actinides, sont susceptibles d'avoir un impact plus important sur l'environnement. Le retraitement, qui permet d'isoler l'uranium (U) et les autres actinides, a pour premier objectif la récupération des radio-isotopes du combustible, matières énergétiques, en vue de les recycler et pour deuxième objectif de diminuer la radio toxicité à long terme des résidus. Cette séparation consiste à isoler les deux catégories des radionucléides contenus dans les déchets de haute activité à vie longue, à savoir les actinides mineurs (AM) et les produits de fission (PF).

- **La transmutation :**

La transmutation consiste à modifier les noyaux de certains isotopes pour les transformer en corps stables ou à durée de vie plus courte. Trois solutions ont été envisagées pour aboutir à ce résultat : la transmutation photonique, la transmutation protonique et la transmutation neutronique. Ne possédant pas de charge électrique, les neutrons, par des phénomènes de capture et de fission apparaissent comme les meilleurs candidats pour réaliser la transmutation des radionucléides. Produits au cœur des réacteurs nucléaires, ils présentent en outre l'avantage de pouvoir utiliser le parc déjà existant ou à venir. L'efficacité de la transmutation dépend des sections efficaces neutroniques de capture et de fission des radioéléments, qui sont en fonction du spectre neutronique (flux, énergie, etc.). La tâche est d'autant plus complexe que ces sections efficaces varient d'un élément à l'autre mais également, pour un même élément, d'un isotope à l'autre [8]. La transmutation se fait par capture neutronique pour les produits de fissions, ou par fission pour les actinides mineurs.

- **Le conditionnement :**

L'objectif du conditionnement des DR en matrices et/ou en colis de déchets est de garantir le confinement durable des radionucléides. Les colis doivent donc répondre à un certain nombre de spécificités déterminées, en partie, par les propriétés des isotopes à immobiliser. En

particulier, ils doivent présenter une bonne résistance aux dégâts d'irradiation. Ces dégâts correspondent aux ruptures de liaisons chimiques et aux déplacements atomiques créés par la production de noyaux fils, de noyaux d'hélium et de rayonnements lors des désintégrations radioactives.

En raison du pouvoir thermogène de certains isotopes (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{244}Cm), un colis de DR doit également pouvoir supporter un échauffement important au cours des premières années du stockage. De plus, en cas de contact avec un vecteur de dissémination de radionucléides vers la biosphère, comme l'eau, il doit présenter une bonne résistance à la lixiviation, c'est-à-dire une grande durabilité chimique [9].

- **L'entreposage :**

Quelle que soit sa forme stabilisée (déchets compactés, verre, ciment, béton, bitume, céramique), le déchet est inséré dans un conteneur afin de faciliter sa manutention. Le conteneur obéit à un certain nombre de spécifications et des recherches sont menées sur les matériaux et les géométries les plus favorables. L'ensemble, constitué par le déchet stabilisé et le conteneur, forme le colis. La gestion de ces colis passe ensuite par un entreposage à long terme, ou un stockage définitif en couches géologiques profondes [10].

Avant le stockage, les colis sont entreposés provisoirement dans des installations dédiées, à proximité de leur lieu de production. Cet entreposage est un outil de flexibilité pour la gestion de l'aval du cycle du combustible. Il peut permettre la reprise des colis pour des exutoires différents. Il permet de plus de bénéficier de la décroissance de la radioactivité et de la température des colis avec le temps.

- **Le stockage :**

Le principe de stockage consiste à accompagner le déchet dans toutes les étapes de sa vie : conditionnement, stockage et surveillance, jusqu'à ce que la radioactivité qu'il contient soit comparable à la radioactivité naturelle.

Il existe aujourd'hui plusieurs types de stockage. Pour garantir la préservation de l'environnement, on a déterminé pour chaque type de déchet, des types de stockage adaptés et sûrs.

En raison de l'importance des activités de stockage des DR, nous allons décrire en détail les techniques de stockage des DR à travers le monde.

A.I.5. Stockage des déchets radioactifs

A.I.5.1. Stockage en surface

Il consiste à stocker les DR dans des hangars spécialement aménagés, étanches et surveillés, pour des périodes indéterminées. L'avantage de ce type de stockage est qu'il permet de reprendre les colis de DR à n'importe quel moment, sans que cela ne coûte cher pour l'exploitant.

A.I.5.2. Stockage en sub-surface

Le stockage en sub-surface concerne des profondeurs allant de quelques dizaines de mètres à 200 m.

La technologie du stockage à faible profondeur est utilisée depuis de nombreuses années. Il consiste à isoler les déchets de l'environnement pendant le temps nécessaire à la quasi-disparition de leur radioactivité. Dans les sites modernes, les déchets solides doivent être conditionnés et placés dans des conteneurs. Les exigences techniques de sûreté relatives au

conditionnement des déchets sont généralement moins strictes que pour le stockage géologique profond, dans la mesure où il s'agit, pour la plupart, d'inventaires radioactifs dont les demi-vies sont plus courtes. Les conteneurs sont empilés dans des monolithes en béton, couverts pendant la mise en place des déchets. Ces cellules en béton sont généralement érigées sur des couches d'argile. L'espace entre les conteneurs est rempli. Quand le monolithe en béton est plein, il est fermé par une couverture de ce dernier, puis recouvert d'une couche imperméable. Une fois l'ensemble des cellules du dépôt fermées, elles sont recouvertes d'argile, de différents matériaux et de terre. Il s'ensuit une période de surveillance estimée à quelques centaines d'années [11].

A.I.5.3 Stockage en couches géologiques profondes

Une des solutions "nominales" actuelles pour le devenir des DR, soit donc les PF et les AM, consiste à les stocker à grande profondeur (de 300 à 500 m), dans des galeries creusées dans une couche géologique stable, dense et le plus possible étanche (granit, tuf volcanique ou argile) [12]. On estime que le procédé de vitrification devrait être capable d'assurer le confinement des matières durant 10 000 ans.

Le principe qui guide le stockage en couches géologiques profondes est celui du concept multi-barrières [13]. La répétition des barrières permet d'assurer la pérennité du confinement par la redondance des obstacles à la dissémination des radionucléides vers la biosphère. On distingue trois barrières :

- Le colis de déchet,
- La barrière ouvragée. C'est une installation destinée à accueillir un ensemble de colis elle peut comporter des barrières de confinement additionnelles, comme des argiles compactées, entre les colis et la géosphère dont le rôle est de retarder la migration des radionucléides vers la roche hôte,
- La barrière géologique est constituée par la roche hôte.

Donc, on peut conclure que la sûreté du stockage géologique repose à la fois sur la faible perméabilité et la capacité de rétention du milieu hôte, et sur la durabilité chimique du sur-conteneur et de la matrice vitreuse dans laquelle sont piégés les radioéléments.

Sous quelles formes se présentent-ils ?

Cinq types de colis génériques sont présentés en :

- ✓ **colis de déchets cimentés**, colis de déchets MA-VL qui font appel à des matériaux à base de liant hydraulique comme matrice de conditionnement ou comme matériaux de blocage, ou encore comme constituant de conteneur.
- ✓ **colis de boues bitumées** : colis de déchets de type FA et MA-VL dans lesquels le bitume est utilisé comme matrice de confinement pour les résidus issus du traitement de divers effluents liquides (traitement de combustible, centre de recherche, etc...) de faible et moyenne activité.
- ✓ **colis standard de déchets compactés (CSD-C)** : colis de type MA-VL issus du conditionnement par compactage des déchets de structure provenant des assemblages combustibles et des déchets technologiques issus des ateliers de la Hague.

- ✓ **colis standard de déchets vitrifiés (CSD-V)** : colis de type HA résultant essentiellement de la *vitrification* des solutions très actives issus du traitement des combustibles usés.
- ✓ **colis de combustibles usés** : colis constitués des assemblages de combustibles nucléaires après leur sortie des réacteurs.

Les seuls colis de déchets à vie long générés significativement par la production actuelle d'électricité sont les colis de déchets vitrifiés et les colis ayant pour leur plus grande part déjà été produits et contenant une faible part de la radioactivité totale.

Conclusion

La nocivité intrinsèque des déchets radioactifs pour les industrielles, et l'attention particulière du public à leur égard ont suscité la mise au point d'une procédure de gestion rigoureuse. Stade ultime de la gestion de certains de ces DR, le stockage définitif des déchets radioactifs à vie longue fait encore l'objectif de nombreuses recherches, il convient donc de gérer avec des précautions particulières.

Références : A.I. déchets radioactifs

- [1] Déchets radioactif : Quels effets ou risque pour la santé ?, CLEFS CEA, N=53, P : 12, Hiver 2005-2006.
- [2] Comment se comporteront à long terme les colis de déchets nucléaires ?, CLEFS CEA, N=53, P : 57, Hiver 2005-2006.
- [3] J.Seokju, K, Seunggu, « influence of MgO/CaO ration on the properties of MgO-CaO- Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics International, Vol. 38S, S546. 2012.
- [4] I.A. Sobolev, M.I. Djovan, T.D. Scherbatova, and O.G. Batyukhonova: Glasses for Radioactive Waste, Energo-atomic-dat, Moscow, Russia, 1999.
- [5] J. Gueron, L'énergie nucléaire, 3^e Ed. Collection « Que sais-je », Paris PUF, Paris, Ed. AIEA, Vienne, 1994.
- [6] Classification of radioactive Waste, Safety Guide, Safety Series No. 111-G-1.1, Ed.AIEA. Vienne, 1994.
- [7] C. Chairat, « Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs », Thèse de doctorat, Université Toulouse III. Paul Sabatier, France, 2005.
- [8] K. Y. Nam, H. Ch. Yong, K. Jong Kyung, P. Won Seok, « Study on the Neutron Spectrum Optimisation for TRU Transmutation Reaction », Transaction of The American nuclear Society, vol. 86, P: 428-440, USA, 2002.
- [9] L. Campayo, « Incorporation du césium dans les phosphates de structure apatite et rhabdophane, Application au conditionnement des radionucléides séparés », Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2003.
- [10] L. Trotigno, M. H. France, M. Cranga, H. Peycelon, « Numerical Simulation of The Interaction between Granitic Groundwater, Engineered clay Barrier and Iron Canister. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV », Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, P: 599-606, Boston, USA, November 30-December 4, 1998.
- [11] W. Neumann, « La gestion des déchets radioactifs dans l'Union Européenne : toujours plus, toujours pas de solution », P : 3-91, Hanovre, Allemagne, Octobre 2010.
- [12] P.Baudoin, C. Certes, P. Escalier Des Oves, International Conférence on Deep Geological Disposal of Radioactive Waste (winnipeg, Manitoba (canada)), P : 8-20, 1996.
- [13] H. Nougier, Y. Marque, Proceedings of an International Symposium, IAEA, (Vienne (Autriche)), vol, 1, P : 3-11, 1989.

A.II. Matériaux de confinement des déchets radioactifs

Introduction

La gestion des déchets nucléaires est étroitement dépendante des matériaux utilisés pour leur conditionnement : verres, ciment, bitumes. Ces matériaux sont destinés à confiner la radioactivité des déchets et à les mettre sous une forme solide et stable permettant leur manipulation et leur stockage.

Le confinement des DR à haute activité demande un stockage dans des conditions sûres et pérennes, par intégration dans une matrice vitreuse, céramique ou vitrocéramique. Il repose sur l'existence de plusieurs barrières de confinement dont le rôle est d'empêcher ou de limiter la migration des radionucléides.

Le développement et la qualification d'un nouveau matériau pour les nucléaires est une tâche de longue haleine. Il faut d'abord savoir élaborer du stade laboratoire au stade industriel puis le caractériser depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle atomique. Il faut ensuite le tester. Les expériences d'irradiation neutronique sont en générale longues et coûteuses. Enfin, il faut s'en modéliser.

Plusieurs objectifs doivent être atteints pour les matériaux de confinement choisis pour qu'ils soient retenus comme solution de stockage. Le matériau doit donc être :

- Capable d'incorporer les solutions de produits de fission (PF) et d'actinides mineurs (AM) sous une forme solide pour éviter toute fuite.
- Stable thermiquement et résistant à l'auto-irradiation sous l'effet des désintégrations qu'ils subissent (α , β , γ)
- Confinant : meilleure rétention de la radio-toxicité grâce à une excellente durabilité chimique
- Peu sensible aux agents d'agression externes (minimisation de la surface de contact) et doit aussi aboutir à un colis facilement transportable.

A.II.1. Matériaux de confinement

➤ Pourquoi confiner les déchets ?

Les solutions de PF non séparées ou radionucléides à vie longue, dont la radio-toxicité demeure élevée durant plusieurs dizaines de milliers d'années. Doivent pouvoir être stockées de façon pérenne pour des durées longues. Les solutions de PF ne peuvent pas être conservées indéfiniment en cuves à cause de la corrosion qui limite leur durée de vie. Il faut donc isoler ce type de déchet dans une matrice de stockage conçue pour assurer un confinement sur des échelles de temps compatibles avec la durée de vie des radionucléides à vie longue et faire en sorte que les radionucléides n'entreront pas en contact avec la biosphère. Le principe de sûreté adopté repose sur l'existence de plusieurs barrières de confinement dont le rôle est d'empêcher ou de limiter la migration des radionucléides. Le matériau de conditionnement (matrice vitreuse ou céramique) constitue une première barrière de confinement. Viennent ensuite le conteneur métallique puis la barrière ouvragée et enfin la formation géologique. Le matériau de conditionnement constitue la première barrière de confinement. Ses propriétés doivent donc être parfaitement maîtrisées et son comportement garanti sur le long terme [1].

A.II.1.1.Bétons

L'emploi de béton, ordinaire ou spécial, demeure une solution généralement contre les rayonnements sur une grande envergure avec ou sans rôle de structure. De fait, les applications des bétons de radioprotection dépassent largement le cadre des réacteurs nucléaires puisque ces matériaux sont utilisés dans des installations aussi variées que les usines de retraitement, les sites d'entreposage, les accélérateurs de particules, les centres hospitaliers (imagerie et thérapie à base d'irradiation) les centres d'ionisation alimentaire[2].

Dans l'industrie nucléaire, les bétons spéciaux désignent un ensemble de matériaux variés permettant l'arrêt ou l'atténuation de différents types de rayonnement en vue d'assurer une protection biologique ou d'éviter la criticité de ces matériaux directement dérivés des bétons ordinaires, se caractérisent par la présence d'un ou plusieurs ingrédients spécifiques selon la protection souhaitée.

Depuis une vingtaine d'années, diverses avancées conceptuelles et technologiques ont été réalisées dans le domaine des bétons de génie civil, elles s'avèrent en grande partie, transposables aux bétons de protection. Il s'agit :

- de l'émergence de la notion de durabilité qui s'intéresse au maintien des performances dans la durée, dans l'intention de prolonger la vie de certains ouvrages.
- des nouvelles méthodes de formulation, basées sur l'optimisation de squelette granulaire et sur la technologie des adjuvants permettant la mise en œuvre des bétons de plus en plus compacts et durables [2].

A.II.1.2.Bitumes

Les bitumes sont des matériaux visqueux composés d'une large gamme d'hydrocarbures de poids moléculaires élevé représentés par des asphaltènesrésine et huiles (hydrocarbures aliphatiques)

Le bitume immobilise les DR principalement par encapsulation. Les avantages de bitume comme matrice de confinement est la simplicité de sa production, son faible cout d'exploitation et ses bonnes caractéristiques de lixiviation—toute fois, le bitume peut provoquer des risques d'incendie, surtout quand il contient des nitrates[3, 4].

A.II.1.3.Métaux et alliages

Les métaux et alliages sont utilisé pour immobiliser les déchets de combustibles irradié et les sources scellées. Le conditionnement de ces deux types de déchets implique le montage en un système de barrières à multi-composantes, riche en métaux d'enrobage, tels que Cu et Pb les produits métalliques sont fabriqués en utilisant le frittage ou le coulage[5].

A.II.1.4.Verre, céramique et vitrocéramique nucléaire

Plusieurs types de matrices de confinement pour les déchets HA-VL ont été étudiés dans les centres de recherches. Le verre est la seule matrice utilisée à l'échelle industrielle mais des études sur des matrices céramiqueset vitrocéramiques ont également été réalisées.

Le procédé de vitrification réalisé dans les usines de La Hague (Areva) est composé de deux étapes :

Évaporation de l'eau des solutions liquides de déchets et calcination afin d'obtenir des oxydes par décompositiondes nitrates puis mélange avec une fritte de verre à une température de 1100°C environ. Ces étapes sont illustrées sur la (**Figure A.1**).

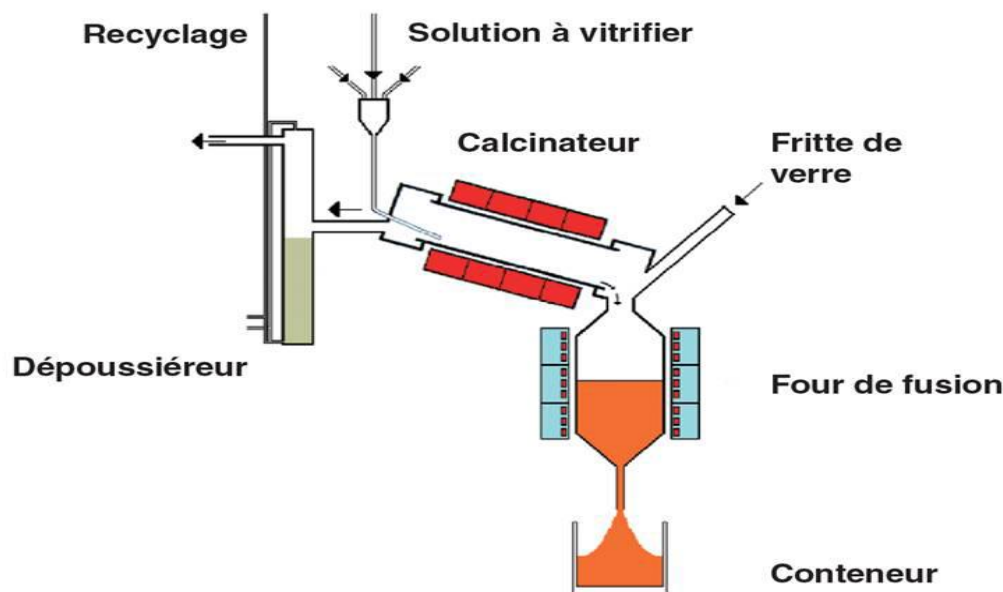


Figure A.1. Procédé continu de vitrification en deux étapes [6].

Le verre est la matrice de choix pour le confinement des déchets HA-VL car il permet d'incorporer une large gamme d'éléments et possède des propriétés adaptées au stockage de déchets nucléaires. Les critères qui guident la formulation des verres nucléaires sont les suivants :

- Solubilité des éléments présents dans les solutions de déchets (Mo, Am, Np, terres rares, platinoïdes, lanthanides) afin de limiter la dévitrification lors du refroidissement et du stockage.
- Rhéologie des fontes verrières pour permettre le processus de vitrification à l'échelle industrielle. La température de fusion doit se situer en dessous de 1150 °C avec une faible viscosité (entre 2 et 15 Pas à la température d'élaboration).
- Propriétés de transport électrique et thermique de la fonte pour permettre la fusion par induction.
- Durabilité chimique avec une bonne résistance à la lixiviation, à l'auto-irradiation liée à l'incorporation de radioéléments (émetteurs α , β , γ) et à la dévitrification (cristallisation pendant la période de stockage). Le verre R7T7 est développée, contenant plus de trente oxydes, dont la composition moyenne est donnée dans le **tableau A.1**. La fritte de verre employée pour obtenir le verre R7T7 est majoritairement constituée d'éléments formateurs SiO_2 , B_2O_3 et Al_2O_3 et d'éléments modificateurs Na_2O et CaO pour diminuer la température de fusion et la viscosité. Les autres adjuvants sont ajoutés pour répondre aux exigences du procédé de fabrication industriel, par exemple l'oxyde de nickel est ajouté pour "noircir" la fonte afin de contrôler la conductivité thermique [7]. Cette matrice peut incorporer jusqu'à 18.5 % mass d'oxyde de produits de fissions et actinides mineurs.

Tableau A.1. Composition moyenne des verres industriels de type R7T7 produits dans les ateliers de La Hague, Areva d'après R. Boën[6].

oxydes	% masse
SiO ₂	45.6
B ₂ O ₃	14.1
Na ₂ O	9.9
CaO	4
Al ₂ O ₃	4.7
Fe ₂ O ₃	1.1
ZnO	2.5
P ₂ O ₅	0.2
NiO	0.1
Zno	2.5
Cr ₂ O ₃	0.1
Li ₂ O ₂	2
PF+Zr+Actinides	+17

Cette composition peut être amenée à être modifiée en fonction de l'évolution de la composition et de la nature des solutions de déchets. Une des évolutions étudiées à partir des années 2000 est liée à une augmentation du taux de combustion des combustibles (énergie extraite par tonne d'uranium plus importante) souhaitée par les exploitants. Celle-ci entraîne une concentration plus importante en PFA dans la solution de déchets et nécessite le développement de matrices à haut taux de charge (HTC) si l'on souhaite garder un volume de colis de déchets vitrifiés constant [8,9]. Les travaux réalisés en collaboration avec le CEA ont permis de proposer une matrice HTC pouvant incorporer jusqu'à 22.5 % mass en PFA. Les principales différences entre le verre R7T7 et la matrice HTC proposée sont les suivantes : une plus faible teneur en oxyde de bore et une augmentation de la teneur en oxyde de calcium pour augmenter la durabilité chimique. Cependant, l'incorporation de certains éléments comme le molybdène ou les terres rares peut entraîner la cristallisation de phases indésirables.

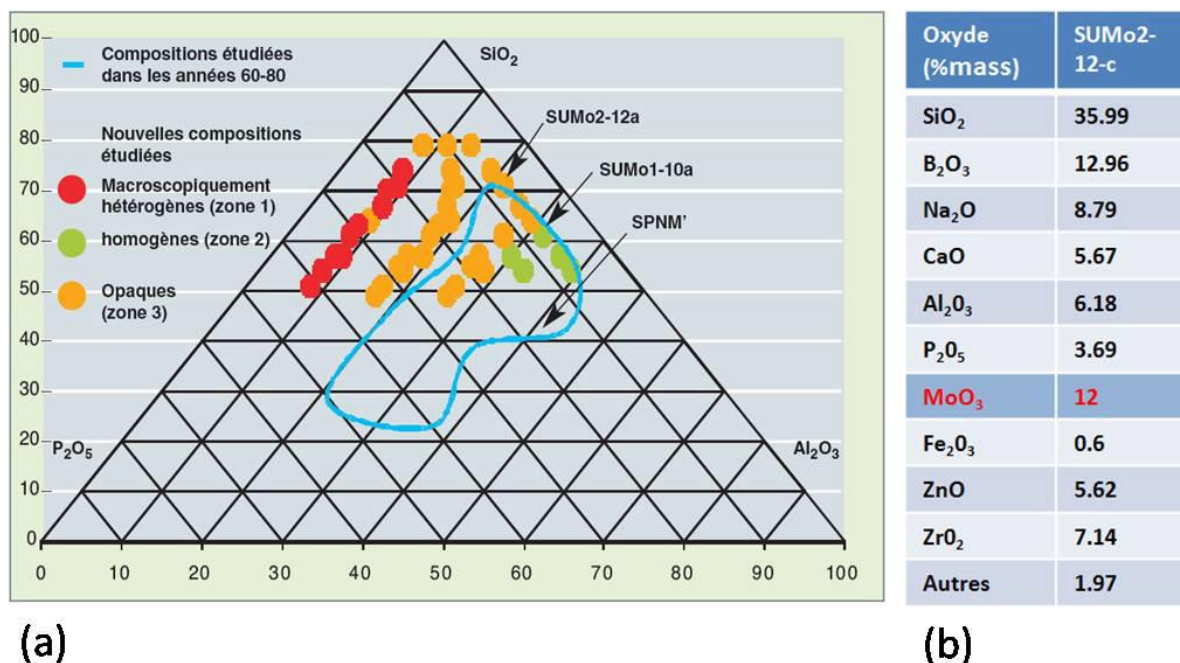


Figure A.2 . (a) Projection des compositions de verres riches en MoO_3 dans le diagramme SiO_2 - P_2O_5 - Al_2O_3 . (b) Exemple de composition d'un verre UMo en %masse d'après C. Fillet et al [10].

C'est pourquoi, une nouvelle matrice a été développée par le CEA et Areva pour conditionner les solutions de déchets issues du retraitement du combustible UMo (Uranium Molybdène) utilisé dans les réacteurs UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz). Ces matrices, dites UMo, sont capables d'incorporer jusqu'à 13 %masse en MoO_3 et contiennent du P_2O_5 à une teneur plus élevée que le verre R7T7. Un exemple de composition est donné sur la (figure A.2, (b)). Ces matrices peuvent être de trois types : macroscopiquement hétérogène, homogène ou opaque en fonction de leur composition chimique (figure. A.2, (a)). La composition retenue pour le procédé industriel est en fait une vitrocéramique contenant des microbilles riches en molybdène partiellement cristallisées et dispersées dans un verre résiduel borosilicaté (figure. A.3).

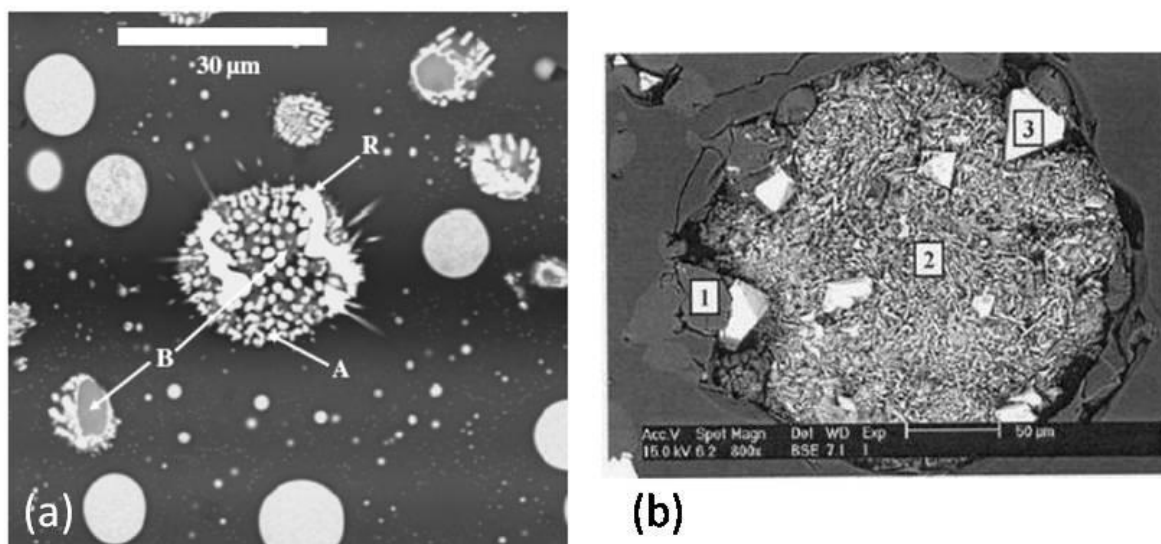


Figure A.3 : (a) Cliché MEB de la matrice vitro cristalline inactive envisagée pour la vitrification des solutions UMo. La phase sombre correspond à la matrice vitreuse appauvrie en éléments Mo, P et Ca.

A: phase riche en Mo et Ca.

B : phase riche en P, Ca

R : phase riche en Rh [11] - (b) Cliché MEB d'un verre UMo simplifié contenant 5.5 %mol en MoO_3 refroidi à $20^\circ\text{C}/\text{h}$

1: NaCaPO_4 ,

2 : Na_2MoO_4 et

3 : CaMoO_4 [12].

Avant de décrire les matrices vitrocéramiques étudiées dans le cadre du confinement de déchets nucléaires, nous allons détailler brièvement les céramiques envisagées pour le stockage spécifique de certains éléments comme l'iode, le césium ou les actinides mineurs [13]. Les céramiques ont l'avantage de permettre un stockage spécifique, c'est à dire que le choix de la composition peut être optimisé pour chaque élément alors que le verre de type R7T7 doit pouvoir accommoder une trentaine d'éléments. De plus, elles peuvent présenter d'excellentes propriétés de confinement (durabilité chimique et comportement sous auto-irradiation). Cependant, leurs méthodes d'élaboration (hautes pressions, frittage sous atmosphère contrôlée) sont difficiles à mettre en place à l'échelle industrielle dans un milieu hautement radioactif. Quelques exemples de céramiques étudiées pour le confinement de radionucléides à vie longue sont donnés sur la (figure A.4).

radionucléide	matrice	taux d'incorporation du radionucléide (% massique)	procédé d'élaboration	durabilité chimique (g/m ² .j)	comportement sous auto-irradiation
iode (I)	iodoapatite (matrice composite) $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$	7	 frittage sous charge (580 °C – 25 MPa)	$V_{dissolution}(I) : 10^{-4}$ à 90 °C (milieu confiné)	-
césium (Cs)	hollandite $Ba_1Cs_{0,28}(Fe_{0,82}Al_{1,46})Ti_{5,72}O_{16}$	5	 frittage naturel (1 250 °C)	$V_{dissolution}(Cs) : 10^{-5}$ à 90 °C (milieu confiné)	défauts ponctuels sans incidence sur la structure
actinides (An)	britholite $Ca_{10-x}An_x(PO_4)_5(SiO_4)_2F_2$	10	 frittage naturel (1 475 °C)	$< 10^{-6}$ (milieu confiné)	faible endommagement (irradiation externe)
	monazite/brabantite $La_{1-3x}An_xCa_xTh_xPO_4$	10	 frittage naturel (1 450 °C)	études en cours	pas d'amorphisation (analogues naturels)
	PDT $Th_{4-x}An_x(PO_4)_2P_2O_7$	10	 frittage naturel (1 250 °C)	10^{-6} à 90 °C – pH 7 (milieu confiné)	études en cours
	zirconolite $(Ca_{1-x}An_x^{3+})Zr(Ti_{2-x}Al_x)O_7$	10	 frittage naturel (1 450 °C)	$< 10^{-6}$ (milieu confiné) arrêt de l'altération	amorphisation de la structure sans perte de confinement

Figure A.4 : Exemples de céramiques étudiées pour le confinement spécifique de radionucléides à vie longue d'après (G. Blondiaux et al 2005) [13].

Les apatites sont généralement envisagées pour le confinement de l'iode avec des procédés de synthèses spécifiques, comme la compression isostatique à chaud ou le frittage par Sparks Plasma Sintering (SPS), afin de minimiser son évaporation [10]. De nombreuses céramiques ont été envisagées pour le confinement des actinides mineurs et leur composition découle souvent d'études sur des analogues naturels. Les principales familles de céramiques étudiées sont les céramiques à base de phosphate de type monazite ($LaPO_4$) ou britholite ($Ca_{10}(PO_4)_5SiO_4F_2$) ou des titanates comme la zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) ou la hollandite ($BaAl_2Ti_6O_{16}$). Ces structures permettent d'incorporer des quantités significatives d'actinides trivalents et tétravalents. Des composés polyphasés ont également été étudiés afin de pouvoir élargir le spectre d'éléments incorporables dans une même matrice. C'est le cas du matériau Synroc, développé en Australie, qui est une combinaison de phases riches en titane (hollandite, zirconolite, pérovskite $CaTiO_3$ et rutile TiO_2) [14].

Comme nous venons de le voir, les verres et les céramiques sont de bons candidats pour l'immobilisation des radionucléides issus du retraitement. Cependant, dans certains cas, ces deux types de matrices ne sont pas les mieux adaptés. Les matrices vitrocéramiques représentent alors un très bon compromis puisqu'elles permettent d'associer de bon nombres d'avantages des verres et des céramiques. Une vitrocéramique est composée de cristaux enrobés dans une matrice vitreuse, appelée verre résiduel. Elles sont généralement obtenues à partir d'un verre par traitements thermiques de nucléation et croissance. Par rapport aux verres, elles permettent de disposer de meilleures propriétés de confinement et de meilleures capacités d'incorporation de certains éléments, peu solubles dans les verres. La durabilité chimique est souvent limitée par celle du verre résiduel, donc sa composition doit être optimisée. Les vitrocéramiques présentent généralement une stabilité thermique intéressante (déjà dévitrifiées) et de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la fissuration). Par rapport aux céramiques, elles sont plus faciles à élaborer à l'échelle industrielle en milieu radioactif. La présence du verre résiduel permet également d'avoir une bonne tolérance par rapport aux variations de composition des solutions de déchets à traiter. De plus, les vitrocéramiques présentent une double barrière de confinement des radionucléides s'ils sont préférentiellement incorporés dans les phases cristallines.

Néanmoins, ce type de matrices complexes doit être étudié en détail sous auto-irradiation car les différences de comportement entre les phases cristallines et le verre résiduel peuvent conduire à des fissurations. De plus, la cristallisation doit être contrôlée afin que des phases néfastes aux propriétés de confinement ne se forment pas. Le contrôle de la microstructure (taille et répartition des cristaux) est également primordial pour assurer de bonnes propriétés mécaniques.

Dans la littérature, plusieurs vitrocéramiques ont été étudiées pour des applications nucléaires majoritairement dans des systèmes silicatés [15].

Historiquement, les premières vitrocéramiques nucléaires ont été développées en Allemagne à partir de 1976 dans l'objectif d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des verres borosilicatés [16,17]. Ces matrices contenaient du celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), de la fersnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) et des phases secondaires. Ce type de matrice permet d'améliorer les propriétés mécaniques mais au détriment de la durabilité chimique, c'est pourquoi il a été abandonné. D'autres études ont par la suite été menées au Canada dans le système :

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ [17,18]. Après des traitements thermiques adaptés, la phase majoritaire obtenue est la titanite (CaTiSiO_5) et le verre résiduel conserve une très bonne durabilité chimique.

Les lanthanides trivalents s'insèrent bien dans la titanite sur les sites du Ca avec deux types de compensation de charge ($\text{Ca}^{2+}, \text{Ln}^{3+}, \text{Na}^+$) TiSiO_5 ou ($\text{Ca}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$)($\text{Ti}^{4+}, \text{Al}^{3+}$) SiO_5 . Bien que ces matrices présentent de bonnes propriétés, elles ont été abandonnées car le contrôle de la cristallisation est difficile et le Canada a adopté pour un stockage direct du combustible usé. Dans les années 90, quelques vitrocéramiques contenant des phases de structure apatite ont été étudiées aux États-Unis. **Weber et al** [18]. ont étudié des verres partiellement dévitrifiés, contenant les phases $\text{Ca}_3(\text{Gd}, \text{Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ (apatite) et $(\text{Cm}, \text{Gd})\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore), dopées au ^{244}Cm . D'autres phases apatites ont également été envisagées comme $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dans un verre aluminoborosilicate car celle-ci peut facilement accueillir des actinides sur le site du gadolinium et que sa durabilité chimique est supérieure à celle du verre [19]. Des études sur des matrices contenant de la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) ont été réalisées, en collaboration avec le CEA, car cette phase présente une meilleure durabilité chimique que les phases apatites [15, 17, 20]. Les travaux de **P. Loiseau** ont montré qu'il est possible d'obtenir des vitrocéramiques contenant des cristaux de zirconolite de composition $\text{Ca}_{0.82}\text{Nd}_{0.19}\text{Zr}_{1.06}\text{Ti}_{1.77}\text{Al}_{0.17}\text{O}_7$ à partir d'un verre parent contenant 6 % mass en Nd_2O_3 [15]. Cependant, le coefficient de partage des simulant d'actinides mineurs entre le verre et la phase cristalline reste faible. Quelques études sur des verres dévitrifiés contenant la phase powellite (CaMoO_4) ont récemment été réalisées [9, 16, 21, 22]. Cette phase permet d'accueillir de grandes quantités de molybdène tout en incorporant des éléments trivalents comme les terres rares.

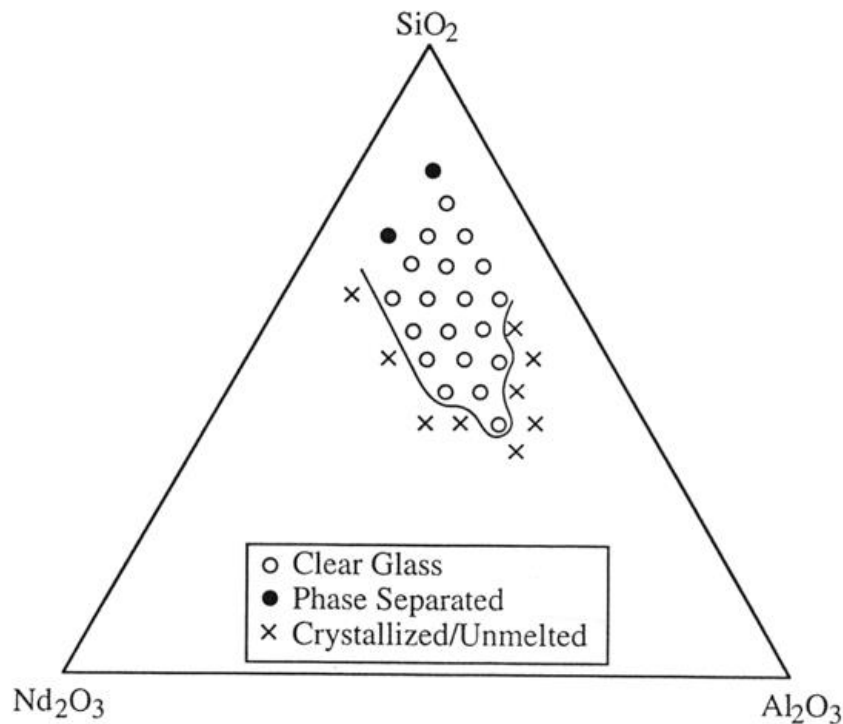
Différents types de verres et de céramiques ont été étudiés dans le cadre du confinement de déchets nucléaires et quelques matrices vitrocéramiques également.

A.II.2. Recherche d'un verre pour le confinement des déchets nucléaires issus de l'altération de combustible à haut taux de combustion

A l'avenir, à l'issue de retraitement de nouveaux combustibles '60 GWj/t' (enrichi à 4.9% en ^{235}U), les solutions de haute activité seront d'avantage enrichies en produits de fission et actinides mineurs que les solutions actuelles provenant du retraitement d'un combustible « 33 GWj/t » (enrichi à 3.5% en ^{235}U). Dans le but de réduire la quantité de colis de verre produits, une nouvelle matrice vitreuse, capable de confiner un pourcentage de déchets plus important par conteneur de verre, est recherchée. En particulier, il lui sera demandé d'incorporer une quantité assez importante de lanthanides (famille la plus abondante au sein de fission qui représente environ 20 Kg de TR_2O_3 (TR=terre rare) par tonne d'U au lieu de 11Kg pour un combustible actuel) et d'actinides mineurs (1.8 Kg par tonne d'U au lieu de 0.6 Kg pour un combustible actuel) et de posséder à long terme, d'excellentes propriétés de durabilité chimique et de tenue à l'auto-irradiation.

Parmi les différents systèmes verriers possibles, les matrices vitreuses riches en terres rares (aluminosilicates (LnSiAlO) et borosilicates (LaBS) de terres en particulier) ont récemment été étudiées pour le confinement spécifique des futures solutions de déchets produites dans le cadre de notre étude.

Verres aluminosilicates de terre (LnSiAlO), appartenant au système 60SiO_2 - $20\text{Al}_2\text{O}_3$ - $20\text{TR}_2\text{O}_3$ (%molaires) soit 29SiO_2 - $16.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $54.5\text{TR}_2\text{O}_3$ (%massique) comme l'indique le diagramme ternaire SiO_2 - Al_2O_3 - Nd_2O_3 (Figure 2.5) [23,24,25,26]. En dehors de ce domaine, une séparation verre – verre ou une cristallisation partielle peut être observée. Cela est dû au fait que les systèmes binaires SiO_2 – TR_2O_3 et SiO_2 – Al_2O_3 présentent une tendance marquée à la séparation de phase. De plus, il est intéressant de noter que l'étendue du domaine vitrifiable dans le système SiO_2 – Al_2O_3 – TR_2O_3 dépend fortement de la nature de la terre rare. Ainsi, plus le rayon de la terre rare est petit (et donc plus sa force de champ est élevée au sein du verre), plus ce domaine est étroit [26]. Cela est vraisemblablement lié à une plus forte tendance des cations de force de champ élevée à se séparer du réseau vitreux [27].



**Figure A.5: Diagramme ternaire (% molaires) du système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$.
Obtention d'un verre aluminosilicate de néodyme homogène. Conditions opératoires :
Tfusion $\sim 1600^\circ\text{C}$, trempé du creuset dans un bain d'eau pendant 1 à 2 secondes puis
refroidissement à l'air**

Ces verres sont connus pour leurs très bonnes propriétés mécaniques. Ce sont des matériaux très durs (dureté Vickers VHN ~ 7 GPa), avec un module élastique élevé[24] et une très forte température de transition vitreuse (environ $860^\circ\text{C} - 910^\circ\text{C}$) [23, 26, 29]. Par ailleurs, ce sont des verres fortement réfractaires, élaborables à de très hautes températures ($\sim 1600^\circ\text{C}$) en raison de l'absence de fondants traditionnels (Na_2O , B_2O_3). De plus, il peut être intéressant de noter que les verres homogènes formés (**Figure A.5**) sont relativement stables thermiquement. En effet, des travaux récents [30] ont montré qu'il fallait introduire d'importantes quantités d'agents nucléants (TiO_2) dans le verre afin de conduire à une cristallisation significative dans la masse.

Ces verres, ou plutôt des verres aluminosilicates oxy-nitrés, appelés verres "SiAlON", dans lesquels une partie des atomes d'oxygène sont substitués par des atomes d'azote (2 % massiques)[28, 31, 34] ont fait l'objet d'un certain nombre d'études dans le cadre du confinement spécifique des radionucléides à vie longue (Pu, Np, Am et Cm)[28, 31, 32, 33, 34]. En effet, à leurs très bonnes propriétés mécaniques se rajoutent d'excellentes propriétés de durabilité chimique. L'ajout d'azote étant reconnu pour augmenter significativement les propriétés mécaniques de ces verres et la température de transition vitreuse ($T_g \sim 900^\circ\text{C}$), les auteurs ont étudié son influence sur la durabilité chimique des verres. Ils n'ont véritablement mis en évidence aucune modification des vitesses de relâchement des éléments en solution due à la présence d'azote[28, 31], juste a priori une allure plus homogène de l'état de surface

du verre altéré[28]. Ils en ont donc conclu que l'ajout d'azote n'était pas particulièrement intéressant dans les verres aluminosilicates de terres rares.

D'après l'ensemble de ces études (verres LnSiAlO et LnSiAlON), il apparaît que l'excellente durabilité chimique de ces verres est due à la présence d'une importante quantité de terres rares. Celles-ci formeraient quasiment instantanément, en milieu faiblement acide, neutre ou faiblement basique, une couche protectrice (couche de passivation) en surface du verre altéré, qui diminuerait la vitesse de relâchement en solution des autres éléments du verre [28,31,32]. Ceci a été confirmé par le fait qu'en présence d'un complexant du néodyme dans la solution aqueuse, du sulfate de sodium par exemple, du sulfate de néodyme soluble se forme, provoquant alors une chute importante de la durabilité chimique du verre, à une valeur caractéristique de celles de verres standards sans terres rares[31]. À l'issue des tests de lixiviation, la terre rare serait retrouvée en concentration plus importante près de la surface du verre (20 – 30 Å)[28].

Peu d'études ont, à notre connaissance, été réalisées sur la tenue à l'auto-irradiation des verres LnSiAlO. Ces études ont été menées après irradiation externe (ions lourds, électrons) afin de simuler les phénomènes d'auto-irradiation (noyaux de reculs, irradiation β)[33,34]. Dans ce cas, l'évolution éventuelle de la structure du verre et de son comportement en lixiviation a été étudiée. Il apparaît qu'il est difficile de tirer des conclusions concernant les résultats obtenus après irradiations aux ions lourds (Bi^+) en raison de phénomène d'oxydoréduction consécutifs à l'implantation des ions lourds au voisinage de la surface[33,35]. Cependant, concernant les expériences d'irradiation électronique externes, de très faibles modifications structurales ont été mises en évidence. Ces modifications n'ont aucun impact sur le comportement du verre en lixiviation[34].

Dans le cadre de notre étude, les verres LnSiAlO pourraient constituer d'excellentes matrices potentielles de confinement. En effet, d'après l'ensemble des résultats de la littérature, il s'avère que plusieurs propriétés de ces systèmes verriers correspondent aux critères imposés pour la détermination d'une matrice vitreuse pour notre étude :

- ✓ Possibilité d'incorporation d'un fort pourcentage de déchets (forte proportion de terres rares dans les verres dont une partie pourrait provenir des terres rares contenues dans les produits de fission et d'autre part, capacité d'incorporation significative des actinides mineurs). Toutefois, aucune étude ne fait véritablement référence à l'incorporation d'actinides dans le verre, uniquement à l'incorporation de leurs simulant. Également, aucune donnée n'est présente dans l'ensemble de ces études sur la possibilité des verres LnSiAlO à confiner les autres produits de fission (hors terres rares et actinides).
- ✓ Température de transition vitreuse très élevée (860 -910°C).
- ✓ Excellentes propriétés de durabilité chimique.

Toutefois, la température d'élaboration de ces verres trop élevée ($\sim 1600^\circ\text{C}$) constitue un critère rédhibitoire pour le choix de ces verres comme matrices de confinement pour notre étude (limitation à 1300°C pour des raisons technologiques).

A.II.2.1. Verres borosilicates de terres rares (LaBS)

Les verres borosilicates de terres rares, communément appelés verres "LaBS", sont des verres d'oxydes de composition proche de celle des verres Löffler antérieurement étudiés pour des applications optiques[36]. Ces verres, appartenant au système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MO} - \text{ZrO}_2 - \text{TR}_2\text{O}_3$ (avec M = alcalino-terreux (souvent Sr ou Ba) et TR = terre rare (souvent de début de période)) ont comme principale caractéristique de renfermer une grande quantité de terres rares (~ 30 % massiques) (**Tableau A.2**). Dans le but d'utiliser ces compositions pour confiner l'ensemble des actinides (plutonium, uranium et actinides mineurs) [37, 38, 39, 39, 40, 41, 42, 43, 44,45], des modifications mineures de composition ont été réalisées par les Américains afin de diminuer la température du liquidus (et donc la température de fusion du mélange vitrifiable) et d'augmenter la viscosité de la fonte. C'est ainsi que la teneur initiale en oxydes de terres rares a été réduite alors que les teneurs en SiO_2 et en Al_2O_3 ont été augmentées [38]. Dans ces compositions, le gadolinium peut être introduit en même proportion que le plutonium comme poison neutronique.

Les verres LaBS sont principalement constitués des trois oxydes formateurs SiO_2 , Al_2O_3 et B_2O_3 et de terres rares TR_2O_3 (**Tableau A.2**). De faibles quantités d'alcalino-terreux (Sr ou Ba) et de zirconium sont également introduites pour aider à la formation d'un verre homogène et également pour contribuer à l'amélioration de la durabilité chimique du verre.

La température d'élaboration des verres LaBS est relativement élevée, à savoir supérieure ou égale à 1450°C. Toutefois, notons que ces verres sont moins réfractaires que les verres LnSiAlO vus précédemment, cela en raison de la présence de B_2O_3 (agent fondant et fluidifiant) au sein de la composition. Dans le but de diminuer encore cette température, des ajouts d'autres agents fondants et fluidifiants (comme Na_2O par exemple) ont été effectués au sein de la composition. Il apparaît très vite, au-delà d'une quantité d'environ 3 à 4 % massiques de Na_2O , des phénomènes de séparation de phases ou de cristallisation d'une phase riche en terre rare à la coulée. Les phases cristallines alors formées sont de type apatite de composition $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dans le cas d'un ajout de K_2O [45] ou de type oxyde de terre rare, de compositions $\text{Ce}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$. Par ailleurs, la température de transition vitreuse des verres LaBS est assez élevée, d'environ 800°C.

Tableau A.2 : Composition moyenne des verres LaBS sans incorporation de déchets (en % massiques) [15].

oxydes	% massique
SiO_2	~ 30
B_2O_3	10 – 15
Al_2O_3	20 – 25
MO	3 – 5
ZrO_2	~ 2
TR_2O_3	30 – 35

Il s'avère que des systèmes vitreux contenant d'importantes quantités de terres rares permettent d'augmenter la solubilité des actinides dans le verre [15,16], ce qui se comprend puisque les terres rares servent usuellement de simulant inactifs des actinides. Ainsi, d'après l'ensemble des études, il apparaît qu'un verre LaBS renfermant 7 % massiques de PuO_2 est homogène, mais au-delà de 10 % massiques, des grains de PuO_2 cristallisés apparaissent au sein du verre. La (Figure A.6). présente d'ailleurs les zones de formation d'un verre LaBS homogène dans le cadre de l'étude de l'incorporation de ThO_2 , simulant tétravalent de Pu. La solubilité de UO_2 dans ces verres est proche de 9 % molaires (20 % massiques)[16] et un verre contenant moins de 1 % massique d'actinides mineurs est homogène [15].

L'énorme avantage de ces verres en termes de matrice de confinement est leur excellente durabilité chimique. En effet, des études ont montré que ces verres étaient environ 25 à 1000 fois plus durables que les verres borosilicates standards [15, 17, 19] (tests de durabilité chimique en conditions saturantes à 90°C, d'une durée totale de 7 jours). Cette amélioration serait principalement due à la présence en grande quantité des terres rares et à l'absence d'alcalins au sein du verre. Pour un verre LaBS homogène renfermant 10 % massiques de PuO_2 , une couche d'altération riche en silicate de plutonium et/ou de lanthanide (Ln) se forme en périphérie du verre altéré, avec une vitesse de relâchement de Pu et Ln en solution quasiment nulle[17,22].

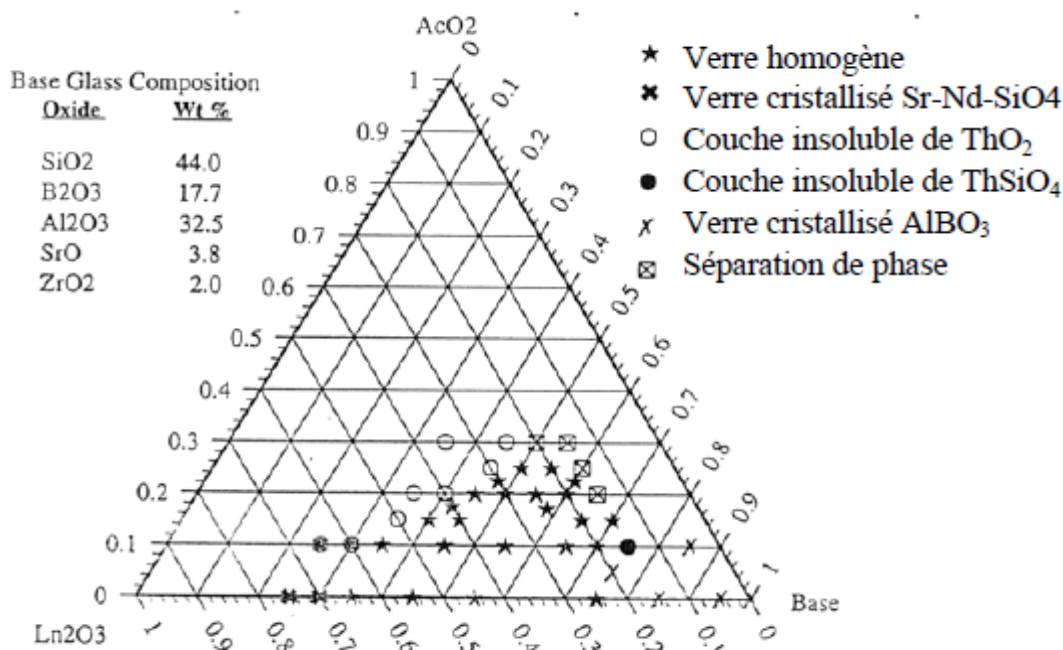


Figure A.6: Diagramme ternaire (% massiques) d'un verre de base (SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – SrO – ZrO_2) + terres rares Ln_2O_3 + ThO_2 (simulant de PuO_2) pour l'élaboration d'un verre LaBS ($T_{\text{fusion}} = 1475^\circ\text{C}$).

De la même manière que pour les verres LnSiAlO , les verres LaBS pourraient constituer des matrices de confinement de choix dans le cadre de notre étude :

- ✓ Capacité d'incorporation d'un taux significatif d'actinides mineurs (Am, Cm) d'environ 1 % massique [15](plus élevée que le taux d'actinides (U, Pu, Np, Am, Cm) à confiner.
- ✓ Proportion importante de terres rares dans le verre, pouvant simuler la proportion provenant des produits de fission.
- ✓ Température de transition vitreuse élevée, d'environ 800°C.
- ✓ Excellentes propriétés de durabilité chimique.

Cependant, il a été montré au cours de ces études que le taux d'incorporation de certains éléments comme le sodium [23] n'était pas très élevé. Il n'est donc pas évident que ces matrices puissent confiner l'ensemble des déchets issus du retraitement du combustible "60 GWj/t".

En outre, il n'existe pas d'informations, à notre connaissance, sur des études réalisées sur la tenue des verres LaBS à l'auto-irradiation.

De plus, malgré les essais de modifications de composition[23], infructueux, pour abaisser la température d'élaboration, celle-ci reste trop élevée ($\geq 1450^{\circ}\text{C}$) pour choisir ces compositions de verres pour notre étude.

D'après l'ensemble des données répertoriées sur les deux systèmes verriers (LnSiAlO et LaBS) ayant pour application potentielle le confinement spécifique des actinides, il apparaît qu'aucun des deux ne peut être directement transposable à notre étude, notamment à cause des trop fortes températures d'élaboration de ces verres ($T_{\text{élaboration}} \geq 1450^{\circ}\text{C}$). De plus, il n'est pas évident que ces verres puissent incorporer l'ensemble du spectre de déchets à confiner dans le cadre de notre étude, vu d'une part l'absence d'informations existantes à ce niveau pour les verres LnSiAlO et d'autre part les faibles quantités de sodium que peuvent ingérer les verres LaBS en restant homogènes[23].

Toutefois, le fait d'introduire une importante quantité de terres rares dans le verre améliore indéniablement ses propriétés de comportement à long terme, primordiales pour une bonne matrice de confinement de déchets nucléaires de haute activité.

Dans le cadre de la mise au point d'une composition de verre pour notre étude, une composition de verre suffisamment fusible ($T_{\text{élaboration}} \sim 1400^{\circ}\text{C}$), riche en terres rares sera recherchée, en s'appuyant sur les différents avantages de chacune des matrices précédentes.

Conclusion

Les solutions de déchets, composées des produits de fission, actinides mineurs et éléments additionnels sont aujourd'hui confinées dans des matrices vitreuses. Cependant, les combustibles nucléaires évoluent, avec une tendance générale d'augmentation de leur temps de séjour en réacteur et de leur taux de combustion. Par conséquent, les solutions à vitrifier contiennent plus de produits de fission (PF) et actinides mineurs (AM).

Les problèmes posés dans le stockage des DR dans les verres nucléaires résident, dans une forte délocalisation des ions alcalins du réseau vitreux lors de l'irradiation, qui les rend vulnérables du point de vue de leur durabilité vis-à-vis de l'auto-irradiation. En effet, l'ajout du mélange alcalin et alcalinoterreux, le rôle spécifique de certains cations, qui sont connus pour bloquer l'évolution structurelle du réseau.

Référence :A.II. Matériaux de confinements de DR

- [1] A.QUINTAS, « Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicates de terre rare » Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) 2007.
- [2] F.P.Glasser,application of inorganic cements ton the conditioning and imobilisation of radioactive wastes,in :handbook of advenced radioactive waste conditioning technologie.
- [3] M.I.Ojovane, N.V.ojovane,Z.I.Golubeva,I.v.Startceva and A.S barinov,Aging of the bitumen waste forme in wet repository conditions,materials researche society symposium proceeding vol:713,p :713-718,2002.
- [4] W.E.Lee,M.I.Ojovan,and C.M.Jantzen,radioactive waste managment and contaminated site clean .up processes,technologies and international experience cambridge.woodhead,2013.
- [5] L.J.Jardine and M.J.Steinder , 'A review of metal matrix encapsulation of solidified radioactive high level waste,'U.S .Doe report ANL.78-19,argonne national laboratory ,argonne ,IL,1978.
- [6] R. Boën. Le colis de verre et lesprocédés d'élaboration. Monographie de l'énergie nucléaire, Ed. Le moniteur,Pages 27_32, 2009.
- [7] T. Advocat, J.M. Delaye, S. Peugeot, O. Pinet, and X. Deschannels. Formulation,structures et propriétés des verres nucléaires. Monographie de l'énergienucléaire, Ed. Le moniteur, P 33-49, 2009.
- [8]I. Bardez. « Étude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue ». PhDthesis, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [9] N. Chouard. « Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicates riches en terres rares et en molybdène ». PhDthesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [10] C. Fillet, M. Tribet, S. Peugeot, X. Deschannels, and M. Defranceschi. « Matrices de confinement alternatives.nMonographie de l'énergie nucléaire », Ed. Le moniteur, P111-118,2009.
- [11]D. Caurant, O.Majerus, E. Fadel, and M. Lenoir. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$. Jornal. American. Ceramic. Society, Vol:90, P:774-783, 2007.
- [12] C. Cousi, F. Bart, and J. Phalipou. Cristallisation dans les verres de silicates contenant du molybdène et duphosphore. Jornal. PhysicsIV, Vol :118 P :79-83,France, 2004.
- [13] G. Blondiaux and C. Fillet. Les promesses des conditionnements spécifiques. Clefs CEA, 53-88, hiver 2005.

- [14] R.C. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, and A. Major. Immobilization of high-level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, Vol:278, P:219-223, 1979.
- [15] P. Loiseau. « Contribution à l'étude devitrocéramiques et de céramiques à base de zirconilite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue ». PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [16] J.V. Crum, L. Turo, B. Riley, M. Tang, and A. Kossoy. Multi-phase glass-ceramics as a waste form for combined fission products: Alkalis, alkaline earths, lanthanides, and transition metals. *Jornal. American. Ceramic. Society*, Vol :95, P :1297-1303, 2012.
- [17] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, and A. Quintas. *Glasses, Glass-ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes*. Nova Science Publishers, 2009.
- [18] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, and S.J. Zinkle. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *Jornal. Mater. Res*, Vol:13,P:1434-1484, 1998.
- [19] D. Zhao, L. Li, L.L. Davis, W.J. Weber, and R.C. Ewing. Gadolinium borosilicate glass-bonded Gd-silicate apatite : A glass-ceramic nuclear waste form for actinides. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, Vol :663,P:199-206, 2000.
- [20] C. Fillet, J. Marillet, J. L. Dussossoy, F. Pacaud, N. Jacquet-Francillon, and J. Phalippou. Titanite and zirconolite glass-ceramics for long-lived nuclear wastes. *J. Ceram. Trans.*, Vol :87,P:531-535, 1997.
- [21] X. Orlhac. « Étude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme ». PhD thesis, Université de Montpellier II, 1999.
- [22] J. V. Crum, B.J. Riley, L.R. Turo, M. Tang, and A. Kossoy. Summary report : Glass-ceramic waste forms for combined fission products. Technical report, U.S. Department of Energy Waste Form Campaign, 2011.
- [23] J. E. Shelby, dans *Rare Elements in Glasses, Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications, Ed. J. E. Shelby 94-95 (1993) 6.
- [24] E. M. Erbe, D. E. Day, *Journal. American. Ceramic. Society*. 73 [9] 2708. (1990)
- [25] L. Lin, T. Zhujun, S. Weiying, W. Peiling, *Phys. Chem. Glasses* 40 [3] (1999) 126.
- [26] J. E. Shelby, J. T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [1] (1990) 39.
- [27] O. V. Mazurin, G. P. Roskava, E. A. Pirai-Koshits, dans *Phase Separation in Glass*, Ed. Elsevier, Science Publishers B. V. (1984) 108.
- [28] L. Bois, N. Barré, S. Guillopé, M. J. Guittet, M. Gautier-Soyer, J. P. Duraud, P. Trocellier, P. Verdier, Y. Laurent, *J. Nucl. Mat.* 277 (2000) 57.
- [29] J. T. Kohli, J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* 32 [2] (1991) 67.
- [30] H. Kim, W. Choi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2103.
- [31] G. Leturcq, G. Berger, T. Advocat, E. Vernaz, *Chem. Geol.* 160 (1999) 39.

- [32] S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen, P. Trocellier, J. Non-Cryst. Solids 332 (2003) 115.
- [33] S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen, P. Trocellier, J. Non-Cryst. Solids 332 (2003) 128.
- [34] S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen, P. Trocellier, J. Non-Cryst. Solids 332 (2003) 141.
- [35] S. Gavarini, « Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents » Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (2002).
- [36] J. Von Löffler, Glastechnische Berichte 10 (1932) 204.
- [37] N. E. Bibler, W. G. Ramsey, T. F. Meaker, J. M. Pareizs, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 412 (1996) 65.
- [38] W. G. Ramsey, N. E. Bibler, T. F. Meaker, Waste Management 95, Record 23828 – 23907, WM Symposia, INC., Tucson, AZ (1995).
- [39] T. F. Meaker, D. K. Peeler, J. C. Marra, J. M. Pareizs, W. G. Ramsey, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 465 (1997) 1281.
- [40] J. D. Vienna, D. L. Alexander, H. Li, M. J. Schweiger, D. K. Peeler, T. F. Meaker, PNNL report – 11346 (1996).
- [41] T. F. Meaker, W. G. Ramsey, J. M. Pareizs, D. G. Karraker, D. E. Day, Ceram. Trans. 72 (1996) 409.
- [42] X. Feng, H. Li, L. Li, J. G. Darab, M. J. Schweiger, J. D. Vienna, B. C. Bunker, P. G. Allen, J. J. Bucher, I. M. Craig, N. M. Edelstein, D. K. Shuh, R. C. Ewing, L. M. Wang, E. R. Vance, Ceram. Trans. 93 (1999) 409.
- [43] J. G. Darab, H. Li, M. J. Schweiger, J. D. Vienna, P. G. Allen, J. J. Bucher, N. M. Edelstein, D. K. Shuh, Plutonium Futures – The Science, Transuranic Waste (1997) 143.
- [44] J. A. Fortner, C. J. Mertz, D. Chamberlain, J. K. Bates, Plutonium Futures – The Science, Transuranic Waste (1997) 147.
- [45] H. Li, J. D. Vienna, M. J. Schweiger, J. V. Crum, Ceram. Trans. 87, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries III (1998) 189.

O 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, Université « Pierre et Marie Curie-Paris VI », France, 2012.

A.III. Verre

Introduction

Le verre est un des premiers matériaux fabriqués par l'homme, il a été découvert pendant l'âge de bronze, il y a plus de 4500 ans. De plus, les verres sont aussi présents dans la nature, en particulier parmi les roches volcaniques et permettent ainsi d'avoir une approche des conditions physico-chimiques régnant à l'intérieur de notre planète. Les verres présentent des propriétés intéressantes, comme leur facilité de mise en œuvre et de formage, la diversité des formulations, mais aussi des propriétés d'usage comme la coloration, l'isolation, la résistance mécanique et chimique, les propriétés de surface... Leur utilisation s'est donc beaucoup développée depuis leur découverte. On est passé d'une utilisation domestique et artistique (vaissellerie, vitrage, verres, bouteilles, gobelets, vases et vitraux) à une utilisation plus technologique (matériaux d'optique, fibres d'isolation ou de renforcement, emballages, matrices de confinement des déchets nucléaires...etc). Toutes ces propriétés dépendent largement de la structure du verre utilisé, une bonne compréhension de ces propriétés nécessite donc une meilleure connaissance de l'organisation structurale de ces verres. Mais malgré leur utilisation de plus en plus courante depuis leur découverte, la structure des verres reste mal comprise. En effet, la détermination de la structure d'un solide amorphe n'est pas une tâche triviale : il n'y a pas de réseau, pas de symétrie, et la maille élémentaire peut être considérée comme infinie et contenant un nombre infini d'atomes. Une description statistique de la structure sera donc la plus appropriée. De plus, la structure d'un solide amorphe ne pourra jamais être déterminée de façon non ambiguë. En effet, pour une même composition, on pourra avoir des solides amorphes de structures différentes, aux niveaux macroscopiques et microscopiques, si les méthodes de préparation sont différentes.

A.III.1. Définition de verre

Le mot verre peut prendre des significations variées si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent bien connu depuis l'antiquité dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution, donc pour définir un verre on a le choix entre une définition opérationnelle et une définition structurale [1,2].

Selon un aspect structural, un verre est un solide non cristallin, encore appelé solide amorphe, présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux [3,4]. Le verre peut être alors décrit comme un solide possédant une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance à l'inverse du cristal qui se caractérise par un arrangement structural, périodique et tridimensionnel (existence d'une maille cristalline) (figure A.7). Seul peut être mis en évidence dans un verre, un ordre à courte distance qui traduit l'arrangement mutuel des voisins atomiques proches d'un atome donné, variable selon le site considéré. Par ailleurs, un verre est un matériau isotrope puisque aucune direction dans la structure n'est privilégiée. Les entités formant le réseau vitreux sont effectivement réparties de façon aléatoire. C'est un matériau macroscopiquement homogène.

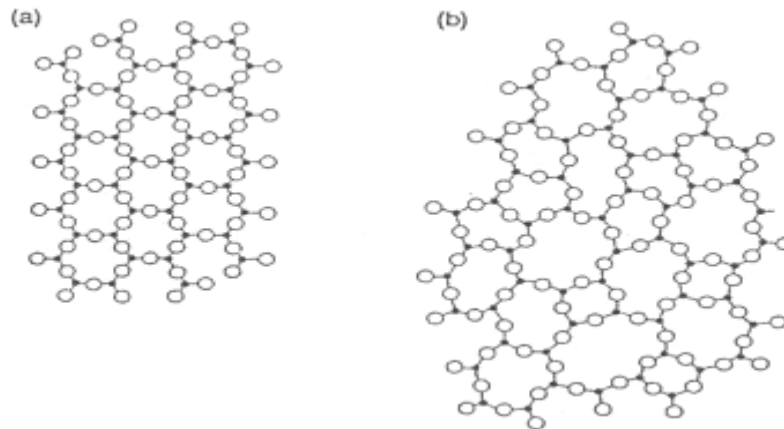


Figure A. 7 : Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux.

- ❖ Selon un aspect opérationnel, le verre est un solide obtenu par trempe d'un liquide surfondu. En fait, cela consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage du liquide de façon permanente (figure A.8) [4].

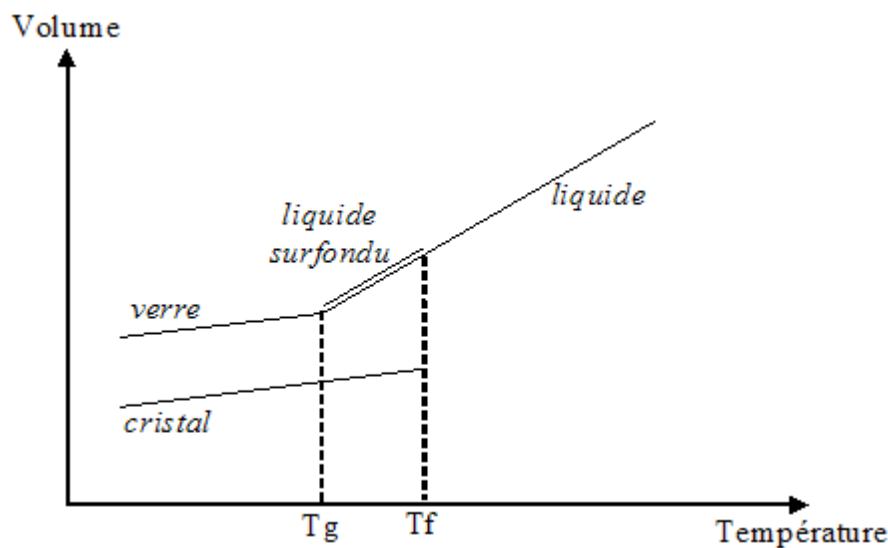


Figure A.8 : Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la Température.

Lorsque le point de fusion T_f (ou de solidification) est atteint, deux phénomènes peuvent avoir lieu :

- Le liquide cristallise : il se produit une brusque variation du coefficient de dilatation.
- ✓ Le liquide passe à l'état surfondu : l'abaissement de la température provoque une contraction du liquide surfondu. Puis, à partir d'une certaine température T_g , appelée température de transition vitreuse, la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Cet épaulement dans la courbe marque le passage

duliquide surfondu au verre. En fait, le phénomène de transition vitreuse correspond à une brusque variation de la viscosité du matériau.

Une bonne connaissance des températures caractéristiques des verres semble nécessaire afin de prévoir la nature des phases obtenues et les conditions de cristallisation.

Ces températures caractéristiques sont :

- T_g , température de transition vitreuse
- T_c , température de première cristallisation
- T_f , température de fusion

A.III.2. Etat vitreux

Plusieurs définitions du verre ont été proposées pour décrire l'état vitreux depuis celle de Tamman [5] selon laquelle « les matériaux solides et non cristallisés se trouvent à l'état vitreux ».

En 1982 J.Zarzaycki lui préfère la définition suivante : « Le verre est un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse, l'état physique correspondant est l'état vitreux » [3].

D'un point de vue thermodynamique, le verre est un état hors équilibre car il présente un excès d'enthalpie par rapport aux composés cristallins de même composition pour certaines compositions très durables, on parle alors de verre métastable.

Pour obtenir un verre, une solution simple consiste à refroidir brusquement un liquide (trempe), entraînant son passage successif de l'état liquide sur fondu à l'état vitreux, le liquide se fige alors progressivement dans une configuration on proche de celle qu'il a au-dessus de sa T_f par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation. Cependant, il est impératif que la vitesse de refroidissement soit supérieure à la vitesse de nucléation pour éviter la formation de cristaux à la température de fusion T_f . Le passage à l'état vitreux quand à lui se caractérise alors par une température que l'on appelle température de transition vitreuse T_g [6] dont la valeur dépend de la vitesse de refroidissement et fluctue sur un domaine appelé « intervalle de transition ». Cet intervalle s'explique par le fait que la valeur de T_g dépend de l'histoire thermique de verre communément on observe que les valeurs de T_g seront d'autant plus hautes que la vitesse de trempe est rapide (Figure A.9).

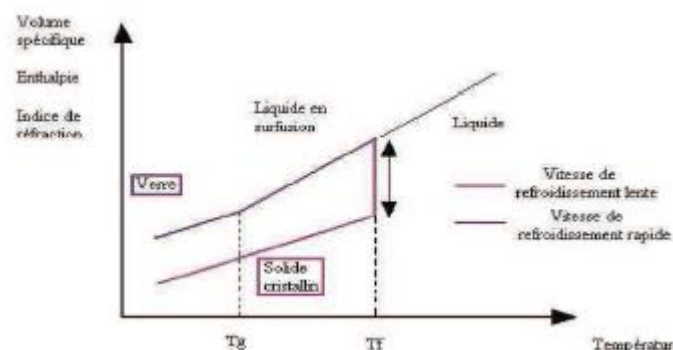


Figure A.9: Définition de la T_g et variation de grandeurs

Le passage de la T_g conduit à la formation de l'état vitreux au matériau solide amorphe dont la structure est caractérisée par un désordre à moyenne et grande distance. On admet cependant qu'il existe un ordre à courte distance ($< 3A^0$) qui se caractérise par la formation de polyèdres dont l'enchaînement est décrit par des règles empiriques qu'il faudra confirmer ou pour le moins détailler.

A.III.3. Structure de verre

À l'origine, un modèle de la structure atomique du verre a été proposé par Goldsmith [7]. Il pensait qu'un verre pouvait se former si le rapport des rayons ioniques entre le cation et l'oxygène valait entre 0.2 à 0.4. Ce rapport correspond aux sites tétraédriques, c'est-à-dire un cation entouré par quatre atomes d'oxygène. Goldschmidt pensait que des cations tétra-coordonnés pouvaient former un verre. La justification de cette idée est venue plus tard.

A.III.3.1. Critère de Goldschmidt

Le verre peut être qualifié comme étant un solide ayant la structure d'un liquide. En effet, l'arrangement des atomes constituant un verre est aussi désordonné que dans un liquide. Sa structure est non cristalline et ne présente pas d'arrangement atomique à longue distance. Cependant, pour qu'il y ait formation d'un verre la structure doit vérifier un certain nombre de critères.

En s'intéressant aux conditions de vitrification des oxydes simples, Goldschmidt fut le premier à émettre un modèle de la structure atomique du verre en 1926 [3]. Un verre d'oxyde ne pouvait se former que si le rapport r_c/r_o des rayons ioniques du cation et de l'oxygène est compris entre 0,2 et 0,4. Cet intervalle implique une coordination tétraédrique de la structure, c'est à dire un cation central entouré de quatre oxygènes (**Figure A.10**). Selon Goldschmidt, le verre devait donc être constitué par un ensemble de tétraèdres.

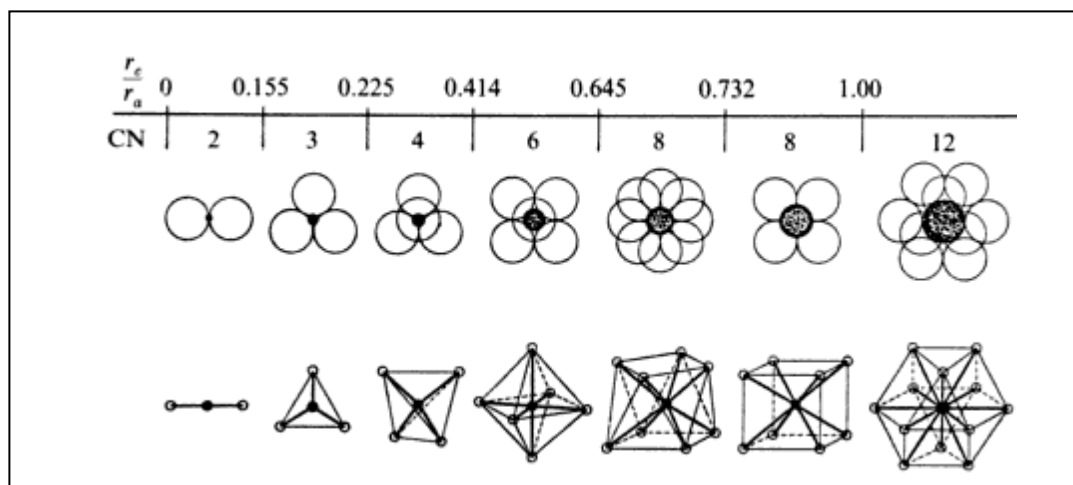
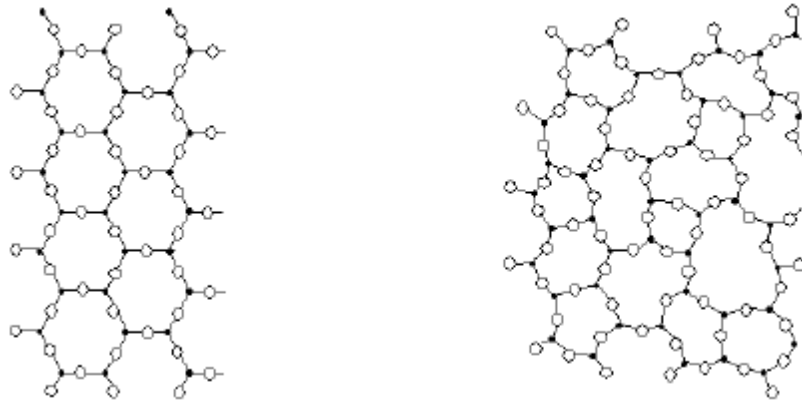


Figure A.10: Domaine de stabilité des polyèdres de nombre de coordination CN en fonction du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion [8].

Ce modèle restait cependant insuffisant. En effet, certains matériaux comme BeO respectaient bien le critère de Goldschmidt mais restaient toutefois impossible à vitrifier.

A.III.3.2. Modèle de Zachariasen

En développant les travaux de Goldschmidt, Zachariasen proposa en 1932 un premier modèle tridimensionnel du réseau vitreux appelé théorie du réseau aléatoire ou *Random Network Theory* [9]. En constatant des similitudes entre les propriétés mécaniques du cristal et du verre, il chercha la manière dont devaient être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui du cristal. Que ce soit sous sa forme cristalline ou vitreuse, la structure est constituée d'un réseau de triangles SiO_3 liés entre eux par leurs sommets. La seule différence est que l'angle Si-O-Si n'est pas constant dans le cas de la structure vitreuse (figure A.11).



a) structure hexagonale

b) structure amorphe

Figure A.11: Représentation de la structure de la cristobalite (a) et de la silice vitreuse (b) d'après W. H. Zachariasen [9].

Pour respecter une configuration désordonnée, le réseau du verre doit satisfaire à certaines règles qu'il établit.

➤ Règle de Zachariasen

W.H. Zachariasen fut le premier en 1932 à formuler un modèle basé sur un concept cristallographique et émit l'hypothèse d'une structure vitreuse en réseau continu (Continuous, Random, Network) et totalement désordonnée. Il définit alors quatre règles de vitrification s'appliquant au cas particulier d'un verre d'oxyde M_xO_y [10].

- 1) Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations M.
- 2) Les polyèdres de coordinances peuvent avoir des sommets communs mais ni arête ni face commune.
- 3) Le nombre d'oxygène entourant un cation doit être petit (3 ou 4).
- 4) La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins à partir de ces règles, les oxydes de types AO et A_2O ne peuvent pas former du verre [10]. En 1978 A.R Cooper [11] a démontré que les règles 1 et 2 de Zachariasen sont essentielles, elles sont valables pour les oxydes A_2O_3 qui montrent que

l'oxygène forme un triangle autour de l'atome A, ainsi que l'oxyde de la forme AO_2 et A_2O_5 si les oxygènes forment un tétraèdre. Mais il a démontré que ces règles sont beaucoup plus basées sur la topologie que sur des bases énergétique.

Une répartition des oxydes en trois classes : formateur, modificateurs et intermédiaires a été proposée suivant leur nombre de condition, la différence d'électronégative entre le cation et l'oxygène [12,13].

Tableau A.3: Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon

Oxydes formateurs	Oxydes modificateurs	Oxydes intermédiaires
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
B_2O_3	Na_2O	PbO
GeO_2	K_2O	ZnO
As_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
V_2O_5		
P_2O_5		

A.III.3.3. Modèle de Greaves

Les études EXAFS et XANES menées par Greaves[15]. Sur les verres de silicate et d'aluminosilicate ont montré l'existence d'un ordre à courte distance dans la disposition des cations Na^+ et Ca^+ dans le réseau vitreux. En 1985, ces résultats lui ont permis de formuler un nouveau modèle du réseau vitreux appelé *Modified Random Network* (**Figure A.12**). Selon ce modèle, le réseau est constitué d'une zone riche en modificateurs et une zone riche en formateurs interconnectées entre elles. Son modèle fut conforté par des études ultérieures. Un regroupement des alcalins et alcalino-terreux a en effet été mis en évidence dans des verres silicatés [16,17].

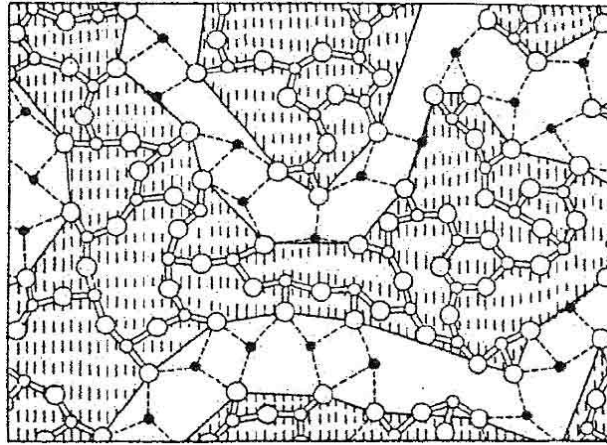


Figure A.12.: Modèle de Greaves. Les zones hachurées correspondent aux zones riches en formateurs tandis que les points noirs sentent les modificateurs à l'intérieur des canaux.

A.III.4. Influence des oxydes sur les propriétés des verres

A.III.4.1. Oxydes formateurs

Les oxydes formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent former des verres à eux seuls par la création de polyèdres de faible coordinence (3 ou 4) qui sont reliés entre eux par des oxygènes pontants. Les cations formateurs engagent des liaisons covalentes, et donc orientées, avec l'oxygène. Leur environnement est donc celui qui est le mieux défini, par opposition à celui des autres cations [18].

A.III.4.2. Oxydes modificateurs de réseaux

Le terme "modificateur de réseau" est attribué aux oxydes qui viennent changer le réseau structural du verre constitué initialement par les formateurs de réseau. Il s'agit principalement des alcalins, des alcalino-terreux et des terres rares qui sont souvent ajoutés pour modifier les propriétés chimiques ou macroscopiques du verre. Dans le réseau vitreux, la liaison des cations modificateurs avec l'oxygène est de nature ionique et sa coordinence est élevée. Ils peuvent jouer le rôle de compensateurs de charges autour de polyèdres présentant un excès de charge négative. Ils peuvent également provoquer des ruptures de liaisons entre les polyèdres formateurs de réseau ; processus au cours duquel il y a transformation des oxygènes pontants c'est-à-dire liés à deux cations formateurs en oxygène non pontant c'est-à-dire liés à un seul cation formateur (Figure A.13). L'ajout de modificateurs tels que Na_2O et CaO permet de réduire la viscosité du verre et donc de faciliter son élaboration. Le calcium permet en outre d'augmenter la durabilité chimique du verre.

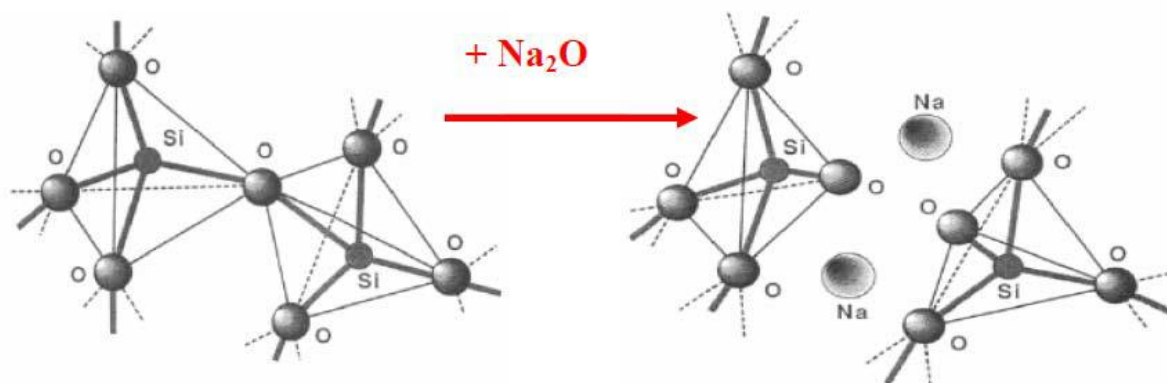


Figure A.13 Rupture d'une liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres SiO₄ avec l'ajout d'un cation modificateur Na₂O. L'ajout de sodium entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté avec la formation de deux oxygènes non pontant [19].

A.III.4.3. Oxydes intermédiaires

Ils ne peuvent former un verre à eux seuls. Mais selon la composition du verre ils peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, ils peuvent jouer le rôle de modificateur et créer des oxygènes non pontant. En revanche, s'il y a suffisamment d'ions alcalins pour compenser la charge négative excédentaire, ils peuvent partiellement se substituer aux formateurs de réseau et faire disparaître des oxygènes non pontant. Parmi ces oxydes intermédiaires, on retrouve :

Al₂O₃ « allonge » le verre, c'est à dire augmente l'intervalle de travail, améliore la résistance mécanique et chimique, augmente le coefficient de diffusion des ions alcalins (d'où son emploi dans les verres pour trempe chimique) et diminue la tendance à la démixtion.

ZnO augmente la dureté des verres de silicates.

PbO augmente l'indice de réfraction (utilisation dans le verre dit « cristal ») et la résistivité électrique. A forte teneur (40-80) % il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X.

Il diminue T_g et favorise la séparation des phases.

CdO à forte teneur (30-60) % entre dans la composition des verres protecteurs contre les neutrons thermiques.

TiO₂ augmente l'indice de réfraction, favorise la séparation de phases (utilisation dans les vitrocéramiques) et améliore la résistance aux acides.

ZrO₂ agit comme TiO₂, il favorise la dévitrification et la séparation de phases.

Les oxydes de métaux de transition et de terres rares sont utilisés dans les verres decouleur (verres d'art et verres d'optique spéciaux).

A.III.5. Classification des verres

A.III.5.1. Verres naturels :

Ils sont le résultat du refroidissement brusque des laves volcaniques. Qui arrivent à la surface de la croûte terrestre il existe plusieurs combinaisons HZAR denses telle que [20,21] :

- **Les obsidiennes** : roches naturels de composition chimique proche de celle des verres industriels de coloration rouge noir ou brun due aux impuretés elles contiennent moins de 3% d'eau qu'elles libèrent entre 900 et 1000 °C.
- **Les Pechstein** : sont colorés en noir, bleu, vert ou rouge contiennent plus de 3% d'eau qu'elles perdent vers 200-300°C elles sont supposées être formées par hydratation des obsidiennes.

A.III.5.2. Verres artificiels

On distingue les verres organiques et les verres inorganiques. Parmi les verres inorganiques ce sont les verres d'oxydes et surtout de silicates qui sont les plus importants être présents plus de 95% du tournage des verres produit industriellement [20].

A.III.5.3. Verres d'oxydes

Ils présentent la plus grande partie des verres, elles ont deux types :

- verre à un seul composant : ce sont des verres à base d'un seul oxyde formateur comme : SiO_2 , BeO_3 , P_2O_4 .
- verre formé par plusieurs composants : ce type de verre rassembler la plus grande partie des verres d'oxydes, il est à base de plusieurs formateurs : SiO_2 - B_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 .

A.III.5.4. Verres d'halogénures

Ces verres sont obtenus par les BeFe et les fluoroberyllates qui peuvent contenir Be, Al, Ca, Mg.

A.III.5.5. Verres chalcogénures

Les verres de ce groupe sont basés sur les éléments qui ne contiennent pas d'oxygène, ils sont intéressants par leurs propriétés optiques et transmission dans IR (infra -rouge).

A.III.6. Environnement du magnésium dans les verres silicatés

Le magnésium est l'un des éléments chimiques les plus abondants sur terre après le silicium, le fer et l'oxygène. Il est présent dans différentes proportions dans ces matériaux silicatés et peut même atteindre jusqu'à 30 poids % dans les komatites, roches volcaniques ultramafiques d'âge archéen (environ-3800 millions d'années) [22]. Le fort taux de magnésium dans ces roches montre qu'il a certainement joué un rôle important dans la différenciation de la terre primitive, même à basse teneur. La présence du magnésium dans les verres influence leurs propriétés telles que la viscosité, la température de transition vitreuse [23] ou la fenêtre de transmission de la lumière dans les vitres destinées aux automobiles [24].

D'un point de vue durabilité chimique, il semble que la présence de magnésium diminue la durabilité des verres destinés au stockage des déchets nucléaires [Curti, 2003]. Dans les verres bioactifs enfin, le magnésium semble jouer un rôle fondamental dans la croissance et dissolution de l'apatite nouvellement créée [Jallot, 2003]. La compréhension de l'effet du magnésium et ses propriétés passe par une connaissance de son environnement structural dans les verres.

Le comportement du magnésium est néanmoins contesté : une étude récente sur l'altération de verre de confinement de déchet nucléaire contenant du magnésium a montré que ce verre s'altérerait plus rapidement qu'un verre de confinement qui en est dépourvu[25].

Une autre ambiguïté du rôle du magnésium est rencontrée dans les verres dits "bio-actifs". Il a été montré récemment que le magnésium a une grande influence sur la dissolution et la formation d'apatite caractérisant l'activité de ces verres[26].

Il semble également augmenter la réactivité de la surface de ces verres accélérant la première étape de dissolution[27]. Cependant, il a également été avancé que la présence de magnésium (pour des teneurs supérieures à 8 poids% de MgO) limite fortement la formation d'apatite [28,29]. Ou que son rôle dans les verres bio-actifs est insignifiant[30].

Malgré son abondance dans les composés d'intérêt géochimique et technologiques, l'environnement du magnésium a été relativement peu étudié dans les verres et liquides silicatés du fait des difficultés techniques pour obtenir un signal interprétable. De plus, les quelques études existantes traitant de l'environnement du magnésium dans les verres et les liquides silicatés ont conduit à des résultats de nouveau contradictoires. Une étude par résonance magnétique nucléaire du ^{25}Mg a montré qu'il était en coordinence 6 dans le verre et le cristal de diopside[31] alors qu'une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X a conclu que le magnésium était en coordinence 5 pour un verre de même composition[32]. Une étude récente par résonance magnétique nucléaire de l'environnement du magnésium dans le cristal et le verre de composition $\text{K}_2\text{O-MgO-5SiO}_2$ a montré que le magnésium ne changeait pas de coordinence entre le verre et le cristal mais que ses sites étaient fortement distordus[33]. Cependant, des études précédentes ont suggéré que le magnésium pourrait avoir un comportement lié à celui du sodium dans les verres silicatés. Selon la composition et le rapport entre Na et Mg, des changements de 3 coordinences pourraient être observés[34, 35]. Le rôle du magnésium sur la structure des verres silicatés reste également ambigu puisque **Brawer et White** ont montré que le magnésium a un comportement de modificateur de réseau dans les verres sodo-silicatés[36], alors que des études semblent souligner un possible rôle de formateur dans les verres alumino-silicatés[37,38,39]. Bien que les alcalino-terreux soient considérés comme des modificateurs de réseau uniquement, **Branda et al** ont montré qu'à la différence du calcium, le remplacement du sodium par du magnésium dans le système

$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ entraînait une modification non linéaire de la température de transition vitreuse, caractérisant un comportement particulier du magnésium. Ce comportement du magnésium pourrait être dû à un changement de sa coordinence en fonction de la teneur en alcalin[40].

A.III.7. Effet mixte alcalins

Le changement des propriétés physiques du verre, tel que la conductivité, la température de transition, la viscosité, les pertes diélectriques et la durabilité chimique ou encore la densité, lors de l'addition d'un second oxyde alcalin à la composition initiale est appelé effet d'alcalin mixte[41].

L'effet alcalin mixte est un phénomène extrêmement intéressant puisqu'il est un parfait exemple de l'influence des interactions atomiques entre composants sur les propriétés macroscopiques du matériau. La compréhension de l'impact des interactions entre cations porteurs de charge sur leurs mobilités est certainement la clef pour mieux le comprendre.

Pour expliquer ce phénomène, il semble y avoir consensus autour de l'idée que les effets de sélectivité des sites soient importants : un ion lithium migrerait préférentiellement dans un site ayant au préalable contenu un autre ion lithium plutôt que dans un site ayant contenu un ionsodium [Bunde et al., 1994]. Pour qu'un ion lithium puisse entrer dans un site occupé par unsodium, un processus de relaxation du site serait nécessaire pour qu'il s'adapte à l'accueil dulithium. L'effet de ralentissement du MAE est d'autant plus visible que la concentration d'undes deux cations est très faible [Roling, Ingram, 1998]. Cet effet est visible sur la(**FigureA.14**)oùla variation de résistivité est plus importante aux extrémités de l'abscisse. Ceci tend à fairepenser que le MAE implique des interactions à longues portées entre cations.

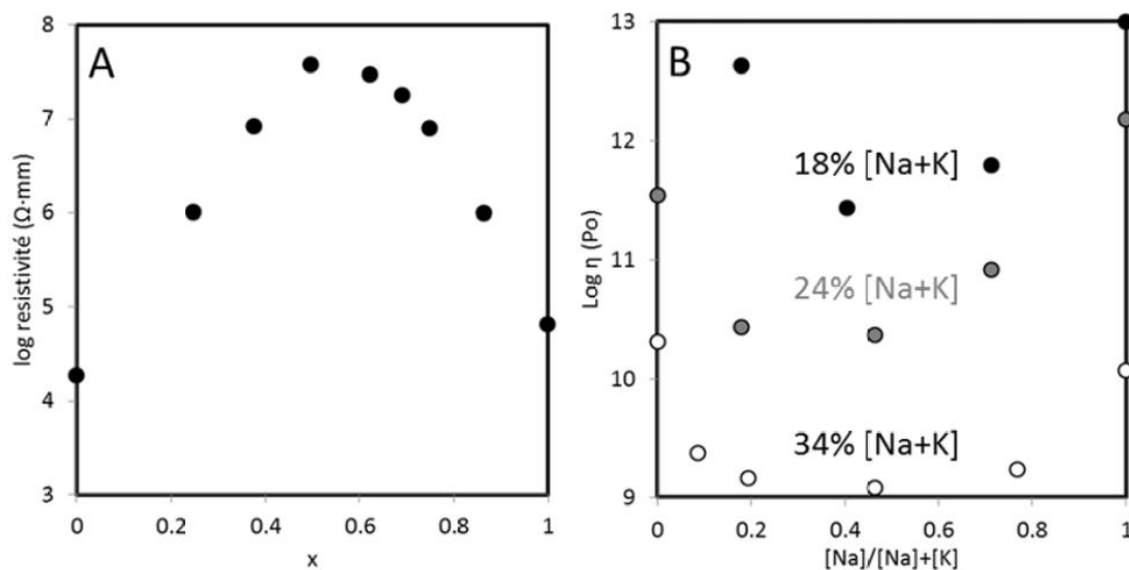


Figure A.14: (A) résistivité électrique d'un verre $\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ fonction de la teneur en potassium.(B) viscosité de verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ à 500°C en fonction du rapport sodium sur alcalins [Isard,1969].

Le MAE se produit naturellement lorsque les ions des tailles ou des polarisabilités différentes. cet effet n'est donc pas restreint aux interactions entre alcalins mais peut également se produire entre alcalins et alcalino-terreux qui ont des charges différentes mais peuvent avoir des rayons similaires.

En plus de la compréhension du phénomène par la sélectivité des sites, une autre théorie est basée sur l'idée que l'énergie d'interaction entre deux ions différents est plus forte qu'entre deux ions identiques. le couplage ainsi créé diminuerait la mobilité ionique. [Bandaranayake et al, 2002, Tomozawa, 1993]. dans le prolongement de cette idée se trouve le concept du « matrix-mediated coupling » [Ingram, Roling, 2003]. lorsqu'un cation entre dans un site inadapté, des contraintes de traction et de compression sont localement créées .

Une façon dissiper les contraintes créées par le saut d'ion passe par la relaxation de l'environnement immédiat autour du site, la contrainte étant absorbée par la matrice environnante. cette relaxation change le paysage énergétique dans le voisinage immédiat du site. On peut alors imaginer que les sauts de cations de différentes tailles soient couplés de sorte que les contraintes de traction et de compression se produisent suffisamment près les unes des autres pour s'annuler. Ainsi, l'ensemble du processus de diffusion se produirait à

volume constant. Les déplacements couplés des cations dissemblables faciliteraient le réarrangement du réseau et donc l'écoulement visqueux.

Compte tenu de la similitude des rayons ioniques du calcium et du sodium, l'écart d'énergie potentielle entre deux sites favorables au sodium et au calcium est sans doute faible, permettant de ce fait leur mélange autour des oxygènes **[Lee,Stebbins,2003a]**. De plus, un calcul donnant une enthalpie de mélange négative entre sodium et calcium dans les verres prédit une forte tendance au mélange **[Ni,2012]**. la formation de paires d'ions {Na,Ca} avec une forte interaction ne ralentirait pas leur mobilité mais au contraire accélérerait l'interdiffusion **[Varshneya, 2010]**. en effet, des mesures de conductivité électrique et diffusion ont montré que les mobilités du sodium et du calcium étaient augmentées par la présence de sodium dans les verres silico-sodo-calcique **[Natrup et al,2005]**. ainsi, l'ion sodium pourrait diminuer le coût énergétique associé au saut de calcium en venant occuper le site laissé vacant par le calcium. cet échange se déroulerait sans modification de la topologie du verre, condition imposée par le modèle de **[Mungall,2002]**. ceci augmenterait la probabilité de sauts efficaces, ce qui va dans le sens des observations de **[Natrup]** et le concept de « matrix-mediated coupling ».

Reference: A.III. Le verre.

- [1] E. tepine, et al, optical microfabrication of tapers in low-loss chalcogenide fibres. *Optical Society of America* 27(5), p :966, 2010.
- [2] K. Tanaka, photoexpansion in AsS $\{2\} _ {3}$ glass. *Physical Review* B57(9) , P:5163, 1998.
- [3] J. Zarzcki, les verres et l'état vitreux "Ed Masson 1982.
- [4] L. Carène, « matériaux doubleurs de fréquence : verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure. Élaboration et caractérisation », Université LIMPOGS, France, 2004.
- [5] Tamman G., *Der Glaszustand*, Voss, Leipzig, 1993.
- [6] Scholze H., « Le verre: nature, Structure et propriétés », Inst. Du verre ed 1980.
- [7] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [8] J. A. Prins and I. U. of P. and A. Physics, *Physics of non-crystalline solids: proceedings of the international conference, Delft, July, 1964*. North-Holland Pub. Co, 1965.
- [9] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol: 54, no. 10, pp: 3841–3851, 1932.
- [10] cours verre M^{me} IRATNI, 2013 .
- [11] A.R. Cooper and W.H. Zachariasen, *Journal of non-crystalline solids* V:49, P:1-17, 1982.
- [12] K.H. Sun, « fundamental condition of glass formation » *Journal of American Ceramic Society*, Vol:30, P:277-281, 1947.
- [13] J.E. Stanworth, *Properties of glass* Clarendon Press, Oxford, et la force de liaison, 1950.
- [14] Go Khan Karakurt « effet de l'irradiation alpha sur les propriétés physique chimique de verre silicatés : étude des propriétés mécaniques, structurales et de la durabilité chimique » 2016.
- [15] the structure of glass," *J. NonCryst. Solids*, vol:71, no. 1–3, pp. 203–217, May 1985.

- [16] P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Barnes, and P. Chieux, "Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass," *Nature*, vol:350, no. 6320, pp: 675–677, Apr. 1991.
- [17] M.C. Abramo, C. Caccamo, and G. Pizzimenti, "Structural properties and mediumrange order in calcium-metasilicate (CaSiO₃) glass: a molecular dynamics study," *Jornal. Chemistry. Physics.*, vol : 96, no. 12, pp :9083–9091, 1992.
- [18] W.Coralie, « Structure des verres dans le système NaFeSi₂O₆ – NaAlSi₂O₆ Comportement structural du fer Présentée », université paris 6, 4 décembre 2007.
- [19] J. A and R. P, "Physique et chimie des magmas," Mém. Société Géologique France. 1833, vol : 163, pp : 25–37, 1993.
- [20] Scholze institue de verre –paris 1980.
- [21] rapport de stage pour l'obtention de diplôme licence céramique et verre « étude de la chaine technologique de la fabrication du verre thermorésistant », juin 2013.
- [22] N. T. Arndt and E. G. Nisbet. Ultrama_c magma. Science, Vol: 219(4589), P:1213_1214, 1983.
- [23] D. B. Dingwell. Relaxation in silicate melts : Some applications. Reviews in Mineralogy, Vol :32, PP :21_66, 1995.
- [24] Y. Lefrère. « Propriétés d'absorption optique du Fe²⁺ et du Fe³⁺ dans des verres d'intérêt industriel : mesure, modélisation et implications structurales ». PhD thesis, Université Denis Diderot, avril 2002.
- [25] E. Curti. Glass dissolution parameters : Update for "Entsorgungsnachweis". Technical Report NTB, pages 02_21, 2003
- [26] E. Jallot. Role of magnesium during spontaneous formation of a calcium phosphate layerat the periphery of a bioactive glass coating doped with MgO. Applied surface science, Vol: 211, P :89_95, 2003.
- [27] J. M. Oliveira, R. N. Correia, and M. H. Fernandes. E_ects of Si speciation on the in vitro bioactivity of glasses. Biomaterials, Vol:23, P :371_379, 2002.
- [28] Y. Ebisawa, T. Kokubo, K. Ohura, and T. Yamamuro. Bioactivity of CaO_SiO₂-based glasses : in vitro evaluation. Jouranl of Materials Science. Materials in Medecine, Vol:1, P :239_ 244, 1990.

- [29] T. Kasuga, K. Nakagawa, M. Yoshida, and E. Miyade. Compositional dependence of formation of an apatite layer on glass-ceramics in simulated physiological solution. *Journal of Materials Science*, Vol:22,P:3721_3724, 1987.
- [30] J. S. Moya, A. P. Tomsia, A. Pazo, C. Santos, and F. Guitian. In vitro formation of hydroxylapatite layer in a MgO-containing glass. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, Vol:5,P:529_532, 1994.
- [31] S. Kroeker and J. F. Stebbins. Magnesium coordination environments in glasses and minerals : New insight from high-field magnesium-25 MAS NMR. *American Mineralogist*, Vol:85,P:1459_1464, 2000.
- [32] P. Ildefonse, G. Calas, A.-M. Flank, and P. Lagarde. Low Z elements (Mg, Al, and Si) K-edge X-ray absorption spectroscopy in minerals and disordered systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol:97,P:172_175, 1995.
- [33] K. Shimoda, Y. Tobu, M. Hatakeyama, T. Nemoto, and K. Saito. Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field ²⁵Mg 3QMAS NMR spectroscopy. *American mineralogist*, Vol:92,P:695_698, 2007.
- [34] P. S. Fiske and J. F. Stebbins. The structural role of Mg in silicate liquids : A hightemperature ²⁵Mg, ²³Na and ²⁹Si NMR study. *American Mineralogist*, Vol:79,P:848_861, 1994.
- [35] V. Gorbachev, A. S. Bystrikov, S. K. Vasil'ev, and L. V. Bogomolova. An X-ray spectra study of the state of magnesium ions in sodium magnesium and sodium calcium magnesium silicate glasses. *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, Vol:9,P:447_452, 1983.
- [36] S. A. Brawer and W. B. White. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol:23,P:261_278, 1977.
- [37] F. Gervais, A. Blin, D. Massiot, J.P. Coutures, M.H. Chopinet, and F. Naudin. Infrared reactivity spectroscopy of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol:89,P:384_401, 1987.
- [38] C. I. Merzbacher and W. B. White. The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol:130, P:18_34, 1991.

- [39] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, P. Florian, F. Millot, J.-C. Riuet, and D. Massiot. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses : ^{27}Al NMR and Raman spectroscopie investigations. American Minéralogiste, Accepté.
- [40] F. Branda, A. Buri, D. Caferra, and A. Marotta. The effect of mixing of network-modifiers on the transformation temperature of silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol :54, P:193_198, 1983.
- [41] A.H. Dietzel, on the so-called mixed alkali effect, Physics and Chemistry of Glasses Vol.24, N°.6, December 1983.
- [42] F.Rehouma, « Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate-application à un procédé d'enterrage selectif des guides », Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1994.

A.IV. Verre nucléaire

Introduction

Les verres présentent en général des qualités intéressantes de confinement dues à leur aptitude à incorporer facilement la plupart des oxydes issus des solutions de produits de fission, à leur homogénéité, à leur faible porosité et à leur souplesse d'adaptation aux différences de composition des solutions de produits de fission (fluctuations suivant le combustible usagé). Les objectifs du conditionnement sont multiples. Il s'agit de mettre le déchet initialement liquide (solution de produits de fission) sous une forme solide (évitant ainsi tout risque de fuite), compacte (réduction de volume facilitant le stockage et diminuant son coût), stable, monolithique (réduction de la surface accessible vis-à-vis des agents externes d'agression), stable et confiante (excellente durabilité chimique), susceptible de ne relâcher les radionucléides qu'elle contient qu'en de faibles quantités dans son voisinage, acceptables quelles que soient les circonstances. Elle aboutit également à la production d'un colis facilitant la manutention et le transport des déchets [1].

De tous les procédés de solidification, la vitrification est de loin celui qui a fait l'objet des travaux les plus approfondis et il est le seul qui ait jusqu'à maintenant débouché sur le plan industriel. Ainsi, dans le monde, les matrices de confinement des déchets de haute activité les plus développées à l'échelle industrielle concernent les verres : les verres borosilicatés (seuls les Russes se sont orientés vers l'emploi de verres de phosphate).

A.IV.1. Verre, un matériau de confinement de choix

Le conditionnement des solutions de produits de fission a pour objectif de faire passer le déchet de la forme liquide à la forme solide, de réduire le volume en entreposage puis en stockage, et enfin d'obtenir un matériau répondant aux exigences de sûreté requises par l'entreposage et le stockage. Le matériau destiné au conditionnement de ces solutions doit posséder des propriétés très particulières, du fait de la complexité du problème posé. Les premières voies de recherche, qui se sont dirigées tout d'abord vers les matériaux cristallins de type mica ou feldspath, ont été réorientées en 1960 vers l'élaboration de matériaux vitreux. Au cours des années 60, le verre a été retenu en France et par communauté internationale comme le matériau de confinement des solutions de produits de fission, en raison de la souplesse de sa structure désordonnée qui lui permet de confiner de nombreux éléments chimiques. Les radionucléides participent à la structure du verre : il ne s'agit donc pas d'un simple enrobage, mais d'un confinement à l'échelle atomique (**figure A.15**). De plus, le verre est doté de bonnes propriétés de stabilité thermique, de durabilité chimique et de tenue à l'auto-irradiation [2].

La recherche d'une composition de verre est un compromis entre les propriétés du matériau et la faisabilité technologique de son élaboration à l'échelle industrielle. les verres

aluminoborosilicates ont été retenus comme matériaux de confinement des solutions de produits de fission issues du traitement des combustibles des réacteurs Uranium naturel-graphite-gaz (UNGG) et des réacteurs à eau légère (REL). Dans le cas des solutions provenant des REL, le verre produit par Areva NC à la Hague (Manche), référencé R7T7, est constitué, à environ 80%, d'oxydes de silicium [SiO_2 (silice)], de bore [B_2O_3 (anhydride borique)], d'aluminium [Al_2O_3 (alumine)] et de sodium [Na_2O]. Le silicium, l'aluminium et le bore jouent un rôle de formateurs, c'est-à-dire qu'ils polymérisent le réseau vitreux grâce à leurs liaisons fortes. Les alcalins, quant à eux, sont des éléments modificateurs qui dépolymérisent le réseau vitreux. Ils permettent d'abaisser le point de fusion et agissent favorablement sur la viscosité et la réactivité du verre fondu pour faciliter son élaboration. Le taux d'incorporation d'oxydes de produits de fission est aujourd'hui borné à 18.5%. À l'exception des platinoïdes et d'une partie du tellure (Te) présentes dans le verre sous forme de cristaux d'oxyde de ruthénium RuO_2 et de phases métalliques [palladium (Pd), rhodium (Rh), tellure], le verre R7T7, après élaboration et refroidissement naturel, est homogène à l'échelle microscopique. Ses propriétés physico-chimiques ont été déterminées sur les compositions de simulant inactif puis validées sur des échantillons de verres radioactifs élaborés en laboratoire ou prélevés dans les ateliers industriels de la Hague.

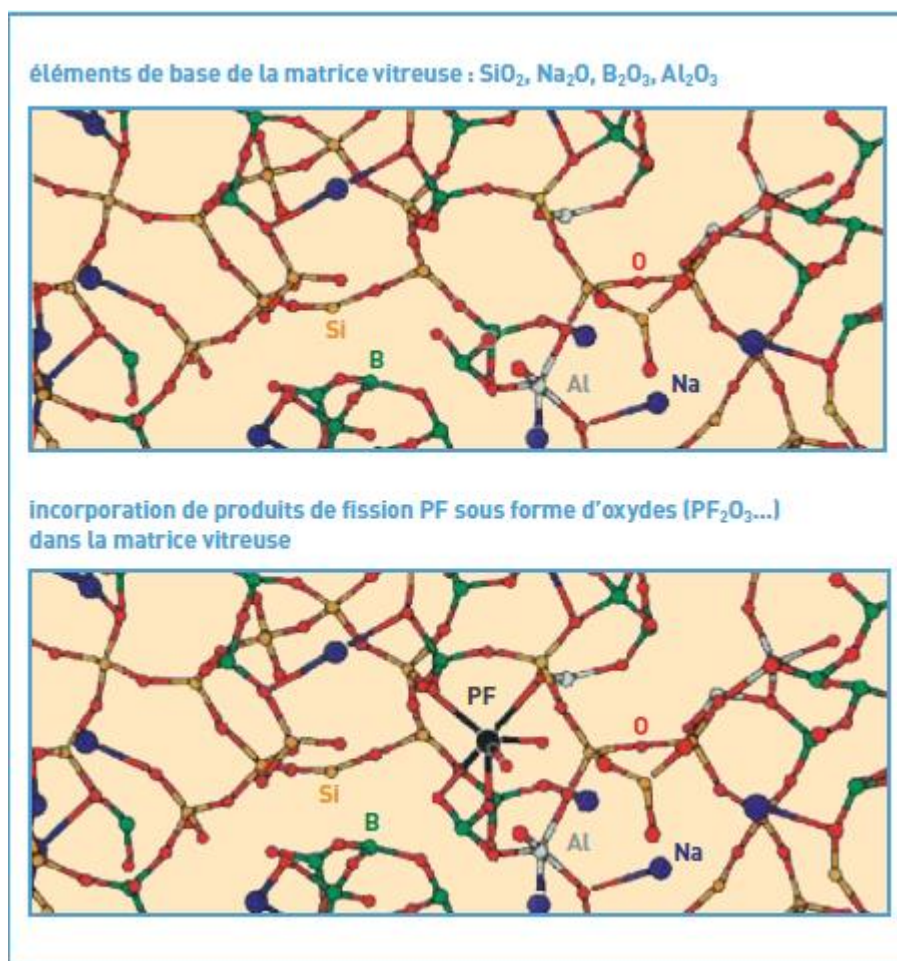


Figure A.15: principe de confinement d'éléments dans une structure vitreuse

A.IV.2. Verres adaptés à différents types de déchets

Les verres de confinements sont des matériaux sur mesure, dont la composition chimique est adaptée à la fois pour être compatible avec les déchets à vitrifier, mais aussi pour optimiser leurs propriétés physicochimiques. Ces propriétés doivent être satisfaisantes, depuis l'état fondu jusqu'à l'état solide. Un vaste programme de recherche a été conduit, dans les années 80, pour définir les verres de confinements des produits de fission issus du traitement des combustibles UOX. Ces verres dits « R7T7 » sont produits industriellement depuis 1989 dans les ateliers R7 et T7 de la Hague [3].

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

Il s'agit aussi d'adapter la formulation des verres au nouveau procédé de vitrification « en creuset froid », pour le confinement à partir de 2010 des effluents de haute activité issus non du traitement de combustible à très haut taux de combustion, mais aussi du traitement de combustible métallique, ou encore des effluents de décontamination d'usine en fin de vie.

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

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

- La solubilité des oxydes d'éléments du déchet (Mo, Pu, Am, Np, terres rares, etc.) dans le verre.
- La structure des verres de produit de fission.
- La rhéologie des fontes verrières.
- Les propriétés de transport électrique et thermique de ses fontes
- La durabilité chimique des verres et leur stabilité thermique (aptitude à résister à la vitrification) [3].

A.IV.3. Structure des verres nucléaires

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

La cohésion du squelette des verres d'oxydes est assurée par les liaisons ions covalentes que forment les éléments formateurs de réseau (Si, B, Al) avec les oxygènes. Un oxygène relié à deux formateurs de réseau est dit « pontant », alors qu'un oxygène relié à un seul formateur de réseau est dit « non pontant ». Ces liaisons sont orientées et participent à la formation des

tétraèdres SiO_2 , BO_4 , AlO_4 , et des triangles BO_3 . Elles coexistent avec des liaisons plus fortement ioniques entre les alcalins ou les alcalino-terreux (Na, Ca) et des oxygènes.

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

Les études structurales d'échantillons des verres par des techniques spectroscopiques telles que la RMN, l'EXAFS, LA RPE et la spectroscopie optique permettent l'identification de l'organisation atomique. Ces études démontrent le haut degré de polymérisation des verres de confinement des(PF). En effet, tous les cations intermédiaires de réseau vitreux « M » (M=cations métalliques de type Fe, Al, Zr, U, Nd...), présentent dans les (PF) se comportent comme des éléments de type « formateurs » du réseau vitreux : leur substitution à Si^{4+} , principal formateur de réseau vitreux, provoque un déficit de charge qui est compensé par un cation modificateur de réseau vitreux tel que Na^+ . La neutralité électrique du matériau est ainsi assurée. Les nombreuses liaisons mixtes Si-O-M se forment lors de la phase d'élaboration à haute température [3].

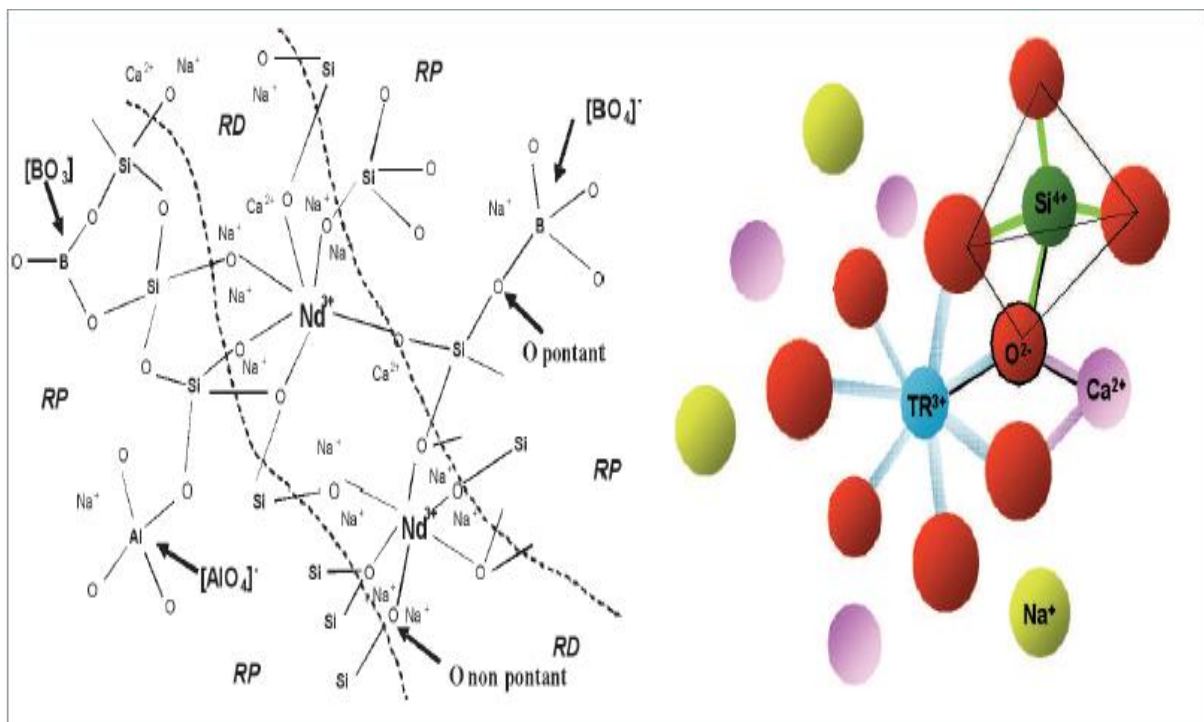


Figure A.16:représentation schématique plane de réseau vitreux simplifié des verres riches en oxydes de terre rare

A.IV.4.Effets des vitesses de trempe sur les propriétés de verre nucléaire

Il est connu que la structure et les propriétés d'un verre dépendent de son histoire thermique et, en particulier, de la vitesse à laquelle il a été trempé. La notion de température fictive permet de quantifier ce phénomène. Ce point est important dans l'optique de la compréhension du comportement en condition de stockage ou d'entreposage d'un verre

nucléaire, car l'effet de l'irradiation et plus particulièrement celui des désintégrations alpha, pourrait s'apparenter à un effet de trempe. En effet, le cœur de chaque trace des noyaux est localement fondu, puis retrempé avec une vitesse de refroidissement beaucoup plus rapide que le refroidissement initial utilisé pour la fabrication du verre du fait de la très petite taille de la zone fondue. Ainsi, la structure initiale préparée par trempe relativement lente est progressivement remplacée par une structure qui, région par région, à être retrempée beaucoup plus rapidement.

La dynamique moléculaire classique permet, en jouant sur les vitesses de trempe, d'étudier l'évolution d'une structure selon son histoire thermique, parallèlement à la simulation des effets basaltiques.

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

La **(figure A.17)** montre comment le pourcentage des atomes de bore en coordinence 3 évolue aussi avec la vitesse de trempe. Il apparaît clairement une augmentation de la concentration des bores en coordinence 3 au détriment des bords de coordinences 4, lorsque le verre est trempé de plus en plus vite. En parallèle, on constate une augmentation du nombre d'oxygènes non portants et d'atomes de sodium en position de modificateurs de réseau. Dans l'équilibre ci-dessous, la réaction directe est favorisée lorsque la vitesse de trempe augmente :



La mise en désordre du verre sous l'effet d'une augmentation de la vitesse de trempe est un effet global qui se traduit par un élargissement systématique des distributions : distribution angulaire, distribution des tailles d'anneau, largeur des premiers pics des fonctions de la distribution radiale. Egalement, on constate une augmentation du mélange entre les espèces, et les concentrations des différents triplets de type F1-O-F2 avec (F1 et F2 deux formateurs de réseau) se rapprochent de celles d'un mélange homogène [3].

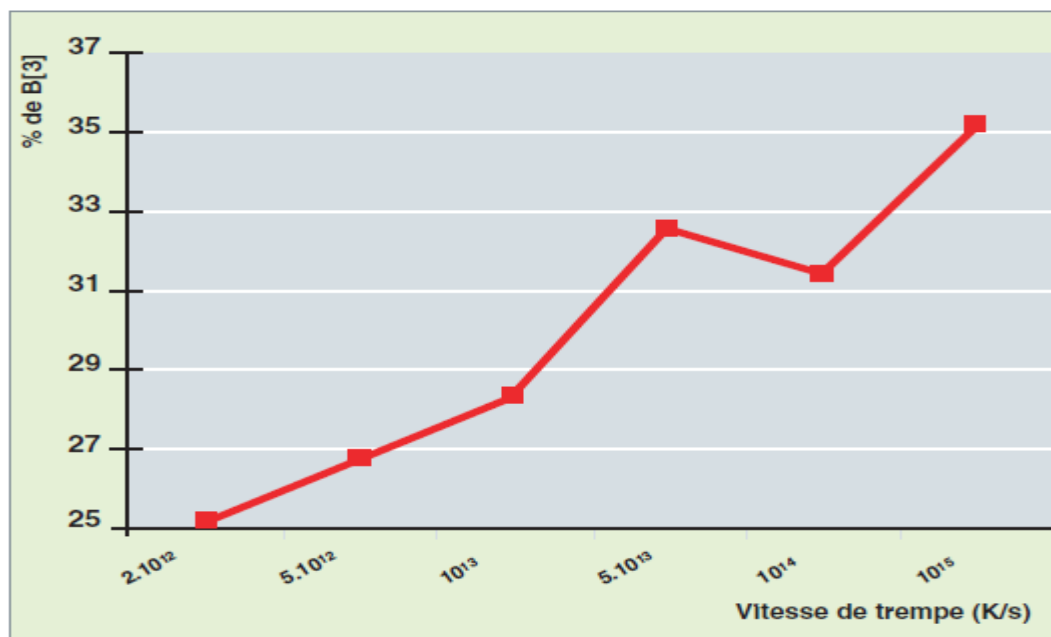


Figure A.17: évolution de la coordinence moyenne des bores en fonction de la vitesse de trempe.

La (figure A.18) montre l'évolution de la densité en fonction de la vitesse de trempe. La dépolymérisation de la structure s'accompagne d'une diminution de la densité des verres. Un phénomène identique de couplage entre dépolymérisation et gonflement des verres a été mis en évidence lors de la simulation des effets basaltiques dans les structures vitreuses.

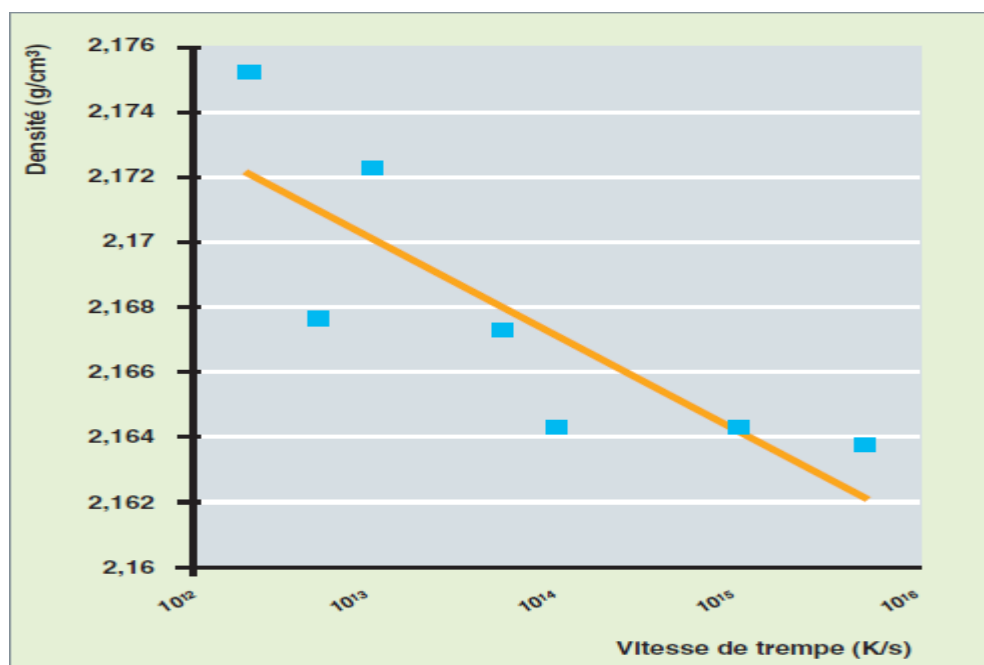


Figure A.18: Densité du verre 67,7% SiO₂ – 18,0% B₂O₃ – 14,2% Na₂O en fonction de la vitesse de trempe

A.IV.5.Procédé de vitrification

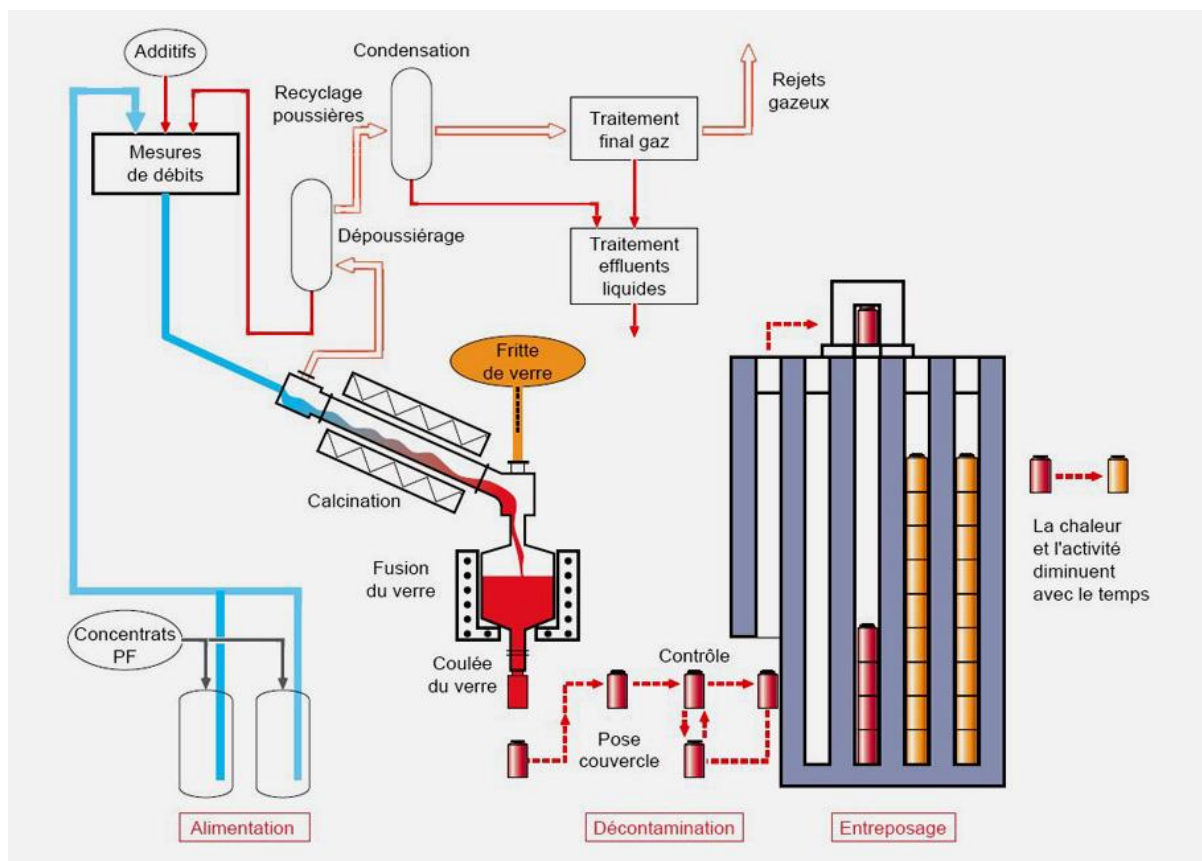


Figure A.19: procédé de vitrification des déchets HAVL en France [4].

La vitrification est la solution qui a été retenue pour le confinement à long terme des déchets nucléaires hautement radioactifs [5,6,7]. Le procédé de vitrification peut être départagé en deux étapes. Dans un premier temps, les produits de fissions et les actinides mineurs (PFA) sont séchés puis calcinés sous forme d'oxydes dans un tube rotatif chauffé à environ 400 °C. Le calcinât obtenu est ensuite progressivement versé dans un pot de fusion métallique (creuset chaud) parallèlement alimenté par une fritte de verre riche en formateurs SiO_2 et B_2O_3 . La mixture est mélangée à 1100°C puis coulée dans un conteneur en acier inoxydable. Après soudure d'un couvercle, le conteneur vitrifié (également appelé colis primaire) est entreposé sur son site de production dans des puits ventilés. Une durée d'entreposage de 30 ans est nécessaire afin d'abaisser la température des colis à une température adéquate pour un éventuel stockage géologique à long terme. La figure A.20. représente un modèle d'exposition du verre nucléaire français R7T7 à l'intérieur du conteneur en acier inoxydable. Chaque colis contient 400 Kg de verre chargé avec une valeur nominale de 12.7% massique de PFA.

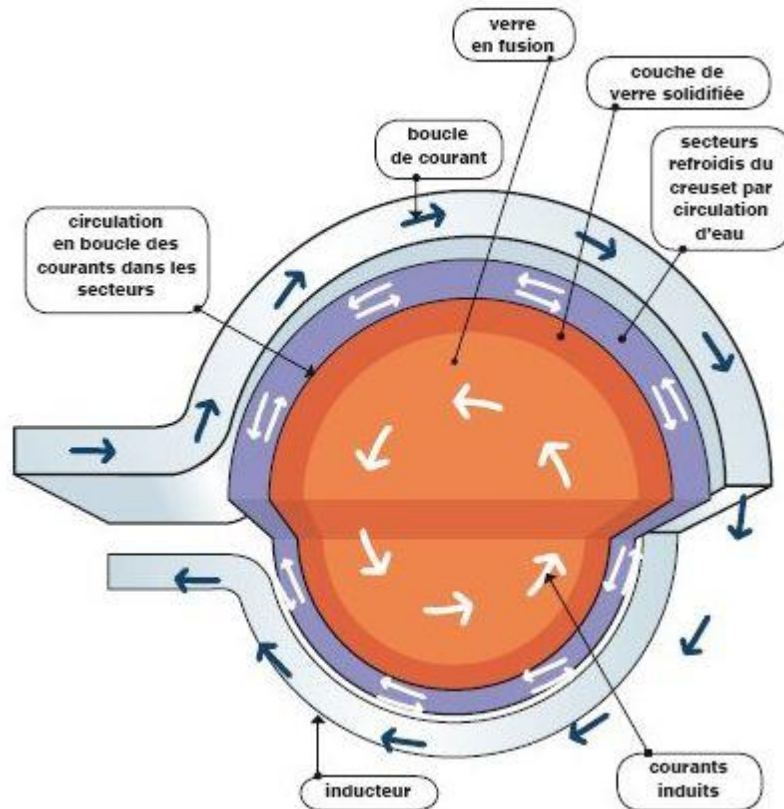


Figure A.20 : prototype d'un colis de vitrification d'un déchet HAVL [8].

A.IV.5.1.Creuset froid

Le procédé de vitrification en creuset chaud comporte des limitations. Leur faible capacité de production (25 Kg/h) nécessite plusieurs chaînes de production et leur durée de vie est limitée à 5000 heures. De ce fait ils constituent une source considérable de déchet secondaires qu'il est nécessaire de retraiter. De plus, le procédé ne permet pas de dépasser des températures d'élaboration supérieures à 1150°C , ce qui constitue une restriction pour l'élaboration de matrices plus réfractaires.

Pour pallier à ces contraintes, une autre technique dite de « creuset froid » (**figureA.21**) a été développée puis mise en service depuis 2010 sur une des six lignes de vitrification de l'usine de retraitement de la Hague. Ce procédé permet de faire fondre directement le verre sans avoir à chauffer le creuset. Le principe consiste à faire passer un champ électromagnétique dans le verre préalablement chauffé et fondu par l'induction d'un métal. Le verre liquide étant conducteur, il va induire un courant qui va dissiper de l'énergie thermique par l'effet de joule et entretenir sa fusion. Au contact de la paroi froide, le liquide fondu se fige et forme une couche solide de 5 à 10 mm d'épaisseur. Cette fine couche située à l'interface liquide/paroi va servir de barrière de protection contre la corrosion du creuset. La durée de vie du pot de fusion est augmentée d'un facteur 10 et la température de fusion peut atteindre 2000°C . L'amélioration de ce paramètre permet l'élaboration de verres à haute teneur en charges (HTC) pouvant accueillir plus de 18.5% massique en PFA. Les verres HTC sont activement étudiés par le CEA. Ils permettront de confiner les déchets des combustibles UOX3 (60 GWj/t) sans augmenter le nombre de colis de verres par tonne de combustible utilisé.



FigureA.21:Représentation du principe de fonctionnement du creuset froid [4].

A.IV.5.2.Verre R7T7

Le verre R7T7 de confinement est constitué d'une trentaine d'oxydes répertoriés dans le **tableau A.4.**

Tableau A.4: composition chimique de verre R7T7

	Oxide	% massique
Fritte de verre	SiO ₂	45.12
	B ₂ O ₃	13.92
	Al ₂ O ₃	4.92
	Na ₂ O	10.06
	CaO	4.01
	ZnO	2.49
	Li ₂ O	1.96
	ZrO ₂	1.01
Produits d'addition et de corrosion	Fe ₂ O ₃	2.98
	Cr ₂ O ₃	0.52
	P ₂ O ₅	0.29
	NiO	0.42
Platinoïdes	RuO ₂ ; Pd; Rh ₂ O ₃	1.59
Produits de fissions	RbO ₂ ; Cs ₂ O; SrO; BaO; MoO ₃ ; ZrO ₂ ; TeO ₂ ; Y ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ ; Ce ₂ O ₃ ; Pr ₂ O ₃ ; Nd ₂ O ₃ ; Pm ₂ O ₃ ; Sm ₂ O ₃ ; Eu ₂ O ₃ ; Gd ₂ O ₃ ; Ag ₂ O; CdO; SnO ₂ ; SeO ₂ ; TeO ₂	10.34
Actinides	UO ₂ ; NpO ₂ ; PuO ₂ ; AmO ₂ ; CmO ₂	0.37

Les éléments constitutifs du verre peuvent se classer en deux grandes catégories : la fritte de verre qui apporte les oxydes formateurs nécessaires pour la formation du verre et les déchets ultimes provenant du retraitement du combustible usé.

Le verre R7T7 a été formulé de manière à disposer de bonnes propriétés en termes de stabilité thermique, durabilité chimique, résistance mécanique et tenue à l'auto irradiation. Des études montrent que ses propriétés peuvent être préservées jusqu'à un taux d'incorporation de 18.5% massique.

A.IV.5.3.Verre SON68

Le verre R7T7 est hautement radioactif, sa caractérisation nécessite la mise en place d'infrastructures lourdes notamment des cellules blindées. Pour s'affranchir de ce problème, les études de propriétés physico-chimiques sont principalement menées sur son analogue non actif qui est le verre SON68.

Tableau A.5:Composition du verre SON68, simulant non actif du verre R7T7.

Oxide	% massique	Oxide	% massique
SiO ₂	45.85	MoO ₃	1.78
B ₂ O ₃	14.14	Cs ₂ O	1.12
Na ₂ O	10.22	BaO	0.62
Al ₂ O ₃	5.00	Y ₂ O ₃	0.20
CaO	4.07	La ₂ O ₃	0.93
Li ₂ O	1.99	Nd ₂ O ₃	0.97
Fe ₂ O ₃	3.03	Pr ₂ O ₃	0.46
NiO	0.43	Ag ₂ O	0.03
Cr ₂ O ₃	0.53	CdO	0.03
ZnO	2.53	SnO ₂	0.02
P ₂ O ₅	0.29	TeO ₂	0.23
SrO	0.35	Autres	0.39
ZrO ₂	2.75		

A.IV.5.4.Avenir de la vitrification

Les procédés de vitrification actuellement en service industriel dans le monde comporte les limitations :

- Durée de vie des pots métalliques (de l'ordre de 5000 heures), qui constitue une source des déchets secondaires.
- Capacité des pots métalliques (de l'ordre de 25 Kg/h pour le verre R7T7), qui nécessite la présence de plusieurs chaines fonctionnant en parallèle.
- Difficultés de démantèlement pour les fours métalliques en fin de vie, car ceux-ci constituent un très gros déchet technologique.
- Un choix de compositions restreint aux verres dont la température d'élaboration doit être inférieure 1150⁰C aussi bien dans le cas des pots métalliques que dans le cas des LFCM.

Pour dépasser toutes ces limitations une nouvelle technologie de fusion a été développée. Elle met en œuvre un creuset métallique refroidi avec chauffage direct dans le verre par induction. Cette technologie permet d'atteindre des températures de fusion plus élevées (1200-1400) ⁰C ouvrant ainsi à la voie à la production de nouvelles matrices de confinement [9].

La technologie du creuset froid permet aussi d'anticiper les futures évolutions des usines de traitement des combustibles usées et répond aux objectifs de simplification, de réduction de cout de fonctionnement et de prise en compte d'une plus grande variété de déchets [9].

A.IV.6.Caractéristiques des verres nucléaires

A.IV.6.1.Stabilité thermique des verres de confinement

Dès leur production dans l'atelier de vitrification, les colis de verre sont soumis à un échauffement dû à une fraction de l'énergie rayonnante absorbée provenant des produits de fission et des actinides incorporés au verre. Typiquement, un colis de verre R7T7 contenant 400 kg (soit 150 L) a une puissance thermique spécifique de l'ordre de 2 kW à la date de fabrication. Il est important de préciser que la valeur de la puissance thermique admissible du colis de verre a un impact sur le design du conteneur, sur la conception de l'entreposage, puis du stockage. Elle est imposée à la fois par les contraintes du concept de stockage et par une limitation de la température interne des colis de verre.

C'est la raison pour laquelle une règle fondamentale de sûreté stipule, dans le cas plus particulier de l'entreposage que : « l'entreposage sur le site des déchets conditionnés (conteneur de verre) doit se faire dans des conditions garantissant que leur température à cœur reste, en toutes circonstances, inférieure à la température de transformation de phase du verre avec une marge d'au moins 100 °C ».

Les questions relatives à la stabilité thermique du colis de verre amènent à définir des températures maximales admissibles par le verre, et le milieu ambiant. Ces températures dépendent :

- de la puissance spécifique du verre.
- et des dimensions des conteneurs.

La stabilité thermique sous-tend la conservation d'un verre homogène dans le temps. D'un point de vue théorique, le verre peut évoluer naturellement vers un état cristallin thermodynamiquement plus stable. Mais cette transformation, thermiquement activée, devient extrêmement lente (voire figée) lorsque le verre est maintenu à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g). La prédiction de la stabilité thermique à basse température et à long terme passe par des expériences réalisées dans le liquide surfondu et la modélisation[10].

A.IV.6.2.Stabilité physique sous irradiation

Les principales sources d'irradiation dans les verres nucléaires résultent des désintégrations α issues des actinides (Am, Cm, Pu, etc.), des désintégrations β provenant des produits de fission (^{137}Cs , ^{90}Sr , etc.), et des transitions γ accompagnant les désintégrations β et α .

Les désintégrations α sont caractérisées par la création d'un noyau de recul (énergie $\approx 0,1$ MeV, déposée sur ≈ 30 nm) et l'émission d'une particule α (énergie de 4 à 6 MeV déposée sur ≈ 20 μm) qui en fin de parcours génère un atome d'hélium. L'énergie du noyau de recul est dissipée par chocs élastiques, conduisant à déplacer entre 1 000 et 2 000 atomes du réseau vitreux, en quelques picosecondes.

Les désintégrations β génèrent des électrons de haute énergie (0,1 à 3,5 MeV) souvent accompagnés d'un rayonnement γ . Ces rayonnements sont responsables, en grande partie, des excitations électroniques et des ionisations qui ont lieu dans le matériau. Pour étudier les dégâts générés par auto-irradiation, trois approches sont principalement mises en œuvre :

- la première approche est centrée sur la modélisation atomistique. Les progrès importants effectués ces dernières années sur les capacités de calcul permettent d'envisager maintenant

une simulation numérique à l'échelle atomique des cascades de déplacements mis en jeu lors de l'auto-irradiation α des verres. L'objectif principal de ces études étant de comprendre le comportement structural de la matrice et d'identifier les mécanismes suite aux cascades de déplacements atomiques générés ;

- la deuxième approche est basée sur l'utilisation de verres inactifs, irradiés par des techniques d'irradiations externes (neutrons, ions lourds, électrons, γ , etc.). Elle a pour objectif d'accéder assez facilement par l'expérimentation, aux évolutions macroscopiques et microscopiques engendrées dans le matériau.

– la troisième approche est focalisée sur l'étude des modifications macroscopiques (masse volumique, altération, énergie stockée, propriétés mécaniques, etc.) s'opérant dans les matériaux actifs. C'est la référence car étant la plus représentative du cas réel.

Pour l'étude de l'effet des désintégrations α , on a recours généralement à des verres dopés aux actinides. La réalisation de verres dopés ^{244}Cm , dont la période de demi-vie est égale à 18 ans, permet d'obtenir des verres qui, en quelques années, sont capables d'intégrer des doses équivalentes à celles intégrées après plusieurs dizaines de milliers d'années dans les verres nucléaires réels. Cette méthode de simulation est la plus représentative de l'effet à long terme des désintégrations α [10].

A.IV.7. Aluminium dans le verre

Les verres aluminosilicates, objet de cette étude, sont très peu étudiés dans l'industrie nucléaire. Nous avons donc entrepris de les tester.

Les aluminosilicates contiennent de l'aluminium en grande proportion. Ce qui leur confère un certain nombre de propriétés.

L'ion aluminium Al^{3+} est classé parmi les ions intermédiaires. Il peut se comporter suivant la composition du verre soit en formateur de réseau soit en modificateur de réseau. Introduit dans un verre de silice, la faible polarisabilité des atomes d'oxygène pontant force l'aluminium à adopter en partie la coordination 6 (formation d'entités $[\text{AlO}_6])$ [27]. L'aluminium ne participe plus au réseau et il est alors qualifié de modificateur de réseau.

Lorsque l'aluminium est introduit en même temps que d'autres éléments modificateurs de réseau, il a alors la possibilité de se coordonner à des oxygène non pontant, plus facilement polarisables, pour former des entités tétraédriques $[\text{AlO}_4]^-$. L'aluminium devient alors formateur de réseau. L'unité $[\text{AlO}_4]^-$ présente une charge globale négative. Les ions qui vont assurer l'électroneutralité de l'édifice sont alors appelés compensateurs de charge.

Conclusion

Le verre est capable de confiner la trentaine de radionucléides présente dans les solutions de produits de fission, non pas par enrobage, mais grâce à l'existence de liaisons chimiques avec des constituants oxydes formateurs de réseau vitreux. Le matériau verre permet une grande flexibilité chimique, comparativement à des structures cristallines qui sont beaucoup plus spécifique à l'insertion de certains éléments chimiques par substitution à des atomes de leur structure.

Il a été démontré que les verres riches en terre rares, pouvaient être considérés comme des matrices intéressantes pour le confinement spécifique des actinides mineurs, compte tenu de

leurs bonnes propriétés physico-chimiques, tels que la durabilité chimique et une bonne stabilité thermique et mécanique.

Références : A.VI. verre nucléaire

- [1] I. Bardez, « Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verre riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France, 2004.
- [2] B. Bonin, les matériaux pour le nucléaire, Centre de Saclay, CLEFS CEA N°59, P : 10-20, été 2010.
- [3] (PDF) Le conditionnement des déchets nucléaires, CLEFS CEA, Formulation, Structure et Propriétés des verres nucléaires, P : 33-40, Hiver 2005-2006.
- [4] « Creuset froid : une première mondiale pour les déchets de haute activité-ARNA ». [http : //www.areva.com/FR/activités-3400/creuset-froid-une-première-mondiale-pou-les-déchets-de-haute-activité.html](http://www.areva.com/FR/activités-3400/creuset-froid-une-première-mondiale-pou-les-déchets-de-haute-activité.html). Accessed : 01-Oct-2014.
- [5] B. Bonin, « les déchets nucléaires : Etat des lieux et perspectives », EDP Sciences, 2011, ISBN 9782759800025.
- [6] OECD and NEA, « Cycle de combustible nucléaires avancés et gestion des déchets radioactifs », organisation for Economic Coopération end Développement, 2006, ISBN 9789264024878.
- [7] B. Bigot and E. Vernaz, « le conditionnement des déchets nucléaires » Paris : Ed. Le Moniteur CEA, 2008, ISBN, 978-2-281-113792.
- [8] Andra «les déchets de haute activité (HA) », <http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-déchets-radioactifs/comment-sont-classer-les-déchets-radioactifs-r/les-déchets-de-haute-activité-ha-65.html>. [Accessed : 01-Oct-2014]
- [9] (PDF), les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée, CLFS CEA, les colis de verre et les procédés d'élaboration, P : 31-32, Hiver 2005-2006.
- [10] A. Djeridi, S. Mouhammou, étude de 'addition de l'oxygène de cérium sur une matrice à base de verre de type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, élaboré à basse température de fusion. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de master, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Alger, 2012.
- [11] A. Djeridi, S. Mouhammou, « Etude de l'addition de l'oxyde de cérium sur une matrice à base de verre de type : $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ élaboré à basse température de fusion », Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, 2012.
- [12] L. Chomat, "Compréhension de l'altération à long terme des colis de verre R7T7: « étude du couplage chimie transport dans un milieu fissuré », Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00392439/>.
- [13] S. Gin, A. Abdelouas, L. J. Criscenti, W. L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M. T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K. T. Mueller, J. C. Marra, C. G. Pantano, E. M. Pierce, J. V. Ryan, J. M. Schofield, C. I. Steefel, and J. D. Vienna, "An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass," *Mater. Today*, vol. 16, no.

6, pp. 243–248, Jun. 2013.

[14] T. Advocat, J. L. Crovisier, E. Vernaz, G. Ehret, and H. Charpentier, “Hydrolysis of R7T7 Nuclear Waste Glass in Dilute Media: Mechanisms and Rate as a function of Ph,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 212, p. null–null, 1990.

[15] E. Vernaz, S. Gin, C. Jégou, and I. Ribet, “Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 298, no. 1–2, pp. 27–36, Sep. 2001.

[16] B. C. Bunker, “Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses,” *J. NonCryst. Solids*, vol. 179, pp. 300–308, Nov. 1994.

[17] B. Grambow, Chap. 5. Geochemical approach to glass dissolution. In Clark, D.E. and Zito B.K., Corrosion of glass, ceramics, and ceramics superconductors. principles, testing, characterization and applications, *Noyes Publications*. 1992, ISBN 081551283X.

[18] C. J. Brinker, “Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure,” *J. NonCryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 31–50, Mar. 1988.

[19] S. G. P. Frugier, “SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model,” *J. Nucl. Mater.*, pp. 8–21, 2008.

[20] C. Cailleteau, “Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d’altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium”. École Polytechnique, 2010, <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00004828>.

[21] B. Grambow, “A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 44, p. null–null, 1984.

[22] W. L. Bourcier, D. W. Peiffer, K. G. Knauss, K. D. McKeegan, and D. K. Smith, “A Kinetic Model for Borosilicate Glass Dissolution Based on the Dissolution Affinity of a Surface Alteration Layer,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 176, p. null–null, 1989.

[23] S. Gin, “Protective Effect of the Alteration Gel: A Key Mechanism in the Long-Term Behavior of Nuclear Waste Glass,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 663, p. null–null, 2000.

[24] P. Frugier, S. Gin, J. e. Lartigue, and E. Deloule, “Son68 Glass Dissolution Kinetics at High Reaction Progress: Mechanisms Accounting for The Residual Alteration Rate,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 932, p. null–null, 2006.

[25] J. Caurel, “Altération hydrothermale du verre R7T7: cinétiques de dissolution du Verre à 150 et à 250°C, et rôle des phases néoformées,” Thèse Doctorat de L’Université de Poitiers, 1990, <http://www.theses.fr/1990POIT2261>.

[26] S. Gin and J. P. Master, “SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5,” *J. Nucl. Mater.* vol. 295, no. 1, pp. 83–96, May 2001.

[27] S. Ribet and S. Gin, “Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the

resumption of SON68 glass alteration in alkaline media," *J. Nucl. Mater.*, vol. 324, no. 2-3, pp. 152-164, Jan. 2004.

[28] H. Scholze, *Le Verre. Nature, structure et propriétés*, Ed. Institut du Verre, Paris, 1980.

A.V. Synthèse des matériaux de confinement de DR

Introduction

Avec la vitrification, l'industrie nucléaire dispose depuis longtemps d'une technologie sûre de conditionnement à long terme des déchets de haute activité. Dès les années 50, les responsables de CEA ont pris conscience du problème posé par le devenir des solutions de produits de fission (PF) et ont engagé des programmes de recherches pour le résoudre. Ces solutions de produits de fission, pré concentrées pour en réduire le volume, sont temporairement stockées dans des cuves en acier inoxydable constamment agitées et refroidies. Leur activité, liée au taux de combustible traité, peut atteindre $3.75.10^{13}$ Bq/L et les puissances dégagées sont importantes. Ces solutions nitriques sont caractérisées par une forte complexité physicochimique. Leur composition chimique comprend généralement des éléments inactifs tels que des produits de corrosion, [fer (Fe), nickel (Ni)...].

V.1.Méthodes de synthèse du verre

V.1.1.Synthèse par fusion

Les principales opérations permettant de passer de la solution au verre sont l'évaporation de l'eau, la calcination et la vitrification. L'étape de calcination transforme la plupart des éléments en oxydes par décomposition des nitrates, sauf les alcalins et une partie des alcalinoterreux. Elle se déroule dans une plage de température s'étendant entre 100 °C et 400°C. La vitrification est menée par réaction du calcinât, obtenu lors de l'opération précédente, avec des matières première sont généralement un verre déjà formé, appelé fritte de verre. Ces réactions nécessitent des températures compris entre 1050 °C et 1300 °C, selon la composition du verre élaborer. Ces opérations doivent être mises en œuvre par un procédé associé à une technologie suffisamment simple pour être compatible avec une exploitation en haute activité.

Pour atteindre une productivité compatible avec le besoin des usines de traitement du combustible, le CEA a développé un procédé continu avec la technologie qui lui est associé. Celui-ci comprend une étape d'évaporation-calcination des solutions de produits de fission suivie d'une étape de vitrification du calcinât formé. Toutes deux sont conduites en continu dans deux appareils séparés.

L'unité de calcination, constituée d'un tube tournant chauffé par un four résistant, recueille également des réactifs et une solution recyclée issue du traitement des gaz. Elle permet les opérations d'évaporation et de transformation partielle des nitrates, présentes dans les solutions, en oxydes. Le four de vitrification, dans lequel se déroulent les réactions d'élaboration du verre, reçoit le calcinâtprovenant du tube tournant ainsi que la frite de verre. Ce four est actuellement construit autour d'un pot de fusion métallique chauffé par induction. Le verre est coulé en discontinu par charge dans des conteneurs en acier inoxydable réfractaire.

Cette technologie de vitrification comporte toutefois des limitations. D'une part, la durée de vie des pots métalliques, de l'ordre de 5000 heures, constitue une source de déchets secondaires. D'autre part, leur capacité d'élaboration de verre nécessite la présence de plusieurs chaines fonctionnant en parallèle. Enfin, le choix de composition de matrices de confinement se restreint aux verres dont la température d'élaboration est inférieure à 1150 °C.

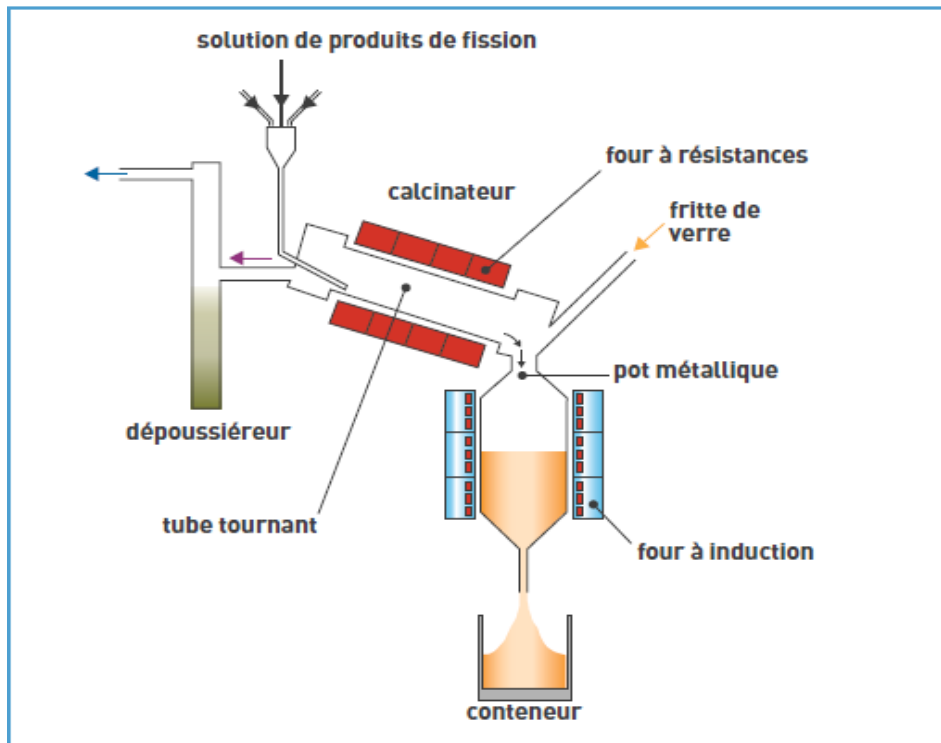


Figure A.22: procédé continu de la vitrification.

Le procédé de vitrification est actuellement en service industriel dans le monde comporte des limitations :

- Durée de vie des pots métalliques (de l'ordre de 5000 heures), qui constitue une source de déchets secondaires.
- Capacité des pots métalliques (de l'ordre de 25 Kg/h pour le verre R7T7), qui nécessite la présence de plusieurs chaînes fonctionnant en parallèle.
- Difficultés de démantèlement pour les fours métalliques en fin de vie, car ceux-ci constituent un très gros déchet technologique.
- Un choix de combustible restreint aux verres dont la température d'élaboration doit être inférieure à 1150 °C, dans le cas des pots métalliques.

Pour dépasser toutes ces limitations une nouvelle technologie de fusion a été développée. Elle met en œuvre un creuset métallique refroidi avec chauffage direct dans le verre par induction. Cette technologie permet d'atteindre des températures de fusion plus élevées (1200-1400 °C), ouvrant ainsi la voie à la production de nouvelles matrices de confinement[1].

V.1.2.Vitrification en creuset froid

La fusion par induction directe consiste à placer le verre à chauffer dans un champ électromagnétique alternatif créée par inducteur. La fréquence de ce champ alternatif est de l'ordre de quelques centaines de Kiloherz. Le verre liquide étant conducteur électrique, le champ électromagnétique alternatif y génère des courants induits qui dissipent de la puissance par effet de joule. Dans ce type d'induction, il s'agit de chauffer directement le matériau à fondre et pas le creuset. Ce dernier est métallique, en acier inoxydable. Il est refroidi par une

circulation d'eau et déviré en secteurs pour assurer une relative « transparence » au champ électromagnétique.

Au contact de la paroi froide, il se forme une mince couche de verre figé, d'épaisseur comprises entre 5 et 10 mm, qui sépare le verre fondu du métal froid de la paroi. Le métal du creuset n'est donc pas en contact avec le verre fondu, qui est entièrement contenu dans cette « peau » de verre figé d'où le terme d'« auto creuset ». Le verre étant un matériau isolant électrique à température ambiante, il est nécessaire de préchauffer une charge de verre pour initier l'induction. Ce préchauffage est réalisé, pour les applications nucléaires, en plaçant un anneau en titane (Ti) ou en zircon (Zr) sur la charge initiale de verre. Cet anneau s'échauffe sous l'action du champ électromagnétique, puis son oxydation fournit de l'énergie au verre et rend possible la fusion de ce dernier. Au terme de cette phase d'amorçage de l'induction, le métal totalement oxydé est un constituant du verre. Le four fonctionne ensuite en semi-continu. L'alimentation en produit à fondre est continue et la coulée en conteneur du verre élaboré est séquentielle. La coulée est effectuée à l'aide d'une vanne en métal refroidi. A la fin de chaque coulée, un volume suffisant de verre fondu est conservé dans le four pour maintenir l'induction et poursuivre la fusion, un agitateur mécanique et un système de bullage de gaz assurent un brassage énergétique du bain de verre fondu et permettent d'obtenir une bonne homogénéité thermique et chimique de verre.

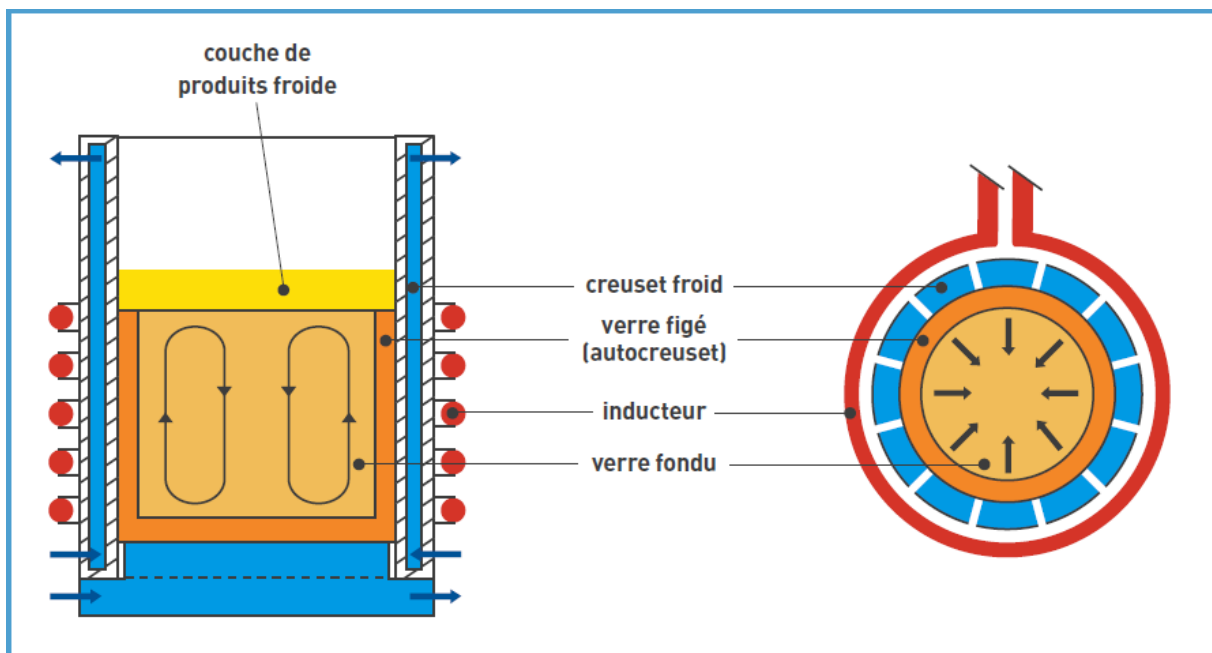


Figure A.23: Principe d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid.

Dans le cadre des applications nucléaires, les fours d'élaboration de verre par induction en creuset froid ont été mis au point pour bénéficier de leurs deux principales caractéristiques. Premièrement, le refroidissement du creuset conduit à la formation d'une couche de verre figé qui le sépare du verre fondu et évite ainsi la corrosion. Sa durée de vie est considérablement augmentée, même lors de l'élaboration de matériaux très corrosifs à l'état fondu. Deuxièmement, le chauffage par induction directe dans le bain de verre fondu permet

d'accroître la capacité d'élaboration de verre et atteindre des températures d'élaboration élevées. Cette caractéristique ouvre des perspectives de développement de nouveau matériau de confinement à taux d'incorporation supérieur, non réalisables dans le procédé actuel [1].

V.1.3. Synthèse par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse, développée depuis une trentaine d'années, pour la production de céramiques, de verres et de vitrocéramiques à des températures beaucoup plus basses que les synthèses traditionnelles. Cette technique permet ainsi, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion. La méthode sol-gel a donc permis de créer une nouvelle génération de verres bioactifs [2].

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen qui a été premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxydes de silicium [3].

Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels", à partir des "sols", d'où le nom du procédé. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires tels que des alkoxydes des métaux dispersés dans un solvant organique ou bien des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses [4,5].

L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés. Par exemple, dans le cas où le précurseur utilisé est alkoxydes de silicium, l'ajout d'un catalyseur acide ou basique est nécessaire pour accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation, tandis que dans les cas des autres alkoxydes, ces réactions doivent être modérées par l'ajout d'un complexant pour éviter leur précipitation. Par conséquent, les cinétiques de gélification et les microstructures finales des gels ne sont pas identiques. De plus, ces gels se différencient des gels préparés par le procédé de Pechini [6]. Dans cette méthode, on utilise l'aptitude de certains acides hydroxy carboxylique pour former des solutions stables « chélates-ions métallique ». Ces solutions conduisent par chauffage, en présence de polyol, comme l'éthylène glycol, à des gels par la poly estérification.

D'une manière générale, deux voies principales sont possibles pour la synthèse sol-gel : la déstabilisation d'une solution colloïdale et la polymérisation d'espèces moléculaires. Les solutions colloïdales sont obtenues par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et de peptisation ou par synthèse à partir d'une solution initialement polymérique. La stabilité de ces dispersion dépend de l'amplitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si l'on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque, sous l'effet des forces attractives, les particules s'agglomèrent de façon à former un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent. Les gels colloïdaux ou « gels physiques » sont réversibles. Les liaisons inter particulaires de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation. La deuxième voie, est une polymérisation des espèces moléculaires qui conduit suite à des réactions d'hydrolyse et de

condensation, à la production des gels. On parle alors des gels chimiques qui sont, eux, irréversibles.

L'utilisation de l'une ou de l'autre de ces méthodes dépend essentiellement du matériau final que l'on désire obtenir. Les précurseurs polyvalents les plus utilisés sont sans doute des alkoxydes de matériau qui grâce à leur structure moléculaire aident à la formation des gels polymériques [7].

Bien que l'élaboration des matériaux oxydes soit possible par plusieurs méthodes de synthèse, la méthode sol-gel est un choix intéressant pour plusieurs raisons. Ce procédé permet de réaliser bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme. Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie [8, 9,10].

En outre, il est généralement connu que les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation et les avantages que porte le procédé sol-gel à ce niveau sont nombreux : une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes. Cette méthode permet également d'induire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques. Enfin il faut ajouter que cette technique est bien connue au laboratoire depuis une vingtaine d'années surtout pour élaborer des matériaux tels que la zircone ZrO_2 [11].

Référence : A.V.synthèse des matériaux

- [1] les matériaux pour le nucléaire, CLEFS CEA- N°59-été 2010. P : 18-19.
- [2]. M. Vallet-Regí, C. Victoria-Ragel and A. J. Salinas
Glasses with Medical Applications European Journal of Inorganic Chemistry, 2003 (2003)
1029-1042
- [3] J. J. Ebelmen, C. R. Acad. Sci. 19, 398 (1844).
- [4]D. L. Segal, Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of
hydrous oxides and alkoxide intermediates, J. Non-Cryst. Sol. 63, 183 (1984).
- [5] J. Brinker, G. W. Scherer, The physics and chemistry of sol-gel processing, Sol-gel
science Academic Press, (1990).
- [6]M. P. Pechini, US Pat., 3 330, 697 (1967).
- [7]J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides, Progr. In
Sol. State Chem. 18, 259 (1988).
- [8] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, London,
(1978).
- [9] A. Pierre, Introduction aux procédés Sol-gel, Kluwer Academic Publishers (1992).
- [10] L. Klein, Sol-gel Technology for thin films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality
Shapes, P. Ridges, NJ, Part II (1988).
- [11]René Guinebrière, Elaboration d'un matériau composite Cordierite-Zircone. Enrobage
d'une poudre céramique par voiesol-gel. Thèse de l'université de Limoges (1991).

A.VI. Méthodes de caractérisations des verres

Introduction

Les techniques de gestion des DR ont pour objectif d'avoir des matériaux de confinement de bonne durabilité chimique, qui ont des structures bien définies. Les tests de conformité de ces matériaux nécessitent une observation et des caractérisations, aussi bien macroscopiques que microscopiques.

Plusieurs méthodes de caractérisation sont envisagées pour vérifier la conformité de ces matériaux, à savoir les caractérisations physico-mécaniques, qui prennent en considération la densité, la dureté et le module d'élasticité, la caractérisation microstructurale, par plusieurs méthodes telles que la diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermique différentielle (ATD) et le volume molaire, la caractérisation électrique représentée en la résistivité électrique. Enfin, la caractérisation chimique, qui représente l'évaluation de la durabilité des matériaux par un test de lixiviation.

A.VI.1. Caractérisations physiques

A.VI.1.1. Mesure de la densité

Différentes méthodes de mesure des densités peuvent être utilisées au cours de la synthèse des verres. Parmi ces méthodes, la méthode géométrique, du pycnomètre et d'Archimède (par la balance hydrostatique). Dans notre étude on s'intéresse à deux méthodes la méthode géométrique et d'Archimède (balance hydrostatique).

A. A.VI.1.1.1. METHODE GEOMETRIQUE

Elle permet de mesurer une propriété macroscopique de l'échantillon. Elle repose sur le concept classique du rapport de la masse de l'échantillon au volume géométrique de celui-ci.

Les échantillons ayant une forme cylindrique, leur densité est une valeur précise.

La densité géométrique est déterminée par la relation (1).

$$d_g = m/v \dots\dots\dots 1$$

Où:

m : est la masse de l'échantillon (g).

v: le volume de l'échantillon (cm³).

B. A.VI.1.1.2. DENSITE D'ARCHIMEDE (PAR LA BALANCE HYDROSTATIQUE)

La densité (d) des verres constitue une donnée facilement mesurable par la méthode d'Archimède. Les échantillons étudiés sont plongés dans un liquide (l'eau distillée) et subissent de la part de celui-ci une force verticale dirigée vers le haut égale au poids du volume de liquide déplacé. Elle est exprimée en g/cm³.

La densité est alors déterminée par la relation (2) [1].

$$d_A = (mv \cdot d_e) / (mv - m_e) \dots\dots\dots 2$$

Où :

mv : est le poids de l'échantillon dans l'air (g)

m_e : le poids de l'échantillon dans l'eau (g).

d_e : la densité de l'eau à la température considérée (g/cm³).

A.VI.1.2. Volume molaire

Le volume molaire : V_m , est le volume occupé par une mole de verre [2]. Il est donné par la relation (3).

$$V_m = \sum x_i M_i / d_A \cdot 100 \dots\dots\dots 3$$

Où:

M_i : les masses molaires (g/mole).

x_i : les compositions molaires en oxydes i (%).

d_A : densité d'Archimède du verre.

A.VI.1.3. Volume molaire oxygène

Le volume molaire oxygène, V_{mO} , correspond au volume occupé par une mole d'oxygène [3,4]. Il est obtenu par la formule suivante:

$$V_{mO} = \sum x_i M_i / d_A \sum n_i x_i \dots\dots\dots 4$$

Où:

n_i est le nombre d'oxygènes contenus dans l'unité formulaire de base, du i ème oxyde

A.VI.2. Caractéristiques microstructurales

A.VI.2.1. Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements.

Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé[5].

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive [6].

Le principe de la spectroscopie FTIR est que lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

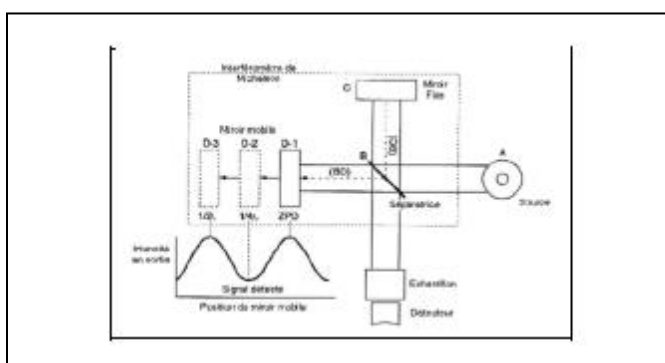


Figure A.24:Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [7].

A.VI.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X ou DRX est universellement utilisée pour identifier les produits cristallisés (nature, taille et structure).toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X et

peut être partiellement cristallisée, la DRX peut donc être utile dans ces cas-là. Le phénomène de diffraction des rayons X a été découvert par Max Von Laue en 1914 et longuement étudié par Henry Bragg et son fils Lawrence Bragg. Mais l'idée d'utiliser la diffraction des rayons X pour identifier une phase fut développée par Albert Hull, d'une part, et Peter Debye et Paul Scherrer d'autre part.

➤ Principe de la diffraction des rayons X

Le principe de la diffraction des rayons X est d'envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde fixée sur un échantillon pour mesurer le rayonnement diffracté en fonction de l'angle formé avec l'échantillon. En effet, lorsque les rayons X arrivent sur un morceau de matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible ; si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent) et destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Ainsi, les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction » peuvent être déterminées simplement par la formule dite « loi de Bragg »

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Avec d : distance inter réticulaire (entre 2 plans).

θ : demi-angle de déviation (angle de Bragg).

n : ordre de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

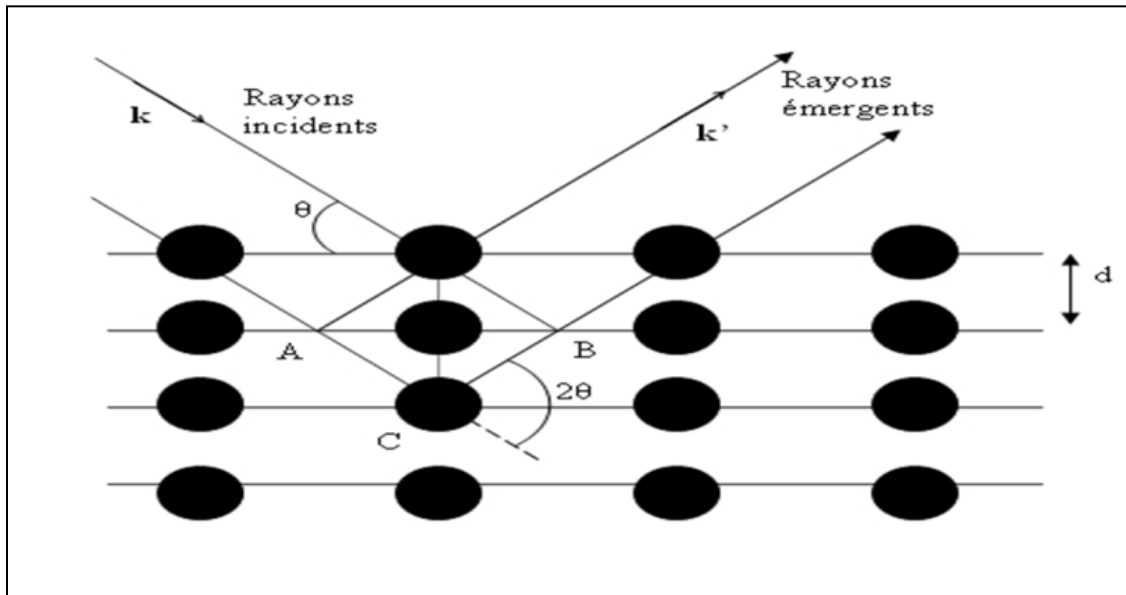


Figure A.25: Schéma illustratif de la loi de BRAGG.

➤ Avantages et inconvénients de la DRX

C'est une méthode non destructive. Le fait de travailler à angle de diffraction 2θ fixe permet d'utiliser des montages expérimentaux à faible ouverture et le faisceau provenant de la source

est utilisé en totalité, ce qui autorise des mesures sur des échantillons dont les intensités de diffraction sont relativement faibles.

Le principal inconvénient de la diffraction des rayons X est qu'elle ne renseigne que sur les modifications de l'organisation cristalline des matériaux ; elle ne marche donc pas sur des matériaux totalement amorphes ou présentent une faible quantité de phase diffractant

A.VI.2.3. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle a été imaginée par Roberts-Austen en 1899. c'est la première méthode qui est utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases et si une cristallisation est possible au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. c'est donc une méthode calorimétrique qui met à profit les effets thermiques positifs ou négatifs, qui accompagnent ces changements.

➤ PRINCIPE DE L'ATD

L'analyse thermique différentielle ou ATD est une technique qui mesure la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température sous atmosphère contrôlée. L'ATD s'appuie ainsi sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière. L'ATD permet ainsi de détecter toutes les transformations, notamment celles qui ne s'accompagnent pas de variation d'enthalpie comme la fusion, la transition vitreuse et cristallisation. de nombreux phénomènes sont observables en ATD (Tableau A.7.)

Tableau A.7: Les phénomènes thermiques observables en ATD.

Phénomènes thermiques	Orientation des pics liés à une variation d'enthalpie
Cristallisation	Endo ou exo
Fusion	Endo
Vaporisation	Endo
Sublimation	Endo
Adsorption	Exo
Désorption	Endo
Absorption	Endo
Chimio sorption	Endo
Dé solvation	Endo
Déshydratation	Endo
Décomposition	Endo ou exo

➤ Appareillage

En général, une installation d'ATD comporte une tête de mesure ou sonde, placée dans une enceinte dont la température T_e est programmable. La sonde est constituée de deux creusets, l'un pour contenir l'échantillon et l'autre pour contenir le témoin inerte servant de référence. L'écart de température DT est mesuré au moyen de deux thermocouples montés en opposition [8].

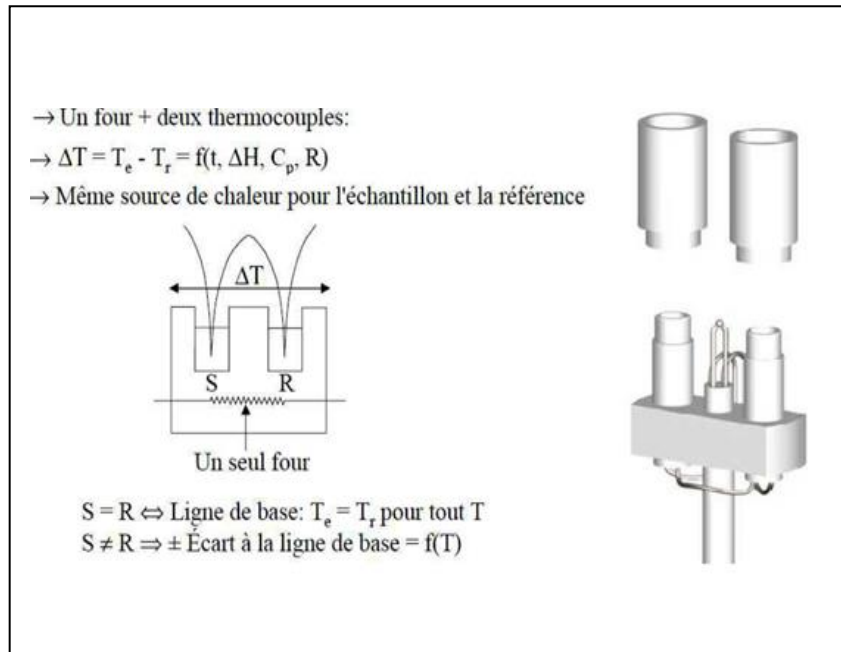


Figure A.26: Principe de fonctionnement de système ATD

➤ **Avantage et inconvénients de l'ATD**

L'analyse thermique différentielle permet de détecter toutes les modifications structurales et de composition de toutes les catégories de matériaux mais elle ne renseigne pas sur les modifications thermodynamiques comme la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation ou encore les enthalpies de réaction. Cette technique ne mesure donc que des différences de température et non des différences d'énergie.

A.VI.3. Propriétés mécaniques

A.VI.3.1. Méthode de mesure de propriétés élastique par ultrasonores

La présente invention porte sur une méthode pour déterminer les propriétés élastiques d'une pièce en un matériau comprenant l'émission de faisceaux d'ondes ultrasonores.

Le contrôle par ultrasonores est une méthode de contrôle non destructif permettant la détection de défaut à l'intérieur d'un matériau. Le contrôle par ultrasonores est basé sur la transmission et la réflexion d'onde de type ultrasons à l'intérieur de matériaux. Les ondes utilisées peuvent être libres (de compression ou de cisaillement) ou guidées (de surface ou de plaque).

L'onde ultrasonore est émise par deux transducteurs placés sur la surface du matériau à contrôler et se propage dans le matériau.

Le premier convertit un signal électrique en signal acoustique tandis que l'autre mesure la réponse. La fréquence est ensuite balayée, le signal résultant est filtré, amplifié, mesuré, numérisé.

A.VI.4. Caractérisation électrique

➤ **Définition de la résistivité**

La résistivité électrique ρ est définie à partir de l'équation suivante

$$\rho = \frac{RA}{L} \dots\dots\dots 5$$

Avec

$$R : \text{résistance définie par la loi d'Ohm} \quad R = \frac{U}{I} \dots\dots\dots 6$$

Ou

U : potentiel électrique appliqué en volts

I : courant électrique en ampères

A : surface de contact des électrodes .

L : distance entre électrodes

L'unité de la resistivité ρ est ($\Omega \cdot \text{cm}$)

La conductivité électrique σ ou la conductance spécifique est la réciproque de la résistivité $\sigma = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots 7$

Avec σ en $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ou S/m (S = Siemens).

Dans notre étude, nous avons mesuré la résistivité des verres étudiés en utilisant la méthode des quatre pointes.

La méthode de quatre pointes de Van Der Pauw (1958) est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince d'un matériau de forme quelconque.

Dont le principe de fonctionnement sur le quel elle repose est ulistres à la (Figure A.27).

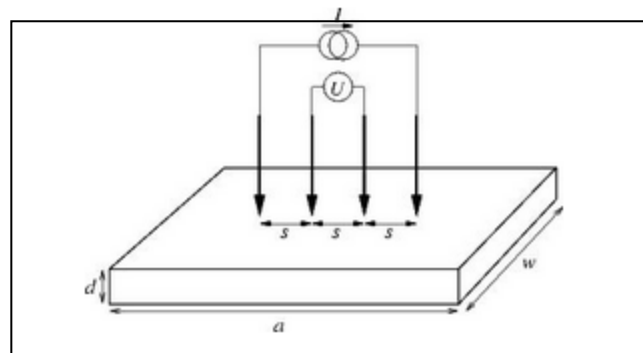


Figure A.27:Montage de mesure de résistivité avec une sonde à quatre pointes.

On applique les quatre pointes près des bords de la couche à caractériser, lors de la mesure on aurait besoin à deux paires d'électrodes :une paire injectant le courant I par les pointe externes et la seconde paire mesure la tension V qui peut être recueillie aux bornes des pointes internes. Ce qui conduit à la valeur de la résistance par carrée exprimé en ohm(Ω)qui est donnée pour un échantillon de forme parallélépipède par la relation :

$$R_{sheet} = V/I * \pi / \ln 2 \dots\dots\dots 8$$

En tenant en compte du facteur de correction (e/s), on aura

$$R_{sheet} = V \pi / I \ln 2 (e/s) \dots\dots\dots 9$$

Pour les couches minces, le rapport (e/s) tend vers l'infini, dans ce cas le facteur F tend vers l'unité, alors la résistivité électrique est déduite par la relation :

A.VI.5. Caractéristiques chimiques durabilité chimique

A.VI.5.1. Description du phénomène d'altération des matériaux

C. A.VI.5.1.1.MECANISMES D'ALTERATIONS

La corrosion des verres est un processus complexe qui fait intervenir une multitude de paramètres. Elles dépend à la fois de la composition du verre, du rapport de la surface de verre sur le volume de solution, du temps, mais aussi des facteurs liés à son environnement tel que le débit de l'écoulement, la température, le PH et la composition chimique de l'eau. Le processus est contrôlé par trois principaux mécanismes susceptibles d'intervenir simultanément : l'inter diffusion, l'hydrolyse et la précipitation (**Figure A.28**). Ces réactions provoquent un processus de lixiviation, c'est-à-dire le relâchement en solution d'une partie des ions constituant le verre. Les prélèvements de solution de lixiviation et la quantification de ces ions par un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (IC-PMS) permettent de calculer la cinétique d'altération du verre.

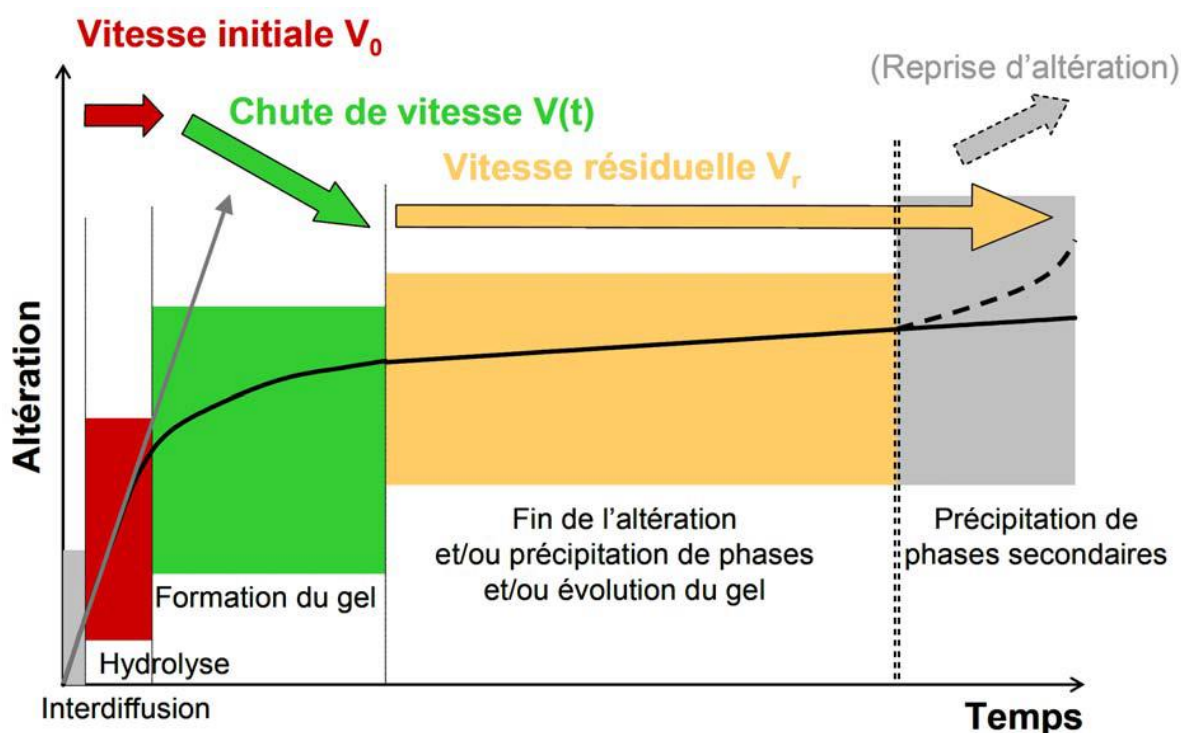


Figure A.28: Mécanismes et cinétiques d'altération du verre borosilicaté en milieu aqueux [9].

➤ L'hydratation

L'hydratation du verre est définie comme étant le phénomène de pénétration de l'eau dans la matrice du verre. La diffusion de l'eau à l'intérieur du réseau vitreux d'un verre de SiO_2 ne peut se produire que lorsque les tétraèdres SiO_4 interconnectés forment des anneaux de taille supérieure au diamètre cinétique d'une molécule d'eau (0,28 nm) (**Figure A.31**). Dans ce cas, l'eau diffuse facilement dans le réseau vitreux avec un coefficient de diffusion D proche de $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (coefficient de l'autodiffusion de l'eau dans l'eau pure). Généralement, des

cavités ayant plus de 6 tétraèdres SiO₄ interconnectés permettent la diffusion de l'eau (Bunker, 1994). En dessous de cette valeur, l'eau diffuse dans le réseau vitreux avec un coefficient de diffusion proche de sa valeur dans un solide. Dans ce cas, l'eau pénètre dans le verre par des réactions d'hydrolyse et de condensation (Robert, 1966) selon le mécanisme réactionnel suivant :

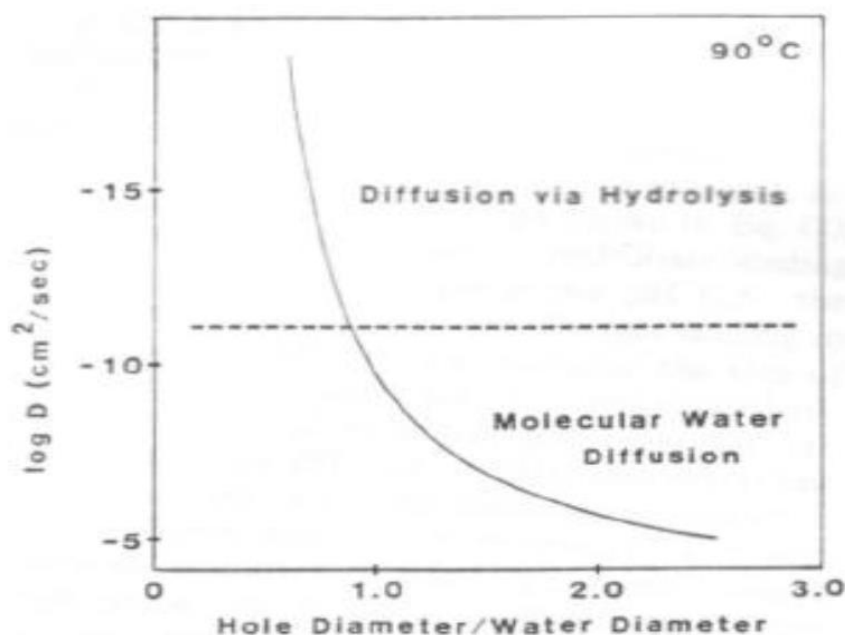
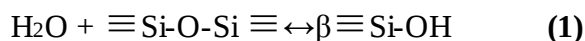
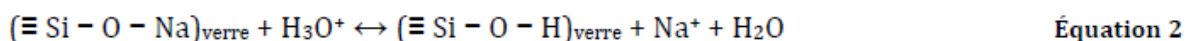
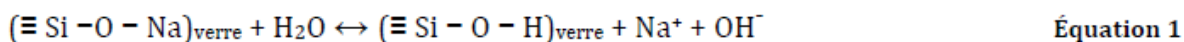


Figure A.29: Coefficient de diffusion de l'eau à 90 °C à travers des réseaux silicatés en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique d'une molécule d'eau (Bunker, 1994).

➤ L'inter-diffusion

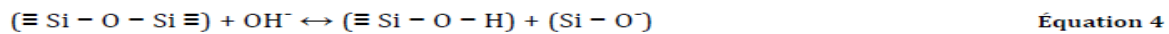
L'inter-diffusion est la première réaction qui intervient lorsque le verre entre en contact avec l'eau. Elle caractérise l'échange entre les protons de la solution et les éléments les plus mobiles du réseau vitreux. Durant ce processus, les ions alcalins (principalement Na⁺ et Li⁺) ainsi que le bore sont relâchés en solution et les premières couches du verre s'hydratent sur quelque dizaine de nanomètres. L'inter diffusion est favorisé dans les milieux neutres et acides et engendre une élévation du PH [10]. Cette réaction peut s'écrire de deux façons selon le milieu neutre (Equation 1) ou basique (Equation 2) de la solution :



➤ L'hydrolyse

L'hydrolyse est la deuxième réaction majeure durant l'étape initiale de dissolution. Elle correspond à une attaque nucléophile du réseau silicaté par l'eau moléculaire ou l'ion

d'hydronium. Cette réaction provoque une dépolymérisation du réseau silicaté et une dissolution congruente du verre [11], autrement dit les éléments du verre se dissolvent à la même vitesse. La réaction d'hydrolyse entraîne la rupture de liaisons silicatées pour former des groupes silanols :



L'hydrolyse d'un groupe silanols en bout de chaîne engendre la dissolution du verre et la libération d'acide ortho silicique H_4SiO_4 dans la solution :

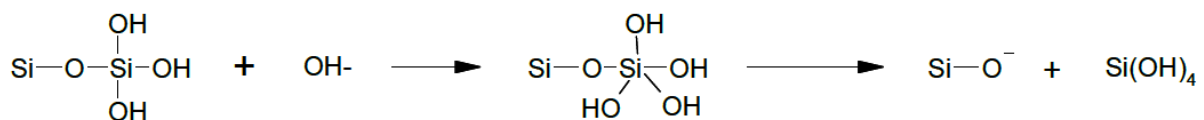


Figure A.30: Mécanisme d'hydrolyse du réseau silicaté [12].

L'attaque nucléophile se faisant avec des ions hydrolyse OH^- , cette réaction est favorisée dans des milieux basiques.

- **Compétition entre l'inter diffusion et la réaction d'hydrolyse**

L'inter diffusion et l'hydrolyse sont deux réactions indépendantes qui débutent dès les premiers instants de la dissolution du verre [13]. Prépondérantes les premiers heures, l'inter diffusion se fait vite prédominer par l'hydrolyse. Cet intervalle de temps est d'autant plus court lorsque la température de la solution est élevée.

- **Formation de gel**

Au fur à mesure que la concentration en silicium dans le lixiviat augmente, la solution s'approche de la saturation. La vitesse d'altération chute et la dissolution du verre devient incongruente. Cette chute de vitesse engendre le développement d'une couche d'altération poreuse et hydratée (appelé gel) qui peut agir comme une couche de passivation. Les mécanismes pouvant expliquer la formation du gel sont la recondensation des siliciums hydrolysés et des silanols $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [14,15] ou bien la précipitation de phases secondaires.



Concernant le verre SON68, sa couche d'altération est pauvre en éléments solubles tel que Na, B, Cs et riche en éléments formateurs Si, Al, Zr [15,16]. Bien que le calcium soit un élément soluble, il est partiellement retenu dans le gel. Des études RMN montrent que le calcium retenu peut remplacer le rôle de Na et servir de compensateurs de charges pour les unités $[\text{AlO}_4]^-$ [40].

- **Précipitation de phases secondaires**

Lorsque la solution arrive à saturation un équilibre thermodynamique se crée entre le verre et la solution. Cette phase entraîne la précipitation de phases secondaires à la surface du gel.

Dans le cas des verres aluminosilicates, la couche d'altération est recouverte par une fine pellicule de phyllosilicates. Constitués à base d'aluminium et de silicium, ils se différencient du gel par leur composition et leur texture en feuillet.

A.VI.5.2. Cinétiques d'altération

D. A.VI.5.2.1. VITESSE INITIALE D'ALTERATION

La vitesse initiale d'altération, notée V_0 , caractérise la cinétique d'altération intervenant dès la première étape de la dissolution du verre ou le déséquilibre thermodynamique entre le verre et le lixiviat est grand. De ce fait, elle correspond à la vitesse d'altération du verre lorsque la vitesse d'hydrolyse est à son maximum. Pour l'étudier il est nécessaire de limiter le dépôt des espèces dissoutes sur la surface du verre. C'est pourquoi il est préférable de la mesurer avec des tests de lixiviations en mode dynamique avec un renouvellement d'eau constant ou bien dans un milieu fortement dilué (S/V faible).

E. A.VI.5.2.2. CHUTE DE VITESSE

La vitesse initiale d'altération est suivie par une chute de vitesse lorsque la solution commence à s'approcher de la saturation et que le gel commence à se développer. Pour certains auteurs, la chute de vitesse est associée à un équilibre thermodynamique entre le verre et la solution [17] ou bien entre le gel et la solution [18]. Pour d'autres, elle est attribuée au rôle protecteur du gel qui comme une barrière de diffusion entre le verre et le lixiviat [19].

F. A.VI.5.2.3. VITESSE RESIDUELLE

Après la chute de vitesse, l'altération de verre entre dans le régime de vitesse résiduelle. Dans le cas du verre SON68, ce régime se caractérise par une vitesse de corrosion de l'ordre de 10^{-4} g/m²/j à 90°C et PH=9. Bien que le mécanisme du régime résiduel ne soit pas totalement établi, les études montrent qu'il est contrôlé par la diffusion des éléments vers la solution et par la précipitation de phases secondaires à la surface du verre [20]. L'étude de la vitesse résiduelle se fait généralement par des tests de lixiviation en mode statique c'est-à-dire sans renouvellement d'eau. Etant donné qu'il va perdurer pendant des milliers d'années, la vitesse résiduelle est la cinétique d'altération la plus importante en terme de stockage des déchets radioactifs.

G. A.VI.5.2.4. REPRISE D'ALTERATION

Dans certaines conditions (loin des conditions de stockages envisagées), une reprise d'altération peut avoir lieu après le stade de vitesse résiduelle. Cette reprise d'altération a été surtout observée à des températures de plus de 150°C [21] ou bien dans des milieux basiques ayant un PH supérieur à 10.5 [22]. Dans ces conditions, la précipitation de zéolithes [23] entraîne une extraction de l'aluminium et de silice contenue dans le gel, la couche d'altération se fragilise et perd alors son rôle protecteur.

A.VI.6. Lixiviation

La **lixiviation** au sens littéral concerne l'extraction d'un ou plusieurs éléments sous l'action d'un solvant. Par extension on appelle lixiviation toute opération consistant à soumettre une matrice (solide, pâteuse, pulvérulente, etc.) à l'action d'un solvant, en général de l'eau. On appelle lixiviat l'effluent aqueux rejeté dans le milieu naturel par une décharge.

- Le **relargage** est l'émission, à partir d'un déchet, de constituants qui passent à travers la surface externe d'un volume de déchet, comme spécifié dans le scénario considéré.

- L'**essai de lixiviation** est l'essai au cours duquel un matériau est mis en contact avec un lixiviant et certains constituants du matériau sont extraits.
- Le **lixiviat** est le liquide chargé bactériologiquement et chimiquement par la dégradation des déchets lors de la circulation des eaux dans les déchets, contenu dans une décharge et ou extrait.
- Le **lixiviant** est le liquide utilisé dans un essai de lixiviation [24].

A.VI.6.1. Différentes modes de lixiviations

Plusieurs protocoles de tests de lixiviation existent pour comprendre, définir et tenter de prédire le comportement à court et à long terme des DR. ces méthodes peuvent être dévisées en deux groupes les tests d'extraction, sans renouvellement du lixiviant (statique) et les tests dynamiques pour les quelles il 'a renouvellement du lixiviant.

H. A.VI.6.1.1. LIXIVIATION EN MODE STATIQUE

C'est le mode d'extraction le plus employé, de par la diversité des renseignements qu'il fournit sur la nature des matériaux[25].

L'ensemble de tests se fait à l'abri de la lumière, dans des conteneurs à divers, soit dans des conditions atmosphériques ou anaérobiques. Les facteurs influençant la lixiviation sont dans ce cas : le rapport volumique liquide/solide (ou parfois surface exposée de l'échantillon sur ce même rapport). , le PH du milieu, la température, le potentiel redox, pour le cas des conditions anaérobiques. la plupart des mesures sont effectuées après un temps initial de contact qui avoisine une semaine. Ce temps est appelé temps d'équilibre initial.

I. A.VI.6.1.2. LIXIVIATION EN MODE DYNAMIQUE

Ce mode de lixiviation renseigne sur la capacité de dissolution des matériaux. cette catégorie de tests comprend tous les essais dans lesquels les lixiviants sont renouvelés continuellement ou de manière intermittente pour maintenir un gradient de concentration pour la lixiviation.

L'extracteur employé est un dispositif soxhelt, une batterie d'extracteurs en série, ou une colonne d'extraction[26].

Les paramètres expérimentaux sont : le débit d'écoulement, le temps de remplissage, le pH du lixiviat, la température et le potentiel redox pour les conditions anaérobiques.

A.VI.6.2. Tests normalisé de lixiviation des matériaux de confinement

Plusieurs protocoles de tests de lixiviation existent pour comprendre, définir et tenter de prédire le comportement à court et à long terme des matériaux.

Dans une tentative de normaliser les méthodes de test, une série de tests de référence ont été élaborés sous les auspices de matériels caractérisation centre (MCC) de Pacific Northwest National Laboratory en USA [27]. ces tests de MCC sont maintenant des normes approuvées internationalement et utilisées dans le monde entier. Le(**tableau A.8**) regroupe les tests les plus importants approuvés par l'Agence International à l'Energie Atomique (AIEA) pour confiner les DR.

Ces essais simulés une vaste gamme de conditions notamment statique :ambiante (MCC1)et à haute température (MCC2),une solubilité (MCC3),à débit faible (MCC4) et Soxhlet (MCC5).

Le test MCC1 est probablement le plus utilisé pour dépister les radionucléides rélargies dans un volume d'eau relativement faible sur une période de temps limitée.les échantillons avec surface connue sont immergés dans le produit de lixiviation pendant des périodes de

temps définies sans agitation à des températures de 40, 70 ou 90 °C. Dans ces conditions, le lixiviant peut devenir saturé, et les taux de lixiviations apparentes peuvent ainsi être réduits par rapport aux tests effectués en utilisant de plus gros volumes de lixiviation.

Le test MCC2 est également un essai statique comme le MCC1 mais à des températures élevées, en général 110, 150 ou 190 °C. L'essai est effectué dans un système fermé.

Dans le test MCC3 les échantillons en poudres sont utilisés avec un rapport fixe du volume/masse de l'échantillon à des températures comprises entre 40 et 190 °C. Dans le test MCC4 le lixiviat coule avec un seul passage à travers l'échantillon [28].

Test MCC5 (Soxhlet) : dans ces tests, l'échantillon est en contact permanent avec le lixiviat.

Tableau A.8: tests standards de lixiviation des déchets radioactifs selon l'AIEA.

Tests	Conditions
ISO 6961, MCC1	Eau désionisée, mode statique, système ouvert, température 25 °C pour ISO test, 40 °C, 70 °C et 90 °C pour MCC1, la durée du test sup 7 jours
MCC2	Comme MCC1 dans un système fermé à 100°C
MCC3(PCT)	Product consistency test : Eau désionisée sous agitation avec la poudre du verre. différentes températures, système fermé.
MCC4(SPFT)	Eau désionisée, système ouvert.
MCC5	Test au Soxhlet.
VHT	(Vapor phase hydratation) Specimen monolithic, système fermé, à des températures élevées.

Au cours de cette étude, nous avons réalisé des tests de lixiviation en mode statique dans l'eau désionisée à 90 °C sur des verres dans le système **Si-Al-Na-Li**, avec une variation de rapport molaire $[MgO]/([MgO] + [Li_2O])$ et on a choisi d'utiliser les tests (MCC2) qui est approuvé par l'AIEA pour vérifier sa conformité pour le confinement des actinides mineurs et les produits de fission.

A.VI.6.3. Calcul des paramètres de lixiviation

J. A.VI.6.3.1. PERTE DE MASSE ELEMENTAIRE NORMALISEE

En utilisant la méthode de **D.M. Strachan et al** [29]. Les concentrations en éléments dissous dans les lixiviats, sont calculées à partir des analyses par spectrométrie de fluorescence X. La perte de masse normalisée d'un élément i , notée M_i , a été introduite pour décrire le passage d'un élément constitutif du matériau considéré au sein de la solution lixiviante.

La perte de masse élémentaire normalisée en fonction du temps, a été calculée suivant l'équation (11)

$$M_i = C_i V_0 / S_0 F_i \dots\dots\dots 11$$

Où:

C_i : concentration totale de l'élément "i" lixivié (kg/m^3).

V_0 : volume total de la solution de lixiviation (m^3) .

S_0 : surface initiale de l'échantillon effectivement en contact avec la solution (m^2).

F_i : fraction massique de l'élément "i" dans l'échantillon solide (%).

La perte de masse normalisée de l'élément i est exprimée en kg/m^2 .

K. A.VI.6.3.2. TAUX DE LIXIVIATION

Le taux de lixiviation de l'élément i (τ_i) exprime la vitesse d'altération du matériau, suite à la dissolution de l'élément i. Il est déduit de l'évolution en fonction du temps de la perte de masse élémentaire normalisée de l'élément i, Il est donné par l'équation (12).

$$\tau_i = d(M_i) / dt \dots\dots\dots 12$$

Le taux de lixiviation de l'élément i en fonction de chaque intervalle de temps est donné par l'équation (13).

$$\tau_i = (1 / F_i \cdot S_0) * dm_i / dt \dots\dots\dots 13$$

Avec:

m_i : masse de l'élément i lixivié à partir de l'échantillon pendant un intervalle de temps dt exprimée en kg.

F_i : fraction massique de l'élément i dans l'échantillon.

S_0 : est la surface initiale de l'échantillon, exprimée en m^2 .

Le taux de lixiviation est exprimé en (kg/m^2s), mais dans la plupart des cas le temps est converti en jours pour des raisons de commodités liées à la nature des tests. Le taux de lixiviation est souvent exprimé en (kg/m^2j).

A.VI.7. Description de la spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie de la fluorescence X (X-ray fluorescence XRF) est une méthode d'analyse chimique élémentaire permet de déterminer les concentrations en éléments pur. Cependant les éléments sont souvent présentés sous la forme de composé (molécules, cristaux, polyatomique) dans le matériau, l'échantillon peut être sous forme d'un liquide ou de poudre. s'il est liquide, on le met dans une coupe dont le fond est un film polymères, si la mesure se fait par en dessous on parle d'optique « inversée » l'analyse se fait sous hélium pour éviter l'ébullition sous l'effet de la chaleur et de vide.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Un rayonnement X intense excite les éléments contenus dans l'échantillon ceux-ci émettent leurs raies de fluorescence caractéristiques, les longueurs d'ondes permettent d'identifier chaque élément.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. Ce sont des perturbations des champs électrique et magnétique ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petits paquets d'onde, appelés photons. Les rayons X issus du tube excitent les atomes de l'échantillon, ils leur transmettent de l'énergie. L'état de l'atome ainsi excité est instable, l'atome va évacuer cette énergie en réémettant un photon X.

Excitation

Dans un atome, les électrons sont répartis dans des couches. Plus la couche est proche du noyau, plus l'énergie de liaison noyau-électron est forte.

Du fait de leur énergie importante, les photons X vont arracher des électrons situés au coeur des atomes, près du noyau ; l'atome se retrouve ionisé.
L'ionisation de la matière par des photons porte le nom d'«effet photoélectrique», et a été découvert par Heinrich Hertz en 1887

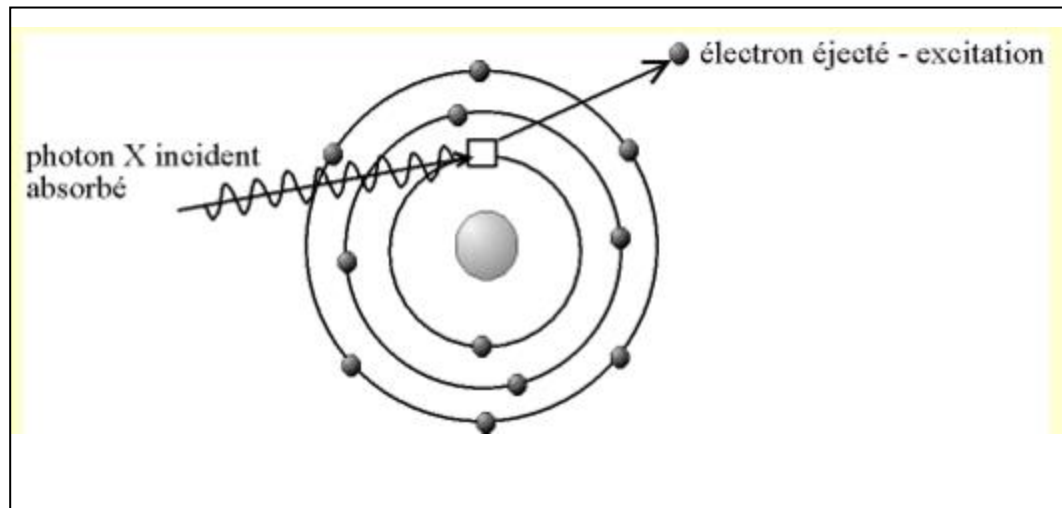


Figure A.31:ionisation par effet photoélectrique.

Le [spectre](#) des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en [élément](#)

Les concentrations recherchés sont donc obtenus à partir des intensités mesurés en (Kcps) après traitement par une électronique associée à un ordinateur et comme toutes les méthodes d'analyse physique élémentaire, il est nécessaire de procéder à un étalonnage à l'aide d'échantillon étalons de composition connue avant de mesurer des échantillons inconnus.

Référence : A.IV. méthodes de caractérisations

[1] D. Bregiroux, « Synthèse par voie solide et frittage de céramique à structure monazite », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2005.

[2] Hiet, « Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides, thèse de doctorat, université d'Orléans, France, 2009.

[3] A. Quitas, « étude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'Aluminoborosilicate de terre rare », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 2007.

[4] A. Quintas, W. O. Majerus, D. Caurant, J. Am. Ceram. Society. Crystallization of a Rare Earth-rich Aluminoborosilicate Glass With Varying CaO/Na₂O Ratio, Vol:90, P:712-719, 2007.

[5] M. COTTE, J. SUSINI, P. DUMAS « les nouveaux développements en microspectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron » Colloque SFμ-2007-Grenoble.

[6] L. Martinez, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc, M. Cotte, S. Geiger ET G. Couarraze « Cross-linking of chitosan and chitosan /poly (ethylene oxide) beads: A theoretical treatment » J. Contr. Release, vol : 67, p :339-348, 02 septembre 2007.

[7] « spectroscopie infrarouge » [http: www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf).

[8] cours techniques d'analyse K. BOUMECHEDA 2015.

[9] G. Frade, Métallographie, Essais mécaniques, logiciel et moteur de recherche OPTI MEDIA, DVD Encyclopaedia Universalis, Paris, 2004.

[10] the mineral Gallery, site web: <http://www.themineralgallery.com>.

[11] Cours MECA 2821, Laboratoire Jominy, site web: www.prm.ucl.ac.be/cours/meca2821/jominy

[12] S. Gin, A. Abdelouas, L. J. Criscenti, W. L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M. T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K. T. Mueller, J. C. Marra, C. G. Pantano, E. M. Pierce, J. V. Ryan, J. M. Schofield, C. I. Steefel, and J. D. Vienna, "An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass," *Mater. Today*, vol. 16, no. 6, pp. 243–248, Jun. 2013.

[13] T. Advocat, J. L. Crovisier, E. Vernaz, G. Ehret, and H. Charpentier, "Hydrolysis of

R7T7 Nuclear Waste Glass in Dilute Media: Mechanisms and Rate as a function of Ph,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 212, p. null–null, 1990.

[14] E. Vernaz, S. Gin, C. Jégou, and I. Ribet, “Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 298, no. 1–2, pp. 27–36, Sep. 2001.

[15] B. C. Bunker, “Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses,” *J. NonCryst. Solids*, vol. 179, pp. 300–308, Nov. 1994.

[16] B. Grambow, Chap. 5. Geochemical approach to glass dissolution. In Clark, D.E. and Zaitos B.K., Corrosion of glass, ceramics, and ceramics superconductors. principles, testing, characterization and applications, *Noyes Publications*. 1992, ISBN 081551283X.

[17] C. J. Brinker, “Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure,” *J. NonCryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 31–50, Mar. 1988.

[18] S. G. P. Frugier, “SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model,” *J. Nucl. Mater.*, pp. 8–21, 2008.

[19] C. Cailleteau, "Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium". École Polytechnique, 2010, <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00004828>.

[20] B. Grambow, “A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 44, p. null–null, 1984.

[21] W. L. Bourcier, D. W. Peiffer, K. G. Knauss, K. D. McKeegan, and D. K. Smith, “A Kinetic Model for Borosilicate Glass Dissolution Based on the Dissolution Affinity of a Surface Alteration Layer,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 176, p. null–null, 1989.

[22] S. Gin, “Protective Effect of the Alteration Gel: A Key Mechanism in the Long-Term Behavior of Nuclear Waste Glass,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 663, p. null–null, 2000.

[23] P. Frugier, S. Gin, J. e. Lartigue, and E. Deloule, “Son68 Glass Dissolution Kinetics at High Reaction Progress: Mechanisms Accounting for The Residual Alteration Rate,” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 932, p. null–null, 2006.

[24] J. Caurel, “Altération hydrothermale du verre R7T7: cinétiques de dissolution du Verre à 150 et à 250°C, et rôle des phases néoformées,” Thèse Doctorat de L’Université de Poitiers, 1990, <http://www.theses.fr/1990POIT2261>.

[25] S. Gin and J. P. Master, “SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5,” *J. Nucl. Mater.* vol. 295, no. 1, pp. 83–96, May 2001.

[26] S. Ribet and S. Gin, “Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 324, no. 2–3, pp. 152–164, Jan. 2004.

[27] H. Scholze, Le Verre. Nature, structure et propriétés, Ed. Institut du Verre, Paris, 1980.

[27] M. TRIBET, Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon-I, France, 2007].

[28] RINDINELLA V.V., BETTI M., BOCCI F., HIERNAUT T and COBOS j., « IC-ICP-MS applied to the separation and the determination of traces of plutonium uranium in aqueous leachates and acid rinse solutions of UO₂ doped with ²³⁸ Pu. micro chemical journal , V67, pp :301-304, 2000

[29] MITANURA H and BANBA T., »nuclear and chemical waste managment, V6, pp : 223-231, 1986. .généralement, le temps total de l'essai n'excède pas deux mois.

[30] D. M. Strachan, Glass dissolution: testing and modelling for long - term behaviour , Journal of Materials Science, Vol. 298, p: 69 – 77, 2001.].

[31] I. W. Donald, Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2010.]

[32] B. Grambow, and D.M. Strachan, “Leach testing of waste glasses under near-saturation conditions”. In: G.L. McVay (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII. North-Holland, New-York, USA, pp. 623-634. 1984.

Partie Expérimentale

Chapitre B. Partie expérimentale

B.I. Synthèse des verres :

Dans cette étude, on a synthétisé un verre nucléaire de confinement DR, dans le système

Si-Al-Na-Li, en faisant varier le rapport molaire $[MgO]/([MgO] + [Li_2O])$.

La synthèse des verres est réalisée par la méthode discontinue de double fusion.

Les oxydes de lanthanides simulent un mélange d'oxydes de PF, qui sont présents dans les solutions de DR.

Les oxydes utilisés dans la synthèse sont: Al_2O_3 (FLUKA), Fe_2O_3 (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), Na_2O (MERCK, Pureté $\geq 99.5\%$), K_2O (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), Li_2O (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), MgO (FLUKA, Pureté $\geq 97\%$), MoO_3 (MERCK, Pureté $\geq 99.5\%$), SiO_2 (PROLABO), ZrO_2 (ALDRICH, Pureté $\geq 99\%$), Y_2O_3 (MERCK, Pureté $\geq 99\%$).

Toutes les matières premières sont perméable séché pendent une nuit (oxydes de terres rares à $1000^\circ C$ et les autres oxydes à $400^\circ C$) pour éliminer toute trace d'eau éventuelle (certaines oxydes de terres rares en particulier La_2O_3 sont très hygroscopique)

Pour chaque oxyde les masses nécessaires à la réalisation de 25g de mélange sont pèses soigneusement.

Les poudres sont mélangées dans un mortier en agate broyés vigoureusement pour atteindre une granulométrie de $20\ \mu m$ puis mélanger à nouveau dans un agitateur mécanique de marque Automaticsieve Shaker D403.

Cinq mélange réactionnels de poudres sont synthétisé avec différentes teneurs en rapport molaire de $[MgO]/([MgO] + [Li_2O])$ variable commesuit : 0.09, 0.23, 0.53, 0.84 et 0.92. le **tableau B-1** représente la composition des minéraux afin d'obtenir des batch de 100g. et le

Tableau B.1 : Composition chimique en (m %) des verres étudiés pour 100 g de mélange.

$[MgO]/([MgO] + [Li_2O])$	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
ZrO_2	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Al_2O_3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
MgO	2.0	5.0	10	15	16
Na_2O	6.0	6.0	6.0	6	6.0
Fe_2O_3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K_2O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Li_2O	15.0	12.0	7.0	2.0	1.0
La_2O_3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Y_2O_3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MoO_3	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
SiO_2	51.0	51	51	51	51
Totale	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Les mélanges vitrifiables sont fondus sous air à 1450°C dans un four électrique de marque (carbolite Furnace RHF 1800).

Le pas de chauffage est de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La fonte et affinée à cette température pendant 1h30min pour diminuer sa viscosité et faciliter la coulée dans de l'eau dés-ionisée (ou directement sur plaque métallique pour les échantillons sensibles à l'eau). La fritte de verre fortement fracturée lors de la trempe dans l'eau est récupérée, séchée, broyée dans un mortier en agate (ou dans un broyeur planétaire avec bol en agate et une rotation de $500\text{tr}/\text{min}$ pendant 5min) puis réintroduite dans le four chaud dans le même creuset en platine.

Cette étape intermédiaire a pour but de s'assurer de l'homogénéité du verre.

La fonte est alors affinée pendant 1h30min à 1450°C le verre est coulé dans un moule en acier permettant d'obtenir des cylindres d'environ 1cm de diamètre.

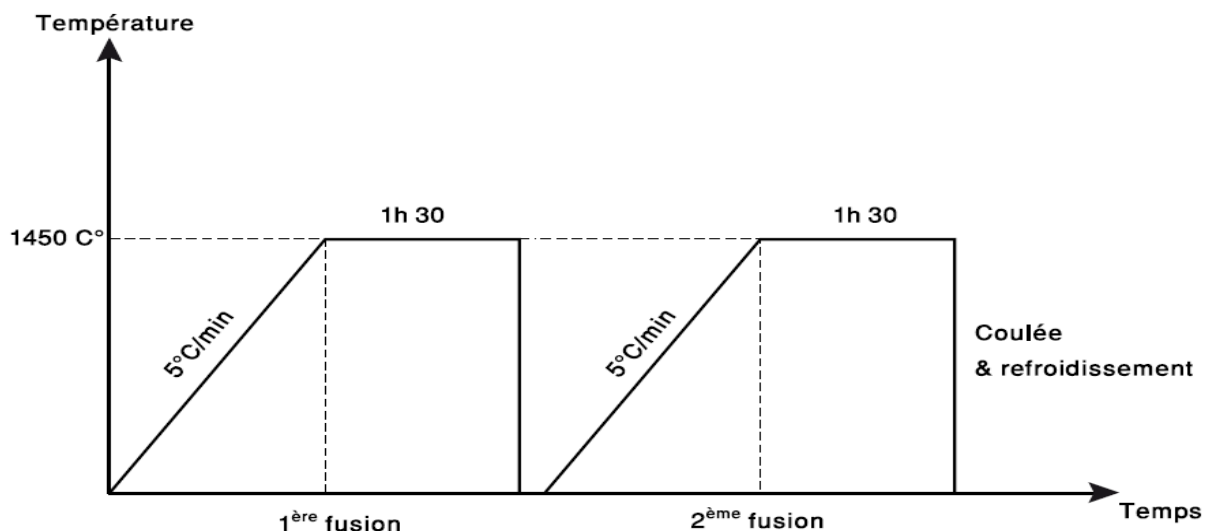


Figure B.1: Régime thermique utilisé pour l'élaboration des verres parents.

B.II. Caractérisation des matériaux

Après la synthèse des verres aluminosilicates avec différents rapports Mg/Li , exprimés en rapports molaires de $[\text{MgO}]/([\text{MgO}] + [\text{Li}_2\text{O}])$, nous avons effectué une série de caractérisations physiques, microstructurales, électriques, mécaniques et chimiques.

B.II.1. Caractérisations physiques

B.II.1.1. DETERMINATION DES DENSITES

La densité des différents verres élaborés est mesurée par trois méthodes.

B.II.1.1.1. La densité géométrique

a. Mode opératoire :

La densité géométrique est mesurée en utilisant la formule (1) du mode opératoire du paragraphe A.VI.1.1.1 du chapitre bibliographique.

b. Résultats et discussions :

Les résultats obtenus sont donnés au tableau B.2.

**Tableau B.2: Densité géométrique des verres en fonction des valeurs de
[MgO]/ ([MgO] + [Li₂O])**

[MgO]/ ([MgO] + [Li₂O])	m (g)	L (mm)	l (mm)	e (mm)	V (cm³)	d (g/cm³)
0.09	0.3216	12.6	5.8	2.2	0.160	2.01
0.23	0.4424	13.3	13.2	3	0.5266	0.84010
0.53	0.5063	12.2	7.5	3	0.2745	1.84
0.84	0.2740	11.8	10	2.2	0.2596	1.0554
0.92	0.2536	10.5	5.4	1.8	0.1020	2.45

La densité géométrique varie d'une manière aléatoire avec les différentes teneurs de MgO/ (MgO+Li₂O), elle prend des valeurs entre les limites 0.84 et 2.45 g/cm³.

B.II.1.1.2. La densité d'Archimède

a. Mode opératoire :

La densité des différents verres élaborés est mesurée au laboratoire de l'unité de recherche Matériaux, procédés et Environnement (UR-MPE) de l'université de Boumerdes par la méthode d'Archimède, à l'aide de la balance hydrostatique.

La densité d'Archimède est mesurée en utilisant la formule (2) du mode opératoire du paragraphe **A.VI.1.1.2** du chapitre bibliographique.

b. Résultats et discussions :

Les résultats obtenus sont donnés au **tableau B.3**.

**Tableau B.3: Densité d'Archimède des verres en fonction des valeurs de
[MgO]/ ([MgO] + [Li₂O])**

[MgO]/ ([MgO] + [Li₂O])	d_A (g/cm³)
0.09	2.518
0.23	2.614
0.53	2.537
0.84	2.599
0.92	2.63

Nous constatons que les valeurs de densité sont assez élevées, la substitution de Lithium par le magnésium conduit à cette augmentation puisque nous introduisons des éléments lourds.

Nos valeurs sont comparables à celle trouvée par (L.Valerie et al, 2015), qui est de 2.63 g/cm³ pour un verre de la composition suivante : 23.3CaO-6.4MgO-3.1Al₂O₃-62.5SiO₂-4.1Na₂O-0.5K₂O-0.04Fe₂O₃ (mol. %) [1].

Ainsi les valeurs trouvées par (P.Narottam et al, 2014), qui est de 2.69 g/cm³ pour un verre de la composition suivante : 27.8CaO-4MgO-5Al₂O₃-61.6SiO₂-0.6Fe₂O₃-1K₂O (mol%)[3].

L. B.II.1.2. DETERMINATION DES VOLUMES MOLAIRES

a. Mode opératoire :

Les volumes molaires V_m et les volumes molaires en oxygène V_m^0 des différents verres élaborés sont déterminés en suivant les modes opératoires décrits aux paragraphes A.VI.1.2 et A.VI.1.3 du chapitre bibliographique, à l'aide des formules de calcul (3) et (4), respectivement.

b. Résultats et discussions :

Les résultats calculés sont donnés au **tableau B.4**.

Tableau B.4: volume molaire et volume molaire en oxygène des verres en fonction des valeurs de [MgO]/ ([MgO] + [Li₂O]).

[MgO]/ ([MgO] + [Li ₂ O])	V_m (cm ³ /mol)	V_m^0 (cm ³ /mol)
0.09	23.39	13.45
0.23	22.35	12.96
0.53	23.82	13.55
0.84	23.88	13.43
0.92	23.73	13.31

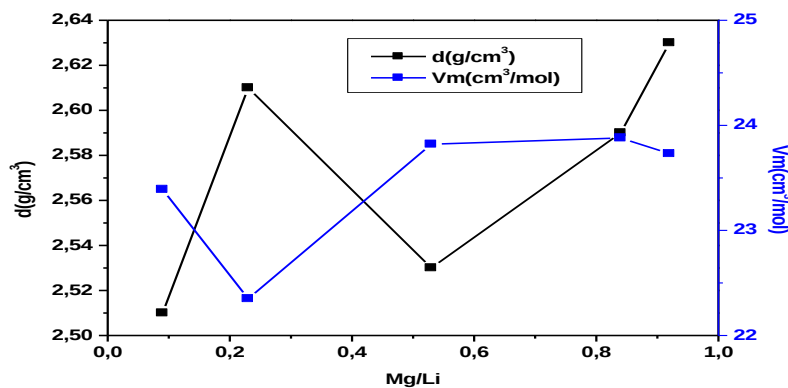


Figure B.2: Variation de la densité d'Archimède et du volume molaire des verres en fonction de rapport Mg/Li.

La variation de volume molaire implique un changement de structure dans le réseau de verre. Le plus petit volume molaire est causé en liant plus serré l'oxygène ou magnésium avec un plus grand champ de force [4]. On remarque une augmentation de V_m avec l'augmentation de pourcentage de MgO.

Ces résultats sont en accord avec celle de (N.Soga et al 1976) qui démontre que le volume augmente avec l'ajout des modificateurs d'un grand rayon atomique [7,8].(N.H.Ray 1971) à discuter aussi d'une manière qualitative l'effet de la taille de modificateur sur le volume de verre [9].

En effet, dans les verres silicatés, le volume molaire varie d'une manière inversement proportionnel avec l'ajout de la teneur des cations modificateurs autrement dit avec leurs champs de force [10,11].

La variation de V_m^0 attribuer à des changements ou à des variations de la coordinance de l'ion modificateur substituer Mg^{+2} , comme l'avait prouvée par(K.L.Loenstein, en 1961)[5]. En effet, la réduction éventuelle du volume V_m^0 indique la concentration du réseau oxygène avec l'augmentation des forces de liaisons [6].

La densité varie inversement avec les différents rapports Mg/Li, globalement, le volume molaire varie inversement avec la variation de la densité.

La variation aléatoire du volume molaire des verres est due à l'effet mixte des alcalins (MAE), qui modifie la structure, en faisant croître la quantité des oxygènes non pontant suit à la polymérisation du réseau vitreux, ce qui augmente l'espace dans le réseau et donc, le volume molaire augmente [12,13].

B.II.2.Caractéristiques microstructurale

B.II.2.1. Identification de phase des verres synthétisés (DRX)

Nous avons réalisé l'analyse par diffraction des rayons X pour la série des matériaux à différents proportions en Mg/Li.

Mode opératoire :

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX), sont réalisées au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, au Département de Spectrométrie, au moyen d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro, équipé d'un tube à rayon X est une anticathode en cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0.15403 \text{ nm}$).

Les conditions d'analyse sont : ($V=40 \text{ KV}$ et $I=40 \text{ mA}$). Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants : un balayage de 2θ allant de 3° à 80° , un pas de 0.017° et une vitesse de balayage de $0.0701^\circ/\text{s}$.

Les mesures sont réalisées à la température ambiante sur des échantillons broyés et tamisés de manière obtenir des poudres de granulométrie inférieure à $80 \mu\text{m}$, afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux. Le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur à mortier électrique en agate, de marque Retsch GmbH 5657.

a) Résultats et discussion :

L'analyse DRX des échantillons a donné les spectres représentés, le traitement des résultats a été réalisé par le logiciel de l'équipement, X'Pert High Score Plus 2004 [14].

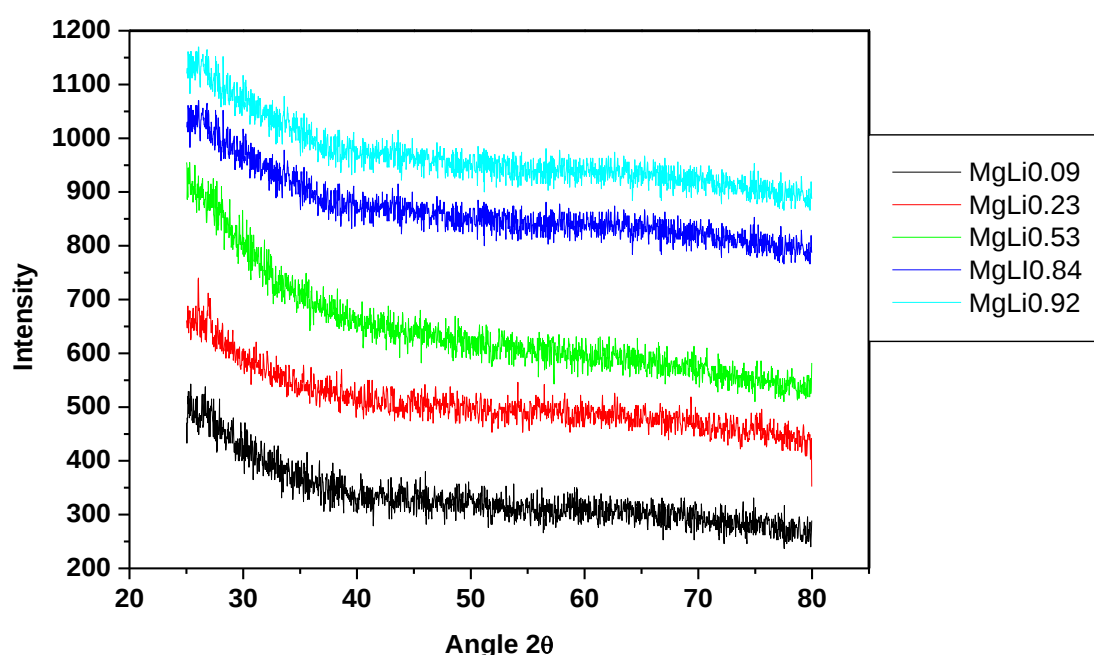


Figure B.3: Diffractogramme des verres ayant différentes teneurs en Mg/Li.

L'identification de phase des verres analysés a montré qu'ils sont amorphes. Ils ne contiennent pas de résidus cristallins. Ils ne correspondent à aucun constituant de la base de données JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Data) [15].

B.II.2.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

a) mode opératoire :

Les spectres d'absorption FTIR ont été enregistrés à température ambiante dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier de type NICOLET

380, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Le traitement informatique des spectres des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC.

Une technique de pastilles de KBR a été utilisée ou 5.10^{-4}g de poudre sèche de chaque échantillon est mélangée avec 10^{-1}g de KBR (Merck, MM= 119.01 g/mol) dans un mortier en agate, afin d'éviter la saturation en absorption ou en transmission. Les pastilles sont pressées à 160 KPa dans un moule à pastilles de 13.10^{-3}m de diamètre.

Le spectre de chaque échantillon représente une moyenne de 20 balayages, qui a été normalisé par rapport au spectre de référence de la pastille de KBR.

b) Résultats et discussion :

L'analyse FTIR des différents matériaux obtenus a donné les spectres qui sont représentés à la **figure (B.7)**.

L'analyse FTIR des verres aluminosilicates synthétisés, met en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si. Ces vibrations de faible absorption autour de 680 cm^{-1} et entre (457 et 467) cm^{-1} résultent des vibrations d'élongation des ponts O-Si-O [22].

L'absorption autour de 470 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation d'oxygène pontant des liaisons Si-O-Si et O-Si-O d'oxygène pontant [23].

Les fortes bandes d'absorption à 415 à 600 et de 750 à 1170 cm^{-1} se produisent principalement en raison de vibrations Si-O et O-Si-O, respectivement [24]. Le pic d'absorption de SiO_2 des spectres, allant de 470 à 480 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison Si-O[24].

Les larges bandes de l'intervalle 800 - 1200 cm^{-1} sont affectées aux vibrations d'étirement du tétraèdre SiO_4 avec un nombre différent d'atomes d'oxygène pontant, alors que les bandes de la région de 400 à 600 sont dues à la flexion de vibration Si-O-Si [25, 26].

L'intervalle 440 - 520 cm^{-1} est attribué à la flexion de vibration de déformation de la liaison Si-O contenant que le groupe tétraédrique SiO_4 [27].

Le déplacement de ces bandes vers des valeurs plus faibles indique la formation de la liaison Si-O-Me (Me= Métal) dans une structure cristallisée. On peut remplacer Me par Mg ou Al [28]. Les vibrations des liaisons Al-O et Mg-O dans Si-O-Me apparaissent à 720 cm^{-1} [28].

Les bandes localisées dans la gamme 950 - 1100 sont dues aux liaisons Si-O-M (M=Si, Al, Na) [29].

On observe à 761 cm^{-1} la bande caractéristique de la structure annulaire des tétraèdres SiO_4 . Cette bande conforme également la présence de liaisons Si-O-Me, dans le système vitreux de base Si-Al-Me (Me=Al ou Mg) [30].

Les faibles absorptions entre 674 - 685 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation des octaèdres AlO_6 [28].

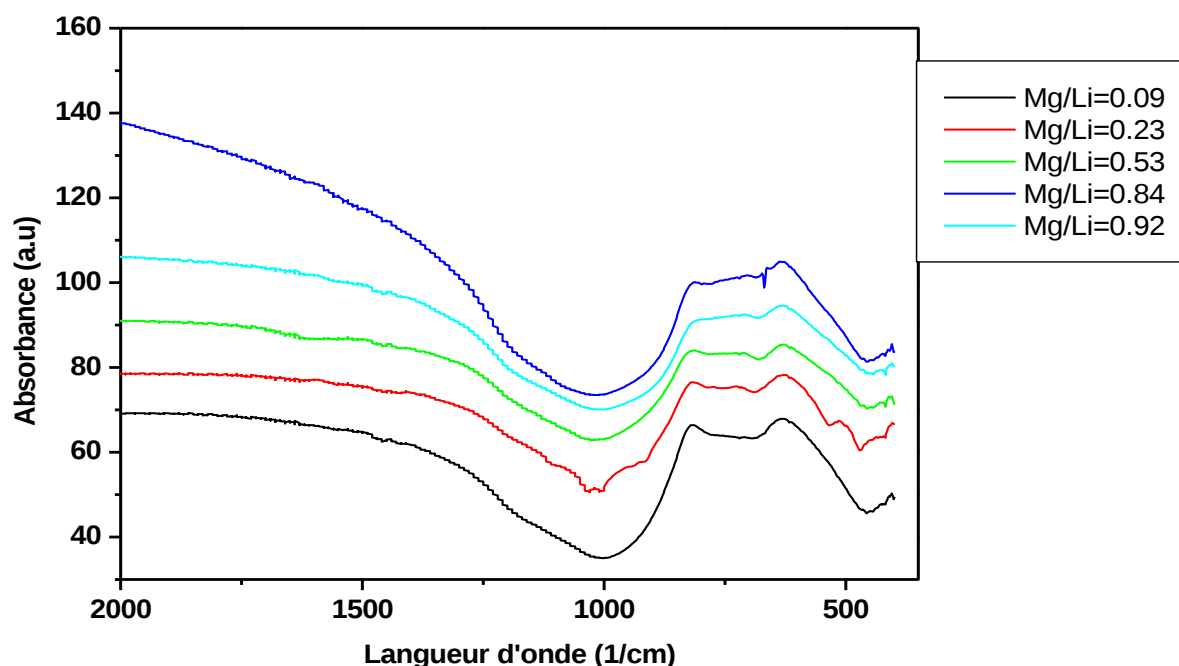


Figure B.4: Spectres FTIR des verres synthétisés

B.II.2.3. Analyse thermique différentielle (ATD) : Détermination de T_g , T_c , T_f des verres

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer les températures de changement de phase, ainsi que les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_f .

a) Mode opératoire

Pour les différents échantillons de verres, la température de transition vitreuse (T_g) de cristallisation (T_c) et fusion (T_f) ont été déterminées par l'ATD au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE), par la méthode des tangentes. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil NETZSCH STA 409 PC.

Les conditions opératoires sont résumées dans le (**Tableau B.5**).

Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans un creuset en alumine. Les analyses s'effectuent dans une gamme de température allant de 20 à 1450 °C.

Tableau B.5: Conditions expérimentales utilisées pour réaliser les mesures d'ATD

Atmosphère	Air
Creusets ATD	Alumine
Masse d'échantillon	11 à 25 mg
Granulométrie	80-125 μ m
Composé de référence	Alumine (α -Al ₂ O ₃)
Vitesse de montée en température	15°C/min jusqu'à 1000°C 5°C/min jusqu'à 1450°C Palie de 600 s à 1450°C
Vitesse de descente en température	15°C/min jusqu'à 20°C
Nature du thermocouple	Type S

b) Résultats et discussion

Les diagrammes ATD(μ V/mg) des verres nucléaires de synthèse sont donnés aux figures (B.5, 6, 7, 8), respectivement. Les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_f sont déterminées par la méthode des tangentes. Pour l'ensemble des verres nucléaires synthétisés, elles sont données au tableau 7.

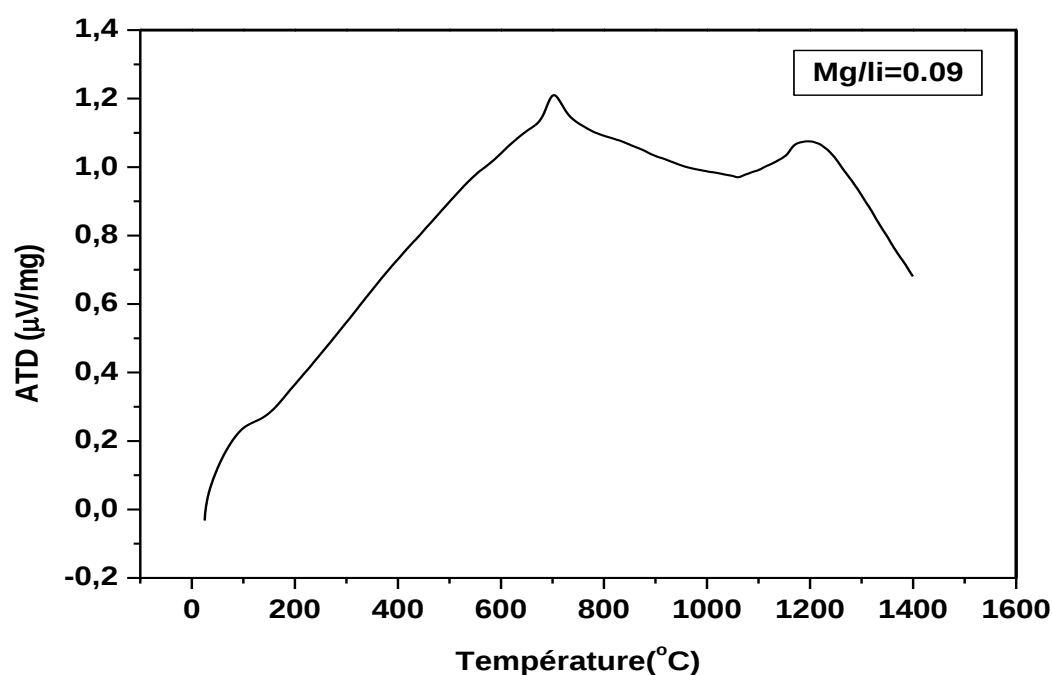


Figure B.5: thermo gramme de verre dont le rapport Mg/Li=0.09.

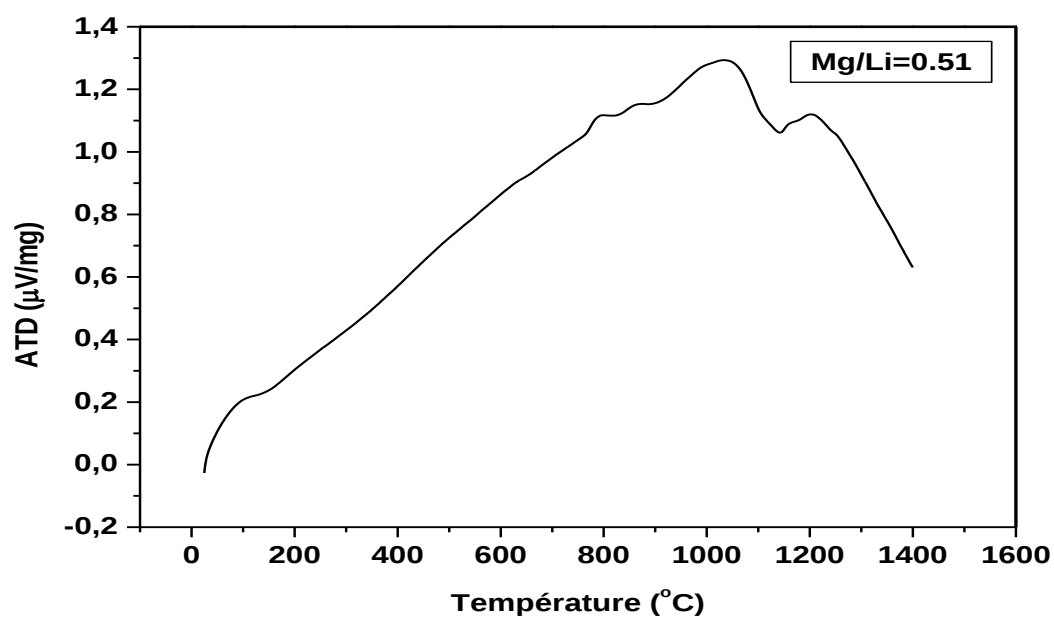


Figure B.6:thermo gramme de verre dont le rapport $Mg/Li=0.51$.

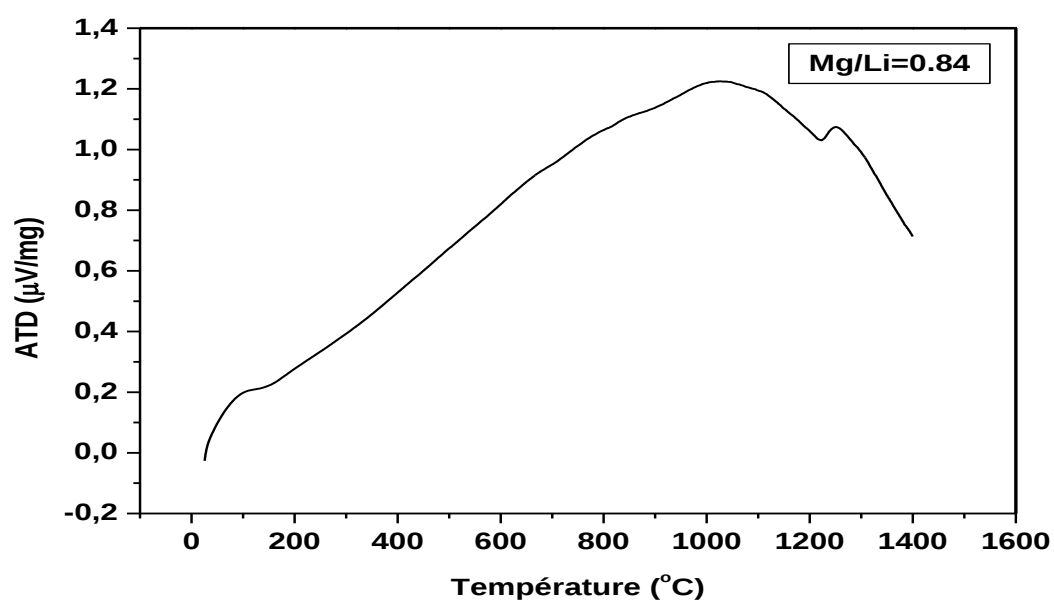


Figure B.7:thermo gramme de verre dont le rapport $Mg/Li=0.84$.

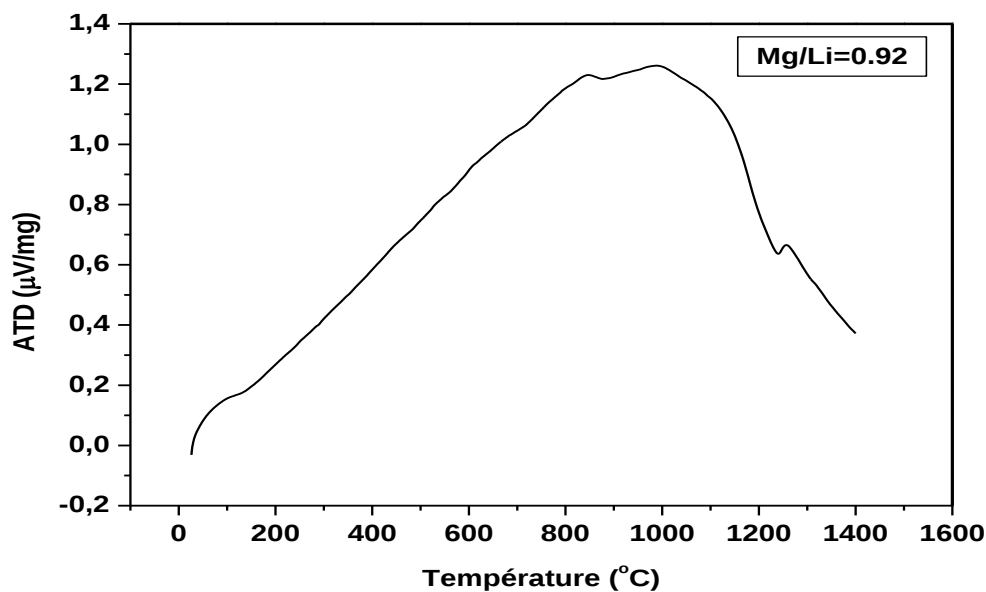


Figure B.8:thermo gramme de verre dont le rapport Mg/Li=0.92.

Tableau B.6: Températures de transition vitreuse T_g, de cristallisation T_c et de fusion T_f des verres.

Mg/Li	T _g (°C)	T _c (°C)	T _f (°C)
0.09	702.56766	1059.29311	1194.09682
0.53	798.88853	1141.96730	1200.67596
0.84	999.14304	1039.48268	1250.34893
0.92	847.28859	988.41628	1256.92546

On constate que la température de transition vitreuse augmente avec l'augmentation de taux de MgO et la diminution de Li₂O dans le verre. Car la température de fusion de magnésium (T_f=649.85 °C) est plus importante que celle de Lithium (T_f= 180.54 °C), ce qui augmente la température de transition des verres.

Ces résultats sont en accord avec la littérature, dont il a été prouvé l'augmentation de T_g quand le calcium est substitué par le magnésium [16].

Les valeurs de T_g, T_c et T_f trouvés sont proches de celle de la littérature :

Pour une composition de verre 23.3 CaO-6.4MgO-3.1Al₂O₃-62.5SiO₂-4.1Na₂O-0.5K₂O-0.04Fe₂O₃ (mol%), la valeur de T_g été comprise entre 600 et 1500 °C, T_c est de 1175°C et T_f 1256°C [1].

Pour une composition de verre 23.3CaO-6.4MgO-3.1Al₂O₃-62.5SiO₂-4.1Na₂O-0.5K₂O (mol%), les valeurs trouvées pour T_g=704 °C, pour T_c entre 930-1024 °C et pour T_f entre 1228-1252 °C [2].

Pour une composition de verre 27.8CaO-4MgO-5Al₂O₃-61.6SiO₂-0.6Fe₂O₃-1K₂O (mol%), les valeurs trouvées pour T_g= 706 °C [3].

Pour une composition de verre 61SiO₂-6Al₂O₃-10MgO-6ZnO-12Li₂O-0.5TiO₂ (mol%), les valeurs trouvées pour T_g= 650 °C et T_c= 1050 °C [4].

Ces changement de valeurs des différentes températures T_g, T_c et T_f est accompagnés avec des changements de structure intrinsèque [17], car le nombre de coordination de l'oxygène de Mg⁺² est probablement inférieur que celui de Li⁺[18, 19], le nombre des ions d'oxygènes affectés dans SiO₄ établissent des contacts basses quand ont substitue le MgO par le Li₂O, cela augmente la concentration des attaches T-O-T (T= unité du tétraèdre). Il est aussi établie que ces tétraèdres coordonné de Mg⁺² peut agir comme un formateur de réseau, en contribuant à l'augmentation des populations T/O/T qui lie plus fort le magnésium[20]. Avec des liaisons très fortes entre l'oxygène et le magnésium surcompensé le plus petit nombre de coordination [21].

B.II.3. caractéristiques mécaniques

B.II.3.1. Détermination de Module de Young

a) mode opératoire

Le logiciel de base RFDA peut calculer les propriétés élastiques (module de Young, module de cisaillement, coefficient de Poisson) pour une barre rectangulaire, des tiges et des disques cylindriques [31].

Le mode de vibration utilisé est le mode de flexion pour une barre rectangulaire, la formule est la suivante :

$$E = 0.9465 \cdot \left(\frac{m \cdot f_f^2}{b} \right) \cdot \left(\frac{L^3}{t^3} \right) \cdot T_1$$

E: Module de Young (Pa);

m : la masse de l'échantillon (g) ;

b : la largeur de l'échantillon (mm) ;

L : la longueur de l'échantillon (mm) ;

t : l'épaisseur de l'échantillon (mm) ;

f_f : fréquence de résonance flexure fondamentale de l'échantillon (Hz)

T₁ : Facteur de correction du mode flexure fondamental pour le comptage pour une barre d'épaisseur finie, coefficient de Poisson, etc.

b) Résultats et discussion

Les résultats calculés du module de Young sont donnés dans le (tableau B.7).

Tableau B.7: Module de Young (en GPa) des verres synthétisés.

[MgO]/ [(MgO) +(Li ₂ O)	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
Longueur (cm)	1.260	1.330	1.220	1.180	1.050
Largeur (cm)	0.580	1.320	0.750	1.000	0.540
Epaisseur (cm)	0.220	0.3	0.3	0.220	0.180
E (GPa)	0.77	0.24	0.39	0.32	0.68
ΔE	0.04	0.01	0.01	0.02	0.04

Le module de Young des verres étudié est compris entre 0.24 et 0.77 GPa. La majorité des alcalins abaisse le module de Young quand ils sont ajouté au verre silicaté, mais le lithium est le seul qui le fait augmenter. **(R.I.Charles, 1961)** à expliquer ce phénomène par la force électrostatique des liaisons, car les liaisons Li-O sont électro statiquement plus faible que les petite liaisons Si-O[32].Cela explique le cas de la valeur la plus élevée. **(N.Soga et al,2002)** ont raisonner que le volume augmente avec l'ajoute d'un modificateur d'un grand rayon atomique(MgO), qui diminue le module de Young [33, 34].

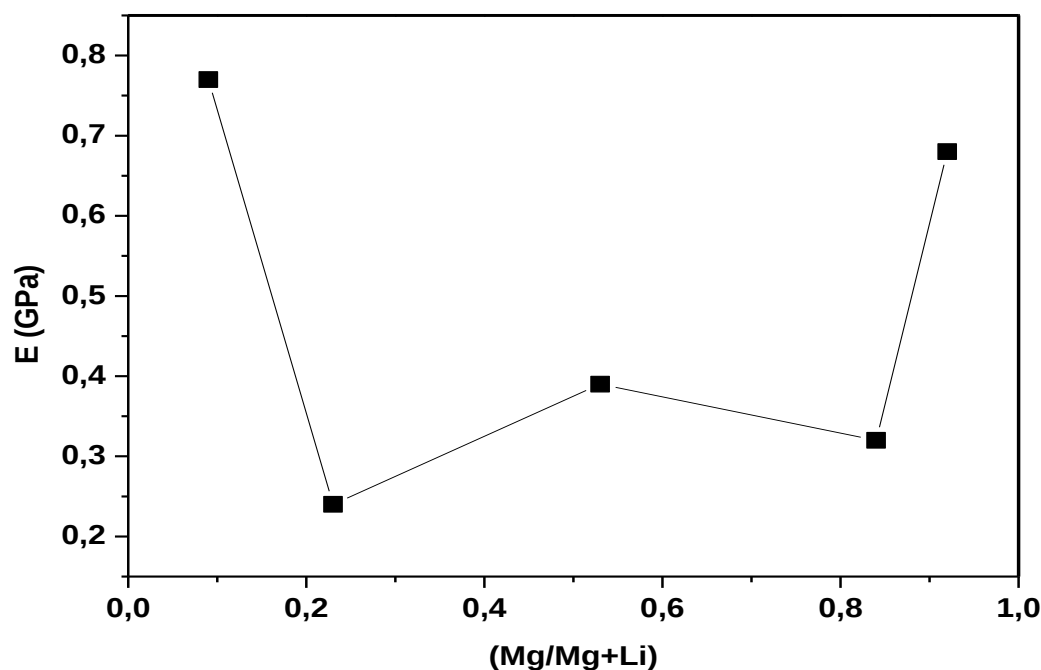


Figure B.9:représentation de module de Young des différents verres synthétisés.

B.II.4. caractéristiques électriques

a) mode opératoire :

La résistivité et la conductivité électrique des verres pour les différentes proportions de Mg/Li, sont données au (tableau B. 8).

Tableau B.8: Résistivité et conductivité électrique des verres synthétisés.

[MgO]/ ([MgO] + [Li ₂ O])	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
$R^2 \cdot 10^7 (\Omega)$	3.66	1.559	3.45	4.03	3.88
Epaisseur (cm)	0.14	0.14	0.13	0.17	0.14
$\rho \cdot 10^7 (\Omega \cdot \text{cm})$	0.5124	0.21826	0.4485	0.6851	0.532
$\sigma \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	1.9516	4.5816	2.2296	1.4596	1.8409

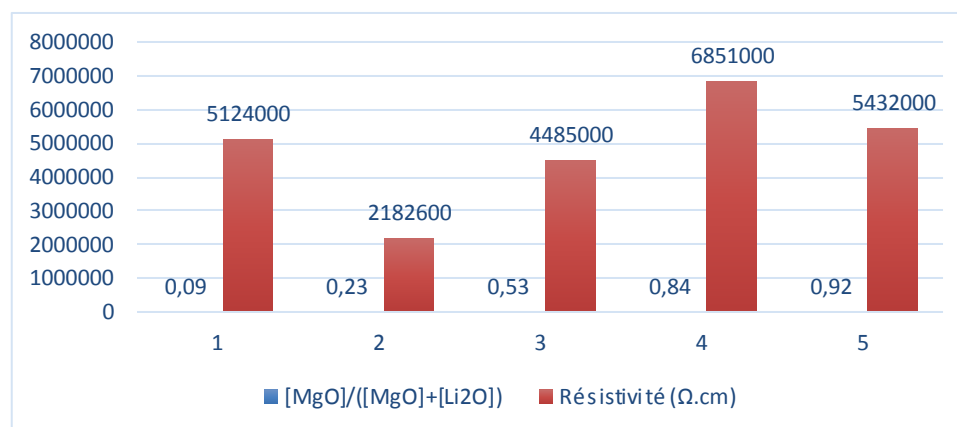


Figure B.10: Résistivité électrique de différents verres synthétisés

B) Résultats et discussion :

La résistivité électrique des verres en fonction de la teneur [MgO]/ ([MgO] + [Li₂O]), est comprise entre (0.21826 à 0.6851) $10^7 (\Omega \cdot \text{cm})$. elle varie dans le même sens que celle de volume molaire, ceci traduit directement l'effet des liaisons d'oxygène dans le matériau à l'effet mixtes des alcalins. Ce qui cause la polymérisation du réseau vitreux et augmente le volume molaire et la résistivité du verre [35].

Les oxygènes pontant diminuent la conductivité du verre du fait qu'ils diminuent le degré d'ionisation dans le verre, et donc sa charge.

D'après (A.C. Hannon et al, 2002)[36], lorsque un second oxyde alcalin est ajouté en proportion variable, on observe que la résistivité passe par un maximum prononcé lorsque les deux oxydes sont présents approximativement en proportions égales, le courant électrique dans la silice vitreuse est assuré par des cations monovalents, qui sont les ions les plus mobiles, comme le sodium et le lithium, qui sont responsables de cette conductivité. Cette nature conductrice dépend directement de la concentration des ions initiale dans le matériau [37, 38].

B.II.5. caractéristiques chimiques : Teste de lixiviation.

Les verres de dissolution des principaux éléments du verre d'intérêt seront déterminées par un teste normalisé de lixiviation des verres de stockage des déchets radioactifs. L'effet alcalin mixte des verres, estimé par la variation du rapport Mg/Li, peut faire varier les propriétés chimiques de durabilité du verre, en particulier son comportement à la lixiviation.

Ce dernier a été évalué par un test de lixiviation normalisé, le teste MCC2 (Materials Characterisation Center (MCC) standard) de l'AIEA.

Les concentrations des éléments du verre dissous sont déterminées par l'analyse spectroscopique par fluorescence des rayons X (FRX), après avoir déterminé les courbes d'étalonnage de chaque élément analysé.

B.II.5.1. Détermination des courbes d'étalonnage des éléments analysés :

a) Mode opératoire

Des solutions étalons des éléments du verre, analysé par FRX, ont été préparés à partir des solutions standards IPC/DCP Aldrich des éléments suivants : Zr, Al, Mg, Na, Fe, La, Y, Mo et Si, de concentration 10^5 mg/L.

A partir de ces solutions mères, des dilutions ont été réalisées pour obtenir des solutions aqueuses qui sont préparées à l'aide d'eau ultra-pure.

Les concentrations des différentes éléments sont déterminées par l'analyse FRX au moyenne d'un spectromètre Magix pro, en analysant à chaque fois une microgoutte de liquide (30 μ L) déposés au centre d'un support d'analyse FRX, recouvert d'un film de papier Mylar, séché 24h à l'étuve. L'équipement est calibré pour quantifier les éléments par leurs raies d'absorption caractéristiques, qui sont connus et répertoriées dans des tables EDAX.

b) Résultats et discussions :

En traçant les courbes de l'intensité d'absorption fluorescente en fonction de la concentration de la solution, on obtient les courbes d'étalonnage de chaque élément analysé. Qui sont présentés dans les figures **(B.11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19,20)**.

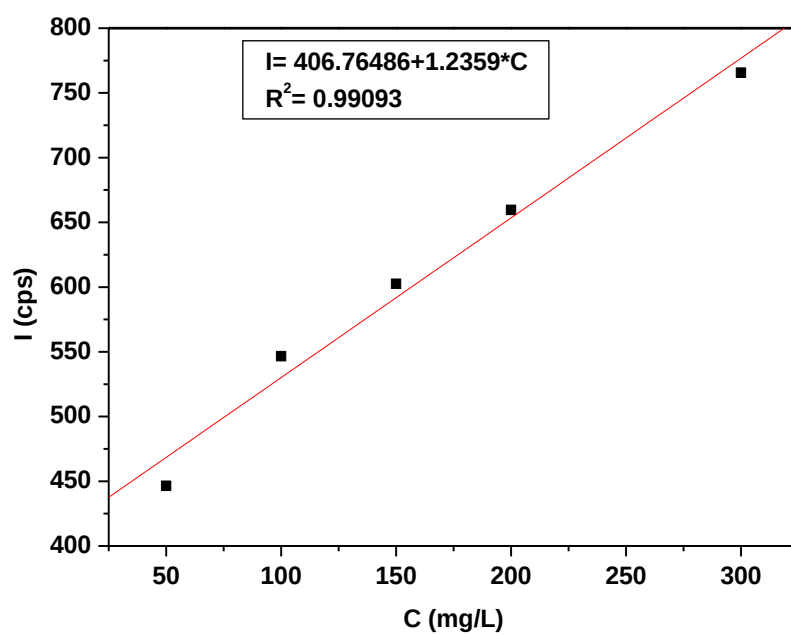


Figure B.11: courbe d'étalonnage de Si.

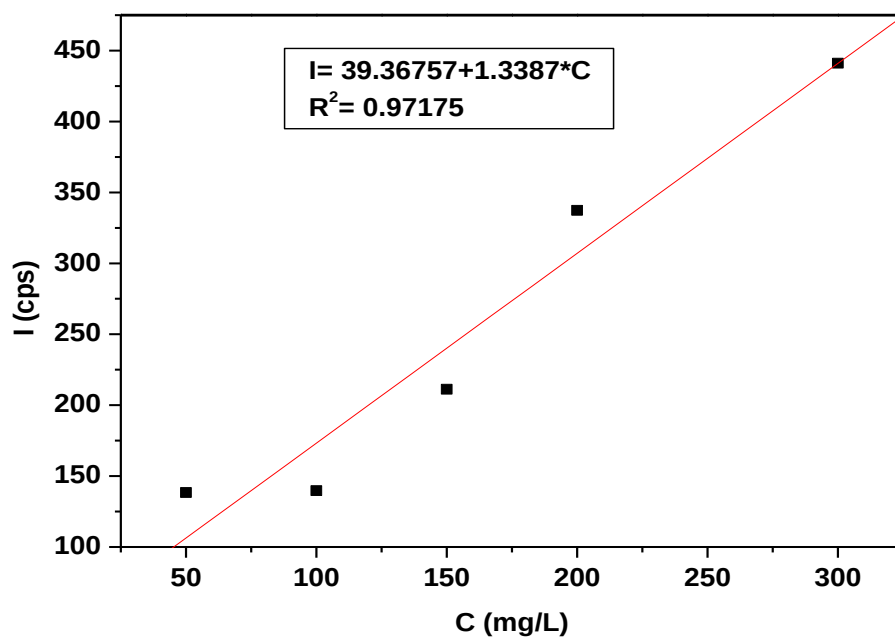


Figure B.12: courbe d'étalonnage de Na.

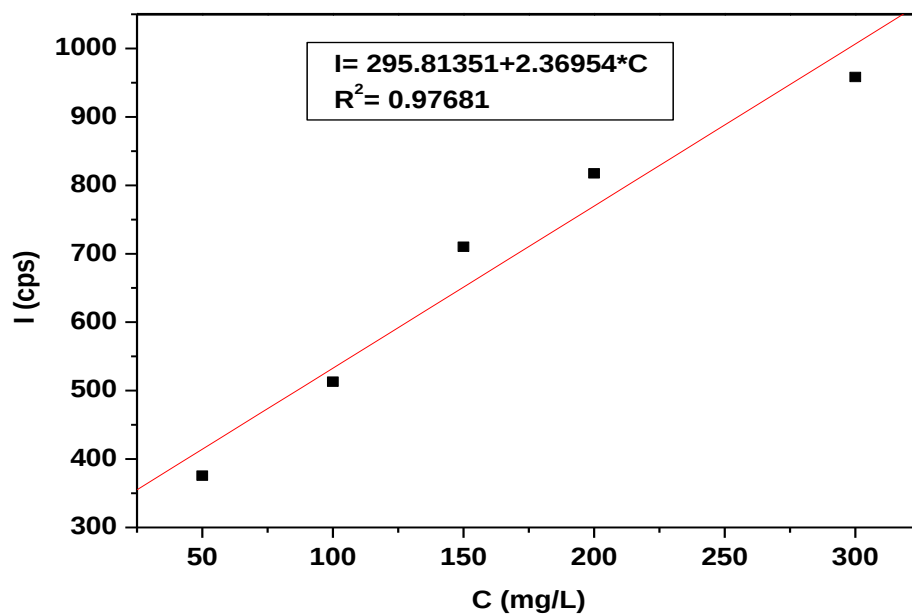


Figure B.13: courbe d'étalonnage de K.

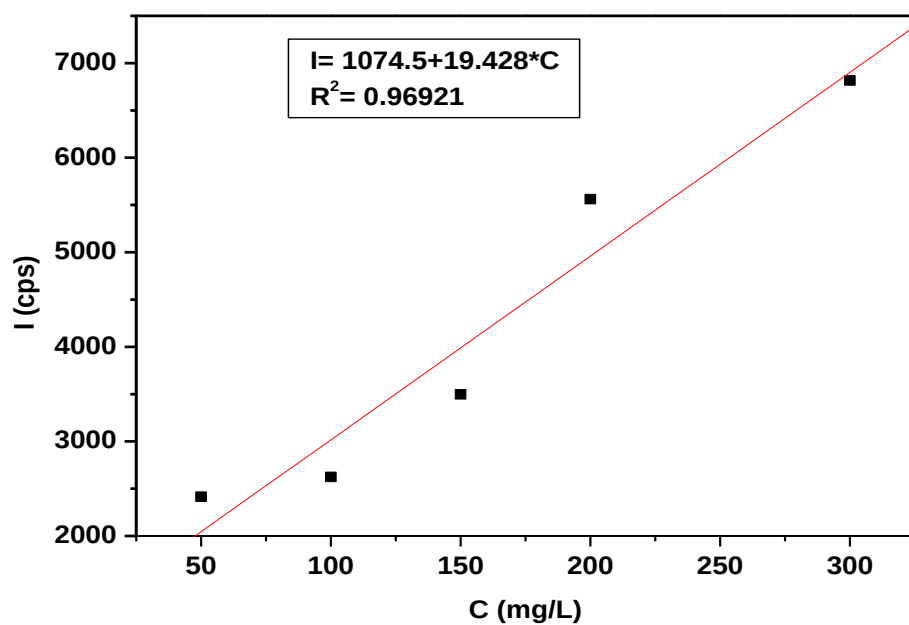


Figure B.14: courbe d'étalonnage de Zr.

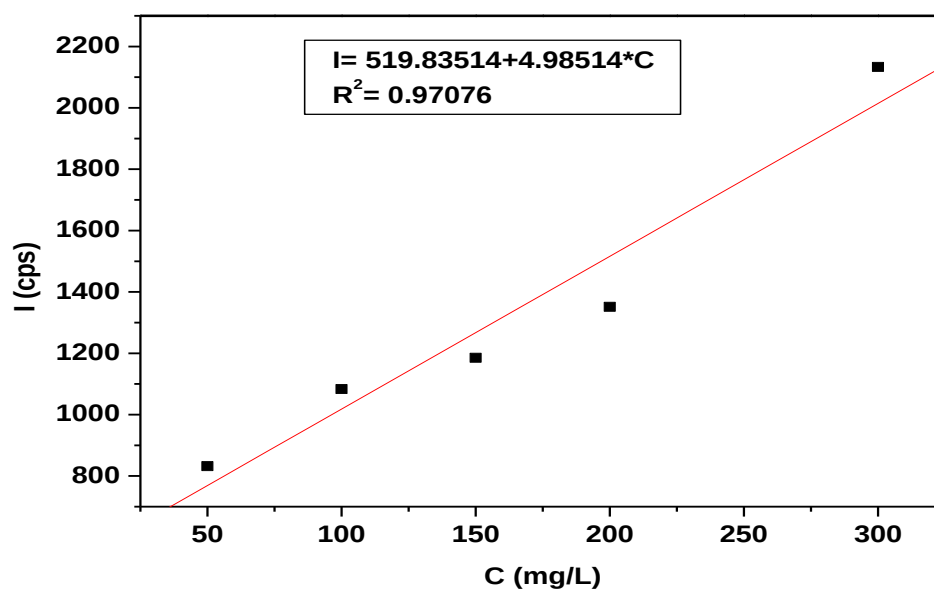


Figure B.15: courbe d'étalonnage de Mg.

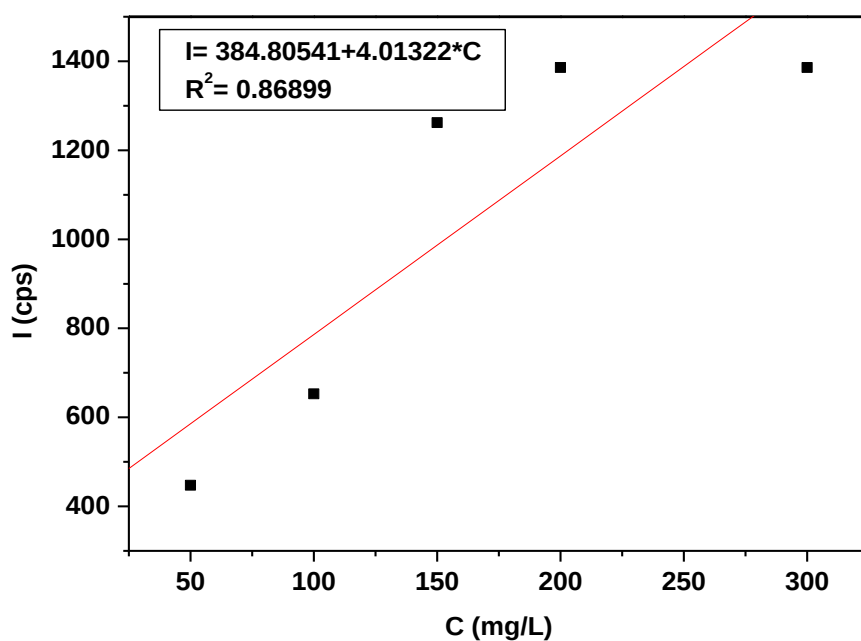


Figure B.16: courbe d'étalonnage de Fe.

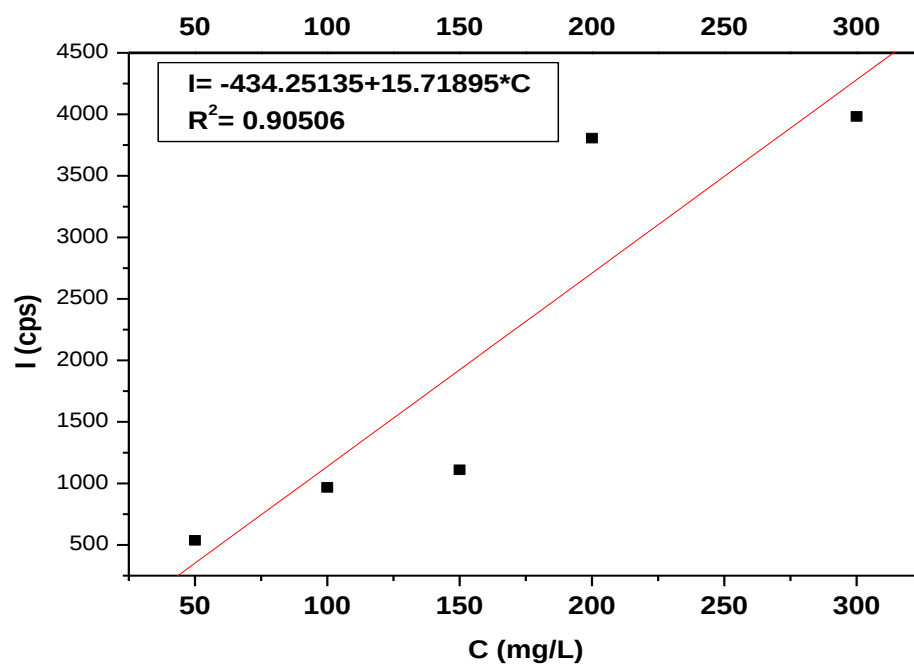


Figure B.17: courbe d'étalonnage de Mo.

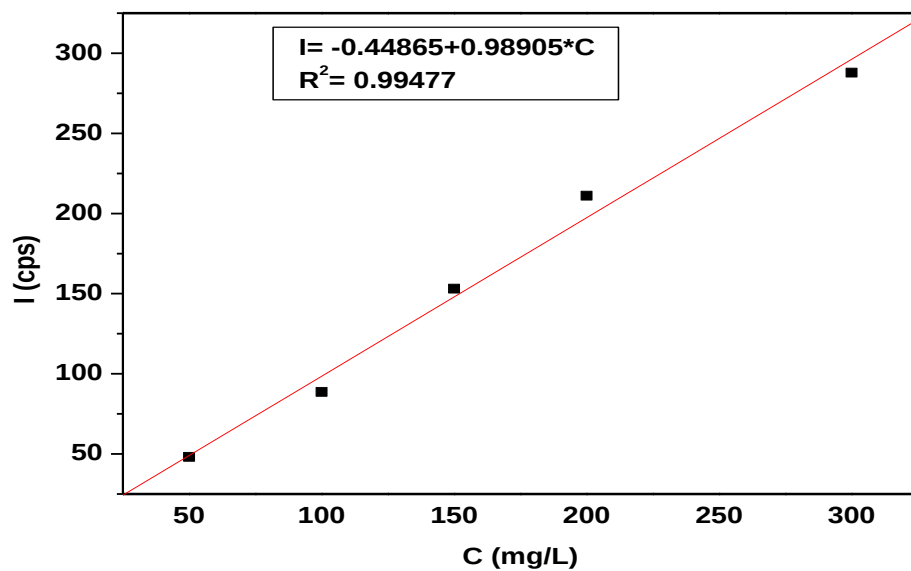


Figure B.18 :courbe d'étalonnage de La.

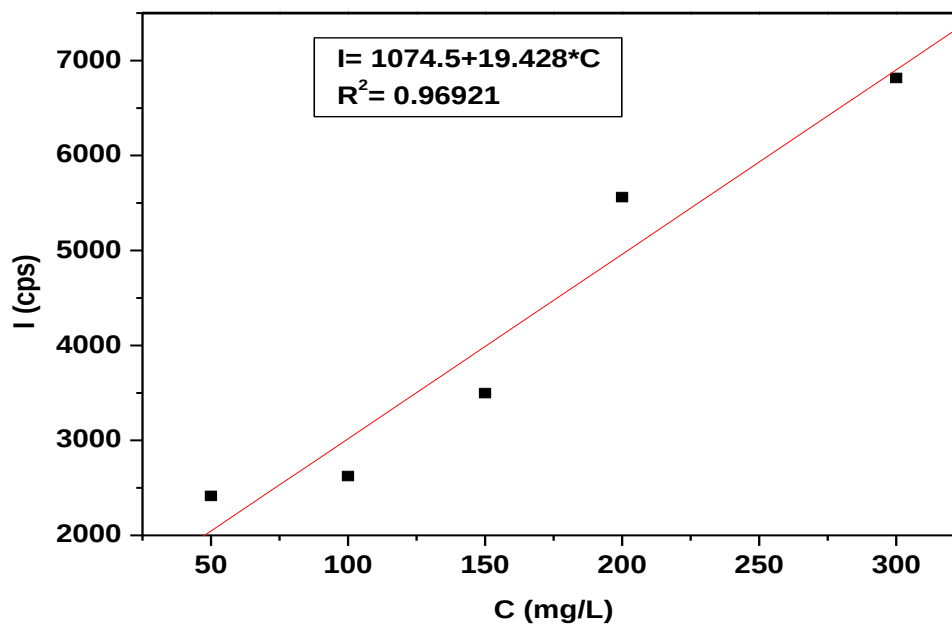


Figure B.19: courbe d'étalonnage de Y.

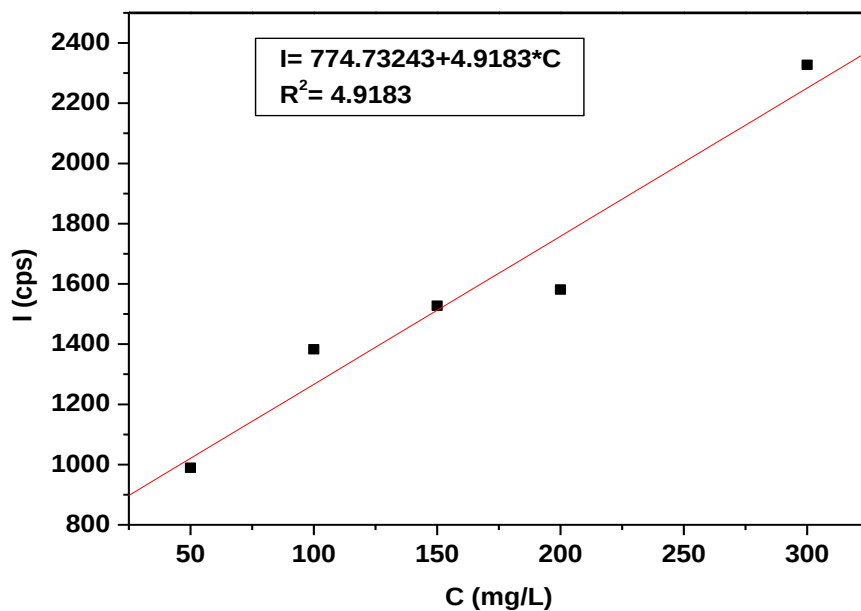


Figure B.20: courbe d'étalonnage d'Al.

B.II.5.2. Etude de la cinétique de dissolution des éléments du verre

Afin d'étudier l'effet alcalin mixte du verre en fonction des valeurs du rapport $Mg/Mg+Li$, on a réalisé un test normalisé de dissolution AIEA, en l'occurrence le test MCC2.

a) Mode opératoire :

Le mode opératoire de cette expérience est défini par le protocole MCC2 de l'AIEA. (chapitre IV).

Les verres avec les différentes proportions de (Mg/Mg+Li), sont découpés en parallélépipèdes rectangles réguliers, leurs dimension et masses sont regroupé au tableau suivant :

Tableau B.9: Dimension des verres utilisés pour le teste de dissolution.

Mg/Mg+Li	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
L* (mm)	14.60	15.20	11.00	10.00	12.80
L** (mm)	7.00	5.80	6.00	5.00	6.30
e *** (mm)	2.40	2.50	2.00	2.10	1.70
S [□] (mm ²)	205.88	193.16	134	113	145.58
S [□] (cm ²)	2.0588	1.9316	1.34	1.13	1.4558
V (cm ³)	61.764	57.948	40.2	33.9	1.3208
m ^{□□} (g)	0.4968	0.4661	0.2313	0.2117	0.3208
P _g (g/cm ³)	0.00804352	0.008043418	0.005753731	0.006244838	0.007345331

Les verres sont immergés dans de l'eau ultra-pure, dans des bouteilles en verres sombres fermées. Le volume d'eau est pris tel que le volume d'eau (liquide lixiviation) est de trente (30) fois la surface du verre effectivement en contact avec l'eau ($V \text{ (ml)} = 30.S \text{ (cm}^2\text{)}$)).

Les flacons sont mis à l'étuve, à température constante, égale à 90 °C. Le temps initial de chaque expérience est le temps de mise en contact de l'eau avec les lames de verre.

Afin de suivre la cinétique de dissolution des verres en fonction du temps, des prélèvements de 30 µL de chaque flacon sont réalisés à des temps fixés comme suit : 1, 3, 7, 14, 21, 28, 35 et 42 jours. Le volume de lixiviat prélevé est remplacé par le même volume d'eau dans chaque flacon, afin de maintenir un rapport volume/surface constant durant tout le test ($V/S=30$).

Les prélèvements sont analysés par FRX, et les concentrations de chaque élément sont calculées à l'aide des courbes d'étalonnages de chaque élément, déterminées au paragraphe précédent.

A partir de ces concentrations, les paramètres de dissolution, en l'occurrence la perte de masse (M) et de taux de lixiviation (τ) de chaque élément, sont calculés à l'aide des relations du chapitre théorique.

b) Résultats et discussions

Afin de suivre la cinétique de dissolution des éléments du verre, nous avons calculé les paramètres suivants : la concentration (C), la perte de masse (M), et le taux de lixiviation (τ), en fonction du temps.

B.II.5.2.1.. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS ELEMENTAIRES DANS LES LIXIVIATS EN FONCTION DE TEMPS :

A partir des relations $I = f(C)$, des droites d'étalonnage obtenues, nous avons calculé les concentrations de chaque élément du verre dissous, en fonction de temps, pour les différents rapports Mg/Mg+Li.

Tableau B.10: Evolution de la concentration en La (10^{-3}Kg/m^3) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

t (jour)	Mg/Mg+Li				
	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
0	0	0	0	0	0
1	45,9518	46,9629	44,9408	44,9408	0,4536
3	48,9850	44,9408	45,9518	43,9297	46,9629
7	45,9518	44,9408	43,9297	45,9518	46,9629
14	46,9629	43,9297	43,9297	48,9850	47,9740
21	47,9740	45,9518	47,9740	45,9518	44,9408
28	46,9629	44,9408	44,9408	43,9297	46,9629
35	45,9518	46,9629	48,9850	44,9408	44,9408
42	46,9629	46,9629	45,9518	44,9408	0,4536

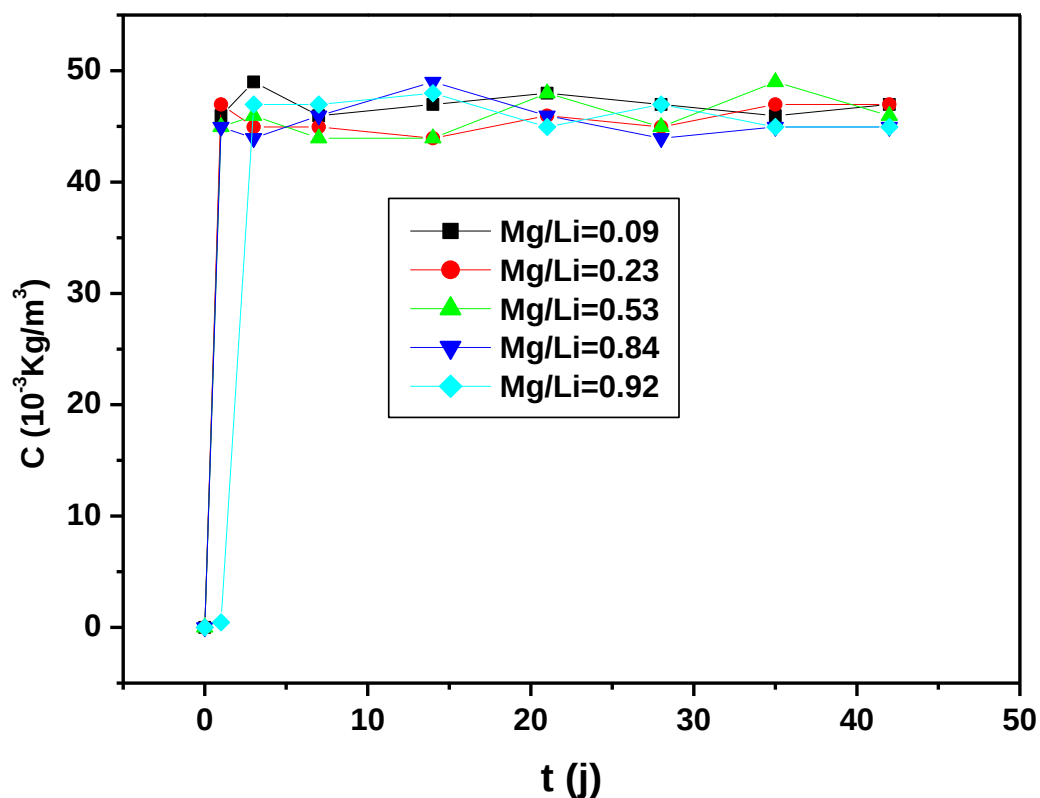


Figure B.21: Evolution de la concentration en La (10^{-3}Kg/m^3) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborés.

Tableau B.11: Evolution de la concentration en Mo (10^{-3}Kg/m^3) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborés.

t (jour)	Mg/Mg+Li				
	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
0	0	0	0	0	0
1	29,216	29,407	29,344	29,216	28,008
3	29,216	29,153	29,344	29,280	29,407
7	29,280	29,344	29,344	29,216	29,344
14	29,216	29,280	29,471	29,280	29,153
21	29,344	29,344	29,280	29,216	29,407
28	29,280	29,216	29,216	29,153	29,280
35	29,280	29,280	29,089	29,280	29,280
42	29,153	29,216	29,280	29,216	29,280

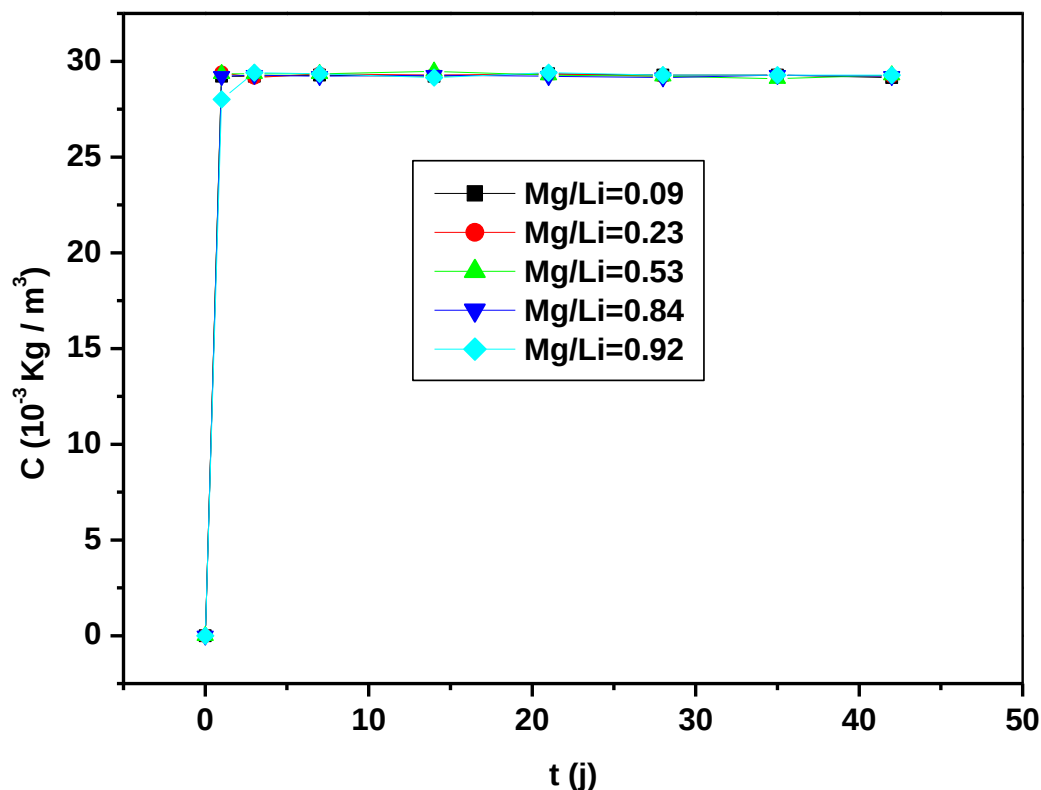


Figure B.22: Evolution de la concentration en Mo (10^{-3}Kg/m^3) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborés.

Nous constatons que, le lanthane (La) et le molybdène (Mo) qui présentent des concentrations décelables. Les autres éléments ont des concentrations inférieures au ppm (1mg/L), qui est la limite de détection de la fluorescence des rayons X..

Pour les différents rapports $[\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Li}]$, on observe une augmentation rapide de concentration de lanthane dans les lixiviats jusqu'au troisième jour, puis, on remarque des petites décroissances pour chaque verre qui indique la formation des précipités d'espèce peu solubles telles que les oxy-hydroxydes de (La). Ces espèces vont former une couche protectrice autour des matrices, qui empêche la dispersion de cette élément loin de matériau. Ce phénomène connu pour les métaux peu soluble dans l'eau, est décrit dans les travaux de A. **Imyim**[39]. Puis on remarque une stabilisation de concentration de (La) qui décrit la formation de gel protecteur qui empêche la dissolution des éléments. La valeur maximale atteinte pour tous les verres est de $0.489850 (10^{-3}\text{Kg/m}^3)$.

Pour le molybdène, on remarque le même comportement. Seulement, les graphes des concentrations pour tous les verres se comportent d'une façon uniforme. Est présentent une stabilisation remarquable de concentration de Mo dans les lixiviats. La valeur maximale est de $29.407 (10^{-3}\text{Kg/m}^3)$.

B.II.5.2.2. EVOLUTION DES PERTES DES MASSES EN LA ET MO DANS LES LIXIVIATS EN FONCTION DE TEMPS :

L'évolution de la perte de masse (M) en fonction de temps, suivant le teste MCC2, les résultats sont présentés dans les (**tableauxB.12, 13**), leurs présentation graphique est schématisé dans les (**figuresB.23,24**).

Tableau B.12: Evolution de perte de masse en La (10^{-6}Kg/m^2) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré

t (jours)	Mg/Mg+Li				
	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
0	0	0	0	0	0
1	13.0052	13.291	12.719	12.719	0.128
3	13.864	12.719	13.005	12.433	13.291
7	13.005	12.719	12.432	13.005	13.291
14	13.291	12.4332	12.433	13.864	13.577
21	13.577	13.005	13.577	13.005	12.719
28	13.291	12.719	12.719	12.433	13.291
35	13.005	13.291	13.864	12.719	12.719
42	13.291	13.291	13.005	12.719	0.128

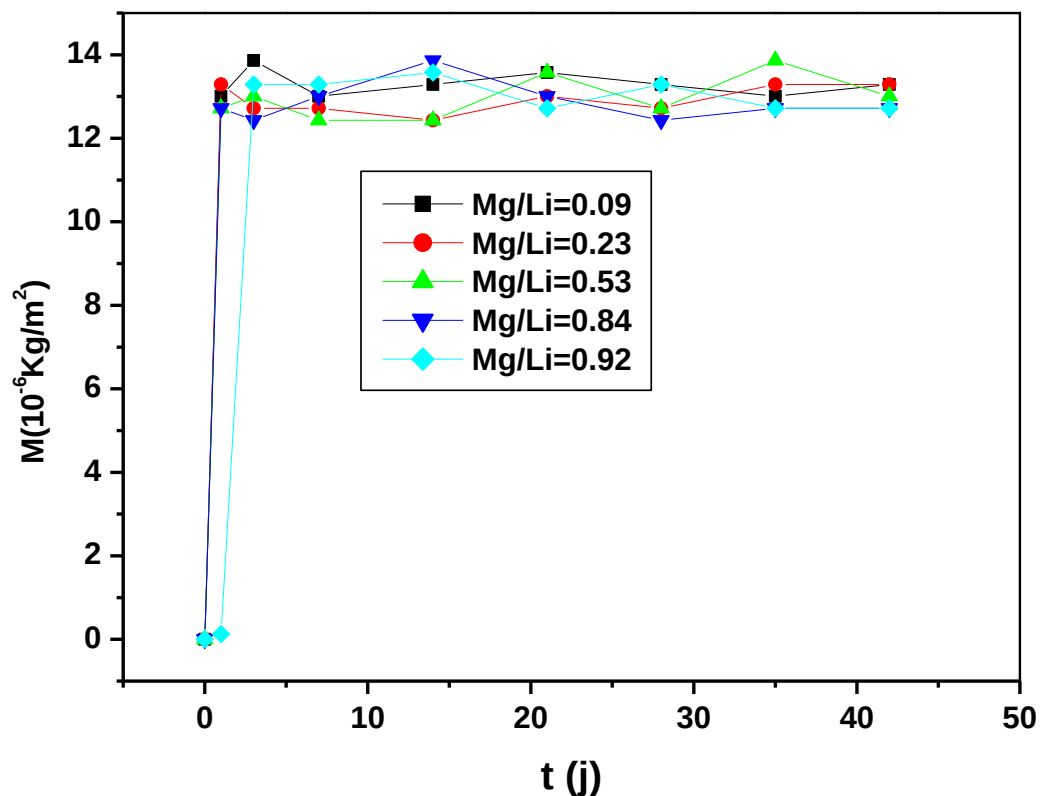


Figure B.23: Evolution de perte de masse en La (10^{-6}Kg/m^2) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

Tableau B.13: Evolution de perte de masse en Mo (10^{-6}Kg/m^2) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

t (jours)	Mg/Mg+Li				
	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
0	0	0	0	0	0
1	17.887	18.004	17.965	17.887	17.148
3	17.887	17.848	17.966	17.926	18.004
7	17.926	17.965	17.966	17.887	17.966
14	17.887	17.926	18.043	17.926	17.849
21	17.965	17.965	17.927	17.887	18.004
28	17.926	17.887	17.887	17.849	17.926
35	17.926	17.926	17.809	17.926	17.926
42	17.848	17.887	17.926	17.887	17.926

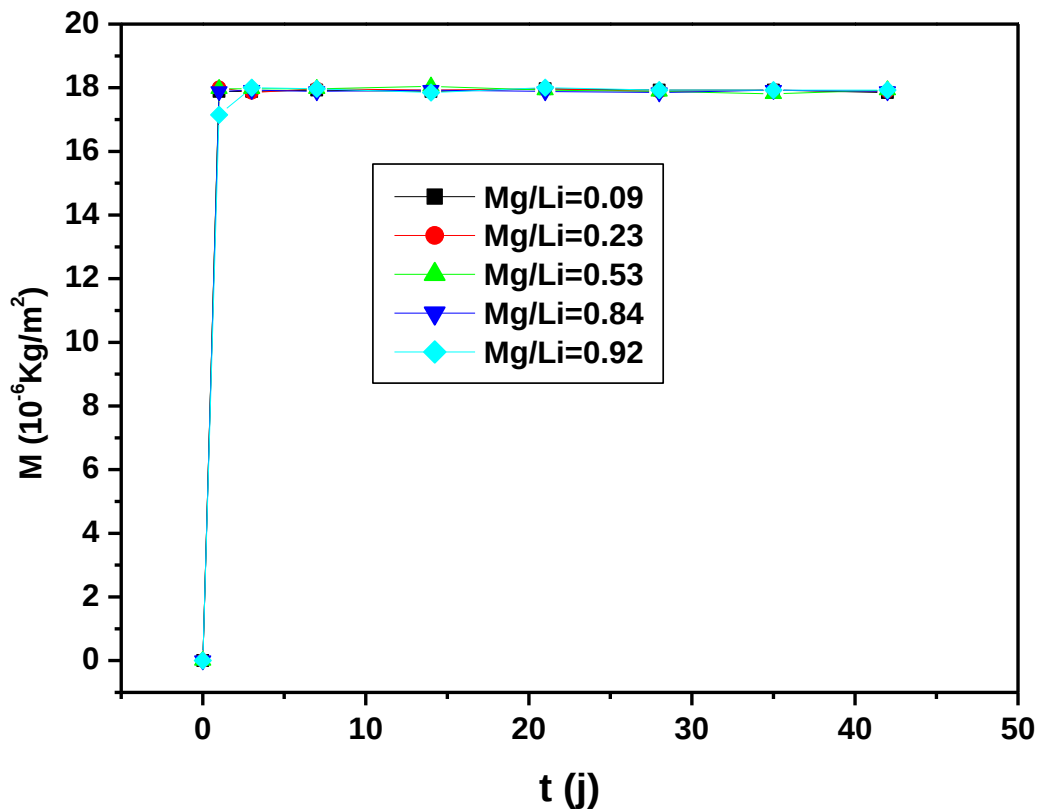


Figure B.24: Evolution de perte de masse en Mo (10^{-6}Kg/m^2) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborer.

L'évolution de la perte de masse (M) en (La) et (Mo), suit celles des concentrations de ces deux éléments dans les lixiviats.

Pour le (La), la perte de masse maximale est de $13.864(10^{-6}\text{Kg/m}^2)$, est pour le Mo $18.043(10^{-6}\text{Kg/m}^2)$. D'une manière générale, la perte de masse pour (Mo) est plus importante que celle de (La).

Globalement, ce sont les pertes de masse en (La) qui sont les plus faible et tendent à se stabiliser. Cette stabilisation du phénomène de lixiviation est due à la formation de pellicules minérales insolubles contenant les éléments superficiels de la matrice, qui provoquent l'arrêt de la lixiviation. C'est les mêmes résultats pour la zirconolite qui s'enrobe d'une pellicule d'altération titanifère insoluble de 1 à 10 nm d'épaisseur, qui est décalcifiée et qui contient le zirconium et les lanthanides [40].

B.II.5.2.3. EVOLUTION DE TAUX DE LIXIVIATION EN LA ET MO DANS LES LIXIVIATS EN FONCTION DE TEMPS :

L'évolution de taux de lixiviation (τ) en (La) et (Mo) en fonction de temps, pour le teste MCC2 a donné les résultats regroupé dans les (**tableaux B.14, 15**), les courbes correspondante sont présentés dans les (**figuresB.25,26**).

Tableau B.14: Evolution du Taux de lixiviation de La ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborer.

t (jours)	Mg/Mg+Li				
	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
0	0	0	0	0	0
1	6,7173	6,5025	6,431	6,288	3,35475
3	0,10733	0	0	2,22045E-16	3,29075
7	0	0	0	0,13286	0,02043
14	0,04086	0,02043	0,08179	0	0
21	0	0,02041	0,02043	0	0
28	0	0,02043	0,0205	0	0
35	0	0,04086	0,02043	0,02043	0
42	0,04086	0	0	0	0

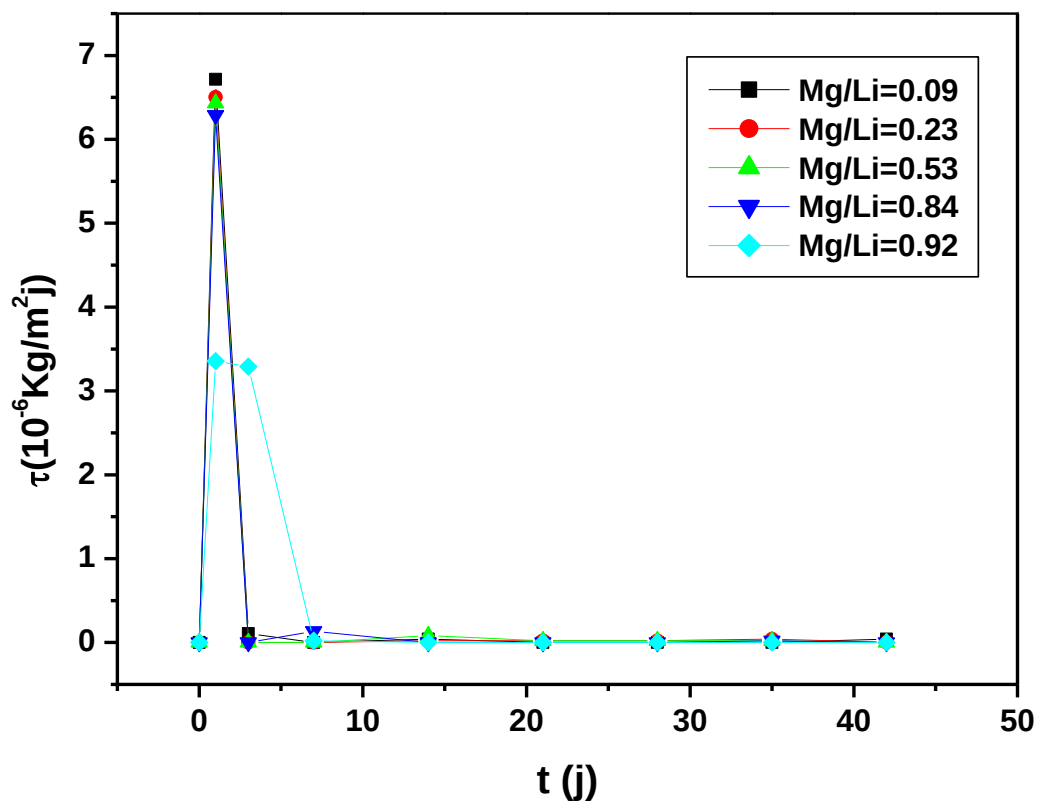


Figure B.25: Evolution du Taux de lixiviation de La ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborer.

Tableau B.15: Evolution du Taux de lixiviation de Mo ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaboré.

	0.09	0.23	0.53	0.84	0.92
0	0	0	0	0	0
1	8,9435	8,963	8,98275	8,95325	8,788
3	0,00487	0	2,5E-4	0,00487	0,20925
7	0,00209	0,01184	0,0055	0	0
14	0,00279	0	0	0	0,00271
21	0,00279	0	0	0	0,0055
28	0	0	0	0,00279	0
35	0	0	0,00279	0,00271	0
42	0	0	0,01671	0	0

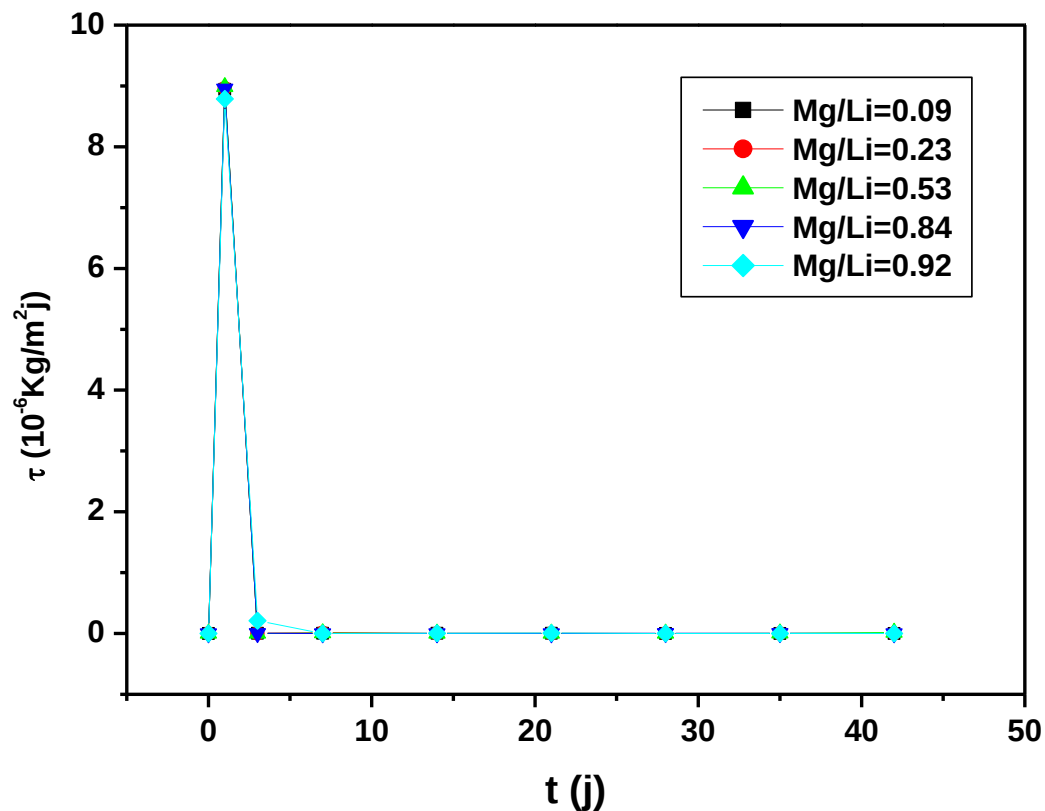


Figure B.26: Evolution du Taux de lixiviation de Mo ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction des rapports molaires en Mg/Li dans les verres élaborer.

Pour l'ensemble des résultats, les valeurs croissent pour atteindre une valeur maximale au troisième jour puis décroissent pour atteindre une valeur très faible (en dessous de la limite de détection des équipements).

Ceci indique qu'on atteint l'équilibre de lixiviation. Il y a formation d'une couche de passivation autour de la zirconolite. Cette couche est formée d'oxy-hydroxydes de (La) et de (Mo), insolubles et qui rendent le matériau imperméable à l'eau.

Références: B. partie expérimentale

- [1]. Weisner VL, Bausal NP, Mechanical and Thermal Properties of calcium-magnesium aluminosilicates glass (CMAS). J Eur Ceram Soc (2015).
- [3]. N.P. Bansal, S.R. Choi, Properties of CMAS glass from desert sand, Ceramics International (2014).
- [4]. Mark R. Deguire and S.D. Brown, Dependence of Young's Modulus on Volume and structure in Alkali silicate and Alkali Aluminosilicate Glasses. Journal of American Ceramic Society. Vol: 67, P: 272.
- [5]. K.L. Loenstein, "studies in composition and structure of glasses Possessing High Young's Modulus Glasses and the Function of Individual Ions in the glass structure", Phys, Chem glasses, 69-82 (1961).
- [6]. A. Quintas, W.D. Majerus, D. Caurant, J. Am. Ceram. Soc. Crystallization of a Rare Earth Rich Aluminoborosilicates Glasses with, Varying $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ Ratio, Vol: 90, P: 712-719, 2007.
- [7]. N. Soga, H. Yamanaka, C. Hisamoto, and M. Kunugi. "Elastic properties and structure of Alkaline-Earth Silicates Glasses", Journal of Non Crystalline Solids, vol 22, issue-1, P: 67-76, September-October (1976).
- [8]. N. Soga, "Three Band theory and Elastic modulus of Glasses", J. Non. Cryst. Solids, 52, issue-3, P: 365-75, December (1982).
- [9]. N. H. Ray. "Correlation of Young's Modulus with density and composition of inorganic Glasses". Proc. Int. Congr. Glass. 1, 655-63 (1971).
- [10]. M.R. Deguire and S.D. Brown. "A Hexagonal Ring Structure Model for the Molar Volume of Silicates Glasses", unpublished Work.
- [11]. M.R. Deguire. "A structure Model for the Molar Volume and Young's Modulus of simple Silicate Glass", M.S. Thesis, University of Illinois, Urbana, 1982.
- [12]. J.A. Duffy, M.D. Ingram, "Optical basicity- IV: Influence of electronegativity on the Lewis basicity and Solvent properties of molten oxyanion salts and glasses", journal of Inorganic and nuclear Chemistry, Vol: 37, issue 5, P 1203-1206, (1975).
- [13]. G. Padmaja and P. Kistaiah, "Infrared and Raman spectroscopic studies on alkali Borate Glasses: Evidence of Mixed Alkali Effect", Journal of Physical and Chemistry, 113, P 2397-2004, (2009).
- [14]. (PDF) Mireille Parent, Université de Montréal, Diffraction des rayons X.
- [15]. Philips X'Pert High Score package, Diffraction Data CD-ROM, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2004.
- [16]. Jonas K. Jørgensen, Morten M. Smedskjær, John C. Mauro, Randall E. Youngman, Liping Huang, Yuanzheng Yue. "Mixed alkaline earth effect in Sodium aluminosilicates glasses", J. Non. Cryst. Solids, 369, 61-68, (2013).

- [17]. J.O. Byum, B.H. Kim, K.S. Hong, H.J. Jung, S.W. Lee, A.A. Izyneev, J. Non. Cryst. Solids, 190 (1995) 288.
- [18]. A.K. Katz, J.P. Glusher, S.A. Beebe, C.W. Bock "calcium ion coordination-A comparison with that of BERYLLIUM, MAGNESIUM, AND ZINC" J. Am. Chem. Soc. 118 (24),P:5752-5763,1996.
- [19]. K. Shimoda, T. Nemoto, K. Saito,"Mixed Alkaline Earth Effect in sodium Aluminosilicate Glasses" J. Phys. Chem,Vol: B 112 ,P:6747, 2008.
- [20]. S. Sen, H. Maekawa, G.N. Papatheodorou, "Short-rang structure of Invert Glasses Along the pseudo-Binary Join Mg SiO₃-Mg₂SiO₄:Results from ²⁹Si and ²⁵Mg.MAS NMR Spectroscopy"J. Phys. Chem. B113, P:15243, 2009.
- [21]. K. Hirao, M. Yoshimoto, N. Soga, K. Tanaka,"Densification of magnesium and Calcium metaphosphate Glasses" J. Non-Cryst. Solids 130, P :78, 1991.
- [22].F.Zibouche, N Boudissa, A irekti, M.T.Abadlia « Géopolymérisation d'aluminosilicates. Influences des rapports Silice/Alumine » journal of Materials, Processes and environment, vol 01, p.147-156, (2013)
- [23].R. Kaur, S. Singh, Om Prakash Pandey, « FTIR structural investigation of gamma irradiated BaO-Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses », Physica B, 407, p.4765-4769 (2012)
- [24]. S. Atalay et al. « Infrared absorption study of Fe₂O₃-CaO-SiO₂ glass ceramics » / Materials Science and Engineering A304-306,796-799, (2001)
- [25]. Sin-Lung Lin, Chii-Shyang Hwang, « Structures of CeO₂Al₂O₃SiO₂ glasses », Journal of Non-Crystalline Solids, vol 202, (1-2), p 61-67, (1996).
- [26].J.T.Kohli, R.A.Condrate, J.E.Shelby, « Raman and Infrared-Spectra of Rare-Earth aluminosilicate glasses », Physics and Chemistry of Glasses, vol 34, issue 3, p 81-87, (1993).
- [27]. K. El-Egili, « Infrared studies of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ and Al₂O₃-Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses», Physica B, vol. 325, p340-348, (2003).
- [28].R.Petrovic, D. Janackovic, S. Zec, S. Drmanic, L.J.Kostic-Gvozdenovic, « Crystallization behavior of alkoxy-derivrd cordierite gels », Journal of Sol Gel Science and Technologie, 28, p111-118,(2003)
- [29]. J. Davidovits, Scientific tools, X-rays, FTIR, NMR, Geopolymers Chemical Applications, pp. 61-76, (2008)
- [30]. M. Sales, J. Alarson, « Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃ - SiO₂ system. Part II: Cordierite », Journal of Materials Science, 30, p 2341-2347, (1995).
- [31]. N.P. Bansal and R. H. Doremus « Handbook of Glass Properties » Materials Engineering Department Rensselaer Polytechnic Institute, United Kingdom Edition published by Academic Press INC. (LONDON) LTD. 24-28 Oval Road, (1986).

- [32]. R. I. Charles. "A Review of Glass Strength"; pp. 1-38 in Progress in Ceramic Science, Vol. 1. Edited by J. E. Burke. Pergamon Press, New York, 1961.
- , A. Dietzel, "Structural Chemistry of Glasses," *Naturwissenschaften*, 29 [36-371 537-47 (1941).
- [33]. Soga, H. Yamanaka, C. Hisamoto, and M. Kunugi, "Elastic Properties and Structure of Alkaline-Earth Silicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 22.67-76 (1976)
- [34]. N. Soea. "Three-Band Theory and Elastic Moduli of Glass." *J. Non-Cryst. Solids*, 52, 365-75 (1982)
- [35]. S. Ikaddalene, Etude de l'influence de la concentration en fer sur les propriétés d'un verre de stockage de déchets radioactifs, Mémoire de projet de fin d'études, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Alger, 11 juin 2015.
- [36]. A.C. Hannon, J.M. Parker, «The use of bond-valence parameters in interpreting glass diffraction results», *Physics and Chemistry of Glasses* 43C, 6-12 (2002).
- [37]. IMCE. Integrated material control engineering n.v. MANUAL Version 1.1 RFDA basic, PDF.
- [38]. L. Pavic, A. Moguš-Milankovic, P. Raghava Rao, A. Šantic, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, « Effect of alkali-earth modifier ion on electrical, dielectric and spectroscopic properties of Fe₂O₃ doped Na₂SO₄AMOAP₂O₅ glass system » *Journal of Alloys and Compounds*, vol: 604, p 352–362. (2014).
- [39] A. Imyim, Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques, Thèse de Doctorat de l'I.N.S.A., Réf. ISAL0091, Lyon, France, 2000.
- [40] C. Fillet, T. Advocat, F. Audubert and C. Guy, Des matrices sur mesure pour les radionucléides à vie longue, *CLEFS CEA*, Vol. 46, p : 64-67, 2002.

Conclusion Générale

C. Conclusion générale

Dans cette étude, une matrice vitreuse aluminosilicate est synthétisée par la méthode discontinue de double fusion à 1450 °C, en faisant varier le rapport des éléments alcalins Mg/Li exprimés en rapports molaires de $[MgO]/([MgO] + [Li_2O])$ sur les propriétés d'un verre de stockage de déchets radioactifs dans le système simplifié : Si-Al-Na-Li.

Cette matrice est capable d'incorporer les déchets radioactifs tels que les actinides mineurs et les produits de fission et les confiner dans sa structure amorphe. Le lanthane (La) et l'Yttrium (Y) sont des simulateurs des radio-isotopes.

Les verres obtenus ont été caractérisés par leurs propriétés physiques et microstructurales.

La densité de différents verres étudiés a été mesurée par les deux méthodes géométrique, et d'Archimède. Globalement, et quelque soit la méthode de mesure de la densité, celle-ci varie aléatoirement avec le rapport des alcalins Mg/Li. Ce phénomène est largement décrit dans la littérature, comme étant l'effet des alcalins mixtes.

Le volume molaire V_m et le volume molaire en oxygène V_m^O varie aléatoirement avec la teneur en Mg/Li dans le verre. Globalement, cette variation aléatoire dans les verres est due à l'effet mixte des alcalins (MAE) qui modifie la structure, en faisant croître la quantité des oxygènes non pontants suite à la polymérisation du réseau vitreux, ce qui augmente l'espace dans le réseau et donc le volume augmente.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que pour l'ensemble des verres étudiés, et quelque soit le rapport molaire $[MgO]/([MgO] + [Li_2O])$, il n'y a pas de phases cristallines dans les matériaux. Ce qui confirme la nature amorphe des verres étudiés.

L'analyse FTIR des verres a donné des spectres représentatifs de la composition chimique des verres étudiés. Elle a mis en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si, O-Si-O, Si-O-Métal, tétraèdres $[SiO_4]$, Al-O et Mg-O, Zr-O.

L'analyse thermique différentielle nous a permis de déterminer les températures de changement de phases des verres, soit : la température de transition vitreuse (T_g), cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) des différents verres. On constate que la température de transition vitreuse augmente avec l'augmentation de taux de MgO et la diminution de Li_2O dans le verre. Les maximums mesurés sont pour le rapport de $[MgO]/([MgO] + [Li_2O]) = 0.84$, ce qui est un résultat connu pour les verres aluminosilicates.

Elles sont supérieures à 450 °C, qui est la température de stabilité des colis de DR, donc le verre étudié est un candidat acceptable comme matériau de confinement de DR.

Le module de Young du verre étudié est compris entre 0.24 et 0.77 GPa, il varie aléatoirement avec le rapport $[MgO]/([MgO] + [Li_2O])$, cette non-linéarité est due à l'effet alcalin mixte (MAE).

La résistivité électrique des verres en fonction de la teneur $[MgO]/([MgO] + [Li_2O])$, est comprise entre $(0.21826 \text{ à } 0.6851) \cdot 10^7 (\Omega \cdot cm)$. Elle varie dans le même sens que celle de volume molaire, ceci traduit directement l'effet des liaisons d'oxygène dans le matériau à l'effet mixte des alcalins. Ce qui cause la polymérisation du réseau vitreux et augmente le volume molaire et la résistivité du verre.

Les vitesses de dissolution des principaux éléments du verre d'intérêt sont déterminées par un test normalisé de lixiviation des verres de stockage des déchets radioactifs, le test MCC2 de l'AIEA.

Les concentrations des éléments du verre dissous sont déterminées par analyse spectroscopique FRX, après avoir déterminé les courbes d'étalonnage de chaque élément analysé.

Parmi les huit éléments analysés, seul le lanthane (La) et le (Mo) présente des concentrations décelables. Les autres éléments ont des concentrations inférieures au ppm (< 1 mg/L), qui est la limite de détection de la fluorescence des rayons X.

Les concentrations en lanthane en fonction de temps montrent qu'il n'y a pas de variation linéaire de la concentration avec le rapport des éléments alcalins. Ce qui montre que l'évolution structurale des liaisons dans le verre est irrégulière. Les forces des liaisons du lanthane avec les autres éléments du verre ne dépend pas des sites occupés par les éléments alcalins.

les valeurs sont trop faibles et montrent une dissolution négligeable de (La) et (Mo) dans le lixiviat.

L'évolution de la perte de masse en lanthane et Molybdène suit celle de la concentration.

Donc, il n'y a pas de variation linéaire de la perte de masse avec les rapports des éléments alcalins Mg/Li. Ce qui montre que l'évolution structurale des liaisons dans le verre est irrégulière.

L'évolution des courbes de vitesse ($\tau = f(t)$) de dissolution du lanthane et de Molybdène montrent que la vitesse de relâchement du lanthane et de Molybdène est très rapide durant les 7 premiers jours du test. Elle décroît ensuite assez rapidement, elle atteint un pallier en fin de test.

Ceci montre que la dissolution des matériaux atteint le stade de l'équilibre, et est donc achevée après 42 jours de test.

Le taux de la dissolution de (La) atteint des valeurs comprises entre $2,22045 \cdot 10^{-16}$ g/m².j et 6,7173 g/m².j et celle de (Mo) entre $2,5 \cdot 10^{-4}$ et 8,9435 g/m².j au bout de 42 jours de tests.

Ces valeurs montrent que les verres étudiés à différents rapports Mg/Li est chimiquement durable, et peut être proposé comme matériau de confinement des DR.

En perspectives, ce modeste travail peut s'inscrire dans la suite d'un long travail de recherche pour pouvoir prédire les comportements des verres nucléaires à long terme. En effet, les tests de durabilité nucléaire, qui sont considérés comme une étape indispensable et incontournable pour la prédiction des comportements de tout matériau dédié au stockage des déchets radioactifs, pourront être réalisés.