

N° ordre/FS/UMBB /2015

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences

Thèse de doctorat

Présentée par

Mme SOUAG épouse LAOUZAI Rafika

Filière : Sciences Chimiques

Option : Chimie appliquée

**Optimisation des conditions de synthèse d'une vitrocéramique à base d'aluminosilicates, utilisée pour le confinement des DRVL :
Etude de la durabilité chimique dans un milieu argileux**

Devant le jury:

| | | | |
|--------------------------|------------------------|-------|--------------------|
| Mr. ABDELBAKI Noureddine | Professeur | UAMOB | Président |
| Mr. AMARA Mourad | Professeur | USTHB | Examinateur |
| Mme ZIBOUCHE Fatima | Maitre de Conférence A | UMBB | Examinatrice |
| Mme. KAMEL Nour el Hayat | Maître de Recherche A | CRNA | Co-Promotrice |
| Mr. HAMMADI Mohamed | Professeur | UMBB | Directeur de Thèse |

Année Universitaire : 2014/2015

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit de quatre années de recherche passées au sein d'un environnement et d'une équipe que je voudrais présenter et remercier.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Département de Spectrométrie de la Division des Techniques Nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Je tiens donc à remercier, **Mr SOUAMI**, **Mr BELAMRI** ainsi que **Mr MELLAH** pour leur accueil au sein du CRNA. Ce travail a été effectué en collaboration avec l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE, FSI, UMBB) sous la direction du professeur **A. BENMOUNAH** que je remercie également pour ses conseils utiles, pour l'accomplissement de ce travail. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **B. BAZZAZI** (ex- directeur de l'UR-MPE) qui a suivi avec grande attention le déroulement de ce dernier.

Au terme de ce travail, je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à Mr le Professeur **HAMMADI Mohamed**, pour avoir accepté d'assurer la direction de ce travail, pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour son suivi périodique de l'avancée de mon travail de thèse.

Sans nul doute, mes plus chaleureux remerciements vont à **Mme KAMEL Nour-el-Hayet** Maître de Recherche A au CRNA pour son encadrement au jour le jour et pour tout le chemin que j'ai parcouru à ses côtés. Sa disponibilité et sa détermination ont été un soutien sans faille tout au long de ces quatre années durant lesquelles elle a constamment apporté l'énergie et le dynamisme nécessaires à l'avancement de cette étude. Elle m'a appris la rigueur, la réflexion et le sens du partage. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance.

Je remercie vivement **Mr N. ABDELBAKI**, Professeur à l'UAMOB, pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de présider mon jury.

Je suis également honorée de l'attention que **Mr M. AMARA**, Professeur à l'USTHB, ainsi que **Mme F. ZIBOUCHE**, Maître de conférences à l'UMBB, ont bien voulu accorder à ce travail en tant qu'examineurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

De nombreuses caractérisations et analyses n'auraient pu être réalisées sans le concours de nombreuses personnes. Que toutes reçoivent ici mes plus sincères remerciements : **Mrs K. ZIANE** et **B. RAHAL** à la DRX, **Mr D. Sahel** au MEB, **Mrs S. Telmoun** et **R. Slimani** pour la ICP-OES, **Mr. TAHTAT** pour le FTIR au CRNA. Sans oublier **Mme N. Boudali** pour l'ATD et **Melle DJIJI** à UR-MPE. Je souhaite également remercier Monsieur **S. Amirouche**, Chef de laboratoire de Microscopie à Balayage de l'UMMTO pour nous avoir ouvert les portes et nous avoir accueillis au sein de son laboratoire.

Je souhaite également remercier toute l'équipe, qui a contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mon travail, je pense particulièrement à Yasmina, Fayrouz, Soumia, Hanane et Aicha.

Merci à **Mme MOUDIR Dalila** qui est à l'origine de cette thèse, après dieu, pour son soutien, ses conseils et sa chaleur humaine, elle ma grandement facilité la tâche.

Une mention spéciale à **Mme AMELLAL Hayet**, voisine du sixième, amie et collègue qui a contribué de manière remarquable à ce travail de recherche.

Je ne peux oublier Mr **A. DJERIDI**, toujours prêt à aider et d'une extrême compétence et gentillesse.

Merci également à **Mme L. LAZALI** qui s'est occupée de la partie administrative de cette thèse. Merci à l'ensemble de mes amies et collègues pour le soutien qu'ils ont pu m'apporter tout au long de cette thèse en l'occurrence **Mme F. DAHMANI** et **M. NAZEF**.

Enfin, je dédie ce mémoire à **ma MERE**, mes frères et ma belle sœur Katia qui m'ont constamment encouragée, soutenue et donnée les moyens de poursuivre mes études. Merci à Nadjat et à ma belle-famille pour leurs encouragements.

Pour terminer cette longue liste, je remercie du fond de mon cœur, du fond de mon âme celui qui m'accompagne depuis maintenant près de quatorze ans, mon époux, pour avoir eu la patience de me supporter durant cette thèse. Pardons à mes enfants : Lina, Bouchra et Anes, j'étais souvent nerveuse.

J'exprime toute ma gratitude à tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin, et que je n'ai pas cités.

Je dédie ce travail :

A mon défunt Père, qui m'a toujours encouragé et soutenu dans tous mes projets et particulièrement dans mes études.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تجريبية لآليات التغيرات الكيميائية للمواد المصنّعة (الخزف الزجاجي) : الزجاج من نوع سيليكات الألمنيوم الذي ينتمي إلى عائلة (SiO₂-Al₂O₃-MgO) و الخزف المتكوّن من : Ti و / أو Zr. يدخل هذا الموضوع في إطار بحث علمي على كيفية تصريف النفايات المشعة المعمرة و الذي يتركز على كيفية التحلل الكيميائي للمواد الصلبة البلورية و غير البلورية . مختلف المواد قد صنّعت باستعمال الطرق الجافة . لقد حدّدت كل ظروف التصنيع المثلى . كما تطرّقنا إلى دراسة مفصّلة لكل آليات التحلل للمواد المصنّعة في وسط مائي في ظروف مختلفة (25° في نظام مفتوح و 100° في نظام مغلق) و في وسط طيني . نتائج مرضية تمّ التوصل إليها مع جميع المواد المصنّعة. هذه الأخيرة أثبتت استقرارها الكيميائي و بالتالي يمكن استخدامها لاحتوائها النفايات النووية.

الكلمات المفتاحية : النفايات النووية, السيريوم, الزجاج, الخزف الزجاجي, الاستقرار الكيميائي

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude expérimentale des mécanismes d'altération de matériaux synthétiques vitrocristallins : verres aluminosilicatés appartenant au système (SiO₂-Al₂O₃-MgO) et céramiques à base de Ti et/ou Zr. Cette thématique rentre dans le cadre d'un axe de recherche sur la gestion des radionucléides à vie longue, et s'intéresse aux processus chimiques qui contrôlent la dissolution des solides cristallisés ou amorphes.

Des différents matériaux ont été synthétisés par des méthodes de synthèse par voie sèche. L'optimisation des conditions de synthèse a été réalisée. Une étude détaillée des processus d'altération des matériaux dans un milieu aqueux, à différentes conditions (à 25 °C dans un système ouvert et à 100 °C dans un système fermé) et en milieu argileux.

Des résultats concluants ont été obtenus avec l'ensemble des matériaux synthétisés. Ces derniers ont montrés une bonne stabilité chimique, et par conséquent, ils peuvent être utilisés pour le confinement des déchets radioactifs.

Mots clés : Déchets radioactifs, Cerium, Verre, Vitrocéramique, Stabilité chimique

Abstract

The objective of this work is the experimental study of the alteration mechanisms of synthetic materials glass-ceramic: for the glass belonging to the SiO₂-Al₂O₃-MgO system and ceramic containing large amounts of Ti and/or Zr. This thematic comes within the framework of a research focus on the management of long-lived radionuclides, and is interested in the chemical processes that control the dissolution of crystalline or amorphous solids.

Different materials were synthesized by the dry method. The optimization of synthetic conditions was performed. A detailed investigation of process alteration of the materials in an aqueous medium at different conditions (at 25 °C in an open system and at 100°C in close system) and and clay medium.

Conclusive results were obtained with all of the synthesized materials. They have shown good chemical stability, and therefore they can be used for the containment of nuclear waste.

Key words: radioactive waste, Cerium, glass, Glass-ceramic, Chemical stability.

SOMMAIRE

| | Page |
|--|-------------|
| LISTE DES ABREVIATIONS | 1 |
| LISTE DES FIGURES | 2 |
| LISTE DES TABLEAUX | 8 |
| INTRODUCTION GENERALE | 13 |
| A. PARTIE THEORIQUE | 17 |
| Chapitre I. Les déchets radioactifs | 17 |
| A.I.1. Définition et origine des déchets radioactifs | 17 |
| A.I.2. Classification des déchets radioactifs | 18 |
| A.I.3. Gestion des déchets radioactifs | 18 |
| A.I.3.1. Principes de gestion des déchets radioactifs | 19 |
| A.I.3.1.1. Séparer et concentrer | 19 |
| A.I.3.1.2. Diluer et disperser | 19 |
| A.I.3.1.3. Traiter et stocker | 19 |
| A.I.3.2. Le stockage des déchets radioactifs | 20 |
| A.I.3.2.1. Le stockage en surface | 20 |
| A.I.3.2.2. Le stockage en sub-surface | 20 |
| A.I.3.2.3. Le stockage en couche géologique profonde. | 21 |
| A.I.4. La réglementation sur la gestion des déchets radioactifs | 21 |
| A.I.4.1. La réglementation sur la gestion des déchets radioactifs dans le monde: | 22 |
| A.I.4.2. La réglementation sur la gestion des déchets radioactifs en Algérie | 23 |
| A.I. 5. Références | 25 |
| Chapitre II. Les matériaux de confinement des déchets radioactifs | 27 |
| A.II.1. Les bétons | 27 |
| A.II.2. Les bitumes | 28 |
| A.II.3. Les métaux et alliages | 28 |
| A.II.4. Les verres nucléaires | 28 |
| A.II.4.1. Les verres phosphates | 30 |
| A.II.4.2. Les verres silicates et borosilicates | 31 |
| A.II.4.3. Verres aluminosilicates | 33 |
| A.II.5. Les céramiques | 35 |
| A.II.5.1. Les phases homogènes | 35 |
| A.II.5.1.1. L'oxyde de zirconium | 35 |
| A.II.5.1.2. Le pyrochlore | 36 |
| A.II.5.1.3. Les silicates | 36 |
| A.II.5.1.4. Les phosphates | 36 |
| A.II.5.2. Les phases hétérogènes ou matériaux composites | 38 |
| A.II.6. Les vitrocéramiques | 42 |
| A.II.6.1. Généralités | 42 |
| A.II.6.2. Les différents types de vitrocéramiques nucléaires | 43 |
| A.II.6.2.1. Les vitrocéramiques contenant des silicates | 43 |
| A.II.6.2.2. Les vitrocéramiques riches en zirconium | 45 |
| A.II.6.2.3. Les vitrocéramiques riches en titane | 46 |
| A.II.7. Références | 46 |

| | |
|---|----|
| Chapitre A.III: Synthèse des matériaux de confinement de déchets radioactifs | 56 |
| A.III.1. Validation d'un procédé de synthèse d'un matériau de confinement de DR | 56 |
| A.III.1.1. La synthèse en simulation à l'échelle de laboratoire | 56 |
| A.III.1.2. La synthèse à l'échelle pilote | 57 |
| A.III.1.3. La synthèse à l'échelle industrielle | 58 |
| A.III.2. Synthèse des matériaux | 58 |
| A.III.2.1. Les méthodes de synthèse des verres | 58 |
| A.III.2.1.1. La synthèse par fusion | 58 |
| A.III.2.1.1.1. La fusion dans un cylindre métallique chauffé par induction | 59 |
| A.III.2.1.1.2. La fusion en creuset froid | 60 |
| A.III.2.1.1.3. La fusion dans un four à effet joule | 60 |
| A.III.2.1.2. Synthèse par la méthode sol-gel | 60 |
| A.III.2.2. Les méthodes de synthèse des vitrocéramiques | 61 |
| A.III.2.2.1. La dévitrification contrôlée des verres | 61 |
| A.III.2.2.1.1. Nucléation et croissance cristalline | 62 |
| A.III.2.2.1.2. Dévitrification spinodale | 62 |
| A.III.2.2.2. La synthèse par la méthode sol-gel | 63 |
| A.III.2.3. Les méthodes de synthèse des céramiques | 63 |
| A.III.2.3.1. La méthodes sèche | 63 |
| A.III.2.3.2. La méthode humide | 64 |
| A.III.2.3.3. Les méthodes particulières | 65 |
| A.III.2.3.3.1. La méthode hydrothermale | 65 |
| A.III.2.3.3.2. La méthode du précurseur | 65 |
| A.III.3. Références | 66 |
| | |
| Chapitre IV. Caractérisations des matériaux de confinement des déchets radioactifs | 68 |
| A.IV.1. Introduction | 68 |
| A.IV.2. Caractérisations physiques et mécaniques | 68 |
| A.IV.2.1. Mesure de la densité | 68 |
| A.IV.2.1.1. La méthode d'Archimède | 68 |
| A.IV.2.1.2. La méthode géométrique | 69 |
| A.IV.2.2. Mesure de la dureté | 69 |
| A.IV.3. Caractérisation microstructurale | 69 |
| A.IV.3.1. Le volume molaire | 69 |
| A.IV.3.2. Diffraction des rayons X | 70 |
| A.IV.3.3. Microscopie électronique à balayage | 71 |
| A.IV.3.4. Analyse thermique différentielle et calorimétrie à balayage différentiel | 72 |
| A.IV.3.5. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier | 72 |
| A.IV.4. Caractérisation chimique: Durabilité chimique | 73 |
| A.IV.4.1. La lixiviation | 73 |
| A.IV.4.2. Description du phénomène d'altération des matériaux dans l'eau | 73 |
| A.IV.4.3. Description du phénomène d'altération des matériaux dans un milieu argileux | 76 |
| A.IV.4.4. Les différents modes de lixiviation | 76 |
| A.IV.4.4.1. La lixiviation en mode statique | 76 |
| A.IV.4.4.2. La lixiviation en mode dynamique | 77 |
| A.IV.4.4.3. Les tests normalisés de lixiviation des matériaux de confinement | 78 |
| A.IV.4.5. Les facteurs influençant la lixiviation | 79 |
| A.IV.4.5.1. Influence du pH de la solution : | 79 |

| | |
|--|----|
| A.IV.4.5.2. Influence de la température du milieu et du temps de lixiviation | 79 |
| A.IV.4.5.3. Influence de la présence d'un complexant | 80 |
| A.V.4.6. Calcul des paramètres de lixiviation | 80 |
| A.IV.4.6.1. La perte de masse élémentaire normalisée | 80 |
| A.IV.4.6.2. Le taux de lixiviation | 80 |
| A.IV.4.7. Analyse des lixiviats | 81 |
| A.IV.4.7.1. La spectrométrie UV visible | 81 |
| A.IV.4.7.2. La spectroscopie d'émission atomique ICP-OES | 82 |
| A.IV.5. Références | 82 |

B. PARTIE EXPERIMENTALE **86**

| | |
|---|-----------|
| Chapitre I: Synthèse des phases homogènes | 86 |
| B.I.1. Le verre aluminosilicate: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ | 86 |
| B.I.1.1. Synthèse du verre | 86 |
| B.I.1.1.1. Mode opératoire | 86 |
| B.I.1.1.2. Résultats et discussions | 89 |
| B.I.1.2. Caractérisation du verre | 90 |
| B.I.1.2.1. Caractérisation physique et mécanique | 90 |
| a) Détermination des densités | 90 |
| ➤ La méthode d'Archimède | 90 |
| ➤ La méthode géométrique | 90 |
| b) Détermination de la dureté | 90 |
| B.I.1.2.2. Caractérisation microstructurale | 91 |
| a) Détermination des volumes molaires | 91 |
| b) Diffraction des rayons X (DRX) | 91 |
| c) Microscopie électronique à balayage (MEB) | 92 |
| d) Analyse thermique différentielle (ATD) | 93 |
| B.I.1.3. Conclusion | 94 |
| | |
| B.I.2. La hollandite | 95 |
| B.I.2.1. Synthèse | 95 |
| B.I.2.2. Caractérisation physique | 96 |
| B.I.2.2.1. Morphologie | 96 |
| B.I.2.2.2. Densité : Etude du compactage | 96 |
| B.I.2.3. Caractérisation microstructurale | 97 |
| B.I.2.3.1. Diffraction des rayons X | 97 |
| B.I.2.3.2. Microscopie électronique à balayage | 99 |
| 98 B.I.2.3.3. Analyse thermique différentielle | 99 |
| B.I.2.4. Conclusion | 100 |
| | |
| B.I.3. La zirconolite | 100 |
| B.I.3.1. Synthèse | 100 |
| B.I.3.2. Caractérisation physique et mécanique | 101 |
| B.I.3.2.1. Caractérisation physique | 101 |
| a) Morphologie | 101 |
| b) Densité | 101 |
| c) Dureté | 101 |
| B.I.3.2.2. Caractérisation microstructurale | 102 |
| a) Diffraction des rayons X | 102 |

| | |
|--|-----|
| b) Microscopie électronique à balayage | 103 |
| c) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier | 104 |
| B.I.3.3. Caractérisation chimique | 105 |
| • Evolution des concentrations en Al et Ce dans les lixiviats en fonction du temps | |
| • Evolution des pertes de masses en Al et Ce dans les lixiviats en fonction du temps | |
| • Evolution des taux de lixiviation en Al et Ce dans les lixiviats en fonction du temps | |
| B.I.3.4. Conclusion | 111 |
| B.I.4. Références | 111 |
| Chapitre II: Synthèse des phases hétérogènes | 115 |
| B.II.1. Vitrocéramiques riches en ZrO ₂ | 115 |
| B.II.1.1. Influence du rapport des alcalino-terreux Ca/Mg sur la nature des phases germées dans la vitrocéramique | 115 |
| B.II.1.1.1. Synthèse des matériaux | 115 |
| B.II.1.1.2. Caractérisation physique | 118 |
| a) Morphologie | 118 |
| b) Densité | 118 |
| B.II.1.1.3. Caractérisation microstructurale | 118 |
| a) Diffraction des rayons X | 118 |
| b) Observation au microscope électronique à balayage | 121 |
| B.II.1.2. Influence de la teneur en ZrO ₂ dans les vitrocéramiques sur la nature des phases cristallines germées dans les matériaux | 122 |
| B.II.1.2.1. Synthèse des vitrocéramiques | 122 |
| B.II.1.2.2. Caractérisation physique des vitrocéramiques | 124 |
| a) Morphologie | 124 |
| b) Densité | 124 |
| B.II.1.2.3. Caractérisation microstructurale | 125 |
| a) Diffraction des rayons X | 125 |
| b) Microscopie électronique à balayage | 128 |
| c) Analyse par calorimétrie différentielle à balayage | 130 |
| d) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier | 131 |
| B.II.1.3. Influence de la température de cristallisation sur la nature des phases cristallines germées dans la vitrocéramique | 135 |
| B.II.1.3.1. Synthèse des vitrocéramiques | 135 |
| B.II.1.3.2. Caractérisation physique des vitrocéramiques | 135 |
| a) Morphologie | 135 |
| b) Densité | 135 |
| B.II.1.3.3. Caractérisation microstructurale | 136 |
| a) Diffraction des rayons X | 136 |
| b) Microscopie électronique à balayage | 143 |
| c) Analyse par calorimétrie à balayage différentiel | 146 |
| d) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier | 148 |
| B.II.1.3.4. Caractérisations chimiques des vitrocéramiques riches en ZrO ₂ | 150 |
| a) Lixiviation des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en ZrO ₂ , élaborées à T _c = 1010 °C | 150 |
| α. Tests MCC1 et MCC2 | 150 |

| | |
|---|------------|
| - Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 150 |
| - Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 156 |
| - Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 162 |
| β. Lixiviation en mode statique en présence d'argile du meilleur matériau ayant ZrO ₂ = 4.48 % | 167 |
| - Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 167 |
| - Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 168 |
| - Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 170 |
| b) Lixiviation des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en ZrO ₂ , élaborées à Tc = 900 °C | 171 |
| α . Tests MCC1 et MCC2 | 171 |
| - Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 171 |
| - Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 176 |
| - Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 181 |
| β. Lixiviation en mode statique en présence d'argile du meilleur matériau ayant ZrO ₂ = 4.48 % | 185 |
| - Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 185 |
| - Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 186 |
| - Evolution du taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 188 |
| c) Lixiviation des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en ZrO ₂ , élaborées à Tc = 1100 °C | 189 |
| α . Tests MCC1 et MCC2 | 189 |
| - Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 189 |
| - Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 194 |
| - Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO ₂ | 199 |
| β. Lixiviation en mode statique en présence d'argile du meilleur matériau ayant ZrO ₂ = 4.48 % | 204 |
| - Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 204 |
| - Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 205 |
| - Evolution du taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO ₂ | 207 |
| B.II.1.4. Conclusions | 208 |

| | |
|---|---------|
| B.II.2. Vitrocéramiques riches en TiO ₂ | 214 |
| B.II.2.1. Synthèse des vitrocéramiques | 214 |
| B.II.2.2. Caractérisation physique des vitrocéramiques | 216 |
| B.II.2.2.1. Morphologie | 216 |
| B.II.2.2.2. Densité | 216 |
| B.II.2.3. Caractérisation microstructurale | 217 |
| B.II.2.3.1. Diffraction des rayons X | 217 |
| B.II.2.3.2. Microscopie électronique à balayage | 219 |
| B.II.2.3.3. Analyse thermique différentielle: Détermination de T _g , T _c et T _f | 221 |
| B.II.2.3.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier | 223 |
| B.II.2.4. Caractérisations chimiques des vitrocéramiques riches en TiO ₂ : Tests MCC1 et MCC2 | 224 |
| - Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO ₂ | 224 |
| - Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO ₂ | 228 |
| - Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO ₂ | 233 |
| B.II.2.5. Conclusions | 237 |
| B.II.2.6. Références | 239 |
| CONCLUSION GENERALE | 243 |
| ANNEXE | 246 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|-------|---|
| AIEA | Agence Internationale de l'Énergie Atomique |
| ANDRA | Agence Nationale Pour la Gestion des Déchets Radioactifs (France) |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| d_c | Densité crue |
| d_f | Densité frittée |
| DSC | Differential scanning calorimetry |
| CEA | Commissariat à l'Énergie Atomique français |
| CEN | Centre d'Etude de l'Énergie Nucléaire |
| DR | Déchet (s) radioactif (s) |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| FMA | Faible et moyenne activité |
| HA | Haute activité |
| HAVL | Déchets de haute activité à vie longue |
| ICP | Inductive coupled plasma spectroscopy |
| JCPDS | Joint Committee Powder Diffraction Standard |
| PF | Produits de fission |
| T_f | Température de fusion (°C) |
| T_n | Température de nucléation (°C) |
| T_g | Température de germination (°C) |
| T_c | Température de cristallisation (°C) |

LISTE DES FIGURES

| | Page |
|------------------|--|
| Figure A.II.1 | Incorporation des produits de fission dans un réseau vitreux 29 |
| Figure A.II.2: | Diagramme ternaire d'un verre de base LaBS: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ avec éléments de terres rares Ln_2O_3 et oxyde ThO_2 33 |
| Figure A.II.3. | Diagramme ternaire du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 34 |
| Figure A.II.4: | Schéma de la maille élémentaire type d'une hollandite $\text{A}_x(\text{Ti}^{4+}, \text{B})_8\text{O}_{16}$ ($\text{A} = \text{Ba}^{2+}, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Sr}^{2+}$, etc.; $\text{B} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$, etc.) 39 |
| Figure A.II.5 : | Structure cristalline de la zirconolite-2M 41 |
| Figure A.III.1: | Schéma du procédé continu de vitrification des déchets radioactifs 59 |
| Figure A.III.2: | Etapas du procédé de synthèse par sol-gel 61 |
| Figure A.III.3: | Représentation du traitement thermique lors de la synthèse d'une vitrocéramique 62 |
| Figure A.III.4: | Morphologie d'une vitrocéramique résultant d'un processus de nucléation/croissance (a) et d'une décomposition spinodale (b). 63 |
| Figure A.III.5 : | Schéma du procédé sol-gel pour l'élaboration d'une céramique 65 |
| Figure A.IV.1 : | Schéma de principe de la diffraction des rayons X. 71 |
| Figure A.IV.2 : | Schéma de principe du microscope électronique à balayage 72 |
| Figure A.IV.3 : | Régimes de vitesse de l'altération du verre en milieu aqueux et mécanismes associés 74 |
| Figure A.IV.5 : | Evolution de la température en fonction du temps dans le mécanisme de corrosion des verres silicatés 79 |
| Figure A.IV.6 : | Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible 81 |
| Figure B.I.1 | Traitement thermique utilisé pour l'élaboration des verres 89 |
| Figure B.I.2 : | Aspect général des verres de synthèse, après coulée (a) et après découpage (b) 89 |
| Figure B.I. 3 : | Diffractogramme du verre aluminosilicate synthétisé synthétisé. 92 |
| Figure B.I.4 : | Micrographie MEB de la coupe transversale du verre aluminosilicate synthétisé 93 |
| Figure B.I.5 : | Diagramme ATD du verre aluminosilicate synthétisé 94 |
| Figure B.I.6 : | Courbes de compactage de la hollandite $\text{K}_{0.8}\text{RbTi}_{7.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{16}$ synthétisée 97 |
| Figure B.I.7 : | Hollandite tétragonale 98 |
| Figure B.I.8 : | Diffractogramme de la hollandite $\text{K}_{0.8}\text{RbTi}_{7.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{16}$ synthétisée. 98 |
| Figure B.I.9 : | Micrographie MEB de la hollandite $\text{K}_{0.8}\text{RbTi}_{7.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{16}$ synthétisée 99 |
| Figure B.I.10 : | Diagramme ATD de la hollandite $\text{K}_{0.8}\text{RbTi}_{7.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{16}$ synthétisée. 100 |
| Figure B.I.11 : | Diffractogramme de la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ synthétisée. 103 |
| Figure B.I.12 : | Micrographie MEB de la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ synthétisée 104 |
| Figure B.I.13 : | Spectre FTIR de la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ synthétisée 104 |
| figures B.I.14 : | Courbe d'étalonnage de Al obtenue par spectrométrie ICP-OES 105 |
| Figure B.I.15 : | Courbe d'étalonnage de Ce obtenue par spectroscopie UV-visible 106 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Figure B.I.16 : | Evolution des concentrations en Al et Ce (10^{-3} kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2. | 107 |
| Figure B.I.17 : | Evolution de la perte de masse en Al et Ce (10^{-3} kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2. | 108 |
| Figure B.I.18 : | Evolution de taux de lixiviation en Al et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2. | 110 |
| Figure B.II.1 : | Traitement thermique utilisé pour la céramisation du verre aluminosilicate | 116 |
| Figure B.II.2 : | Aspect général des vitrocéramiques obtenues pour différentes valeurs de Ca/Mg | 118 |
| Figure B.II.3 : | Diffractogramme de la vitrocéramique avec Ca/Mg = 5.44 % | 120 |
| Figure B.II.4 : | Diffractogramme de la vitrocéramique avec Ca/Mg = 2.95 % | 120 |
| Figure B.II.5 : | Diffractogramme de la vitrocéramique avec Ca/Mg = 1.78 % | 120 |
| Figure B.II.6 : | Diffractogramme de la vitrocéramique avec Ca/Mg = 0.47 % | 120 |
| Figure B.II.7 : | Micrographie MEB de la vitrocéramique avec un rapport Ca/Mg = 5.44% | 121 |
| Figure B.II.8 : | Micrographie MEB de la vitrocéramique avec un rapport Ca/Mg = 2.95 %. | 121 |
| Figure B.II.9 : | Micrographie MEB de la vitrocéramique avec un rapport Ca/Mg = 1.79 %. | 122 |
| Figure B.II.10 : | Micrographie MEB de la vitrocéramique avec un rapport Ca/Mg = 0.47 %. | 122 |
| Figure B.II.11 : | Densité par immersion des VC en fonction de leur teneur en ZrO_2 | 125 |
| Figure B.II.12 : | Diffractogrammes des VC ayant différentes teneurs en ZrO_2 élaborée à $T_c = 1010$ °C | 126 |
| Figures B.II.13 : | Micrographie MEB de la VC contenant 1.00 % de ZrO_2 | 128 |
| Figures B.II.14 : | Micrographie MEB de la VC contenant 2.49 % de ZrO_2 | 128 |
| Figures B.II.15 : | Micrographie MEB de la VC contenant 3.50 % de ZrO_2 | 129 |
| Figures B.II.16 : | Micrographie MEB de la VC contenant 4.50 % de ZrO_2 | 129 |
| Figures B.II.17 : | Micrographie MEB de la VC contenant 5.00 % de ZrO_2 | 129 |
| Figures B.II.18 : | Micrographie MEB de la VC contenant 5.70 % de ZrO_2 | 130 |
| Figures B.II.19 : | Micrographie MEB de la VC contenant 6.40 % de ZrO_2 | 130 |
| Figures B.II.20 : | Diagrammes DSC des VC ayant différentes teneurs en ZrO_2 , entre 25 et 1000 °C | 132 |
| Figures B.II.21 : | Diagrammes DSC des VC ayant différentes teneurs en ZrO_2 , entre 25 et 1300 °C | 133 |
| Figure B.II.22 : | Transformations allotropiques de ZrO_2 | 133 |
| Figure B.II.23 : | Spectres FTIR des VC ayant différentes teneurs en ZrO_2 | 134 |
| Figure B.II.24 : | Morphologie des VC synthétisées à différentes températures de cristallisation. | 135 |
| Figure B.II.25 : | Diffractogrammes de la VC contenant 1.00 % de ZrO_2 élaborée à $T_c = 900$ °C, 1010 et 1100 °C | 138 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Figure B.II.26 : | Diffractionnogrammes de la VC contenant 2.49 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 138 |
| Figure B.II.27 : | Diffractionnogrammes de la VC contenant 3.50 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 139 |
| Figure B.II.28 : | Diffractionnogrammes de la VC contenant 4.50 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 139 |
| Figure B.II.29 : | Diffractionnogrammes de la VC contenant 5.00 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 140 |
| Figure B.II.30 : | Diffractionnogrammes de la VC contenant 5.70 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 140 |
| Figure B.II.31 : | Diffractionnogrammes de la VC contenant 6.40 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 141 |
| Figure B.II.32 : | Micrographies MEB de la VC contenant 1.00 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 143 |
| Figure B.II.33 : | Micrographies MEB de la VC contenant 2.49 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 144 |
| Figure B.II.34 : | Micrographies MEB de la VC contenant 3.50 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C | 144 |
| Figure B.II.35 : | Micrographies MEB de la VC contenant 4.50 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 950 °C, 1010 et 1100 °C | 144 |
| Figure B.II.36 : | Micrographies MEB de la VC contenant 5.00 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 950 °C, 1010 et 1100 °C | 145 |
| Figure B.II.37 : | Micrographies MEB de la VC contenant 5.70 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 950 °C, 1010 et 1100 °C | 145 |
| Figure B.II.38 : | Micrographies MEB de la VC contenant 6.40 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 950 °C, 1010 et 1100 °C | 145 |
| Figure B.II.39 : | Diagrammes DSC des VC élaborées à la température Tc de 900 °C | 146 |
| Figure B.II.40 : | Diagrammes DSC des VC élaborées à la température Tc de 1010 °C | 146 |
| Figure B.II.41 : | Diagrammes DSC des VC élaborées à la température Tc de 1100 °C | 147 |
| Figure B.II.42 : | Diagrammes FTIR des VC élaborées à la température Tc de 900 °C | 148 |
| Figure B.II.43 : | Diagrammes FTIR des VC élaborées à la température Tc de 1010 °C | 149 |
| Figure B.II.44 : | Diagrammes FTIR des VC élaborées à la température Tc de 1100 °C | 149 |
| Figure B.II.45 : | Courbe d'étalonnage de Si obtenue par spectroscopie ICP-OES | 151 |
| Figure B.II.46 : | Courbe d'étalonnage de Mg obtenue par spectroscopie ICP-OES | 151 |
| Figure B.II.47 : | Evolution de la concentration en Si (10 ⁻³ kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC. | 154 |
| Figure B.II.48 : | Evolution de la concentration en Al (10 ⁻³ kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC. | 155 |
| Figure B.II.49 : | Evolution de la concentration en Mg (10 ⁻³ kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC. | 155 |
| Figure B.II.50 : | Evolution de la concentration en Ce (10 ⁻³ kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC. | 156 |

| | | |
|------------------|--|-----|
| Figure B.II.51 : | Evolution de la perte de masse en Si (10^{-5} kg/m ²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C | 160 |
| Figure B.II.52 : | Evolution de la perte de masse en Al (10^{-5} kg/m ²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C | 160 |
| Figure B.II.53 : | Evolution de la perte de masse en Mg (10^{-5} kg/m ²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C | 161 |
| Figure B.II.54 : | Evolution de la perte de masse en Ce (10^{-5} kg/m ²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C | 161 |
| Figure B.II.55 : | Evolution du taux de lixiviation en Si (10^{-6} kg/m ² j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010°C | 165 |
| Figure B.II.56 : | Evolution de taux de lixiviation en Al (10^{-6} Kg/m ² j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C | 165 |
| Figure B.II.57 : | Evolution du taux de lixiviation en Mg (10^{-6} Kg/m ² j) en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C | 166 |
| Figure B.II.58 : | Evolution du taux de lixiviation en Ce en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C | 166 |
| Figure B.II.59 : | Evolution de la concentration en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO ₂ , lixiviée en présence d'argile. | 168 |
| Figure B.II.60 : | Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO ₂ , lixiviée en présence d'argile. | 169 |
| Figure B.II.61 : | : Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce (10^{-6} Kg/m ² j) des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO ₂ , lixiviée en présence d'argile. | 170 |
| Figure B.II.62 : | Evolution de la concentration en Si des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc=900 °C | 174 |
| Figure B.II.63 : | Evolution de la concentration en Al des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc=900 °C | 174 |
| Figure B.II.64 : | Evolution de la concentration en Mg des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc=900 °C | 175 |
| Figure B.II.65 : | Evolution de la concentration en Ce des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc=900 °C | 175 |
| Figure B.II.66 : | Evolution de la perte de masse en Si des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C | 179 |
| Figure B.II.67 : | Evolution de la perte de masse en Al des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C | 179 |
| Figure B.II.68 : | Evolution de la perte de masse en Mg des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C | 180 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Figure B.II.69 : | Evolution de la perte de masse en Ce des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C | 180 |
| Figure B.II.70 : | Evolution de taux de lixiviation en Si en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C | 183 |
| Figure B.II.71 : | Evolution de taux de lixiviation en Al en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C | 183 |
| Figure B.II.72 : | Evolution de taux de lixiviation en Mg en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C | 184 |
| Figure B.II.73 : | Evolution de taux de lixiviation en Ce en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C | 184 |
| Figure B.II.74 : | Evolution de la concentration en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C. | 186 |
| Figure B.II.75 : | Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C. | 187 |
| Figure B.II.76 : | Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C. | 188 |
| Figure B.II.77 : | Evolution de la concentration en Si des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborées à Tc=1100 °C | 192 |
| Figure B.II.78 : | Evolution de la concentration en Al des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborées à Tc=1100 °C | 192 |
| Figure B.II.79 : | Evolution de la concentration en Mg des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborées à Tc=1100 °C | 193 |
| Figure B.II.80 : | Evolution de la concentration en Ce des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborées à Tc=1100 °C | 193 |
| Figure B.II.81 : | Evolution de la perte de masse en Si des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborées à Tc = 1100 °C | 197 |
| Figure B.II.82 : | Evolution de la perte de masse en Al des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100 °C | 197 |
| Figure B.II.83 : | Evolution de la perte de masse en Mg des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100 °C | 198 |
| Figure B.II.84 : | Evolution de la perte de masse en Ce des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100 °C | 198 |
| Figure B.II.85 : | Evolution de taux de lixiviation en Si en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ pour les VC élaborées à Tc = 1100 °C | 202 |
| Figure B.II.86 : | Evolution de taux de lixiviation en Al en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborées à Tc =1100 °C | 202 |
| Figure B.II.87 : | Evolution de taux de lixiviation en Mg en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborées à Tc =1100 °C | 203 |
| Figure B.II.88 : | Evolution de taux de lixiviation en Ce en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborées à Tc =1100°C | 203 |
| Figure B.II.89 : | Evolution de la concentration en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 1100 °C | 205 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figure B.II.90 : | Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 1100 °C. | 206 |
| Figure B.II.91 : | Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 1100 °C. | 208 |
| Figure B.II.92 : | Aspect des vitrocéramiques riches en TiO ₂ . | 216 |
| Figure B.II.93 : | Diffractogrammes des vitrocéramiques ayant différents teneurs en TiO ₂ . | 218 |
| Figure B.II.94 : | Micrographie MEB de la vitrocéramique contenant 4.11 % de TiO ₂ | 220 |
| Figure B.II.95 : | Micrographie MEB de la vitrocéramique contenant 5.11 % de TiO ₂ | 220 |
| Figure B.II.96 : | Micrographie MEB de la vitrocéramique contenant 6.11% de TiO ₂ | 221 |
| Figure B.II.97 : | Diagrammes ATD des vitrocéramiques ayant différents teneurs en TiO ₂ | 222 |
| Figure B.II.98 : | Spectres FTIR des vitrocéramiques ayant différents teneurs en TiO ₂ | 224 |
| Figure B.II.99 : | Evolution de la concentration en Si (10 ⁻³ kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 226 |
| Figure B.II.100 : | Evolution de la concentration en Al (10 ⁻³ kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 227 |
| Figure B.II.101 : | Evolution de la concentration en Mg (10 ⁻³ kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 227 |
| Figure B.II.102 : | Evolution de la concentration en Ce (10 ⁻³ kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 228 |
| Figure B.II.103 : | Evolution de la perte de masse en Si (10 ⁻⁵ kg/m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 231 |
| Figure B.II.104 : | Evolution de la perte de masse en Al (10 ⁻⁵ kg/m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 231 |
| Figure B.II.105 : | Evolution de la perte de masse en Mg (10 ⁻⁵ kg/m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 232 |
| Figure B.II.106 : | Evolution de la perte de masse en Ce (10 ⁻⁵ kg/m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 232 |
| Figure B.II.107 : | Evolution de taux de lixiviation de Si en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 234 |
| Figure B.II.108 : | Evolution de taux de lixiviation de Al en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 235 |
| Figure B.II.109 : | Evolution de taux de lixiviation de Mg en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 235 |
| Figure B.II.110 : | Evolution de taux de lixiviation de Ce en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO ₂ | 236 |

LISTE DES TABLEAUX

| | Page |
|-------------------|-------------|
| Tableau A.II.1 : | 30 |
| Tableau A.II.2 : | 32 |
| Tableau A.II.3 : | 40 |
| Tableau A.II.4 : | 41 |
| Tableau A.III.1 : | 57 |
| Tableau A.IV.1 : | 78 |
| Tableau B.I.1 : | 88 |
| Tableau B.I.2 : | 91 |
| Tableau B.I.3 : | 93 |
| Tableau B.I.4 : | 94 |
| Tableau B.I.5 : | 96 |
| Tableau B.I.6 : | 102 |
| Tableau B.I.7 : | 106 |
| Tableau B.I.8 : | 108 |
| Tableau B.I.9 : | 110 |
| Tableau B.II.1 : | 117 |
| Tableau B.II.2 : | 119 |
| Tableau B.II.3 : | 123 |
| Tableau B.II.4 : | 124 |
| Tableau B.II.5 : | 127 |
| Tableau B.II.6 : | 131 |
| Tableau B.II.7 : | 136 |
| Tableau B.II.8 : | 142 |
| Tableau B.II.9 : | 148 |
| Tableau B.II.10 : | 152 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| | du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | |
| Tableau B.II.11 : | Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 152 |
| Tableau B.II.12 : | Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 153 |
| Tableau B.II.13 : | Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 153 |
| Tableau B.II.14 : | Evolution de la perte de masse en Si (10^{-5} kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 158 |
| Tableau B.II.15 : | Evolution de la perte de masse en Al (10^{-5} kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 158 |
| Tableau B.II.16 : | Evolution de la perte de masse en Mg (10^{-5} kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 159 |
| Tableau B.II.17 : | Evolution de la perte de masse en Ce (10^{-5} kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 159 |
| Tableau B.II.18 : | Evolution de taux de lixiviation de Si ($10^{-6} \text{ m}^2/j$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 163 |
| Tableau B.II.19 : | Evolution de taux de lixiviation de Al ($10^{-6} \text{ m}^2/j$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 163 |
| Tableau B.II.20 : | Evolution de taux de lixiviation de Mg ($10^{-6} \text{ m}^2/j$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 164 |
| Tableau B.II.21 : | Evolution de taux de lixiviation de Ce ($10^{-6} \text{ m}^2/j$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ C$ | 164 |
| Tableau B.II.22 : | Evolution de la concentration en Si , Al , Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO_2 , lixiviée en présence d'argile. | 167 |
| Tableau B.II.23 : | Evolution de la perte de masse en Si , Al , Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO_2 , lixiviée en présence d'argile. | 168 |
| Tableau B.II.24 : | Evolution de taux de lixiviation en Si , Al , Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO_2 , lixiviée en présence d'argile. | 170 |
| Tableau B.II.25 : | Evolution de la concentration en Si (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ C$ | 172 |
| Tableau B.II.26 : | Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ C$ | 172 |
| Tableau B.II.27 : | Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ C$ | 173 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Tableau B.II.28: | Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 173 |
| Tableau B.II.29: | Evolution de la Perte de masse de Si (10^{-5} Kg.m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 177 |
| Tableau B.II.30: | Evolution de la Perte de masse de Al (10^{-5} Kg.m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 177 |
| Tableau B.II.31: | Evolution de la Perte de masse de Mg (10^{-5} Kg.m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 178 |
| Tableau B.II.32: | Evolution de la Perte de masse de Ce (10^{-5} Kg.m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 178 |
| Tableau B.II.33: | Evolution de taux de lixiviation de Si (10^{-6} m ² /j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 181 |
| Tableau B.II.34: | Evolution de taux de lixiviation de Al (10^{-6} m ² /j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 182 |
| Tableau B.II.35: | Evolution de taux de lixiviation de Mg (10^{-6} m ² /j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 182 |
| Tableau B.II.36: | Evolution de taux de lixiviation de Ce (10^{-6} m ² /j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 900°C | 182 |
| Tableau B.II.37: | Evolution de la concentration en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C. | 185 |
| Tableau B.II.38: | Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C. | 187 |
| Tableau B.II.39: | Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO ₂ élaborée à Tc = 900 °C. | 188 |
| Tableau B.II.40: | Evolution de la concentration en Si (10^{-3} kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C | 190 |
| Tableau B.II.41: | Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C | 190 |
| Tableau B.II.42: | Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C | 191 |
| Tableau B.II.43: | Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m ³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C | 191 |
| Tableau B.II.44: | Evolution de la la Perte de masse de Si (10^{-5} Kg.m ⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO ₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C | 195 |
| Tableau B.II.45: | Evolution de la la Perte de masse de Al (10^{-5} Kg.m ⁻²) des lixiviats en | 195 |

| | | |
|------------------|--|-----|
| | fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ C$ | |
| Tableau B.II.46: | Evolution de la la Perte de masse de Mg ($10^{-5} Kg.m^{-2}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ C$ | 196 |
| Tableau B.II.47: | Evolution de la la Perte de masse de Ce ($10^{-5} Kg.m^{-2}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ C$ | 196 |
| Tableau B.II.48: | Evolution de taux de lixiviation de Si ($10^{-6} m^2/j$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ C$ | 200 |
| Tableau B.II.49: | Evolution de taux de lixiviation de Al ($10^{-6} m^2/j$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ C$ | 200 |
| Tableau B.II.50: | Evolution de taux de lixiviation de Mg ($10^{-6} m^2/j$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ C$ | 201 |
| Tableau B.II.51: | Evolution de taux de lixiviation de Ce ($10^{-6} m^2/j$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ C$ | 201 |
| Tableau B.II.52: | Evolution de la concentration en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO_2 élaborée à $T_c = 1100^\circ C$. | 204 |
| Tableau B.II.53: | Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO_2 élaborée à $T_c = 1100^\circ C$. | 206 |
| Tableau B.II.54: | Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO_2 élaborée à $T_c = 1100^\circ C$. | 207 |
| Tableau B.II.55: | Composition chimique (en m.%) des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en TiO_2 | 215 |
| Tableau B.II.56: | Densité par immersion des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en TiO_2 | 217 |
| Tableau B.II.57: | Identification des phases cristallines des vitrocéramiques à différentes teneurs en TiO_2 | 219 |
| Tableau B.II.58: | Evolution de la concentration en Si ($10^{-3} kg/m^3$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en TiO_2 dans les VC | 225 |
| Tableau B.II.59: | Evolution de la concentration en Al ($10^{-3} kg/m^3$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en TiO_2 dans les VC | 225 |
| Tableau B.II.60: | Evolution de la concentration en Mg ($10^{-3} kg/m^3$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en TiO_2 dans les VC | 226 |
| Tableau B.II.61: | Evolution de la concentration en Ce ($10^{-3} kg/m^3$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en TiO_2 dans les VC | 226 |
| Tableau B.II.62: | Evolution de la perte de masse en Si des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2 | 228 |
| Tableau B.II.63: | Evolution de la perte de masse de Al des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2 | 229 |
| Tableau B.II.64: | Evolution de la perte de masse de Mg des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2 | 229 |
| Tableau B.II.65: | Evolution de la perte de masse en Ce des lixiviats en fonction du temps | 230 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Tableau B.II.66: | pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2 Evolution de taux de lixiviation de Si des lixiviats en fonction du temps | 233 |
| Tableau B.II.67: | pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2 Evolution de taux de lixiviation de Al des lixiviats en fonction du temps | 233 |
| Tableau B.II.68: | pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2 Evolution de taux de lixiviation de Mg des lixiviats en fonction du temps | 234 |
| Tableau B.II.69: | pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2 Evolution de taux de lixiviation de Ce des lixiviats en fonction du temps | 234 |

Introduction Générale

L'aventure du « nucléaire » a débuté il y a maintenant un peu plus d'un siècle, en 1896, suite aux travaux d'Henry Becquerel qui a découvert la radioactivité naturelle, et de Pierre et Marie Curie qui ont découvert deux éléments radioactifs, le polonium (^{210}Po) et le radium (^{226}Rd).

Dans les décennies qui ont suivi, la science dans le domaine de l'énergie nucléaire a fait de grands progrès. La physique atomique a pris son véritable essor, et a conduit à l'émergence d'une nouvelle source d'énergie électrique accompagnée par l'émergence d'une nouvelle industrie dite «nucléaire».

En l'espace de cinquante ans, l'énergie nucléaire est devenue mature et facteur d'indépendance énergétique. Son utilité et sa compétitivité économique ont d'ailleurs été largement démontrées.

Actuellement, l'énergie nucléaire représente la seule alternative industriellement viable à l'énergie fossile (pétrole, charbon) capable à long terme de faire face à la progression de la consommation énergétique mondiale.

Le parc nucléaire mondial compte 435 réacteurs nucléaires en fonctionnement, répartis dans 31 pays, les Etats-Unis possèdent 104 réacteurs nucléaires, 58 réacteurs en France. Les perspectives d'évolution du parc électronucléaire mondial restent à la hausse, portées par les pays en voie de développement.

Durant les trois dernières décennies, l'Algérie a engagé des efforts considérables en matière de formation d'un potentiel humain et l'acquisition d'installations et d'équipements importants, dont deux réacteurs nucléaires de recherche, NUR (01 MW) et ESSALAM (15 MW), et de nombreux laboratoires de recherche en sciences et technologie nucléaires.

L'Algérie se prépare à promulguer une loi nucléaire et projette de se doter d'une première centrale électronucléaire à l'horizon 2025.

Par ailleurs, toute industrie produit des déchets, et le nucléaire n'y fait pas exception. Ainsi, un déchet nucléaire résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux, est un déchet ultime.

Ces déchets sont classés selon leur niveau de radioactivité (très faible, faible, moyenne et haute) et la période de décroissance radioactive des principaux émetteurs qu'ils contiennent. Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL) sont des déchets ultimes. Ils correspondent à des produits non valorisables. Leur dangerosité implique qu'ils soient gérés et confinés afin de garantir la sécurité des populations et de minimiser l'impact sur l'environnement durant des échelles de temps allant de 10 000 ans (temps de retour à la radioactivité de l'uranium naturel) à plusieurs centaines de milliers d'années.

Un des axes de recherche actuel en sciences nucléaires, est de tenter d'isoler les radionucléides à vie longue (période ≥ 30 ans) des autres éléments à durée de vie plus courte présents dans le combustible usé par séparation poussée à partir des solutions de déchets. En effet, les actinides mineurs bien que présents en faibles quantités (environ 0,07 % de la masse du combustible usé) représentent la contribution la plus importante à la radiotoxicité de l'ensemble des déchets radioactifs au delà de 500 ans.

Dans ce contexte, la gestion des déchets radioactifs (retraitement, stockage, etc.), dans le monde est, et demeurera, un enjeu pour notre société, aujourd'hui et demain. Ces déchets sont

considérés comme des déchets ultimes, qu'il faut confiner dans une matrice solide présentant d'excellentes propriétés de tenue à la lixiviation et à l'auto-irradiation, afin de retarder et de limiter le plus possible leur passage et leur dispersion dans la biosphère.

L'objectif d'un confinement des déchets radioactifs (notés: DR) est d'assurer la sécurité des générations futures sans leur imposer de sujétion. Il faut par conséquent élaborer des matériaux durables qui permettent de minimiser la radiotoxicité résiduelle (impact à l'exutoire du stockage) pendant la durée nécessaire (soit plusieurs milliers d'années) pour ramener par décroissance radioactive le déchet à une nocivité basse.

Plusieurs types de matrices de confinement pour les déchets HAVL 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 céramiques, et vitrocéramiques ont également été étudiées.

Le verre est la matrice de choix pour le confinement des déchets HAVL, car il permet d'incorporer une large gamme d'éléments et possède des propriétés adaptées au stockage de déchets nucléaires. Cette matrice peut incorporer environ 20 % par masse d'oxydes de produits de fissions et d'actinides mineurs.

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.

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, on peut citer à titre d'exemple, les apatites pour le confinement de l'iode, les phosphate de type monazite (LaPO_4) ou des titanates comme la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) ou la hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), leurs structures permettent d'incorporer des quantités significatives d'actinides trivalents et tétravalents. Elles peuvent présenter d'excellentes propriétés de confinement.

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). 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.

Parmi ces différentes matrices, les verres présentent la méthode de préparation la plus simple (fusion et trempe). Cependant les matrices céramiques évoquées plus haut présentent généralement une plus grande capacité d'accueil et une meilleure tenue à la lixiviation. En revanche les méthodes de préparation envisagées sont généralement assez lourdes (broyage, pressage, frittage) et des phases parasites, cristallines ou vitreuses, de faible durabilité chimique peuvent se former au niveau des joints de grains.

La recherche de vitrocéramiques constituées de cristaux répartis de façon homogène au sein d'une matrice vitreuse, permettant de bénéficier à la fois de la technologie verrière (élaboration du verre parent) et des propriétés supérieures des phases cristallines de confinement, est donc particulièrement intéressante.

Dans ce cadre, des matrices vitrocéramiques présentent des performances accrues (durabilité chimique et capacité d'accueil) par rapport aux verres aluminoborosilicatés actuellement utilisés pour confiner la totalité des déchets sont particulièrement intéressantes. On cherchera en particulier à réaliser un confinement préférentiel des radionucléides dans la phase cristalline afin de bénéficier d'une double barrière de confinement.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation des trois matrices de confinement des DR, qui sont:

- Un verre aluminosilicate complexe dopé en Ce de type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Le procédé de synthèse employé est basé sur une double fusion à 1350 °C.
- Un minéral hollandite ($\text{K}_{0,8}\text{RbTi}_{7,1}\text{Cu}_{0,9}\text{O}_{16}$), synthétisée par la méthode sèche à 1000 °C. Le potassium, analogue chimique du césium, est utilisé pour simuler ce dernier.
- La zirconolite ($\text{Ca}_{0,83}\text{Ce}_{0,17}\text{ZrTi}_{1,66}\text{Al}_{0,34}\text{O}_7$) phase cristalline, particulièrement adaptée à notre problématique en raison de ses propriétés exceptionnelles de capacité de confinement des actinides naturels, artificiels et des lanthanides. Elle est synthétisée par la méthode sèche à 1400 °C.
- Des vitrocéramiques silicatées destinées au confinement des actinides, obtenues par dévitrification contrôlée du verre aluminosilicate élaboré, contenant des proportions importantes de ZrO_2 et de TiO_2 afin de conduire à la cristallisation de la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) au sein du verre.

Nous présentons dans cette étude les principaux résultats concernant les propriétés physiques, microstructurales et la stabilité chimique évaluée par des tests de lixiviation normalisés MCC1 et MCC2, homologués par l'AIEA. Le meilleur matériau à été ensuite caractérisé en présence d'argile pour voir son comportement en milieu naturel.

Dans cette thèse de doctorat, nous avons présenté un chapitre bibliographique comprenant une description des matériaux synthétisés et des procédures utilisées, et un chapitre expérimental décrivant la synthèse et la caractérisation des matériaux de confinement que nous avons synthétisé. Puis, une conclusion sur le travail.

Le chapitre bibliographique comprend un premier chapitre qui décrit les déchets radioactifs, leur origine, la classification et la gestion des déchets radioactifs, dont les actinides. Nous aborderons la réglementation sur la gestion des DR dans le monde et en Algérie.

Dans un second chapitre, nous décrirons d'une façon détaillée les différents matériaux de confinement des déchets HAVL, en l'occurrence les verres nucléaires, les céramiques et les vitrocéramiques. Le troisième chapitre sera consacré en premier lieu aux simulateurs des radioisotopes de haute activité, ensuite détaillera les différentes méthodes de synthèse des matériaux de confinement des DR.

Le quatrième chapitre récapitule et explicite l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées, soit : les caractérisations physiques et mécaniques (densité et dureté), microstructurales (volume molaire, DRX, MEB, ATD-DSC et FTIR), et enfin chimique (durabilité chimique).

Le chapitre expérimental est divisé en deux grands chapitres. Le premier est exclusivement consacré à la synthèse et la caractérisation des phases homogènes. Il se compose de trois parties dans lesquelles nous présenterons les résultats de la synthèse et la caractérisation d'un verre aluminosilicate, d'une hollandite et d'une zirconolite.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des phases hétérogènes, deux parties sont détaillées dans ce chapitre:

- La synthèse et la caractérisation des vitrocéramiques riches en ZrO_2 , avec deux études, la première sur l'influence du rapport des alcalino-terreux Ca/Mg sur la nature des phases germées dans le matériau, et la deuxième sur l'influence de la teneur en ZrO_2 dans les matériaux et de la température de cristallisation sur la nature des phases cristallines germées dans les matériaux.
- La synthèse et caractérisation des vitrocéramiques riches en TiO_2

Enfin, l'ensemble des travaux aboutissent à une conclusion générale, ayant pour but de dégager les principaux résultats et aboutissements de ce travail.

A. PARTIE THEORIQUE

Chapitre I. Les déchets radioactifs

Face à une demande mondiale énergétique en constante augmentation, l'utilisation de moyens de production d'énergie économiques et durables s'impose. Dans ce contexte, plusieurs pays dans le monde, ont choisi la voie du nucléaire, guidés par le désir d'indépendance énergétique, et par le souci d'économiser des ressources épuisables à moyen terme. Néanmoins, l'activité nucléaire a ses détracteurs pour deux raisons majeures: la sûreté des réacteurs et la gestion des déchets radioactifs.

Ce dernier point étant crucial. De nombreuses études et recherches à travers le monde sont menées dans le souci de stocker et/ou d'éliminer définitivement tout danger pour l'homme et son environnement, qui pourrait venir d'une gestion défailante de ces déchets.

Aussi, ce chapitre se propose de décrire l'origine, la classification et la gestion des déchets radioactifs, de définir les nouvelles matrices de confinement des déchets radioactifs, et enfin d'aborder les notions fondamentales de la réglementation sur la gestion des DR dans le monde, et en Algérie.

A.I.1. Définition et origine des déchets radioactifs

Comme tous déchets produits par l'homme et ses activités, les déchets radioactifs (DR) sont les résidus d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation d'une substance ou d'un produit pour lequel aucun usage n'est prévu [1].

L'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA) définit un déchet radioactif comme toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue, et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissible, dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle [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 déchets radioactifs ultimes sont des déchets qui ne peuvent plus être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de leur part valorisable, ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux.

Les caractéristiques nucléaires des déchets sont:

- **Le type de radionucléides** qu'ils contiennent et le type de rayonnement qu'ils émettent (alpha, bêta, 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.

La provenance des déchets radioactifs est diverse. Une faible quantité de ces déchets provient des mines d'extraction d'uranium, des laboratoires de recherche, et des centres médicaux. Mais la plus grande quantité de DR et qui est délicate dans sa gestion, est celle provenant des diverses industries du nucléaire, qui réalisent les opérations de transformation

de l'uranium, de fabrication des combustibles nucléaires, et de maintenance des installations [4].

A.I.2. Classification des déchets radioactifs

On classe les déchets radioactifs selon leur activité et la « période radioactive » des radionucléides qu'ils contiennent ; le niveau de radioactivité déterminant l'importance des protections à mettre en place.

Selon des critères internationalement reconnus, six classes des DR ont été retenue par l'AIEA [5] :

1. Les déchets "**exempts de contrôle**" ont une activité si faible qu'ils ne nécessitent pas de traitement différent de celui appliqué aux déchets industriels ordinaires.
2. **Les déchets de Très Courte Activité (TCA):** se sont les déchets issus du démantèlement des installations nucléaires, qui peuvent être stockés sur une période limitée jusqu'à quelques années. Par la suite, ils sont éliminés sans contrôle ou ré-utilisés. Cette classe comprend les déchets contenant principalement des radionucléides à très courtes demi-vies, souvent utilisés pour la recherche et à des fins médicales.
3. **Les déchets de très Faible Activité (TFA):** Ce sont les déchets qui ne répondent pas aux critères des DR TCA, mais qui ne nécessitent pas un niveau élevé de confinement et d'isolement.
4. **Les déchets de Faible Activité (FA):** ils contiennent des radioéléments de période inférieure à 31 ans. Au terme d'une surveillance de 300 ans (10 périodes radioactives), leur activité aura donc diminué d'un facteur de 2^{10} , soit un niveau proche de la radioactivité naturelle. Ce sont des déchets stockables sur des sites de surface.
5. **Les déchets de Moyenne Activité (MA):** Ce sont les déchets de moyenne activité et a vie longue. Ces déchets contiennent des quantités significatives de radioéléments à longue demi-vie (supérieure à 30 ans). Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible (effluents, coques et embouts). Ils sont aujourd'hui entreposés en surface dans des bâtiments spécialement aménagés sur leur site de production.
6. **Les déchets de haute activité et a vie longue (HAVL):** Ils contiennent des radioéléments émetteurs alpha, beta et gamma, dont la période peut s'étendre sur plusieurs milliers, voir millions d'années. Ils proviennent essentiellement du traitement du combustible usé, issu des centrales nucléaires. Les principaux éléments présents dans les combustibles usés sont, par ordre de radioactivité décroissante, le plutonium, l'uranium, les actinides mineurs (américium, curium et neptunium) et certains produits de fission (technétium 99, césium 135, etc.).

A.I.3. Gestion des déchets radioactifs

La gestion des DR englobe un ensemble de dispositions et d'opérations destinées à assurer, de la production des déchets à leur élimination, la protection des personnes, 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.3.1. Principes de gestion des déchets radioactifs

Les grands principes de la gestion des DR sont :

- séparer et concentrer,
- diluer et disperser,
- traiter et stocker.

A.I.3.1.1. 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 [6].

A.I.3.1.2. Diluer et disperser:

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.3.1.3. 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 radioisotopes du combustible, matières énergétiques, en vue de les recycler. Il a pour deuxième objectif de diminuer la radiotoxicité 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 et les produits de fission.

- **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 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 [7]. 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 [8].

- **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 [9].

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.3.2. Le stockage des déchets radioactifs

Il existe plusieurs façons de stocker un DR. Les modes de stockage les plus courants sont les suivants:

A.I.3.2.1. Le 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.3.2.2. Le 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 en béton, 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 [10].

A.I.3.2.3. Le stockage en couche géologique profonde:

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, tuff volcanique ou argile) [11]. 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 [12]. 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, 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.

La prévision du comportement à long terme reste donc l'un des enjeux majeurs des études menées.

Signalons enfin qu'à l'ensemble de ces éléments s'ajoute également la prise en compte des contraintes technico-économiques dans le choix et la mise en œuvre du site de stockage: emprise au sol de l'installation, évacuation de la chaleur, coût de l'exploitation et impact rétroactif sur le cycle du combustible.

Mais certains facteurs, autres que technologiques, peuvent avoir une influence non négligeable. C'est en effet le cas de l'acceptation par l'opinion publique de cette stratégie qui nécessite une phase de communication importante.

Actuellement dans le monde, le concept du stockage géologique est encore à l'étude. Parmi les pays les plus avancés, et qui comptent exploiter leurs sites de stockage de manière opérationnelle sont la France, la Belgique et la Finlande [13].

A.1.4. La réglementation sur la gestion des déchets radioactifs

Comme dans la plupart des autres formes de réglementation, le contrôle de la gestion des DR comporte de multiples éléments identifiables, et suppose généralement la mise en place de divers organismes pour leur mise au point et leur réalisation.

Ces éléments découlent normalement de la prise de conscience de la nécessité d'un régime réglementaire, et de l'élaboration d'une politique pour le mettre en œuvre. Dans le cas de la gestion des DR, ce besoin a d'abord été assimilé à la protection sanitaire du grand public et des travailleurs contre les dangers des rayonnements ionisants. Ils varient en fonction du type de déchets, de leur niveau d'activité et du niveau de risque connexe. C'est pourquoi la réglementation fut pendant une certaine période une affaire de radioprotection pour l'essentiel.

Cependant, plus récemment, la reconnaissance d'objectifs environnementaux, sociaux et économiques, internationaux, plus larges s'est matérialisée par des normes et des consignes pour le choix des sites de dépôt, pour les colis de déchets, et la surveillance en général.

Du fait des propriétés particulières de ces déchets HAVL, une politique complémentaire de gestion visant à réduire la quantité et la nocivité des déchets a été mise en place. Elle permettrait de diminuer considérablement les volumes à stocker et leur impact potentiel sur l'environnement. Au plan scientifique, la démonstration a été apportée qu'il est possible, dans le cadre d'un processus dit de séparation poussée, d'extraire les éléments les plus radiotoxiques en vue de leur transmutation ou de leur conditionnement spécifique.

A.I.4.1. La réglementation sur la gestion des déchets radioactifs dans le monde:

Un certain nombre d'organisations internationales jouent un rôle clé dans l'établissement de la radioprotection et de sa mise en œuvre dans les normes internationales de sécurité, qui sont largement adoptées dans les cadres juridiques et réglementaires des différents pays.

Les principales organisations jouant ce rôle sont les suivantes :

- **Agence internationale à l'énergie atomique (AIEA)**

Cette organisation a été créée en 1957 par l'Assemblée générale des Nations Unies pour encourager et faciliter le développement et l'utilisation pratique de l'énergie atomique à des fins pacifiques, et la recherche dans ce domaine, dans le monde entier [14].

Le statut de l'AIEA fixe les objectifs et fonctions de cette Agence, qui s'appliquent à divers mécanismes pour aider les états membres (actuellement 139 pays) dans l'application des normes de sécurité, des projets de coopération technique, la formation et l'éducation, et l'échange d'informations, par exemple à travers des conférences et des ateliers thématiques [15-22]. Le rôle de l'AIEA est d'assurer un usage sûr et pacifique des technologies et des sciences liées au nucléaire.

L'AIEA exerce cette mission à travers les fonctions suivantes:

- Inspections des installations existantes pour s'assurer de leur usage pacifique;
- Informations et publications de standards pour la stabilité et la sûreté des installations nucléaires;
- Créer des relations bilatérales pour encourager la recherche d'applications, et pour les utilisations pacifiques des activités nucléaires.

- **Agence pour l'énergie nucléaire (AEN)**

L'Agence pour l'énergie nucléaire (AEN) est une agence spécialisée filiale de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE). Aujourd'hui, l'AEN compte trente et un (31) pays membres d'Europe, d'Amérique du Nord et de la région Asie-Pacifique.

Ces pays représentent ensemble près de 86 pour cent de la puissance nucléaire installée dans le monde. L'énergie nucléaire assure près d'un cinquième de la production d'électricité de ces pays.

L'AEN travaille en collaboration étroite avec l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA). L'AEN aide ses pays membres à maintenir et à approfondir, par

l'intermédiaire de la coopération internationale, les bases scientifiques, technologiques et juridiques indispensables à une utilisation sûre, respectueuse de l'environnement et économique de l'énergie nucléaire.

Elle aide également à fournir des évaluations faisant autorité, et dégager des convergences de vues sur des questions importantes, qui serviront aux gouvernements pour définir leur politique nucléaire ; mais qui contribueront également aux analyses plus générales des politiques réalisées par l'OCDE, et qui concernent des aspects tels que l'énergie et le développement durable [23].

- **Le Comité scientifique des Nations Unies pour l'étude des effets des rayonnements ionisants (UNSCEAR) :** ce comité recueille des données et évalue régulièrement les rejets d'effluents radioactifs des installations nucléaires. Il en déduit ensuite les niveaux moyens de rejet de radionucléides de ces installations. Entre autres, ces moyennes servent à estimer des expositions résultantes pour chaque type de réacteur.

- **Déclarations et conventions internationales et intergouvernementales [24]**

Il existe plusieurs déclarations et conventions internationales traitant des rejets d'effluents radioactifs, avec des dispositions contraignantes pour les politiques et les procédures nationales. Il s'agit notamment de la Convention internationale sur la sûreté nucléaire et de la Convention commune sur la sûreté de la gestion du combustible usé et sur la sûreté de la gestion des déchets radioactifs, qui ont été signées et ratifiées par de nombreux pays membres des Nations Unies. Les États membres de la Communauté européenne sont liés par les dispositions du traité EURATOM, dont l'article 37 traite des effets transfrontières potentiels des rejets radioactifs des installations nucléaires. La Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (Convention OSPAR) définit les obligations et prescriptions à respecter par les pays rejetant des effluents dans l'Atlantique du Nord-Est.

Il existe plusieurs autres conventions régionales importantes, par exemple, pour la mer Baltique, HELCOM, la Méditerranée, Convention de Barcelone, et le Rhin. Le Conseil arctique s'appuie sur le Programme de surveillance et d'évaluation de l'Arctique pour maîtriser la pollution dans les zones pertinentes.

A.I.4.2. La réglementation sur la gestion des déchets radioactifs en Algérie:

En Algérie, l'utilisation de sources radioactives est courante dans différents domaines d'activités notamment en médecine, dans la recherche et l'industrie. L'utilisation de ces sources radioactives, scellées ou non scellées, entraîne nécessairement la génération de DR, qu'il convient de gérer de manière appropriée afin de protéger les travailleurs, le public et l'environnement contre les nuisances radiologiques. Cela est réalisé conformément aux procédures et pratiques internationalement reconnues.

Avec l'adhésion de notre pays au Traité sur la non-prolifération des armes nucléaires, la signature de l'accord de garanties généralisées avec l'AIEA, et la signature imminente du protocole additionnel à l'accord de garantie, il est attendu que le programme de promotion et de développement de l'énergie et des techniques nucléaires, en s'intégrant au sein des plans nationaux et des programmes de développement sectoriels, occupe une place importante dans la politique nationale de recherche-développement.

Le Décret no 96-436 du 1er décembre 1996 porte création du Commissariat à l'énergie atomique en tant qu'organe de conception et de mise en œuvre de la politique nationale de promotion et de développement de l'énergie et des technologies nucléaires.

Ce Décret a été pris en application de la Loi no 83-03 du 5 février 1983, relative à la protection de l'environnement et a été publié au Journal officiel de la République d'Algérie no 75, le 4 décembre 1996.

Le Commissariat a pour mission :

- D'étudier et de proposer les éléments d'une stratégie nationale dans le domaine de l'énergie atomique, conformément aux orientations, priorités et décisions arrêtés par l'autorité de tutelle,
- D'assurer les conditions de stockage des déchets radioactifs et de veiller à leur gestion et leur contrôle,
- De contribuer, en liaison avec les instances concernées, à l'élaboration des normes techniques et de sécurité se rapportant à son domaine d'activités, et de veiller à la mise en œuvre de mesures propres à assurer la protection des personnes, des biens et de l'environnement contre les radiations
- De contribuer, en liaison avec les instances concernées, à l'élaboration des normes de sûreté nucléaire et radiologique et de réglementation technique générale concernant les installations nucléaires, les installations de gestion de matériaux radioactifs, et les installations de déchets radioactifs ;
- De participer avec les autorités concernées à l'élaboration de tout projet de texte à caractère législatif ou réglementaire se rapportant à l'énergie nucléaire ;
- D'assurer la collecte, la conservation et la diffusion de l'information scientifique et technique et de toute autre information en relation avec le domaine de l'énergie atomique.

Le Décret précise aussi la structure et la composition du Commissariat ainsi que ses modalités de fonctionnement. Le dernier décret adopté pour préciser les modalités d'application est le décret présidentiel n° 14-195 du 8 Ramadhan 1435 correspondant au 6 juillet 2014, fixant les dispositions de sécurité nucléaire applicables à la protection physique des installations nucléaires, des matières nucléaires et de la sécurité des sources radioactives [25].

Le nucléaire n'est pas pour demain, mais on ne peut pas ignorer que c'est un domaine énergétique essentiel, à l'instar des autres sources, consacrées à notre efficacité énergétique et notre développement économique. Malgré son fort potentiel d'hydrocarbures conventionnels et non conventionnels, l'Algérie s'engage dans l'énergie nucléaire et prépare déjà les réacteurs expérimentaux de sa première centrale nucléaire attendue à l'horizon 2025 [26]. L'engagement de l'Algérie dans l'énergie nucléaire est sans doute irréversible et bien sûr comme toute industrie, l'industrie nucléaire est confrontée à la gestion des déchets qu'elle produit. D'ici là, toute la réglementation sur la gestion des déchets doit être mise en place. Un premier décret traitant de la classification et de la gestion des DR existe déjà et est appliqué [27].

A.I.5. Références

- [1] M. Tribet, Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite, Thèse de doctorat, de l'Université Claude Bernard Lyon-I, Lyon, France, 2007.
- [2] IAEA. Safety principles and technical criteria for the underground disposal of high level radioactive wastes. Safety Series, 99, Vienna, 1989.
- [3] <http://www.andra.fr/fr/landra/loi.htm>
- [4] J.Teillac, Les déchets nucléaires, collection Que sais-je?, Ed. PUF, Paris, 1988.
- [5] IAEA, ' Classification of radioactive waste ', General safety Guide GSG-1, IAEA, Vienna, 2009.
- [6] C. Chaïrat, 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.
- [7] K. Y. Nam, H. Chi Young, K. Jong Kyung, P. Won Seok, Study on the Neutron Spectrum Optimization for TRU Transmutation Reactor, Transactions of the American Nuclear Society, vol:86, p : 428- 440, USA, 2002.
- [8] L. Campayo, Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2003.
- [9] L. Trotignon, M.H. Faure, 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 XXII, Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, P : 599-606, Boston, USA, November 30 – December 4, 1998.
- [10] W. Neuman , La gestion des déchets radioactifs dans l'Union Européenne : toujours plus, toujours pas de solution, p : 3-91, Hanovre, Allemagne, Octobre 2010.
- [11] P. Baudoin, C. Certes, P. Escalier Des Orres, International Conference on Deep Geological Disposal of Radioactive Waste (Winnipeg, Manitoba (Canada)), 1996 ; Proceedings of the 1996 International Conference on Deep Geological Disposal of radioactive Waste, Canadian Nuclear Society (Ontario (Canada)), , p: 8-11 à 8-20, 1996.
- [12] H. Nougier, Y. Marque, Proceedings of an International Symposium, IAEA (Vienne (Autriche)), vol.1, p:3-11, 1989.
- [13] J. Ahn et M.J. Apted Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste . Woodhead , Cambridge, 2010.
- [14] Statute of the IAEA , at: <http://ola.iaea.org/OLA/statute/index.asp> .
- [15] Safety Evaluation of Ukrainian Nuclear Power Plants , Task 3: Waste Management and Decommissioning , at: [http://www-ns.iaea.org/projects/ukraine/default .asp?s = 8](http://www-ns.iaea.org/projects/ukraine/default.asp?s=8) .
- [16] IAEA, Radioactive Waste Safety Appraisal, An International Peer Review of the Licence Application for the Australian Near Surface Radioactive Waste Disposal Facility Report of the IAEA International Review Team , IAEA, 2004.
- [17] IAEA, Director General, Technical Cooperation Report for 2010 , IAEA, at: <http://tc.iaea.org/tcweb/default.asp> . 14. IAEA , 2004 , Safety Assessment Methodologies for Near Surface Disposal Facilities. Results of a Co-ordinated Research Project , Vol. I and Vol. II, IAEA, 2011.
- [18] IAEA , Application of Safety Assessment Methodologies for Near Surface Waste Disposal Facilities (ASAM)/Practical Illustration and Use of the Safety Case Concept in the Management of Near-Surface (PRISM) , at: [http://www-ns.iaea.org/projects/prism/default.asp?s = 8&l = 67](http://www-ns.iaea.org/projects/prism/default.asp?s=8&l=67) , 2002.

- [19] IAEA, SADRWMS – The International Project on Safety Assessment Driving Radioactive Waste Management Solutions. Scope, Objectives, Content and Work Programme , IAEA, 2005.
- [20] IAEA, Proceedings Series: Issues and Trends in Radioactive Waste Management, Proceedings of an International Conference held in Vienna , 9–13 December 2002, IAEA, 2003.
- [21] IAEA, Proceedings Series: Safety of Radioactive Waste Disposal, Proceedings of an International Conference held in Tokyo , 3–7 October 2005, IAEA, 2006.
- [22] IAEA, International Workshop Demonstrating the Safety and Licensing of Radioactive Waste Disposal , 14 December 2009. Cape Town, South Africa, IAEA, at <http://www-pub.iaea.org/mtcd/meetings/Announcements.asp?ConfID=39236> , 2009.
- [23] F.P. Glasser , ‘ Application of Inorganic Cements to the Conditioning and Immobilisation of Radioactive Wastes ’, in: Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies (M. Ojovan , ed.), Woodhead Publishing , Cambridge , p: 67 – 135, 2011.
- [24] Options de rejet des effluents des installations nucléaires : Contexte technique et aspects réglementaires, Rapport N°4528, Ed : AEN/OCDE, 2007
- [25] Journal officiel de la republique algerienne n° 42, Décret présidentiel n° 14-195 du 8 Ramadhan 1435 correspondant au 6 juillet 2014 fixant les dispositions de sécurité nucléaire applicables à la protection physique des installations nucléaires, des matières nucléaires et de la sécurité des sources radioactives.
- [26] C. Normand, [L'Algérie compte se doter de sa première centrale nucléaire d'ici à 2025, Jeune Afrique, 2013. http://economie.jeuneafrique.com](http://economie.jeuneafrique.com)
- [27] Journal officiel de la republique algerienne N° 27, Décret présidentiel n° 05-119 du 2 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 11 avril 2005 relatif à la gestion des déchets radioactifs.

Chapitre II. Les matériaux de confinement des déchets radioactifs

La gestion des déchets nucléaires est étroitement dépendante des matériaux utilisés pour leur conditionnement: verres, ciments, bitumes, etc. 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 développement et la qualification d'un nouveau matériau pour le nucléaire est une tâche de longue haleine. Il faut d'abord savoir l'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 général longues et coûteuses. Enfin, il faut savoir le modéliser.

Avec l'augmentation de la puissance des supercalculateurs, il est maintenant possible d'espérer relier entre elles les différentes échelles de modélisation pour fonder les lois de comportement des matériaux sur des bases physiques microscopiques solides. Cette modélisation servira de cadre pour comprendre les matériaux, simuler et prévoir leur comportement, guider leur conception et restreindre les expériences à mener pour les qualifier [1]. Les DR à vie longue, dont la raditoxicité demeure élevée durant plusieurs dizaines de milliers d'années, doivent pouvoir être stockés de façon pérenne pour des durées longues.

Les solutions de produits de fission (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'entrent 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 constitue la première barrière de confinement. Viennent ensuite le conteneur métallique, puis la barrière ouvragée et enfin la formation géologique.

Un certain nombre de matériaux ont été utilisés pour l'immobilisation des DR. Ce sont par exemple les bétons, les bitumes, les métaux et alliages, les verres, les céramiques et les vitrocéramiques.

A.II.1. Les bétons

L'emploi des bétons, ordinaires ou spéciaux, est une solution généralement retenue lorsqu'il s'agit de mettre en place une protection contre les rayonnements sur une grande envergure, avec ou sans rôle de structure.

De ce 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'irradiations), les centres d'ionisations alimentaires, etc. [2].

Parmi les applications nucléaires du béton, la protection contre les rayonnements est l'une des plus importantes, après l'édification de structures (enceinte de réacteurs et autres installations nucléaires de base) et le confinement de la radioactivité (matériau de remplissage ou de conteneurisation pour les déchets dans les centres de stockage). L'intérêt du béton vis-à-vis de la radioprotection résulte d'un ensemble original de propriétés, que ne présente aucun autre matériau. Son caractère composite autorise de très grandes variations de composition en fonction des performances exigées. Les constituants de base sont, sauf exception, sont

facilement disponibles et de coût modéré. Enfin, il existe généralement un bon compromis entre les propriétés mécaniques et les propriétés d'atténuation [3, 4].

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 radioprotection. 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 du squelette granulaire, et sur la technologie des adjuvants, permettant la mise en œuvre de bétons de plus en plus compacts et durables.

A.II.2. Les bitumes:

Les bitumes sont des matériaux visqueux, composés d'une large gamme d'hydrocarbures de poids moléculaire élevé, représentés par des asphaltènes, résines et huiles (hydrocarbures aliphatiques).

Le bitume immobilise les DR principalement par encapsulation. Les avantages du bitume comme matrice de confinement est la simplicité de sa production, son faible coût d'exploitation, et ses bonnes caractéristiques de lixiviation. Toutefois, le bitume peut provoquer des risques d'incendie, surtout quand il contient des nitrates [5, 6].

A.II.3. Les métaux et alliages:

Les métaux et alliages sont utilisés pour immobiliser les déchets de combustible irradié et les sources scellées. Le conditionnement de ces deux types de déchets implique le montage en un système de barrières à multi-composantes, riches en métaux d'enrobage, tels que Cu et Pb. Les produits métalliques sont fabriqués en utilisant le frittage ou le coulage [7].

A.II.4. Les verres nucléaires:

Parmi les différents matériaux de conditionnement de DR, les matrices vitreuses présentent un certain nombre d'avantages pour le confinement des DR non séparés de haute activité. Les matrices vitreuses, par leur caractère amorphe, présentent une structure très tolérante et peuvent confiner des radionucléides de natures chimiques très diverses.

Dans les solutions des PF, de nombreux oxydes entrent dans la composition des déchets à confiner (plus de trente oxydes). Seuls les platinoïdes (Pd, Ru, Rh) et les chalcogénures Se et Te ne sont pas solubles dans la matrice vitreuse mais se présentent sous forme de petites particules métalliques ou d'oxydes de tailles micrométriques finement dispersées.

Par sa souplesse structurale, le verre autorise également des fluctuations relativement importantes des compositions des solutions de déchets.

Les verres retenus pour le confinement des DR présentent une très bonne durabilité chimique. Ce point est particulièrement important en condition de stockage géologique profond car le verre constitue la première barrière au relâchement des radionucléides dans la biosphère.

De nombreuses études s'appuyant sur des recherches expérimentales et théoriques ont donc été menées sur le comportement à long terme de matrices vitreuses soumises à la lixiviation, en particulier dans les laboratoires du CEA de Marcoule.

L'étude de verres naturels très anciens (obsidiennes ou verres basaltiques) [8] a permis de valider les modèles établis de comportement à long terme. De même, l'altération du verre en milieu aqueux en présence de produits de corrosion des parois métalliques du conteneur et de

matériaux argileux issus de la formation géologique environnante a fait l'objet d'études spécifiques [9]. Les verres bénéficient aujourd'hui de près de quarante années d'expérimentation en laboratoire et à l'échelle industrielle. Les verres présentent une bonne tenue à l'auto-irradiation [10]. Un dernier avantage est la relative facilité de mise en œuvre de la fabrication des verres nucléaires (fusion et coulée) à l'échelle industrielle.

Le choix d'une matrice vitreuse adaptée au confinement d'un type de déchet particulier résulte par conséquent d'un compromis entre toutes ces propriétés. Actuellement, les verres borosilicatés sont utilisés à l'échelle industrielle pour confiner les déchets de haute activité en France (verre R7T7), aux USA, au Royaume-Uni, en Russie, en Belgique, en Allemagne et au Japon. Les verres phosphates ne sont employés qu'en Russie [11].

Dès la fin des années cinquante, le développement des programmes de traitement des combustibles nucléaires utilisés dans les réacteurs de production d'électricité a conduit à trouver une solution scientifique, et industrielle, pour confiner les déchets ultimes liquides de haute activité et à vie longue, qui étaient sous forme de solutions nitriques de produits de fission (notés: PF).

Les programmes de recherche engagés dans le monde à cette époque, d'abord au Canada et en France, ont débouché, après un examen de divers composés solides cristallins tels que des micas phlogopite $K(Si_3Al)(Mg_3)O_{10}(OH)_2$ et les feldspaths $(Na,K)AlSi_3O_8$, sur le choix du verre pour solidifier et confiner le déchet liquide [12].

Le verre est capable de confiner une trentaine de radionucléides, présents dans les solutions de PF, non pas par enrobage, mais grâce à l'existence de liaisons chimiques avec des constituants oxydes formateurs de réseau vitreux (figure A.II.1). En effet, l'ordre local à courte distance lui permet de se réarranger pour accueillir des atomes de tailles ou de caractéristiques chimiques différentes [13].

Le matériau verre permet une grande flexibilité chimique, comparativement à des structures cristallines, qui sont beaucoup plus spécifiques à l'insertion de certains éléments chimiques par substitution à des atomes de leur structure [14]. On dit que le verre est une matrice de stockage non spécifique des DR.

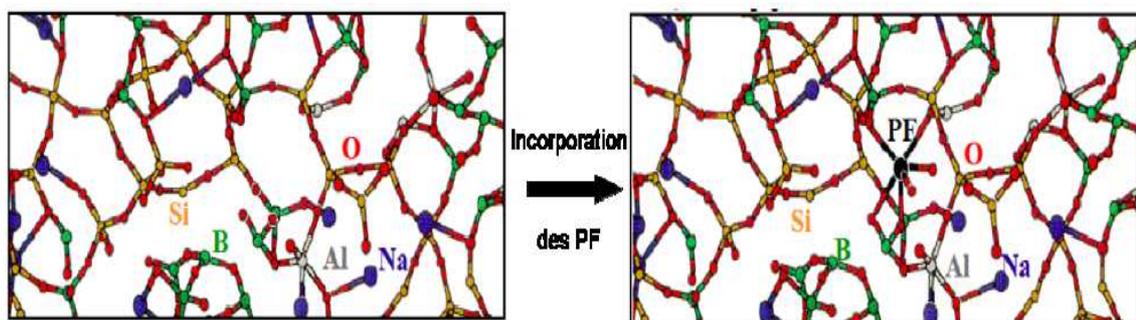


Figure A.II.1: Incorporation des produits de fission dans un réseau vitreux [15]

Les verres destinés au stockage des DR doivent répondre à de nombreuses caractéristiques physico-chimiques et nucléaires, qui permettent d'assurer la sûreté et la sécurité du colis de DR qui les contient [16]. Parmi ces caractéristiques, on peut citer:

- Il doit être capable d'incorporer l'ensemble des constituants de la solution de déchets et garder une bonne homogénéité de composition,

- Le verre doit avoir une bonne stabilité thermique. En effet, le matériau est susceptible de cristalliser localement lors de l'échauffement créé par la décroissance radioactive de certains éléments ou lors du refroidissement du colis de DR, si la température à l'intérieur du colis est supérieure à la température de transition vitreuse du verre. Dans le cas contraire, des cristaux se forment et peuvent provoquer des fissures. Ces fissures entraînent alors des gonflements dans le verre, qui conduisent à des modifications de compositions locales (diminution de la durabilité chimique). De plus, dans le cas d'un colis abîmé, il peut y avoir une plus grande surface de contact entre le verre et l'eau extérieure, induisant une lixiviation plus rapide des éléments qu'il contient.
- Le comportement du verre vis-à-vis de l'auto-irradiation à long terme (vieillesissement physique) et de la lixiviation (vieillesissement chimique) doit être optimal, afin d'éviter le relâchement des espèces radioactives pendant leur décroissance radioactive.
- Les autres contraintes sont essentiellement d'ordre technologique: la température d'élaboration des verres doit être la plus basse possible. Actuellement, la résolution des contraintes technologiques permet d'aller jusqu'à environ 1100 °C, afin d'assurer une durée de vie optimale des fours industriels de fusion, et de permettre des rejets inférieurs aux seuils légaux permis, et faciliter le traitement des gaz émis. La viscosité des verres ne doit pas dépasser 200 poises à 1100 °C.

Dans certains pays (France, Etats-Unis, Royaumes Unies, Allemagne, Belgique, Russie, Japon et la chine etc.), on utilise couramment les verres nucléaires comme matrices de confinement de déchets. Plusieurs types de verres nucléaires ont été élaborés, et d'autres sont à l'étude. Il existe plusieurs références de la littérature, qui détaillent les différents types de verres nucléaires, destinés à confiner les DR de haute et moyenne activité [17-19].

La composition des verres nucléaires de chaque pays est donnée au tableau A.II.1.

Tableau A.II.1 : Composition chimique des verres nucléaires industriels dans différents pays [20]

| Dénomination du verre | Pays | Oxydes (m.%) | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|--------|
| | | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | Autres |
| R7T7 | France | 47.2 | - | 14.9 | 4.4 | 4.1 | - | 10.6 | 18.8 |
| DWPF | USA | 49.8 | - | 8.0 | 4.0 | 1.0 | 1.4 | 8.7 | 27.1 |
| Magnox Waste | Royaume Uni | 47.2 | - | 16.9 | 4.8 | - | 5.3 | 8.4 | 17.4 |
| Pamela | Allemagne et Belgique | 52.7 | - | 13.2 | 2.7 | 4.6 | 2.2 | 5.9 | 18.7 |
| Défense HLW | Russie | - | 52.0 | - | 19.0 | - | - | 21.2 | 7.8 |
| K-26 commercial LILW | Russie | 48.2 | - | 7.5 | 2.5 | 15.5 | - | 16.1 | 10.2 |
| P0798 | Japon | 46.6 | - | 14.2 | 5.0 | 3.0 | - | 10.0 | 20.2 |
| GC-12/9B | Chine | 46.2 | - | 13.4 | 4.2 | 2.5 | 1.5 | 9.1 | 23.1 |

Les verres nucléaires employés actuellement appartiennent aux familles chimiques suivantes : Les verres silicates, borosilicates, phosphates et aluminosilicates.

A.II.4.1. Les verres phosphates

Ce type de verre à été étudié en Russie. Dès le début des études, l'intérêt à été porté sur les verres phosphatés pour immobiliser les DR à vie longue, en partie à cause de leurs températures de fusion relativement basses, et de leur solubilité élevée pour les sulfates et les

oxydes métalliques ; les sulfates provoquant la séparation des phases des verres de silicate, et conduisent à une diminution de la durée de vie de ces verres, due à la formation d'une phase soluble.

Cependant, l'intérêt pour ces verres a baissé, et leur utilisation est devenue limitée, à cause de leur mauvaise durabilité chimique et leur faible stabilité thermique.

Toutefois, malgré ces inconvénients, les recherches continuent, principalement en Europe et en particulier dans l'ex-Union soviétique pour améliorer leurs caractérisations, surtout avec la découverte de nouvelle famille de verres de phosphates riche en fer et en plomb élaboré à des faibles températures de fusion 850 - 1050 °C. Ces verres ont révélés de bonnes propriétés de stabilité thermique et une excellente durabilité chimique [21, 22, 23, 24]. Et ceux riches en fer révèlent aussi de bonnes propriétés, thermiques et chimiques, même à des températures de fusion comprises entre 950 et 1100 °C [25, 26, 27].

A.II.4.2. Les verres silicates et borosilicates

Le verre de silice possède des propriétés particulièrement intéressantes d'inertie chimique, et réfractaire. Néanmoins, l'élaboration de ce verre n'est pas aisée car, d'une part, la température de fusion de la silice est particulièrement élevée (1726 °C), et d'autre part, à cette température, le liquide en fusion reste particulièrement visqueux.

Le choix d'une matrice borosilicatée pour le confinement des DR résulte donc d'un compromis entre la volonté de procurer à ce verre de bonnes propriétés chimiques, et de parvenir à une mise en œuvre viable, économiquement et techniquement, à grande échelle.

Les oxydes de silicium, très résistants, apportent une bonne durabilité chimique à ce verre, tandis que les oxydes de bore permettent d'abaisser la température de fusion, et facilitent ainsi l'élaboration. En outre, une fois en solution, le bore joue le rôle de tampon vis-à-vis du pH.

Les compositions chimiques étudiées pour ce type de verre de confinement sont généralement centrées sur le système borosilicate de sodium avec des additifs modificateurs mineurs, y compris Al_2O_3 , Li_2O , CaO et ZnO .

Une très grande base de données a été établie pour les verres borosilicate pour l'immobilisation des DR à vie longue et les PF, avec des informations détaillées sur les caractéristiques de traitement thermique, de durabilité chimique, les performances mécaniques, la stabilité thermique et la stabilité à l'irradiation de ces verres [22, 28, 29].

Beaucoup d'études ont portés sur les verres borosilicates riches en éléments alcalins, pour leur traitement facile, et leurs faibles températures de fusion 1150 – 1200 °C [20, 22, 30]. On peut citer, les verres borosilicates riches en lanthanides (LaBS), qui peuvent incorporer plus d'actinides et de lanthanides que les verres borosilicates riches en alcalins mais leurs températures de fusion sont nettement supérieures à celles de ces derniers (1300 - 1500 °C) [18, 20, 24, 31, 32]. Ces verres, appartenant au système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MO} - \text{ZrO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ (avec M = alcalino-terreux (souvent Sr ou Ba) et TR = terre rare) ont comme principale caractéristique de renfermer une grande quantité d'éléments de terres rares (~ 30 m.%) (Tableau A.II.2.).

Dans le but d'utiliser ces compositions pour confiner l'ensemble des actinides [33-41], des modifications mineures de composition ont été réalisées par les Américains afin de diminuer la température du liquidus (et donc la T_f du mélange vitrifiable) et d'augmenter la viscosité de la fonte. C'est ainsi que la teneur initiale en oxydes d'éléments de terres rares a été réduite alors que les teneurs en SiO_2 et en Al_2O_3 ont été augmentées [34]. Dans ces compositions, le gadolinium peut être introduit comme poison neutronique.

Tableau A.II.2 : Composition chimique moyenne des verres LaBS avant incorporation de DR [33]

| Oxydes | % massique |
|--------------------------------|------------|
| SiO ₂ | ≈ 30 |
| B ₂ O ₃ | 10 – 15 |
| Al ₂ O ₃ | 20 – 25 |
| MO | 3 – 5 |
| ZrO ₂ | ≈ 2 |
| Ln ₂ O ₃ | 30 – 35 |

Les verres LaBS sont principalement constitués des trois oxydes formateurs SiO₂, Al₂O₃ et B₂O₃ et d'éléments de terres rares Ln₂O₃. De faibles quantités d'alcalino-terreux (Sr ou Ba) et de zirconium sont également introduits, 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.

Dans le but de diminuer encore cette température, des ajouts d'autres agents fondants et fluidifiants (comme Na₂O par exemple) ont été effectués au sein de la composition chimique de ces verres [41].

De plus, il apparaît très vite, au-delà d'une quantité d'environ 3 à 4 % massiques de Na₂O, des phénomènes de séparation de phases ou de cristallisation d'une phase riche en éléments de terre rare à la coulée [41].

Il s'avère que des systèmes vitreux contenant d'importantes quantités de terres rares permettent d'augmenter la solubilité des actinides dans le verre [33, 34], ce qui se comprend puisque les éléments de terres rares servent usuellement de simulateurs inactifs des actinides lors des études expérimentales de validation des matériaux.

La Figure A.II.2 présente les zones de formation d'un verre LaBS homogène dans le cadre de l'étude de l'incorporation de ThO₂, simulateur tétravalent d'actinide mineur. La solubilité de UO₂ dans ces verres est proche de 9 % molaires (20 m.% [35]). Un verre contenant moins de 1 m.% massique d'actinides mineurs est homogène, ce qui limite les combinaisons de compositions chimiques possibles [33].

L'énorme avantage de ces verres en termes de matrice de confinement est leur excellente durabilité chimique. En effet, des études ont montré qu'en raison de la présence en grande quantité d'éléments de terres rares et à l'absence d'alcalins au sein de ces verres, ces derniers sont environ 25 à 1000 fois plus durables que les verres borosilicates standards [30, 32, 34, 35, 40].

Cependant, il a été montré que le taux d'incorporation de certains éléments comme le sodium n'était pas très élevé. Il n'est donc pas évident que ces matrices puissent confiner l'ensemble des DR issus du retraitement du combustible 60 GWj/t [42].

En outre, il n'existe pas d'informations dans la littérature concernant la tenue des verres LaBS à l'auto-irradiation. De plus, malgré les essais de modifications de compositions chimiques pour abaisser la température d'élaboration, qui se sont révélés non satisfaisants, celle-ci reste encore trop élevée (≥ 1450 °C) [35].

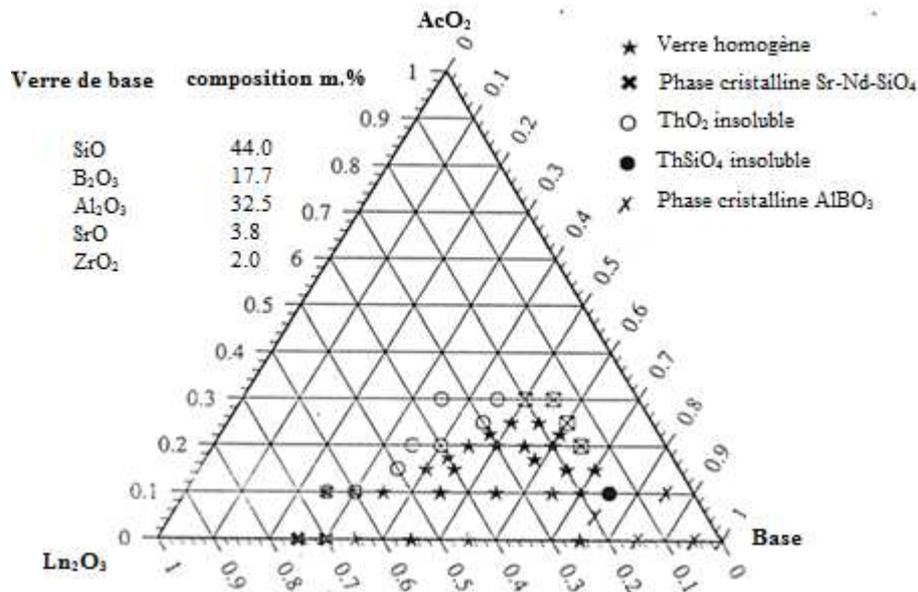


Figure A.II.2: Diagramme ternaire d'un verre de base LaBS: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ Avec éléments de terres rares Ln_2O_3 et oxyde ThO_2 [35].

A.II.4.3. Les verres aluminosilicates

Les verres aluminosilicates ont été étudiés depuis plusieurs années comme matrices potentielles pour le confinement des DR. Cependant, ces verres présentent la caractéristique d'avoir des températures de fusion très élevées par rapport à ceux des verres borosilicates.

Les verres aluminosilicates de calcium et de sodium ont été développés la première fois dans les années cinquante dans le laboratoire nucléaire de Chalk River (CRNL) au Canada. En 1986, Vance et al. [43] ont développé un verre aluminosilicate riche en Uranium (≈ 20 m.%), mais ce verre avait une température de fusion de 1600°C . Cette température, trop élevée, est due à la forte teneur en SiO_2 de ce verre. Cependant, ce verre montre une bonne durabilité chimique comparé aux verres borosilicatés.

De nombreuses études se sont intéressées aux verres aluminosilicates, et aux verres aluminosilicates riches en alcalins [17, 22, 23,], qui ont une structure majoritaire de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ et $(\text{AlO}_4)^{5-}$. Cependant, leur température de fusion de 1600°C , trop élevée, provoque la volatilisation des radionucléides, et a donc imposé la contrainte d'une coulée, qui devait être très rapide pour éviter ce phénomène.

Parmi les différents systèmes de verres aluminosilicates, les aluminosilicates riches en lanthanides (LnSiAlO) sont très étudiés pour le confinement des DR. Ils ont été proposés pour le confinement spécifique des actinides et actinides mineurs (U, Np, Am et Cm), car ils possèdent de bonnes capacités de séquestration des lanthanides et actinides, ainsi que d'excellentes propriétés de comportement à long terme [44].

Les verres aluminosilicates d'éléments de lanthanide (LnSiAlO), appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ne sont homogènes que pour des compositions proches de $60 \text{ SiO}_2\text{-}20 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}20 \text{ Ln}_2\text{O}_3$ (mol.%) soit $29 \text{ SiO}_2\text{-}16,5 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}54,5 \text{ Ln}_2\text{O}_3$ (m.%), comme l'indique le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (Figure A.II.3.)[44-47]. A cet effet, il est intéressant de noter que l'étendue du domaine vitrifiable dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ dépend fortement de la nature de l'élément de terre rare. Cela est dû au fait que les systèmes binaires $\text{SiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent une tendance marquée à la séparation de phase.

En dehors du domaine homogène, une séparation verre – verre ou une cristallisation partielle peut être observée. Toutefois, l'addition de B_2O_3 diminue la formation de ces phases

cristallines [48].

Ces verres aluminosilicates d'éléments de lanthanides (LnSiAlO) sont connus pour leurs très bonnes propriétés mécaniques. Ce sont des matériaux très durs (dureté Vickers VHN ~ 7 GPa), avec un module élastique élevé [45] et une température de transition vitreuse assez élevée (environ $860\text{ }^{\circ}\text{C} - 910\text{ }^{\circ}\text{C}$) [49], qui s'avère être d'autant plus élevée que le rayon de l'élément de terre rare est petit [44-46, 50].

Par ailleurs, ce sont des verres fortement réfractaires, que l'on élabore à de très hautes températures ($\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) en raison de l'absence de fondants traditionnels (Na_2O , B_2O_3). De plus, il est intéressant de noter que les verres homogènes formés sont relativement stables thermiquement.

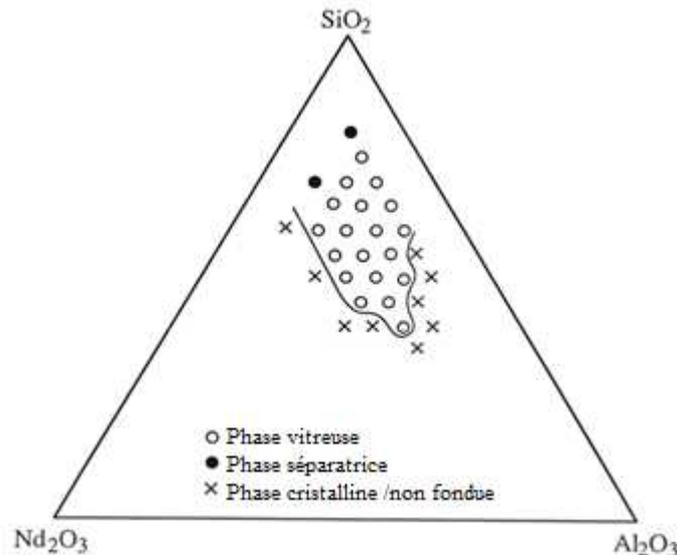


Figure A.II.3. Diagramme ternaire du système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ [44]

D'autres verres aluminosilicates ont été décrits dans la littérature [51-53]. Ce sont les verres aluminosilicates oxy-nitrés, appelés verres "SiAlON". Dans ces verres, une partie des atomes d'oxygène sont substitués par des atomes d'azote (≈ 2 m.%); l'ajout d'azote étant reconnu pour augmenter significativement les propriétés mécaniques de ces verres et leur température de transition vitreuse ($\approx 900\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ces verres ont fait l'objet de plusieurs études dans le cadre du confinement spécifique des radionucléides à vie longue (Np, Am et Cm) [51-53]. En effet, à leurs très bonnes propriétés mécaniques s'ajoutent d'excellentes propriétés de durabilité chimique. L'étude de l'influence de la teneur en azote de ces verres sur leur durabilité chimique n'a pas mis en évidence la modification des vitesses de relargage des éléments du verre en solution, due à la présence d'azote, mais seulement une allure plus homogène de l'état de surface du verre altéré [51]. Ils en ont conclu que l'ajout d'azote n'était pas particulièrement intéressant dans les verres aluminosilicates, riches en éléments de terres rares.

De nombreuses formulations de ces verres ont été établies à travers le monde pour améliorer leurs propriétés.

En France des travaux récents se sont intéressés à améliorer les propriétés de ce type de verres de confinement. Les plus importants sont ceux d'Isabelle Bardez [54], qui arrive à une composition chimique du verre répondant à toutes les caractéristiques précédemment citées (température d'élaboration, taux d'incorporation des actinides, etc.). Les travaux engagés ont

porté sur deux matrices : une complète contenant 22 oxydes, et une simplifiée contenant 10 oxydes, et riche en éléments de terres rares (TR=La, Ce, Pr ou Nd). La composition chimique a été optimisée pour avoir une très faible tendance à la cristallisation lors du refroidissement très lent de ce verre (1°C/mn).

A.II.5. Les céramiques

Le choix de ce type de matériau est basé sur des critères dits "d'analogues naturels". C'est-à-dire que l'on a cherché à copier, parmi les roches les plus vieilles, celles qui, depuis leur formation, ont toujours contenu des radioéléments. Les seuls radioéléments qui subsistent sont ceux dont certains isotopes ont des périodes radioactives suffisamment longues.

Des matrices céramiques silicates, aluminates ou titanates polyphasées ont déjà été étudiées. C'est le cas des matrices titanates Synroc (acronyme de Synthetic Rock) [17], qui sont capables d'incorporer quasiment tous les éléments présents dans les déchets de haute activité. Ces matériaux céramiques sont constitués de phases existant dans la nature, géochimiquement stables et qui sont connues pour leur capacité de confinement des actinides naturels (U, Th) [55].

Les matrices Synroc, sont généralement composées de quatre phases titanates: la hollandite ($BaAl_2Ti_6O_{16}$), la zirconolite ($CaZrTi_2O_7$), la pérovskite ($CaTiO_3$) ainsi que le rutil (TiO_2). Chacune de ces phases permettant d'immobiliser une partie des éléments (radioactifs ou non) présents dans les solutions de PF. Il a été montré que ce type de matrice peut incorporer jusqu'à 30 m.% de DR.

Le concept de l'utilisation d'une céramique pour immobiliser les DR a été mis en avant par L. P. Hatch dès 1953 [56] avec l'une des premières matrices à base d'argile.

Un peu plus tard dans les années soixante-dix, de nouvelles matrices poly-phasiques ont été élaborés, qui comprennent les «super-calcines» frittés à base de phases minérales naturelles comme les apatites de terres rares et les phosphates [57].

Cependant, depuis la fin des années quatre-vingt, l'incorporation directe des DR à vie longue à l'intérieur des céramiques a été l'objet d'études approfondies. De nombreuses études minéralogiques et géologiques ont permis de mettre en évidence des candidats pour l'immobilisation des radionucléides, sur la base d'observations naturelles [58-60].

Les principaux critères de sélection d'une matrice céramique pour le confinement des DR sont une bonne capacité d'accueil des éléments qu'elle doit bien confiner, une excellente durabilité chimique, et une bonne tenue à l'auto-irradiation.

Les céramiques de confinement des DR peuvent être classées en quatre groupes basés sur le cation principal qu'elles contiennent et le type de leur cristal. On distingue : les oxydes simples, les silicates, les phosphates et les oxydes complexes [61].

A.II.5.1. Les phases homogènes

A.II.5.1.1. L'oxyde de zirconium

La formule générale de l'oxyde de zirconium est ZrO_2 , dans laquelle le site de Zr peut accepter des substitutions de cations di-, tri- et tétravalents tels que les actinides et les lanthanides ; le calcium servant de compensateur de charge.

L'oxyde de zirconium peut se former en structure monoclinique, tétragonale et cubique en fonction de la température, mais la phase cubique est la plus stable à haute température et celle qui a la plus grande énergie de cohésion. Elle est dite: fluorine. Elle est la plus adaptée

pour confiner les DR. N. Kamel et al. [62] ont démontrés que la densification de ZrO_2 cubique est meilleure si la température de frittage est entre 1127 et 1427 °C.

Dans la nature, l'oxyde ZrO_2 a une structure monoclinique, c'est le minéral de baddeleyite. Différentes formes de baddeleyites naturelles ont été étudiées par G.R. Lumpkin [63].

A.II.5.1.2. Le pyrochlore

Le pyrochlore est la structure lacunaire de la fluorine ZrO_2 . Il a formule générale $A_2B_2O_7$ dans lesquelles A et B correspondent à des sites trivalent et tétravalent ($A = An, Ln, Zr, Ti, Na, Ca, B = Ti, Al, Zr, An$). Comme pour ZrO_2 cubique, le pyrochlore peut incorporer les lanthanides et les actinides avec des concentrations plus grandes que celles de la zirconolite (ABC_2O_7), dans son cristal, aux emplacements des atomes A et B.

Les pyrochlores peuvent être utilisés purs ou en matériaux composites. Le cas le plus connu est celui de la céramique composite pyrochlore/zirconolite/brannerite, qui a fait l'objet de recherches approfondies afin de confiner un mélange de combustibles oxydes usés, associés à des poisons neutroniques, tels que le hafnium et le gadolinium [64].

La stabilité de la phase pyrochlore est souvent déterminé en fonction du rapport des rayons ioniques de A et B (R_A / R_B). La structure du pyrochlore devient moins stable lorsque le rapport R_A / R_B est supérieure à 1.78. B.P. Mandal et al. [65] rapportent qu'un désordre dans la structure est possible si $R_A/R_B \leq 1.47$ dans le système $(Gd_{1-x}Nd_x)_2Zr_2O_7$.

A.II.5.1.3. Les silicates

➤ **La zircon**

La formule générale de la zircon est ABO_4 . Sa structure est tétragonale de groupe d'espace $I4$. Le site A est occupé par des cations tri et/ou tétravalents (Zr, Ln, An, Hf), et le site B peut être occupé par Si.

R.C. Ewing [66] a mis en évidence la capacité de la zircon naturelle à confiner les éléments actinides jusqu'à 10 m.%. Il a également synthétisé les silicates $ASiO_4$, avec $A = Zr, Hf, Th, Pa, U, Np$ ou Am.

➤ **Le grenat**

Communément appelé en anglais 'Garnet', sa formule générale est $A_3B_2(CO_4)_3$. Le grenat a une structure cubique dans laquelle le site A est occupé par de larges cations divalents (Ca, U, Gd, Y, Mg, Fe, Mn), le site B est occupé par des petits cations trivalents (Al, U, Zr, Hf, Ti, Cr, Ca), et le site C est occupé par Si, Fe ou Al.

S. V. Yudintsev et al. [67] ont étudié l'effet de la taille des cations dans un système de grenat: $CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-Gd_2O_3-UO_2$ synthétisé par la méthode sèche entre 1400 et 1500 °C.

Ils ont rapportés que l'introduction de Si dans un grenat Ca-Zr-Fe diminue la solubilité de l'uranium dans celui-ci de 16-18 m.% à 0.6-0.8 m.%. La taille de l'ion Si est beaucoup plus petite que celle d'autres cations qui peuvent généralement occuper le site C, et l'introduction de Si dans le système tend à limiter la solubilité des cations, en particulier ceux qui occupent le site B. Ces auteurs rapportent également que l'uranium occupe à la fois le site A et le site B en même temps, alors que le Gd et le Zr occupent le site A et le site B, respectivement.

A.II.5.1.4. Les phosphates

Par analogie avec les silicates, dans le minéral de formule générale ABO_4 , le site A est occupé par des cations tri et/ou tétravalents (Zr, Ln, An, Hf). Lorsque le site B est occupé par P, l'ion $(SiO_4)^{4-}$ est remplacé par $(PO_4)^{3-}$, indépendamment de la taille et de la valence du

cation A. Dans ce cas, la phase formée est un phosphate de structure monoclinique. On passe alors de la famille des silicates à celle des phosphates.

Le phosphate le plus connu comme minéral de confinement des DR est la monazite.

➤ **La monazite**

La monazite a pour formule générale AP_2O_7 . Sa structure est monoclinique. Le site A peut être occupé par des cations tri- et/ou tétravalent (Ln, An, Ca), et le site B est souvent occupé par le cation P.

La structure cristalline de ce minéral est analogue à celle de zircon, et est décrite comme une distorsion de la structure de ce dernier. La monazite fait partie des orthophosphates de terres cériques. C'est également le minerai naturel principal source de thorium.

La forme hydratée de la monazite est le rhabdophane de formule $TRPO_4 \cdot nH_2O$ ($0,5 \leq n \leq 1$). La monazite incorpore au sein de sa structure les terres rares légères et de diamètre élevé. La monazite incorpore plus facilement le thorium comparativement à l'uranium [68].

D'après les observations géologiques, elle peut contenir jusqu'à 31.5 m.% de ThO_2 et jusqu'à 16 m.% en masse d' UO_2 [69]. La présence de cations tétravalents sur des sites trivalents n'est permise que s'il existe un mécanisme de compensation de charge.

➤ **Les apatites**

La formule générale des apatites est $A_{10}(BO_4)_6X_2$. Elles peuvent incorporer dans leur structure hexagonale une multitude d'éléments chimiques. Le site A est occupé par les éléments suivants : Ca, Ln, An, Pb, Na, ou Sr, et le site B est occupé par : P, Si ou V. Par contre, le site X peut contenir: O, OH, I, ou F.

Les apatites les plus répandues dans le milieu naturel sont les apatites phosphocalciques fluorées, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Plusieurs études se portent sur les apatites comme matrice du confinement de ^{129}I dont le minéral $Pb_{10}(VO_4)_{4.8}(PO_4)_{1.2}I_2$, obtenu par frittage réalisé à 700 °C sous une pression de 25 MPa, de PbI_2 et de l'orthophosphovanadate de plomb. Ceci est dû au fait que leur structure peut incorporer des anions monovalents [70-72]. Les apatites, et en particulier la fluorapatite, sont unanimement réputées pour leur faible solubilité dans l'eau.

➤ **Les phosphates mixtes de sodium-zirconium : NZP**

Les phosphates mixtes de sodium-zirconium sont appelés communément : « NZP », à cause de $NaZr_2(PO_4)_3$, sodium zirconium phosphate, phase qui n'existe pas dans la nature [73].

La formule générale des phosphates mixtes de sodium-zirconium NZP est $AB_2(CO_4)_3$, où le site du cation A, peut être occupé par : Na, Sr, Cs, K ou Ca, celui du cation B par : Zr, Hf ou Th, et celui du cation C par P, Si ou Al. Ces composés cristallisent dans une maille simple du système rhomboédrique (R3c).

Cependant, leur structure est presque toujours décrite dans le système hexagonal de maille triple. C'est un réseau tridimensionnel constitué de tétraèdres PO_4^{-3} liés par leurs sommets à des octaèdres ZrO_6^{-8} . Chaque octaèdre est ainsi connecté à six tétraèdres.

En raison de sa capacité d'incorporer de grands cations, les NZP sont étudiés en tant que matériaux pour l'immobilisation des métaux alcalins et alcalino-terreux, par exemple Na, Cs et Sr [74].

A.II.5.2. Les phases hétérogènes ou matériaux composites

L'exemple le plus connu de ce type de matériaux de confinement est le Synroc (SYNthetic ROCK). Il comporte trois phases minérales principales, qui sont: la perovskite, la hollandite et la zirconilite.

Ce minéral synthétique polyphasé a été développé par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization) à la fin des années soixante dix [75, 76]. Il montre une aptitude à confiner des éléments radioactifs, les actinides tétravalents se concentrant préférentiellement dans la phase zirconolite, alors que les actinides trivalents ainsi que les éléments de terres rares et le strontium se retrouvent dans la phase perovskite.

Les premiers résultats de dissolution aqueuse du Synroc ont montré un bon comportement de ce matériau [77]. Au cours des travaux de développement du Synroc, la composition de celui-ci a évolué, dans le souci de réduire sa vitesse de dissolution. Plus récemment, pour encore améliorer les performances du Synroc, les efforts ont porté sur la production d'un matériau complètement cristallin [78].

La plupart des phases minérales du Synroc ont été étudiés séparément. Ce sont :

➤ La pérovskite

Elle constitue entre 20 à 25 % en poids de la matrice hôte du Synroc, principalement pour séquestrer le Sr et Ba.

Le nom perovskite regroupe les composés chimiques de formule ABO_3 , où le cation A peut être: Ca, An, Ln, Na ou Sr et le cation B: Ti ou Al. La structure idéale de la pérovskite est cubique.

En géologie ce nom est réservé au titanate de calcium naturel, le titanate de strontium à l'état naturel étant quant à lui dénommé tausonite.

Les matrices pérovskites peuvent incorporer des actinides tétravalents uniquement dans le site du Sr, dont la formule chimique est de la forme $Sr_{(1-2x)}An_xTiO_3$ en tenant compte de la compensation de charges.

Dans la structure pérovskite, un actinide trivalent va pouvoir se substituer à un atome de strontium à condition que la variation de charge soit compensée en remplaçant un atome de titane par un atome trivalent tel que l'aluminium, soit $Sr_{(1-x)}An_xTi_{(1-x)}Al_xO_3$ [79, 80].

La pérovskite a été également proposé pour confiner les DR contenant le sodium et les éléments de terres rares. Par exemple, avec Nd, on obtient de nouvelles phases dont: $Na_{0,5}Nd_{0,5}ZrO_3$, $Ca_{0,44}Na_{0,28}Nd_{0,28}ZrO_3$ et $Sr_{0,6}Na_{0,2}Nd_{0,2}ZrO_3$. Ces phases ont été synthétisé avec succès en employant le procédé sol-gel [81].

➤ La hollandite:

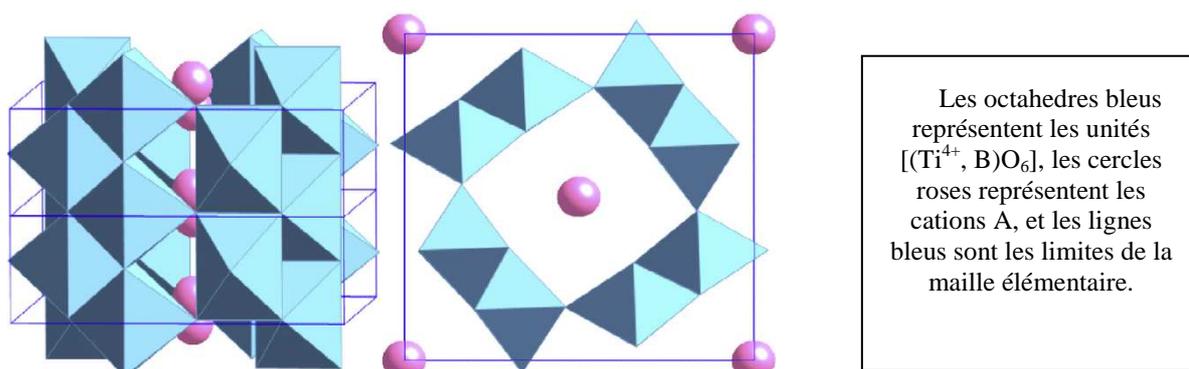
La formule générale de la hollandite est $A_2B_8O_{16}$ dans laquelle les cations A peuvent être: Ba, Sr, Na, K, Rb, Cs ou Pb, et les cations B regroupent: Ti, Al, Fe, Cr ou Sc.

La hollandite est la phase d'accueil du césium et du rubidium. En effet, elle peut incorporer plus de 5 m.% d'oxyde de césium, et possède une durabilité chimique supérieure de deux ordres de grandeur par rapport à celle des verres borosilicatés [82]. Par ses propriétés, cette matrice semble être prometteuse pour le confinement spécifique du césium.

La structure de la hollandite est quadratique (groupe de symétrie $I4/m$) ou monoclinique (groupe de symétrie $C2/m$). Cette déformation monoclinique revient à transformer l'axe quaternaire en axe binaire. La structure monoclinique est le plus souvent décrite dans le groupe $I2/m$ pour faciliter la comparaison avec la structure quadratique. Ainsi, les cations A

peuvent occuper un seul site cristallographique, avec un taux d'occupation souvent inférieur à 2, quelle que soit la structure adoptée.

Par contre, les cations B/C possèdent un ou deux sites cristallographiques selon que la structure est quadratique ou monoclinique, respectivement, et les ions oxygène occupent deux ou quatre sites. Les sites des ions B/C ou oxygène sont totalement occupés. La structure adoptée par la hollandite dépend des rayons ioniques des cations A et (B, C). A l'aide du logiciel CrystalMaker, H. Xu et al. [83] ont établi une structure type de la maille hollandite, en se basant sur les paramètres structuraux de $\text{Ba}_{1.24}\text{Al}_{2.48}\text{Ti}_{5.52}\text{O}_{16}$ (Figure A.II.4.).



(a) Structure avec l'axe c vertical (b) Projection de la structure le long de la direction c, montrant la section transversal du tunnels.

Figure A.II.4: Schéma de la maille élémentaire type d'une hollandite $\text{A}_x(\text{Ti}^{4+}, \text{B})_8\text{O}_{16}$ ($\text{A} = \text{Ba}^{2+}, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{etc.}; \text{B} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{etc.}$) [83].

La structure de la hollandite permet d'incorporer une grande variété d'éléments chimiques, qu'il s'agisse des cations A ($\text{Ag}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Ra}^{2+}, \text{Rb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Tl}^+$), des cations B ($\text{Cr}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ru}^{4+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$), ou des cations C ($\text{Al}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mo}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Ru}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$) [84, 85].

Pour que la structure de la hollandite soit stable, les cations B et C doivent posséder des rayons ioniques relativement voisins et la taille des cations A doit correspondre à la taille de la cavité, contrôlée essentiellement par les cations (B, C).

Un nombre limité de compositions chimiques de Cs-hollandites a été reporté dans la littérature, le plus souvent avec les ions C= $(\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+})$ [86], Ti^{3+} mais aussi Mg^{2+} [86,87], Fe^{3+} et Sc^{3+} [88], $\text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ et Ni^{2+} [89].

Ces dernières années les études des principales formules de hollandite rapportées dans la littérature, et incorporant du césium (qui possède un important rayon ionique) sont reportées au Tableau A.II.3 [82]. Dans ces structures le cation C doit être de grande taille, afin d'accroître la taille des canaux de la structure, et la présence de lacunes dans les tunnels à leur voisinage est requise, pour compenser les contraintes stériques engendrées par leur introduction [90, 91].

Lorsque ces deux conditions sont satisfaites, le taux d'occupation en césium peut atteindre 1.5 par unité cellulaire dans le cas de hollandites contenant à la fois des ions Al^{3+} et Ti^{3+} , ce qui correspond à un taux d'insertion de Cs de 26 m.% en Cs_2O , c'est-à-dire à une quantité bien supérieure au taux d'incorporation prévu dans ces travaux, qui est de 5 m.%, en raison du fort pouvoir thermique du césium radioactif [91].

La hollandite présente une importante capacité d'accueil du césium et du baryum et une excellente durabilité chimique. Elle devrait aussi séquestrer le rubidium et le strontium, et posséder de bonnes propriétés physiques et thermiques. Ces caractéristiques en font un des meilleurs candidats pour le confinement spécifique du césium radioactif.

Des études récentes traitent des méthodes de synthèse de la hollandite. B. Shabalin et al. [92] ont synthétisés à partir des systèmes amorphes nano-dimensionnels et co-précipités d'hydroxycarbonates, une (Fe, Ti)-hollandite à une température entre 1000 et 1100 °C.

D'autres travaux sont axés sur la stabilité sous irradiation et la stabilité thermique de ce minéral [93-96]. Ceci a également fait l'objet de nos travaux, dont l'objectif est de synthétiser et de caractériser une hollandite de formule chimique $K_{0.8}RbTi_{7.1}Cu_{0.9}O_{16}$, avec K simulateur du Cs et Cu compensateur de charge.

Tableau A.II.3: Nature et rayons ioniques des cations A et C des hollandites titanifères de formule chimique générale $A_x(Ti^{4+},C)_8O_{16}$ [82].

| | | | | | | | |
|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Cations A | K⁺ | Rb⁺ | Cs⁺ | Sr²⁺ | Ba²⁺ | Ra²⁺ | Tl⁺ |
| R _A (Å) | 1.51 | 1.61 | 1.74 | 1.26 | 1.42 | 1.48 | 1.59 |
| Cations C | Mg²⁺ | Al³⁺ | Sc³⁺ | Ti³⁺ | V³⁺ | Cr³⁺ | Mn³⁺ |
| R _C (Å) | 0.72 | 0.53 | 0.74 | 0.67 | 0.64 | 0.61 | 0.58 |
| Cations C | Fe³⁺ | Co²⁺ | Ni²⁺ | Cu²⁺ | Zn²⁺ | Ca³⁺ | |
| R _C (Å) | 0.64 | 0.74 | 0.69 | 0.73 | 0.74 | 0.62 | |

➤ La zirconolite:

La zirconolite a pour formule générale $CaZr_xTi_{(3-x)}O_7$ ($0,8 < x < 1,37$). Les sites du calcium et du zirconium peuvent accueillir des lanthanides et des actinides tri ou tétravalents. L'électroneutralité est assurée par la substitution du titane tétravalent par des ions Al trivalents.

A l'état naturel, la zirconolite a la capacité d'emprisonner dans les sites du calcium et du zirconium des éléments de terres rares (Nd, Ce, La, Hf ou Gd), et des actinides (U et Th, jusqu'à 20 m.% en oxyde), ainsi que divers autres éléments chimiques tels que Fe, Nb ou Si dans le site du titane [97].

Le minéral "zirconolite" existe sous cinq formes allotropiques qui lui confèrent la propriété d'incorporer de nombreux éléments [98-100]. De ce fait, la zirconolite peut s'ordonner suivant trois superstructures, dont les caractéristiques sont données au tableau A.II.4. Les deux autres structures sont: la zirconolite-4M, qui est monoclinique. Elle présente une structure intermédiaire entre celle de la zirconolite-2M et le pyrochlore, c'est-à-dire d'une structure cubique déformée, avec distorsions [101]. La zirconolite-6T, est mentionnée dans la littérature, mais sa structure cristalline exacte n'a pas été déterminée avec exactitude, jusqu'à présent.

Tableau A.II.4: Les superstructures des zirconolites naturelles [102, 103]

| Structure | Symétrie | Densité (g/cm ³) | Dureté | Couleurs/Aspect |
|----------------|---------------|------------------------------|-----------|----------------------------------|
| Zirconolite-3O | Orthorombique | 4.8 | 6.5 | Noire avec éclats métallique |
| Zirconolite-3T | Polymorphe | 4.8 | 5.5 - 6.0 | Brun noir avec reflets résineux |
| Zirconolite-2M | monoclinique | 4.2 | 5.5 - 6.0 | Brun noir avec des traces grises |

La zirconolite-2M est la seule structure obtenue par synthèse. Sa structure est constituée d'un empilement de deux couches d'atomes. La première contient les atomes de titane entourés de six atomes d'oxygène, tandis que la seconde est formée par l'alternance d'atomes de calcium et d'un alignement d'atomes de zirconium. Sa structure est représentée sur la figure II.5.

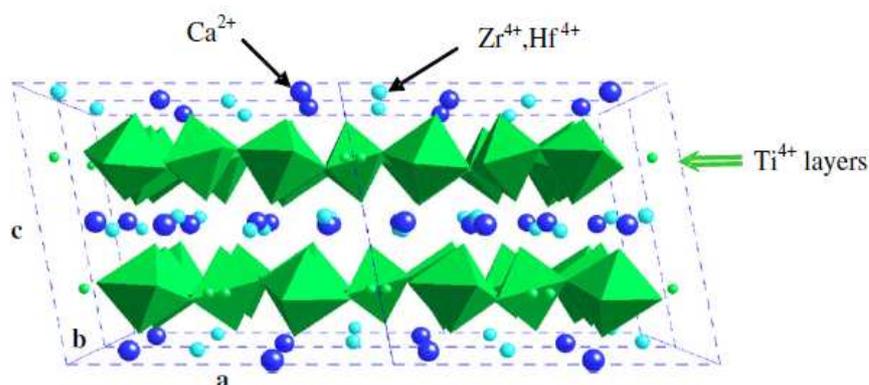


Figure A.II.5 : Structure cristalline de la zirconolite-2M [101]

Dans la zirconolite, les actinides et les lanthanides sont incorporés soit dans les sites du Ca ou ceux du Zr [104]. Le Nd³⁺ est généralement considéré comme un bon simulateur des cations AM³⁺ et Cm³⁺, en raison de leurs charges similaires et leurs rayons ioniques qui sont proches. Il est utilisé dans les laboratoires et donne d'importants résultats exploitables en milieu réel (milieu radioactif). Il a été montré que plus de 60 % des cations Ca²⁺ de la zirconolite pourrait être remplacé par des cations Nd³⁺ ou Gd³⁺ sans changement de structure, suivant un schéma de compensation de charge avec les cations Al³⁺ dans les sites du titane selon la formule: Ca_{1-x}Nd_xZrTi_{2-x}Al_xO₇ [105, 106].

En outre, D. Courant et al. [107] ont montré, en procédant à l'affinement de la structure par la méthode Rietveld que pour la composition de Ca_{0.7}Nd_{0.3}ZrTi_{1.7}Al_{0.3}O₇ (avec x = 0.3), les cations Nd³⁺ et Al³⁺ se placent principalement dans le site de Ca et de Ti, respectivement.

De même, en utilisant à la fois l'affinement des spectres par analyse par diffraction des rayons X sur poudre, et la spectroscopie Mössbauer de ⁵⁷Fe, G.R. Lumpkin et al. [108] ont

montré que le cation Fe^{3+} occupe préférentiellement les sites Ti^{5+} dans une zirconolite $\text{CaZrTi}_{2-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_7$.

Par ailleurs, les travaux abondent qui traitent de la synthèse d'une zirconolite monophasique dopé avec des lanthanides ou actinides [109-115].

D. Caurant et al. [114] ont synthétisés une Nd-zirconolite monophasique de types $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$, par remplacement des ions Al^{3+} dans les sites de Ti^{4+} . M. Jafaret al. [115] ont rapportés que les ions Nd^{3+} se substituent préférentiellement dans les sites Ca^{2+} au lieu des sites Zr^{4+} . Ces mêmes auteurs ont étudiés l'évolution de la phase la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) en pyrochlore, de type $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [116].

En outre, la possibilité de préparer (Zr, Hf)-zirconolite $\text{CaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 1$) a été rapporté dans la littérature, Hf-zirconolite $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ ayant une structure similaire à celle de Zr-zirconolite [117-120].

La zirconolite a fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières cinq années, y compris des études d'irradiation, des études hydrothermale de durabilité, et des investigations structurales [114- 116,121-124]

A.II.6. Les vitrocéramiques

A.II.6.1. Généralités

Une vitrocéramique (notée : VC) contient à la fois une phase vitreuse et une phase cristalline. Les vitrocéramiques sont des matériaux relativement nouveaux. Ils ont été découverts par Donald Stookey, et publiés sous un titre « Corning Glass Works » dans les années cinquante [125]. Par la suite, une céramique a été définie comme étant « un matériau polycristallin à base de céramiques, préparées par la cristallisation contrôlée des verres appropriés » [126-128].

Les verres présentent la méthode de préparation la plus simple (fusion et trempe). Cependant les matrices céramiques présentent généralement une plus grande capacité d'accueil et une meilleure tenue à la lixiviation. En revanche les méthodes de préparation envisagées sont généralement assez lourdes (broyage, pressage, frittage), et des phases parasites, cristallines ou vitreuses, de faible durabilité chimique, peuvent se former au niveau des joints de grains [129].

De telles matrices sont obtenues par traitement thermique contrôlé de verres conduisant à la cristallisation de phases d'accueil des actinides hautement durables (zirconolite, apatite, etc.) au sein du verre.

Les recherches actuelles menées dans le domaine du confinement des DR tendent au développement de nouvelles matrices, destinées au confinement spécifique de radionucléides particuliers. C'est ainsi que des matrices particulièrement adaptées au confinement de radionucléides à vie longue, tels que les actinides mineurs (neptunium, americium et curium) sont recherchées.

La recherche de VC permettant de bénéficier à la fois de la technologie verrière (élaboration du verre parent) et des propriétés supérieures des phases cristallines de confinement est donc particulièrement intéressante, dans le cas où ces deux phases présentent de très bonnes propriétés de comportement à long terme (tenue à la lixiviation et à l'auto-irradiation).

De plus, dans le cas idéal où après traitement de dévitrification partielle, les actinides mineurs seraient préférentiellement confinés dans la phase cristalline formée au sein du verre,

ces derniers bénéficieraient ainsi d'une double barrière de confinement, d'une part par la phase cristalline d'accueil et d'autre part par la phase vitreuse résiduelle servant de matrice d'encapsulation à l'ensemble des cristaux. Cette dernière pourrait éventuellement incorporer les radionucléides qui auraient échappé à la séparation poussée, et qui ne seraient pas intégrés dans les phases cristallisées [129].

En plus d'offrir une facilité de fabrication, par rapport à la plupart des céramiques classiques, couplée dans de nombreux cas avec une durabilité supérieure à celle des verres, un certain nombre d'avantages supplémentaires ont été associées à l'utilisation des VC comme matrice pour le confinement des DR. Il s'agit notamment de leurs stabilités thermiques supérieures à celles des verres borosilicate, leurs propriétés mécaniques supérieures, et une capacité à adapter plusieurs propriétés pour relever les défis d'applications spécifiques [130, 131].

Historiquement, les premières VC nucléaires ont été développées en Allemagne à partir de 1976, dans l'objectif d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des verres borosilicatés [107,132]. Ces matrices contenaient du celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), de la fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) et des phases secondaires. Ce type de matrice permet d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux de confinement, 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 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [132]. 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 (Ca^{2+} , Ln^{3+} , Na^+) TiSiO_5 ou (Ca^{2+} , Ln^{3+})(Ti^{4+} , 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 opté pour un stockage direct du combustible usé.

Dans les années quatrevingt-dix, quelques VC contenant des phases de structure apatite ont été étudiées aux États-Unis. W.J. Weber et al. [133] ont étudié des verres partiellement dévitrifiés, contenant les phases $\text{Ca}_3(\text{Gd,Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ (apatite) et $(\text{Cm,Gd})\text{Ti}_2\text{O}_7$ (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 aluminoborosilicaté, car celle-ci peut facilement accueillir des actinides sur le site du gadolinium, et que sa durabilité chimique est supérieure à celle du verre [134].

A.II.6.2. Les différents types de vitrocéramiques nucléaires

Les vitrocéramiques connues actuellement pour le confinement des DR sont les suivantes :

A.II.6.2.1. Les vitrocéramiques contenant des silicates

➤ Les vitrocéramiques boro-aluminosilicate

Les allemands ont été les pionniers à simuler et cristalliser de nombreuses compositions de verres borosilicates contenant des simulateurs d'actinides pour obtenir des phases spécifiques, comme le celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) comme phase majoritaire, la scheelite (BaMo_4), et la pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) pour accueillir le Cs et Rb, et le molybdène-noséane $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{MoO}_4(\text{SiO}_4)_6$. La T_f de ces verres est dans l'intervalle 1175 - 1250 °C, et la nucléation et croissance de grains autour de 620 et 800 °C, respectivement [135].

Les propriétés mécaniques et d'auto-irradiation de ces VC, dopées avec des actinides ont été étudiées par P. J. Hayward [136, 137]. Des études ont abordé le comportement à la

lixiviation de ces VC, et ont révélé qu'il était comparable à celui des verres borosilicate. Cependant, les taux de lixiviation sont plus élevés que pour beaucoup d'autres VC, en raison de leur teneur relativement élevée en bore.

➤ **Les vitrocéramiques silicates de Ca et Mg**

Les VC contenant le diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) comme phase cristalline majoritaire ont été produites au Hahn Meitner Institute (Allemagne) [135].

Des VC contenant le diopside, la powellite (CaMoO_4) et la perovskite (CaTiO_3) ont également été synthétisées par des chercheurs à la Nippon Electric Glass Company au Japon [138]. Cette matrice peut confiner jusqu'à 30 m.% de DR. Les verres sont fondus à 1300 °C, tandis que la cristallisation se fait entre 800 et 1100 °C directement lors du refroidissement de la coulée. Aucun stade de nucléation séparée n'était nécessaire. Ce mode de traitement permet d'éliminer le palier de traitement thermique, ce qui simplifie le processus de fabrication.

P. Alizadeh et al. [139] ont développés une VC dans le système SiO_2 -CaO-MgO (Na_2O) par fusion à 1400 °C. Ensuite le verre obtenue à subit un chauffage avec un pas de 10 °/min à 900, 1000, 1020, 1050, 1100 et 1120 K. Ils trouvent les phases diopside et wollastonite. Ce même intérêt pour les diopside-VC a été rapporté par G. Goel et al. [140].

➤ **Les vitrocéramiques silicates de Ca et Ti**

Des VC avec sphène (CaTiSiO_5) comme phase cristalline principale ont été largement étudiés par P. J. Hayward et al. [136, 137, 141, 142] au Whiteshell Nuclear Research Establishment (Canada), comme des matrices potentielles pour immobiliser les déchets provenant des réacteurs CANDU. La phase sphène a été choisie du faite qu'elle constitue de nombreux types de roches. Elle est stable dans les milieux salins.

Ces VC ont été choisies parce que le verre de base (le Na_2O - Al_2O_3 - CaO - TiO_2 - SiO_2) présente une bonne cristallisation et durabilité chimique, et est thermiquement stable.

De nombreuses compositions ont été synthétisées, par fusion ente 1250 et 1450 °C, cristallisation entre 650 et 1050 °C, puis croissance des grains dans l'intervalle 950 - 1050 °C. Il a été observé que le sphène est la phase majoritaire au sein du verre aluminosilicate. Il a été constaté, cependant, que la cristallisation n'est pas suffisamment contrôlée, survenant préférentiellement par nucléation sur les surfaces des matériaux.

E. R. Vance et al. [143] ont également préparé une VC dans un système de silicate de titane et de calcium contenant jusqu'à 50 m.% en UO_2 , avec deux phases cristallines : CaUTiO_7 et UTi_2O_6 . Cette VC présente une bonne durabilité chimique.

C. Fillet et al. [144] ont développés une formule de VC contenant Si, Al, Ca, Ti et Nd, et qui renferme des cristaux de sphène comme phase cristalline unique.

P.G. Mcglinn et al. [145] ont démontré la présence des phases sphene, anorthite et cerianite dans le système: 21.6 CaO - 13.7 TiO_2 - 13.1 Al_2O_3 - 44.5 SiO_2 dopé avec 7.1 Nd_2O_3 ou 7.1 Ce_2O_3 (m.%). Ces VC sont mises en contact direct avec de l'argile humide à 90 ° C pendant 6 mois. Ils observent une certaine dissolution le long des joints de grains de sphène, s'étendant à 20 μm de la surface.

➤ **Les vitrocéramiques silicates de Ba et Ti**

Les premières recherches sur les VC à Hahn Meitner Institute (Allemagne) se sont intéressées à la production de VC à base de fresnoite, $\text{BaTiSi}_2\text{O}_8$ [135]. Le but de ces recherches était de produire une VC pour le confinement des DR avec un taux de bore plus faible que les matériaux celsian.

Des phases de barium priderite $BaFe_2Ti_6O_{16}$, pyrochlore et scheelite ont été aussi observés. Ba et Sr sont emprisonnés dans la phase scheelite, tandis que le Cs est resté dans la phase vitreuse.

Malheureusement, bien que ces VC présentent des propriétés mécaniques importantes par rapport au verre borosilicate, leur durabilité chimique reste à améliorer, malgré les teneurs faibles de bore qu'elles contiennent. Par conséquent, des travaux supplémentaires sur ce système restent à faire.

➤ Les vitrocéramiques basaltiques

Ces vitrocéramiques sont élaborées par la cristallisation contrôlée de fondus des roches basaltiques naturelles, un oxyde complexe naturel contenant un mélange de Si, Ca, Mg, Fe, Al et Ti [141, 146].

R.O. Lokken et al. [146] ont préparés des Purex et TRU VC basaltique par fusion à 1300 - 1400 °C et nucléation à 670 – 700 °C et croissance des grains à 900 – 950 °C.

Il a été observé que les VC contenant des déchets Purex sont composées principalement d'augite, $(Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_6$, powellite, $(Ca, Sr) MoO_4$, et un spinelle de nickel-fer : $NiFe_2O_4$. Leurs durabilité chimique est supérieure à celle des verres borosilicate.

Dans l'ex- URSS, une VC a été préparée à partir de laitiers de hauts fourneaux contenant du basalte comme phase cristalline. Elle est connue sous le nom de « slagsitalls ». Elle permet d'immobiliser 50 m.% de DR de haute activité [147, 148]. Les principales phases cristallines dans ces VC sont : le diopside, la montecellite $(CaMgSiO_4)$ et la fayalite (Fe_2SiO_4) .

Les inconvénients de ces VC sont essentiellement le temps assez élevé pour atteindre la cristallisation, soit 50 à 100 h, qui induit à un cout de traitement très cher ; ainsi que la probabilité de réactions indésirables entre les déchets et l'enceinte de confinement.

A.II.6.2.2. Les vitrocéramiques riches en zirconium

Ces VC ont été étudiées après avoir observé que l'ajout de Ti et de Zr au verre de basalte induit la formation de la zirconolite, déjà connue comme matrice de confinement des DR [149].

En 2001, T. Advocat et al.[150] et P. G. Mcglinn et al.[145] ont préparés par fusion à 1450 °C suivie d'un traitement thermique à 1200 °C, une VC dans le système: 40.8 SiO_2 - 12.5 TiO_2 - 8.5 ZrO_2 - 19.7 CaO - 12.0 Al_2O_3 (m.%) contenant 6.5 m.% de Nd_2O_3 ou Ce_2O_3 . Ces VC contiennent 30 à 40 vol.% de cristaux de zirconolite dopée au Nd et Ce.

Cette phase peut contenir jusqu'à 6.4 ou 8.6 m.% de Nd_2O_3 ou Ce_2O_3 . La durabilité chimique de ces VC a été évaluée à des températures entre 50 °C et 200 °C, dans un réacteur hydrothermique à écoulement mixte. La vitesse de dissolution était dix fois inférieure que celle d'un verre borosilicate (SON68).

P. Loiseau et al. [151-154] et D. Caurant et al. [155, 156] ont développés des VC dans un verre du système $SiO_2-Al_2O_3-CaO-TiO_2-ZrO_2$ afin de former des cristaux de zirconolite distribués de manière homogène au sein d'un verre riche en silice et donc très durable.

La formation des cristaux de zirconolite à partir de ce verre s'apparente d'avantage à une désolubilisation partielle des oxydes TiO_2 et ZrO_2 du réseau vitreux silicique, accompagnés de CaO , Nd_2O_3 et Al_2O_3 (ce dernier oxyde intervenant comme compensateur de charge au sein des cristaux).

Ces auteurs ont remarqué une densité élevée des cristaux de zirconolite répartis de façon relativement homogène. Ils se forment dans la masse du verre entre 1000 et 1200 °C. Dans

cette gamme de température, la zirconolite est la seule phase cristalline formée au sein des échantillons pour cette composition chimique. En revanche, au-delà d'une température de 1250 °C, de la baddeleyite ($m\text{-ZrO}_2$), un titanate (sphène) et une anorthite cristallisent aux dépens de la zirconolite dont la quantité diminue fortement lorsque la température de cristallisation augmente. Lorsque cette dernière est de 950 °C, la microstructure des cristaux observés est très voisine de celle des cristaux de zirconolite obtenus à 1000 °C. En revanche leur diagramme DRX est relativement différent et met en évidence la coexistence de zirconolite et d'une phase cristalline de structure de type fluorine. Cette phase correspond en fait à un état très désordonné de la zirconolite au niveau de la distribution des cations Ca^{2+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} dans les différents sites cationiques de la structure présentée.

Les VC à base de zirconolite sont des matrices candidates pour immobiliser les actinides mineurs, le Nd est utilisé comme simulateur d'actinides. La fusion du verre se fait à 1550 °C, suivie d'une nucléation à 810 °C, et d'une cristallisation entre 1000 et 1350 °C. Aussi, la concentration du Nd_2O_3 n'influe pas sur la cristallisation, c'est à dire que ce dernier ne se comporte pas comme agent nucléant.

D. Caurant et al. [156] ont démontré que Zr pourrait être remplacé par Hf, mais le taux de nucléation de la zirconolite diminue chaque fois que la teneur du Hf augmente.

En se basant sur les résultats de P. Loiseau et al. [151-154] et D. Caurant et al. [155, 156], nous nous sommes intéressés à l'élaboration de VC riches en Zr et Ti mais avec un verre de base complexe comporte plus de vingt-six (26) oxydes. La composition choisie est inspirée de celle de P.B. Rose et al. [157]. Et cela dans le but de se rapprocher le maximum de la composition chimique des solutions de DR non spécifiques, issus du combustible usé. Nous sommes intéressés à l'optimisation des températures et des temps d'élaboration, ainsi qu'aux propriétés physico-chimiques des VC obtenus, en particulier nous avons étudié l'influence de la teneur en ZrO_2 sur la composition des VC obtenues.

A.II.6.2.3. Les vitrocéramiques riches en titane

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux VC riches en Ti. Parmi les travaux les plus intéressants on peut citer ceux de M. Chavoutier et al. [158]

En effet, lorsque l'on abaisse significativement le taux de Zr dans une VC et que l'on augmente celui de Ti, il se forme des céramiques titanifères, connues pour le confinement des DR, telles que les perovskites et autres titanates.

A.II.7. Références

- [1] B. Bonin, Les matériaux pour le nucléaire, CEA Centre de Saclay, Clefs CEA N° 59, p : 10-20, été 2010.
- [2] F.P. Glasser , ' Application of Inorganic Cements to the Conditioning and Immobilisation of Radioactive Wastes ', in: Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies (M. Ojovan , ed.), Woodhead Publishing , Cambridge , p: 67 – 135, 2011.
- [3] L. De Windt, F. Marsal, E. Tinsseau and D. Pellegrini, Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 33, Supplement 1: S295-S305, 2008.
- [4] E.C. Gaucher and P. Blanc, Cement/clay interactions: A review: Experiments, natural analogues, and modeling. Waste Management, vol. 26, p: 776-788, 2006.
- [5] M.I. Ojovan , N.V. Ojovan , Z.I. Golubeva , I.V. Startceva and A.S. Barinov , ' Aging of the Bitumen Waste Form in Wet Repository Conditions ', materials research society symposium proceedings, Vol. 713 , p: 713 – 718, 2002.
- [6] W. E. Lee, M. I. Ojovan, and C. M. Jantzen, Radioactive waste management and contaminated site clean-up: Processes, technologies and international experience. Cambridge: Woodhead, 2013.

- [7] L.J. Jardine and M.J. Steindler , ‘ 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 .
- [8] N.C. Hyatt, R.J. Short, R.J. Hand, W.E. Lee, F. Livens, J.M. Charnock, and R.L. Bilsborrow, ‘The structural chemistry of molybdenum in model high level nuclear waste glasses, investigated by Mo K-edge X-ray absorption spectroscopy,’ *Ceramic Transactions*, American Ceramic Society, V. 168, p: 179-187, 2004.
- [9] G. de Combarieu, *Altération du verre de confinement R7T7 en condition de stockage géologique* Thèse de doctorat de l’Université Paris XI, 2007.
- [10] M.I. Ojovan and W.E. Lee, ‘Topologically disordered systems at the glass transition,’ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 18, p : 11507–11520, 2006.
- [11] A. Quintas, *Etude de la structure et du comportement en cristallisation d’un verre nucléaire d’aluminoborosilicate de terre rare*, Thèse de doctorat de l’Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 2007.
- [12] N. Godon, *Dossier de Référence sur le Comportement à Long Terme des Verres Nucléaires*. CEA. RT/DTCD/2004-06, -292. 2004.
- [13] G. Calas, L. Cormier, L. Galois, and P. Jollivet, Structure-property relationships in multicomponent oxide glasses. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences, Paris, Chimie*, vol. 5, p : 831-843, 2002.
- [14] T. Advocat, J. Dussossoy, V. Petitjean, *Vitrification des déchets radioactifs*, *Techniques de l’Ingénieur BN 3 664*, p : 1-24.
- [15] M. Debure, *Etude de la dissolution de verres borosilicates en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l’argilite du Callovo-Oxfordien*, Thèse de doctorat de l’École nationale supérieure des mines de Paris, France, 2012
- [16] J. De Bonfils, *effets d’irradiations sur la structure de verres borosilicates - comportement a long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires*, Thèse de doctorat de l’Université Claude Bernard - Lyon 1, France 2007
- [17] I. W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses, *Journal of Materials science*, Vol. 32, p: 5851- 5887, 1997.
- [18] M. I. Ojovan, and W. E. Lee , *New Developments in Glassy Nuclear Wasteforms* , Nova Science Publishers, New York , 2007.
- [19] D. Caurant, O. Majérus , E. Fadel , M. Lenoir , C. Gervais , and O. Pinet , Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$ glasses , *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, p:774 – 783, 2007.
- [20] M. I. Ojovan et W. E. Lee, *An introduction to nuclear waste immobilization*, Amsterdam, Elsevier, 2005.
- [21] L. A. Chick, G. F. Piepel, G. B. Mellinger, R. P. May, W. J. Gray, and L. Q. Buckwalter, The effects of composition on the properties of an 11 - component nuclear - waste glass system , Report No. PNL - 3188 , Pacific Northwest Laboratory, Battelle, 1981 .
- [22] W. Lutze, and R. C. Ewing, Summary and evaluation of nuclear waste forms , in *Radioactive Waste Forms for the Future* , edited by W. Lutze and R. C. Ewing , North - Holland (Amsterdam), p: 699 – 740, 1988.
- [23] I.W. Donald, *Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts* , Wiley , Chichester , 2010.
- [24] C.M. Jantzen, ‘ Development of Glass Matrices for HLW Radioactive Wastes ’, in: *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies* (M. Ojovan , ed.), Woodhead Publishing , Cambridge , p: 230– 292, 2011.
- [25] B.C. Sales and L.A. Boatner , ‘ Lead-Iron Phosphate Glass: A Stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste ’, *Science* , vol. 226, p: 45 – 48, 1984.

- [26] X. Yu and D.E. Day , ‘ Effect of Raw Materials on the Redox State of Iron and Properties of Iron Phosphate Glasses ’, Proceedings of the 17th International Congress on Glass ,International Academic Publishers , Beijing, Vol. 2, p: 45 – 51, 1995.
- [27] D.E. Day and C.W. Kim , ‘ Reaction of Inconel 690 and 693 in Iron Phosphate Melts: Alternative Glasses for Waste Vitrification ’, Final Report for Contract DE-FG02-04ER63831 Project 0010255, 2005.
- [28] C. Cantale , S. Castelli , A. Donato , D. M. Traverso , P. Colombo , and G. , A Scarinci, borosilicate glass for the Italian high level waste. Characterization and behaviour, Radioact. Waste Manage. Nuclear Fuel Cycle, Vol. 16, p: 25 – 47, 1991.
- [29] J. C. Cunnane , J. K. Bates , and C. R. Bradley, High level waste borosilicate glass: a compendium of corrosion characteristics , Report No. DOE/EM - 0177 - Vol. 2, 1994.
- [30] W.E. Lee , M.I. Ojovan , M.C. Stennett and N.C. Hyatt , ‘ Immobilisation of Radioactive Waste in Glasses, Glass Composite Materials and Ceramics ’, Advances in Applied Ceramics , vol. 105, p: 3 – 12, 2006.
- [31] W.G. Ramsey , N.E. Bibler and T.F. Meaker , ‘ Compositions and Durabilities of Glasses for Immobilization of Plutonium and Uranium ’, Waste Management ’95 , Record 23828–23907, WM Symposia, Tucson, AZ , 1995.
- [32] I. Bardez , D. Caurant , J.L. Dussossoy , P. Loiseau , C. Gervais , F. Ribot , D.R. Neuville , N. Baffier and C. Fillet , ‘ Matrices Envisaged for the Immobilization of Concentrated Nuclear Waste Solutions ’, Nuclear Science and Engineering. , Vol. 153 , p: 272 – 284, 2006.
- [33] N. E. Bibler, W. G. Ramsey, T. F. Meaker, J. M. Pareizs, "Durabilities of Radioactive Glasses for Immobilization of Excess Actinides at the Savannah River Site," Materials Research Society Symposium Proceedings, , Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, Vol. 412, p. 65-72, 1996.
- [34] W. G. Ramsey, N. E. Bibler, T. F. Meaker, "Compositions and Durabilities Of Glasses For Immobilization of Plutonium and Uranium", Waste Management 95, Record 23828 – 23907, Waste Management Symposia, INC., Tucson, Arizona, 1995.
- [35] T. F. Meaker, D. K. Peeler, J. C. Marra, J. M. Pareizs, W. G. Ramsey, Actinide Solubility in Lanthanide Borosilicate Glass for Possible Immobilization and Disposition. Material Research Society Symposium Proceedings. Vol. 465, p:1281-1286, 1997.
- [36] J. D. Vienna, D. L. Alexander, H. Li, M. J. Schweiger, D. K. Peeler, T. F. Meaker, Plutonium Dioxide Dissolution in Glass, PNNL-11346, UC-510, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, 1996.
- [37] T. F. Meaker, W. G. Ramsey, J. M. Pareizs, D. G. Karraker, D. E. Day, “Composition Development for Vitreous Plutonium Products.” Ceramic Transactions. Vol. 72, p: 409-417, 1996.
- [38] 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, "Distribution and Solubility of Radionuclides in Waste Forms for Disposition of Plutonium and Spent Nuclear Fuels: Preliminary Results." In Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries IV, Ceramic Transactions, ed. James C. Marra, Gregory T. Chandler, American Ceramic Society, Westerville, vol. 93, p: 409-419. 1999.
- [39] J.G. Darab, H. Li, M.J. Schweiger, J.D. Vienna, P.G. Allen, J.J. Bucher, N.M. Edelstein, D.K. Shuh, Redox of plutonium and cerium in vitrified nuclear wastes. In: Plutonium Futures—The Science, Topical Conference on Plutonium and Actinides, Santa Fe, New Mexico, USA, p: 143-145, 1997.

- [40] J. A. Fortner, C. J. Mertz, D. Chamberlain, J. K. Bates, Plutonium Futures – The Science, Transuranic Waste (1997) 147.
- [41] 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.
- [42] T. F. Meaker, W. G. Ramsey, J. M. Pareizs, D. G. Karraker, D. E. Day, “Composition. Development for Vitreous Plutonium Products.”, Ceramic Transactions, Vol.72 p: 409-417, 1996.
- [43] E. R. Vance, S. Urquhart, D. Anderson, and I. M. George, Immobilization of uranium-rich high-level nuclear waste, Advances in Ceramics, Vol.20, p: 249-258, 1986.
- [44] J. E. Shelby, dans Rare Elements in Glasses, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed. J. E. Shelby, Vol. 94-95, p: , 1993.
- [45] E. M. Erbe, D. E. Day, Properties of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ Glasses for In Vivo Applications, Journal of the American Ceramic Society. Vol.73, p: 2708- 2713,1990.
- [46] L. Lin, T. Zhujun, S. Weiyang, W. Peiling, Phase diagram estimation of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ system, Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 40, p: 126-129, 1999.
- [47] J. E. Shelby, J. T. Kohli, “Rare-Earth Aluminosilicate Glasses,” Journal of the American Ceramic Society. Vol.73, p:39-42,1990.
- [48] K. M. Fox , T. B. Edwards , and D. K. Peeler , Control of nepheline crystallization in nuclear waste glass , Journal of Applied Ceramic Technology. , Vol. 5, p : 666 – 673, 2008.
- [49] J. Hiet, Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides, Thèse de doctorat de l’université d’Orléans, France, 2009
- [50] J. T. Kohli, J. E. Shelby, “Formation and properties of rare-earth aluminosilicate glasses.” Physics And Chemistry Of Glasses,Vol. 32, p : 67-71, 1991.
- [51] L. Bois, N. Barré, S. Guillopé, M. J. Guittet, M. Gautier-Soyer, J. P. Duraud, P. Trocellier, P. Verdier, Y. Laurent, "Dissolution of lanthanide alumino-silicate oxynitride glasses", Journal of Nuclear Materials. Vol. 277, p : 57-66, 2000.
- [52] G. Leturcq, G. Berger, T. Advocat, E. Vernaz, Initial and long-term dissolution rates of aluminosilicate glasses enriched with Ti, Zr and Nd, Chemical Geology, Vol. 160, p: 39-62, 1999.
- [53] S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen, P. Trocellier, Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln=La or Ce) in aqueous media. I. Influence of the pH on hydrolysis mechanisms and kinetics, Journal of Non-Crystalline, Vol. 332, p : 115-127, 2003.
- [54] 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, l’Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, 2004
- [55] G. Baudin, Céramiques et verres pour le stockage des déchets radioactifs, Annales de chimie, Ed : Lavoisier , Cachan, France, vol. 10, p: 481-497, 1985.
- [56] L. P. Hatch, Ultimate disposal of radioactive waste , American Scientist, Vol. 41, p: 410-421, 1953.
- [57] G. J. McCarthy, “High-Level Waste Ceramics: Materials Considerations and Product Characterization”, Nuclear Technology, Vol. 32 , p : 92 – 105, 1977.
- [58] J. Carpena, J. L. Lacout, "Des apatites naturelles aux apatites synthétiques - Utilisation des apatites comme matrice de conditionnement de déchets nucléaires séparés" l’Actualité Chimique, Vol. 2, p : 3-9, 1997.
- [59] R. C. Ewing, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 96, p: 3432-3439, 1999.
- [60] R. C. Ewing, The design and evaluation of nuclear waste forms: Clues from mineralogy, The Canadian Mineralogist, Vol. 39, p; 697-715, 2001.

- [61] H. Kinoshita, Development of ceramic matrices for high level radioactive wastes, Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies, P:293-338, 2011.
- [62] N. Kamel, H. Ait-Amar, M. Taouinet, C. Benazzouz, Z. Kamel, H. Fodil-Cherif, S. Telmoune, R. Slimani, A. Zahri, D. Sahel, 'Comparative study of simulated zirconia inert matrix fuel stabilized with yttrium, lanthanum or praseodymium: synthesis and leaching tests', Progress in Nuclear Energy, vol. 48, p. 70–84, 2006.
- [63] G. R. Lumpkin, 'Physical and chemical characteristics of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: an overview and case study', Journal of Nuclear Materials. Vol. 274, p. 206–217, 1999.
- [64] J.G. Weissman and A.J. Nikischer, "Encyclopedia of Minerals CD-ROM". 2nd Ed. Of Excalibur Mineral Company, Herwig Pelckmans, Los Angeles (1990). [54] H. Kinoshita, K. Kuramoto, M. Uno, S. Yamanaka, H. Mitamura, T. Banba, 'Durability of yttria-stabilized zirconia for highly concentrated TRU wastes', Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 608, p: 393–398, 2000.
- [65] B. P. Mandal, A. Banerji, V. Sathe, S. K. Deb, A. K. Tyagi, 'Order–disorder transition in Nd₂–yGdyZr₂O₇ pyrochlore solid solution: An X-ray diffraction and Raman spectroscopic study', Journal of Solid State Chemistry. Vol. 180, p. 2643– 2648, 2007.
- [66] R. C. Ewing, 'Nuclear waste forms for actinides', Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, Vol. 96, p: 3432–3439, 1999.
- [67] S. V. Yudintsev, M. I. Lapina, A. G. Ptashkin, T. S. Ioudintseva, S. Utsunomiya, L. M. Wang, R. C. Ewing, 'Accommodation of uranium into the garnet structure', Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.713, p: 477-480 , 2002.
- [68] H.-J. Forster, "The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)- brabantite solid solution series". American Mineralogist, Vol. 83, p: 259-272, 1998.
- [69] C.M. Gramaccioli et T.M. Segalstad, "A uranium- and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy". American Mineralogist, Vol. 63, p: 757-761, 1978.
- [70] F. Audubert, J. Carpena, J. L. Lacout, F. Tetard, 'Elaboration of an iodinebearing apatite, iodine diffusion into a Pb₃(VO₄)₂ matrix', Solid State Ionics, Vol. 95, p. 113–119, 1997.
- [71] M. Uno, M. Shinohara, K. Kurosaki, S. Yamanaka, 'Some properties of lead vanado-iodoapatite Pb₁₀(VO₄)₆I₂', Journal of Nuclear Materials, Vol. 294, p. 119–122, 2001.
- [72] M. Zhang, E. R. Maddrell, P. K. Abruatis, E. K. H. Salje, 'Impact of leach on lead vanado-iodoapatite [Pb₅(VO₄)₃I]: An infrared and Raman spectroscopic study', Materials Science and Engineering: B, Vol. 137, p. 149–155, 2007.
- [73] D. M. Bykov, R. J. M. Konings, A. I. Orlova, 'High-temperature investigations of the rare earth NZP phosphates R_{1/3}Zr₂(PO₄)₃ (R = La, Nd, Eu, Lu) by drop calorimetry', Journal of Alloys and Compounds. Vol. 439, p. 376–379, 2007.
- [74] C. Hashimoto, S. Nakayama, 'Immobilization of Cs and Sr to HZr₂(PO₄)₃ using an autoclave', Journal of Nuclear Materials. Vol. 396, p. 197–201, 2010.
- [75] A. E. Ringwood, «Safe Disposal of High-Level Nuclear Reactor Waste : A New Strategy, » Australian National University Press, Canberra, 1978.
- [76] A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G.Ware, W. Hibberson, and A.Major, « The SYNROC Process : A Geochemical Approach to Nuclear Waste Immobilization, » Geochemical Journal, Vol. 13, p: 141-165, 1979.
- [77] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, and A. Major (Australian National Univ., Canberra. Inst. of Advanced Studies) in Nature-London-UK, , "Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC." Vol. 278, p: 219-223, 1979.

- [78] R. A. Van Konynenburg and M. W. Guinan,., "Radiation effects in SYNROC-D", Nuclear Technology, Vol. 60, p: 206-217, 1983.
- [79] H. Mitamura, S. Matsumoto, T. Tsuboi, E. R. Vance, B. D. Begg and K. P. Hart, "Alpha-decay damage of Cm-doped perovskite.", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 2, p: 1405-1412, 1995.
- [80] T. Sato, S. Yamazaki, T. Yamashita, T. Matsui and T. Nagasaki ;, "Enthalpy and heat capacity of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0$ and $0,2$).", Journal of Nuclear Materials. Vol. 294, p: 135-140, 2001.
- [81] N. K. Kulcarni, S. K. Sali, K. D. S. Mudher, and V. Venugopal, Preparation and characterization of sodium bearing perovskite phases , Materials Research Bulletin, vol. 43, p : 222 – 229, 2008.
- [82] V. Aubin-chevaldonne, Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif, Thèse de doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, France, 2004.
- [83] H. Xu, G.C.C. Costa, C.R. Stanek, A. Navrotsky, "Structural Behavior of $\text{Ba}_{1.24}\text{Al}_{2.48}\text{Ti}_{5.52}\text{O}_{16}$ Hollandite at High Temperature: An In Situ Neutron Diffraction Study", Journal of the American Ceramic Society, In Press 2014.
- [84] A. E. Ringwood, J. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, E. J. Ramm, "Synroc," in Radioactive Waste Forms for the Future, W. Lutze and R. C. Ewing, Eds., North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, p : 233–334, 1988.
- [85] S. E. Kesson, "The Immobilisation of Cesium In Synroc Hollandite", Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, Vol. 4, p: 53-71, 1983.
- [86] J. S. Hartman, E. R. Vance, W. P. Power, J. V. Hanna, A 133CS magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of cesium environments in barium hollandites and SYNROC, Journal of Materials Research, Vol. 13, p: 22-27,1998.
- [87] H. U. Beyeler, C. Schüler, Crystal growth and structural properties of some Hollandites, Solid State Ionics, Vol. 1, p: 77-86, 1980.
- [88] T. Birchall, N. N. Greenwood, A. F. Reid, Mössbauer, electron spin resonance, optical, and magnetic studies of iron(III) in oxide host lattices, Journal of the Chemical Society A, p: 2382-2398 (1969).
- [89] M. L. Carter, E. R. Vance, H. Li, "Hollandite-rich Ceramic Melts for the Immobilization of Cs.", Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 807, 249-254, 2004.
- [90] R. W. Cheary, The immobilisation of cesium in synroc, Materials Science Forum 27-28, p: 397-406, 1988.
- [91] S. E. Kesson, T. J. White, "[Ba_xCs_y][$(\text{Ti},\text{Al})^{3+}_{2x+y}\text{Ti}^{4+}_{8-2x-y}$] O_{16} Synroc-types hollandites Part I: Phase chemistry" Proceedings of the Royal Society of London, Vol. A405, p: 73-101, 1986.
- [92] B. Shabalin, Y. Titov, B. Zlobenko, S. Bugera, Ferric titanous hollandite analogues — matrices for immobilization of cs-containing radioactive waste: synthesis and properties, Mineralogical Journal (Ukraine). Vol. 35, p : 12-18, 2013.
- [93] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, D. Gourier, T. Charpentier, S. Esnouf, Synthèse et stabilité sous irradiation électronique d'une céramique $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ de structure hollandite envisagée pour le confinement de césium radioactif, C. R. Chimie Vol.12, p : 1079-1092, 2009.
- [94] T. Suzuki-Muresan, J. Vandenborre, A. Abdelouas, B. Grambow, S. Utsunomiya, Studies of (Cs,Ba)-hollandite dissolution under gamma irradiation at 95 °C and at pH 2.5, 4.4 and 8.6, Journal of Nuclear Materials, Vol. 419, p: 281–290, 2011.
- [95] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, D. Caurant and J.-M. Costantini, Transformation and clustering of defects induced by electron irradiation in barium hollandite ceramics for

- radioactive cesium storage: Electron paramagnetic resonance study, *Journal of Applied Physics*, Vol. 111, p: 083504, 2012.
- [96] H. Xu, L. Wub, J. Zhu c, A. Navrotsky, Synthesis, characterization and thermochemistry of Cs-, Rb- and Srsubstituted barium aluminium titanate hollandites, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 459, p: 70–76, 2015.
- [97] 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.
- [98] C. Fillet et al. "Titanate-based ceramics for separated long-lived radionuclides". *C. R. Chimie*, Vol. 7, p: 1165- 1172, 2004.
- [99] P. Bayliss, F. Mazzi, R. Munno, T.J. White. *J. Mineralogical magazine*. Vol.53, p : 565 (1989); dans C. Tamain. "Etude des effets d’irradiation sur le Phosphate Diphosphate de Thorium (β -PDT); conséquences sur la durabilité chimique". Thèse de Doctorat de l’Université Paris XI, UFR Scientifique d’Orsay, 2005.
- [100] H.J. Rossel.J. *Solid State Chem.* V.38 (1992); dans C. Tamain. "Etude des effets d’irradiation sur le Phosphate Diphosphate de Thorium (β -PDT); conséquences sur la durabilité chimique". Thèse de Doctorat de l’Université Paris XI, UFR Scientifique d’Orsay , 2005.
- [101] H.J. Rossel. "Zirconolite a fluorite-related superstructure". *Nature*. Vol.283, P : 282-283 1980.
- [102] F. Mazzi and R. Munno, Calciobetafite (new mineral of the pyrochlore group) and related minerals from Campi Flegrei, Italy; crystal structures of polymignite and zirkelite: comparison with pyrochlore and zirconolite, *American Mineralogist*, Vol.68, p: 262, 1983.
- [103] B. M. Gatehouse, I. E.Grey, R; J; Hill et al., Zirconolite, $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$; Structure refinements for near-end-member compositions with $x = 0.85$ and 1.30 , *Acta Crystallographica*, Vol. B37, p: 306-312, 1981,
- [104] X. Deschanel, V. Picot, B. Glorieux, F. Jorion, S. Peugeot, D. Roudil, C. Jégou, V. Broudic, J.N. Cachia, T. Advocat, C. Den Auwer, C. Fillet, J.P. Coutures, C. Hennig, A. Scheinost, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 352, p: 233–240, 2006.
- [105] E.R. Vance, A. Jostsons, R.A. Day, C.J. Ball, B.D. Begg, P.J. Angel, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX*, edited by W.M. Murphy and D.A. Knecht, materials research society symposium proceedings, Pittsburgh, Pennsylvania, Vol. 412, p: 41–47, 1996.
- [106] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet, “Structural Characterization of Polycrystalline (Nd,Al)-Substituted Zirconolite,” materials research society symposium proceedings. Vol. 757 p: 243–250, 2003.
- [107] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, *Glasses, Glass–Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes*, Nova Science Publishers (Ed.), New York, 2009.
- [108] G.R. Lumpkin, K.R. Whittle, C.J. Howard, Z. Zhang, F.J. Berry, G. Oates, C.T. Williams, A.N. Zaitsev, Crystal chemistry and cation ordering in zirconolite 2M, *Scientific basis for nuclear waste management XXIX. Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 932, p: 639–645, 2006.
- [109] E.R.Vance, Development of ceramic waste forms for high-level nuclear waste over the last 30 years. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 985, p:137–144, 2007.
- [110] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian, Nuclear waste disposal-pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$:nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor”actinides. *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, p: 5949–5971, 2004.

- [111] E.R. Vance, G.R. Lumpkin, M.L. Carter, D.J. Cassidy, C.J. Ball, R.A. Day, et B. D. Begg, al. Incorporation of uranium in zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$). *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, p :1853– 1859, 2002
- [112] HJ. Rossell, Solid solution of metal oxides in the zirconolite phase $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. I. Heterotype solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 99, p : 38–51, 1992.
- [113] A. Coelho, RW Cheary, KL. Smith Analysis and structural determination of Nd-substituted zirconolite-4M. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 129, p : 346–359, 1997.
- [114] D. Caurant, P. Loiseau, I. Bardez Structural characterization of Nd-doped Hf-zirconolite $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{HfTi}_2-x\text{Al}_x\text{O}_7$ ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 407, p:88–99, 2010.
- [115] M. Jafar, P. Sengupta, S.N. Achary, AK. Tyagi, Phase evolution and microstructural studies in $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ - $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ system, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.97, p: 609-617, 2014.
- [116] M. Jafar, P. Sengupta, S.N. Achary, AK. Tyagi, Phase evolution and microstructural studies in $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (zirconolite)– $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore) system. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 34, p: 4373–4381, 2014.
- [117] C. Guy, F. Audubert, J-E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, New conditionings for separated long-lived radionuclides, *Comptes Rendus Physique*, Publisher: Elsevier. Vol.3, p : 827–837, 2002.
- [118] H. Xu, Y. Wang, P. Zhao, W.L. Bourcier, R. Van Konynenburg and H. F. Shaw, “U- and Hf-Bearing Pyrochlore and Zirconolite and their Leached Layers Formed in Acidic Solution: Tem Investigation”. *MRS Proceedings*, Vol. 757, II6.2, 2002.
- [119] R.A. McCauley, F.A. Hummel, “New pyrochlores of the charge-coupled type,” *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 33, p: 99–105, 1980.
- [120] R.L. Putnam, A. Navrotsky, B.F. Woodfield, J.L. Shapiro, R. Stevens, J. Boerio-Goates, “Thermochemistry of Hf-zirconolite, $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$.” *materials research society symposium proceedings*. Vol. 556, p: 11–18, 1999.
- [121] P. Pöml, T. Geisler, J. Cobos-Sabaté, T. Wiss, P.E. Raison, P. Schmid-Beurmann, X. Deschanel, C. Jégou, J. Heimink, A. Putnis, Le mécanisme de l'altération hydrothermique de zirconolite cérium et plutonium dopée, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 410, p: 10–23, 2011.
- [122] Shanlin Wang, Yuancheng Teng, Lang Wu, Kuibao Zhang, Xuetao Ren, Hang Yang, Liuyang Xu, Incorporation of cerium in zirconolite–sphene Synroc, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 443, p: 424–427, 2013.
- [123] H. R. Foxhall, K. P. Travis, S. L. Owens, Effect of plutonium doping on radiation damage in zirconolite: A computer simulation study, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 444, p: 220–228, 2014.
- [124] X. Deschanel, A.M. Seydoux-Guillaume, V. Magnin, A. Mesbah, M. Tribet, M.P. Moloney, Y. Serruys, S. Peugeot, Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study, *Journal of Nuclear Materials* Vol. 448, p: 184–194, 2014.
- [125] S. D. Stookey, “Method of making a semicrystalline ceramic body”, brevet sur l'USPTO 07.09., Ser. no 183, 584 ; 1960, USA, 2933857.
- [126] P.W. Mcmillan et G. Partridge ; “The preparation of ceramics by controlled crystallization of glasses”, *British Ceramic Society*, Vol. 3, p:241- 257, 1965.
- [127] P.W. Mcmillan; *Glass – Ceramics*, Elsevier Science & Technology Books, 2^{ème} édition , 1979, 220 p., ISBN-10 : 0124856608.
- [128] L.R. Pinckney et G.H. Beall; “Microstructural evolution in some silicate glass - ceramics: A review”, *American Ceramic Society* , Vol. 91, p: 773- 779, 2008.

- [129] P. Loiseau , D. Caurant , O. Majerus and N. Baffier , ‘ Crystallization study of (TiO₂ , ZrO₂)-rich SiO₂-Al₂O₃-CaO glasses, Part I: Preparation and Characterization of Zirconolite-based Glass-ceramics, Journal of Materials Science,, Vol.38, p: 843 – 852, 2003
- [130] A.R. Boccaccini , E. Bernardo , L. Blain and D.N. Boccaccini , ‘ Borosilicate and Lead Silicate Glass Matrix Composites Containing Pyrochlore Phases for Nuclear Waste Encapsulation ’, , Journal of Nuclear Materials , Vol. 327 , p: 148 – 158, 2004.
- [131] M.I. Ojovan and W.E. Lee , ‘ Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization ’, Metallurgical and Materials Transactions A , Vol. 42A , p: 837 – 851, 2011.
- [132] J.V. Crum, L. Turo, B. Riley, M. Tang, and A. Kossoy. Multi-phase glass-ceramics as a waste form for combined _ssion products : Alkalis, alkaline earths, lanthanides, and transition metals, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 95, p :1297-1303, 2012.
- [133] 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, Journal of materials research, Vol. 13, p: 1434-1484, 1998.
- [134] 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, materials research society symposium proceedings, Vol. 663, p: 199-206, 2000.
- [135] W. Lutze , J. Borchardt, and A. K. Dé, Classification of glass and glass - ceramic nuclear waste forms , in Scientific Basis for Nuclear Waste Management , edited by G. J. McCarthy , Plenum Press, New York , Vol. 1 , p: 69 – 81, 1979.
- [136] P. J. Hayward, The use of glass ceramics for immobilising high level wastes from nuclear fuel recycling , Glass Technology , Vol. 29, p: 122 – 136, 1988a.
- [137] P. J. Hayward, Glass - ceramics, in Radioactive Waste Forms for the Future , edited by W. Lutze and R. C. Ewing , North - Holland Amsterdam, p: 427 – 493, 1988b.
- [138] M. Ninomiya, T. Yamanaka, T. Sakane, M. Hora, S. Nakamura, and S. Kawamura, Diopside glass-ceramic material for the immobilization of radioactive wastes, Proc. International Seminar on Chemistry and Process Engineering for High Level Liquid Waste Solidification , (1981), 675 .
- [139] P. Alizadeh, M. Yousefi, B. Eftekhari Yekta, N. Ghafoorian, F. Molaie, Sintering behavior of SiO₂-CaO-MgO (Na₂O) glass–ceramics system, Ceramics International, Vol. 33, p: 767–771, 2007.
- [140] G. Goel, R. Essam, D. U. Tulyaganov, U. Dilshat, and J. M. F.Ferreira, “ Study of the crystallization kinetics in glasses along the diopside - Ca - Tschermak join ” , Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91 , p: 2690 – 2697, 2008.
- [141] P. J. Hayward, E. R. Vance, C. D. Cann, and S. L. Mitchell, Crystallization of sphene – based glass - ceramics for immobilization of high - level nuclear fuel reprocessing wastes , Advanced Ceramics , Vol. 8 , p: 291 – 301, 1984.
- [142] P. J. Hayward, E. R. Vance, C. D. Cann, and D. C. Doern, Crystallization of titanosilicate glasses for nuclear waste immobilization , Journal of the American Ceramic Society, Vol. 72, Vol. 579 – 586, 1989.
- [143] E. R. Vance, Sol - gel production of titanosilicate glass - ceramics for nuclear - waste immobilization, Journal of Materials Science, Vol. 21, p : 1413 – 1416, 1986.
- [144] C. Fillet, J. Marillet, J.L. Dussossoy, F. Pacaud, N. Jacquet-Francillon and J. Phalippou, Titanite and zirconolite glass ceramics for long-lived actinide immobilization, American Ceramic Society proceedings, 1998.
- [145] P. G. Mcglinn, T. Advocat, E. Loi, G. Leturcq, J. P. and Mestre, Nd - and Ce - doped ceramic – glass composites: Chemical durability under aqueous conditions and surface

- alteration in a moist clay medium at 90 ° C , materials research society symposium proceedings , Vol. 663, p: 249 – 258, 2001.
- [146] R. O. Lokken, L. A. Chick and L. E. Thomas , Development and characterization of basalt glass - ceramics for the immobilization of transuranic waste , Report. No. PNL - 4136, Pacific Northwest Laboratory, Battelle, 1982 .
- [147] Z. Strnad, Glass-Ceramic Materials/Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses, Elsevier, Amsterdam.1986 .
- [148] P. D. Sarkisov, The modern state and technology and application of glass-ceramics., Glass ' 89 survey papers of the XVth International Congress on Glass, Leningrad, p: 411 – 441, 1989.
- [149] G. M. Bancroft, J. B. Metson and N. S. McIntyre, Microstructural characterization of sphene ceramics , Journal of Advanced Ceramics, Vol. 8, p: 282 – 290, 1984.
- [150] T. Advocat, P. J. McGlenn, C. Fillet, G. Leturcq, S. Schuller, A. Bonnetier, and K. Hart, Melted synthetic zirconolite - based matrices: Effect of cooling rate and heat treatment on ceramic microstructure and chemical durability , materials research society symposium proceedings , Vol: 663, p: 277 – 284, 2001.
- [151] P. Loiseau, D. Caurant, M. Baffier, and C. Fillet, Neodymium incorporation in zirconolite – based glass - ceramics, materials research society symposium proceedings, Vol. 663, p: 169 – 178, 2001.
- [152] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, L. Mazerolles, and C. Fillet, Glass - ceramic nuclear waste forms obtained from SiO₂ - Al₂O₃ - CaO - ZrO₂ - TiO₂ glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): study of internal crystallization , Journal of Nuclear Materials , Vol. 335, p: 14 – 32, 2004.
- [153] P. Loiseau, D. Caurant, I. Bardez, O. Majerus, N. Baffier, and C. Fillet, Zirconolite - based glass -ceramics for actinides immobilization: Effects of glass composition and of actinides stimulant nature, materials research society symposium proceedings , 757, paper II6.8, 2003.
- [154] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier , and C. Fillet, Competition between internal and surface crystallization in glass - ceramics developed for actinides immobilization , materials research society symposium proceedings , Vol. 807, p: 333 – 338, 2004.
- [155] Caurant , D. , Maj é rus , O. , Loiseau , P. , Bardez , I. , Baffi er , N. , and Dussossoy , J. L. Crystallization of neodymium - rich phases in silicate glasses developed for nuclear waste immobilization , Journal of Nuclear Materials, Vol. 354, p: 143 – 162, 2006.
- [156] D. Caurant, P. Loiseau, I. Bardez, C. Gervais, Effect of Al₂O₃ concentration on zirconolite (Ca(Zr,Hf)Ti₂O₇) crystallization in (TiO₂,ZrO₂,HfO₂)-rich SiO₂-Al₂O₃-CaO-Na₂O glasses, Journal of Materials Science, Vol. 42, p: 8558–8570, 2007.
- [157] P.B. Rose. D.I.Woodward. M.I. Ojovan. «Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line.journal of non-crystalline solids». Vol. 357, p: 2989-3001, 2011.
- [158] M. Chavoutier, D. Caurant, O. Majérus, R. Boulesteix, P. Loiseau, C. Jousseume, E. Brunet, E. Lecomte, Effect of TiO₂ content on the crystallization and the color of (ZrO₂,TiO₂)-doped Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses, , Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 384, p: 15–24, 2014.

Chapitre A.III: Synthèse des matériaux de confinement de déchets radioactifs

A.III.1. Validation d'un procédé de synthèse d'un matériau de confinement de DR

La validation d'un procédé de synthèse pour un matériau de confinement de DR passe par trois étapes distinctes qui sont [1] :

- La synthèse en simulation à l'échelle de laboratoire,
- La synthèse à l'échelle pilote,
- La synthèse à l'échelle industrielle.

A.III.1.1. La synthèse en simulation à l'échelle de laboratoire

Un simulateur chimique d'un élément du tableau périodique est un autre élément du tableau périodique, qui lui est voisin, et qui possède le même comportement chimique lorsqu'il est mis dans un milieu réactionnel donné.

C'est par exemple les éléments chimiques rapprochés du tableau périodique, par exemple situés sur une même colonne. Il a généralement les mêmes états de valence que cet élément, avec des rayons ioniques voisins, qui permet aux différents ions de se substituer l'un à l'autre [2].

On emploie un simulateur chimique lorsque l'utilisation d'un isotope est dangereuse et lorsque l'on ne connaît pas bien les résultats expérimentaux attendus. C'est le cas des simulateurs des radioisotopes des DR. On peut citer le cas des actinides et lanthanides entre eux. Le tableau A. III.1 illustre l'analogie entre certains actinides et lanthanides.

Il s'avère alors que l'américium et le curium, qui font partie de la série 5f des éléments, possèdent des propriétés chimiques très voisines de celles des lanthanides appartenant à la série 4f, famille dont fait partie bon nombre de produits de fission également présents dans les DR [4].

Étant donné le degré de la radiotoxicité de la plupart des isotopes d'actinides, cela nécessite de prendre des précautions particulières afin de protéger les équipes de recherche et les populations. Parmi ces précautions, l'obligation conduisant à travailler dans des enceintes étanches compliquant ainsi toutes opérations de recherche, et occasionnant des surcoûts.

Pour réaliser une synthèse d'une matrice de confinement, et afin d'étudier ses propriétés de résistance physico-mécaniques, de durabilité chimique et de résistance aux irradiations, on utilise pour cette synthèse préliminaire, soit du cérium (Ce) ou du néodyme (Nd) pour simuler un déchet radioactif de haute activité. Cette procédure (utilisation de simulateur) est très utilisée dans plusieurs laboratoires et donne d'importants résultats exploitables en milieu réel radioactif.

La synthèse en simulation à l'échelle de laboratoire est une première phase exploratoire permettant de concevoir, synthétiser et caractériser de nouvelles matrices dopées avec des simulateurs d'actinides capables de répondre aux critères de confinement.

Généralement, l'étape de conception s'appuie à la fois sur des études expérimentales exploratoires et sur des travaux de simulation. Les propriétés extractantes et/ou complexantes des matrices synthétisées sont évaluées par la mesure systématique de leurs performances en utilisant des simulateurs, simulant les éléments réelles.

Quand un système d'intérêt a été identifié, on entre dans une phase d'études plus approfondies et itératives permettant d'acquérir les données nécessaires à l'élaboration d'un schéma de procédé et à l'établissement de modèles permettant de simuler le procédé. Le

schéma est teste pour vérifier son fonctionnement hydrodynamique et ses performances sur les éléments simulables en inactif et si besoin, en actif mais a l'état de traces.

Tableau A.III.1 : Configuration électronique, degrés d'oxydations et rayons ioniques de quelques éléments de terres rares, actinides et de l'yttrium [3].

| Elément | Configuration électronique | Rayon ionique (Å) | Nombre de Coordination |
|-----------|--------------------------------------|-------------------|------------------------|
| <i>Y</i> | [Kr]4d ¹ 5s ² | 1.02 (III) | 8 |
| <i>La</i> | [Xe]5d ¹ 6s ² | 1.16 (III) | 8 |
| <i>Ce</i> | | 0.97 (IV) | 8 |
| | | 1.14 (III) | 8 |
| <i>Ho</i> | [Xe]4f ¹¹ 6s ² | 1.02 (III) | 8 |
| <i>Th</i> | [Rn]6d ² 7s ² | 1.05 (IV) | 8 |
| <i>U</i> | | 0.81 (VI) | 7 |
| | | 0.76 (V) | 6 |
| | | 0.89 (IV) | 6 |
| | | 1.03 (III) | 6 |
| <i>Np</i> | | 1.10 (II) | 6 |
| | | 1.02 (III) | 6 |
| | | 0.98 (IV) | 8 |
| | | 0.75 (V) | 6 |
| | | 0.72 (VI) | 6 |
| | | 0.71 (VII) | 6 |
| <i>Pu</i> | | 1.01 (III) | 6 |
| | | 0.96 (IV) | 8 |
| | | 0.74 (V) | 6 |
| | | 0.71 (VI) | 6 |
| <i>Am</i> | | 1.09 (III) | 8 |
| | | 0.95 (III) | 8 |
| <i>Cm</i> | | 0.97 (III) | 6 |
| | | 0.95 (IV) | 8 |

A.III.1.2. La synthèse à l'échelle pilote

La synthèse préliminaire des matrices inertes simulées par un analogue chimique d'actinides est généralement suivie par une application du procédé à l'aide d'uranium ou de thorium. Il vient ensuite la phase de mise en pratique de la méthode sur le cas réel des déchets de haute activité, comme l'américium ou le curium. Cette dernière étape se fait dans des laboratoires spécialement équipés pour la manipulation des éléments transuraniens, qui sont entièrement automatisés, et fonctionnent sous haute surveillance.

La validation du concept se concrétise par un ou plusieurs essais à contre-courant dans des contacteurs de laboratoire à échelle réduite mais en actif sur des solutions réelles, la démonstration de la faisabilité technique impose de franchir plusieurs stades. Le premier est la synthèse, à l'échelle de plusieurs dizaines de grammes, de matériaux incorporant des quantités de l'ordre de 10 % en masse d'actinides. Il s'agit ainsi de valider d'une part la possibilité des synthèses actuelles en milieu actif et d'autre part d'examiner les performances des matrices sous auto-irradiation alpha, notamment après un cumul des désintégrations alpha au-delà des doses critiques d'amorphisation.

Pour cela, il faut utiliser des radionucléides très radioactifs comme l'américium 241, le neptunium 237 et le curium 244 pour les actinides, afin que les expériences puissent être conduites en quelques années. Les propriétés de base (mécaniques, thermiques, microstructurales) associées au confinement des actinides seront alors mesurées. Ce confinement devra être examiné par des tests de lixiviation et d'identification des phases secondaires afin d'établir des modèles de comportement à long terme.

Ensuite il faudra évaluer la sensibilité des matrices à la pureté des éléments résultant de la séparation poussée et à l'incorporation éventuelle de poisons neutroniques tels que le gadolinium [5].

A.III.1.3. La synthèse à l'échelle industrielle

Lorsqu'un concept est valide, commence alors une phase d'optimisation et de simplification pour adapter celui-ci aux contraintes industrielles. Cette phase vise, par exemple, à diminuer le nombre d'étapes de procédé en regroupant les fonctions, à réduire les flux pour utiliser des appareils de plus petite taille, à utiliser des réactifs peu coûteux et générant des effluents faciles à gérer. Ce n'est qu'une fois toutes ces étapes franchies que peut être envisagé le passage à la phase industrielle. Cette étape devrait aussi comporter un dossier de spécification préliminaire d'un colis devant aller en entreposage de surface, puis en stockage géologique et du conteneur correspondant [1].

A.III.2. Synthèse des matériaux

Les objectifs du conditionnement des DR sont multiples. Il s'agit de mettre le déchet initialement liquide (solutions de PF) sous une forme solide, évitant ainsi tout risque de fuite, compacte, qui réduit le volume facilitant le stockage et diminuant son coût, stable, monolithique, qui réduit la surface accessible vis à vis des agents externes d'agression, stable et confinante, d'excellente durabilité chimique.

Le confinement aboutit également à la production d'un colis facilitant la manutention et le transport des DR. Ce chapitre présente une synthèse bibliographique portant sur l'élaboration des matériaux de confinement des DR, en l'occurrence les verres, les vitrocéramiques et les céramiques.

A.III.2.1. Les méthodes de synthèse des verres

Le verre est la matrice de choix pour le confinement des déchets à haute activité, car il permet d'incorporer une large gamme d'éléments et possède des propriétés adaptées au stockage de DR. Il existe deux procédés principaux d'élaboration des verres.

A.III.2.1.1. La synthèse par fusion

Le verre est dérivé d'un mélange de matériaux bruts inorganiques. Ce mélange est transformé en un liquide homogène, fondu complètement et dénué d'inclusions cristallines ou gazeuses, en le chauffant à une température située entre 1300 °C et 1600 °C selon la composition en oxydes de ce dernier. Ce liquide est alors transformé en une substance amorphe, solide, en augmentant progressivement sa viscosité à température ambiante, sans lui permettre pour autant de cristalliser.

Une fois que la composition du verre a été choisie, le mélange vitrifiable est placé à l'intérieur d'un four, dans un creuset en métal réfractaire (généralement en platine). En fait, la transformation d'un mélange hétérogène en un liquide homogène se produit en plusieurs étapes.

A l'issue de ces dernières, le verre contient tout de même un grand nombre de bulles dues à la décomposition, entre autres, des carbonates. Dans le but d'homogénéiser cette masse fondue, une étape dite d'affinage est nécessaire. Durant cette phase, la propriété principale est la viscosité du liquide fondu. Les bulles tendent à atteindre la surface du verre et rencontrent une résistance proportionnelle à la viscosité. Ainsi, une augmentation de température pouvant atteindre 1500 °C permet la réduction de viscosité. Il persiste, cependant, un certain degré d'hétérogénéité. Ceci est principalement dû au fait que, techniquement, la fusion du verre est faite dans des creusets relativement petits. Aussi, un tel processus ne peut garantir la même homogénéité obtenue lors de la fusion dans des plus grands récipients de mélange [6].

Actuellement, et vu la facilitée d'élaboration des verres par cette méthode (fusion et coulée), ce processus a été élargie à l'échelle industrielle pour confiner les déchets de haute activité en France, aux Etats-Unis, au Royaume-Uni, en Russie, en Belgique, en Allemagne, et au Japon.

On appelle ce processus « la vitrification ». Elle consiste à incorporer sans distinction les PF et les actinides mineurs à du verre en fusion. La solution de produits de fission est donc figée définitivement au cœur du verre et la radioactivité des éléments activés confinée. Dans ce cadre là, on parle alors de conditionnement global des DR puisque tout déchet de haute activité est traité et adjoint à la matrice sans distinction.

La vitrification peut se faire dans plusieurs types de fours, on peut citer quelques types de fours qui sont utilisés dans l'industrie nucléaire à travers le monde.

III.2.1.1.1. La fusion dans un cylindre métallique chauffé par induction

Le procédé continu de vitrification, actuellement mis en œuvre industriellement, comporte deux étapes séparées (Figure A.III.1). Une étape de calcination des solutions nitriques à vitrifier vers 500 °C est suivie d'une étape de fusion vers 1100 °C dans un cylindre (pot) métallique chauffé par induction, dans lequel l'adjuvant de vitrification (fritte de verre) et la solution calcinée (calcinât) sont mélangés avant d'être coulés dans un conteneur métallique. Le verre ainsi élaboré contient entre 7.5 et 18.5 m.% de solution de PF et An [7,8].

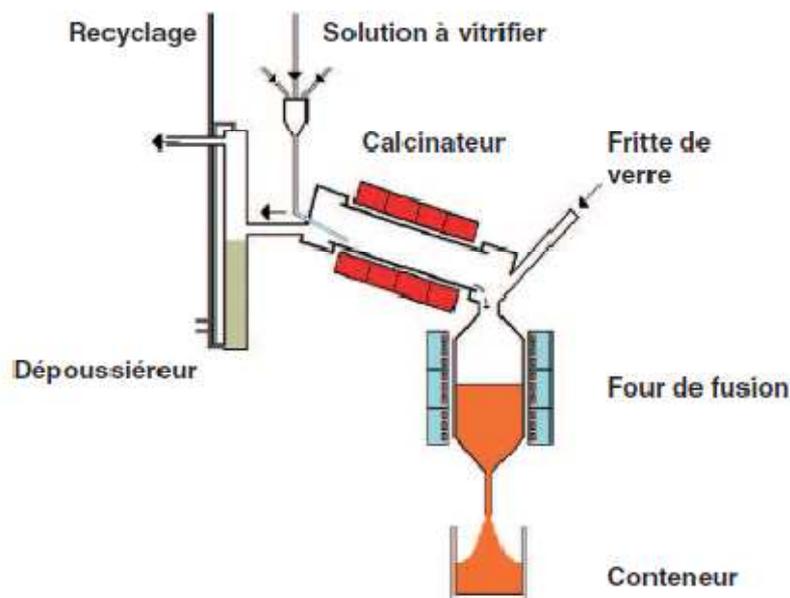


Figure A.III.1: Schéma du procédé continu de vitrification des déchets radioactifs

Ce procédé de vitrification actuellement en service industriel en France et au Royaume-Uni comportent des limitations:

- La durée de vie des cylindres métalliques de fusion est de l'ordre de 5000 heures, ce qui constitue une source de DR secondaire,
- La capacité des cylindres métalliques est de l'ordre de 25 kg/h pour le verre R7/T7, ce qui nécessite la présence de plusieurs chaînes fonctionnant en parallèle,
- Les difficultés de démantèlement pour les fours métalliques en fin de vie, car ceux-ci constituent un déchet technologique volumineux,
- Un choix de compositions restreint aux verres dont la température d'élaboration doit être inférieure à 1150 °C.

A.III.2.1.1.2. La fusion en creuset froid

Le procédé consiste à élaborer des matériaux par fusion inductive dans une structure métallique refroidie par de l'eau avec une capacité de fusion pouvant atteindre 200 kg/h [9].

Par rapport au procédé décrit précédemment, la technologie de « fusion en creuset froid » présente des avantages majeurs. Tout d'abord, le refroidissement du four de fusion permet la formation d'une fine couche de verre figée à la surface interne du creuset, qui protège le creuset et évite sa corrosion par le verre en fusion. Ensuite, le chauffage par induction directe dans le bain de verre fondu autorise des températures plus élevées (absence de limitations dues à la tenue en température et la résistance à la corrosion du métal constitutif des parois du four), ce qui permet l'élaboration de verres plus réfractaires et de repousser les limites de solubilité de certains éléments (peu soluble à basse température).

C'est ce type de four qui serait envisagé pour l'élaboration des verres pour confiner des quantités accrues de PF (T de fusion ~1200 °C) ainsi que de nouvelles matrices vitreuses pour le confinement des solutions issues du retraitement des combustibles UMo usés, et des solutions de rinçage des cuves [10].

A.III.2.1.1.3. La fusion dans un four à effet joule

Les mélanges d'oxydes sont placés dans des creusets en réfractaire (Pt, A1203, ZrO₂) et portés à 1480 °C sous air. Les fours sont chauffés au moyen d'une résistance. Après un temps d'affinage, un traitement thermique adapté au matériau est appliqué soit pour libérer les contraintes survenant au refroidissement, soit pour contrôler les croissances cristallines. Les quantités obtenues sont de l'ordre de 300 à 800 grammes [11, 12].

A.III.2.1.2. Synthèse par la méthode sol-gel

La technique sol-gel est un procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse.

Elle est principalement utilisée pour des applications telles que l'encapsulation, l'élaboration de matériaux poreux ou encore pour les dépôts de couches minces.

Le procédé sol-gel est sans doute le plus simple et le moins onéreux. La méthode est basée sur l'utilisation d'un sol obtenu à partir de précurseurs d'alkoxydes métalliques ou organométalliques. Ce sol, solution contenant des particules en suspension, polymérise à basse température pour former un gel humide. Celui-ci sera densifié par recuit thermique pour donner un produit inorganique sous forme de gel sec, de verre ou de polycristal [13]. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées à la figure A.III.2.

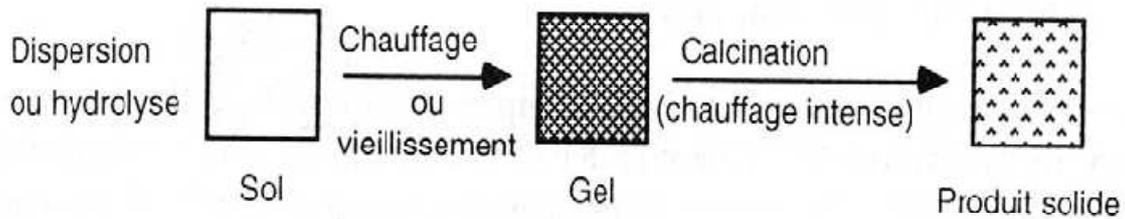


Figure A.III.2: Etapes du procédé de synthèse par sol-gel [14].

Cette méthode de synthèse présente quelques avantages par rapport à la vitrification, qui sont:

- Moins de consommation d'énergie,
- Une meilleure homogénéité du produit final,
- Une plus grande pureté du produit final.

A.III.2.2. Les méthodes de synthèse des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques peuvent être élaborées suivant deux méthodes : par la dévitrification contrôlée des verres et par la méthode sol-gel [15].

A.III.2.2.1. La dévitrification contrôlée des verres

La synthèse d'une VC par dévitrification d'un verre est la méthode de synthèse la plus répandue. Toutefois, c'est également cette dévitrification que l'on cherche à éviter lors de la synthèse d'un verre. En effet, celle-ci peut intervenir lors de la trempe ou durant sa mise en forme. Dans ce cas, la cristallisation se produit dans le volume, à l'interface agent nucléant-verre. Elle est non contrôlée et ne permet pas de maîtriser les propriétés de la vitrocéramique formée.

C'est pour cela que l'on procédera, en général, à partir d'un verre de base stable face à la cristallisation. Le verre de base est donc préparé dans une première étape. Ensuite, il est partiellement dévitrifié: des cristallites sont formées au sein de la matrice amorphe. On obtient ainsi une vitrocéramique. Il existe trois techniques pour céramiser un verre :

- **Par traitement thermique**, technique la plus courante, celle que nous utiliserons dans nos travaux.
- **Par irradiation avec un laser** (en régime pulsé en général) : cette méthode apparue récemment est de plus en plus étudiée. Elle permet notamment des dévitrifications localisées dans le verre massif [16, 17].
- **Par combinaison d'un traitement thermique et d'une irradiation laser** : simultanément ou successivement [18].

Deux processus peuvent être à l'origine d'une séparation de phases dans les systèmes vitreux, la nucléation et croissance cristalline, et la décomposition spinodale.

A.III.2.2.1.1. Nucléation et croissance cristalline :

Ce processus est le plus fréquemment rencontré dans les verres. Il est constitué de deux étapes :

1. *La nucléation* : correspond à la formation de germes, encore appelés nuclei. Leur composition est différente de celle du verre. La nucléation est homogène lorsqu'elle se produit de manière aléatoire dans le matériau. Elle est dite hétérogène lorsqu'elle a lieu à partir de la surface ou autour de centres nucléants tels que les impuretés. De plus, des études thermodynamiques ont montré que l'énergie minimale à fournir au système pour que la germination ait lieu est plus importante dans le cas d'une nucléation homogène [19].
2. *La croissance des grains*: les cristallites vont croître à partir des germes stables présents dans la matrice. Elle va dépendre de la diffusion des atomes dans le verre, ainsi que de leur traversée à l'interface verre/cristallite [20].

Selon le système vitreux étudié, on peut contrôler ces deux phénomènes par un ou plusieurs traitements thermiques appropriés. L'utilisation d'un laser, que ce soit en mode pulsé suivi d'un traitement thermique ou bien en mode continu simultanément à un traitement thermique, peut aussi agir sur l'une et/ou l'autre des deux phases.

Le principe du processus d'élaboration d'une vitrocéramique est illustré à la figure A.III.3.

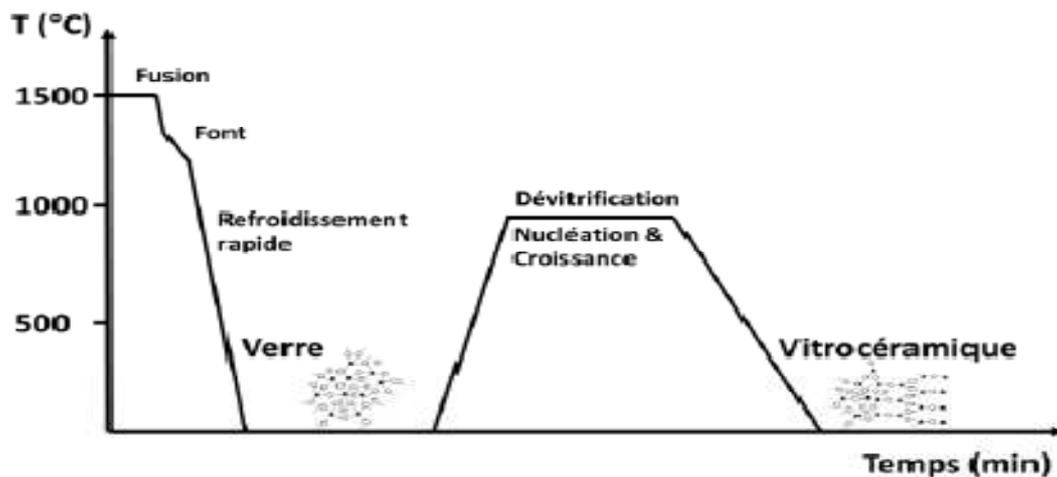


Figure A.III.3: Représentation du traitement thermique lors de la synthèse d'une vitrocéramique [21]

A.III.2.2.1.2. Dévitrification spinodale

La dévitrification d'un verre peut également avoir lieu par décomposition spinodale. Cette dévitrification, quoique peu traitée dans la littérature, consiste en une lente modification de la composition du verre jusqu'à obtenir une séparation en deux phases distinctes. La composition du verre est lentement modifiée jusqu'à séparation en deux phases distinctes [22].

La phase cristallisée a une forme généralement dendritique avec des cristallites interconnectées. De plus, sa fraction volumique peut être importante. On obtient un matériau ayant une structure spongieuse, diminuant généralement sa transparence.

Le schéma représenté à la figure A.III.4 représente la morphologie des vitrocéramiques obtenues par nucléation/croissance et décomposition spinodale. Dans le cas du processus par nucléation/croissance, celui généralement souhaité, les cristallites sont le plus souvent sphériques et disséminés dans la matrice vitreuse.

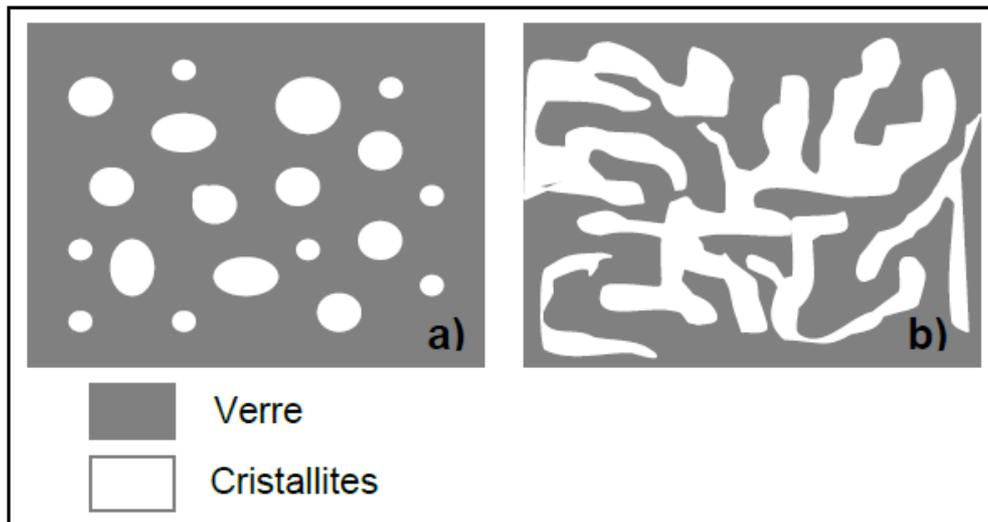


Figure A.III.4: Morphologie d'une vitrocéramique résultant d'un processus de nucléation/croissance (a) et d'une décomposition spinodale (b).

A.III.2.2.2. La synthèse par la méthode sol-gel

Cette technique est déjà décrite lors de la synthèse des verres (§ A.III.2.1.2), Dans le cas d'une vitrocéramique, la technique consiste à recuire le gel obtenu pour en céramiser une partie [23].

Cette méthode de synthèse présente quelques avantages par rapport à la synthèse par dévitrification d'un verre, comme:

- Des températures de synthèse plus basses,
- Une mise en forme des vitrocéramiques en couches minces, pour former des guides d'ondes, notamment [24]

A.III.2.3. Les méthodes de synthèse des céramiques

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide dite également procédé métallurgique des poudres "solid state synthesis" et la synthèse par la méthode humide dite "sol-gel". Il existe aussi d'autres méthodes d'élaboration moins conventionnelles.

A.III.2.3.1. La méthode sèche

Dans sa forme la plus simple, la méthode sèche consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides, pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [25].

L'élaboration des céramiques par la méthode de compactage à sec des poudres, appelée communément « méthode métallurgique des poudres », est une méthode de synthèse par voie sèche, qui comprend trois étapes: le traitement des poudres (broyages, tamisages, et homogénéisations), la mise en forme et la densification.

La préparation des poudres constitue l'une des étapes la plus importante à l'aboutissement d'un produit performant. En fonction de la nature des matériaux, l'on cherche à obtenir des poudres fines [26].

Le procédé de mise en forme transforme le matériau en un produit cru, de caractéristiques spécifiques, ayant une taille, forme, densité et microstructure particulière. Le contrôle de la densité et de la microstructure est nécessaire pour l'obtention d'un produit performant. La matière est généralement additionnée de liants et de plastifiants.

L'utilisation de liants (polymères à haut poids moléculaire) et d'ajouts organiques lors de l'élaboration de poudres céramiques assure plusieurs fonctions. Le choix d'un liant doit satisfaire à des conditions directement liées au procédé [27,28].

La densification comprend deux étapes: Le déliantage et le frittage. L'ensemble constitue le traitement thermique de la matrice, et nécessite une étude préalable d'optimisation.

Le déliantage: est l'élimination des ajouts organiques (liants et plastifiants) par traitement thermique à une température légèrement supérieure à leur température d'évaporation, soit environ 873 K. Ces ajouts doivent disparaître avant la fermeture des pores pour éviter l'emprisonnement de gaz, source de défauts de structure.

Le frittage: est la densification proprement dite. Il s'effectue à une température légèrement inférieure au point de fusion du composé majoritaire du mélange.

La méthode sèche est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitante.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode sèche présente plusieurs inconvénients [29] :

- Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

Dans notre étude nous nous intéressons, à la méthode sèche la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

A.III.2.3.2. La méthode humide

C'est la méthode sol-gel. Cette technique est un procédé permettant la synthèse des céramiques. Cette méthode est décrite au paragraphe A.III.2.2.2, sauf que l'on utilise une

étape de frittage du gel obtenu, pour pouvoir développer des cristaux. La figure A.III.5. illustre la méthode de préparation des céramiques à l'aide d'un procédé sol-gel.

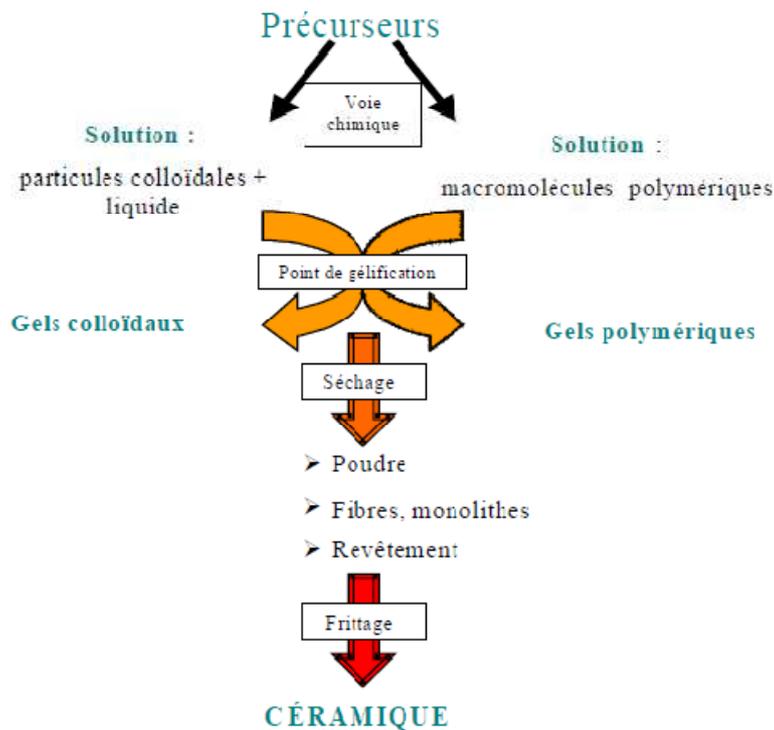


Figure A.III.5 : Schéma du procédé sol-gel pour l'élaboration d'une céramique [30]

A.III.2.3.3. Les méthodes particulières

Pour éviter les inconvénients de ces deux méthodes et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales, la méthode du précurseur.

Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode conventionnelle.

A.III.2.3.3.1. La méthode hydrothermale : Cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion en présence d'eau. La bombe appelée, aussi autoclave, est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte [31].

Cette méthode a trois avantages majeurs:

- l'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel, et un taux de dépôt relativement élevé,
- la possibilité de préparer des composés avec des éléments de degrés d'oxydation non usuels (utilisation du dioxyde de chrome (Cr^{4+}) sur les bandes magnétiques),
- la possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et à températures élevées.

A.III.2.3.3.2. La méthode du précurseur :

Le précurseur est un solide dans lequel les éléments métalliques du composé désiré sont présents. Par exemple, pour un oxyde MM'_2O_4 , on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel qu'un acétate, contenant les cations M et M' dans le rapport 1:2.

Le précurseur est ensuite chauffé pour qu'il se décompose en formant le composé souhaité. Des produits homogènes sont ainsi formés à des températures relativement basses.

L'inconvénient de cette méthode est qu'il n'est pas toujours possible de trouver un précurseur convenable. Cependant, cette technique permet d'avoir des produits solides dans lesquels la taille des grains est contrôlée, ce qui l'a rend très intéressante pour la synthèse de matériaux utilisés pour la fabrication des circuits électroniques modernes [32].

A.III.3. Références

- [1] CEA, séparation, transmutation des éléments radioactifs à vie long, 2012.
- [2] P. Li, I-W. Chen, J.E. Penner-hahn, "The Effect of Dopants on Zirconia Stabilization. An X-Ray Absorption Study; I-Trivalent Dopants". *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.77, p:118-128, 1994.
- [3] S. Gavarini, " Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents " Thèse de doctorat, 2002.
- [4] P. Baron, Les progrès de la chimie séparative des actinides, CLEFS CEA - N° 60 - été 2011.
- [5] Commission nationale d'évaluation, Rapport d'évaluation N° 8, Septembre 2002.
- [6] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, New York, 1982.
- [7] R. Boën, « Le conditionnement des déchets nucléaires », Monographie de la direction de l'énergie nucléaire », Ed. Le moniteur, 2008.
- [8] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majerus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, and A. Quintas, 'Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes,' Nova Science Publishers, New York, 2009.
- [9] G. Leturcq, Altération et comportement à long terme de différentes classes de matériaux innovants pour le confinement des radionucléides à vie longue, Thèse de l'université de Toulouse, France, 1998.
- [10] O. Pinet, V. Benavent, N. Bousquet, N. Chauvet, J.-L. Chouchan, I. Hugon, C. Marques, S. Mure, H. Nonnet, B. Penelon, C. Vallat, A. Rubis, "Vitrification des solutions UMo de l'usine UP2-400 : Note de synthèse sur la formulation et caractérisation des verres de confinement", Note technique NT/DTC/SECM/2008/30, 2008.
- [11] M. I. Ojovan, W.E. Lee. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 315p. 2005.
- [12] M.I. Ojovan, W.E. Lee. *New Developments in Glassy Nuclear Wastefoms*. Nova Science Publishers, New York, 131p. (2007).
- [13] C. J. Brinker, and G. W. Scherer, *Sol - gel science: The physics and chemistry of sol - gel processing*, Academic Press, New York , 1990.
- [14] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Ed. Masson, Paris, 1997.
- [15] Y. Ledemi *Verres et vitrocéramiques à base de chalco – halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible*, Thèse l'Université de Rennes 1, France, 2008.
- [16] J. Qiu, A. Makishima, «Rare-Earth Containing Nanocrystal Precipitation and Up-conversion Luminescence in Oxyfluoride Glasses» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*», Vol: 5, p: 1541–1545, 2005.

- [17] F. Goutaland, M. Mortier, B. Capoen, S. Turrell, M. Bouazaoui, A. Boukenter, Y. Ouerdane, «UV-assisted crystallisation of tellurite and germanate-based glasses» *Optical Materials*, Vol. 28, p: 1276-1279, 2006.
- [18] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, London, 1994.
- [19] H.C. Yang, H.C. Zeng, Lattice strain directed synthesis of anatase TiO₂ single-crystal microplatelet arrays on alpha-MoO₃ (0 1 0) template, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, p. 819-823, 2004.
- [20] M. Nogami, A. Ohno, « Laser precipitation of SnO₂ nanocrystals in glass and energy transferred-fluorescence of Eu³⁺ ions», *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 330 p: 264-267, 2003.
- [21] K. Krausová, vers de nouvelles matrices minerales pour l'immobilisation et la valorisation des dechets ultimes de l'incineration des dechets menagers, Universite paris est, France, 2013
- [22] M. Mortier, A. Monteville and G. Patriarche, Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 284, p: 85-90, 2001.
- [23] S. Fujihara, C. Mochizuki and T. Kimura, Formation of LaF₃ microcrystals in sol-gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 244, p:267-274, 1999.
- [24] W. Holand, G.H. Beall, *Handbook of Advanced Ceramics Materials, Applications, Processing, and Properties*, second ed., Elsevier, USA, UK, The Netherlands, p: 371-382. 2013
- [25] S. Park, K. Markowshi, S. Yoshikawa and L. Eric cross, Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate système, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, p: 407 – 412, 1997.
- [26] E. Dorre and H. Hubner. "Alumina: Processing, properties, and applications". Ed. Springer-Verlag, New York (1984), in H. Abdizadeh. "Elaboration et caractérisation de composites duplex "Composites laminaires tri-couches à base d'alumine". Thèse de Doctorat de l'I.N.S.A., Réf. 97.ISAL.0076, Lyon, France, 1997.
- [27] J.W. Harvey and D.W.Jr. Johnson. "Binder systems in ferrite". *American Ceramic Society Bulletin*. Vol .59, p: 637-639, 1990, in H. Abdizadeh, *Elaboration et caractérisation de composites duplex "Composites laminaires tri-couches à base d'alumine"*. Thèse de Doctorat de l'I.N.S.A., Ref: 97.ISAL.0076, Lyon, 1997.
- [28] C.W. Nies and G.L. Messing. "Effects of glass-transition temperature of polyethylen glycol-plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction". *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 67, p: 301-304, 1984.
- [29] M. J. Pascual, A. Duran, M. O. Prado and E. D. Zanotto, Model for sintering devitrifying glass particles with embedded rigid fibers, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 88, p : 1427 - 1434, 2005.
- [30] D. Durin, Etude des réactions physico-chimiques à l'interface liquide physiologique/verre bioactif, physiologique/verre bioac-tif. <http://hal.in2p3.fr/in2p3-000236492004>, 2004.
- [31] P. Boch, *Matériaux et Processus Céramiques*, Ed. Hermes Science, Paris, 2001.
- [32] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Ed. Masson, Paris, 1997.

Chapitre IV: Caractérisations des matériaux de confinement des déchets radioactifs

A.IV.1. Introduction

La synthèse des matériaux (verres, céramiques ou vitrocéramiques) est suivie par leur caractérisation physico-chimique. Elle a pour objectif, d'une part, le contrôle de la réussite du procédé, et, d'autre part, la vérification de la conformité des matériaux avec les exigences techniques qui leurs sont propres.

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, l'étude de compactage et la mesure de la dureté. La caractérisation microstructurale, par plusieurs méthodes telles que le volume molaire, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique différentielle (ATD), la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR). Les matériaux conformes aux exigences requises doivent subir des tests de lixiviation dans l'eau, garantissant leur stabilité chimique, leur comportement en réacteur et l'entreposage à long terme des déchets radiotoxiques qu'ils contiennent [1-4].

A.IV.2. Caractérisations physiques et mécaniques

A.IV.2.1. Mesure de la densité

Différentes méthodes de mesure de densités peuvent être utilisées au cours de la synthèse des matrices de confinement de DR. Parmi ces méthodes, la méthode géométrique et la méthode d'Archimède (par la balance hydrostatique).

On choisit une méthode de mesure de la densité des matériaux, en raison de leur porosité et de l'application à laquelle elles sont destinées.

A.IV.2.1.1. La méthode d'Archimèdes

C'est un essai normalisé de détermination de la masse volumique des produits à l'état solide (norme: ISO 3923-2:1981) [5]

La densité des verres et des vitrocéramiques constitue une donnée facilement mesurable par la méthode d'Archimèdes. Les échantillons étudiés ont donc été plongés successivement dans de l'eau distillée utilisée comme liquide d'immersion. Chaque point correspond à une moyenne calculée sur trois mesures consécutives effectuées sur un même échantillon, qui a été choisi pour son absence de bulles.

L'écart maximum entre ces mesures fournit l'incertitude sur la mesure. En réalité, nous mesurons non pas la densité, sans dimension, mais la masse volumique spécifique de l'échantillon exprimée en g/cm^3 . La densité est alors déterminée par la relation suivante :

$$\rho_A = \frac{m_v \rho_e}{m_v - m_e} \quad (1)$$

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

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

ρ_e : la densité de l'eau à la température considérée (g/cm^3).

A.IV.2.1.2. La méthode géométrique

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, leurs densités est une valeur précise.

Lorsque la céramique est crue, on parle de **densité verte ou crue (dc)**. Lorsque celle-ci est frittée, la densité finale est dite **densité frittée (df)**. La mesure de (df) d'une matrice en fonction de la pression de compactage permet de tracer la courbe de compactage.

Celle-ci intervient lors de l'optimisation du procédé de synthèse. Elle renseigne sur la qualité de la poudre employée et permet de situer le meilleur cycle de compression de la pastille. Elle représente une caractéristique de comportement du matériau à haute température.

A.IV.2.2. Mesure de la dureté

La dureté est un paramètre permettant de caractériser les matériaux. Elle représente le pouvoir d'un corps de résister à la pénétration, d'une pointe, d'une bille ou d'un outil. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de normes précises : la dureté de Mohs, la dureté Brinell, la dureté Knoop, la dureté Rockwell B et C et la dureté Vickers.

Cette dernière méthode sera utilisé pour la détermination de la dureté du verre et de la zirconolite (§B.I.1.2.1. et B.I.3.2.1.), respectivement. Cette méthode est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant 15 secondes.

L'indenteur est une pyramide en diamant à base carrée dont les côtés opposés font un angle de 136°. Dans ces conditions, l'indentation est assimilée à une compression uniaxiale. La dureté Vickers est obtenue à partir de la longueur des diagonales de l'empreinte de l'indentation 136° [6,7]. La charge appliquée est comprise entre 1 et 120 Kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0.5 mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope.

A.IV.3. Caractérisation microstructurale

A.IV.3.1. Le volume molaire

La masse volumique d'un matériau est dépendante de la masse de chacun de ces éléments. Plus les éléments composant le matériau ont une masse molaire élevée et plus la masse volumique sera grande [8]. Cependant, pour s'affranchir de cette dépendance, il est préférable de considérer le volume molaire, c'est-à-dire le volume occupé par une mole de matériau. Le volume molaire, V_m , est donné par la relation suivante :

$$V_m = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho_A * 100} \quad (2)$$

où M_i est la masse molaire (g) et x_i la composition molaire en oxyde i (en pourcentages), et ρ_A la densité du matériau.

Les volumes molaires en oxygène V_m^O ont également été calculés. Ils correspondent au volume occupé par une mole d'oxygène et sont obtenus grâce à la formule suivante:

$$V_m^O = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho_A \sum_i n_i x_i} \quad (3)$$

où n_i est le nombre d'oxygène contenu dans l'unité formulaire de base du $i^{\text{ème}}$ oxyde considéré [9, 10, 11].

A.IV.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (notée DRX) permet l'identification des phases contenues dans un matériau solide, céramique ou vitrocéramique et confirme la nature amorphe du verre [4, 12,13].

Les appareillages de diffraction X utilisés sont essentiellement composés de trois parties : la source de rayons X, le porte échantillon et le détecteur. La source est constituée par un tube à rayons X ($\text{Cu}_{K\alpha}$), tandis que l'échantillon est disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée en balayant le domaine angulaire 2θ avec un compteur [14, 15].

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4)$$

Où :

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,.

d_{hkl} : est la distance inter-réticulaire des plans cristallins, d'indices de Miller h, k et l ,

θ : est l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans.

n : l'ordre de diffraction est un entier.

Le rayonnement incident est diffracté par les plans réticulaires si le matériau est cristallin et le rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire v , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse $2v$. Le tube à rayons X reste fixe pendant toute la durée de l'expérience.

Un schéma du principe de la diffraction des rayons X est présenté à la figure A.IV.1.

En balayant le domaine angulaire, on obtient un spectre entier présentant des pics d'intensité caractéristiques des différents plans réticulaires si le matériau est cristallisé. Si le matériau est amorphe en revanche on n'obtiendra aucun pic avec souvent dans le cas des verres seulement un signal très large aux bas angles. Le temps passé à chaque angle par le détecteur (temps/pas) peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes selon l'intensité nécessaire à l'obtention d'un rapport signal/bruit correct.

De nos jours, des centaines de constituants ont des spectres de diffraction connus, grâce à des fiches standards JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) d'étalons, répertoriés par le Centre International des Données de Diffraction (International Centre of Diffraction Data) [16]. Ces fiches JCPDS permettent de faire les identifications de phases au sein d'un corps solide, et de calculer les paramètres cristallographiques des microcristaux

qu'il contient. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes, donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé [17].

Beaucoup de publications sur le verre et les vitrocéramiques, donnent des détails sur cette technique d'analyse [18-20]

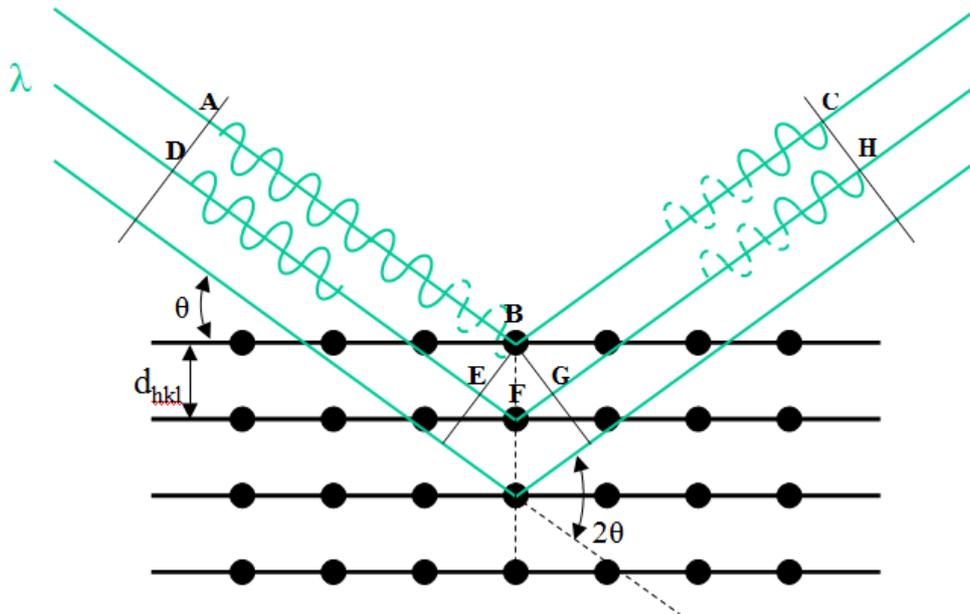


Figure A.IV.1 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

A.IV.3.3. Microscopie électronique à balayage

Comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (notée : MEB) permet d'atteindre la distribution de tailles des grains et pores d'un échantillon, et de fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique des solides [21].

Elle renseigne, également, sur la qualité de la densification après une synthèse par frittage. Le principe du microscope électronique repose sur la réflexion d'un faisceau incident d'électrons par la surface d'un échantillon. Une image (micrographie) contrastée peut être obtenue avec des facteurs de grandissement pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de milliers [22].

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe suivant : un faisceau d'électrons d'énergie de 1 à 40 keV est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon [23]. Le schéma du principe du MEB est représenté à la figure A.IV.2.

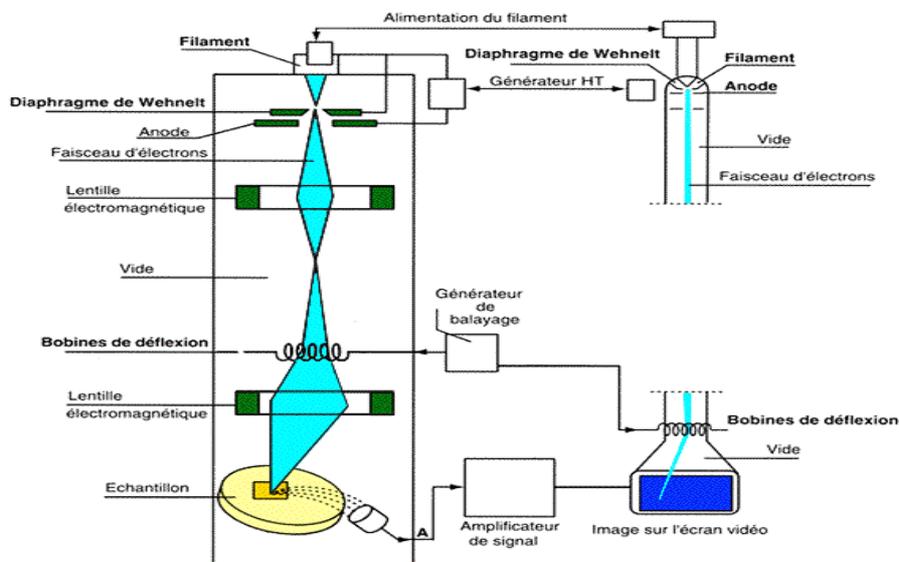


Figure A.IV.2 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage [21]

A.IV.3.4. Analyse thermique différentielle et calorimétrie à balayage différentiel

L'analyse thermique, par mesure enthalpique différentielle (DSC) ou par analyse thermique (ATD), permet de visualiser les changements d'états physicochimiques d'un matériau en fonction de la température et du temps, qui se traduisent sur les thermogrammes par des pics dirigés vers le bas ou vers le haut selon que la transformation est endothermique ou exothermique.

La fusion, phénomène endothermique sera alors dirigée vers le bas et la cristallisation vers le haut. Expérimentalement, les températures de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) sont déterminées par un « Tonset » soit l'intersection de la ligne de base avec la tangente au flanc basse température du pic.

La température de transition vitreuse, quant à elle, correspondra au point d'inflexion associé à la variation de la capacité calorifique.

A partir des mesures des températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f), il est possible de déterminer le paramètre de Hruby (H_r) défini comme le rapport $H_r = (T_c - T_g) / (T_f - T_c)^2$ [24] qui rend compte de la stabilité d'un verre.

Selon ce critère, plus H_r est élevé est plus la stabilité du verre est grande. Pour évaluer plus précisément cette stabilité on lui associe en complément un second paramètre, noté R_c , qui correspond à la vitesse de cristallisation critique. Suite aux travaux de A. A. Cabral [25] et de I. Avramov [26], R_c s'avère être corrélée linéairement à H_r [27]

A.IV.3.5. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les modifications des liaisons moléculaires des matériaux et l'apparition de nouveaux types de liaison après réaction peuvent ainsi être mis en évidence sur les échantillons.

La spectroscopie FTIR est une technique d'analyse, mettant en jeu les interactions rayonnement-matière et sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement ce qui va conduire à une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge, les noyaux vibrent selon différents mouvements. Les vibrations sont classées en trois catégories : vibrations d'élongation (stretching), de déformation des angles (bending) ou de balancement (rocking).

Ces vibrations peuvent impliquer une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire et les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption repose sur la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [28].

A.IV.4. Caractérisation chimique: Durabilité chimique

A.IV.4.1. La lixiviation

Les actinides mineurs, isotopes radiotoxiques, qu'ils soient recyclés ponctuellement ou confinés dans des matrices de stockage représentent un danger potentiel pour l'environnement en tant que déchets ultimes, à savoir: des déchets industriels spéciaux dont on ne peut réduire le caractère polluant ou dangereux, et qui ne sont plus valorisables [29].

Leur quantité croissante impose la nécessité de se tourner vers de nouvelles filières de traitement, visant des solutions d'avenir, telles que leur conditionnement pour un stockage dans des centres d'enfouissement techniques pour le long terme, dont la fiabilité s'étendrait sur des centaines d'années.

Ces radioisotopes sont donc considérés comme une source potentielle de pollution dans le milieu de stockage ou de valorisation (réacteurs). La pollution est provoquée par leurs émissions à partir des matrices confinantes, lors du contact avec l'extérieur, principalement avec l'eau.

L'outil scientifique le plus répandu aujourd'hui tend vers l'utilisation d'une méthodologie expérimentale d'évaluation de l'impact environnemental. De nombreux tests de lixiviation existent.

La prévision du comportement à l'eau des matériaux dans des conditions d'exposition à long terme nécessite la mise au point de modèles mathématiques. Une méthodologie d'étude simple doit être centrée sur les tests de laboratoire faciles à mettre en oeuvre dans un contexte industriel et sur un modèle comportemental qui décrive correctement les phénomènes de relargage des radioisotopes et qui peut être facilement exécuté [30].

A.IV.4.2. Description du phénomène d'altération des matériaux dans l'eau

De nombreuses études ont été menées depuis plusieurs années afin de comprendre le comportement du verre, des céramiques et des VC en milieu aqueux [31-38]. L'altérabilité des matériaux par l'eau fait intervenir plusieurs mécanismes simultanément dont l'importance varie en fonction des conditions et du temps.

Ces mécanismes associés à l'altération conduisent à une évolution de la vitesse d'altération du matériau au cours du temps et des conditions d'altération.

Pour le verre, M. Deburé [28] a signalé que l'altération du verre est décrite par cinq régimes de vitesse successifs qui conduisent au ralentissement de sa dissolution. Ce sont :

- L'interdiffusion,
- La vitesse initiale de dissolution,
- La chute de vitesse,
- La vitesse résiduelle,
- La reprise d'altération.

Ces différents régimes de vitesse identifiables au cours de l'altération du verre sont résumés à la figure A.IV.3.

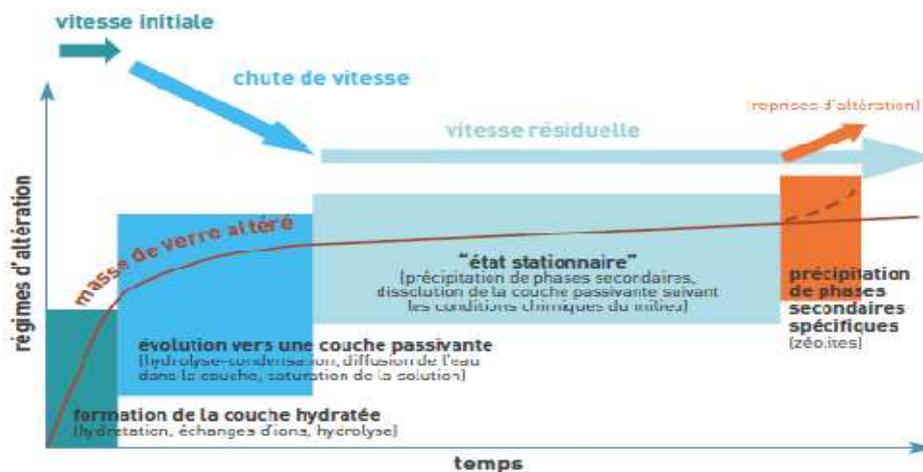


Figure A.IV.3 : Régimes de vitesse de l'altération du verre en milieu aqueux et mécanismes associés [28].

M. I. Ojovan et al. [39] explicitent les deux phases principales du mécanisme d'altération soit les deux phénomènes de: diffusion contrôlé par l'échange ionique et l'hydrolyse.

Au cours des premiers instants de l'altération d'un verre par l'eau, le mécanisme d'interdiffusion est prépondérant. Lors de cette étape il y a un échange ionique entre les alcalins du réseau vitreux et les protons de la solution aqueuse suivant la réaction chimique (1). L'échange ionique conduit à la formation de groupements silanols (Si-OH) et à une augmentation du pH.



Cette dissolution est sélective, puisque seuls les cations modificateurs du réseau faiblement liés aux atomes d'oxygène passent en solution. Ce mécanisme prédomine aux premiers instants de la réaction et est favorisé en milieu acide et neutre [31].

La progression du front d'interdiffusion pendant l'altération conduit donc à la désalcalinisation du verre, voir à une dépolymérisation partielle. Cette couche est appelée

verre hydraté. La vitesse d'interdiffusion diminue très rapidement au fur et à mesure que se forme la pellicule de verre hydraté. C'est ensuite le mécanisme d'hydrolyse qui prend le dessus.

L'hydrolyse du réseau vitreux correspond à la dépolymérisation puis à la dissolution du verre par rupture de ses liaisons pontantes (Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O-Zr) par protonation ou hydroxylation des sites réactifs de surface:



Ce mécanisme est une réaction de surface qui se produit à l'interface couche hydratée/solution. Pour un atome de silicium, la rupture des quatre liaisons pontantes est nécessaire à la libération de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4). La rapidité de l'hydrolyse des liaisons constituant le réseau vitreux dépend directement de la nature (caractère ionique ou covalent) et de la force de liaison. C'est l'hydrolyse des liaisons les plus stables qui va limiter l'hydrolyse du matériau global.

La rupture O-Si des liaisons O-Si-Al et O-Si-Zr est plus difficile que celle des liaisons Si-O-Si, alors que celle des liaisons O-Si-Na et O-Si-Ca est favorisée.

Au regard des travaux de P. Aagaard and H. C. Helgeson[40], l'hydrolyse de chaque type de liaison a sa propre fonction d'affinité. C'est alors le mécanisme le plus rapide qui contrôle la cinétique globale et le contenu de la fonction d'affinité reste indissociable de la nature de la liaison (Si-O ou Al-O...) qui contrôle l'altération.

L'augmentation de la température et du pH de la solution favorise ce mécanisme [28]. Les phénomènes de surface (dissolution du réseau silicaté, précipitation de phases secondaires amorphes ou cristallisées) conduisent à la formation d'une pellicule d'altération dont la morphologie dépend de nombreux paramètres (température, durée de l'expérience et surtout nature du verre et de la solution lixivante).

Le gel d'altération peut avoir un rôle protecteur en agissant comme barrière de diffusion limitant les échanges, selon les conditions expérimentales [41]. Lorsque le rapport S/V (surface de verre sur volume de solution) est faible ($0,1 \text{ cm}^{-1}$) les pellicules d'altération sont cependant peu protectrices [42]. La dissolution des verres décroît lorsque la solution lixivante se sature en silicium. L'activité en solution de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4) joue un rôle important dans la vitesse de dissolution des verres silicatés [43-44].

Cependant, pour tous les auteurs, le silicium, élément majeur du verre et élément le plus soluble des éléments sujets à recondensation, joue un rôle primordial dans l'établissement de la chute de vitesse. La chute de vitesse, généralement observée en conditions statiques, est de plusieurs ordres de grandeur (4 pour le SON68 en eau initialement pure à $90 \text{ }^\circ\text{C}$) et laisse place au régime dit de vitesse résiduelle. Ce terme décrit le fait qu'en système fermé, la cinétique d'altération cesse de chuter exponentiellement comme ce serait le cas si un véritable équilibre thermodynamique s'instaurait entre le verre et la solution.

Les mécanismes identifiés comme étant à l'origine de la vitesse résiduelle peuvent être classés en deux ensembles : le transport des espèces (interdiffusion de l'eau vers le verre et des ions solvatés vers la solution) et la réactivité de la pellicule d'altération.

Notons que, plus récemment, le vocabulaire « vitesse résiduelle » a été étendu des seuls systèmes fermés à l'ensemble des systèmes ouverts [45]. Il a été généralisé à tout mécanisme susceptible de consommer du silicium, que ce soit par précipitation de phases secondaires ou

par renouvellement de solution ou encore diffusion moléculaire. Le vocabulaire, devenu opérationnel, désigne alors la vitesse résiduelle qui sera observée à terme pour l'altération du colis de verre nucléaire dans son environnement de stockage géologique.

A.IV.4.3. Description du phénomène d'altération des matériaux dans un milieu argileux

Les roches argileuses sont constituées principalement par les minéraux de l'argile. Ceux-ci proviennent de l'altération de feldspath et des minéraux ferromagnésiens. Ces roches peuvent contenir jusqu'à 25 % d'eau. Celles-ci sont complexes, et peuvent être chargées en éléments divers, du fait de la présence de minéraux ou de matières facilement solubles. Les formations argileuses profondes représentent généralement des milieux réducteurs [28].

d'une façon générale, la lixiviation des matériaux de confinement est inhibée en présence d'argile, d'où son utilisation dans les sites de stockage et comme matière enrobante dans les colis et conteneurs de DR.

Les travaux de N. Godon [46-50] ont mis en évidence que lorsque le verre est mis en présence d'argile, son altération est augmentée. Cette augmentation est non pas due à une augmentation des cinétiques d'altération mais à un maintien sur des périodes plus longues des régimes de vitesse d'altération initiale et de chute de vitesse. Ainsi, le rôle des argiles sur l'altération du verre est dû à la capacité qu'ont la plupart des argiles à consommer les éléments issus du verre et nécessaires à la constitution d'une couche protectrice. Cette consommation entraîne le maintien d'une forte vitesse d'altération pendant une période proportionnelle au rapport de la masse d'argile sur la surface du verre [46-51].

Cette période laisse ensuite place à une cinétique d'altération plus lente et permet ainsi à la couche amorphe de se mettre en place [49, 52,53]. Pour pouvoir observer l'effet de l'argile sur l'altération du verre, il faut donc se placer à un rapport masse d'argile sur masse de verre assez élevé.

Les mécanismes à l'origine de la consommation des éléments de la couche amorphe (sorption, dissolution/précipitation, réactions d'échange Na-Mg puis précipitation) sont encore mal connus.

En particulier, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer la consommation de la silice par l'argile : nucléation/croissance à partir de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4) [54], croissance de silice à partir de phases siliceuses existantes [55, 56], transformation de l'argile initiale [57] et piégeage interfoliaire de silicium. A noter que les transformations structurales qui mettent en jeu de très faibles quantités de silice transférée dans l'argile (< 0.5 %) ne peuvent être mises en évidence par analyses DRX, MEB, etc. [50].

Dans les céramiques et vitrocéramiques, les couches de passivation, inhibitrices de la corrosion sont des oxy-hydroxydes des métaux dissous dans l'eau. En présence d'argile, ces couches sont riches de cations qui n'ont pas d'affinité pour l'argile, c'est-à-dire qui ne font pas l'objet d'un échange cationique avec Al, Si ou Mg contenus dans l'argile.

A.IV.4.4. Les différents modes de lixiviation

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 divisées en deux groupes : les tests d'extraction, sans renouvellement du lixiviant (statique), et les tests dynamiques pour lesquels il y a renouvellement du lixiviant.

A.IV.4.4.1. La 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 intrinsèque des matériaux [66].

On mesure les éléments relargués dans le lixiviat après la mise en contact du matériau avec la solution aqueuse, sans renouvellement de lixiviat.

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 temps, le pH du milieu, la température et 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. La durée minimale requise pour une interprétation correcte des essais de lixiviation est d'une année, mais elle peut s'étendre jusqu'à cinq années [67].

Les tests de lixiviation peuvent être séparés en quatre types d'essais, qui sont [68] :

- Essais d'extraction agitée : Dans ces essais, les conditions sont réunies pour atteindre l'état d'équilibre le plus rapidement possible. Ils permettent de mesurer alors les propriétés chimiques d'un système déchet - lixiviant.
- Essais d'extraction non-agitée : Ces essais ont pour objectif l'étude des mécanismes cinétiquement limitants. L'intégrité physique de la matrice est conservée et affecte la cinétique de lixiviation.
- Essais d'extraction chimique séquentielle : Ces essais sont composés d'une succession de tests d'extraction agitée. Ils permettent d'étudier l'épuisement dans le temps des espèces solubilisables.
- Essais d'accumulation de concentration : Dans ces essais, des aliquotes de déchets sont successivement mis en contact avec un même lixiviat pour modéliser un volume élémentaire de l'eau qui coule à travers un grand corps de déchets.

An cours de cette étude, nous avons choisi cette méthode statique sans agitation.

A.IV.4.4.2. La 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. 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.

Ces essais peuvent être classés en quatre catégories, qui sont [68] :

- Essais avec renouvellement périodique du lixiviat : Ces essais sont effectués en utilisant un échantillon de déchets monolithiques, granulaires ou broyés, mis en contact avec des batch successifs de lixiviants frais.
- Essais de lixiviation avec renouvellement continu du lixiviat : Un échantillon de déchets est placé dans un récipient de lixiviation dans lequel la circulation du lixiviant frais autour des déchets fournit le gradient de concentration pour maintenir la lixiviation.
- Essais de percolation : Dans ces essais, un récipient ouvert est rempli avec un solide poreux, le lixiviat traverse le récipient. L'effluent est échantillonné périodiquement et analysé.
- Tests de Soxhlet : Dans ces tests, l'échantillon de déchets est en contact permanent avec le lixiviat. Un soxhlet est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique. Elle permet d'extraire en continue, par un solvant, une espèce chimique contenue dans un solide.

A.IV.4.4.3. Les tests normalisés 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 Materials Characterisation Centre (MCC) de Pacific Northwest National Laboratory en USA [69]. Ces tests de MCC sont maintenant des normes approuvées internationalement et utilisées dans le monde entier. Le tableau A.IV.1. regroupe les tests les plus importants approuvés par l'Agence Internationale 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 limitée (MCC3), à débit faible (MCC4) et Soxhlet (MCC5).

Le test MCC1 est probablement le plus utilisé pour dépister les radionucléides relargués 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 saturée, 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 les températures élevées, en général 110, 150 ou 190 ° C. L'essai est effectué dans un système fermé.

Dans le test MCC3 les échantillons en poudre 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 [70].

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

Tableau A.IV.1. Tests standards de lixiviation des déchets radioactifs selon l'AIEA [69]

| Tests | Conditions |
|----------------|---|
| ISO 6961, MCC1 | Eau dionisé, mode static, système ouvert, temperature 25 °C pour ISO test, 40 °C, 70 °C et 90 °C pour MCC1, la durée du test > 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 désionisé, système ouvert. |
| MCC5 | Test au soxhlet |
| VHT | (Vapor phase hydratation) Specimen monolithic, système fermé, à des températures élevées. |

An cours de cette étude, nous avons choisi d'utilisé les tests (MCC1 et MCC2) qui sont approuvés par l'AIEA. Pour affiner notre étude et se projeter le maximum aux conditions

naturelles, nous avons ajouté un test supplémentaire en présence d'argile pour le meilleur matériau synthétisé.

A.IV.4.5. Les facteurs influençant la lixiviation

A.IV.4.5.1. Influence du pH de la solution :

L'influence du pH sur la vitesse de dissolution d'un matériau a été abondamment étudiée [58-62]. Dans la plupart des cas, la vitesse de dissolution augmente avec l'acidité du milieu, proportionnellement à l'activité des ions hydronium affectés d'un ordre partiel caractéristique du matériau.

Dans le cas de matériaux peu solubles, cela peut se comprendre en termes de variation de la solubilité. En effet, à des pH très acides ou très basiques, les limites de solubilité augmentent, ceci peut s'expliquer par la prédominance d'espèces chargées positivement en milieu acide et par la prédominance d'espèces chargées négativement en milieu basique. Ces espèces étant chargées, elles sont plus solubles dans l'eau, solvant polaire [63, 64].

A.IV.4.5.2. Influence de la température du milieu et du temps de lixiviation

L'évolution des diverses constantes d'équilibre prises en compte dans le calcul des limites de solubilité est reliée à l'évolution de l'enthalpie de réaction $\Delta_R G(T)$ comme suit :

$$\Delta_R G(T) = -R.T.\ln\left(\frac{K(T)}{Q(T)}\right) \quad (5)$$

Où $Q(T)$ représente le quotient de la réaction.

La figure A.IV.5. donne un aperçu des mécanismes de corrosion du verre pour différentes conditions de processus de corrosion [39].

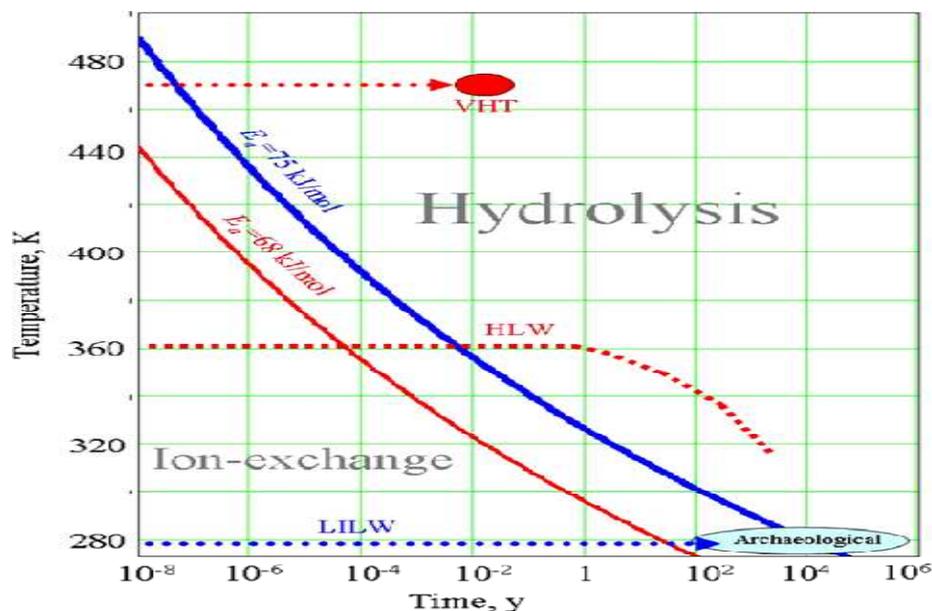


Figure A.IV.5 : Evolution de la température en fonction du temps dans le mécanisme de corrosion des verres silicatés

A.IV.4.5.3. Influence de la présence d'un complexant

La présence de complexant peut modifier la solubilité de certains éléments. Seulement, il faut tenir compte conjointement des espèces hydroxydes et complexées, et donc déterminer l'espèce complexée prédominante dans les conditions de pH et de concentration en complexe envisagées.

A.IV.4.6. Calcul des paramètres de lixiviation

A.IV.4.6.1. La perte de masse élémentaire normalisée

En utilisant la méthode de D.M. Strachan et al. [65], les concentrations en éléments dissous dans les lixiviats, sont calculées à partir des analyses par spectrométrie UV ou d'émission atomique par plasma ICP-OES. 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 lixivante.

La perte de masse élémentaire normalisée en fonction du temps, a été calculée suivant l'équation (6).

$$M_i = C_i V_0 / S_0 F_i \quad (6)$$

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 .

A.IV.4.6.2. Le 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 (7).

$$\tau_i = d(M_i) / dt \quad (7)$$

Le taux de lixiviation de l'élément i en fonction de chaque intervalle de temps est donné par l'équation (8).

$$\tau_i = (1 / F_i \cdot S_0) * dm_i / dt \quad (8)$$

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/m²s), 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/m²j).

A.IV.4.7. Analyse des lixiviats

De manière générale, les moyens analytiques utilisés pour la détermination des teneurs en éléments dans les lixiviats sont principalement la spectrométrie UV visible et d'émission atomique par plasma ICP-OES.

A.IV.4.7.1. La spectrométrie UV visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de dosage basée sur la détection d'une longueur d'onde (associée à un complexe coloré) dont l'intensité augmente lorsque l'élément à analyser est présent en quantité plus élevée. Ainsi, un réactif spécifique à l'élément à doser est ajouté à l'échantillon afin de créer un complexe coloré. Une fois le complexe créé, la solution est placée dans une cuve incolore et mise dans la chambre noire du spectrophotomètre. Par la suite, en réglant le spectrophotomètre à la longueur d'onde d'absorbance adaptée et en étalonnant le système, il est possible d'accéder à la concentration de l'élément dans l'échantillon grâce à la loi de B er-Lambert :

$$A = \epsilon * l * C \quad (9)$$

Avec A l'absorbance, ϵ : le coefficient d'extinction molaire (en L/mol cm), l : l'épaisseur de la cuve (en cm) et C la concentration de l'élément à doser (en mol/L) [71].

La détermination de la concentration dans des échantillons aqueux inconnus nécessite une première étape d'étalonnage à partir d'une solution mère de concentration connue afin d'estimer le coefficient de proportionnalité entre A et C (la valeur d' ϵ ne peut pas être établie par la théorie).

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible est schématisé à la figure A.IV.6.

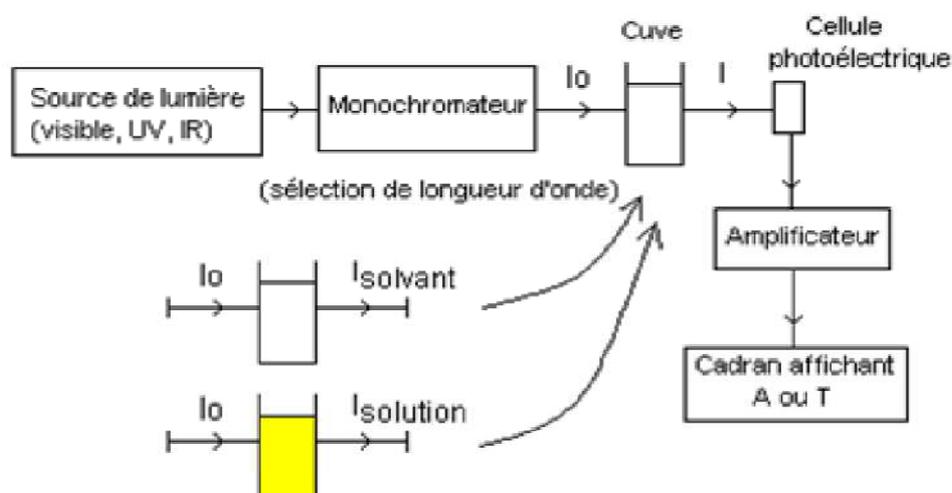


Figure A.IV.6 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible

A.IV.4.7.2. La spectroscopie d'émission atomique ICP-OES

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse multi-éléments. Le principe de la mesure repose sur une nébulisation de la solution injectée qui, après avoir formé un aérosol, sera mélangée à de l'argon. Ce nuage de fines gouttelettes est ensuite dirigé au sein d'un plasma qui est engendré par ionisation de l'argon dans la bobine d'induction d'un générateur de hautes fréquences.

L'analyse se fait par l'intermédiaire de photomultiplicateurs disposés en arc de cercle de façon à balayer une large gamme spectrale permettant ainsi d'analyser simultanément jusqu'à 48 éléments. Ces photomultiplicateurs, associés à un réseau optique classique, vont récolter l'intensité du rayonnement émis au sein du brûleur à plasma, qui sera proportionnelle à la quantité d'éléments analysés.

Pour chaque mesure effectuée, l'intégrateur de l'appareil détermine l'incertitude sur la concentration en ions analysés. Cette incertitude est fonction de plusieurs paramètres dont la nature de l'entité étudiée et de la concentration de cette dernière. Ainsi, dans la majorité des cas, la précision est de l'ordre de 5 % mais, dès lors que l'on s'approche de la limite de détection de l'appareil (quelques centaines de ppb), l'erreur relative est alors d'au moins 10 % [72]

A partir d'une courbe d'étalonnage pour chaque élément, on peut déterminer la concentration dans des échantillons aqueux inconnus.

A.IV.5. Références

- [1] H. Scholze, Glass Nature, Structure and Properties , Springer – Verlag, NewYork, 1991.
- [2] J. Mencík, Strength and Fracture of Glass and Ceramics, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [3] H. Bach and D. Krause, (editors), Analysis of the Composition and Structure of Glass, Schott Series on Glass and Glass Ceramics , Springer - Verlag (Berlin, Heidelberg), 1999.
- [4] K. J. Rao, Structural Chemistry of Glasses, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [5] ISO 3923-2, "Poudres métalliques- Détermination de la masse volumique apparente", Ed. Int. Org. Standard., Geneva, 1981.
- [6] G. Frade, Métallographie - Essais mécaniques, Logiciel et moteur de recherche OPTIMEDIA, DVD Encyclopaedia Universalis, Paris,2004.
- [7] http://www.instron.tm.fr/wa/applications/test_types/hardness/rockwell.aspx Société Instron – les duretés Rockwell, Vickers et Brinell.
- [8] J. Hiet, Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2009.
- [9] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 2007.
- [10] J.Barton and C.Guillemet, Le Verre science et technologie, Ed. EDP Sciences, Les Ulis Cedex, France, 2005.

- [11] A. Quintas, W. O. Majerus, D. Caurant, Crystallization of a Rare Earth-Rich Aluminoborosilicate Glass With, Varying CaO/Na₂O Ratio, Journal of the American Ceramic Society, Vol: 90 p:712–719, 2007.
- [12] F. Rouessac and A. Rouessac, “Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes”, Ed. Masson, Paris, 1995.
- [13] M. Thiry, N. Forette and J-M. Schmitt, “Techniques de diffraction des rayons X et interprétation des diagrammes”, Notes Techniques, Ed. E.N.S.M.P., Paris, 1983.
- [14] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffraction, Ed. Wiley Interscience, New York, USA, 1996.
- [15] (PDF) Mireille Parent, Université de Montréal, Diffraction des rayons X
- [16] JCPDS, PCPDwin, Diffraction data CD-ROM, Ed. of the International Centre of Diffraction Data, Newtown Square P.A. 2000.
- [17] J.-P. Eberthart, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Ed. Doin, Paris, 1976.
- [18] A. C. Wright, A. G. Clare, D. I. Grimley, and R. N. Sinclair, Neutron scattering studies of network glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 112, p: 33 – 47, 1989.
- [19] A. J. Wright, Neutron scattering from vitreous silica V. The structure of vitreous silica: what have we learnt from 60 years of diffraction studies, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 179 p: 84 – 115, 1994.
- [20] O. Isnard, A review of in situ and/or time resolved neutron scattering, C. R. Physique, Vol. 8, p: 789 – 805, 2007.
- [21] B. Jouffrey, Méthodes et technologies nouvelles d'observation en métallurgie physique, Société Française de Microscopie Electronique, Paris 1972.
- [22] D. Benoit, “Pratique du microscope électronique à balayage”, Ed. ANRT, Paris, 1985.
- [23] P. Leveque « Caractérisation des matériaux et composants », revue université de Louis Pasteur, France, 2007.
- [24] A. Hruby, “Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA”. Czech. J. Phys. **B22** p:1187-1193, 1972.
- [25] A.A. Cabral, A.A.D. Cardoso., E.D. Zanotto, Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 320, p: 1-8,(2003.
- [26] I. Avramov, E.D. Zanotto, M.O. Prado, Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 320, p: 9-20, 2003.
- [27] M.L.F. Nascimento, L.A. Souza, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, Can glass stability parameters infer glass forming ability?, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.351, p : 3296-3308, 2005.
- [28] M. Debure, Etude de la dissolution de verres borosilicat_est en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien, Thèse de doctorat de l'École nationale supérieure des mines de Technologie, France, 2012.
- [29] A. Navarro, “Gestion et traitement des déchets”, Techniques de l'ingénieur, Doc : A 8660-C4 260, Vol. C9, Paris, 1993.

- [30] A. Imyim, "Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques", Thèse de Doctorat de l'I.N.S.A, Réf: ISAL 0091, Lyon, France, 2000.
- [31] 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. In: T.A.Abrajano, Jr. and L.H.Johnson (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV. materials research society., Pittsburgh, Pennsylvania, p: 57-64, 1991b.
- [32] E. Vernaz, and N. Godon, , Leaching of actinides from nuclear waste glass: french experience. In: C.Sombret (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV. materials research society, Pittsburgh, Pennsylvania, p: 37-48, 1992.
- [33] B.C. Bunker, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 179, p: 300-308, 1994.
- [34] B. Grambow, and R. Muller, First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. Journal of Nuclear Materials, Vol. 298, p: 112-124, 2001.
- [35] S. Gin, N. Godon, I. Ribet, , P. Jollivet, Y. Minet, E. Vernaz, J.M. Cavedon, B. Bonin, and R. Do Quang, Long term behavior of R7T7 type nuclear glass: Current state of Knowledge and outlook. In: J.M.Hanchar, Stroes-Gascoyne, and L.Browning (Editors), Scientific basics for nuclear waste management XXVIII. P: 327-332, 2004.
- [36] G. De Combarieu, Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique. Université Paris XI - UFR Scientifique d'Orsay, France, 2007.
- [37] T. Geisler, A. Janssen, D. Scheiter, T. Stephan, J. Berndt, A. Putnis, Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, p: 1458–1465, 2010.
- [38] C. Erdogan, M. Bengisu, S. A. Erenturk, Chemical durability and structural analysis of PbO-B₂O₃ glasses and testing for simulated radioactive wastes, Journal of Nuclear Materials, vol. 445, p: 154-164, 2014.
- [39] M. I. Ojovan, A. Pankov, W. E. Lee, The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses, Journal of Nuclear Materials, vol. 358, p: 57–68, 2006.
- [40] P. Aagaard, and H.C. Helgeson, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. American Journal of Science, Vol. 282, p: 237-285, 1982..
- [41] C. Jégou, S. Gin, F. Larché, Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate, Journal of nuclear Material, Vol. 280, p: 216-229, 2000.
- [42] L. A. Chick and L. R. Pederson, "The Relationship Between Layer Thickness and Leach Rate for Nuclear Waste Glasses," Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Materials Research Society Symposium Proceedings, eds., G. L. McVay. Materials Research Society, New York, Vol. 26, p: 635–642, 1984.
- [43] B. Grambow, ., and D. M. Strachan, "A Comparison of the Performance of Nuclear Waste Glasses by Modeling." In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, , eds. M. J. Apted and R. E. Westerman,. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, Vol. 112, p: 713-724, 1988..

- [44] T. Advocat, Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7, approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique, Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, 1991.
- [45] N. Godon, S. Peugeot, F. Bouyer, A. F. ngeli, S. Depierre, O. Pinet, M. Tribet, B. Boizot, J.M. Delaye, J.L. Dussossoy, N. Ollier, S. Gin, C. Jégou, and I. Ribet, Contribution CEA au référentiel de comportement des déchets vitrifiés. CEA. DEN/MAR/DTCD/SECM/RT/2012/01, 2012.
- [46] N. Godon, Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7- Influence des Argiles. These de Doctorat, Université des Sciences de la Terre Matériaux et Environnement 1988.
- [47] N. Godon, E. Vernaz, and J.-P. Mestre. Testing the alteration of waste glasses under geological storage conditions - Task 3 Characterization of radioactive waste forms A series of final reports (1985-89) N°18. CCE. CCE FI 1W-0096F. Final report - EUR 13606 EN. 1989.
- [48] N. Godon, E. Vernaz, J.-H. Thomassin, and J. C. Touray, Effect of environmental materials on aqueous corrosion of R7T7 glass. In: L. Werner (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. materials research society, Pittsburgh, Pennsylvania, p: 97-104, 1989.
- [49] N. Godon, and E. Vernaz, R7T7 nuclear waste glass behavior in moist clay: role of the clay mass/glass surface area ratio. In: V.M. Oversby and P.W. Brown (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII. materials research society, Pittsburgh, Pennsylvania, p : 319-326, 1990.
- [50] N. Godon, Dossier de Référence sur le Comportement à Long Terme des Verres Nucléaires. CEA. RT/DTCD/2004-06, -292. 2004.
- [51] N. Godon, Simulations expérimentales des interactions verres/matériaux d'environnement des essais en laboratoire aux tests in-situ. CEA/VALRHO. 503-513. 1997. Méjannes-Le-Clap-France, CEA/Université Montpellier II Sciences et Techniques
- [52] F. Lanza, and C. Ronsecco, Influence of a backfilling material on borosilicate glass leaching. In: W. Lutze (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management V. North-Holland, New York, p:125-133, 1982.
- [53] S. Gin, Protective effect of the alteration gel : A key mechanism in the long-term behavior of nuclear waste glass. In: K. Hart and G.R. Lumpkin (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV. Materials Research Society, Sydney, p: 207-216, 2001.
- [54] J. Curlik, and J. Forgac, Mineral forms and silica diagenesis in weathering silcretes of volcanic rocks in Slovakia. Geological Carpathica, vol. 47, p: 107-118, 1996.
- [55] R.L. Drees, L.P. Wilding, N.E. Smeck, and A.L. Senkayi, Silica in Soils : Quartz and disordered Silica Polymorphs. Book: p: 913-974, Madison, Wisconsin, USA. Minerals in Soil Environments, 1989.
- [56] M. Gehlen, W.V. Raaphorst, and R. Wollast, Kinetics of silica sorption on North Sea sediments. Chemical Geology, vol. 107, p: 359-361, 1993.
- [57] R. Jullien, A. Hasmy, and E. Anglaret, Effect of cluster deformations in the DLCA modeling of the sol gel process. Journal of Sol Gel Science and Technology, vol. 8, p: 819-824, 1997.

- [58] P. Aagaard, H. Helgeson, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical considerations, *American Journal of Science*, Vol. 282, p: 237-285, 1982.
- [59] L. Chou, R. Wollast, Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite, *American Journal of Science*, Vol. 258, p: 963-993, 1985.
- [60] A.E. Blum and A.C. Lasaga, Role of surface speciation in the lowtemperature dissolution of minerals, *Nature*, Vol. 331, p: 431-433, 1988.
- [61] E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe, On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.58, 613-623, 1994.
- [62] G. Furrer, W. Stumm, The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of -Al₂O₃ and BeO, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.50, p : 1847-1860, 1986.
- [63] M. Tribet, Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite, thèse de doctorat à l'Université Claude Bernard Lyon-I, France, 2007
- [64] M.I. Ojovan, R.J. Hand, N.V. Ojovan, and W.E. Lee, Corrosion of alkali-borosilicate waste glass K-26 in non-saturated conditions, *Journal of Nuclear Materials* , vol. 340, p: 12–24, 2005.
- [65] 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.
- [66] V.V. Rondinella, M. Betti, F. Bocci, T. Hiernaut and J. Cobos, “IC-ICP-MS applied to the separation and the determination of traces of plutonium and uranium in aqueous leachates and acid rinse solutions of UO₂ doped with ²³⁸Pu”, *Microchemical Journal*. Vol. 67, p : 301-304, 2000.
- [67] N. Kamel, élaboration au moyen de divers oxydes métalliques, de matrices inertes simulées de combustibles, par voie sèche, thèse de doctorat de l'université des sciences et de la technologie « houari boumediene », Algérie, 2006.
- [68] M. Chen, Faisabilité technique et environnementale de l'utilisation dans des matériaux de construction cimentaires de cendres d'incinération de boues de station d'épuration, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France 2012.
- [69] D. M. Strachan, Glass dissolution: testing and modelling for long - term behaviour , *Journal of Materials Science*, Vol. 298, p: 69 – 77, 2001.
- [70] I. W. Donald, *Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes*, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2010.
- [71] B. Fleury, Etude de la sensibilité de la vitesse résiduelle d'altération et de ses paramètres de modélisation à la composition des verres, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, France, 2013.
- [72] A. Michelin, Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique: apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, France, 2011

B. PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre B.I. Synthèse des phases homogènes

B.I.1. Le verre aluminosilicate: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$

B.I.1.1. Synthèse du verre

B.I.1.1.1. Mode opératoire

Dans cette partie du travail, on a synthétisé un verre nucléaire de confinement des DR, à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, dopé au cérium (Ce); le Ce étant un simulateur d'actinides. Nous avons employé la méthode classique de fusion des verres cités au chapitre **A.III.2.1.1.** [1, 2]. La composition choisie est basée sur des travaux antérieurs sur les verres nucléaires [3].

Les réactifs commerciaux utilisés pour l'élaboration du verre sont: Al_2O_3 (FLUKA), B_2O_3 (Pureté $\geq 99\%$), CaO (MERCK, pureté $\geq 97\%$), CeO_2 (ALDRICH, pureté 99,999 %), CrO_3 (MERCK, pureté $\geq 99\%$), Fe_2O_3 (Pureté $\geq 99\%$), K_2O (MERCK, pureté $\geq 99\%$), Li_2O (Pureté $\geq 99\%$), MgO (FLUKA, pureté $\geq 97\%$), MnO_2 (MERCK), MoO_3 (MERCK, pureté $\geq 99,5\%$), Nd_2O_3 (FLUKA, pureté $\geq 99,9\%$), P_2O_5 (MERCK, pureté $\geq 98\%$), Pr_6O_{11} (Pureté $\geq 99\%$), SiO_2 (PROLABO), Ta_2O_5 (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), TiO_2 (MERCK, pureté $\geq 99\%$), V_2O_5 (LABOSI), WO_3 (MERCK), Y_2O_3 (MERCK, pureté $\geq 99\%$), Yb_2O_3 (ALDRICH, pureté 99,9 %), et ZrO_2 (ALDRICH, pureté 99 %).

Les oxydes de terres rares sont séchés à 1000 °C pendant une nuit, et les autres oxydes à 400 °C, pendant une nuit. Cette étape est importante pour assurer l'homogénéité du produit de synthèse, et obtenir un matériau aux propriétés isotropes.

BaO , Er_2O_3 , La_2O_3 et NiO sont préparés par calcination à 450 °C de BaNO_3 (FLUKA, pureté 99.6 %), $\text{ErN}_3\text{O}_9.5\text{H}_2\text{O}$ (ACROS ORGANICS, pureté 99.9 %), $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA, pureté 99.99 %), et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA, pureté 99.6 %).

Tous les réactifs sont broyés finement dans un mortier manuel en agath, jusqu'à une granulométrie de l'ordre de 20 μm , avant la préparation du mélange des réactifs.

Le tableau B.I.1 donne la composition chimique du mélange de poudres.

Un batch de 25 g est préparé. Le mélange d'oxydes homogénéisé dans une tamiseuse/homogénéiseuse de marque Automatic Sieve Shaker D403 pendant 6 heures, pour assurer la bonne dispersion du mélange. Il est fondu sous air à 1350 °C dans un creuset en platine, dans un four Carbolite Furnace RHF 1600. Le pas de chauffage est de 5 °/min. La fonte est affinée à cette température pendant 5 h.

La poudre obtenue est refondue, de la même manière, dans un creuset en platine à 1350 °C pendant 5 h. Cette seconde étape de fusion a pour but d'assurer l'homogénéité du verre. Après 5 h de fusion, la température du mélange en fusion est portée à 1380 °C pendant 15 min, afin de diminuer la viscosité de la fonte, et faciliter ainsi la coulée dans un moule en acier cylindrique. Le traitement thermique employé peut être schématisé à la figure B.I.1.

Tableau B.I.1: Composition du verre de base aluminosilicate synthétisé.

| Oxyde | Teneur (m.%) |
|---------------------------------|--------------|
| Al ₂ O ₃ | 13.05 |
| B ₂ O ₃ | 0.80 |
| BaO | 0.60 |
| CaO | 8.33 |
| CeO₂ | 3.00 |
| CrO ₃ | 0.40 |
| Er ₂ O ₃ | 1.31 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.31 |
| K ₂ O | 0.67 |
| La ₂ O ₃ | 0.50 |
| Li ₂ O | 4.22 |
| MgO | 5.72 |
| MnO ₂ | 0.20 |
| MoO ₃ | 2.81 |
| Nd ₂ O ₃ | 1.20 |
| NiO | 0.60 |
| P ₂ O ₅ | 0.40 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 0.10 |
| SiO ₂ | 47.16 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.20 |
| TiO ₂ | 4.11 |
| V ₂ O ₅ | 0.10 |
| WO ₃ | 0.80 |
| Y ₂ O ₃ | 0.50 |
| Yb ₂ O ₃ | 0.10 |
| ZrO ₂ | 1.81 |
| Total (%) | 100 |

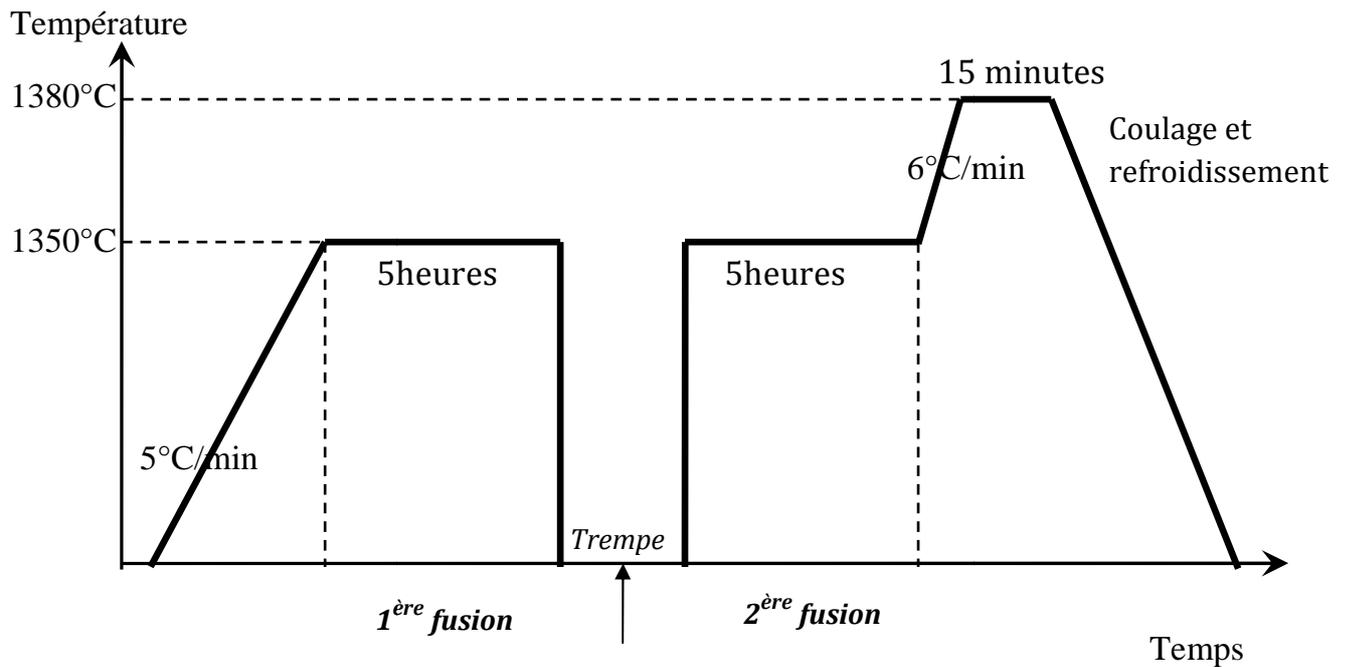


Figure B.I.1 : Traitement thermique utilisé pour l'élaboration des verres

B.I.1.1.2. Mode opératoire

Différents essais préliminaires de fusion ont été réalisés dans un creuset en platine de 20 mL. Des quantités initiales de poudres différentes allant de 10 à 20 g ont été fondues, à une température élevée de fonte (environ 1420 °C). Nous avons constaté qu'il était nécessaire d'avoir une grande quantité de verre fondu pour réussir la coulée du verre sans solidification prématurée du mélange.

Les essais préliminaires de synthèse (fusions à 1350, 1380 et 1400 °C) ont montré la difficulté d'agitation du mélange fondu des verres, au cours de la fusion. Aussi, et comme recommandé dans la littérature, nous avons choisi de refaire la fusion une seconde fois, pour assurer l'homogénéité de composition des verres synthétisés. Les verres nucléaires doivent en effet avoir des propriétés isotropes leur conférant la stabilité chimique, thermique et nucléaire, requise pour le stockage des DR [4, 5].

La température de fusion a été optimisée pour obtenir une fonte suffisamment liquide pour être coulée. Le verre fondu à 1300 °C pendant 5 h été très visqueux et difficile à couler. En augmentant la température de fusion entre 1350 et 1380 °C, la coulée a réussie. Nous avons donc opté pour la fusion à la température de 1350 °C, pendant 5h. Le verre obtenu est foncé. Il a un aspect homogène. Sa couleur est due aux métaux qu'il contient (Figure B.I.2).

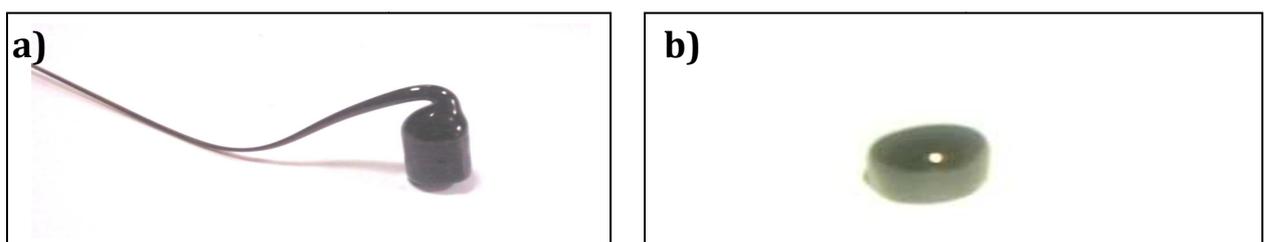


Figure B.I.2 : Aspect général des verres de synthèse, après coulée (a) et après découpage (b)

B.I.1.2. Caractérisation du matériau

Après la synthèse du verre alumino-silicaté dopé à 3% en Ce, nous avons effectué les caractérisations physiques, microstructurales du verre obtenu.

B.I.1.2.1. Caractérisation physique et mécanique

a) Détermination des densités

La densité du verre élaboré dans ce travail a été mesurée par deux méthodes : la méthode d'Archimède et géométrique.

➤ La méthode d'Archimède

La densité par immersion (ρ_A) du verre étudié dans ce travail a été mesurée au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE) par la méthode d'Archimède suivant le mode opératoire décrit au § A.IV.2.1.1. La valeur obtenue est la moyenne de trois mesures consécutives. Elle est de 2.8523 g/cm³.

Nous constatons que la valeur de densité est assez élevée. Car la substitution de Ca²⁺ par La³⁺ ou Y³⁺, qui sont des cations plus lourds que le calcium, conduit à cette augmentation (masse atomique de : Y, La et Ca sont de 88.905, 138.905 et 40.078 uma, respectivement) [6].

Nos valeurs sont comparables à celles données par O. Lassalle et al. [7], qui sont comprises entre 2.8 et 3.0 g/cm³. A. Quintas et al. [8] ont aussi reporté des densités élevées de verres nucléaires dans le système SiO₂ - Al₂O₃ - B₂O₃ - Na₂O - CaO - ZrO₂ - Nd₂O₃, qui sont comprises entre 2.710 et 2.946 g/cm³ pour des verres dopés avec Y et Lu, respectivement.

Nos valeurs sont légèrement supérieure à celles des verres borosilicatés et phosphatés (2.7 et 2.6 g/cm³) synthétisés par M.I. Ojovan et al. [9] et N.V. Krylova et al. [10].

C. Erdogan et al. [11] ont synthétisés des verres riches en PbO et B₂O₃ de formule: xSrO. (100-x)(80PbO 20B₂O₃) et xCsO.(100-x)(65PbO 35B₂O) avec x= 20-35 mol.%. Ils trouvent des densités beaucoup plus élevés que celles du verre de la présente étude (3.79 - 6.19 g/cm³).

➤ La méthode géométrique

Nous avons utilisé la méthode géométrique décrite par le mode opératoire du § A.IV.2.1.2 pour la détermination des densités (notées: ρ_g) du verre obtenu. Cette méthode permet de mesurer la propriété macroscopique de notre échantillon, qui repose sur le concept classique du rapport de la masse de l'échantillon au volume géométrique de celui-ci. Compte tenu du fait que nos échantillons présentent une forme cylindrique, les valeurs des densités déduites sont des valeurs précises.

Le volume est obtenu d'après le calcul des dimensions des cylindres, à l'aide d'un pied à coulisse, de précision ± 0.01 mm. La valeur obtenue est la moyenne de deux mesures. Elle est de $\rho_g = 2.4167$ g/cm³.

b) Détermination de la dureté

Nous avons mesuré la dureté Vickers (HV) à l'aide d'un duromètre Sintko universel. La macrodureté mesurée est de l'ordre de 1000 HV, soit 3200 MPa.

Le verre synthétisé a donné une dureté de 7.309 MPa Cette valeur est comparable avec la dureté trouvé par J. de Bonfils et al. [12] pour un verre de type R7T7 (5.924 MPa). Ces auteurs démontrent que la composition n'a pas d'influence sur la dureté des verres parce que sous irradiation plusieurs verres étudiés voient leur dureté diminuer de 30 % à 35 % de leur valeur initiale, puis elle se stabilise à des valeurs constantes.

B.I.1.2.2. Caractérisation microstructurale

a) Détermination des volumes molaires

▪ Mode opératoire

Le volume molaire (V_m): le volume occupé par une mole de verre, et le volume molaire oxygène (V_m^0): le volume occupé par une mole d'oxygène, sont calculés à l'aide des relations (2) et (3) du paragraphe A.IV.3.1.

▪ Résultats et discussions

Après avoir calculé les masses molaires et les compositions molaires des oxydes constituant le verre, nous avons calculé les valeurs de V_m et V_m^0 . Les résultats obtenus sont donnés au tableau B.I.2.

Tableau B.I.2 : Volumes molaires du verre étudié.

| V_m (cm^3/mol) | V_m^0 (cm^3/mol) |
|----------------------|------------------------|
| 23.22 | 12.67 |

A. Quintas et al. [13] trouvent un volume molaire compris entre 12.95 et 13.35 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ pour des verres nucléaires aluminoborosilicate de terres rares. Ces valeurs sont très proches de notre valeur malgré la variation des éléments Ln dans leurs compositions. Ceci indique qu'il n'y a aucune volatilisation significative des éléments du verre (éléments alcalins Na, Ba, etc.) au cours de la fusion. La réduction du volume V_m^0 indique la contraction du réseau oxygène par le départ de cations monovalents (Na^+) au détriment de cations (Ca^{2+}) ayant des forces de liaison plus élevées, mais également qui réduisent le nombre de cations du réseau vitreux.

b) Diffraction des rayons X

▪ Mode opératoire

Afin de s'assurer de la nature amorphe de verre de synthèse, et afin d'identifier, le cas échéant, les phases cristallines formées, nous avons réalisé l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée au laboratoire de Centre d'Etude et de services Technologiques de l'industrie des matériaux de construction (CETIM) avec un diffractomètre Philips X'Pert PRO, équipé d'un tube à rayons X et d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 0.15406$ nm). Les conditions d'analyses sont: $V=40$ kV, courant $I=40$ mA, Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants: un balayage avec 2θ allant de 3 à 80 °C, un pas de 0,017 °C et une vitesse de balayage de 0,0701 °/s.

L'analyse est réalisée à la température ambiante sur un échantillon broyé et tamisé de manière à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 80 μm , afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux. Le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur à mortier électrique en agath, de marque Retsch GmbH 5657. Nous avons réalisé l'identification de phase à l'aide du logiciel Philips X'Pert High Score Plus version 4.1 [14].

▪ Résultats et discussions

L'analyse DRX de l'échantillon a donné le diffractogramme donnée à la figure B.I.3. L'identification de phase du verre analysé a montré qu'il est amorphe. Il ne contient pas de résidus cristallins. Il ne correspond à aucun constituant de la base de données JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Data) [14].

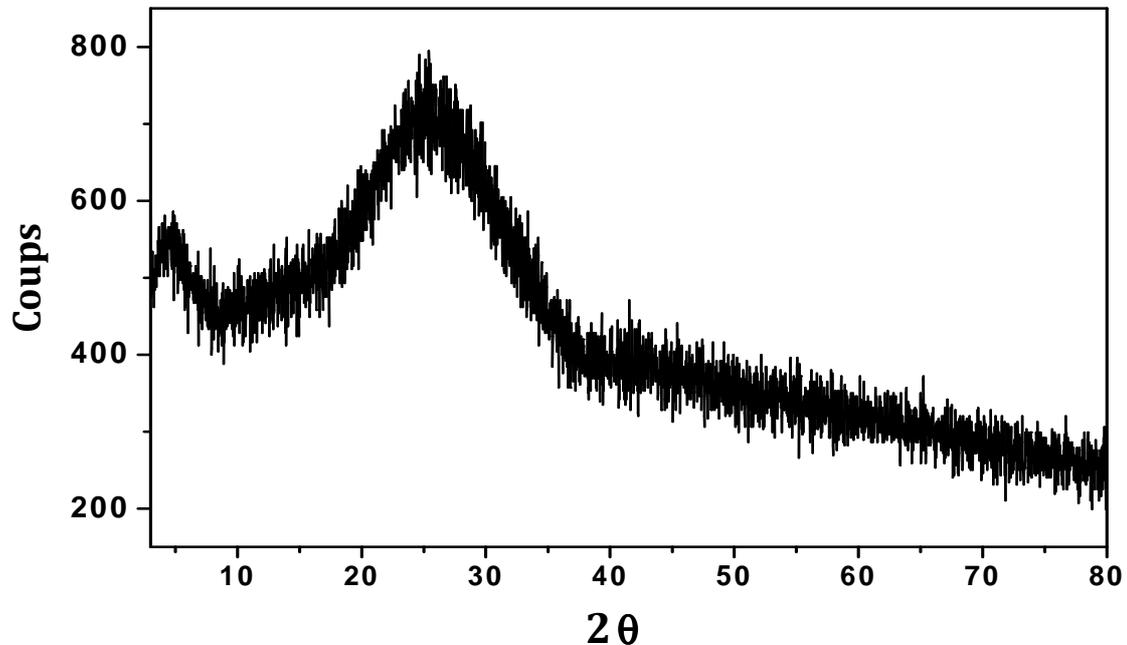


Figure B.I.3 : Diffractogramme du verre aluminosilicate synthétisé.

c) Microscopie électronique à balayage

▪ Mode opératoire :

L'observation de la microstructure du verre étudié est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé est un équipement Philips XL30. Le verre est micrographié en mode environnementale BSE (Back scattered electron), sur une section transversale de ce dernier, pour éviter de visionner les effets de surface.

▪ Résultats et discussions :

La micrographie du verre aluminosilicate synthétisé est donnée à la figure B.I.4. L'image MEB obtenue confirme l'homogénéité de l'échantillon à l'échelle microscopique. Comme pour l'analyse DRX, elle confirme la structure amorphe homogène de ce matériau, qui est donc monphasique.

Les métaux de transition et les lanthanides sont généralement très solubles dans les verres silicatés, ce qui leur permet d'accueillir une forte charge en éléments radioactifs, contenus dans les déchets de haute activité (HLW : high-level waste) [15, 16]. J. V. Crum et al. traitent le sujet et décrivent les problèmes, et le chargement en matière radioactive de ces déchets [16].

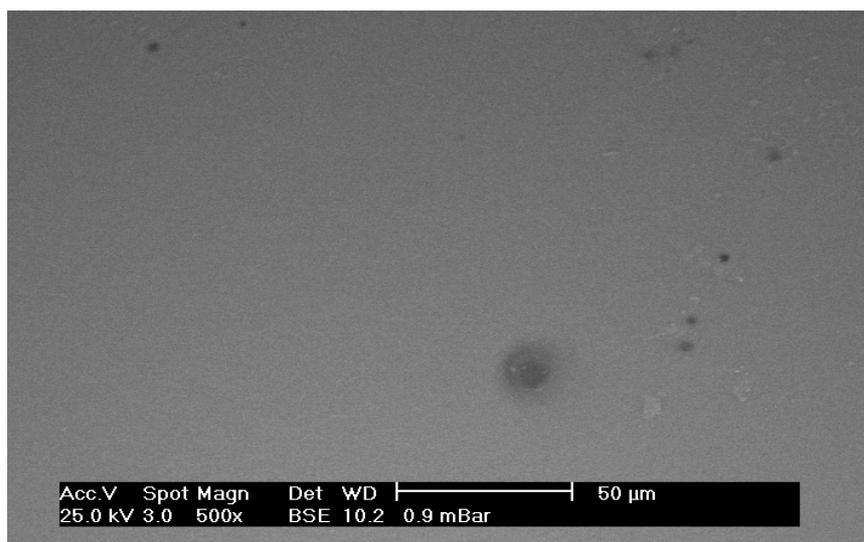


Figure B.I.4 : Micrographie MEB de la coupe transversale du verre aluminosilicate synthétisé

d) Analyse thermique différentielle:

L'analyse thermique différentielle (ou ATD) permet de déterminer les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de de changement de phases, comme la température de fusion T_f .

▪ **Mode opératoire**

Les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c), et fusion (T_f) sont déterminées par ATD au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE). Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil NETZSCH STA 409 PC. Les conditions opératoires sont résumées au tableau B.I.3. Les différentes grandeurs sont déterminées par la méthode des tangentes.

Tableau B.I.3 : Conditions expérimentales utilisées pour l'analyse ATD

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

▪ Résultats et discussions

Le diagramme ATD du verre nucléaire de synthèse est donné à la figure B.I.5. Les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_f sont déterminées par la méthode des tangentes, soit en relevant les points d'inflexion sur le diagramme réponse (tableau B.I.4).

Cependant, comme requis pour un colis de déchets, la température de transition (802 °C) est supérieure à 500 °C, qui est la température d'un colis chaud lors de son stockage, comme c'est le cas pour le verre R7T7 (température du colis 515 °C) [17].

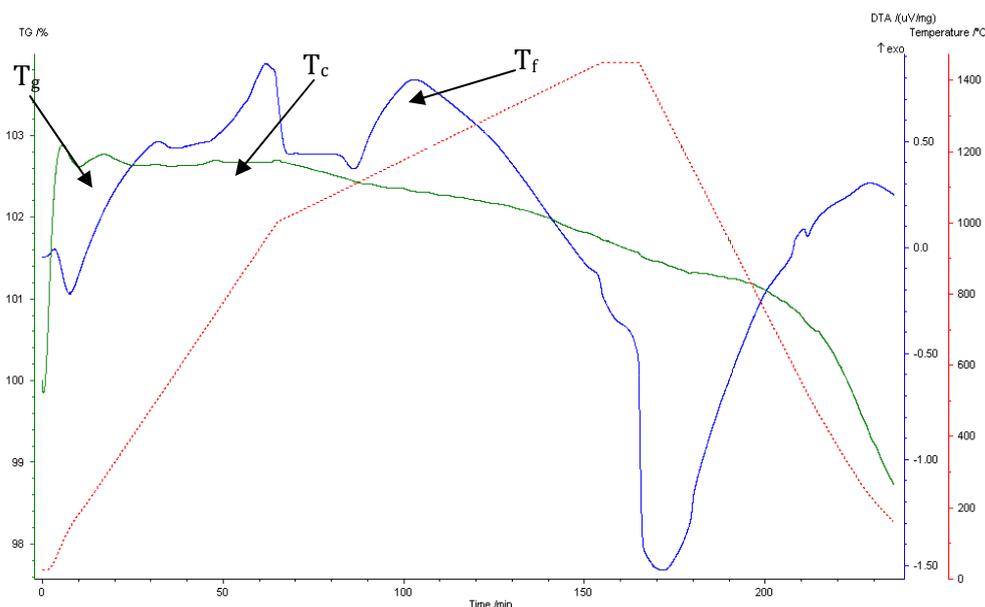


Figure B.I.5: Diagramme ATD du verre aluminosilicate synthétisé

Tableau B.I.4 : Températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_f du verre aluminosilicate synthétisé.

| T (°C) | T_g | T_c | T_f |
|----------|-------|-----------|------------|
| | | 802.93338 | 1006.58766 |

B.I.1.3. Conclusion

Ce chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation d'un verre aluminosilicate dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, utilisé pour le confinement non sélectif des éléments contenus dans les DR.

Différents essais de fusion ont été réalisés. Des quantités initiales variables de mélanges d'oxydes ont été fondues, à une température élevée de fonte. Nous avons constaté qu'il était nécessaire d'avoir une grande quantité de mélange de poudres, d'environ 20 g, pour réussir la coulée du verre sans solidification prématurée du mélange. Des essais préliminaires de fusion à

des températures de 1350, 1380 et 1400 °C, ont montré la difficulté d'agitation du mélange fondu des verres, au cours de la fusion. Aussi, il s'avère nécessaire d'introduire une seconde fusion dans le procédé de synthèse, pour assurer l'homogénéité de composition des verres synthétisés. Les verres nucléaires doivent en effet avoir des propriétés isotropes leur conférant la stabilité chimique, thermique et nucléaire, requise pour le stockage des DR. La fusion aux températures de 1350 et 1380°C nous a donnée des fontes suffisamment liquides pour être coulées. Nous avons donc opté pour la fusion à la température de 1350°C, pendant 5 h.

La densité géométrique et la dureté du verre synthétisé sont représentatives de celle des verres nucléaires, tels que le verre R7T7.

La mesure des volumes molaires oxygènes a donné de bonnes valeurs, représentatives des verres étudiés.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que le verre synthétisé a une structure amorphe, et ne contient pas des résidus cristallins. Ces résultats sont confirmés par la microscopie électronique à balayage, qui montre aussi l'homogénéité des échantillons à l'échelle microscopique.

L'analyse thermique différentielle nous a permis de déterminer les températures de changement de phases du verre, soit une température de transition vitreuse de 802.93338 °C, et de cristallisation de 1006.58766 °C, et de fusion de 1181.02815 °C.

B.I.2. La hollandite

B.I.2.1. Synthèse

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé la hollandite, une matrice potentielle pour le confinement du césium (Cs), de formule chimique $K_{0,8}RbTi_{7,1}Cu_{0,9}O_{16}$. Le potassium (K) analogue chimique du césium est utilisé comme simulateur de ce dernier.

La synthèse est réalisée par la méthode sèche selon la méthode décrite dans le chapitre bibliographique (§A.III.2.3.1).

Ce mode de synthèse permet d'obtenir le squelette du matériau dès l'étape de calcination. On appelle aussi ce traitement thermique : frittage non-réactif.

De plus, il permet de conserver le césium en totalité. Ce protocole de synthèse est bien adapté pour une élaboration à l'échelle laboratoire.

▪ Mode opératoire:

Des quantités adéquates d'oxyde de cuivre, CuO (Merck, 99 %), de titane TiO₂ (MERCK, 99 %), de carbonates de potassium K₂CO₃ (Merck, 99 %) et de rubidium Rb₂CO₃ (Acros Organics). Tous les produits sont séchés à une température de 130 °C pendant une nuit, afin d'éliminer l'humidité. Ils sont broyés et tamisés à l'aide d'une tamiseuse afin d'obtenir une granulométrie très fine ($\leq 63 \mu\text{m}$). Ils sont pesés dans les proportions stoechiométriques de la formule moléculaire du produit. Le mélange de poudres est homogénéisé pendant 8 h et pastillé à l'aide d'une presse uniaxiale de type SODEMI RD 20, en employant un moule en acier inoxydable cylindrique. Les pastilles obtenues sont frittées sous air dans un four à haute température Carbolite furnace RHF1600, à 1000 °C pendant 24 h, avec un cycle thermique, tel que: les pas de chauffage et de refroidissement sont de 5 et 4.4 °/min, respectivement.

B.I.2.2. Caractérisation physique

B.I.2.2.1. Morphologie

D'un point de vue morphologique, les pastilles changent de couleur avec le régime thermique. elles sont de couleur blanche lorsqu'elles sont crues, puis elles deviennent grises après frittage.

B.I.2.2.2. Densité : Etude du compactage

▪ **Mode opératoire:**

Nous avons optimisé la pression de compactage des matériaux. Les poudres d'oxydes purs sont compactées en pastilles cylindriques, à des pressions (P) comprises entre 180 et 600 MPa. Nous avons déterminé la densité géométrique des pastilles crues (d_c) et frittées (d_f), pour différentes pressions de compactage est mesurée. Les dimensions des pastilles sont déterminées à l'aide d'un pied à coulisse, et leur masse à l'aide d'une balance analytique. La densité des matériaux est donnée par la formule mathématique du § A.IV.2.1.2.

La pression P qui donne la pastille la plus dense est dite « Pression optimale de compactage ».

▪ **Résultats et discussions**

Les résultats calculés de la densité géométrique des pastilles crues (d_c) et frittées (d_f), pour différentes pressions de compactage (P) sont donnés au tableau B.I.5. Les courbes de compactage correspondantes sont données à la figure B.I.6.

L'évolution de d_c en fonction de la pression P montre que la densité est optimum pour une pression de compactage située autour de 300 MPa. Au-delà de cette région, la densité crue baisse légèrement. Donc les pastilles ne résistent pas aux fortes pressions, qui sont due essentiellement à la structure en tunnel de la hollandite.

La densité des pastilles frittées est une fonction décroissante de la pression de compactage. La densité frittée maximale (2.2611 g/cm^3) est pour la pression P la plus faible (180 MPa).

Tableau B.I.5 : Evolution de la densité crue (d_c) et frittée (d_f) de la hollandite $\text{K}_{0.8}\text{RbTi}_{7.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{16}$ en fonction de la pression de compactage (P).

| P (MPa) | d_c (g/cm^3) | d_f (g/cm^3) |
|---------|---------------------------|---------------------------|
| 180 | 2.0666 | 2.2611 |
| 240 | 2.3337 | 2.1357 |
| 300 | 2.5891 | 2.1823 |
| 360 | 2.4346 | 1.5707 |
| 420 | 2.2419 | 1.0205 |
| 480 | 2.1659 | 1.1319 |
| 540 | 2.2501 | 1.1319 |
| 600 | 2.1840 | 0.0870 |

V. Aubin-Chevaldonnet et al. [18] ont synthétisé une hollandite de formule $Ba_{1.16}(Cr_{2.32}Ti_{5.68})O_{16}$ par la méthode sèche à la température 1200 °C, ils trouvent une densité de 3.92 g/cm^3 .

T. Suzuki-Muresan et al. [19] ont synthétisé une hollandite de formule $Ba_{0.85}Cs_{0.26}Al_{1.35}Fe_{0.77}Ti_{5.90}O_{16}$ par la méthode alkoxyde à la température de 1200 °C, ils trouvent une densité de 4.44 g/cm^3 .

Ces valeurs sont plus grandes que celles de notre matériau, probablement à cause de la méthode de synthèse employée, de la qualité du frittage ou de la masse atomique des éléments impliqués dans la molécule du produit.

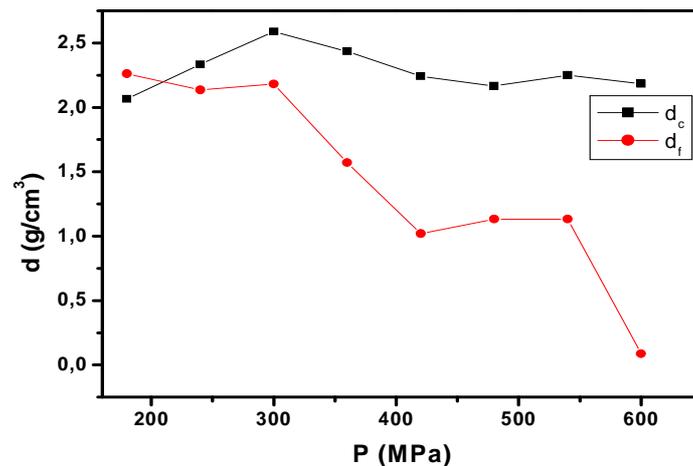


Figure B.I.6 : Courbes de compactage de la hollandite $K_{0.8}RbTi_{7.1}Cu_{0.9}O_{16}$ synthétisée.

B.I.2.3. Caractérisation microstructurale

B.I.2.3.1. Diffraction des rayons X :

➤ Mode opératoire :

L'analyse DRX des matériaux est effectuée au moyen d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro, en utilisant la raie $Cu K\alpha_1$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), en utilisant le logiciel Philips X'Pert High Score Plus version 4.1 [14]. L'analyse DRX du minéral étudié a donné le diffractogramme donnée à la figure B.I.8.

➤ Résultats et discussions :

L'identification de phase du matériau par analyse DRX a permis de confirmer la formation d'un cristal de hollandite tétragonale de groupe d'espace $I4/m$. La phase majoritaire formée a été identifiée par rapport au composé standard de la hollandite tétragonale, de formule chimique $K_{1.54}Ti_{7.23}Mg_{0.77}O_{16}$ de fiche JCPDS n° 01-077-1234 [14].

La symétrie de la hollandite est généralement tétragonale en présence de césium dans le tunnel, même en très petite quantité (figure B.I.7). Lorsque le site A est partiellement occupé, un classement entre les atomes et les postes vacants peut induire une superstructure [20-22].

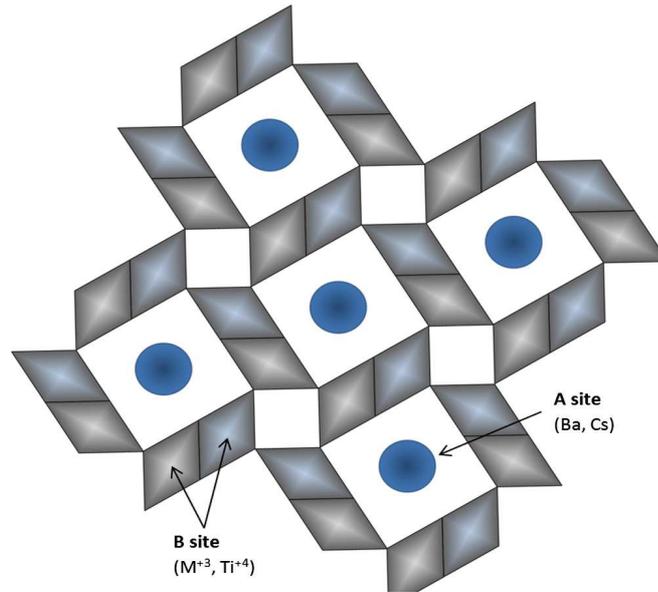


Figure B.I.7 : Schéma d'un plan cristallin de la hollandite tétragonale [23]

V. Aubin-Chevaldonnet et al. [18]. ont synthétisé une hollandite de formule chimique $\text{Ba}_{1.16}(\text{Fe}_{2.32}\text{Ti}_{5.68})\text{O}_{16}$ par la méthode sèche à 1200 °C. Ils retrouvent une structure tétragonale de groupe d'espace I4/m.

H. Xu et al. [24] ont synthétisé trois types d'hollandite de formule $\text{Ba}_{1.18}\text{Cs}_{0.21}\text{Al}_{2.44}\text{Ti}_{5.53}\text{O}_{16}$, $\text{Ba}_{1.17}\text{Rb}_{0.19}\text{Al}_{2.46}\text{Ti}_{5.53}\text{O}_{16}$ et $\text{Ba}_{1.14}\text{Sr}_{0.10}\text{Al}_{2.38}\text{Ti}_{5.59}\text{O}_{16}$, par la méthode sol-gel à 1100 °C. Ils retrouvent la même structure, c'est-à-dire une structure tétragonale de groupe d'espace I4/m.

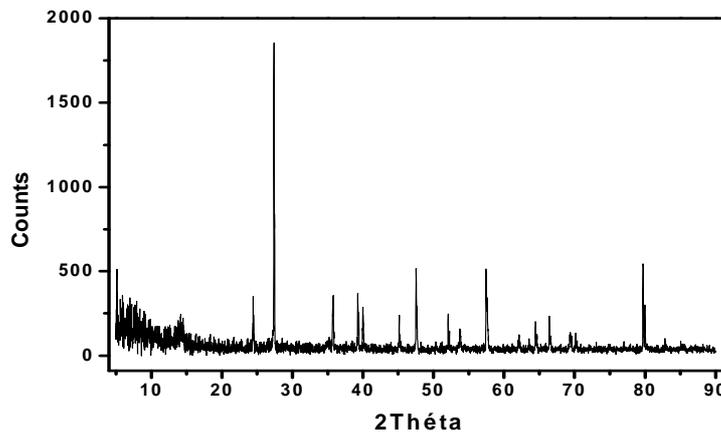


Figure B.I.8 : Diffractogramme de la hollandite $\text{K}_{0.8}\text{RbTi}_{7.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{16}$ synthétisée.

B.I.2.3.2. Microscopie électronique à balayage:

➤ Mode opératoire

L'observation de la microstructure de la hollandite par MEB est réalisée en suivant le mode opératoire décrit au § B.I.1.2.2.

➤ Résultats et discussions

Une micrographie MEB typique de la hollandite $K_{0,8}RbTi_{7,1}Cu_{0,9}O_{16}$ simulée au K est donnée à la figure B.I.9. Elle reflète la structure générale du minéral. On constate que la structure des grains est resserrée, indiquant la réussite du frittage. Les cristallites, de forme allongée, ont une taille moyenne de $20 \times 5 \mu\text{m}$. leur forme est typique de celle des cristaux tétraonaux [25].

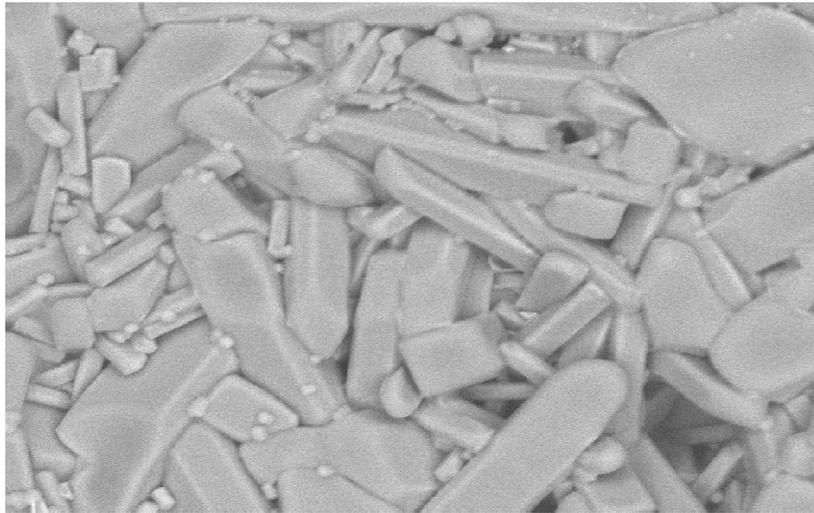


Figure B.I.9 : Micrographie MEB de la hollandite $K_{0,8}RbTi_{7,1}Cu_{0,9}O_{16}$ synthétisée.

B.I.2.3.3. Analyse thermique différentielle

➤ Mode opératoire

L'analyse ATD est réalisée selon le mode opératoire décrit au paragraphe B.I.1.2.2.d.

➤ Résultats et discussions

L'analyse thermique différentielle du matériau met en évidence la transformation allotropique tétraonal-monoclinique de la hollandite entre $470,83$ et $1040,31$ °C, puis le matériau absorbe une quantité de chaleur supplémentaire entre $1040,31$ et $1253,06$ °C. Pendant cette dernière étape, qui précède la fusion, le cristal de la hollandite commence à devenir instable. A $1253,06$ °C, le minéral de la hollandite atteint son point de fusion.

Le diagramme ATD de la hollandite est représenté à la figure B.I.10.

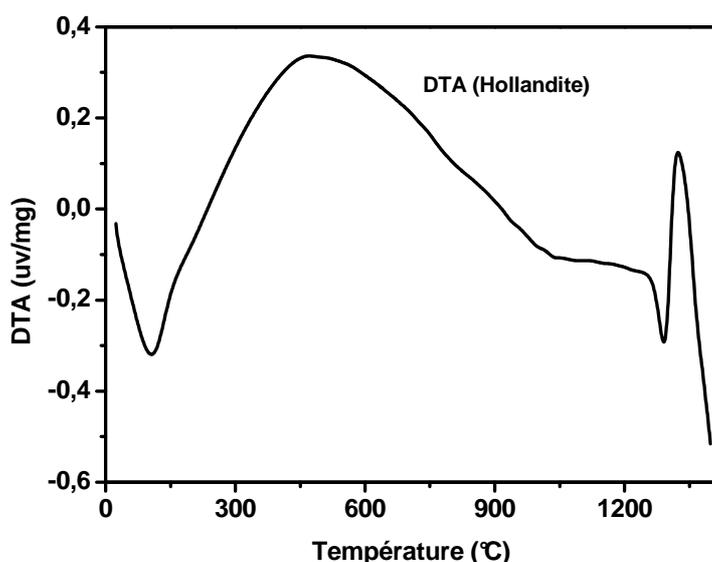


Figure B.I.10 : Diagramme ATD de la hollandite $K_{0.8}RbTi_{7.1}Cu_{0.9}O_{16}$ synthétisée

B.I.2.4. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons synthétisé une céramique de confinement du Cs, de formule chimique $K_{0.8}RbTi_{7.1}Cu_{0.9}O_{16}$ par la méthode de frittage à 1000 °C.

L'étude de compactage a montré que la meilleure densité frittée est de 2.2611 g/cm³. Elle est obtenue pour la pression la plus faible de 180 MPa. L'identification de phase du matériau a montré une structure tétragonale de groupe d'espace I4/m. L'analyse MEB a révélé une structure bien densifiée avec une taille de grains moyenne de 20 µm. L'analyse ATD a permis de localiser la transformation allotropique tétragonal-monoclinique de la hollandite entre 470,83 et 1040,31 °C, et une température de fusion de 1253,06 °C.

B.I.3. La zirconolite

B.I.3.1. Synthèse

Au cours de ce chapitre, nous avons synthétisé une céramique pour le confinement des actinides mineurs, la zirconolite de formule chimique : $Ca_{0.83}Ce_{0.17}ZrTi_{1.66}Al_{0.34}O_7$. La méthode employée est le frittage. Le cérium est employé comme simulateur chimique d'un actinide.

Les réactifs commerciaux suivants sont employés : l'oxyde de calcium : CaO (MERCK, 99 %), de zirconium ZrO₂ (ALDRICH, 98 %), de titane TiO₂ (MERCK, 99.5 %), de cérium CeO₂ (ALDRICH, 99.999 %), et d'aluminium (MERCK, 100 %). Ils sont broyés à l'aide d'un mortier automatique de marque Controlab Automatic, puis tamisés afin d'obtenir des fractions granulométriques de poudres inférieures à 63 µm. Ils sont séchés une nuit à l'étuve à une température de 130 °C afin d'éliminer l'humidité. L'oxyde CaO a subi un traitement thermique à 900 °C pendant une nuit, afin d'éliminer toute trace de carbonate de calcium.

Une quantité de chaque oxyde est pesée selon la stœchiométrie du matériau final. Un mélange de réactifs de 30 g est ainsi pesé et homogénéisé. Après ajout de 4 % de liant organique, le

stéarate de zinc (Acros Organics), des pastilles cylindriques sont élaborées à l'aide d'une presse hydraulique uni-axiale de marque SODEMI RD 20, à une pression moyenne de 580 MPa. Le diamètre des pastilles est de 14 mm et leur hauteur variable.

Les pastilles obtenues sont frittées sous air dans un four de marque Carbolite furnace RHF1600, à 1400 °C pendant 16 h, avec un cycle thermique, tel que les pas de chauffage et de refroidissement sont de: 4 et 3 °/min, respectivement.

B.I.3.2. Caractérisation physique et mécanique

B.I.3.2.1. Caractérisation physique

a) Morphologie

D'un point de vue morphologique, le matériau change de couleur au fur et à mesure de la réaction de frittage. Il est grisâtre avant frittage, devient brun foncé après le frittage.

b) Densité

➤ Mode opératoire

Nous avons déterminé la densité géométrique des pastilles de zirconolite, crues (d_c) et frittées (d_f). Les dimensions des pastilles sont déterminées à l'aide d'un pied à coulisse, et leur masse à l'aide d'une balance analytique. La valeur de la densité est donnée par la formule mathématique du § A.IV.2.1.2.

➤ Résultats et discussions

La densité moyenne de la densité crue est de 4.31 g/cm³ et la densité moyenne de la zirconolite frittée est de 4.01 ± 0.38 g/cm³.

P. Pöml et al. [26] ont synthétisés deux zirconolites cériques, de formules chimiques $Ca_{1-x}Ce_xZrTi_{2-2x}Al_{2x}O_7$, avec $x = 0.13$ et 0.15 , respectivement ; par la méthode de frittage à la température de 1400 °C. Ils reportent des densités frittées de 4.56 et 4.63 g/cm³, pour la stoechiométrie de 0.13 et 0.15, respectivement. Ces valeurs sont légèrement supérieures à nos valeurs, malgré la ressemblance de la formule chimique et malgré que la pression appliqué à notre matériau (580 MPa) supérieure à leurs pression (300 MPa).

X. Deschanel et al. [27] et H.R. Foxhallet al. [28] ont synthétisés une zirconolite dopée au plutonium par la méthode de frittage à la température de 1450 °C. Ils reportent une densité frittée de 4.7 g/cm³.

Y. Teng et al. [29] ont synthétisés une zirconolite 2M-CaZrTi₂O₇ par la méthode de frittage à la température de 1150 °C. Ils rapportent une densité frittée de 4.44 g/cm³.

Globalement, nos valeurs se rapprochent de celles trouvées dans la littérature.

c) Dureté

➤ Mode opératoire

La dureté Vickers des pastilles est mesurée selon la norme AFNOR A 03-154 [30], sur des échantillons polis, à l'aide d'un équipement universelle de marque Wolpert. La charge employée est de 3 t.

➤ Résultats et discussions

La dureté Vickers de la zirconolite est la moyenne de plusieurs valeurs st. Elle est de 366.01 ± 29 MPa.

Elle montre que la céramique synthétisée est très dure et donc résistante. Elle peut être envisagée comme matériau de confinement pour un actinide.

N. Kamel et al. [31] ont trouvés une dureté de 300 ± 10 MPa, pour une zirconolite de formule chimique CaZrTiO_7 , synthétisée par frittage à 1200°C .

B.I.3.2.2. Caractérisation microstructurale

a) Diffraction des rayons X

➤ Mode opératoire

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANAnalytical X'Pert, équipé d'une anticathode en cuivre, à la longueur d'onde de $\lambda(K\alpha)=1.5418$ Å. La tension était de 40 kV et l'intensité du courant de 40 mA. L'acquisition des diagrammes est réalisée dans une gamme angulaire 2θ comprise entre 5 et 90° . L'identification de phase est réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert High Score Plus version 4.1 [14].

➤ Résultats et discussions

L'analyse DRX de la zirconolite a donné le diffractogramme de la figure B.I.11. L'identification des phases cristallines met en évidence une phase quasi-pure de structure monoclinique de zirconolite-2M, de fiche JCPDS N° 81-0759 [14].

Nous constatons l'absence d'autres structures polytypes, ainsi que de phases secondaires. Ceci indique que le frittage employé est approprié à l'obtention de la zirconolite pure.

Des travaux de la littérature signalent la formation de phases secondaires, telles que : la perovskite, le rutile, la hollandite, etc. [32-35].

De plus, après indexation des raies de reflexion de la zirconolite, nous avons déterminé les paramètres de maille du cristal monoclinique en employant le logiciel TREOR [36]. Ils sont comme suit : $a = 12.441$ Å, $b = 7.239$ Å, $c = 11.341$, α et $\beta = 100,694^\circ$.

Une comparaison de nos résultats avec les travaux de la littérature est donnée au tableau B.I.6; pour des zirconolites de formule $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$, synthétisées par voie sèche, à la température de 1200°C et de 1460°C respectivement; ainsi que pour une zirconolite $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ synthétisée par la méthode alcoxyde et frittée à la température de 1460°C [32, 37-39]

Tableau B.I.6 : Comparaison des paramètres de maille de la zirconolite $\text{Ca}_{0,83}\text{Ce}_{0,17}\text{ZrTi}_{1,66}\text{Al}_{0,34}\text{O}_7$ avec ceux donnés dans la littérature.

| Matériau | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
|---|---------|--------|---------|-------------|
| $\text{Ca}_{0,83}\text{Ce}_{0,17}\text{ZrTi}_{1,66}\text{Al}_{0,34}\text{O}_7$ | 12.441 | 7.239 | 11.341 | 100.694 |
| $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [38] | 12.4436 | 7.2742 | 11.3813 | 100.554 |
| $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ [32, 39] | 12.4685 | 7.2697 | 11.3589 | 100.654 |
| $\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$ [37] | 12.420 | 7.262 | 11.343 | 100.57 |

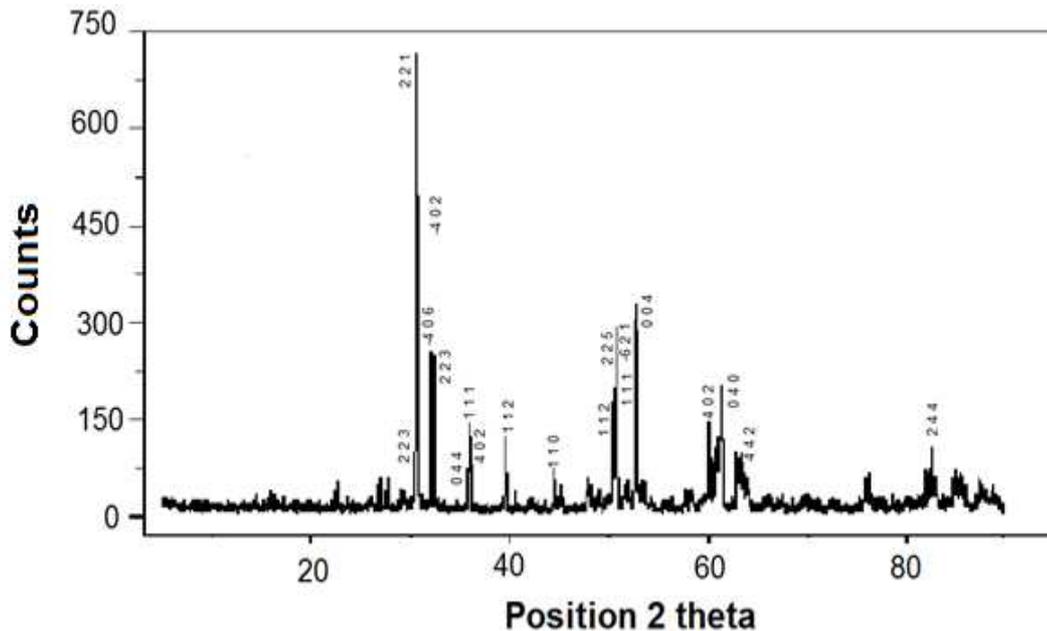


Figure B.I.11 : Diffractogramme de la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ synthétisée.

Nous constatons que les résultats publiés dans la littérature sont comparables à ceux que nous avons obtenus. En effet, la substitution des cations dans les formules de la littérature est similaire à celle que nous avons dans la formule présentement choisie dans cette étude, et qui conduit donc à des paramètres de maille comparables.

La densité théorique de la zirconolite calculée est de 96 % TD, ce qui confirme la réussite du frittage, et une bonne cristallisation du matériau.

Sur la base des densités théorique et géométrique, on a obtenu une densité relative de 86.17 %. Cela confirme la bonne densification du matériau lors du frittage.

b) Microscopie électronique à balayage

➤ Mode opératoire

L'observation micrographique est effectuée selon le mode opératoire décrit au paragraphe B.I.1.2.2.c.

➤ Résultats et discussions

Les pastilles polies de zirconolite, examinées au microscope électronique à balayage, montrent des grains resserrés, et une faible porosité du matériau (Figure B.I.12).

On constate une coloration gris clair uniforme sur toute la région analysée confirmant ainsi la présence d'une seule phase de la zirconolite.

La microstructure observée est peu poreuse et la distribution des grains et des pores est uniforme. La taille des grains moyenne est de l'ordre de 20 μm .

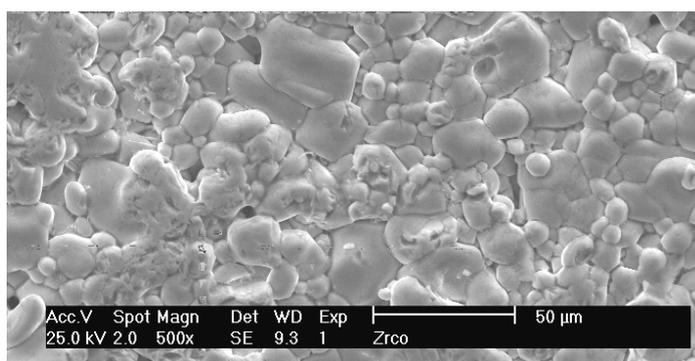


Figure B.I.12: Micrographie MEB de la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ synthétisée.

c) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

➤ Mode opératoire

L'analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) est réalisée à l'aide d'un équipement NICOLET 380. La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} . Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC [40]

➤ Résultats et discussions

Le spectre FTIR de la zirconolite est donné à la figure B.I.13. Ce spectre met en évidence les bandes d'absorption à 412.97 et 473.47 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de Ca-O et Ca-O-Ti, respectivement. Des vibrations d'élongations à 516.69 et 646.34 cm^{-1} caractérisent la présence de bandes d'absorption de Ti-O (et/ou Zr-O) et TiO_6 . On remarque également à 685.23 cm^{-1} la présence d'une bande de vibration de maille de Ca-O-Ca. [41-43].

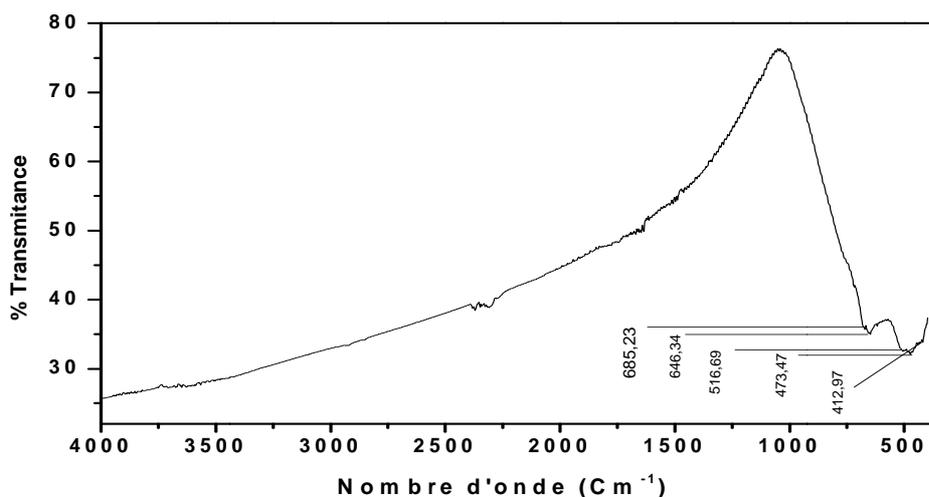


Figure B.I.13 : Spectre FTIR de la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ synthétisée.

B.I.3.3. Caractérisation chimique

Afin d'estimer la durabilité chimique de la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$, nous avons choisi deux tests de lixiviation normalisés, recommandés par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) pour estimer la durabilité chimique des matériaux de confinement de déchets radioactifs. Ce sont les tests MCC1 et MCC2 [44, 45]. Ces deux tests emploient une méthode statique.

a) Mode opératoire

Les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 sont réalisés selon le mode opératoire décrit au paragraphe A.IV.4.4.3.

Pour le test MCC1, on place une pastille de masse et de dimensions connues dans une bouteille en verre sombre contenant de l'eau ultra-pure ($18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). Le rapport Surface/Volume doit être constant durant tout le test et égal à 1/10. Le test est réalisé à la température ambiante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Le pH du lixiviant (l'eau) est égal à 7. Les prélèvements de lixiviat sont réalisés au : 7^{ème}, 14^{ème}, 36^{ème}, et 42^{ème} jour.

Pour le test MCC2, le même mode opératoire est réalisé sauf que le milieu est fermé, et la température est maintenue à $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les concentrations en Al sont mesurées par spectrométrie d'induction plasma (ICP-OES : inductively coupled plasma optical emission spectrometry) après avoir obtenu la courbe d'étalonnage de l'aluminium. Les concentrations en Ce sont mesurées par spectroscopie UV-visible après avoir tracé la courbe d'étalonnage de Ce.

Les pertes de masse élémentaires et les taux de lixiviation en Al et Ce sont calculées selon les formules mathématiques décrites aux § A.IV.4.6.1 et A.IV.4.6.2, respectivement.

b) Résultats et discussions

- **Evolution des concentrations en Al et Ce dans les lixiviats en fonction du temps:**

En utilisant les solutions standards ICP-DCP de Al et Ce (1000 mg/L , Aldrich), nous avons tracé les courbes d'étalonnage de Al et Ce, obtenues par spectroscopie ICP-OES et UV-visible, respectivement (figures B.I.14 et B.I.15, respectivement).

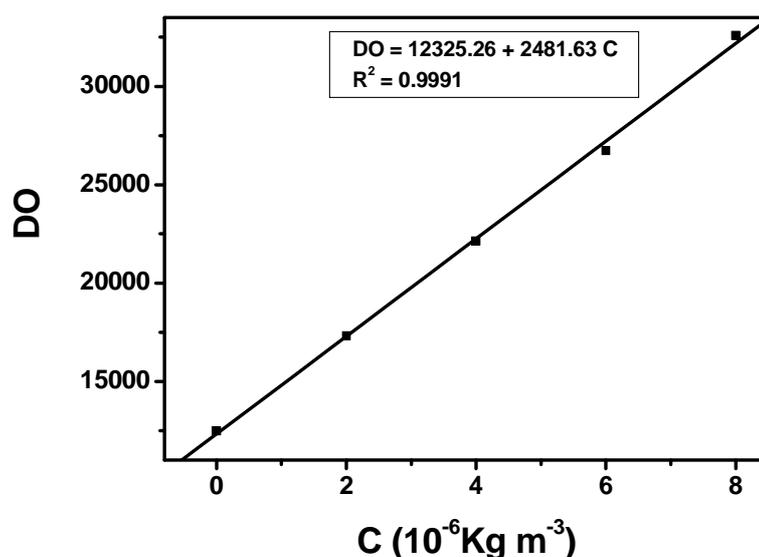


Figure B.I.14: Courbe d'étalonnage de Al obtenue par spectrométrie ICP-OES

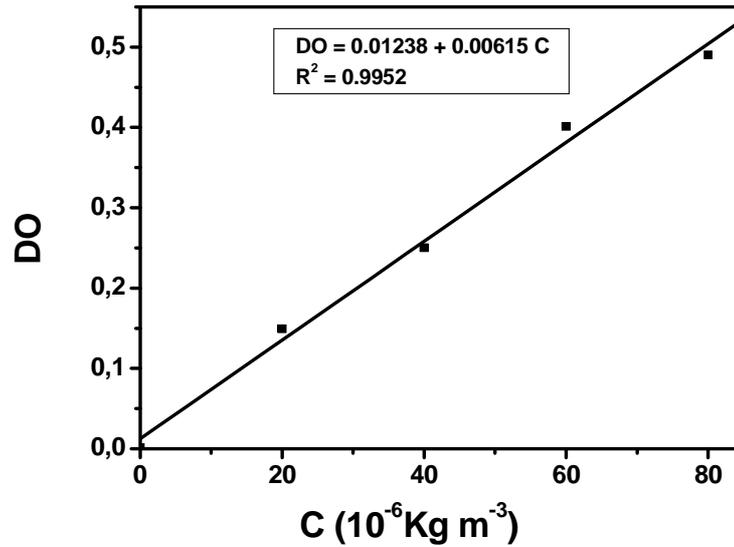


Figure B.I.15: Courbe d'étalonnage de Ce obtenue par spectroscopie UV-visible

L'évolution de la concentration en Al et Ce dans les lixiviats en fonction du temps est donnée au tableau B.I.7. Les courbes correspondantes sont données à la figure B.I.16.

Tableau B.I.7 : Evolution des concentrations en Al et Ce (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2.

| t (j) | MCC1 | | MCC2 | |
|-------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| | Al | Ce | Al | Ce |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.417 | 0.0732 | 0.211 | 0.1062 |
| 14 | 0.635 | 0.6620 | 0.559 | 0.8760 |
| 28 | 0.943 | 1.2520 | 8.540 | 0.9560 |
| 36 | 5.220 | 2.5000 | 3.660 | 1.8620 |
| 42 | --- | 1.4640 | --- | 1.3710 |

Pour les deux tests MCC1 et MCC2, les concentrations des deux éléments sont très faibles jusqu'au 14^{ème} jour. Elles augmentent ensuite.

Pour le test MCC1, on observe un maximum d'Al et Ce dans les lixiviats au 36^{ème} jour, puis ces valeurs diminuent. La décroissance observée sur les courbes de Ce indique la formation des précipités d'espèces peu solubles telles que les oxy-hydroxydes de Ce. Le Ce ayant le même comportement chimique que les actinides [46, 47], ces espèces vont former une couche protectrice autour des matrices, qui empêche la dispersion de cet élément loin des matériaux. Ce phénomène, connu pour les métaux peu solubles dans l'eau, a été décrit en détail dans les travaux réalisés par A. Imyim [48].

Pour le test MCC2, le maximum de la courbe est atteint au 28^e jour pour Al et au 36^e jour pour Ce. Globalement, les quantités de Al lixiviées sont plus grandes que celles de Ce, pour les deux tests, la température influençant plus le relargage de Al comparé à Ce.

Les concentrations de Ce (simulateur d'actinide) ne dépassent pas $2.5000 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. Elles sont plus élevées que pour le test MCC2 ($< 1.8620 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$) malgré la haute température du test.

P. Pöml et al. [26] ont synthétisé une zirconolite dopée au Ce et au Pu, par frittage à 1400 °C. Ils ont effectué une lixiviation de cette céramique dans de l'eau pure et dans un système fermé, à des températures allant de 100 à 300°C. Ces auteurs n'ont pas détecté d'Al dans le lixiviat, contrairement à nos résultats.

Ils trouvent une concentration en Ce de 0.5 µg/g très inférieur à nos résultats (40.66 µg/g).

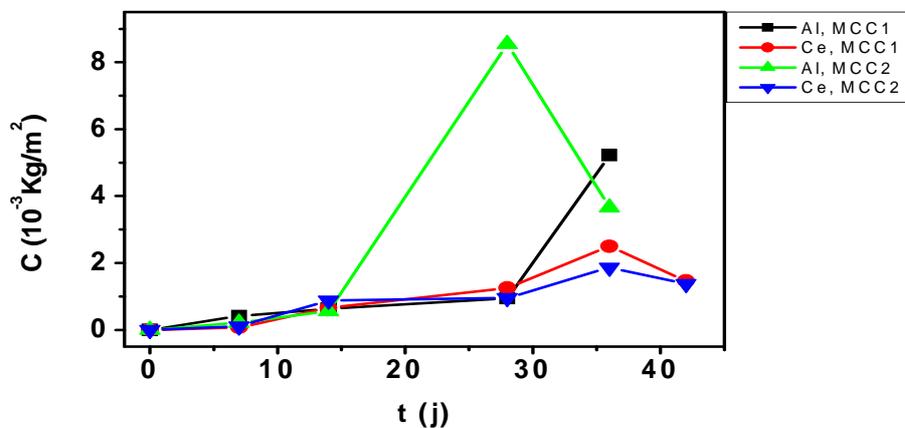


Figure B.I.16: Evolution des concentrations en Al et Ce (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2.

- **Evolution des pertes de masses en Al et Ce dans les lixiviats en fonction du temps:**

L'évolution de la perte de masse (M) en Al et Ce en fonction du temps, pour les tests MCC1 et MCC2 a donné les résultats regroupés au tableau B.I.8. Les courbes correspondantes sont données à la figure B.I.17 pour Al et Ce.

Dans l'ensemble, l'évolution de la perte de masse M en Al et Ce suit celle des concentrations de ces deux éléments dans les lixiviats.

Pour les deux tests MCC1 et MCC2, on observe un maximum de Al et Ce dans les lixiviats au 36^{ème} jour, puis ces valeurs diminuent.

Pour le test MCC2, le maximum de la courbe est atteint au 28^{ème} jour pour Al et au 36^{ème} jour pour Ce. Globalement, les valeurs de M pour Al sont plus grandes que celles de Ce, pour les deux tests, la température influençant plus le relargage de Al comparé à Ce.

Les pertes de masse en Ce (simulateur d'actinide) ne dépassent pas $75.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^2$. Elles sont meilleurs pour le test MCC2 ($< 55.87 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^2$) malgré la haute température du test.

Globalement, ce sont les pertes de masse en Ce qui sont les plus faibles pour les deux tests de lixiviation employés 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. Ceci a déjà été signalé 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 [49].

Pour l'Al la perte de masse pour le test MCC2 est très importante, elle atteint $32.4338 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ le 28^{ème} jour, puis elle décroît à $13.9216 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ contre $19.8555 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ le 36^{ème} jour, pour le test MCC1.

G. Leturcq et al [50] ont synthétisé une zirconolite de formule $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{ZrTi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_7$ Par la méthode alkoxide à la température de 1400 °C. Ils démontrent que l'altération de la Nd-zirconolite est très rapide avec l'augmentation de la température (test MCC2), ce qui explique l'augmentation de la quantité de Al relarguée lors du test MCC2.

Tableau B.I.8: Evolution de la perte de masse en Al et Ce (10^{-5} kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2.

| Tests | MCC1 | | MCC2 | |
|-----------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | Ai | 2.6290 | 33.3286 | 2.6290 |
| S (10^{-4} m^2) | 5.49 | | 5.11 | |
| V (10^{-6} m^3) | 54.9 | | 51.1 | |
| t (j) | Al | Ce | Al | Ce |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 1.5862 | 0.0220 | 0.8026 | 0.0319 |
| 14 | 2.4154 | 0.1986 | 2.1263 | 0.2628 |
| 28 | 3.5869 | 0.3757 | 32.4838 | 0.2868 |
| 36 | 19.8555 | 0.7501 | 13.9216 | 0.5587 |
| 42 | | 0.4393 | | 0.4114 |

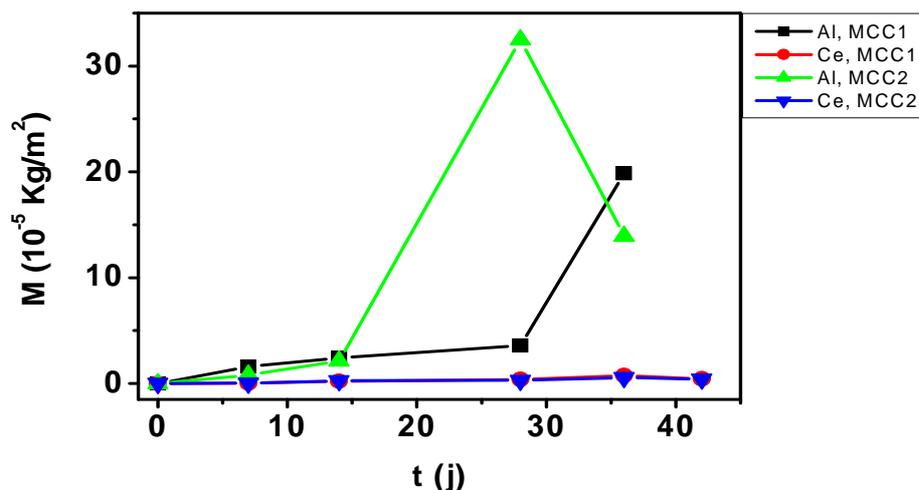


Figure B.I.17: Evolution de la perte de masse en Al et Ce (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2.

Ces auteurs trouvent une perte de masse en Al de l'ordre de 10^{-4} ($10 \cdot 10^{-5}$) Kg/m^2 . Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui de nos valeurs ($13.9216 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ au 36^e jour).

N. Kamel et al. [31] ayant synthétisé une zirconolite de composition 36.01 % de SiO_2 , 18.94 % de Al_2O_3 , 17.43 % de CaO , 7.51 % de ZrO_2 , 11.01 % de TiO_2 , 9.09 % de CeO_2 , par la méthode sèche à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Ils ont lixivié le matériau en mode statique. Ils trouvent des pertes de masse en Ce de $22 \cdot 10^{-7} \text{ Kg/m}^2$ après 28^{ème} jour de test. Ces auteurs déduisent que le procédé de synthèse choisi n'est pas adéquat. Pour obtenir des matériaux plus denses, il faudra probablement employer d'autres méthodes de synthèse comme la méthode sol-gel en milieu liquide de nitrates ou des méthodes plus avancées comme la synthèse par creuset froid. Ces valeurs inférieures à nos valeurs par deux ordres de grandeurs, sont dues à la formation de la phase cerianite autour du matériau, qui inhibe la corrosion.

- **Evolution du taux de lixiviation en Al et Ce dans les lixiviats en fonction du temps :**

L'évolution du taux de lixiviation (τ) en Al et Ce en fonction du temps, pour les tests MCC1 et MCC2 a donné les résultats regroupés au tableau B.I.9. Les courbes correspondantes sont données à la figure B.I.18.

A l'exception de Al lixivié en MCC1, pour l'ensemble des résultats, les valeurs de τ croissent et décroissent pour atteindre une valeur très faible (en dessous de la limite de détection des équipement).

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 Ce et d'Al, insolubles et qui rendent le matériau imperméable à l'eau.

Ce phénomène a été reporté dans la littérature pour les oxydes de Zr comme la zirconolite [31, 49].

Globalement, le Ce montre le meilleur comportement à la lixiviation pour les deux tests MCC1 et MCC2, ce qui prouve qu'il est bien incorporé dans la structure de la zirconolite.

Y. Teng et al. [29] ont étudié la durabilité chimique d'un matériau composite céramique dopé au Ce, par le test MCC1. Ils trouvent un taux de lixiviation de Ce dans le lixiviat après le 28^{ème}

jour de $7 \cdot 10^{-9} \text{ Kg/m}^2\text{j}$. D'autres auteurs [51] signalent des valeurs de Ce lixiviées à partir du SYNROC-C (mélange de: zirconolite, Ba-hollandite, perovskite, rutile, magnétoplombite et divers alliages) inférieures à $10^{-8} \text{ Kg/m}^2\text{j}$ et inférieures à $10^{-7} \text{ Kg/m}^2\text{j}$ pour le SYNROC-D (mélange de: zirconolite, perovskite, néphline et spinelles) après le 28^{ème} jour de test MCC1.

Ces valeurs, très faibles, mais que l'on ne peut pas atteindre par les méthodes spectroscopiques UV-visible et ICP-OES, montrent la bonne durabilité de ces matériaux.

Il est probable que le matériau présentement étudié relargue des quantités de cet ordre de grandeur mais que l'on ne peut détecter.

Pendant, vue leur ordre de grandeur, nous pouvons conclure sur la bonne durabilité chimique du matériau étudié.

Tableau B.I.9: Evolution du taux de lixiviation en Al et Ce ($10^{-6} \text{ Kg/m}^2\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2.

| t (j) | MCC1 | | MCC2 | |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Al | Ce | Al | Ce |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.1725 | 0.0142 | 0.1519 | 0.0188 |
| 14 | 0.1011 | 0.0189 | 1.1788 | 0.0174 |
| 28 | 1.0586 | 0.0297 | tr* | 0.0179 |
| 36 | 2.0336 | tr | tr | 0.0047 |
| 42 | --- | tr | tr | tr |

* : tr : traces : inférieures à la limite de détection des équipements : < 5 ppm pour l'ICP et l'UV.

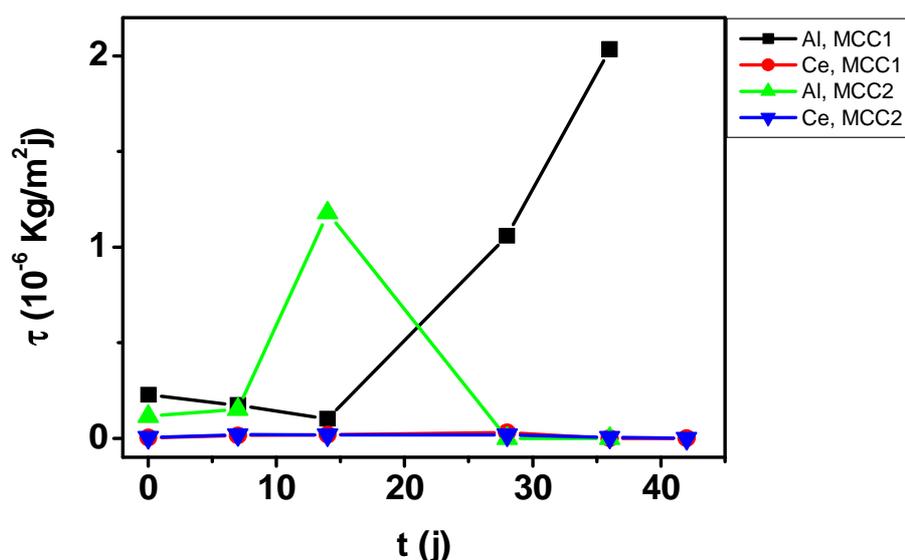


Figure B.I.18: Evolution de taux de lixiviation en Al et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la zirconolite $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$ lixiviée par les deux tests MCC1 et MCC2.

B.I.3.4. Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons synthétisé une zirconolite, de formule chimique $\text{Ca}_{0.83}\text{Ce}_{0.17}\text{ZrTi}_{1.66}\text{Al}_{0.34}\text{O}_7$, par frittage à 1673 K. Le matériau obtenu a une densité moyenne de 4.013 g/cm^3 et une dureté de 366 MPa. L'identification de phase du matériau a montré une structure monoclinique monophasique. L'observation micrographique de la microstructure du matériau montre un matériau homogène, compact et de faible porosité. L'analyse FTIR a montré les vibrations des liaisons caractéristiques de ce matériau.

Les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 a permis de quantifier les quantités de Al et Ce extraites en fonction du temps.

Pour les deux tests, l'équilibre de lixiviation est atteint au bout de 42 jours de test. Il y a formation d'une couche de passivation autour de la zirconolite. Cette couche est formée d'oxyhydroxydes de Ce et d'Al, insolubles et qui rendent le matériau imperméable à l'eau.

Ce phénomène a été reporté dans la littérature pour les oxydes de Zr comme la zirconolite.

Globalement, le Ce montre le meilleur comportement à la lixiviation pour les deux tests MCC1 et MCC2 ce qui prouve qu'il est bien incorporé dans la structure de la zirconolite. Nous pouvons conclure sur la bonne durabilité chimique du matériau étudié.

B.I.4. Références

- [1] P. B. Rose, D. I. Woodward, M. I. Ojovan, N. C. Hyatt, W. E. Lee, Crystallisation of simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, p : 2989–3001, 2011.
- [2] A. Quintas, Etude 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.
- [3] A. Djeridi, S. Mouhammou, Effet de l'addition de l'oxyde du 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, FSI, UMBB, Boumerdès, Algérie, Juillet 2012.
- [4] N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J.-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO_3 in an aluminoborosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, p: 2752-2762, 2011.
- [5] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, C. Fillet, Crystallization study of $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ -rich $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses, Part I: Preparation and characterization of zirconolite-based glass-ceramics, *Journal of Materials Science*, Vol. 38, p: 843–852, 2003.
- [6] J. Hiet, Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2009.
- [7] O. Lassalle-Herraud, M. Matecki, B. Glorieux, V. Montoullout, N. Sadiki, J.L. Dussossoy, Impact de l'ajout de Na_2O sur la stabilité thermique des verre alumino silicatés riches en terres rares, Congrès International des Matériaux, Dijon, France, 13-17 Novembre 2006.
- [8] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J.L. Dussossoy, T. Charpentier, Effect of changing the rare earth cation type on the structure and crystallisation behaviour of an aluminoborosilicate glass, *European Journal of Glass Science Technology B*, Vol.49, N°4, p: 192-197, 2008
- [9] M.I. Ojovan, and W.E. Lee, : New developments in glassy nuclear wastefoms, Ed. Nova Science Publishers, New York, USA, 2007.

- [10] N.V. Krylova and P.P. Poluektov. Properties of solidified forms of high level wastes as one of barriers in the disposal system. Atomic Energy, Vol.78, p: 93–98, 1995.
- [11] Cem Erdogan, Murat Bengisu, Sema Akyil Erenturk, Chemical durability and structural analysis of PbO–B₂O₃ glasses and testing for simulated radioactive wastes, Journal of Nuclear Materials, Vol. 445, p: 154–164, 2014.
- [12] J. de Bonfils, Radiations effects on the structure of borosilicated glasses: Long-term behavior of nuclear waste disposal, Ph.D. Thesis, Université de Lyon, France, 2007.
- [13] A. Quintas, W. O. Majerus, D. Caurant, Crystallization of a Rare Earth-Rich Aluminoborosilicate Glass With, Varying CaO/Na₂O Ratio, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90 p:712–719, 2007.
- [14] Philips X'Pert High Score Package, Diffraction Data CD-ROM, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2004.
- [15] J.D. Vienna, Nuclear waste vitrification in the united states: Recent developments and future options, International Journal of Applied Glass Science, Vol 3, p: 309-321, 2010.
- [16] J.V. Crum, L. Turo, B. Riley, M. Tang, A. Kossoy, Multi-phase glass–ceramics as a waste form for combined fission products: alkalis, alkaline earths, lanthanides, and transition metals, , Journal of the American Ceramic Society, Vol. 95, p: 1297–1303, 2012.
- [17] X. Orhac, Study of the nuclear glass thermal stability Modeling of its long term evolution, Thèse de Ph.D, Université de Montpellier II, Montpellier, France, 1999.
- [18] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, A. Dannoux, D. Gourier, T. Charpentier, L. Mazerolles, T. Advocat, Preparation and characterization of (Ba,Cs)(M,Ti)₈O₁₆ (M = Al³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, Mg²⁺) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization, Journal of Nuclear Materials, Vol. 366, p: 137–160, 2007.
- [19] T. Suzuki-Muresan , J. Vandenborrea, A. Abdelouas a, B. Grambow , S. Utsunomiya, Studies of (Cs,Ba)-hollandite dissolution under gamma irradiation at 95 °C and at pH 2.5, 4.4 and 8.6, Journal of Nuclear Materials, Vol. 419, p: 281–290, 2011.
- [20] R.W. Cheary, An analysis of the structural characteristics of hollandite compounds, Acta Crystallographica Section B, Vol. 42, p: 229-236, 1986.
- [21] R.W. Cheary, R. Squadrito, A structural analysis of barium magnesium hollandites, Acta Crystallographica Section B, Vol.45, p: 205- 212, 1989.
- [22] N.B. Bolotina, M.T. Dmitrieva, R.K. Rastsvetaeva, Modulated structures of a new natural representative of the hollandite series, Soviet Physics – Crystallography, Vol.37, p: 311-315, 1992.
- [23] J. Amoroso, J. Marra, S. D. Conradson, M. Tang, K. Brinkman, Melt processed single phase hollandite waste forms for nuclear waste immobilization: Ba_{1.0}Cs_{0.3}A_{2.3}Ti_{5.7}O₁₆; A = Cr, Fe, Al/ Journal of Alloys and Compounds, Vol. 584, p: 590–599, 2014.
- [24] H. Xu, L. Wu, J. Zhu, A. Navrotsky, Synthesis, characterization and thermochemistry of Cs, Rb- and Srsubstituted barium aluminium titanate hollandites, Journal of Nuclear Materials, Vol. 459, p: 70–76, 2015.
- [25] B. Shabalin, Y. Titov, B. Zlobenko, S. Bugera, Ferric Titanous Hollandite Analogues - Matrices For Immobilization of Cs-Containing Radioactive Waste : Synthesis And Properties, Mineralogical Journal Mineral, (Ukraine), Vol. 35, p: 12-18, 2013.

- [26] P. Pöml, T. Geisler, J. Coos-Sabatét, T. Wiss, P.E. Raison, P. Schmid-Beurmann, X. Deschanel, C. Jégou, J. Heimink, A. Putnis, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 410, p: 10-23, 2011.
- [27] X. Deschanel, A.M. Seydoux-Guillaume, V. Magnin, A. Mesbah, M. Tribet, M.P. Moloney, Y. Serruys, S. Peugeot, Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 448, p: 184-194, 2014.
- [28] H.R. Foxhall, K.P. Travis, S.L. Owens, Effect of plutonium doping on radiation damage in zirconolite: A computer simulation study, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 444, p: 220-228, 2014.
- [29] Y. Teng, S. Wang, Y. Huang, K. Zhang, Low-temperature reactive hot-pressing of cerium-doped titanate composite ceramics and their aqueous stability, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 34, p: 985-990, 2014.
- [30] F. Dominique, Norme AFNOR A 03-154
- [31] N. Kamel, H. Ait amar, S. Telmoune, Study of the dissolution of three synthetic minerals: zirconolite, γ -britholite and mono-silicate fluorapatite, *Annales de chimie et science des matériaux*, Vol. 32, p: 547-559, 2007.
- [32] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet, *MRS Proceedings*, Vol. 757, p: 243-250, 2003
- [33] N.P. Laverov, S.V. Yudin, M.I. Lapina, S.V. Stefanovsky, S.C. Chae, R.C. Ewing, *MRS Proceedings*, Vol: 757, p: 321-328, 2003.
- [34] R.L. Putnam, A. Navrotsky, B.F. Woodfield, J.L. Shapiro, R. Stevens, J. Boerio-Goates, *MRS Proceedings*, Vol. 556, p: 11-18, 1999.
- [35] Y. Zhang, M.W.A. Stewart, H. Li, M.L. Carter, E.R. Vance, S. Moricca, Zirconolite-rich titanate ceramics for immobilisation of actinides – Waste form/HIP can interactions and chemical durability, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 395, p : 69-74, 2009.
- [36] P. E. Werner, L. Eriksson et M. Westdahl, TREOR, A Semi-exhaustive trial- and-error powder indexing program for all symmetries., *Journal of Applied Crystallography* 18 (1985) 367-370
- [37] E.R. Vance, A. Jostsons, R.A. Day, C.J. Ball, B.D. Begg, P.J. Angel, *MRS Proceedings*, Vol. 412, 41-47, 1996.
- [38] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, *Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes*, Nova Science Publishers, New York, 2009.
- [39] P. Loiseau, Contribution to the study of zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) based glass-ceramics and ceramics devoted to the immobilization of long-lived radionuclides, Thèse de PhD. University Paris VI, France, 2001.
- [40] Omnic software, version 5.12, Nicolet instrument, 1992-2001.
- [41] M. Crisan, A. Jiliany, M. Zaharescu, F. Mizukami, S. Niwa, Sol-gel mono-and poly component nano-sized powders in the Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - MgO system, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 24, p: 129-144, 2003.
- [42] H. Joe, A. Vasudevan, G. Aruldhass, A. Damodaran, K. Warriar, “FTIR as a tool to study high-temperature phase formation in sol-gel aluminium titanate”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 131, p: 181-184, 1997.

- [43] Lachezar Radev, Bisserka Samuneva, Irena Mihailova, Liliana pavlova, Elena Kashchieva, Sol-gel synthesis and structure of cordierite/tialite glass-ceramics, Processing and application of ceramics, Vol. 33, p: 125-130, 2009.
- [44] J.E. Mendel, Nuclear waste materials handbook-Waste form test Methods, U.S. DOE Report DOE/TIC-11400, Materials Characterization Center, Battelle Pacific Northwest Laboratory, Richland, W.A., USA, 1983.
- [45] M.I. Ojovan, W.E. Lee, Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization, Metallurgical and materials transactions A, Vol.42, p: 837-851, 2011.
- [46] C.W. Kim, D.J. Wronkiewicz, E.C. Buck, Potential incorporation of transuranics into uranium phases, MRS Proceedings, Vol. 663, p: 713, 2002.
- [47] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica Section A, Vol. 32, p:751-767, 1976.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] G. Leturcq, P.J. McGlinn, C. Barbe, M.G. Blackford, K.S. Finnie, Aqueous alteration of nearly pure Nd-doped zirconolite ($\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{ZrTi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_7$), a passivating layer control, Applied Geochemistry, Vol. 20, p: 899–906, 2005.
- [51] J. Cambell, C Hoenig, F Bazan, F. Ryerson, M. Guinan, RV. Konynenburg, R Rozsa, properties of SYNROC-D nuclear waste form: a state-of-the-art review, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-53240, 1982.

Chapitre B.II: Synthèse des phases hétérogènes

B.II.1. Vitrocéramiques riches en ZrO_2

Le double confinement des radio-isotopes toxiques dans des vitrocéramiques assure une protection supplémentaire contre la dissémination de la radioactivité dans le milieu environnant un lieu de stockage des DR.

Le zirconium est un métal connu pour renforcer la robustesse des verres nucléaires. De plus, lorsqu'il se trouve dans une vitrocéramique, il est un des principaux formateurs de céramiques de confinement hautement résistantes à l'auto-irradiation dans les vitrocéramiques. La littérature abonde de travaux sur ces nouvelles vitrocéramiques, riches en Zr, et dédiées au double confinement des actinides et des lanthanides [1, 2].

Ce chapitre est consacré à la synthèse d'une VC riche en oxyde de Zr, dans le système aluminosilicaté du verre de base étudié au chapitre § B.I.1.

Différents paramètres influençant la formation des céramiques qui peuvent germer dans le matériau seront étudié, notamment le rapport alcalins/alcalino-terreux, la teneur en ZrO_2 dans le matériau, la température de cristallisation, etc.

B.II.1.1. Influence du rapport des alcalino-terreux Ca/Mg sur la nature des phases germées dans la vitrocéramique

B.II.1.1.1. Synthèse des matériaux

Les réactifs utilisés pour la préparation des mélanges réactionnels sont les suivants : Al_2O_3 (Fluka), B_2O_3 (Fluka, $\geq 99\%$), CaO (Merck, $\geq 97\%$), CeO_2 (Aldrich, 99.999%), CrO_3 (Merck, $\geq 99\%$), Fe_2O_3 (Merck, $\geq 99\%$), K_2CO_3 (Merck, $\geq 99\%$), Li_2O (Merck, $\geq 99\%$), MgO (Flucka, $\geq 97\%$), MnO_2 (Merck), MoO_3 (Merck, $\geq 99.5\%$), Nd_2O_3 (Fluka, $\geq 99.9\%$), P_2O_5 (Merck, $\geq 98\%$), Pr_6O_{11} (Merck, $\geq 99\%$), SiO_2 (Prolabo), Ta_2O_5 (Merck, $\geq 99\%$), TiO_2 (Merck, $\geq 99\%$), V_2O_5 (Labosi), WO_3 (Merck), Y_2O_3 (Merck, $\geq 99\%$), Yb_2O_3 (Aldrich, 99.9%) et ZrO_2 (Aldrich, 99%).

Les oxydes de terres rares sont séchés à 1000 °C une nuit, et les autres oxydes à 400 °C une nuit. Cette étape est importante pour assurer l'homogénéité des produits de synthèse, et obtenir des matériaux aux propriétés isotropes. Les oxydes: BaO, Er_2O_3 , La_2O_3 et NiO sont préparés par calcination à 450 °C de $BaNO_3$ (Fluka, 99.6 %), $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka, 99.99 %), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (FLUKA), $ErN_3O_9 \cdot 5H_2O$ (Acros Organics, 99.9 %).

Tous les réactifs sont broyés finement dans un mortier automatique en agath, jusqu'à une granulométrie de l'ordre de 20 μm . On pèse chaque réactif de manière à respecter les quantités exactes du mélange de base dans un même flacon. Un batch de 30 g est préparé à chaque fois. Chaque mélange est homogénéisé 5 h, dans une secoueuse à mouvement hélicoïdal, spécialement adaptée.

En partant du mélange du verre aluminosilicate de base, des mélanges avec différentes valeurs du rapport massique Ca/Mg, sont préparés selon les compositions données au tableau B.II.1. La nucléation des pastilles se fait pendant 2 h, à une température ($T_n = T_g + 30$), où $T_g = 564$ °C est la température de transition vitreuse du verre de base. La croissance des grains se fait à la température de cristallisation du verre de base, T_c , qui est de 1010 °C, pendant 3 h. Les vitrocéramiques (notée VC) sont refroidies à l'air libre jusqu'à la température ambiante. Les températures T_g et T_c sont déduites du diagramme ATD du verre parent (§ B.I.1.2.2). La figure

B.II.1 représente le schéma du traitement thermique de germination et de croissance des grains dans le matériau.

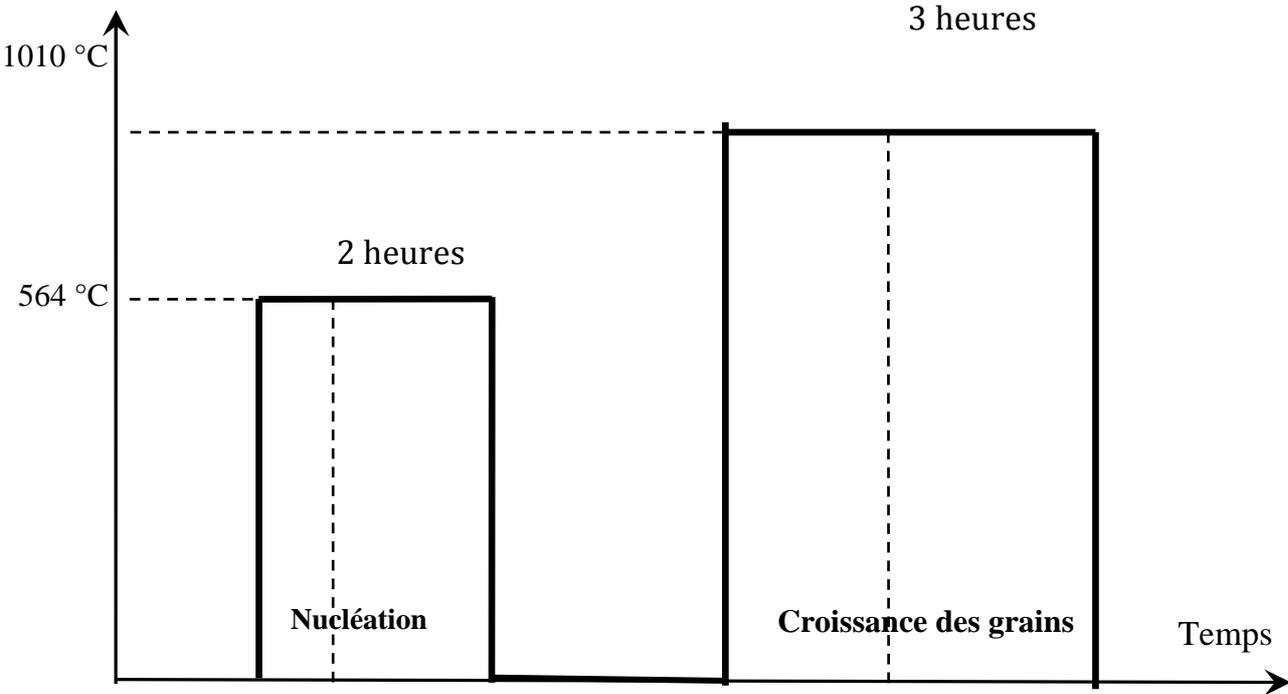


Figure B.II.1: Traitement thermique utilisé pour la céramisation du verre aluminosilicate

Tableau B.II.1: Composition chimique du verre aluminosilicate de base et des vitrocéramiques avec différents rapports Ca/Mg

| Verre de base | | Vitrocéramiques | | | | |
|---------------------------------|--------------|---------------------------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| Oxyde | Teneur (%) | Ca/Mg | 0.47 | 1.79 | 2.96 | 5.45 |
| | | Oxyde | Teneur (%) | | | |
| Al ₂ O ₃ | 12.948 | Al ₂ O ₃ | 12.948 | 12.948 | 12.948 | 12.948 |
| B ₂ O ₂ | 0.782 | B ₂ O ₂ | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 |
| BaO | 0.586 | BaO | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 |
| CaO | 8.415 | CaO | 3.987 | 8.415 | 9.987 | 11.487 |
| CeO ₂ | 3.113 | CeO ₂ | 3.113 | 3.113 | 3.113 | 3.113 |
| CrO ₃ | 0.391 | CrO ₃ | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 |
| Er ₂ O ₃ | 1.281 | Er ₂ O ₃ | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.281 | Fe ₂ O ₃ | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 |
| K ₂ O | 0.978 | K ₂ O | 0.978 | 0.978 | 0.978 | 0.978 |
| La ₂ O ₃ | 0.489 | La ₂ O ₃ | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 |
| Li ₂ O | 4.105 | Li ₂ O | 4.105 | 4.105 | 4.105 | 4.105 |
| MgO | 5.572 | MgO | 10.000 | 5.572 | 4.000 | 2.500 |
| MnO ₂ | 0.195 | MnO ₂ | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 |
| MoO ₃ | 2.737 | MoO ₃ | 2.737 | 2.737 | 2.737 | 2.737 |
| Nd ₂ O ₃ | 1.173 | Nd ₂ O ₃ | 1.173 | 1.173 | 1.173 | 1.173 |
| NiO | 0.586 | NiO | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 |
| P ₂ O ₅ | 0.391 | P ₂ O ₅ | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 0.098 | Pr ₆ O ₁₁ | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 |
| SiO ₂ | 45.940 | SiO ₂ | 45.940 | 45.940 | 45.940 | 45.940 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.195 | Ta ₂ O ₅ | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 |
| TiO ₂ | 4.790 | TiO ₂ | 4.790 | 4.790 | 4.790 | 4.790 |
| V ₂ O ₅ | 0.098 | V ₂ O ₅ | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 |
| WO ₃ | 0.782 | WO ₃ | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 |
| Y ₂ O ₃ | 0.489 | Y ₂ O ₃ | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 |
| Yb ₂ O ₃ | 0.098 | Yb ₂ O ₃ | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 |
| ZrO ₂ | 2.487 | ZrO ₂ | 2.487 | 2.487 | 2.487 | 2.487 |
| Total | 100 | Total | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

B.II.1.1.2. Caractérisation physique:

a) Morphologie

Après le traitement de cristallisation des matériaux, les échantillons ont une couleur marron (figure B.II.2). On constate que la variation du rapport Ca/Mg n'influence pas la couleur des matériaux.



Figure B.II.2: Aspect général des vitrocéramiques obtenues pour différentes valeurs de Ca/Mg

b) Densité

➤ Mode opératoire

La densité des différentes VC obtenues avec différentes valeurs du rapport Ca/Mg est mesurée par la méthode d'Archimède décrite au § A.IV.2.1.1, au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE).

➤ Résultats et discussion

La densité d'Archimèdes des différentes VC avoisine 2.80 g/cm^3 pour l'ensemble. Elle varie très peu avec la valeur du rapport Ca/Mg, ce qui indique une composition chimique des phases formées dans le matériau très proche l'une de l'autre.

J. Seokju et al. [3] rapportent des valeurs de densités égales à nos valeurs ($\approx 2.8 \text{ g/cm}^3$) pour une VC synthétisée dans le système MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ avec une phase cristalline dans le minéral de type : cordierite. Le traitement thermique qu'ils ont employé était comme suit : une température de fusion de: $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, une température de nucléation et de cristallisation de 750 et $1020 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivement.

Nos valeurs sont légèrement supérieures à celle trouvés par I.A. Sobolev et al. [4], qui ont synthétisés des VC de composition : 15 vol.% de sulfates, chlorides, et molybdates (2.4 et 2.7 g/cm^3).

B.II.1.1.3. Caractérisation microstructurale

a) Diffraction des rayons X

➤ Mode opératoire

Les analyses 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 rayons X. Les mesures sont réalisées à la température ambiante sur des échantillons broyés et tamisés de

manière à obtenir des poudres de granulométrie inférieure à 80 μm , afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux.

Les conditions d'analyses sont : $V=40$ kV, courant $I=40$ mA, et une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}=0,15406$ nm). Les conditions opératoires sont les suivantes: un balayage de 2θ allant de 3 à 80 °, un pas de 0,017°, une vitesse de balayage de 0,0701 °/s. L'identification de phase est réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert High Score version 4.1 [5].

➤ Résultats et discussions

L'analyse DRX des échantillons a donné les diffractogrammes donnés aux figures B.II.3 à B.II.6.

Pour un rapport Ca/Mg maximum de 5.44%, la phase cristalline principale est un Ca-aluminosilicate anorthite de formule chimique de : $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, de structure anorthique.

Pour les autres valeurs de Ca/Mg, la phase cristalline majoritaire est une perrierite de formule $(\text{CeCa})\text{Fe}(\text{AlTi})\text{TiSiO}$, qui est un aluminosilicate riche en Ti, Ca et Ce; qui sont les éléments en excès dans la phase vitreuse. Elles sont suivies des phases de molybdate CaMO_4 et de zirconolite 2M. Des phases minoritaires d'oxyde de zirconium ZrO_2 et de zircone ZrSiO_4 sont également observées. Les pics caractéristiques des diffractogrammes de chaque matériau sont donnés au tableau B.II.2. Les fiches JCPDS sont rassemblées en Annexe.

On peut donc déduire que l'excès de calcium conduit à la germination préférentielle de la phase aluminosilicate anorthite, qui est riche en calcium.

Ces résultats prouvent la réussite de la synthèse des VC contenant des phases cristallines connues comme étant hautement résistantes à l'auto-irradiation et à l'altération chimique [1].

Tableau B.II.2 : Pics caractéristiques des phases cristallines résistantes à l'auto-irradiation, identifiées dans les VC ayant différents rapports Ca/Mg.

| Structure | Phase cristalline | Fiche JCPDS [5] | h | k | l | d |
|--------------------------|---|-----------------|----|---|---|-------|
| Anorthite rhombohédrique | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | 00-041-1486 | 0 | 0 | 4 | 3.18 |
| | | | 1 | 3 | 0 | 3.6 |
| | | | -2 | 0 | 2 | 4.04 |
| | | | -4 | 2 | 4 | 1.93 |
| Perrierite | $(\text{CeCa})\text{Fe}(\text{AlTi})\text{TiSiO}$ | 00-020-0260 | 3 | 1 | 1 | 2.92 |
| | | | 0 | 2 | 0 | 2.81 |
| | | | -3 | 1 | 3 | 2.95 |
| | | | -3 | 1 | 1 | 3.52 |
| Molybdate de calcium | CaMO_4 | 01-085-0585 | 1 | 1 | 2 | 3.103 |
| | | | 2 | 0 | 4 | 1.92 |
| | | | 3 | 1 | 2 | 1.587 |
| | | | 1 | 0 | 1 | 4.752 |
| Zirconolite-2M cristal | formule | 00-034-0167 | 2 | 2 | 1 | 2.931 |
| | | | 0 | 0 | 4 | 2.824 |
| | | | 4 | 0 | 2 | 2.507 |
| | | | -6 | 2 | 1 | 1.797 |

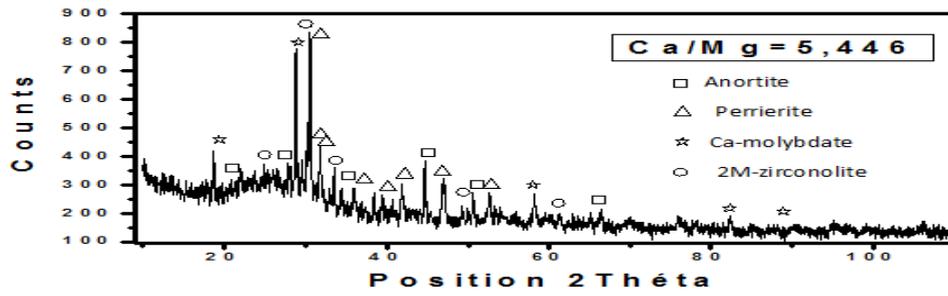


Figure B.II.3 : Diffractogramme de la vitrocéramique avec Ca/Mg = 5.44 %

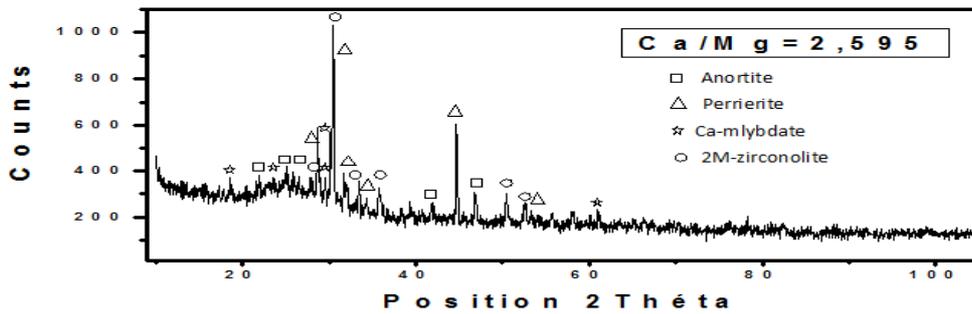


Figure B.II.4 : Diffractogramme de la vitrocéramique avec Ca/Mg = 2.95 %

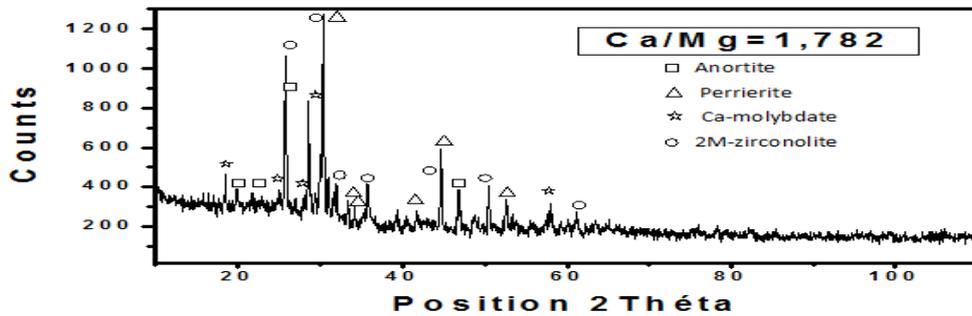


Figure B.II.5 : Diffractogramme de la vitrocéramique avec Ca/Mg = 1.78 %

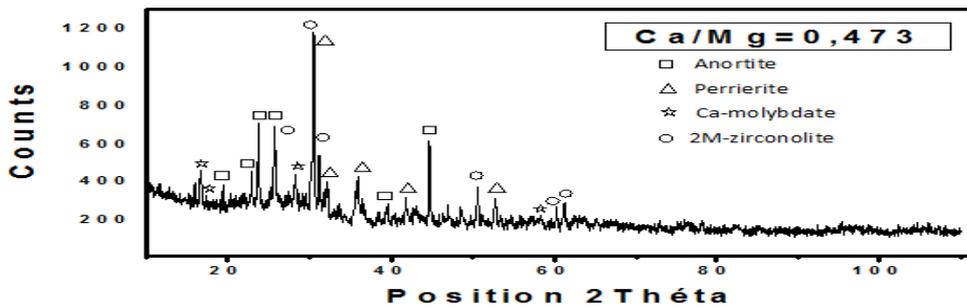


Figure B.II.6 : Diffractogramme de la vitrocéramique avec Ca/Mg = 0.47 %

b) Observation au microscope électronique à balayage

➤ Mode opératoire

L'observation de la microstructure des VC étudiées est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé dans cette étude est un équipement Philips ESEM XL 30, du laboratoire du microscope électronique à balayage, de l'Université Mouloud Mameri de Tizi-Ouzou. Les VC sont micrographiées en mode environnemental BSE sur la section transversale des échantillons, afin d'éviter l'effet de surface lors de la céramisation, qui conduit à la formation de phases différentes de celles qui sont dans la masse des échantillons [6].

➤ Résultats et discussions

Les micrographies obtenues sont représentées aux figures B.II.7 à B.II.10. Ces micrographies nous ont permis d'observer les deux types de phases: cristallines et vitreuses, et de confirmer la présence des phases cristallines majoritaires identifiées par analyse DRX dans les VC. Nous constatons que plus les valeurs des rapports Ca/Mg augmentent, plus la formation des cristaux anorthiques, augmente. Les cristaux de la zirconolite sont sous forme d'arborescence gris clair. La titanite apparaît sous forme de cristaux gris alors que les cristaux de l'anortite sont plus sombres que le verre résiduel; les phases claires sont celles dont la densité est plus élevée. La forme typique de ces cristaux est longuement décrite dans la littérature [2,7-9].

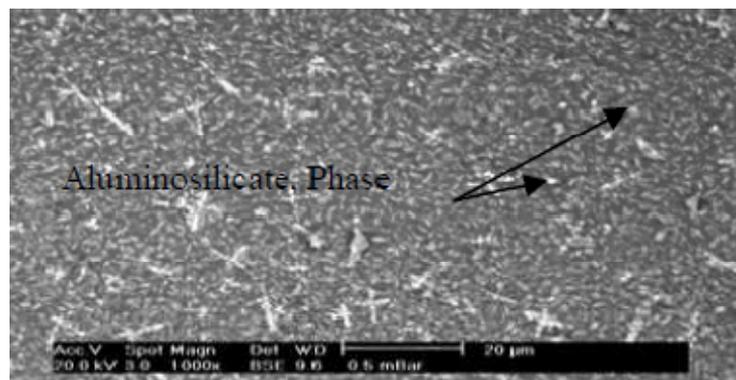


Figure B.II.7: Micrographie MEB de la vitrocéramique avec un rapport Ca/Mg = 5.44 %



Figure B.II.8: Micrographie MEB de la vitrocéramique avec un rapport Ca/Mg = 2.95 %.

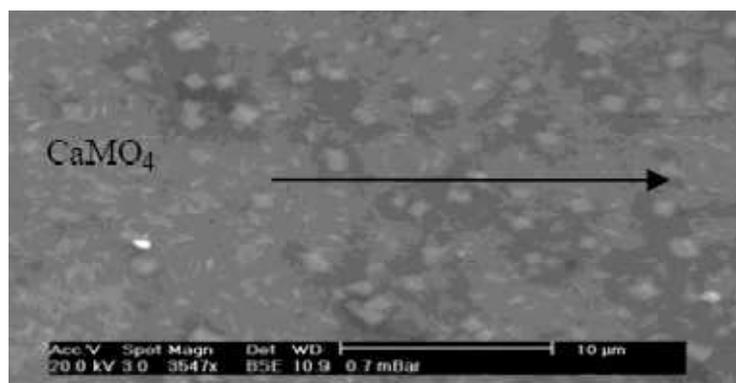


Figure B.II.9: Micrographie MEB de la vitrocéramique avec un rapport Ca/Mg = 1.79 %.

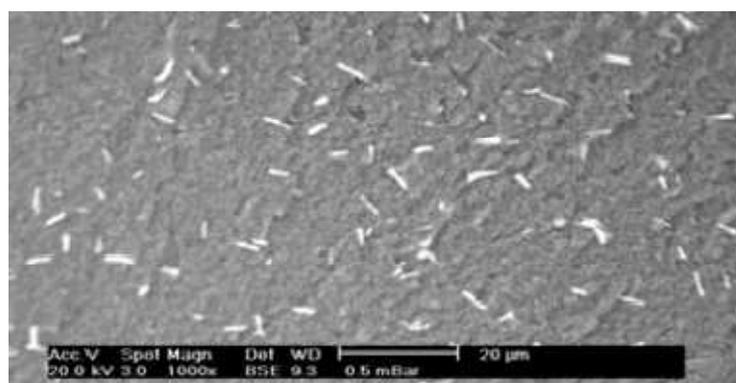


Figure B.II.10: Micrographie MEB de la vitrocéramique avec un rapport Ca/Mg = 0.4 %.

B.II.1.2. Influence de la teneur en ZrO_2 dans les vitrocéramiques sur la nature des phases cristallines germées dans les matériaux

B.II.1.2.1. Synthèse des vitrocéramiques

Dans cette étude, nous avons fait varier la teneur en ZrO_2 (de 1.00 à 6.4 %), noyau de germination des phases cristallines d'intérêt. La température de cristallisation a été fixée à 1010 °C, et le rapport Ca/Mg à 5.45. La synthèse des VC est réalisée par la méthode discontinue de double fusion suivie d'un traitement de germination et de croissance des grains. Les matériaux sont synthétisés en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe B.II.1.1.1.

Au total, sept mélanges réactionnels de poudres sont préparés, pour avoir des VC avec des teneurs en ZrO_2 comme suit: 1.00, 2.49, 3.50, 4.50, 5.00, 5.70 et 6.40 %. La composition des matériaux est donnée au tableau B.II.3.

Tableau B.II.3 : Composition des VC avec différents teneurs en ZrO₂.

| Oxydes | Teneur en ZrO ₂ (%) | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1.810 | 1.000 | 2.487 | 3.500 | 4.500 | 5.000 | 5.700 | 6.400 |
| ZrO ₂ | 1.810 | 1.000 | 2.487 | 3.500 | 4.500 | 5.000 | 5.700 | 6.400 |
| Al ₂ O ₃ | 13.040 | 12.948 | 12.948 | 12.948 | 12.948 | 12.948 | 12.948 | 12.948 |
| B ₂ O ₂ | 0.800 | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 |
| BaO | 0.600 | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 |
| CaO | 8.330 | 11.487 | 11.487 | 11.487 | 11.487 | 11.487 | 11.487 | 11.487 |
| CeO ₂ | 3.010 | 3.113 | 3.113 | 3.113 | 3.113 | 3.113 | 3.113 | 3.113 |
| CrO ₃ | 0.400 | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 |
| Er ₂ O ₃ | 1.310 | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.310 | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 | 1.281 |
| K ₂ O | 0.670 | 0.978 | 0.978 | 0.978 | 0.978 | 0.978 | 0.978 | 0.978 |
| La ₂ O ₃ | 0.500 | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 |
| Li ₂ O | 4.220 | 4.105 | 4.105 | 4.105 | 4.105 | 4.105 | 4.105 | 4.105 |
| MgO | 5.720 | 2.500 | 2.500 | 2.500 | 2.500 | 2.500 | 2.500 | 2.500 |
| MnO ₂ | 0.200 | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 |
| MoO ₃ | 2.810 | 2.737 | 2.737 | 2.737 | 2.737 | 2.737 | 2.737 | 2.737 |
| Nd ₂ O ₃ | 1.200 | 1.173 | 1.173 | 1.173 | 1.173 | 1.173 | 1.173 | 1.173 |
| NiO | 0.600 | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 | 0.586 |
| P ₂ O ₅ | 0.400 | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 | 0.391 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 0.100 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 |
| SiO ₂ | 47.160 | 47.427 | 45.940 | 44.927 | 43.927 | 43.427 | 42.727 | 42.027 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.200 | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 | 0.195 |
| TiO ₂ | 4.110 | 4.790 | 4.790 | 4.790 | 4.790 | 4.790 | 4.790 | 4.790 |
| V ₂ O ₅ | 0.100 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 |
| WO ₃ | 0.800 | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 | 0.782 |
| Y ₂ O ₃ | 0.500 | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 | 0.489 |
| Yb ₂ O ₃ | 0.100 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 |
| Total | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

B.II.1.2.2. Caractérisation physique des vitrocéramiques

a) Morphologie

Après le traitement de cristallisation des matériaux, les échantillons qui avaient un aspect vitreux deviennent opaques, de couleur marron.

b) Densité

➤ Mode opératoire

La densité de différentes VC étudiées dans ce travail a été mesurée au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE) par la méthode d'Archimède, en suivant le mode opératoire du § A.IV.2.1.1.

➤ Résultats et discussion

Les résultats mesurés de la densité sont donnés au tableau B.II.4

Tableau B.II.4: Densité par immersion des VC à différentes teneurs en ZrO₂

| Teneurs en ZrO ₂ (%) | 1.00 | 2.49 | 3.50 | 4.50 | 5.00 | 5.70 | 6.40 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ρ_A (g/cm ³) | 2.9131 | 2.9229 | 2.9248 | 2.9289 | 2.9316 | 2.9945 | 2.9980 |

On constate que la densité ρ_A augmente avec la teneur en ZrO₂. Elle est comprise entre 2.9131 et 2.9980 g/cm³ pour l'ensemble des VC. Cet oxyde étant lourd, fait augmenter la densité des VC. Cette augmentation est significative lorsqu'on passe de 5.00 à 5.70 % de ZrO₂ (Figure B.II.11).

Ce saut de densité peut être attribué à la formation d'une phase cristalline lourde, qui a fait augmenter fortement la densité. Cette hypothèse doit toutes fois être vérifiée par des investigations plus poussées de la VC étudiée.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus se rapprochent des valeurs de densités donnés dans la littérature.

A. Quintas et al. [11] ont synthétisé une VC de composition : 61.81 SiO₂–3.05 Al₂O₃– 8.94 B₂O₃– 14.41 Na₂O – 6.33 CaO – 1.90 ZrO₂ – 3.56 RE₂O₃ contenant des cristaux de cordierite, par double fusion à 1450 °C et traitement de cristallisation à T_g = 995 °C. Ils trouvent une densité par immersion de 2.8 g/cm³.

J. Seokju et al. [3] ont synthétisé une VC dans le système MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ contenant des cristaux de cordierite, par double fusion à 1450 °C et une température de nucléation et de cristallisation de 750 et 1020 °C, respectivement. Ils trouvent une densité par immersion de 2.8 g/cm³.

P.B. Rose et al. [12] ont trouvé une valeur de densité de 2.73 g/cm³ pour une VC obtenue par traitement de germination à T_g=498 °C, d'un verre borosilicaté, destiné au confinement des DR à haute activité (HLW : High level waste).

Par contre, M. Goswami et al. [13] ont synthétisé une VC dans le système MgO–Al₂O₃–SiO₂ (MAS) par fusion. Ils trouvent une densité de 2.4 g/cm³. Cette valeur plus faible que celle que

nous avons trouvée est due au système employé, qui contient des atomes plus légers, qui abaissent la densité des matériaux.

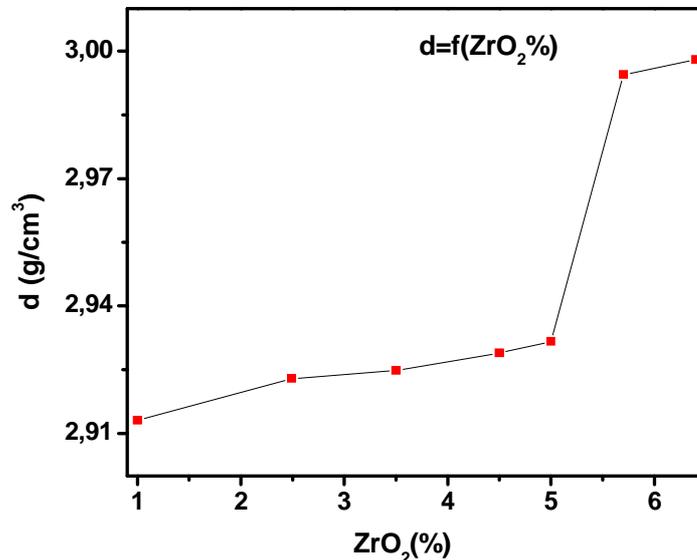


Figure B.II.11: Densité par immersion des VC en fonction de leur teneur en ZrO_2 [10]

B.II.1.2.3. Caractérisation microstructurale

a) Diffraction des rayons X

➤ Mode opératoire

Nous avons réalisé l'analyse DRX des VC étudiées, afin d'identifier les phases cristallines formées lors de la céramisation des matériaux, pour des teneurs variables en ZrO_2 .

Les analyses DRX sont réalisées au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, au Département de Spectrométrie, au moyen d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro, en suivant le mode opératoire décrit au § B.II.1.1.3.a.

➤ Résultats et discussions

L'analyse DRX des VC a donné les diffractogrammes rassemblés à la figure B.II.12. L'identification des phases cristallines germées dans les matériaux est réalisée par le logiciel X'Pert High Score Plus version 4.1 [5]. Les résultats de l'identification de phases sont rassemblés au tableau B.II.5. Les fiches JCPDS des étalons standards d'identification sont données en Annexe.

Nous constatons que pour l'ensemble des VC une phase majoritaire riche en ZrO_2 , de type zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) a été identifiée, avec des teneurs élevés dépassant 60 %, pour la teneur la plus faible en Zr. Des phases minoritaires d'oxyde de zirconium ZrO_2 et de zircone ZrSiO_4 sont également observées.

Pour la VC la plus riche en ZrO_2 (6.40 %), d'autres phases d'oxydes de Zr stables et résistantes à l'auto irradiation germent dans la VC [14, 15].

La teneur la plus élevée en zirconolite est pour la composition intermédiaire de 4.5 % de ZrO_2 , où elle dépasse 87 % de phase zirconolite dopée de deux manière différentes, en lanthanide et en alcalino-terreux, à cause de la complexité du mélange réactionnel.

Pour les autres compositions, des teneurs élevées en oxydes de Zr sont également observées ($\geq 65\%$), sauf pour le matériau à 1.00 % de ZrO_2 , dont la phase majoritaire est un oxyde mixte $ZrTiO_4$ à 79 %.

Globalement, toutes les phases cristallines apparentes déjà identifiées par analyse DRX, sont les phases céramiques hautement résistantes à l'auto-irradiation, comme les oxydes de Zr contenant du baryum, par exemple le minéral oxyde de barium et zirconium (Ba_2ZrO_4) de fiche JCPDS, numéro 01-077-0944 [14, 15].

On peut donc dire que les VC synthétisées contiennent toutes les céramiques de confinement d'intérêt recherchées, et ce pour toute la gamme de teneurs en ZrO_2 étudiée.

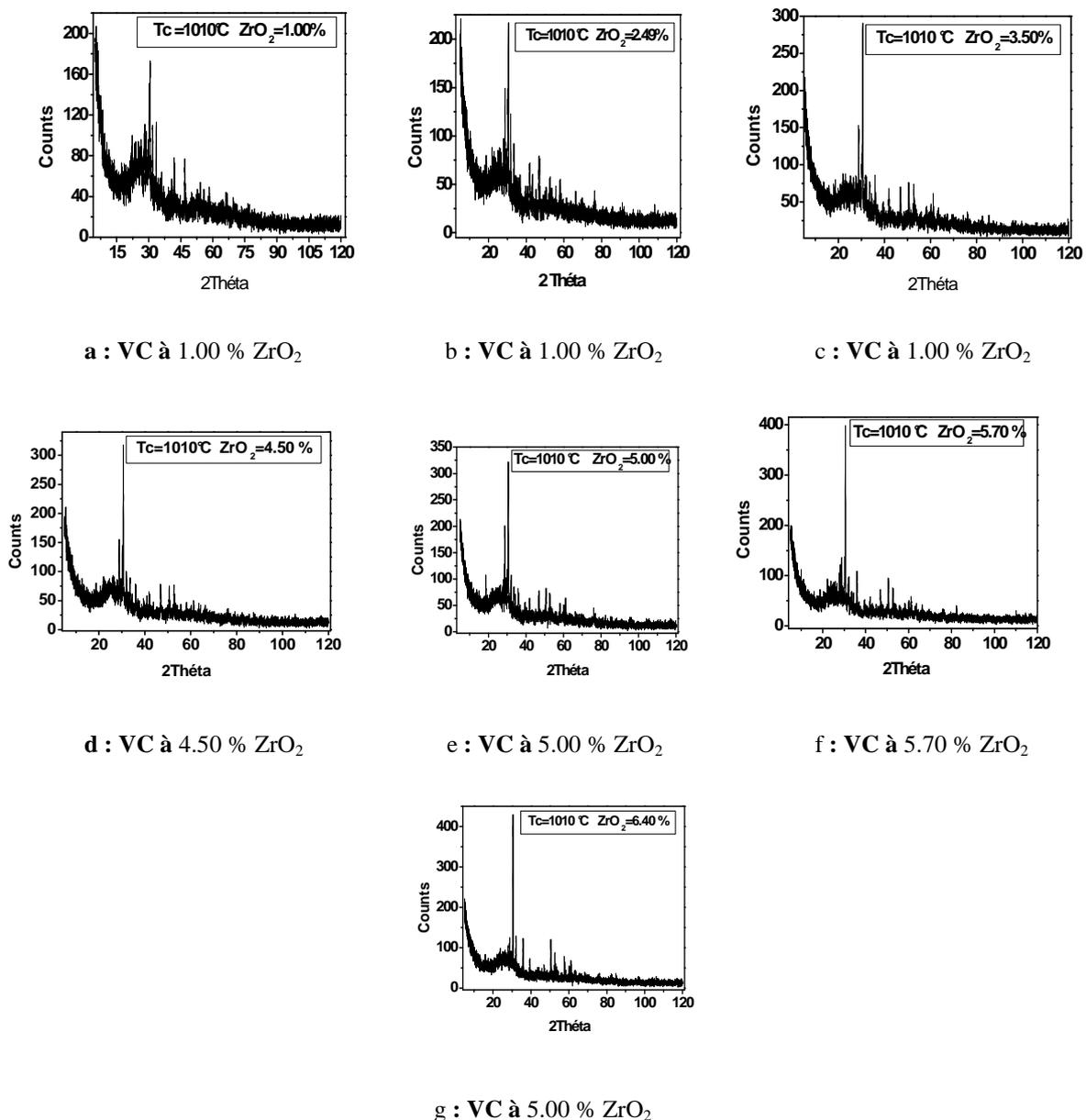


Figure B.II.12: Diffractogrammes des VC ayant différentes teneurs en ZrO_2 élaborée à $T_c = 1010\text{ °C}$

Tableau B.II.5: Identification des phases cristallines contenues dans les VC à différentes teneurs en ZrO₂

| Teneur en ZrO ₂ (%) | Composition | Fiches JCPDS [3] |
|--------------------------------|---|--|
| 1.00 | 79 % (ZrTi)O ₄ 14 % Nd ₂ (Ce _{0.05} Zr _{0.95}) ₂ O ₇ 7 % Ba((Ce _{0.4} Zr _{0.6})O ₃) | JCPDS 01-080-1783 JCPDS 01-078-1619 JCPDS 01-070-3674 |
| 2.49 | 71 % de CaZrTi ₂ O ₇ 17 % de Ba((Ce _{0.4} Zr _{0.6})O ₃) 12 % de ZrO _{1.95} | JCPDS 00-034-0167 JCPDS 01-070-3674 JCPDS 01-081-1544 |
| 3.50 | 82% CaZrTi ₂ O ₇ 16 % Ba ₂ ZrO ₄ 2% Ba((Ce _{0.4} Zr _{0.6})O ₃) | JCPDS 00-034-0167 JCPDS 01-077-0944 JCPDS 01-070-3673 |
| 4.50 | 57 % CaZrTi ₂ O ₇ 30 % (Ca _{0.78} Yb _{0.22})(Ca _{0.02} Yb _{0.18} Zr _{0.80})(Ti ₂ O ₇) 10 % ZrO ₂ 3 % Li _{0.9} (Zr _{0.1} Y _{0.9})O ₂ | JCPDS 00-034-0167 JCPDS 01-081-1493 JCPDS 01-079-1796 JCPDS 01-088-2184 |
| 5.00 | 71 % CaZrTi ₂ O ₇ 17 % Ba((Ce _{0.8} Zr _{0.2})O ₃) 9 % ZrO _{1.97} | JCPDS 00-034-0167 JCPDS 01-070-3679 JCPDS 01-081-1547 |
| 5.70 | 65 % Ca ZrTi ₂ O ₇ 23 % ZrTiO ₄ 7% Ba((Ce ₀ . Zr _{0.2})O ₃) 6% ZrO ₂ | JCPDS 00-034-0167 JCPDS 01-074-1504 JCPDS 01-070-3679 JCPDS 01-073-1441 |
| 6.40 | 62 % (Ca _{0.85} Nd _{0.075} Zr _{0.075})(Nd _{0.075} Zr _{0.775} Ti _{0.15})(Ti ₂ O ₇) 30 % Zr _{0.86} Y _{0.14} O _{1.93} 7% de Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85} | JCPDS 01-081-1491 JCPDS 01-082-1243 JCPDS 01-084-1829 |

b) Microscopie électronique à balayage

➤ Mode opératoire

L'observation de la microstructure des VC étudiées est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé est un équipement Philips ESEM XL 30, du laboratoire du microscope électronique à balayage, de l'Université Mouloud Mameri, de Tizi-Ouzou. Les VC ont été micrographiées en mode environnemental BSE, sur la section transversale des échantillons, afin d'éviter l'effet de surface lors de la céramisation.

➤ Résultats et discussions

Les micrographies MEB obtenues sont représentées aux figures B.II.13 à B.II.19. Sur ses figures Z : représente la zirconolite et V : le verre résiduel.

Ces micrographies nous ont permis d'observer la nature « bi-phasique » des échantillons, qui contiennent des phases de nature: cristalline et vitreuse. Cette observation a permis de confirmer la nature des phases cristallines majoritaires identifiées par analyse DRX, dans l'ensemble des vitrocéramiques.

Comme pour l'identification de phase, nous constatons une forte céramisation des échantillons, qui croient avec la teneur en ZrO_2 .

Nous remarquons les arborescences caractéristiques de la germination des phases zirconolites dans la plupart des échantillons. Ce type de micrographies est fréquent dans les VC riches en phases zirconolite [7, 11, 16].

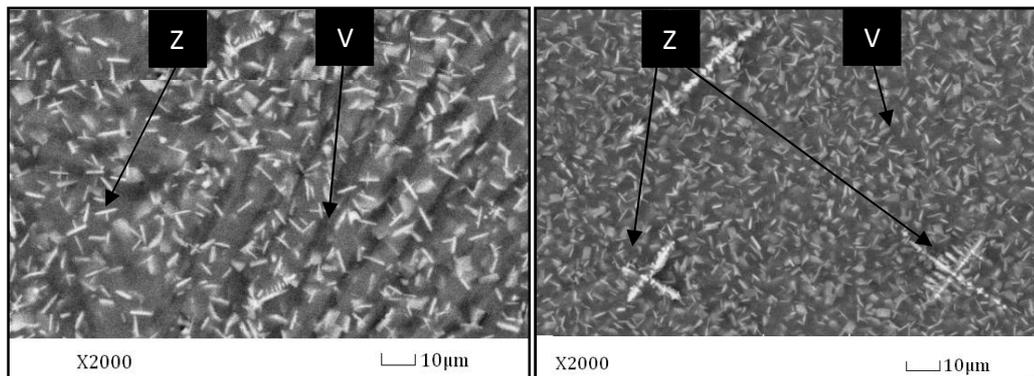


Figure B.II.13: Micrographie MEB de la VC contenant 1.00 % de ZrO_2

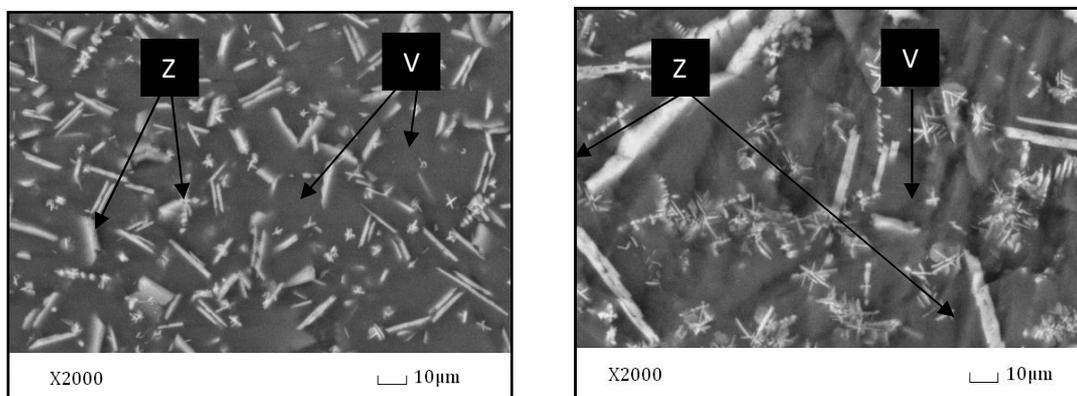


Figure B.II.14: Micrographie MEB de la VC contenant 2.49 % de ZrO_2

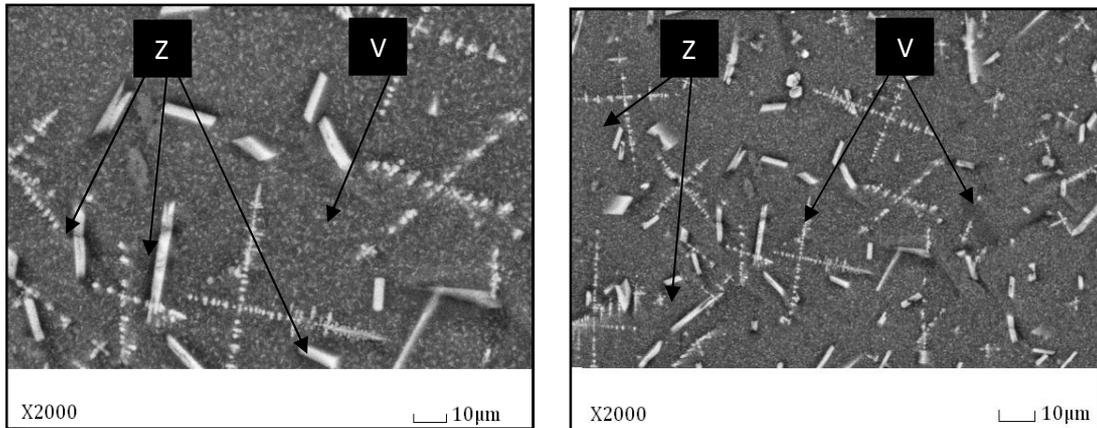


Figure B.II.15: Micrographie MEB de la VC contenant 3.50 % de ZrO_2

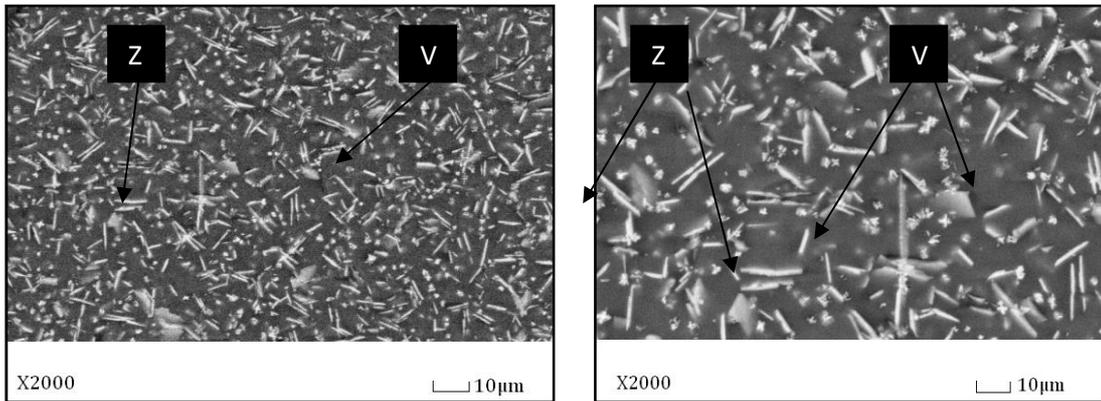


Figure B.II.16: Micrographie MEB de la VC contenant 4.50 % de ZrO_2

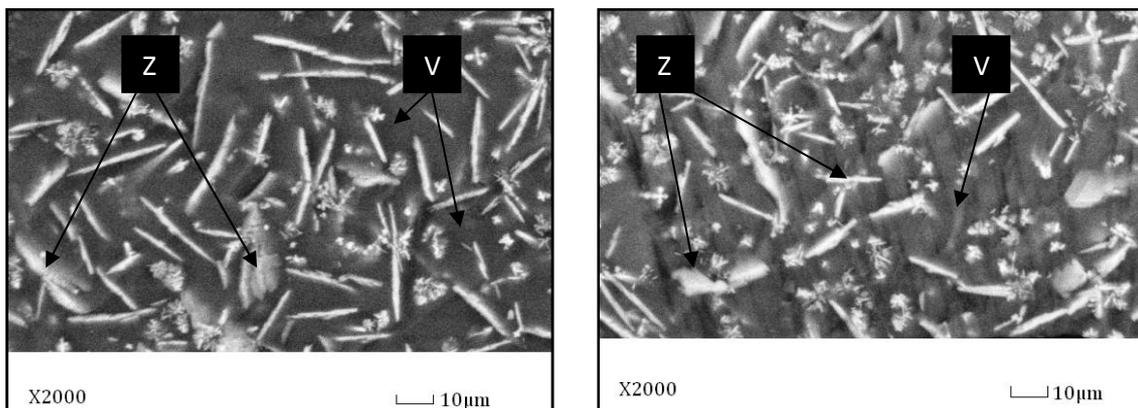


Figure B.II.17: Micrographie MEB de la VC contenant 5.00 % de ZrO_2

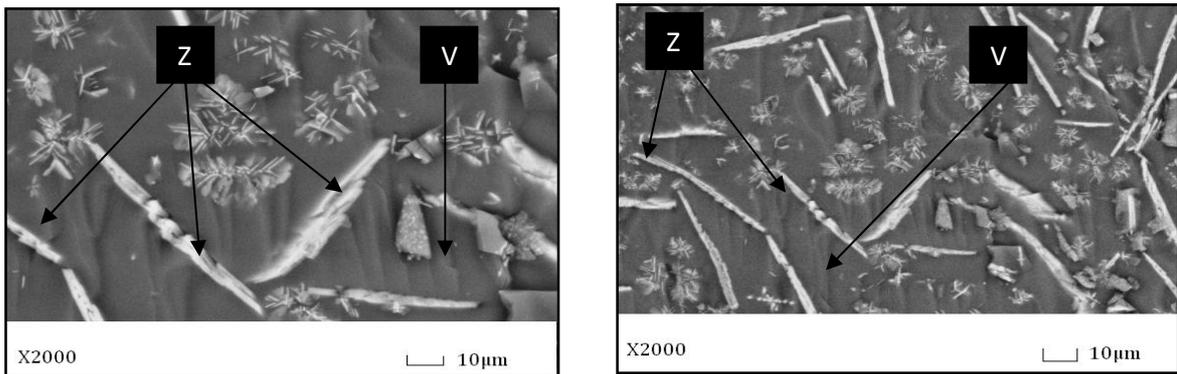


Figure B.II.18: Micrographie MEB de la VC contenant 5.70 % de ZrO_2

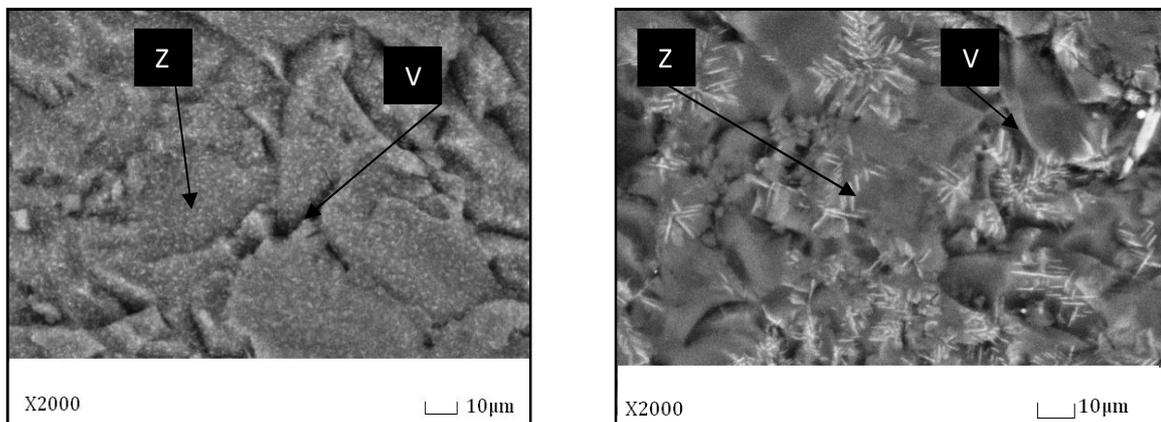


Figure B.II.19: Micrographie MEB de la VC contenant 6.40 % de ZrO_2

c) Analyse par calorimétrie différentielle à balayage

➤ Mode opératoire

Les analyses par calorimétrie différentiel à balayage (DSC) sont réalisées à l'aide d'un appareil NETZSCH STA 409 PC. Les conditions opératoires sont résumées au tableau B.II.6.

Les échantillons en poudre sont.

L'acquisition des courbes DSC est réalisé sur des échantillons finement broyés, placés dans un creuset en alumine, afin d'atteindre les cristaux qui ont germé à l'intérieur des VC. Les analyses sont réalisées dans les intervalles de de température allant de 25 à 1050 °C, et de 25 à 1300 °C.

Tableau B.II.6: Conditions opératoires pour les analyses DSC des VC de différentes teneurs en ZrO₂.

| | |
|------------------------------------|--|
| Atmosphère | Air |
| Creusets DSC | Alumine |
| Masse d'échantillon | 11 à 25 mg |
| Granulométrie | 80-125 µm |
| Composé de référence | Alumine (α -Al ₂ O ₃) |
| Vitesse de montée en température | 15 °C/min jusqu'à 1050 °C Palier de 600 s à 1050 °C |
| Vitesse de descente en température | 15 °C/min jusqu'à 20 °C |
| Nature du thermocouple | Type S |

➤ Résultats et discussions

L'analyse DSC des VC de différentes teneurs en ZrO₂ dans les intervalles de températures 25-1000 °C, et 25- 1300 °C a donné les spectres présentés aux figures B.II.20 et B.II.21, respectivement.

On fera l'hypothèse que les transformations de phases observées sur les spectres DSC sont en majorité dues à la transformation de phase du cristal majoritaire qui est la zirconolite, car les autres oxydes réfractaires, minoritaires dans les matériaux, sont très stables à température inférieure à 1400 °C.

La zirconne (ZrO₂) cristallise dans trois types de réseaux: monoclinique (M), cubique (C) et tétragonal (T) [17]. A température ambiante la zirconne possède une structure de type monoclinique. Sous l'effet des variations de température, elle subit des transformations allotropiques, qui se produisent à l'état solide (figure B.II-22).

Deux phénomènes sont à noter:

1) La transformation au moment de l'élévation de température de la structure monoclinique à la structure tétragonale de la zirconne se produit à 1170 °C, alors qu'au moment du refroidissement le passage de la structure tétragonale à la structure monoclinique se produit à environ 100 °C au-dessous de cette température.

A cause du taux de cristal relativement faible des oxydes de Zr, en particulier de la zirconolite, l'effet exothermique associé à la cristallisation dans la masse de la VC n'est pas détecté. On observe alors un effet exothermique très faible de cristallisation, qui est situé en général autour de 960-965 °C ; qui peut être attribué au cristal de la zirconolite -2M. La largeur de cet intervalle est due au dopage de la structure avec les lanthanides. Car le mélange d'oxydes employé est complexe.

2) Les pics observés à 941.36, 999.10, 981.28 et 928.66 °C, pour les taux de dopage en ZrO₂ de 1.00, 3.50, 5.00 et 5.70 %, respectivement ; peuvent être attribués à la diversité des oxydes de Zr, qui peuvent se former dans le mélange, et qui ont des transformations allotropiques du

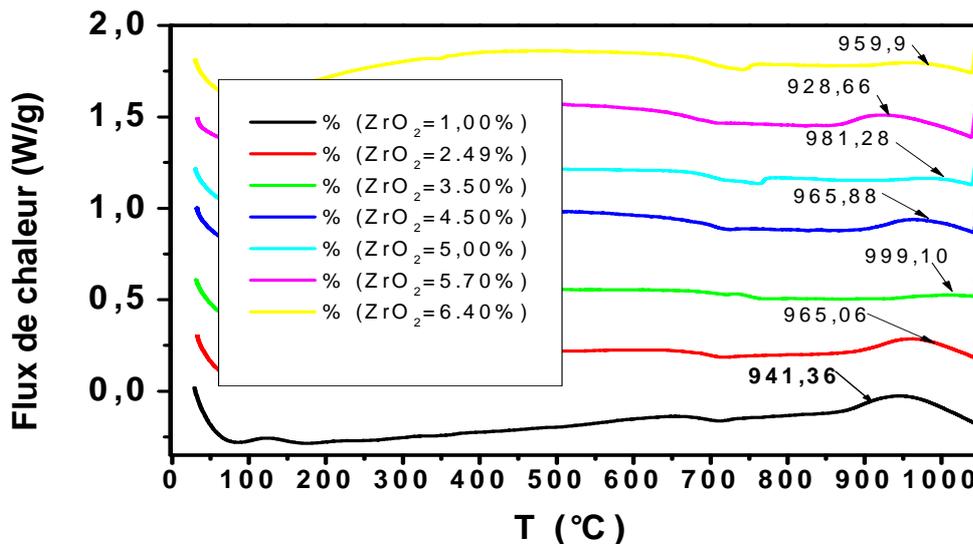
monoclinique au tétragonale autour des températures citées. Quelques uns des squelettes de ces oxydes ont été identifiés par analyse DRX.

Des travaux de la littérature portant sur une VC riche en zirconolite cristallisée dans le système Si-Al-Ca-Na, montrent que la granulométrie des VC, réduites en poudre, a une influence sur le déplacement des pics exothermiques de la zirconolite entre 900 et 1000 °C [2]. Le pic identifié est associé à la cristallisation de la phase fluorine lacunaire de Zr, qui correspond à une structure cubique cationique entièrement désordonnée [18].

Dans notre étude, nous admettons que le déplacement du pic dans l'intervalle de 928.28 à 999.10 n'est pas dû à la granulométrie des échantillons de VC, qui sont tous broyés finement (granulométrie inférieure à 20 µm).

La cristallisation de la zirconolite a déjà été observée dans un système vitreux riche en ZrO₂ et TiO₂ et dopé au néodyme Nd. Cette cristallisation conduit à une transformation irréversible d'une zirconolite-2M polytypique (structure monoclinique) à des températures plus élevées [18, 19].

Enfin, On observe à 1247.7 °C un pic endothermique de changement de phase (fusion) de la zirconolite. Ce pic pourrait cacher (couvrir) également la fusion de phase minoritaires d'oxydes titanifères [2].



FigureB.II.20: Diagrammes DSC des VC ayant différentes teneurs en ZrO₂, entre 25 et 1000 °C

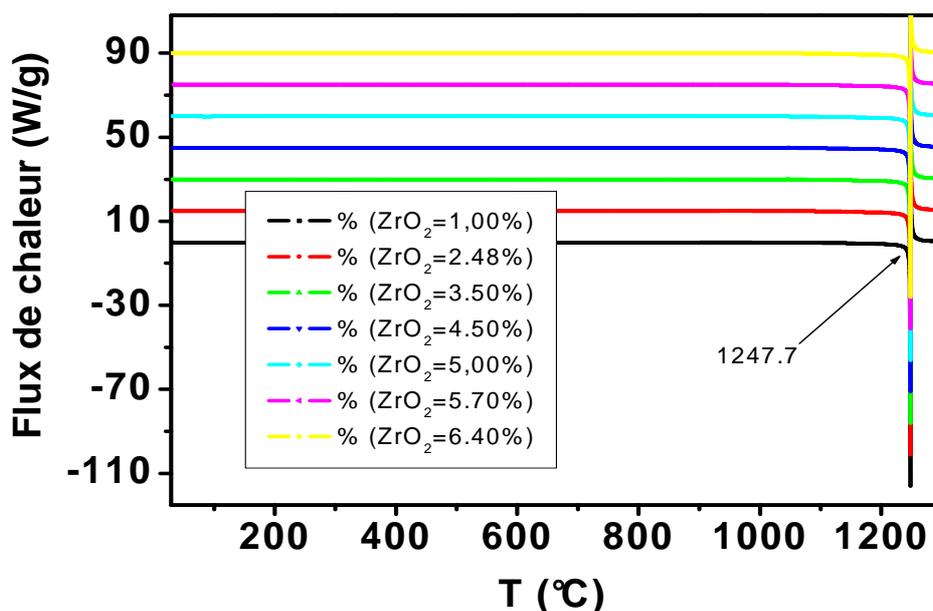


Figure B.II.21: Diagrammes DSC des VC ayant différents teneurs en ZrO_2 , entre 25 et 1300 °C

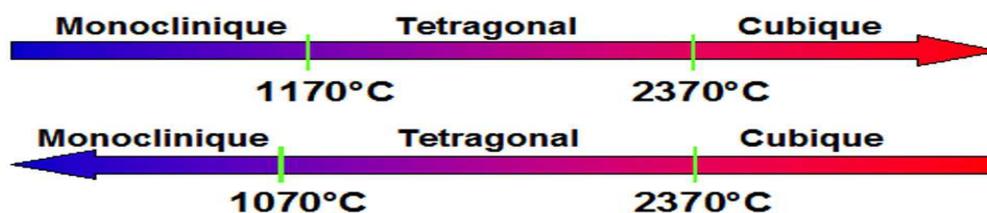


Figure B.II.22: Transformations allotropiques de ZrO_2 [20]

d) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

➤ Mode opératoire

L'appareille utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type NICOLET 380. La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} . Le domaine spectral d'analyse s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Le traitement informatique des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC version 5.12 [21]. Chaque échantillon est broyé en poudre très fine. Les poudres à analyser sont mélangées à raison de $5 \cdot 10^{-4}\text{ g}$ de poudre sèche dans 10^{-1} g de KBr (Merck, MM=119.01 g/mol), afin d'éviter la saturation en absorption. Les pastilles sont pressées à 160 KPa dans un moule à pastilles de $13 \cdot 10^{-3}\text{ m}$ de diamètre. Les pastilles sont confectionnées à l'aide d'une presse hydraulique de marque SPECAC.

➤ Résultats et discussions

L'analyse FTIR des différentes VC obtenues a donné les spectres représentés à la figure B.II.23.

L'analyse FTIR des VC de différents teneurs en ZrO_2 met en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si et SiO_2 amorphe, à 1060 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} , respectivement [22] ; les vibrations de faible absorption à 680 cm^{-1} et entre (800 et 810) cm^{-1} , rappelant la présence des liaisons Si-O-Si.

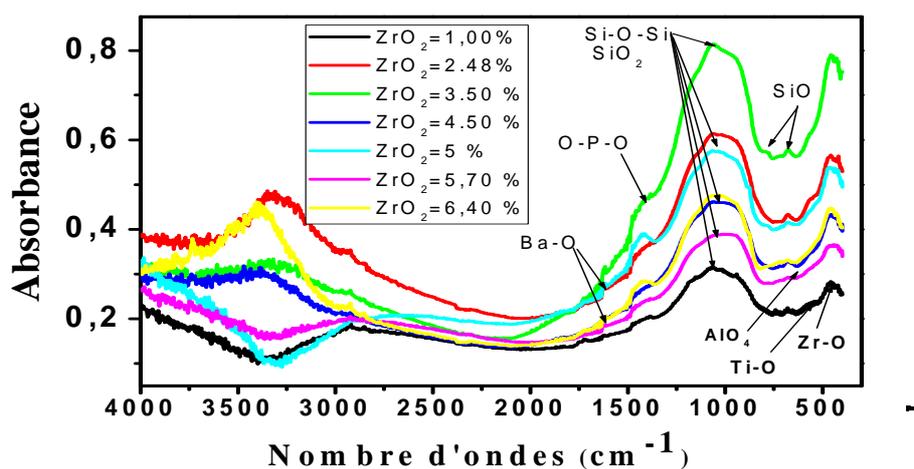


Figure B.II.23: Spectres FTIR des VC ayant différents teneurs en ZrO_2

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. Me peut être Mg ou Al [23]. Les vibrations des liaisons Al-O et Mg-O dans Si-O-Me, apparaissent à 700 cm^{-1} [23].

On observe à 750 cm^{-1} la bande caractéristique de la structure annulaire des tétraèdres [SiO_4]. Cette bande confirme également la présence de liaisons Si-O-Me, dans un système vitreux de base Si-Al-Me (Al, Mg) [24].

Il est probable que le pic observé à 920 cm^{-1} corresponde à la vibration des tétraèdres [AlO_4], les faibles absorptions entre (640 - 692) cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation des octaèdres [AlO_8], et celles à 839 cm^{-1} aux tétraèdres [AlO_4] [23]. Il en est de même dans la région du spectre allant de 1100 à 1200 cm^{-1} , où la large bande observée peut indiquer la présence de tétraèdres [SiO_4].

La vibration d'élongation Ti-O apparaît à 480 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 470 correspondent aux vibrations de Zr-O [25].

Une bande d'absorption à 1380 cm^{-1} correspond à la vibration de Ba-O [25].

A 1173 cm^{-1} , on observe la vibration d'élongation symétrique de la liaison O-P-O, et à 1257 cm^{-1} , la vibration d'élongation symétrique de la liaison phosphatée P=O.

Globalement, nous pouvons conclure que ces spectres sont représentatifs de la composition chimique complexe des VC étudiées.

B.II.1.3. Influence de la température de cristallisation sur la nature des phases cristallines germées dans la vitrocéramique

B.II.1.3.1. Synthèse des vitrocéramiques

Pour étudier l'influence de la température de recuit sur la croissance des grains dans les VC à teneurs variables en ZrO_2 , nous avons synthétisés des VC avec des teneurs en ZrO_2 comme suit: 1.00, 2.49, 3.50, 4.50, 5.00, 5.70 et 6.40 %, dont la composition est la même que celle décrite dans le paragraphe ci-dessus (§ B.II.1.2, tableau B.II.3). Les matériaux sont synthétisés en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe B.II.1.1.1. Ils sont céramisés aux trois températures T_c de: 900, 1010 et 1100 °C, pendant 3 h.

B.II.1.3.2. Caractérisation physique des vitrocéramiques

a) Morphologie

Pour l'ensemble des compositions étudiées et pour les trois températures de cristallisations T_c employées, nous constatons qu'après nucléation à $T_n = 564$ °C pendant 2 h, le verre reste transparent et aucune phase cristalline n'est mise en évidence par diffraction des rayons X (DRX), ni par microscopie électronique à balayage (MEB).

En revanche, après traitement thermique de croissance, les échantillons deviennent opaques, et ce pour l'ensemble des températures de cristallisation, T_c , allant de 900 à 1100 °C. Leur couleur est marron quelque soit la température T_c (Figure B.II.24).

Après découpe on observe à l'œil nu une différence relativement nette d'aspect entre la surface et le cœur des échantillons. Cela traduit l'existence de processus de cristallisation différents dans la masse du verre et à partir de sa surface. On observe ainsi une couche cristallisée de surface dont l'épaisseur dépend de la température T_c choisie et de la teneur en ZrO_2 dans la vitrocéramique.

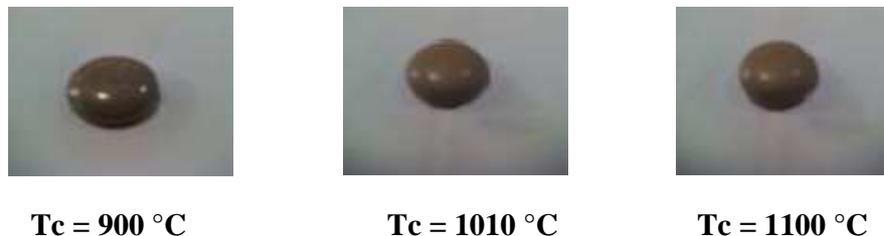


Figure B.II.24: Morphologie des VC synthétisées à différentes températures de cristallisation.

b) Densité

➤ Mode opératoire

La densité de différentes VC étudiées dans ce travail a été mesurée au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE) par la méthode d'Archimède, en suivant le mode opératoire du § A.IV.2.1.1.

➤ Résultats et discussion

La densité des VC en fonction de la teneur en ZrO_2 et de la température de croissance des grains T_c est donnée au tableau B.II.7.

Tableau B.II.7: Evolution de la densité par immersion des VC (g/cm^3) en fonction de la teneur en ZrO_2 dans les matériaux et de la température de croissance des grains T_c .

| Teneur en ZrO_2 (%) | 1.00 | 2.49 | 3.50 | 4.50 | 5.00 | 5.70 | 6.40 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------------|
| $T_c = 900\text{ }^\circ\text{C}$ | 2.7873 | 2.7615 | 2.8603 | 2.8835 | 2.8959 | 2.9471 | 2.9829 |
| $T_c = 1010\text{ }^\circ\text{C}$ | 2.9132 | 2.9229 | 2.9248 | 2.9289 | 2.9316 | 2.9945 | 2.9980 |
| $T_c = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ | 2.9192 | 3.4211 | 3.0183 | 3.0237 | 3.5299 | 3.0399 | 3.0537 |

D'une façon générale, on constate que la densité des matériaux augmente avec l'augmentation de la teneur en ZrO_2 et de la température de cristallisation T_c . La température de cristallisation semble faire augmenter la densification des matériaux.

Nos valeurs sont comparables à celles données par plusieurs auteurs dans la littérature.

I. Kansal et al [26] ont étudié le comportement thermique de verres de base synthétisées dans le système $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$ lors de la cristallisation. Ils ont trouvé des valeurs de densité pour des VC contenant les cristaux de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et wollastonite (CaSiO_3) de: $2.730 \pm 0.003\text{ g/cm}^3$, $2.840 \pm 0.009\text{ g/cm}^3$, et $2.930 \pm 0.006\text{ g/cm}^3$, respectivement.

M.A. Sainze al. [27] rapportent des valeurs de densité de VC germées dans le système: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, de 3.08 g/cm^3 pour la composition de 6.52 % Y- 11.95% Al_2O_3 - 17.93 % Si - 63.57 % O ; et de 3.42 g/cm^3 pour la composition de 10.00 % Y-15.00 % Al- 12.50 % Si - 62.50 % O. Ces valeurs sont représentatives des verres aluminosilicatés et concordent avec nos valeurs.

B.II.1.3.3. Caractérisation microstructurale

a) Diffraction des rayons X

➤ Mode opératoire

En suivant le mode opératoire décrit au paragraphe B.II.1.1.3.a, nous avons analysé les VC ayant différentes teneurs en ZrO_2 , et élaborés aux trois températures de croissance des grains T_c , par diffraction des rayons X.

➤ Résultats et discussion

Les spectres de diffraction des rayons X sont donnés aux figures B.II.25 à B.II.31, pour les VC contenant de 1.00 à 6.40 % de ZrO_2 et pour les trois températures de cristallisation. Le traitement des résultats par le logiciel X'Pert High Score Plus [5] a donné l'identification des phases cristallines dans chaque cas. Les résultats sont donnés au tableau B.II.8. Les fiches JCPDS d'identification correspondantes sont données en Annexe.

A la température de cristallisation la plus basse de $900\text{ }^\circ\text{C}$, et pour les teneurs en ZrO_2 les plus basses dans les VC, les phases contenant le Zr (la zirconolite) sont peu abondantes dans les cristaux germés. Elles atteignent une concentration significative, lorsque la teneur en ZrO_2 dans les VC atteint 3.50 %.

A la température de cristallisation intermédiaire de $1010\text{ }^\circ\text{C}$, les phases contenant le Zr, en particulier la zirconolite, sont prépondérante dans le milieu cristallin, et ce dès la teneur la plus basse de 1 % en ZrO_2 . Cependant, ce n'est qu'à partir de 2.49 % en ZrO_2 , qu'apparaît la

zirconolite, de squelette $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, avec des teneurs significatives. Pour la majorité des VC, on dépasse 65 % de zirconolite, avec en plus des phases supplémentaires riches en Zr. La zirconolite semble même être le cristal majoritaire pour les VC pour les teneurs en ZrO_2 importantes (> 3.5 %), pour cette température de cristallisation.

A la température de cristallisation la plus élevée de 1100 °C, les phases contenant le Zr, sont prépondérante dans le milieu cristallin, pour l'ensemble, et ce dès la teneur la plus basse de 1 % en ZrO_2 . On remarque toutefois que la structure la plus stable de la zirconolite apparaît de manière prépondérante, au-delà de 4.5 % de ZrO_2 dans le matériau.

Des travaux de la littérature, qui rapportent la germination de phases contenant Zr dans des VC, ayant utilisé une température de cristallisation de 1000 °C ; mettent en évidence la co-existence de la zirconolite et d'une phase cristalline de structure de type fluorine. Cette phase correspond en fait à un état très désordonné de la zirconolite au niveau de la distribution des cations Ca^{2+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} dans les différents sites cationiques de la structure présentée. Ce désordre qui est attribuable à une température de traitement thermique relativement basse, disparaît progressivement lorsque T_c augmente [28, 29].

Pour notre matériau, la sélectivité de la phase zirconolite par rapport aux autres phases contenant du Zr est réalisée pour la température intermédiaire de 1010 °C, cette température est proche de celle donnée dans la littérature, malgré la nature différente des VC synthétisées (T_g et T_c différents).

Nous pouvons conclure que la température la plus basse de cristallisation $T_c = 900$ °C ne favorise pas la germination des phases riches en Zr, surtout la zirconolite, en particulier pour les teneurs en ZrO_2 les plus basses, dans les VC.

C'est la température de cristallisation intermédiaire de 1010 °C, qui conduit à plus de sélectivité dans la germination de la zirconolite (phase d'intérêt) dans les VC.

Globalement, les températures de cristallisation de 1010 et 1100 °C conduisent à la germination de phases riches en Zr, résistantes à l'auto-irradiation [7,8, 11].

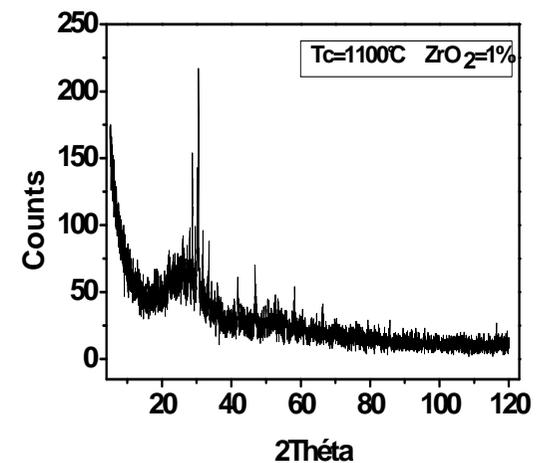
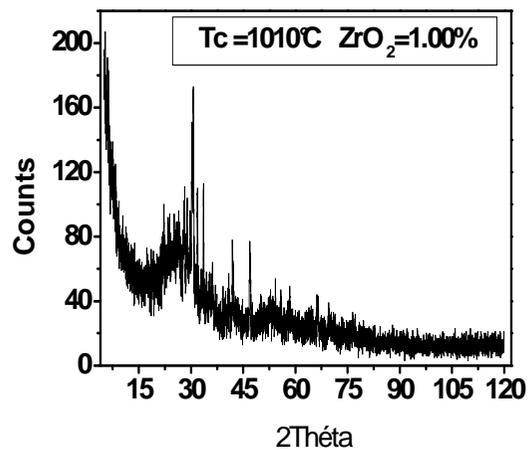
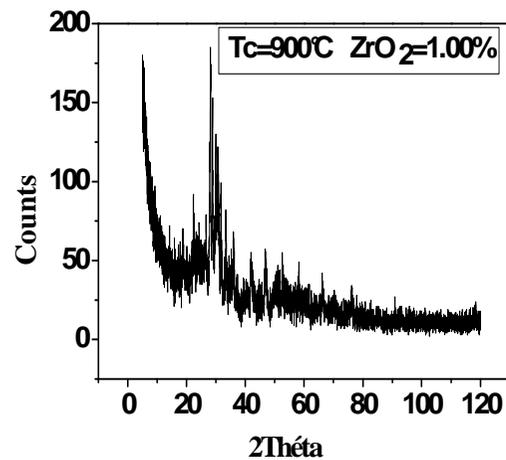


Figure B.II.25 : Diffractogrammes de la VC contenant 1.00 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C

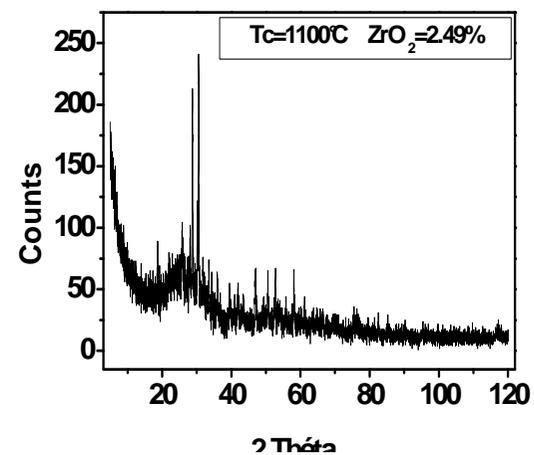
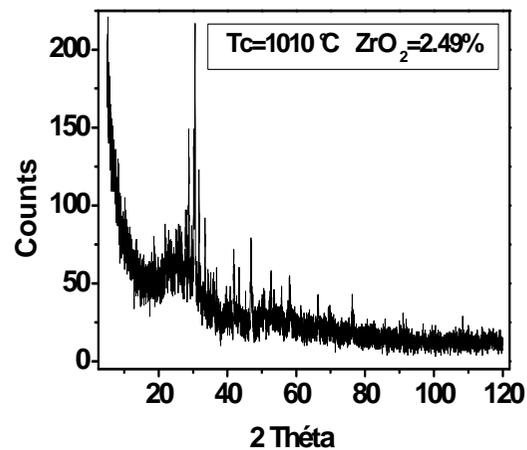
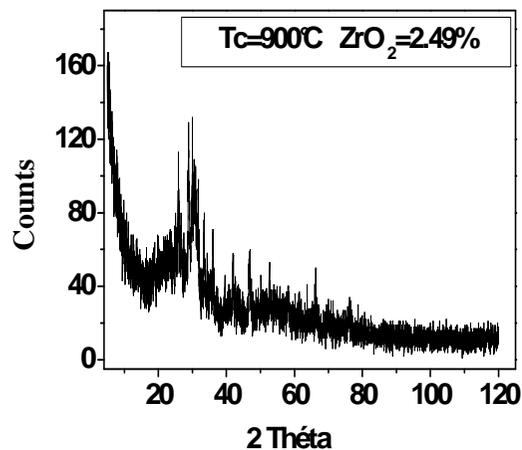


Figure B.II.26: Diffractogrammes de la VC contenant 2.49 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C

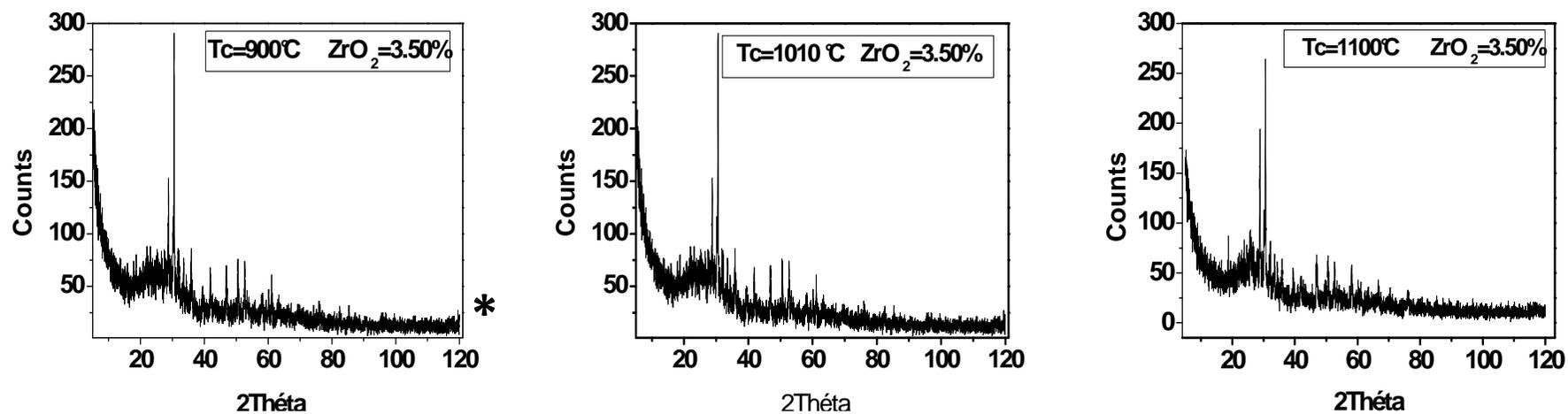


Figure B.II.27: Diffractogrammes de la VC contenant 3.50 % de ZrO₂ élaborée à T_c = 900 °C, 1010 et 1100 °C

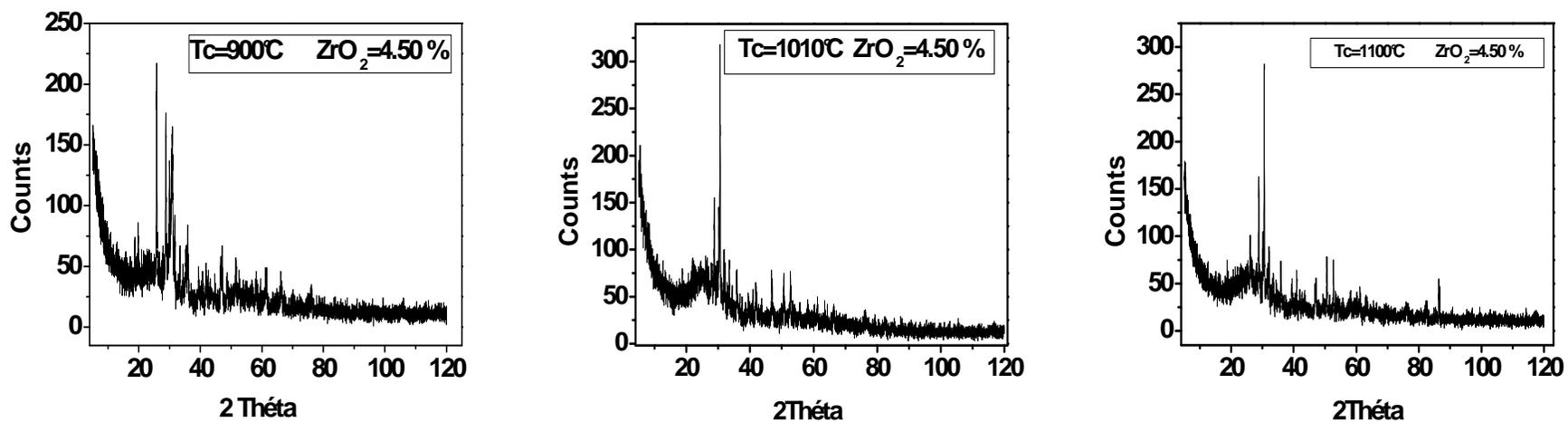


Figure B.II.28: Diffractogrammes de la VC contenant 4.50 % de ZrO₂ élaborée à T_c = 900 °C, 1010 et 1100 °C

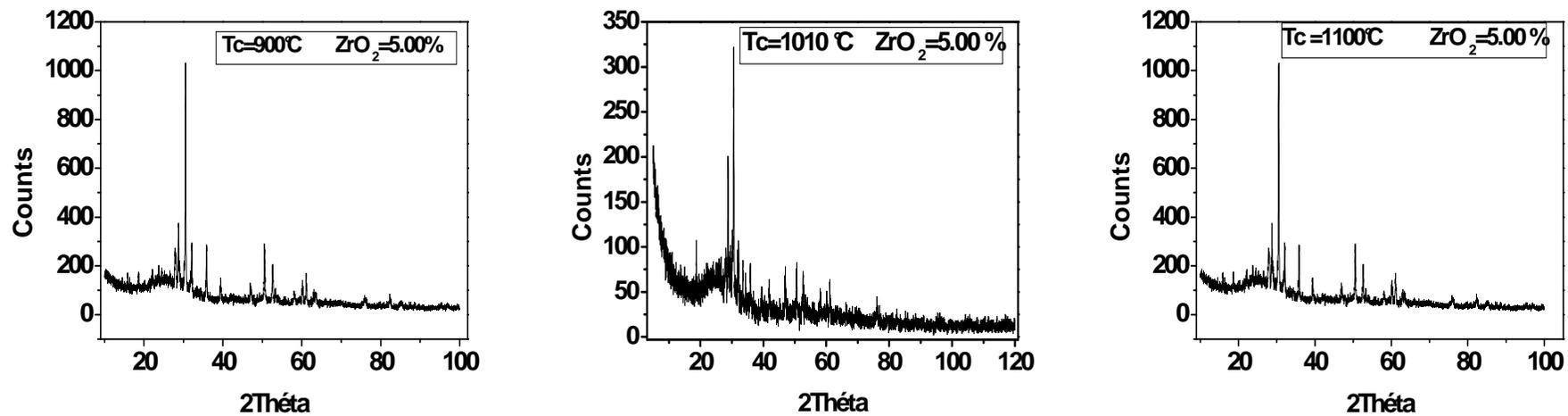


Figure B.II.29: Diffractogrammes de la VC contenant 5.00 % de ZrO_2 élaborée à $T_c = 900^\circ C$, $1010^\circ C$ et $1100^\circ C$

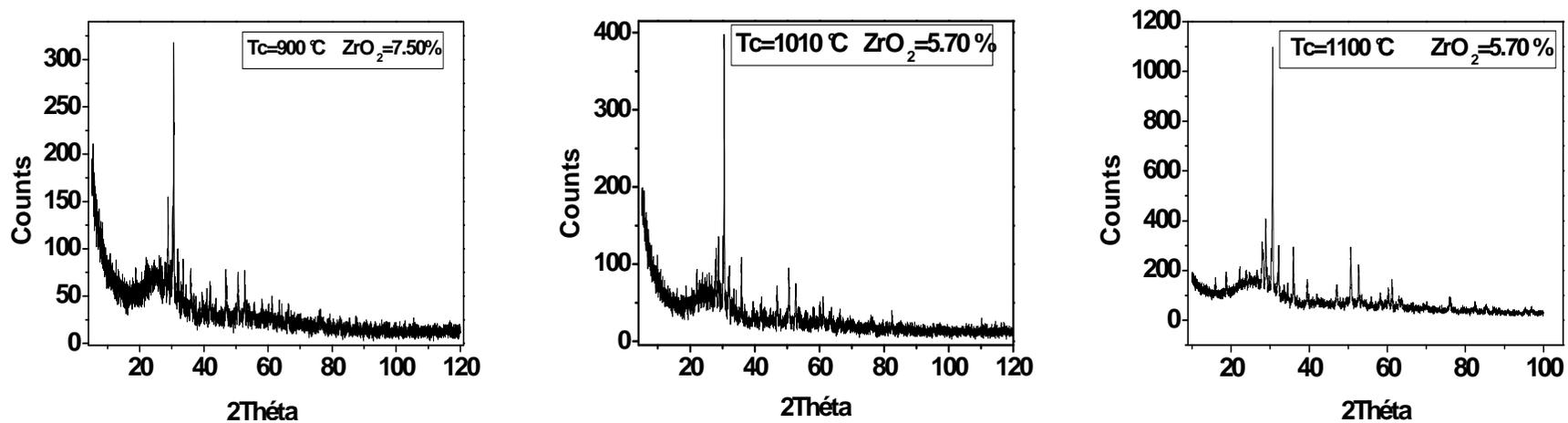


Figure B.II.30: Diffractogrammes de la VC contenant 5.70 % de ZrO_2 élaborée à $T_c = 900^\circ C$, $1010^\circ C$ et $1100^\circ C$

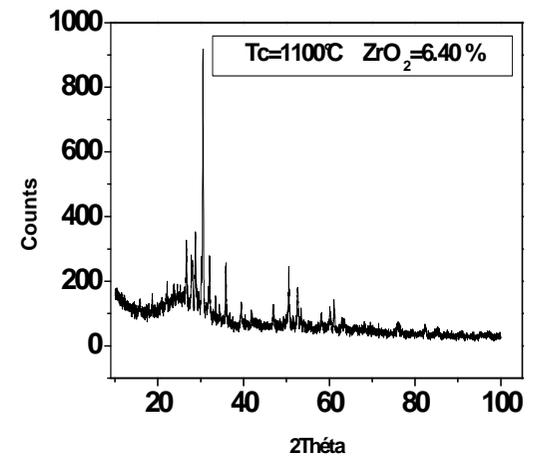
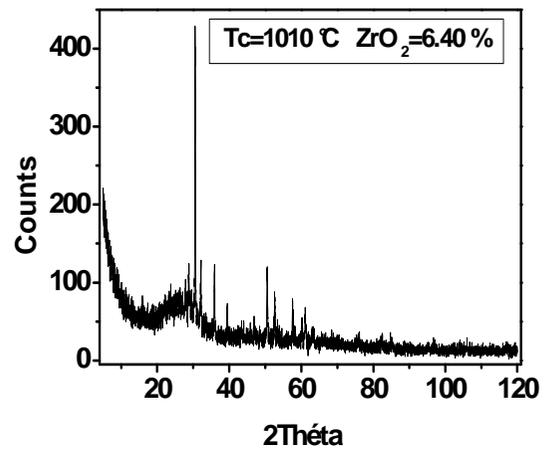
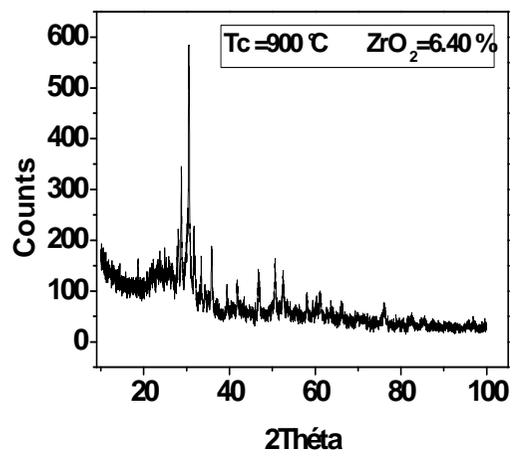


Figure B.II.31: Diffractogrammes de la VC contenant 6.40 % de ZrO₂ élaborée à T_c = 900 °C, 1010 et 1100 °C

Tableau B.II.8: Variation de la composition des phases cristallines des vitrocéramiques en fonction de la teneur en ZrO₂ et de Tc

| ZrO ₂ (%) | 1 | 2.49 | 3.50 | 4.50 | 5.00 | 5.70 | 6.40 |
|----------------------|--|---|---|---|--|---|---|
| Tc (°C) | | | | | | | |
| 900 | <p>75%Al_{0.19}Ca_{0.71}Fe_{0.08}Mg_{0.83}Na_{0.2} O₆Si_{1.98}Ti_{0.01} JCPDS: 01-080-1863</p> <p>17 % ZrO₂ JCPDS: 01-078-0047</p> <p>8% de CaMoO₄ JCPDS: 01-085-0546</p> | <p>83% de SiO₂ JCPDS: 01-080-1863</p> <p>8% Zr_{0.952}O₂ JCPDS: 01-081-1329</p> <p>6% Ca₂Zr₅Ti₂O₁₆ JCPDS: 01-077-1131</p> <p>6% Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} JCPDS: 01-082-1244</p> | <p>49% CaZrTi₂O₇ JCPDS: 00-034-0167</p> <p>35%Ca₂Zr₅(Ti_{1.5}Nb_{.29}Fe_{.18})O₁₆ JCPDS: 01-084-0981</p> <p>16% (Ce_{0.2}Zr_{0.8})₂O₇ JCPDS: 01-078-1623</p> | <p>41% Ca ZrTi₂O₇ JCPDS: 00-034-0167</p> <p>21% ZrO_{1.97} JCPDS: 01-081-1547</p> <p>21%Mg_{.33}Zr_{.5}Nb_{.33}O_{1.75} JCPDS: 01-077-2159</p> <p>16%Nd₂(Ce_{0.2}Zr_{0.8})₂O₇ JCPDS: 01-078-1623</p> | <p>50% CaZrTi₂O₇ JCPDS 00-034-0167</p> <p>42%(Ca_{0.78}Yb_{0.22})(Ca_{0.02}Yb_{0.18}Zr_{0.80})(Ti₂O₇)₄₄ JCPDS 01-081-1493</p> <p>8% Zr_{0.93}O JCPDS01-081-1319</p> | <p>80 % CaZrTi₂O₇ JCPDS 00-034-0167</p> <p>12% ZrO₂ JCPDS 01-074-0815</p> <p>5%Nd₂(Ce_{0.2}Zr_{0.8})₂O₇ JCPDS 01-078-1624</p> | <p>71 % CaZrTi₂O₇ JCPDS 00-034-0167</p> <p>21% ZrO₂ JCPDS 01-074-0815</p> <p>8% ZrO₂ JCPDS 01-073-1441</p> |
| 1010 | <p>79% de (Zr Ti)O₄ JCPDS:01-080-1783</p> <p>7% Ba((Ce_{0.4}Zr_{0.6})O₃) JCPDS:01-070-3674</p> <p>14%Nd₂(Ce_{0.05}Zr_{0.95})₂O₇ JCPDS:01-078-1619</p> | <p>71% CaZrTi₂O₇ JCPDS:00-034-01-67</p> <p>17%Ba((Ce_{0.4}Zr_{0.6})O₃) JCPDS 01-070-3674</p> <p>12% ZrO_{1.95} JCPDS:01-081-1544</p> | <p>82% Ca Zr Ti₂ O₇ JCPDS 00-034-0167,</p> <p>2% Ba(Ce_{0.4}Zr_{0.6}) O₃) JCPDS 01-070-3673</p> <p>16% Ba₂ Zr O₄ JCPDS 01-077-0944</p> | <p>57% Ca ZrTi₂O₇ JCPDS 00-034-0167</p> <p>30%(Ca_{0.78}Yb_{0.22})(Ca_{0.02}Yb_{0.18}Zr_{0.80})(Ti₂O₇) JCPDS 01-081-1493</p> <p>10% ZrO₂ JCPDS: 01-079-1796</p> <p>3% Li_{0.9}(Zr_{0.1}Y_{0.9})O₂ JCPDS 01-088-2184</p> | <p>71% Ca Zr Ti₂ O₇ JCPDS:00-034-0167</p> <p>17% Ba((Ce_{0.8}Zr_{0.2})O₃) JCPDS 01-070-3679</p> <p>9%Zr O_{1.97} JCPDS 01-081-1547</p> | <p>65% Ca Zr Ti₂ O₇ JCPDS: 00-034-0167</p> <p>23% Zr TiO₄ JCPDS: 01-074-1504</p> <p>7% Ba((Ce_{0.8}Zr_{0.2})O₃) JCPDS: 01-070-3679</p> <p>6% ZrO₂ JCPDS: 01-073-1441</p> | <p>62%(Ca_{0.85}Nd_{0.075}Zr_{0.075})(Na_{0.075}Zr_{0.775}Ti_{0.15})(Ti₂O₇) JCPDS: 01-081-1491</p> <p>30% Zr_{0.86}Y_{0.14}O_{1.93} JCPDS 01-082-1243</p> <p>7% Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} JCPDS: 01-084-1829</p> |
| 1100 | <p>67% Ca Zr_{0.92}Ti_{2.08} O₇ JCPDS: 01-081-0759</p> <p>18 % Ba₃(Zr₂ S₇) JCPDS: 01-080-1999</p> <p>10% Y₂(Zr_{0.6} Ti_{0.4})₂ O₇ JCPDS: 01-085-1585</p> <p>6% La₂Er_{.3}Zr_{.5}O_{1.75} JCPDS: 01-078-1295</p> | <p>41%Ca Zr_{0.92} Ti_{2.08} O₇ JCPDS 01-081-0756</p> <p>36%Ca_{.71}Ti_{1.16}Yb_{.66}Zr_{1.82}O₇ JCPDS 01-081-0756</p> <p>15% Zr_{0.93}O₂ JCPDS 01-081-1318</p> <p>8% ZrO₂ JCPDS: 01-079-1796</p> | <p>41%(Ca_{.98}Zr_{.02})(Ca_{.02}Zr_{.8} Ti_{.1})Ti₂O₇ JCPDS01-081-1501</p> <p>30%ZrP₂O₇ JCPDS:01-071-2286</p> <p>29%CaZr_{0.92}Ti_{2.08}O₇ JCPDS:01-081-0761</p> | <p>84 %CaZr_{0.92} Ti_{2.08} O₇ JCPDS:01-081-0757</p> <p>9%Nd_{0.25}Zr_{0.75}O_{1.875} JCPDS 00-028-0678</p> <p>7% ZrO₂ JCPDS 01-079-1796</p> | <p>47% CaZrTi₂O₇ JCPDS 00-034-0167</p> <p>40% ZrTiO₄ JCPDS 01-074-1504</p> <p>13% Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96} JCPDS 00-048-0224</p> | <p>70 % CaZrTi₂O₇ JCPDS00-034-0167</p> <p>14 % ZrO₂ JCPDS 01-074-0815</p> <p>10%Zr_{0.935}Y_{0.065}O_{1.968} JCPDS 01-078-1808</p> <p>6% Y₄Zr₃O₁₂ JCPDS 01-077-0743</p> | <p>71 % CaZrTi₂O₇ JCPDS 00-034-0167</p> <p>25 % ZrO₂ JCPDS 01-074-0815</p> <p>4% Zr_{.72}Y_{.28}O_{1.862} JCPDS01-077-2114</p> |

b) Microscopie électronique à balayage

➤ Mode opératoire

En suivant le mode opératoire décrit au paragraphe B.II.1.1.3.b, nous avons effectué les observations microstructurales des VC en fonction de la teneur en ZrO_2 dans les matériaux et de la température de croissance des grains T_c .

➤ Résultats et discussion

Les micrographies MEB des différentes VC synthétisées sont données aux figures B.II.32 à B.II.38. Sur ses figures Z : représente la zirconolite et V : le verre résiduel.

Pour l'ensemble des teneurs en ZrO_2 , l'évolution de la microstructure des matériaux en fonction de la température de cristallisation, confirme les résultats obtenus par analyse DRX.

En effet, on voit bien la bonne cristallisation des matériaux pour les températures élevées de cristallisation, à savoir $T_c = 1010$ et 1100 °C.

Ces résultats sont en accord avec ceux de plusieurs travaux de la littérature qui décrivent l'évolution de la structure dendritique de la zirconolite avec la température de cristallisation, dans des VC de confinement de DR, riches en ZrO_2 .

Ainsi, P. Loiseau et al. [30] ont étudié une VC riche en ZrO_2 dans le système $SiO_2-Al_2O_3-CaO-ZrO_2-TiO_2$ et ont montré que ce changement de la microstructure a été progressif entre 1050 et 1200 °C. Ce phénomène a été attribué à la diminution de la viscosité du liquide surfondu avec la température, et aux procédés de croissance contrôlée de diffusion; la composition de la zirconolite étant très différente de celle des verres de base utilisés. De plus, lorsque la morphologie dendritique de la zirconolite disparaît, les cristaux croissent et donnent des formes allongées ou arborescentes.

En outre, la microstructure des cristaux de zirconolite formés entre 1010 et 1100 °C évolue de manière progressive d'une morphologie dendritique, avec une quantité importante de verre résiduel entre les branches des cristaux, vers des cristaux allongés en forme de plaquettes [31].

D'autres évolutions microstructurales similaires de croissances de grains dans le système $SiO_2-Li_2O-Na_2O-CaO$ ont été observées [10, 31, 32].

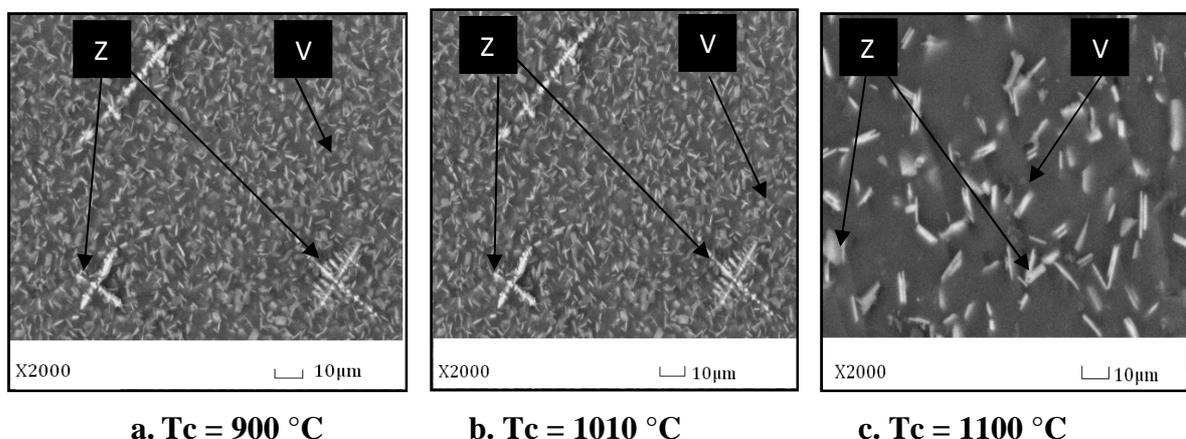
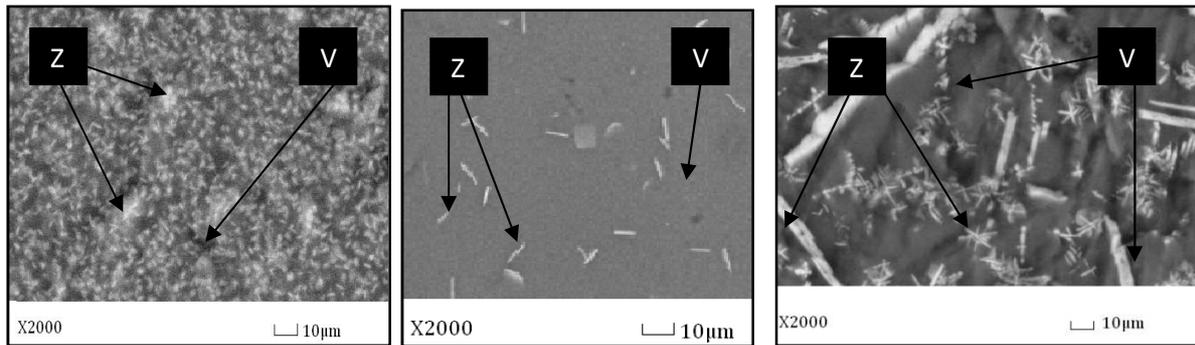


Figure B.II.32: Micrographies MEB de la VC contenant 1.00 % de ZrO_2 élaborée à $T_c = 900$ °C, 1010 et 1100 °C

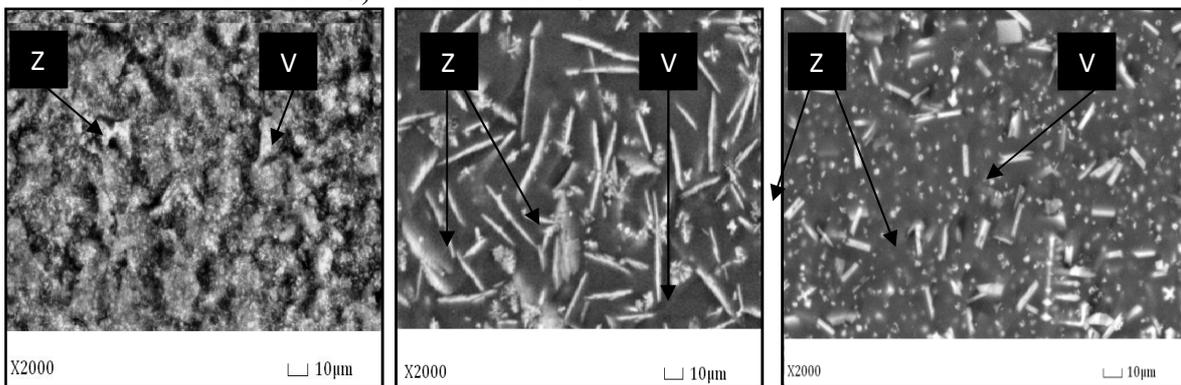


a. Tc = 900 °C

b. Tc = 1010 °C

c. Tc = 1100 °C

Figure B.II.33: Micrographies MEB de la VC contenant 2.49 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C

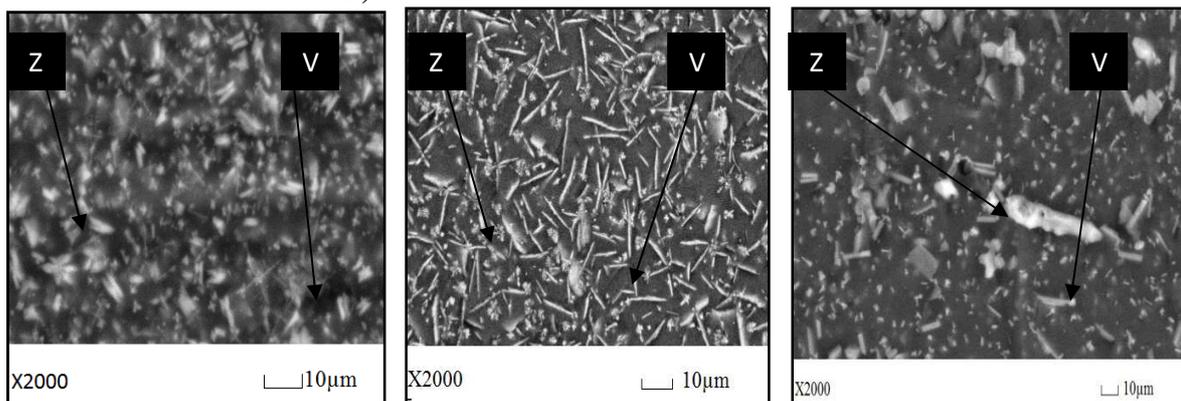


a. Tc = 900 °C

b. Tc = 1010 °C

c. Tc = 1100 °C

Figure B.II.34: Micrographies MEB de la VC contenant 3.50 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C

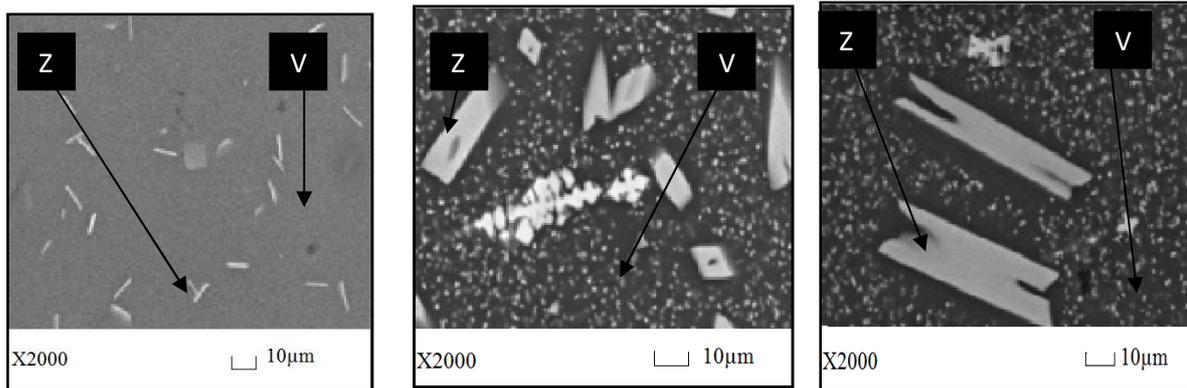


a. Tc = 900 °C

b. Tc = 1010 °C

c. Tc = 1100 °C

Figure B.II.35: Micrographies MEB de la VC contenant 4.50 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C

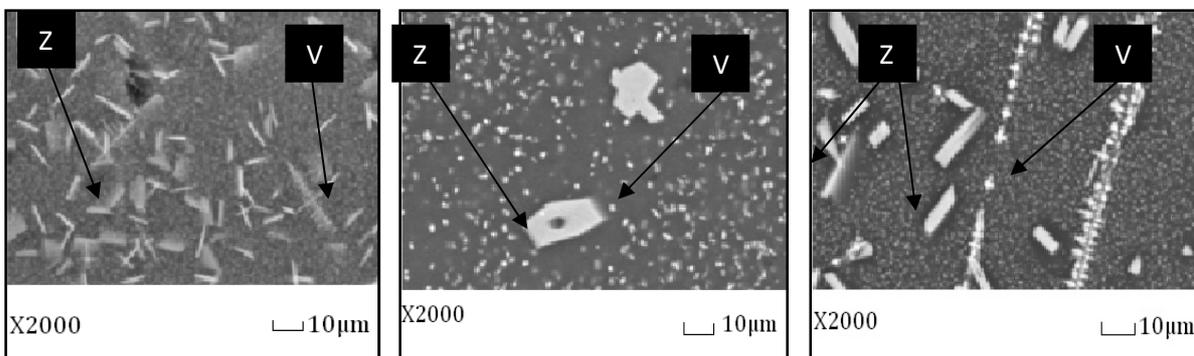


a. Tc = 900 °C

b. Tc = 1010 °C

c. Tc = 1100 °C

Figure B.II.36 : Micrographies MEB de la VC contenant 5.00 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C

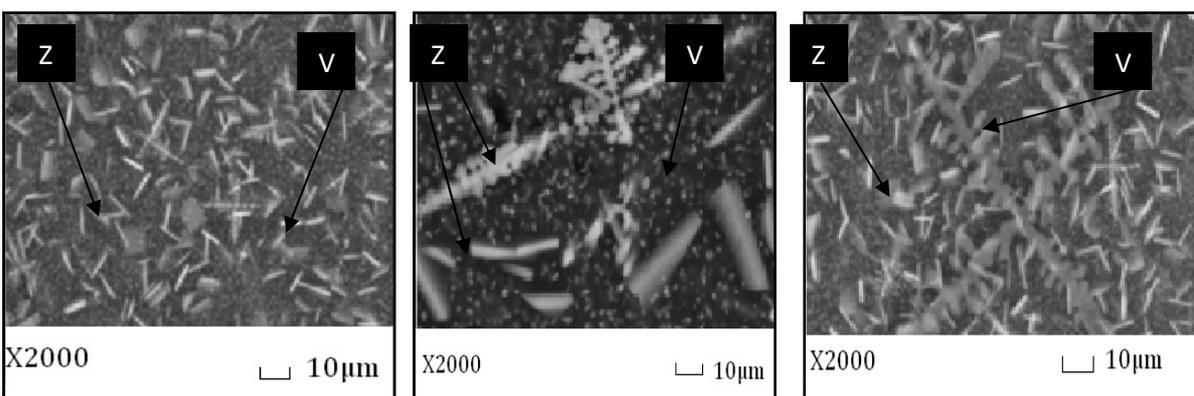


a. Tc = 900 °C

b. Tc = 1010 °C

c. Tc = 1100 °C

Figure B.II.37 : Micrographies MEB de la VC contenant 5.70 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C



a. Tc = 900 °C

b. Tc = 1010 °C

c. Tc = 1100 °C

Figure B.II.38: Micrographies MEB de la VC contenant 6.40 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, 1010 et 1100 °C

c) Analyse par calorimétrie à balayage différentiel

➤ Mode opératoire

Les analyses par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sont réalisées en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe B.II.1.2.3.c.

➤ Résultats et discussions

Les spectres DSC des matériaux pour les trois températures de cristallisation, et différents teneurs en ZrO_2 sont donnés aux figures B.II.39, B.II.40 et B.II.41, pour les températures T_c de 900, 1010 et 1100 °C, respectivement.

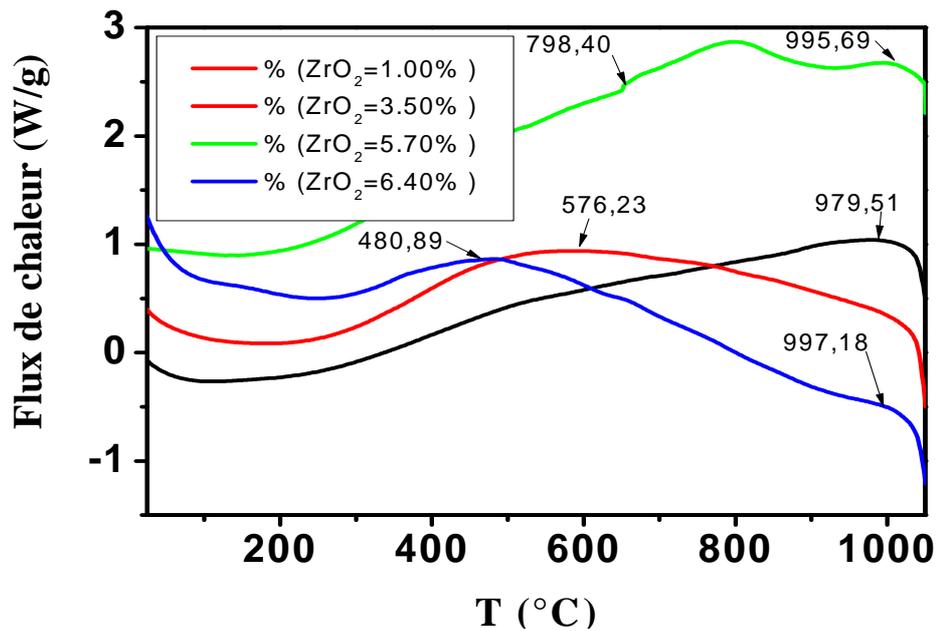


Figure B.II.39: Diagrammes DSC des VC élaborées à la température T_c de 900 °C

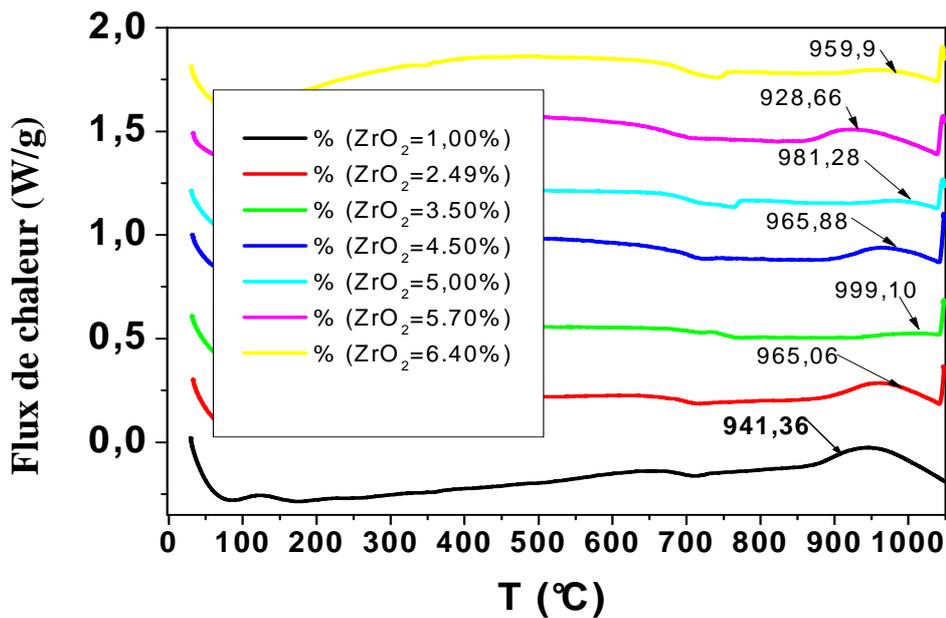


Figure B.II.40: Diagrammes DSC des VC élaborées à la température T_c de 1010 °C [10]

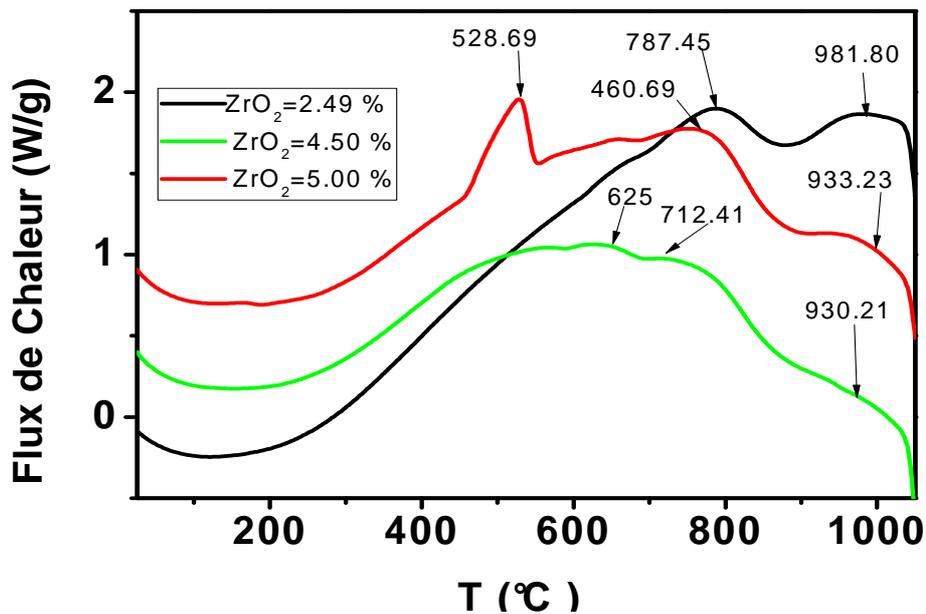


Figure B.II.41: Diagrammes DSC des VC élaborées à la température T_c de 1100 °C

Les principales transformations allotropiques des cristaux constituant les VC, pour les différents traitements de cristallisation, sont données au tableau B. II.9.

Si l'on observe les transformations allotropiques des cristaux en fonction du traitement thermique de cristallisation, les pics observés dans l'intervalle de température de : 928 à 999 °C sont attribués aux transformations allotropiques monocliniques/tétragonales des divers oxydes de Zr, qui ont pu se former dans le mélange.

On remarque que les transformations associées aux phases de Zr sont visibles pour la plupart des teneurs en ZrO_2 dans les VC, sauf pour le matériau à 3.50 % de ZrO_2 élaboré à la température T_c la plus basse (900 °C), où on ne retrouve pas cette transformation.

En outre, on observe pour les températures de T_c de 900 et 1100 °C, des transformations allotropiques entre 480 et 787 °C. Ces transformations sont probablement des réarrangements structuraux des oxydes majoritaires des mélanges réactionnels.

En effet, d'après les analyses DRX, pour ces deux températures de cristallisations, les phases oxydes de Zr dans le milieu cristallin ne sont pas majoritaires (tableau B.II.8), ce qui se traduit par l'apparition des transformations allotropiques des autres constituants des matériaux.

D'autres analyses microstructurales plus poussées, comme la spectroscopie RAMAN, RMN, ou EPR, sont nécessaires pour élucider avec plus de précision la nature des constituants, qui donnent les pics de transformations de phases sur les spectres DSC obtenus. Vu la complexité des mélanges réactionnels, ces oxydes n'ont pas pu être identifiés.

Tableau B.II.9 : Températures des transformations allotropiques des phases cristallines des matériaux en fonction de la teneur en ZrO_2 dans les VC, et de la température T_c

| Teneur en ZrO_2 (%) | T_c (°C) | | |
|-----------------------|------------------|--------|----------------------------|
| | 900 | 1010 | 1100 |
| 1.00 | 979.51 | 941.36 | --- |
| 2.49 | --- | 965.06 | 787.45 et 981.80 |
| 3.50 | 576.23 | 999.10 | --- |
| 4.50 | --- | 965.88 | 625.00 et 712.41 et 930.27 |
| 5.00 | --- | 981.28 | 528.69 et 760.96 et 933.23 |
| 5.70 | 798.40 et 995.69 | 928.66 | --- |
| 6.40 | 480.89 et 997.18 | 959.9 | --- |

d) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

➤ Mode opératoire

En suivant le mode opératoire décrit au paragraphe B.II.1.2.3.d, nous avons analysé les VC par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), en fonction de la teneur en ZrO_2 et de la température de croissance des grains T_c .

➤ Résultats et discussions

Les spectres FTIR des VC ayant différentes teneurs en ZrO_2 , sont donnés aux figures B.II.42, B.II.43, B.II.44, pour les températures de céramisation de 900, 1010 et 1100 °C, respectivement.

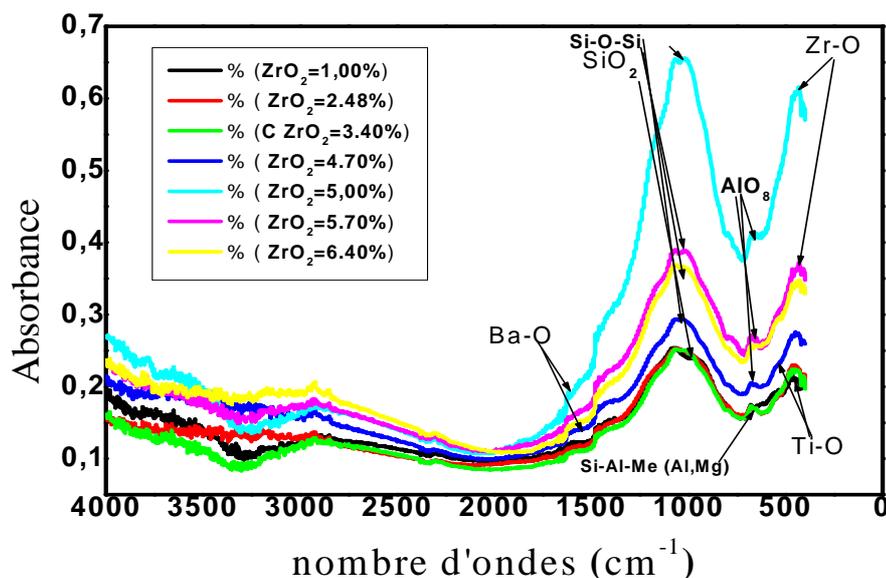


Figure B.II.42: Diagrammes FTIR des VC élaborées à la température T_c de 900 °C

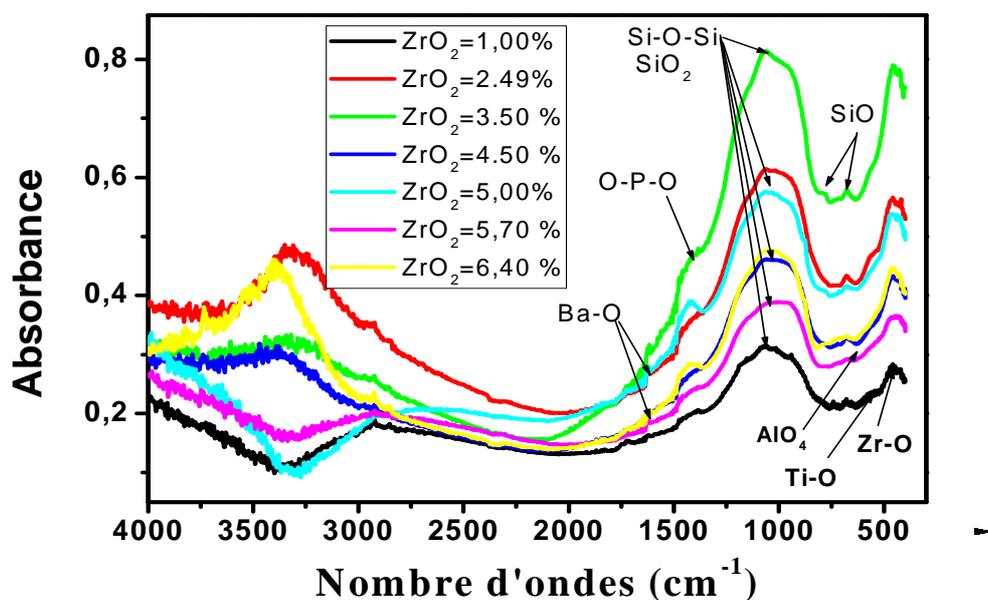


Figure B.II.43: Diagrammes FTIR des VC élaborées à la température Tc de 1010 °C [10]

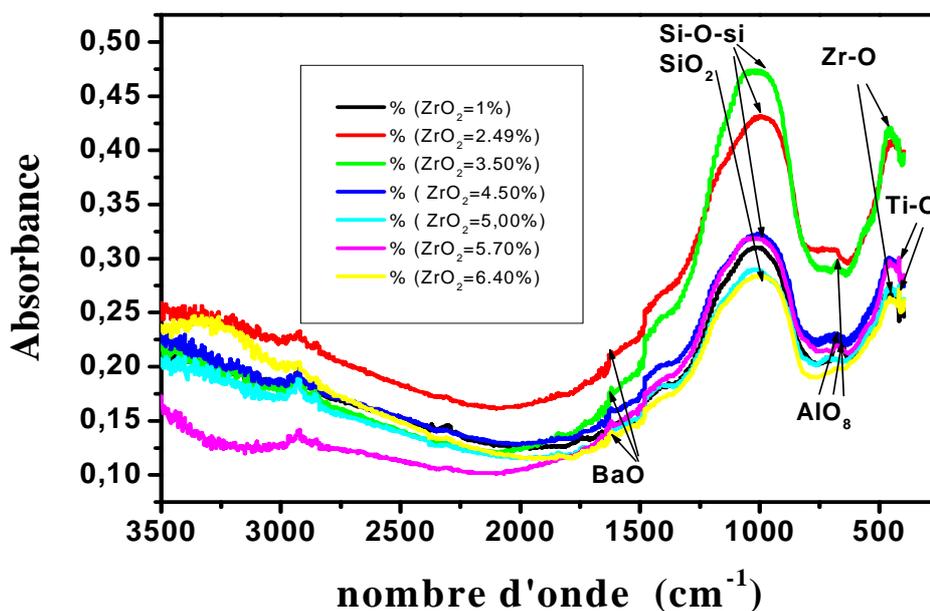


Figure B.II.44: Diagrammes FTIR des VC élaborées à la température Tc de 1100 °C

Comme pour l'analyse DRX, l'analyse FTIR des VC met en évidence la similarité de composition, à travers les bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels des phases constituant les VC, avec de légers décalages.

En particulier, les vibrations des liaisons Si-O-Si et SiO₂ amorphe, autour de 1060 cm⁻¹ et 1070 cm⁻¹, respectivement [22] ; les vibrations de faible absorption autour de 680 cm⁻¹ et entre (800 et 810) cm⁻¹, des liaisons Si-O-Si.

On observe autour de 750 cm⁻¹ la bande caractéristique de la structure annulaire des tétraèdres [SiO₄].

Il est probable que le pic observé à 920 cm⁻¹ correspond à la vibration des tétraèdres [AlO₄], les faibles absorptions entre 640 et 692 cm⁻¹ correspondent à la vibration d'élongation des octaèdres [AlO₈], et celles à 839 cm⁻¹ aux tétraèdres [AlO₄] [23].

Il en est de même dans la région du spectre allant de 1100 à 1200 cm⁻¹, où la large bande observée peut indiquer la présence de tétraèdres [SiO₄].

La vibration d'élongation Ti-O apparaît à 480 cm⁻¹.

Les bandes d'absorption à 470 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de Zr-O [25]. Une bande d'absorption à 1380 cm⁻¹ correspond à la vibration de Ba-O [25]. A 1173 cm⁻¹, on observe la vibration d'élongation symétrique de la liaison O-P-O, et à 1257 cm⁻¹, la vibration d'élongation symétrique de la liaison phosphatée P=O.

Nous pouvons conclure que la variation de la température de cristallisation a très peu d'influence sur la structure des VC synthétisées, pour l'ensemble des teneurs en ZrO₂.

B.II.1.3.4. Caractérisations chimiques des vitrocéramiques riches en ZrO₂

a) Lixiviation des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en ZrO₂, élaborées à T_c = 1010 °C

α . Tests MCC1 et MCC2

➤ Mode opératoire

Nous avons réalisé les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 pour l'ensemble des VC ayant différentes teneurs en ZrO₂ (1.00, 2.49, 3.50, 4.50, 5.70 et 6.40 %) élaborées à T_c = 1010 °C. Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit au § B.I.3.3.a.

Les concentrations en Si, Al, Mg, et Ce sont mesurées par spectrométrie d'induction plasma (ICP-OES) après avoir obtenu les courbes d'étalonnage de chaque élément. Les concentrations en Ce sont mesurées par spectroscopie UV-visible après avoir tracé la courbe d'étalonnage de Ce.

Les pertes de masse élémentaires et les taux de lixiviation de ces éléments sont calculées selon les formules mathématiques décrites aux § A.IV.4.6.1 et A.IV.4.6.2, respectivement.

➤ Résultats et discussions

- Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO₂

Les courbes d'étalonnage de la concentration (C) en Si, et Mg sont mesurées par spectroscopie ICP-OES. Elles sont données aux figures B.II.45 et B.II.46. Les courbes d'étalonnage de la concentration en Al et Ce sont données à la figure B.I.14 et figure B.I.15. respectivement du § B.I.3.3.

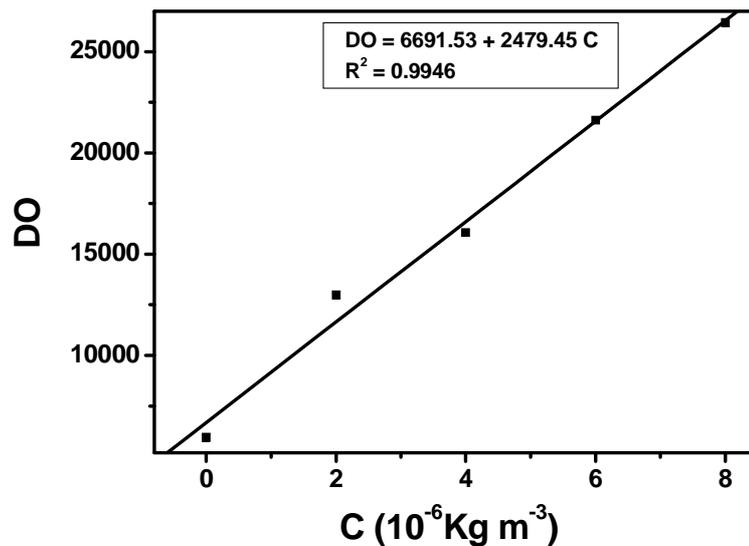


Figure B.II.45 : Courbe d'étalonnage de Si obtenue par spectroscopie ICP-OES

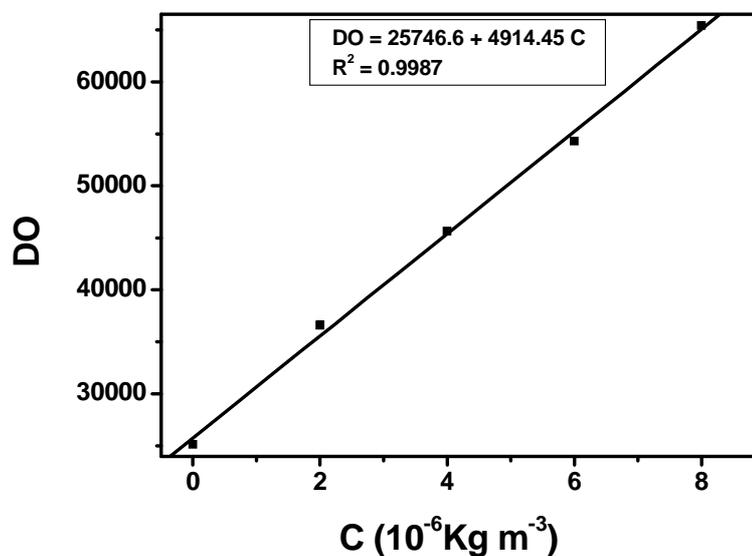


Figure B.II.46 : Courbe d'étalonnage de Mg obtenue par spectroscopie ICP-OES

L'évolution de la concentration (C) en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO_2 ont été calculées à partir des courbes d'étalonnage des éléments respectifs. Les résultats calculés sont donnés aux tableaux B.II.10 à B.II.13, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.47 à B.II.50, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Tableau B.II.10 : Evolution de la concentration en Si (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------------|------|--------------|-------|
| T (j) | Test | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.107 | 0.94 | 0.315 | 0.15 | 0.092 | 0.49 | 0.14 | 1.02 | 0.189 | 1.14 | 0.5168 | 1.181 |
| 14 | 0.437 | 1.26 | 1.59 | 0.842 | 0.89 | 0.601 | 0.96 | 15.27 | 0.957 | 1.95 | 1.21 | 1.781 |
| 28 | 12.04 | 2.46 | 2.457 | 1.285 | 1.22 | 29.800 | 3.54 | 171.4 | 1.07 | 6.6 | 1.62 | 9.93 |
| 36 | 0.9 | 14.00 | 63.245 | 2.4 | 1.82 | 14.000 | 10.57 | 75.4 | 1.24 | 26.8 | 2 | 14.8 |
| 42 | Tr | 10.33 | 98.256 | 4.189 | tr | tr | 28.41 | 36.13 | 199.01 | 37.5 | 88.5 | 15.71 |
| 96 | tr | 5.00 | 112.6 | 5.6 | tr | tr | 36.2 | 22 | 204.2 | 89.6 | 127.2 | 16.8 |

Tableau B.II.11 : Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|----------|-------|------------|-------|-------|------|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| T (j) | Test | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.24 | 0.43 | 0.112 | 0.068 | 0.05 | 0.23 | 0.027 | 0.23 | 0.17 | 0.3 | 0.54 | 0.33 |
| 14 | 0.649 | 0.448 | 0.418 | 0.36 | 0.533 | 0.40 | 0.40 | 0.62 | 0.28 | 0.585 | 0.831 | 0.543 |
| 28 | 1.129 | 2.64 | 0.188 | 3.22 | 0.228 | 2.92 | 0.213 | 3.46 | 0.237 | 1.2 | 0.918 | 5.12 |
| 36 | 6 | 2.81 | 5.5 | 4.18 | 5.34 | 3.12 | 0.157 | 3.88 | 4.98 | 4.1 | 5.44 | 3.16 |

Tableau B.II.12 : Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010°C

| ZrO2 (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------|-------|-------|--------------|--------------|------|------|-------------|------------|-------|-------|-------|------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.13 | 0.073 | 0.55 | 0.2 | 0.24 | 0.30 | 0.11 | 0.048 | 0.18 | 0.027 | 0.34 | 0.06 |
| 14 | 0.94 | 1.27 | 2.471 | 4.852 | 6.95 | 2.57 | 0.115 | 2.74 | 0.331 | 1.54 | 0.98 | 3.85 |
| 28 | 2.014 | 3.84 | 9.921 | 6.68 | 8.76 | 5.14 | 0.117 | 6.68 | 0.392 | 5.68 | 1.307 | 5.68 |
| 36 | 8.88 | 10.7 | 11.34 | 7.243 | 9.32 | 7.84 | 0.12 | 1.1 | 8.44 | 3.34 | 7.8 | 2.62 |

Tableau B.II.13 : Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010°C

| ZrO2 (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0874 | 0.0623 | 0.0771 | 0.0882 | 0.093 | 0.0975 | 0.0814 | 0.0818 | 0.0583 | 0.0825 | 0.0839 | 0.0685 |
| 14 | 0.320 | 0.65 | 0.816 | 0.902 | 1.25 | 1.06 | 0.836 | 1.15 | 0.636 | 0.697 | 0.758 | 0.636 |
| 28 | 0.898 | 0.86 | 0.74 | 0.936 | 1.134 | 0.79 | 0.796 | 0.714 | 0.864 | 0.748 | 0.808 | 0.814 |
| 36 | 1.692 | 1.884 | 1.528 | 1.892 | 1.748 | 1.904 | 2.162 | 1.74 | 1.926 | 1.73 | 1.98 | 1.904 |
| 42 | 1.183 | 1.050 | 1.076 | 1.155 | 1.149 | 1.115 | 1.144 | 1.163 | 1.239 | 1.139 | 2.116 | 1.020 |

Dans l'ensemble, les concentrations des quatre éléments dans les lixiviats sont très faibles jusqu'au 7^{ème} jour, puis elles croissent pour atteindre un maximum. Dans certains cas, elles décroissent avec le temps.

Les concentrations (C) de Ce (simulateur d'actinide) lixiviés sont très faibles par rapport à ceux des autres éléments. Dans l'ensemble, ils ne dépassent pas $2.11 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. Ils sont les meilleurs pour le test MCC2 (malgré la haute température) pour les matériaux contenant 1.00 et 6.40 % de ZrO_2 . Les concentrations les plus fortes sont pour le matériau à 6.40 % ($2.11 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$), lixivié par le test MCC1.

Les quantités de Si lixiviés sont les plus élevés à cause de la forte teneur du réseau vitreux en Si ; de plus c'est le Si qui n'entre pas dans la structure des céramiques identifiées qui est le plus facilement lixiviable. Pour le matériau à 3.48 % de ZrO_2 , et pour MCC1 et MCC2 le taux de Si lixivé est en dessous de la limite de détection de l'ICP. Les VC les moins stables chimiquement vis-à-vis de Si sont pour des taux de ZrO_2 dans les matériaux de 5.7 (204.2 kg/m^3) et 6.4 % ($127.2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$).

Comme pour l'analyse microstructurale, nous constatons que les matériaux contenant 4.48 % et 3.48 % de ZrO_2 sont les plus stables et montrent le moins de constituants lixiviés.

C'est le cas pour le matériau à 4.48 % de ZrO_2 , qui donne seulement 0.12 et $1.10 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ de Mg pour le test MCC1 et MCC2 respectivement, et $0.157 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ de Al pour le test MCC1.

Les concentrations les plus grandes en Al sont pour les matériaux à 1.00 % de ZrO_2 lixiviés en MCC1 ($6.00 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$), et ceux à 2.48 % de ZrO_2 , qui donnent 11.34 et $7.24 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ de Mg, pour MCC1 et MCC2, respectivement.

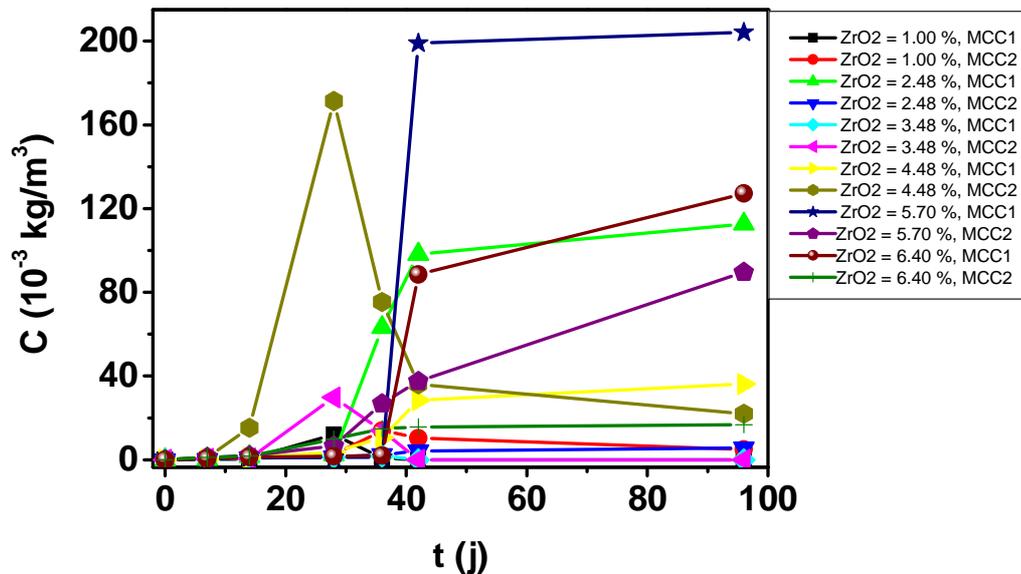


Figure B.II.47: Evolution de la concentration en Si (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC.

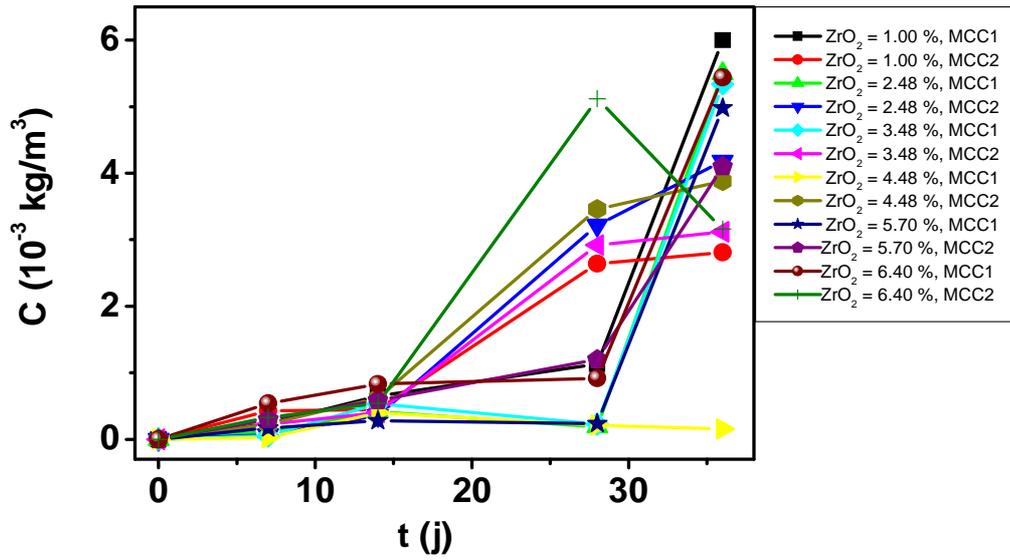


Figure B.II.48: Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC.

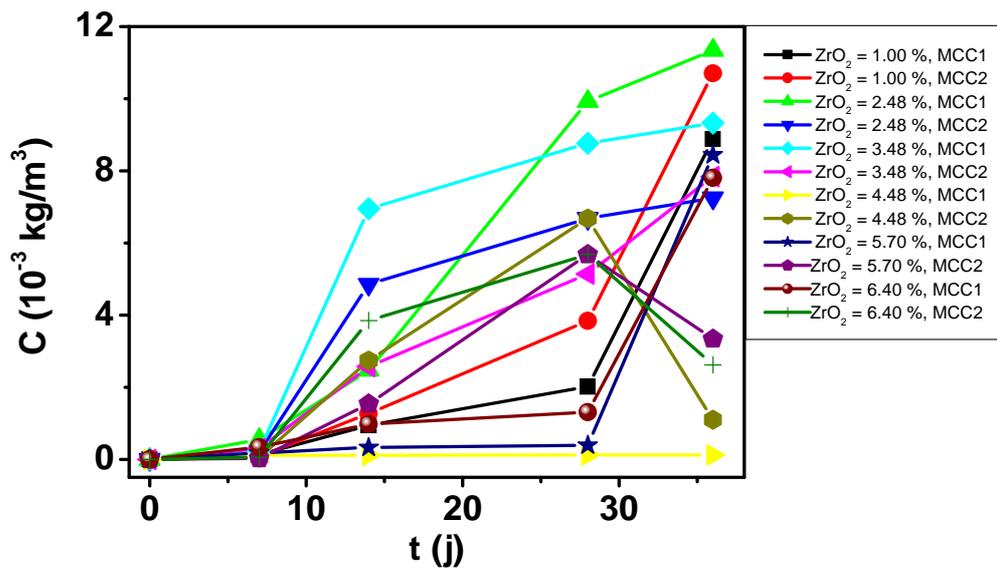


Figure : B.II.49: Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC.

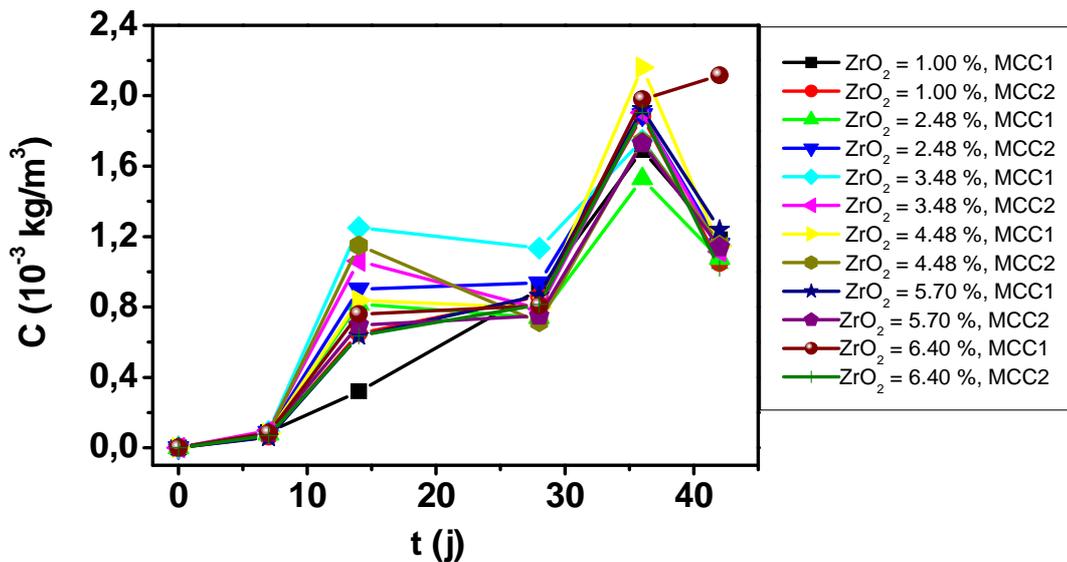


Figure II-50: Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC

- Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO_2

Les pertes de masse élémentaires (M) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour chaque matériau dopé à différentes teneurs de ZrO_2 sont données aux tableaux B.II.14 à B.II.17, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.51, B.II.54, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Dans l'ensemble, l'évolution de la perte de masse M en Si, Al, Mg et Ce suit celle des concentrations des quatre éléments dans les lixiviats.

De façon général, nous constatons que les valeurs de M sont très faibles jusqu'au 7^{ème} jour, puis elles croissent pour atteindre un maximum.

Globalement, ce sont les pertes de masse en Al et Ce qui sont les plus faibles.

Pour ce qui est des valeurs en fin de lixiviation, nous constatons globalement que c'est le matériau à 4.49 % de ZrO_2 , qui donne les valeurs les plus faibles en Si ($2.6079 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$, pour MCC2), Al ($0.2292 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$, MCC1), et Mg ($0.8 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$, MCC1).

Pour le Ce, la perte de masse se situe autour de $4 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ pour l'ensemble des teneurs en ZrO_2 dans la VC. Cependant à partir de 5 % en ZrO_2 , les pertes de masse en Ce sont plus grandes. Elles ne dépassent pas $8.3636 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ pour le matériau contenant 6.40 % en ZrO_2 , pour le test MCC1.

M.I. Ojovan et al. [33] ont rapporté les résultats de la lixiviation des Cs et Sr à partir du verre de confinement de type borosilicate et phosphate par le teste MCC1, ils rapportent des quantités de: $0.3 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ de Cs et $0.210^{-5} \text{ kg/m}^2$ de Sr pour le verre borosilicate. Ils trouvent $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ de Cs et $0.4 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ pour le Sr pour le verre phosphaté.

Ces valeurs sont comparables à nos résultats. Elles sont légèrement inférieure à celle que nous avons obtenue pour le Ce, simulateur du radioisotope, qui est de $4 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$, mais sont cependant du même ordre de grandeur que nos valeurs (10^{-5} Kg/m^2).

Les mêmes auteurs dans une autre étude ont trouvés que la perte de masse en Si d'un verre Magnox waste glass est de $5.02 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ après 27 jours de test MCC2 à $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Les valeurs de M pour Si que nous avons trouvées sont très faibles de l'ordre de $2.6079 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$, pour le matériau contenant 2.48 % en ZrO_2 lixivié en MCC2 [34].

T. Geisler et al. [35] ont étudiés la lixiviation d'un verre borosilicate avec une composition similaire à celle d'un verre nucléaire allemand (54.0 SiO_2 , 14.8 B_2O_3 , 2.4 Al_2O_3 , 1.1 TiO_2 , 1.8 MgO , 4.8 CaO , 2.9 Li_2O , 7.2 Na_2O , 10.0 CeO_2) dans un milieu acide (HCl 1M, à $150 \text{ }^\circ\text{C}$), à haute température. Ils rapportent des valeurs de M légèrement supérieures à celles que nous avons obtenues pour le test MCC2. Pour les trois éléments Al, Mg et Ce, elles sont de: $8.847 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ en Al ($4.102 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$), $9.579 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ en Mg ($7.333 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$) et enfin $9.10 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ en Ce ($4.0316 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$). Elles sont inférieures à nos valeurs pour Si: $0.44 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ ($2.6079 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$).

Tableau B.II.14 : Evolution de la perte de masse en Si (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|---------|--------|---------|---------------|--------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|--------|
| Ai | 22.1689 | | 21.4739 | | 21.00 | | 20.533 | | 19.972 | | 19.6448 | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.41 | 0.4 | 1.05 | 0.5 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.405 | 0.325 | 0.504 | 0.453 | 1.164 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 14.1 | 4 | 10.5 | 5 | 7 | 6 | 6 | 4.05 | 3.25 | 5.04 | 4.53 | 11.64 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0483 | 0.4240 | 0.1467 | 0.0699 | 0.0438 | 0.2333 | 0.0682 | 0.4968 | 0.0946 | 0.5709 | 0.2631 | 0.6013 |
| 14 | 0.1971 | 0.5683 | 0.7406 | 0.3921 | 0.4238 | 0.2862 | 0.4676 | 7.4379 | 0.4792 | 0.9765 | 0.6161 | 0.9068 |
| 28 | 5.4308 | 1.1096 | 1.1444 | 0.5984 | 0.5810 | 14.1905 | 1.7243 | 83.4876 | 0.5358 | 3.3050 | 0.8249 | 5.0560 |
| 36 | 0.4060 | 6.3148 | 29.4574 | 1.1177 | 0.8667 | 6.6667 | 5.1486 | 36.7267 | 0.6209 | 13.4201 | 1.0183 | 7.5356 |
| 42 | -- | 4.6595 | 45.7643 | 1.9508 | -- | -- | 13.8383 | 17.5986 | 99.6545 | 18.7782 | 45.0611 | 7.9990 |
| 96 | -- | 2.2553 | 52.4453 | 2.6079 | -- | -- | 17.6327 | 10.7160 | 102.2534 | 44.8673 | 64.7658 | 8.5540 |

Tableau B.II.15 : Evolution de la perte de masse en Al (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ai | 6.8527 | | | | | | | | | | | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.41 | 0.4 | 1.05 | 0.5 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.405 | 0.325 | 0.504 | 0.453 | 1.164 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 14.1 | 4 | 10.5 | 5 | 7 | 6 | 6 | 4.05 | 3.25 | 5.04 | 4.53 | 11.64 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.3504 | 0.6277 | 0.1634 | 0.0992 | 0.0730 | 0.3358 | 0.0394 | 0.3358 | 0.2482 | 0.4380 | 0.7883 | 0.4818 |
| 14 | 0.9475 | 0.6540 | 0.6100 | 0.5253 | 0.7781 | 0.5839 | 0.5839 | 0.9051 | 0.4088 | 0.8540 | 1.2131 | 0.7927 |
| 28 | 1.6482 | 3.8540 | 0.2743 | 4.6989 | 0.3329 | 4.2628 | 0.3110 | 5.0511 | 0.3460 | 1.7518 | 1.3402 | 7.4745 |
| 36 | 8.7591 | 4.1022 | 8.0260 | 6.0998 | 7.7956 | 4.5547 | 0.2292 | 5.6642 | 7.2701 | 5.9854 | 7.9416 | 4.6131 |

Tableau B.II.16 : Evolution de la perte de masse en Mg (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| Ai | 1.5075 | | | | | | | | | | | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.41 | 0.4 | 1.05 | 0.5 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.405 | 0.325 | 0.504 | 0.453 | 1.164 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 14.1 | 4 | 10.5 | 5 | 7 | 6 | 6 | 4.05 | 3.25 | 5.04 | 4.53 | 11.64 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.8667 | 0.4867 | 3.6484 | 1.3267 | 1.6000 | 2.0000 | 0.7333 | 0.3200 | 1.2000 | 0.1800 | 2.2667 | 0.4000 |
| 14 | 6.2667 | 8.4667 | 16.3914 | 32.1857 | 46.3333 | 17.1333 | 0.7667 | 18.2667 | 2.2067 | 10.2667 | 6.5333 | 25.6667 |
| 28 | 13.4267 | 25.6000 | 65.8110 | 44.3118 | 58.4000 | 34.2667 | 0.7800 | 44.5333 | 2.6133 | 37.8667 | 8.7133 | 37.8667 |
| 36 | 59.2000 | 71.3333 | 75.2239 | 48.0464 | 62.1333 | 52.2667 | 0.8000 | 7.3333 | 56.2667 | 22.2667 | 52.0000 | 17.4667 |

Tableau B.II.17 : Evolution de la perte de masse en Ce (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1010 °C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------------|---------------|
| Ai | 2.5342 | | | | | | | | | | | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.41 | 0.4 | 1.05 | 0.5 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.405 | 0.325 | 0.504 | 0.453 | 1.164 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 14.1 | 4 | 10.5 | 5 | 7 | 6 | 6 | 4.05 | 3.25 | 5.04 | 4.53 | 11.64 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.3455 | 0.2463 | 0.3042 | 0.3480 | 0.3676 | 0.3854 | 0.3217 | 0.2565 | 0.2304 | 0.5500 | 0.3316 | 0.2708 |
| 14 | 1.2648 | 2.5692 | 3.2200 | 3.5593 | 4.9407 | 4.1897 | 3.3044 | 2.8498 | 2.5138 | 4.6467 | 2.9961 | 2.5138 |
| 28 | 3,5494 | 3,3992 | 2,9201 | 3,6935 | 4,4822 | 3,1225 | 3,1463 | 3,7866 | 3,4150 | 4,9867 | 3,1937 | 3,2174 |
| 36 | 6.6878 | 7.4466 | 6.0295 | 7.4659 | 6.9091 | 7.5257 | 8.5455 | 6.8221 | 7.6127 | 11.5333 | 7.8261 | 7.5257 |
| 42 | 4.6759 | 4.1502 | 4.2459 | 4.5577 | 4.5415 | 4.4071 | 4.5217 | 4.4546 | 4.8972 | 7.5933 | 8.3636 | 4.0316 |

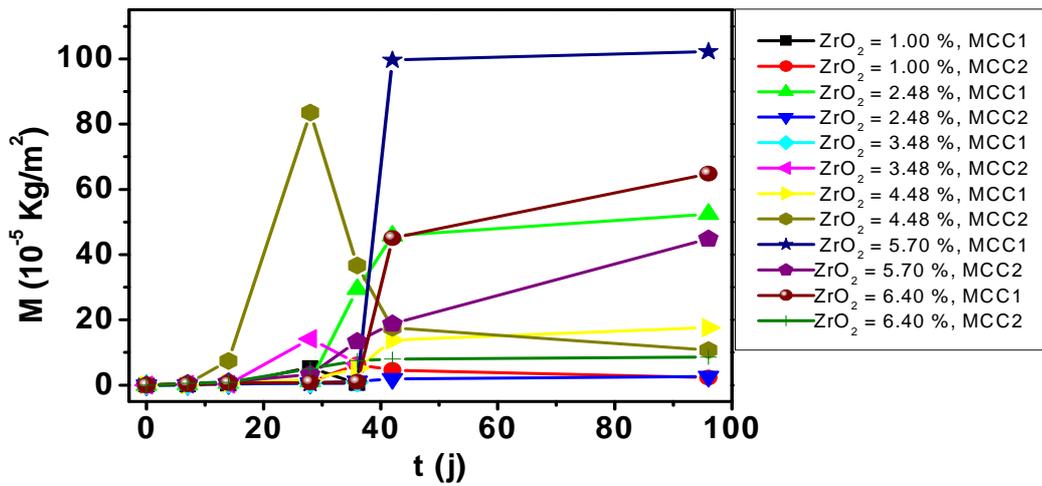


Figure B.II.51: Evolution de la perte de masse en Si (10^{-5} kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ\text{C}$

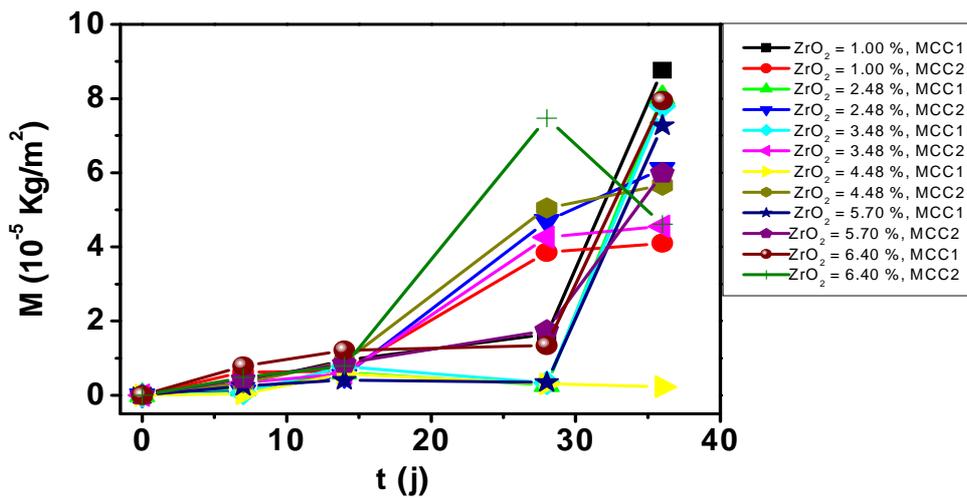


Figure B.II.52: Evolution de la perte de masse en Al (10^{-5} kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010^\circ\text{C}$

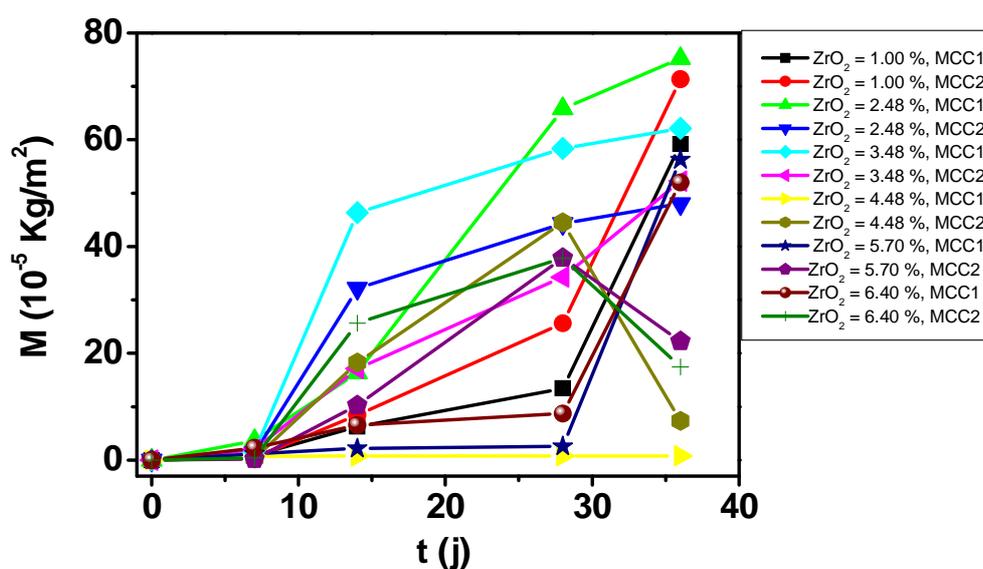


Figure B.II.53: Evolution de la perte de masse en Mg (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc =1010 °C

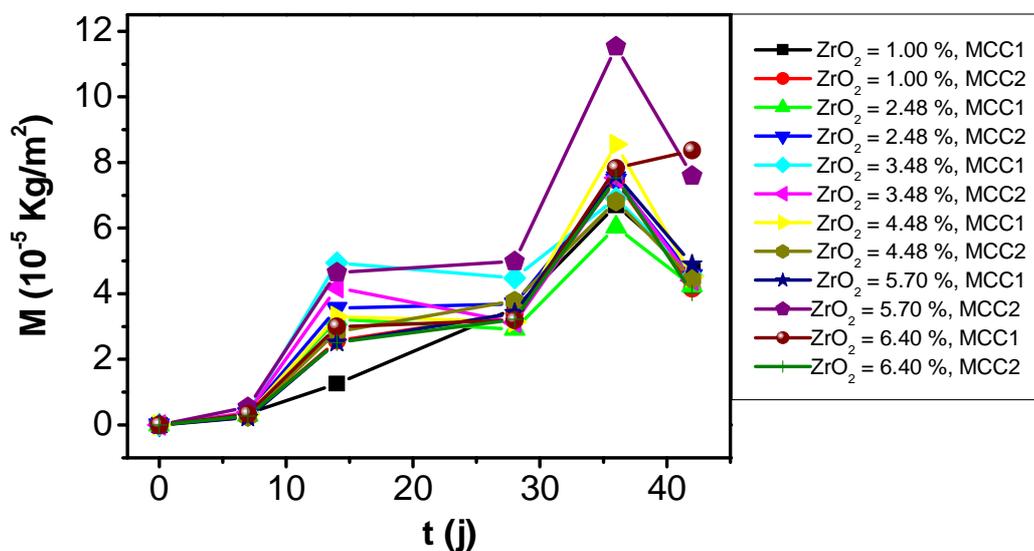


Figure B.II.54: Evolution de la perte de masse en Ce (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc =1010 °C

- Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO₂

Les taux de lixiviation (τ) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour chaque matériau dopé à différentes teneurs de ZrO₂ sont donnés aux tableaux B.II.18 à B.II.21, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.55 à B.II.58, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Pour l'ensemble des quatre éléments lixiviés et pour l'ensemble des teneurs en ZrO₂ dans les matériaux, l'évolution du taux de lixiviation en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les matériaux pour les deux tests de lixiviation atteint en fin de lixiviation la formation de l'équilibre de lixiviation (les courbes décroissent et tendent vers zero) ;

Ceci indique que pour l'ensemble, il y a formation d'une couche de passivation (gel de corrosion des verres).

L'exception est notée pour les éléments Al et Mg. Pour les teneurs de 1 % de ZrO₂ dans le matériau (MCC2 pour Mg) et MCC1 pour Al, pour la teneur de 2.48 % de dans le matériau (MCC1 pour Al), pour 3.48 % de ZrO₂ dans le matériau (MCC1 pour Al, et MCC2 pour Mg), pour 5.7 % ZrO₂ dans le matériau (MCC1 et MCC2 pour Al, et MCC1 pour Mg), et enfin pour 6.40 % ZrO₂ dans le matériau (MCC1 pour Al et Mg).

Globalement, le matériau à 4.48 % de ZrO₂ montre le meilleur comportement à la lixiviation, surtout pour l'ensemble des quatre éléments étudiés pour les deux tests MCC1 et MCC2.

Les taux de lixiviation se stabilisent à : des valeurs inférieures à : $7.03 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j en Si, $2.914 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j en Al, $2.5 \cdot 10^{-9}$ kg/m²j en Mg, $2.14 \cdot 10^{-9}$ kg/m²j en Ce pour le même matériau et le même protocole soit 4.48% de ZrO₂ (MCC1), ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixiviats par rapport à la quantité totale dans les matériaux de : 0.72% pour Si, 0.024% pour Al, 0.033% pour mg et 0.29% pour Ce.

G. Leturcq et al. [36] ont fait une étude comparative entre deux protocoles, le premier dans un système ouvert à 90, 150 et 200 °C dans de l'eau dionisée, et le deuxième dans un système fermé à 90 °C dans de l'eau dionisée. Les matériaux étudiés sont des vitrocéramiques riches en zirconolite et en sphène et verre du système SiAlON.

Ils ont trouvés un taux de lixiviation en Si dans un système ouvert à 90°C, pour les vitrocéramiques riches en phase zirconolite de $0.211 \cdot 10^{-3}$ Kg/m²j au bout de 6 jours, et $0.02 \cdot 10^{-3}$ Kg/m²j pour le verre SiAlON après le 7^{ème} jour.

Après le onzième (11^{ème}) jour, ils ont trouvés $0.311 \cdot 10^{-3}$ Kg/m²j de Si pour les sphènes vitrocéramiques.

Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que nos valeurs ($7.027 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j en Si), Obtenues dans un système fermé.

Le taux de lixiviation en Si dans le système fermé à 90°C est : de $1.8 \cdot 10^{-8}$ Kg/m²j pour les sphènes vitrocéramiques et de $1.3 \cdot 10^{-8}$ Kg/m²j pour les zirconolites vitrocéramiques. Pour le système fermé nos valeurs sont légèrement plus grandes mais sont du même ordre de grandeur ($2.60 \cdot 10^{-5}$ Kg/m²).

Tableau B.II.18: Evolution de taux de lixiviation de Si ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010 \text{ }^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0141 | 0.0406 | 0.0529 | 0.0280 | 0.0303 | 0.0204 | 0.0334 | 0.5313 | 0.0342 | 0.0698 | 0.0440 | 0.0648 |
| 14 | 0.1976 | 0.0296 | 0.0568 | 0.0304 | 0.0328 | 0.5004 | 0.0734 | 3.2119 | 0.0295 | 0.1121 | 0.0327 | 0.1700 |
| 28 | 0 | 0.3447 | 1.7840 | 0.0398 | 0.0235 | 0.0263 | 0.2589 | 0 | 0.0073 | 0.7154 | 0.0196 | 0.3032 |
| 36 | 0 | 0.1874 | 3.1285 | 0.1019 | 0.0357 | 0 | 0.9382 | 0 | 8.2581 | 1.0787 | 3.6823 | 0.1936 |
| 42 | | 0 | 1.4208 | 0.0755 | | | 0.7593 | 0 | 8.2769 | 0.6881 | 3.8527 | 0.0438 |
| 96 | | 0 | 0.1237 | 0.0122 | | | 0.0703 | 0 | 0.0481 | 0.4831 | 0.3649 | 0.0103 |

Tableau B.II.19: Evolution de taux de lixiviation de Al ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010 \text{ }^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0677 | 0.0467 | 0.0436 | 0.0375 | 0.0556 | 0.0417 | 0.0417 | 0.0647 | 0.0292 | 0.0610 | 0.0867 | 0.0566 |
| 14 | 0.0677 | 0.1162 | 0.0199 | 0.1795 | 0.0345 | 0.1491 | 0.0291 | 0.1887 | 0.0092 | 0.0618 | 0.0349 | 0.2608 |
| 28 | 0.4695 | 0.1298 | 0.4725 | 0.2366 | 0.4505 | 0.1496 | 0 | 0.1864 | 0.4305 | 0.2967 | 0.4171 | 0.0598 |
| 36 | 0.8889 | 0.0310 | 0.9690 | 0.1751 | 0.9329 | 0.0365 | 0 | 0.0766 | 0.8655 | 0.5292 | 0.8252 | 0 |

Tableau B.II.20: Evolution de taux de lixiviation de Mg ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010 \text{ }^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.4476 | 0.6048 | 1.1708 | 2.2990 | 3.3095 | 1.2238 | 0.0548 | 1.3048 | 0.1576 | 0.7333 | 0.4667 | 1.8333 |
| 14 | 0.6414 | 1.1819 | 2.6752 | 2.6373 | 3.6262 | 1.6929 | 0.0029 | 2.2200 | 0.0864 | 1.7062 | 0.3826 | 2.2405 |
| 28 | 3.1166 | 3.4702 | 2.3533 | 0.6665 | 0.6643 | 1.7369 | 0.0017 | 0 | 3.3679 | 0.0107 | 2.7833 | 0 |
| 36 | 5.7217 | 5.7167 | 1.1766 | 0.4668 | 0.4667 | 2.2500 | 0.0025 | 0 | 6.7067 | 0.0000 | 5.4108 | 0 |

Tableau B.II.21: Evolution de taux de lixiviation de Ce ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1010 \text{ }^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0903 | 0.1835 | 0.2300 | 0.2542 | 0.3529 | 0.2993 | 0.2360 | 0.2036 | 0.1796 | 0.3319 | 0.2140 | 0.1796 |
| 14 | 0.1473 | 0.1956 | 0.1976 | 0.2342 | 0.3103 | 0.2336 | 0.2074 | 0.2187 | 0.1953 | 0.3048 | 0.1974 | 0.1854 |
| 28 | 0.2777 | 0.2826 | 0.1836 | 0.2406 | 0.1353 | 0.2371 | 0.3318 | 0.2232 | 0.2945 | 0.4213 | 0.2966 | 0.2944 |
| 36 | 0.0285 | 0 | 0.0457 | 0 | 2.0000 | 0.0153 | 0.0021 | 0 | 0.0361 | 0.0808 | 0.3343 | 0 |
| 42 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0896 | 0 |

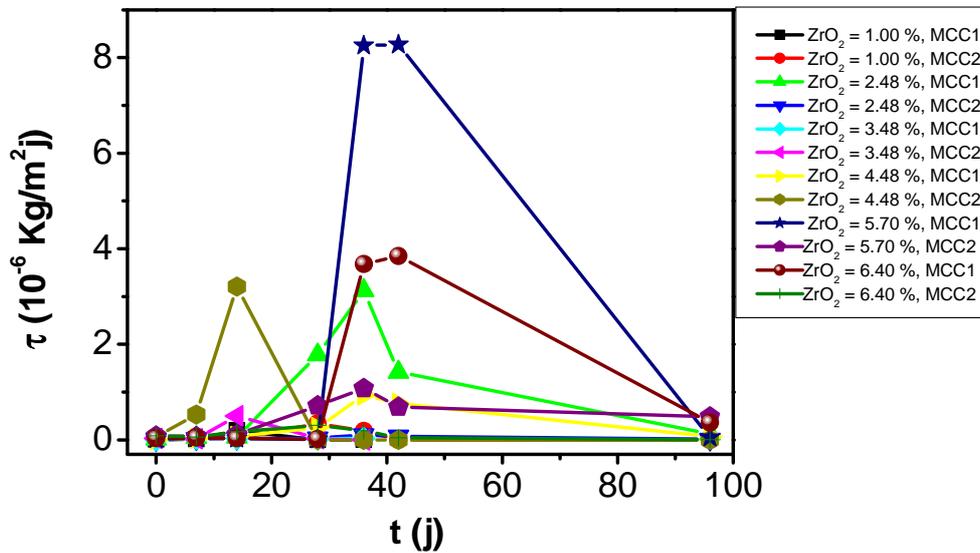


Figure B.II.55: Evolution du taux de lixiviation en Si (10^{-6} kg/m².j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc =1010 °C

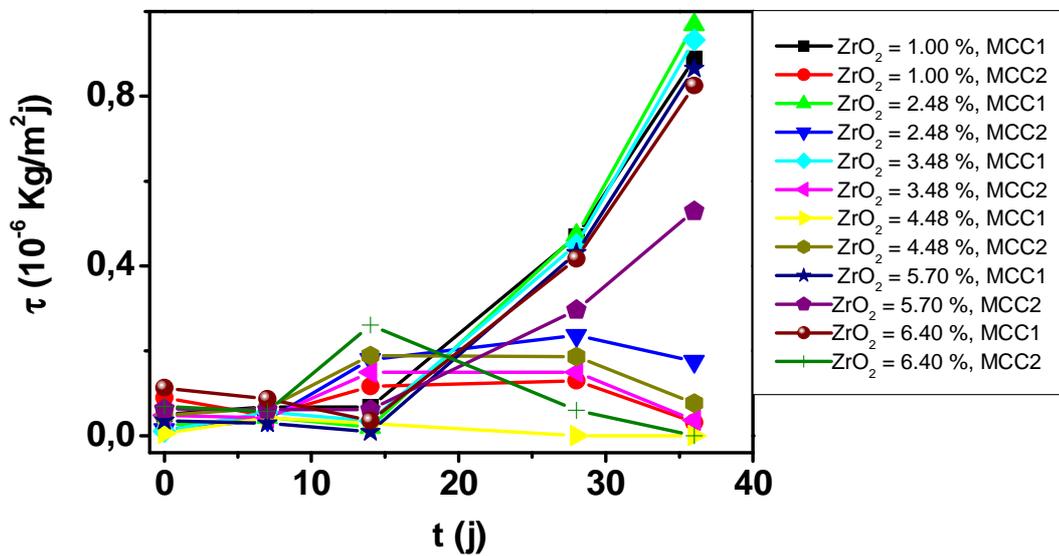


Figure B.II.56: Evolution du taux de lixiviation en Al (10^{-6} Kg/m².j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc =1010 °C

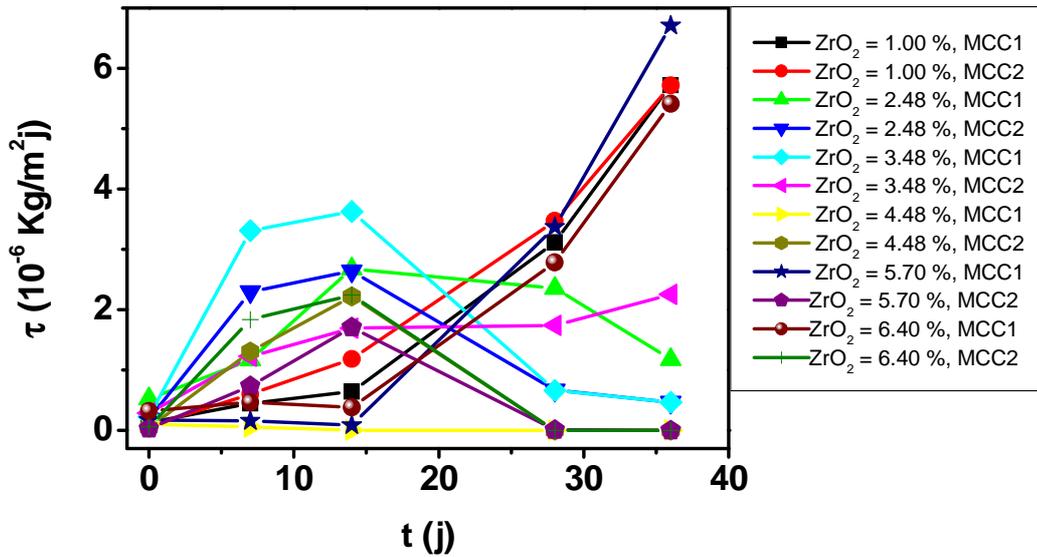


Figure B.II.57: Evolution du taux de lixiviation en Mg (10^{-6} Kg/m²j) en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc =1010 °C

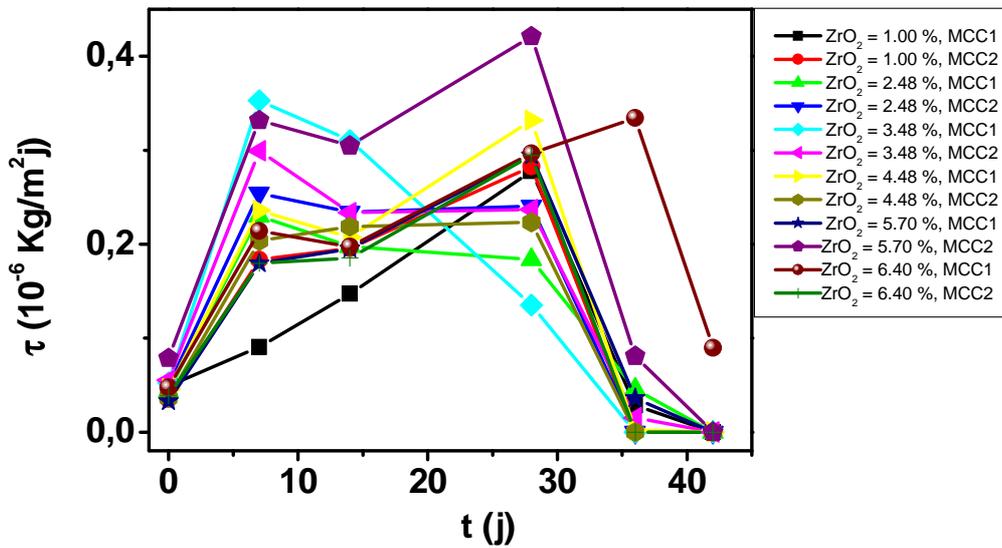


Figure B.II.58: Evolution du taux de lixiviation en Ce (10^{-6} Kg/m²j) en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc =1010 °C.

β. Lixiviation en mode statique en présence d'argile du meilleur matériau ayant ZrO₂ = 4.48 %

Nous avons choisi d'effectuer un test de lixiviation supplémentaire pour le meilleur matériau contenant 4.48 % de ZrO₂, en présence d'argile naturelle, cette dernière étant connue pour inhiber la dissolution des cations métalliques des matériaux, par échange avec les cations de l'argile [37]. Ce test est effectué en mode statique.

➤ **Mode opératoire:**

Des pastilles avec une masse et surface connues sont émergés dans des centaines en argile remplis d'eau d'ionisé, des prélèvements sont effectués après le 7^{ème}, 14^{ème}, 36^{ème}, 42^{ème} et 96^{ème} jour.

➤ **Résultats et discussions:**

- Evolution de la concentration en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO₂

A partir des courbes d'étalonnage de Si, Al, Mg, déterminées par spectroscopie ICP-OES (figures B.II.45, B.I.14 et B.II.46) respectivement et de la courbe d'étalonnage de la concentration en Ce (figure B.I.15), nous avons déterminé l'évolution de la concentration (C) en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps pour la VC à 4.48 % en ZrO₂. Les résultats calculés sont donnés au tableau B.II.22, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement. Les courbes correspondantes sont données à la figure figure B.II.59, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Tableau B.II.22: Evolution de la concentration en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO₂, lixiviée en présence d'argile.

| t (j) | C (10 ⁻³ kg/m ³) | | | |
|-------|---|-------|--------------|--------------|
| | Si | Al | Mg | Ce |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.200 | 0.410 | 0.290 | 0.082 |
| 14 | 1.870 | 0.380 | 0.270 | 1.150 |
| 28 | 4.270 | 0.210 | 0.190 | 0.714 |
| 36 | 6.110 | 0.253 | 0.150 | 1.740 |
| 42 | 6.740 | -- | -- | 1.163 |
| 96 | 7.200 | -- | -- | -- |

Dans l'ensemble, les concentrations des quatre éléments dans les lixiviats sont faibles jusqu'au 7^{ème} jour, puis elle croisse pour le Si pour atteindre un maximum de 7.92 10⁻³ kg/m³ à cause de la forte teneur du réseau vitreux en Si ; de plus c'est le Si qui n'entre pas dans la structure des céramiques identifiées qui est le plus facilement lixivable, donc il est l'élément le moins stable chimiquement. Pour Al et Mg, la concentration de ces éléments est faible dans les lixiviats jusqu'au 36^e jour, et varie peu avec le temps. Pour le Mg et le Ce, on note une diminution de la concentration de ces éléments dans le lixiviat au-delà du 28^e et 36^e jour, respectivement.

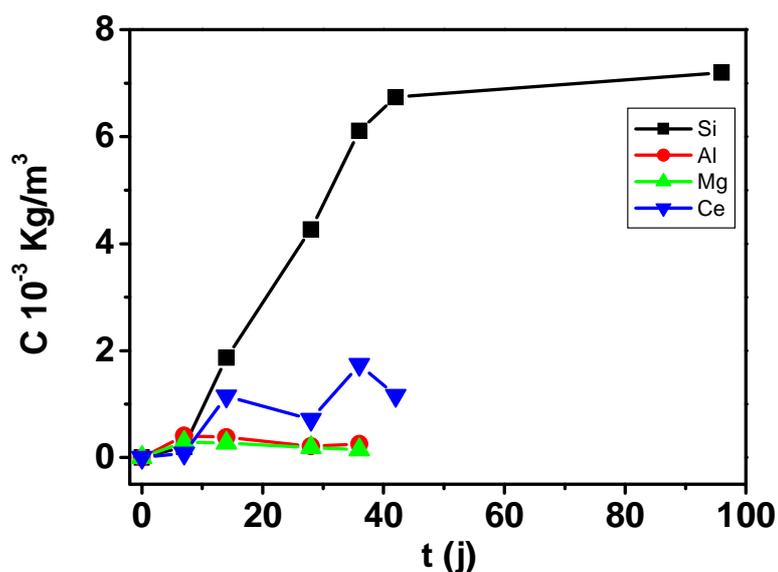


Figure B.II.59: Evolution de la concentration en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO_2 , lixiviée en présence d'argile.

- Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO_2 :

Les pertes de masse (M) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour la VC ayant chaque matériau dopé à différentes teneurs de ZrO_2 sont données au tableau B.II.23, respectivement. Les courbes correspondantes sont données à la figure B.II.60, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Tableau B.II.23: Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO_2 , lixiviée en présence d'argile.

| Eléments | Si | Al | Mg | Ce |
|---------------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ai | 20.533 | 6.8527 | 1.5075 | 2.5342 |
| S ($10^{-4} m^2$) | 0.45 | | | |
| V ($10^{-6} m^3$) | 4.5 | | | |
| t (j) | M ($10^{-5} kg/m^2$) | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.097 | 0.599 | 1.933 | 0.323 |
| 14 | 0.911 | 0.555 | 1.800 | 4.546 |
| 28 | 2.080 | 0.307 | 1.267 | 2.822 |
| 36 | 2.976 | 0.369 | 1.000 | 6.878 |
| 42 | 3.283 | | | 4.597 |
| 96 | 3.507 | | | |

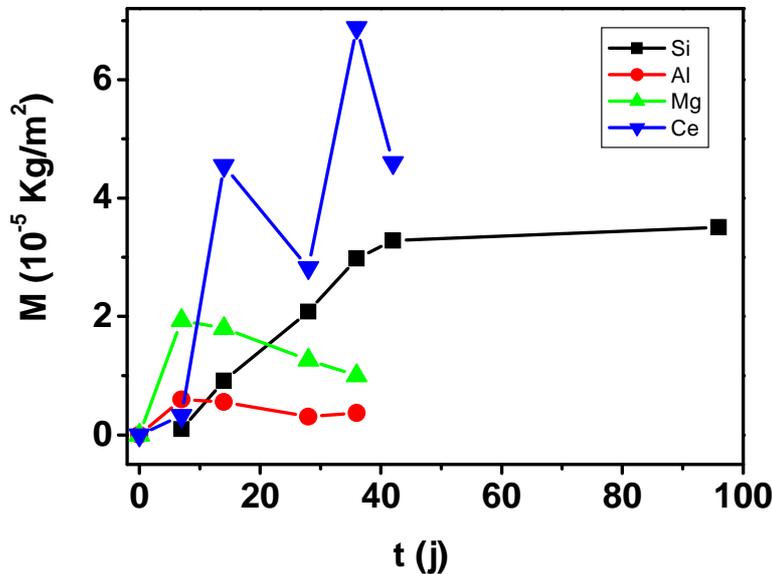


Figure B.II.60: Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO_2 , lixiviée en présence d'argile.

Dans l'ensemble, l'évolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce suit celle des concentrations de ces quatre éléments dans les lixiviats.

Pour le Mg et Al, elle atteint un maximum au 7^e jour ($1.933 \cdot 10^{-5}$ et $0.599 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$), puis elle décroît pour atteindre $1.000 \cdot 10^{-5}$ et $0.369 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ au 36^e jour. Pour le Si, M croît régulièrement avec une grande vitesse jusqu'au 42^e jour, puis moins vite jusqu'au 96^e jour. En fin de test, elle atteint $3.507 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$.

Pour Ce, l'évolution de M est en dents de scie. Le pic maximum étant au 36^{ème} jour, avec une valeur de $6.878 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$. A 42^{ème} jours, la valeur est de $4.597 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$, qui est une valeur assez élevée par rapport à celle de Si. Cette valeur est presque identique par rapport à celle trouvée par les autres tests pour la même VC ($4.5217 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ pour le test MCC1 et $4.4546 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ pour le test MCC2). Ce qui veut dire que Ce n'a pas d'affinité pour l'argile, qui ne le retient pas dans sa structure.

Globalement, ce sont les pertes de masse en Al qui sont les plus faibles, et atteignent en fin de lixiviation la valeur la plus faible de $0.3693 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$.

- Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO₂

Les taux de lixiviation (τ) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % en ZrO₂, sont donnés au tableau B.II.24, respectivement. Les courbes correspondantes sont données à la figure B.II.61, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Tableau B.II.24: Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO₂, lixiviée en présence d'argile.

| t (j) | τ (10^{-6} Kg/m ² j) | | | |
|-------|---|-------|----|-------|
| | Si | Al | Mg | Ce |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.116 | 0 | 0 | 0.603 |
| 14 | 0.099 | 0 | 0 | 0.240 |
| 28 | 0.098 | 0 | 0 | 0.191 |
| 36 | 0.082 | 0.008 | 0 | 0.063 |
| 42 | 0.028 | | | 0 |
| 96 | 0.004 | | | |

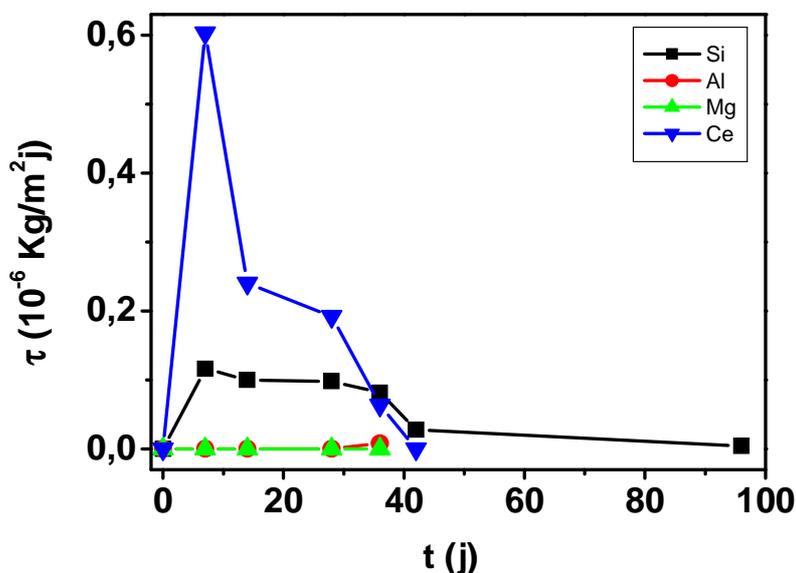


Figure B.II.61: Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce (10^{-6} Kg/m².j) des lixiviats en fonction du temps, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO₂, lixiviée en présence d'argile.

Pour Al et Mg, les valeurs de taux sont quasiment nulles durant toute la lixiviation, ce qui veut dire que leur vitesse de dissolution est extrêmement lente.

Pour Ce, la vitesse de lixiviation (valeurs de τ) décroît régulièrement avec le temps. Elle devient quasi-nulle au 42^{ème} jour de lixiviation. Il en est de même pour le Si, qui a une vitesse de lixiviation qui tend à se stabiliser pour atteindre $4 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{j}$ au 96^{ème} jour de test.

Ce phénomène indique qu'il y a la formation de l'équilibre de lixiviation au bout du 42^{ème} jour de test. Ceci indique que pour l'ensemble, il y a formation d'une couche de passivation, appelée gel de corrosion des verres.

B. Kursten et al. [38] observent une perte de masse de $702 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/m}^2$ lors de la lixiviation d'un verre R7T7 lixivié en présence d'argile à 90 °C, pendant 3.5 ans.

Par ailleurs, la vitesse d'altération en présence d'argile à 90 °C du verre R7T7 reste linéaire, et de l'ordre de $10^{-3} \text{ Kg/m}^2\text{j}$, pendant les 7.5 ans qu'a duré l'expérience.

Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que nos valeurs, mais on n'est pas dans le même intervalle du temps.

Dans le cas du verre R7T7, N. Godon et al. [39] a montré l'influence déterminante du rapport de la masse d'argile à la surface du verre effectivement en contact avec l'échantillon ($m_{\text{Argile/S}}$), sur le ralentissement de la cinétique d'altération du verre en présence d'argile.

Ces travaux sont en accord avec ceux de P. Van Iseghem et al. [40], qui ont lixivié un verre nucléaire issue des réacteurs Belge (Pamela glasses SM58 and SAN60) dans l'argile et constatent que les argiles augmentent généralement l'altération du verre par rapport à ce qui est observé en eau pure. En effet, plus la masse d'argile est grande au regard de la surface du verre altérable, plus l'étape de dissolution du verre, en terme de vitesse initiale, est longue.

b) Lixiviation des vitrocéramiques ayant différents teneurs en ZrO_2 , élaborées à $T_c = 900$ °C

a . Tests MCC1 et MCC2

➤ Mode opératoire

Nous avons réalisé les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 pour l'ensemble des matériaux avec les différents teneurs en ZrO_2 (1.00, 2.49, 3.50, 4.50, 5.70 et 6.40 %) élaboré à $T_c = 900$ °C. Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit au § B.I.3.3.a.

Les concentrations en Si, Al, Mg, et Ce sont mesurées par spectrométrie d'induction plasma (ICP-OES) après avoir obtenu les courbes d'étalonnage de chaque élément. Les concentrations en Ce sont mesurées par spectroscopie UV-visible après avoir tracé la courbe d'étalonnage de Ce.

Les pertes de masse élémentaires et les taux de lixiviation de ces éléments sont calculées selon les formules mathématiques décrites aux § A.IV.4.6.1. et A.IV.4.6.2, respectivement.

➤ Résultats et discussions

- Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en ZrO_2

Les courbes d'étalonnage de la concentration (C) en Si, Al, Mg sont mesurées par spectroscopie ICP-OES. Elles sont données aux figures B.II.45, B.I.14 et B.II.46 respectivement. La courbe d'étalonnage de la concentration en Ce est donnée à la figure B.I.15.

L'évolution de la concentration (C) en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO₂ ont été calculées à partir des courbes d'étalonnage des éléments respectifs. Les résultats calculés sont donnés aux tableaux B.II.25 à B.II.28, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.62 à B.II.65, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Tableau B.II.25: Evolution de la concentration en Si (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à T_c=900 °C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|------|--------------|-------|-------|
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.11 | 1.26 | 0.263 | 1.32 | 0.128 | 0.24 | 0.13 | 0.5 | 0.157 | 0.416 |
| 14 | | 1.88 | 1.381 | 0.885 | 0.857 | 0.35 | 0.83 | 0.226 | 2.81 | 1.11 |
| 28 | | 12.56 | 2.351 | 5.364 | 1.91 | 0.55 | 1.09 | 28.2 | 8.4 | 1.75 |
| 36 | | 31.8 | 5.8 | 13 | 2.2 | 0.58 | 1.44 | 4.8 | 15.33 | 2 |
| 42 | | 19.51 | 6.26 | 20.28 | 7.63 | 95.21 | 4.51 | 128.9 | 21.17 | 32.05 |
| 96 | | 6.2 | 17.2 | 46.4 | 8.8 | 96.8 | 5 | 249.6 | 26.6 | 54.6 |

Tableau B.II.26: Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à T_c = 900°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------|------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.42 | 0.32 | 0,221 | 0.53 | 0,721 | 0,03 | 0.27 | 0.40 | 0.41 | 0.056 |
| 14 | 0.630 | 0.36 | 0.497 | 0.498 | 0.609 | 0.517 | 0.594 | 0.403 | 0.573 | 0.566 |
| 28 | 2.191 | 0.9 | 0.09 | 1.62 | 0.173 | 4.92 | 0.774 | 3.54 | 0.193 | 2.26 |
| 36 | 6.1 | 2.12 | 4.92 | 3.22 | 5.66 | 2.9 | 5.96 | 3.76 | 2.6 | 4.42 |

Tableau B.II.27: Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc =900°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.21 | 0.051 | 0.228 | 0.052 | 0.24 | 0.14 | 0.25 | 0.037 | 0.15 | 0.43 |
| 14 | 0.49 | 5.22 | 0.277 | 2.41 | 0.157 | 4.85 | 0.21 | 13.78 | 0.201 | 9.17 |
| 28 | 0.916 | 11 | 0.361 | 5.9 | 0.063 | 6.46 | 0.109 | 18,84 | 0.293 | 16.02 |
| 36 | 9.86 | 1.04 | 6.3 | 14.32 | 11.34 | 5.58 | 7.7 | 3.72 | 5.62 | 4.2 |

Tableau B.II.28: Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc =900°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|-------------|--------------|--------|--------|--------|--------|
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0771 | 0.0612 | 0.0913 | 0.0678 | 0,0917 | 0,0944 | 0.0777 | 0.0574 | 0.0713 | 0.0647 |
| 14 | 0.75 | 0.822 | 0.782 | 1.084 | 0.756 | 0.692 | 0.818 | 1.006 | 0.736 | 1.674 |
| 28 | 1.584 | 0.898 | 0.746 | 0.74 | 0.75 | 1.134 | 0.772 | 0.796 | 0.796 | 0.808 |
| 36 | 2.234 | 1.986 | 1.778 | 2.08 | 2.736 | 1.932 | 1.906 | 1.656 | 1.824 | 2.11 |
| 42 | 1.194 | 1.096 | 1.211 | 1.104 | 0.96 | 1.255 | 1.246 | 0.993 | 1.139 | 1.252 |

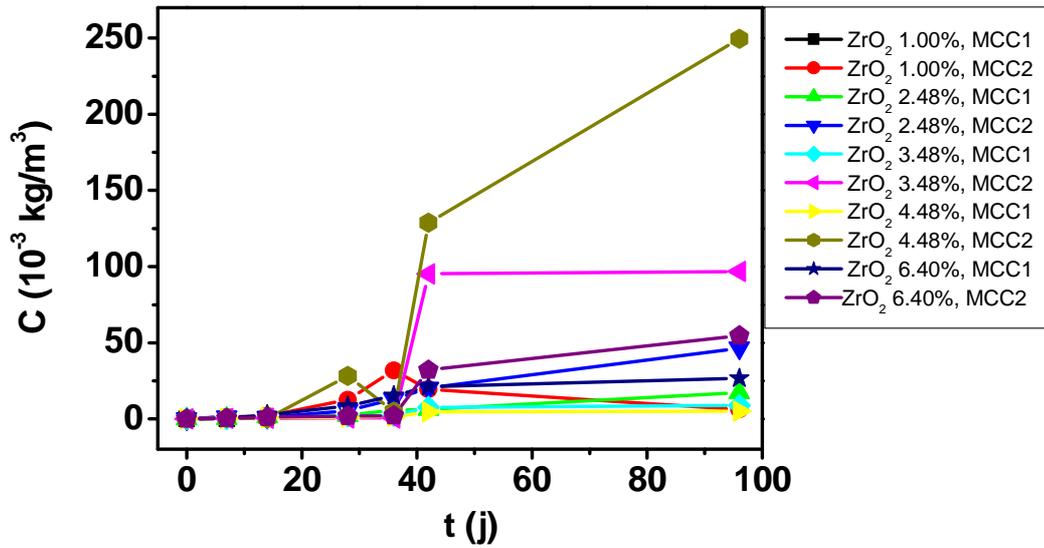


Figure B.II.62: Evolution de la concentration en Si des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc=900 °C

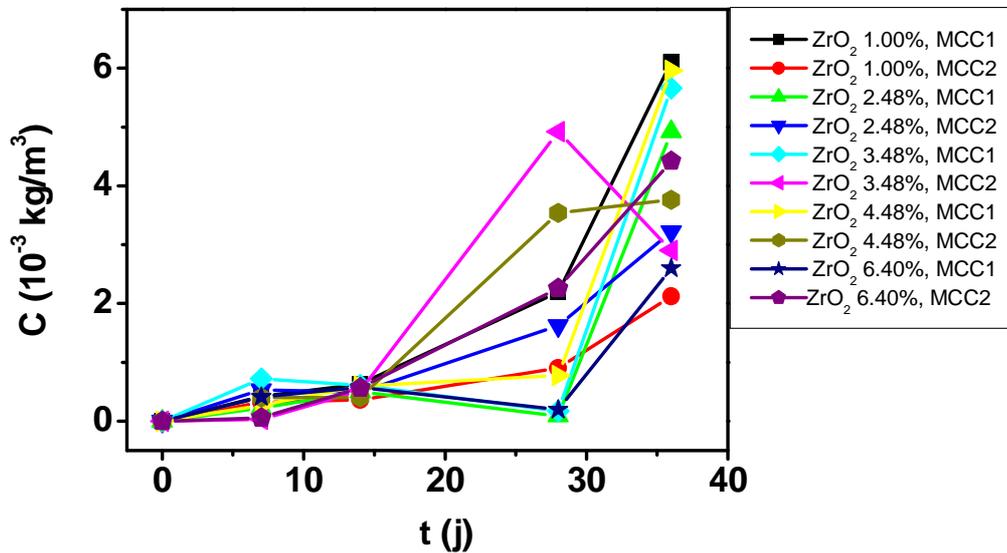


Figure B.II.63: Evolution de la concentration en Al des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc=900 °C

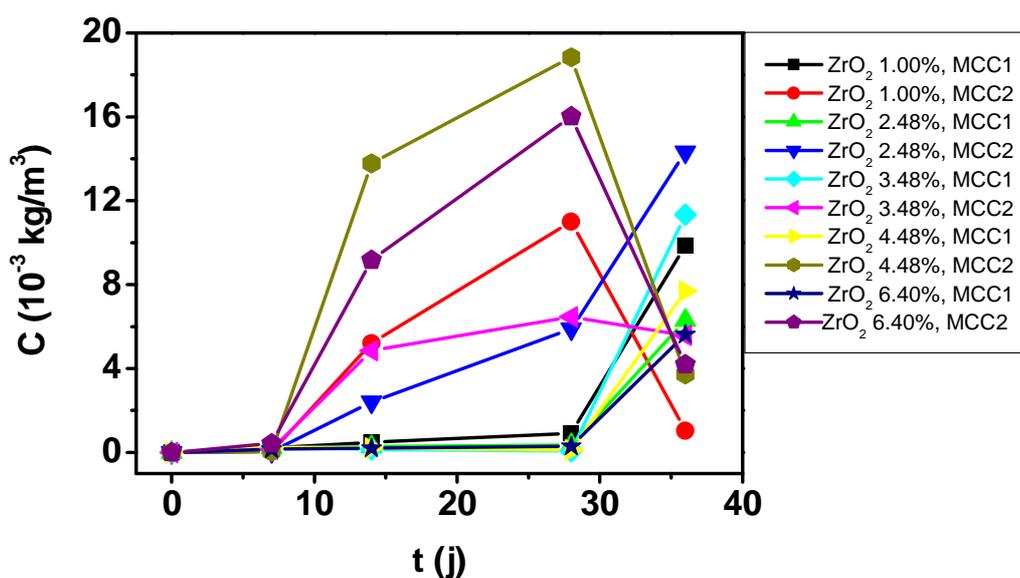


Figure B.II.64: Evolution de la concentration en Mg des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c=900\text{ }^\circ\text{C}$

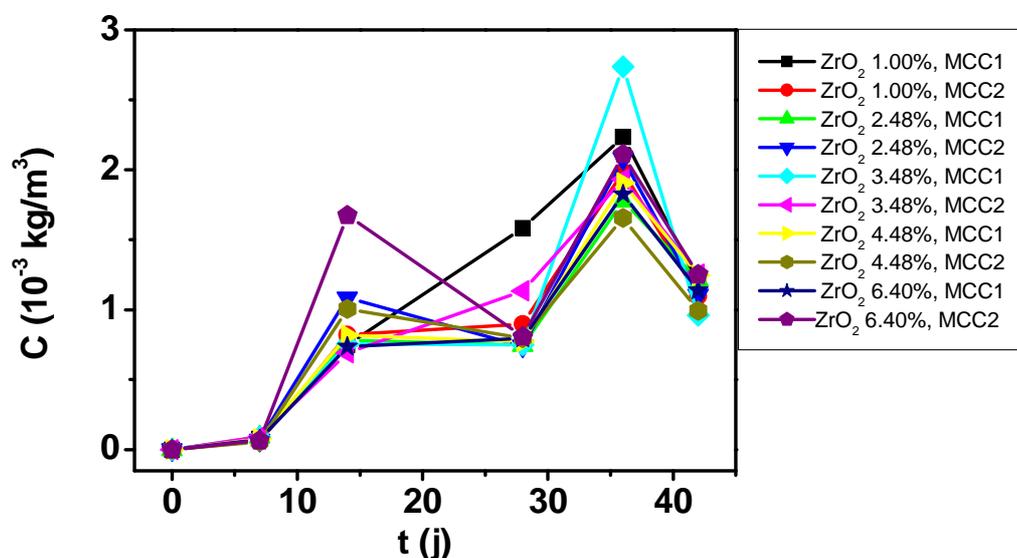


Figure B.II.65: Evolution de la concentration en Ce des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c=900\text{ }^\circ\text{C}$

Les concentrations de Si et Al dans les lixiviats sont très faibles jusqu'au 14^{ème} jour, puis elles croissent pour atteindre un maximum dans certains cas. Contrairement aux éléments Mg et Ce qui sont relâchés très vite à partir du 7^{ème} jour, cependant le taux de Ce relâché est plus faible que celui de Mg ; le Ce étant un élément des céramiques et Mg un élément du verre, qui est plus facilement lixiviable par rapport à la céramique.

A cause de la forte teneur du réseau vitreux en Si, les quantités de Si lixiviés sont les plus élevés, Si n'entrant pas dans la structure des céramiques identifiées.

Les concentrations les plus faibles en Si sont pour les matériaux à 4.48 % et 3.48 % de ZrO₂ lixiviés en MCC1 (5.00 10⁻³ kg/m³ et 8.810⁻³ kg/m³), respectivement.

Les matériaux les moins stables chimiquement en Si sont pour des taux de ZrO₂ dans les matériaux de 4.48 (249.6 10⁻³ kg/m³) et 3.4 % (96.8 10⁻³ kg/m³) pour le test MCC2, à cause de la température élevée et du milieu fermé du test MCC2.

On constate que c'est Ce et Al qui sont relargés en plus faibles quantités (< 3 10⁻³ kg/m³ et <6.1 10⁻³ kg/m³, respectivement), comparés à Si et Mg (< 250 10⁻³ kg/m³ et < 20 10⁻³ kg/m³, respectivement).

Les concentrations de Ce (simulateur d'actinide) mesurées sont très faibles par rapport à celles des autres éléments. En fin de test, soit à 42 j, elles ne dépassent pas 1.255 10⁻³ kg/m³, pour le matériau à 3.48 % (MCC2). **Les concentrations en Ce les plus faibles sont obtenues pour la teneur en ZrO₂ de 3.48 (0.96 10⁻³ kg/m³ pour le test MCC1) et pour 4.48 % (0.993 10⁻³ kg/m³ pour le teste MCC2).**

Les concentrations les plus grandes en Al sont pour les matériaux à 1.00 % et 4.48 % de ZrO₂ lixiviés en MCC1 qui sont aux alentours de 6 10⁻³ kg/m³.

Le matériau contenant 1.00 % de ZrO₂ relargue le moins de Al et Mg pour le test MCC2 malgré la température élevée, avec seulement 2.12 10⁻³ kg/m³ de Al et 1.04 10⁻³ kg/m³ de Mg.

A la vue des concentrations relarguées en Ce et Si, c'est le matériau contenant 4.48 % et 3.48 % de ZrO₂ qui relargue le moins ces deux éléments.

- Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps, pour les VC ayant différents teneurs en ZrO₂

Les pertes de masse élémentaires (M) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour chaque VC dopée à différents teneurs de ZrO₂ sont données aux tableaux B.II.29 à B.II.32, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.66, B.II.69, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Dans l'ensemble, l'évolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce suit celle des concentrations des quatre éléments dans les lixiviats.

Elles sont très faibles jusqu'au 14^{ème} jour pour Si et Al et jusqu'au 7^{ème} jour pour Mg, puis elles croissent pour atteindre un maximum. Dans certains cas, elles décroissent avec le temps.

Pour ce qui est des valeurs en fin de lixiviation, nous constatons globalement que **c'est le matériau à 2.48 % de ZrO₂, lixivié par MCC2, qui donne les valeurs les plus faibles en Si (0.61 10⁻⁵ kg/m²) et en Ce (2.6754 10⁻⁵ kg/m²) et le matériau à 1.00 % de ZrO₂ lixivié par MCC2, qui donne les valeurs les plus faibles en Al (3.09 10⁻⁵ kg/m²) et en Mg (6.93 10⁻⁵ kg/m²).**

Ce résultat est différent de celui obtenu pour les matériaux synthétisés avec Tc = 1010°C, qui montraient que le matériau le plus stable chimiquement était celui à 4.48 % de ZrO₂ pour le test MCC1.

Pour le Ce, en fin de test (42^{ème} j), les valeurs de M se situent toutes autour de $4 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$, pour l'ensemble matériaux et pour les deux tests de lixiviation employés, sauf pour le matériau à 2.48 % de ZrO_2 , qui donne les valeurs les plus faibles en Ce ($2.6754 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$, pour le test MCC2).

Tableau B.II.29: Evolution de la Perte de masse de Si (10^{-5} Kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ai | 6.8527 | | | | | | | | | |
| S(10^{-4} m^2) | 1.34 | 1.09 | 0.34 | 0.5 | 1.155 | 0.81 | 0.71 | 0.785 | 0.5 | 0.4 |
| V(10^{-6} m^3) | 13.44 | 10.9 | 3.4 | 5 | 11.5 | 8.1 | 7.1 | 7.85 | 5 | 4 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.6131 | 0.4672 | 0.3225 | 0.7734 | 1.0526 | 0.0438 | 0.3942 | 0.5839 | 0.5985 | 0.0818 |
| 14 | 0.9197 | 0.5255 | 0.7253 | 0.7238 | 0.8891 | 0.7547 | 0.8672 | 0.5883 | 0.8365 | 0.8263 |
| 28 | 3.1985 | 1.3139 | 0.1313 | 2.3640 | 0.2526 | 7.1825 | 1.1299 | 5.1679 | 0.2818 | 3.2993 |
| 36 | 8.9051 | 3.0949 | 7.1797 | 4.6989 | 8.2628 | 4.2336 | 8.7007 | 5.4891 | 3.7956 | 6.4526 |

Tableau B.II.30: Evolution de la Perte de masse de Al (10^{-5} Kg/m^2) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------------|---------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|----------|
| Ai | 1.5075 | | | | | | | | | |
| S(10^{-4} m^2) | 1.34 | 1.09 | 0.34 | 0.5 | 1.155 | 0.81 | 0.71 | 0.785 | 0.5 | 0.4 |
| V(10^{-6} m^3) | 13.44 | 10.9 | 3.4 | 5 | 11.5 | 8.1 | 7.1 | 7.85 | 5 | 4 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 1.4000 | 0.3400 | 1.5124 | 0.3449 | 1.6000 | 0.9333 | 1.6667 | 0.2467 | 1.0000 | 2.8667 |
| 14 | 3.2667 | 34.8000 | 1.8375 | 15.9865 | 1.0467 | 32.3333 | 1.4000 | 91.8667 | 1.3400 | 61.1333 |
| 28 | 6.1067 | 73.3333 | 2.3947 | 39.1370 | 0.4200 | 43.0667 | 0.7267 | 125.6000 | 1.9533 | 106.8000 |
| 36 | 65.7333 | 6.9333 | 41.7910 | 94.9901 | 75.6000 | 37.2000 | 51.3333 | 24.8000 | 37.4667 | 28.0000 |

Tableau B.II.31: Evolution de la perte de masse de Mg (10^{-5} Kg/m²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------------|--------|---------|--------|----------|---------|---------|
| Ai | 22.1689 | | 21.4739 | | 21.00 | | 20.533 | | 19.6448 | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.34 | 1.09 | 0.34 | 0.5 | 1.155 | 0.81 | 0.71 | 0.785 | 0.5 | 0.4 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 13.44 | 10.9 | 3.4 | 5 | 11.5 | 8.1 | 7.1 | 7.85 | 5 | 4 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0496 | 0.5686 | 0.1225 | 0.6147 | 0.0610 | 0.1143 | 0.0633 | 0.2435 | 0.0799 | 0.2118 |
| 14 | | 0.8484 | 0.6431 | 0.4121 | 0.4081 | 0.1667 | 0.4043 | 0.1101 | 1.4308 | 0.5652 |
| 28 | | 5.6679 | 1.0948 | 2.4979 | 0.9095 | 0.2619 | 0.5309 | 13.7360 | 4.2770 | 0.8910 |
| 36 | | 14.3502 | 2.7010 | 6.0539 | 1.0476 | 0.2762 | 0.7014 | 2.3380 | 7.8055 | 1.0183 |
| 42 | | 8.8042 | 2.9152 | 9.4440 | 3.6333 | 45.3381 | 2.1968 | 62.7862 | 10.7790 | 16.3187 |
| 96 | | 2.7978 | 8.0097 | 0.6147 | 4.1905 | 46.0952 | 2.4355 | 121.5782 | 13.5438 | 27.8004 |

Tableau B.II.32: Evolution de la Perte de masse de Ce (10^{-5} Kg/m²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|----------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ai | 2.5342 | | | | | | | | | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.34 | 1.09 | 0.34 | 0.5 | 1.155 | 0.81 | 0.71 | 0.785 | 0.5 | 0.4 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 13.44 | 10.9 | 3.4 | 5 | 11.5 | 8.1 | 7.1 | 7.85 | 5 | 4 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.30474 | 0.30474 | 0.36698 | 2.67540 | 0.36245 | 0.37312 | 0.30711 | 0.22688 | 0.28182 | 0.25573 |
| 14 | 2.96443 | 2.96443 | 3.08579 | 4.27748 | 2.98814 | 2.73518 | 3.23320 | 3.97628 | 2.90909 | 6.61660 |
| 28 | 6.26087 | 6.26087 | 2.94373 | 2.92005 | 2.96443 | 4.48221 | 3.05138 | 3.14625 | 3.14625 | 3.19368 |
| 36 | 8.83004 | 8.83004 | 7.01602 | 8.20772 | 10.81423 | 7.63636 | 7.53360 | 6.54545 | 7.20949 | 8.33992 |
| 42 | 4.71937 | 4.71937 | 4.77863 | 2.67540 | 3.79447 | 4.96047 | 4.92490 | 3.92490 | 4.50198 | 4.94862 |

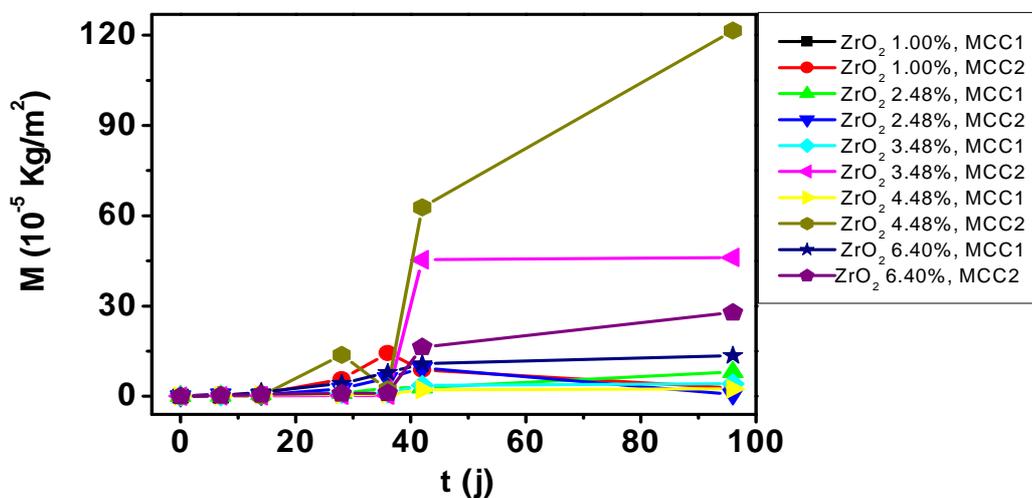


Figure B.II.66: Evolution de la perte de masse en Si des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans VC élaborés à $T_c = 900\text{ }^\circ\text{C}$

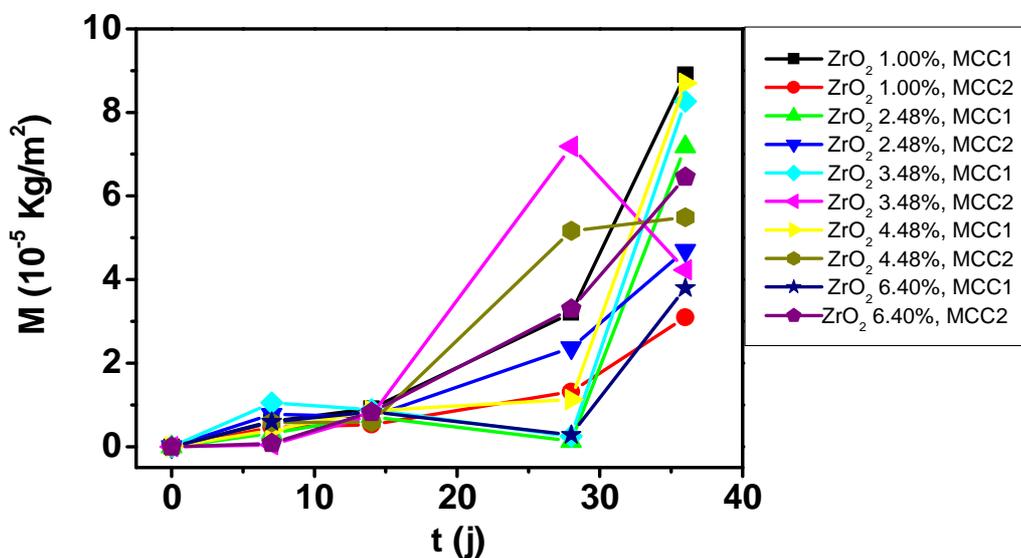


Figure B.II.67: Evolution de la perte de masse en Al des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900\text{ }^\circ\text{C}$

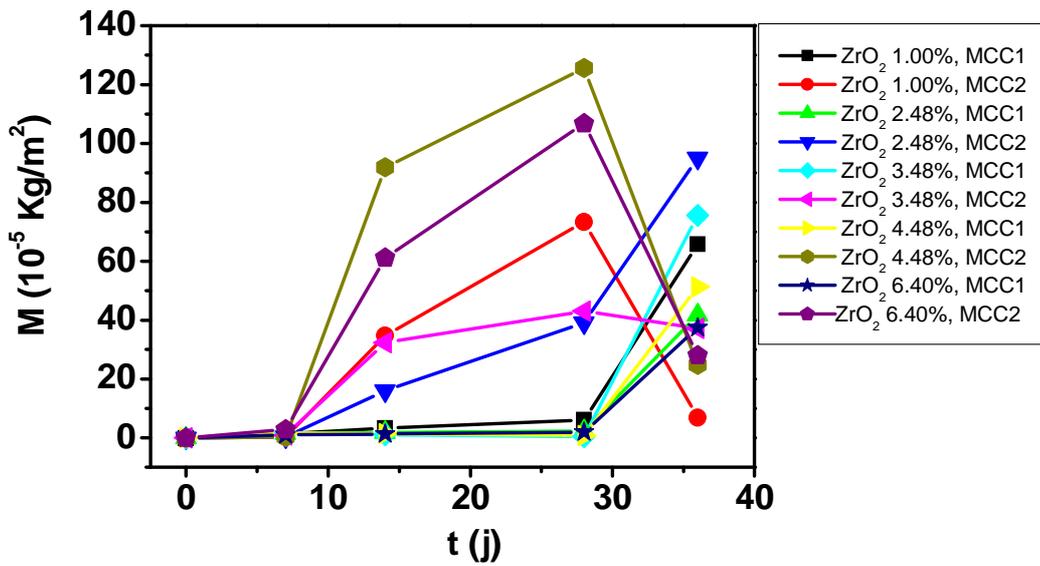


Figure B.II.68: Evolution de la perte de masse en Mg des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ \text{C}$

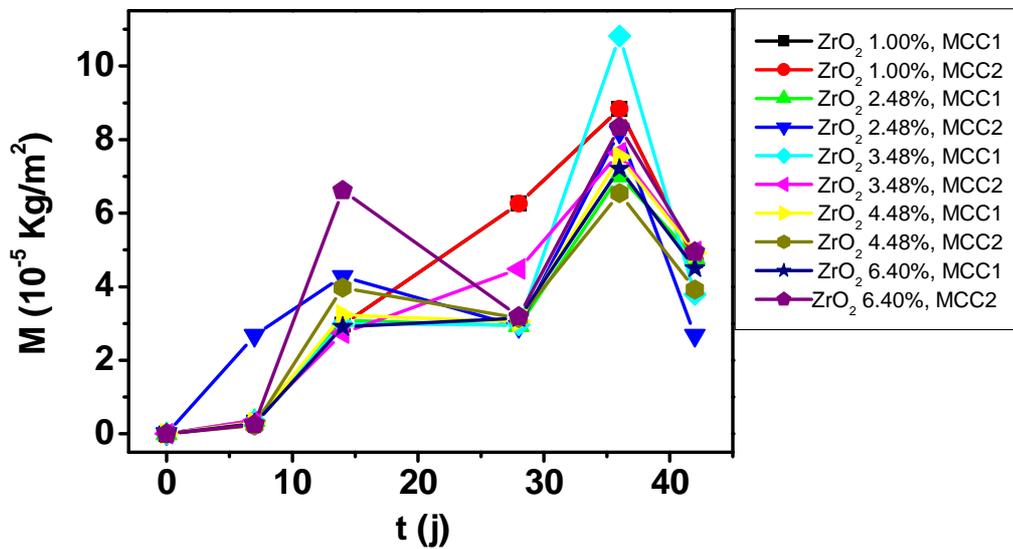


Figure B.II.69: Evolution de la perte de masse en Ce des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ \text{C}$

- Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO₂

Les taux de lixiviation (τ) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO₂, sont donnés aux tableaux B.II.33 à B.II.36, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.70 à B.II.73, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Pour les deux tests de lixiviation, et pour l'ensemble des teneurs en ZrO₂ dans les matériaux, l'évolution des valeurs de τ en fonction du temps, pour Si et Ce, atteignent l'équilibre de lixiviation, et donc il y a formation d'une couche de passivation qui empêche la dissolution de Ce (simulateur d'actinide) et de Si, élément principal du verre de base.

Pour Al et Mg, l'équilibre de lixiviation est atteint pour le test MCC2, pour les matériaux contenant 3.48 et 4.48 % de ZrO₂, avec des taux de lixiviation avoisinant zero. On note également pour Mg, les matériaux contenant 1.00 et 6.40 % de ZrO₂ qui donnent également des taux de lixiviation en Mg quasi nuls.

Les taux de lixiviation se stabilisent à : des valeurs inférieures à : 0.0103 10⁻⁶ Kg/m²j en Si, 0.0402 10⁻⁶ Kg/m²j en Al, 0.0167 10⁻⁶ Kg/m²j en Mg, 0.0283 10⁻⁶ Kg/m²j en Ce, ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixiviats par rapport à la quantité totale dans les matériaux de : 0.163 % pour Si, 0.295 % pour Al, 1.74% pour Mg et 0.1% pour Ce, pour la VC contenant 3.48 %(MCC1) en Si, 4.48 % (MCC2) en Al, 3.48 % (MCC2) en Mg et 6.4 % (MCC1) en Ce respectivement.

De ces résultats, il apparaît que l'ensemble des matériaux ont un bon comportement à la lixiviation, les meilleurs étant ceux contenant 3.48 et 4.48 % de ZrO₂; pour le test de lixiviation MCC2.

Tableau B.II.33: Evolution de taux de lixiviation de Si (10⁻⁶ m²/j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à T_c=900°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0071 | 0.0606 | 0.0459 | 0.0294 | 0.0292 | 0.0119 | 0.0289 | 0.0079 | 0.1022 | 0.0404 |
| 14 | -- | 0.1921 | 0.0533 | 0.0600 | 0.0427 | 0.0071 | 0.0289 | 0.4771 | 0.1981 | 0.0369 |
| 28 | -- | 0.7148 | 0.1165 | 0.2967 | 0.0265 | 0.0043 | 0.0152 | 0 | 0.3222 | 0.0196 |
| 36 | -- | 0.0805 | 0.1182 | 0.5048 | 0.2241 | 3.7561 | 0.1353 | 4.3250 | 0.4683 | 1.2830 |
| 42 | -- | 0 | 0.0650 | 0.2008 | 0.2206 | 3.7622 | 0.1268 | 5.5817 | 0.2734 | 1.3814 |
| 96 | -- | 0 | 0.0943 | 0 | 0.0103 | 0.0140 | 0.0044 | 1.0887 | 0.0512 | 0.2126 |

Tableau B.II.34: Evolution de taux de lixiviation de Al ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0657 | 0.0375 | 0.0518 | 0.0517 | 0.0635 | 0.0539 | 0.0619 | 0.0420 | 0.0598 | 0.0590 |
| 14 | 0.1033 | 0.0323 | 0.0076 | 0.0550 | 0 | 0.2803 | 0.0432 | 0.1639 | 0.0000 | 0.1415 |
| 28 | 0.4381 | 0.1395 | 0.4193 | 0.2045 | 0.4779 | 0.0453 | 0.4826 | 0.1836 | 0.1998 | 0.2854 |
| 36 | 0.7133 | 0.2226 | 0.8810 | 0.2919 | 1.0013 | 0 | 0.9464 | 0.0402 | 0.4392 | 0.3942 |

Tableau B.II.35: Evolution de taux de lixiviation de Mg ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.2 | 2.4857 | 0.1313 | 1.1419 | 0.0748 | 2.3095 | 0.1000 | 6.5619 | 0.0957 | 4.3667 |
| 14 | 0.2333 | 3.8376 | 0.0431 | 1.9441 | 0.0000 | 2.6262 | 0.0000 | 7.7491 | 0.0462 | 5.7929 |
| 28 | 0.2348 | 0 | 2.4822 | 4.3176 | 4.6764 | 0.0167 | 3.1389 | 0 | 2.2415 | 0 |
| 36 | 3.8281 | 0 | 4.9245 | 6.9816 | 9.3975 | 0 | 6.3258 | 0 | 4.4392 | 0 |

Tableau B.II.36: Evolution de taux de lixiviation de Ce ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|
| t (j) | Tests | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.2117 | 0.2117 | 0.2204 | 0.3055 | 0.2134 | 0.1954 | 0.2309 | 0.2840 | 0.2078 | 0.4726 |
| 14 | 0.3077 | 0.3077 | 0.1891 | 0.0660 | 0.1867 | 0.2311 | 0.2025 | 0.2382 | 0.1961 | 0.3321 |
| 28 | 0.2783 | 0.2783 | 0.2494 | 0.2820 | 0.4898 | 0.2595 | 0.2736 | 0.1828 | 0.2624 | 0.1994 |
| 36 | 0 | 0 | 0.0681 | 0 | 0 | 0 | 0.0628 | 0 | 0.0283 | 0.0390 |
| 42 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

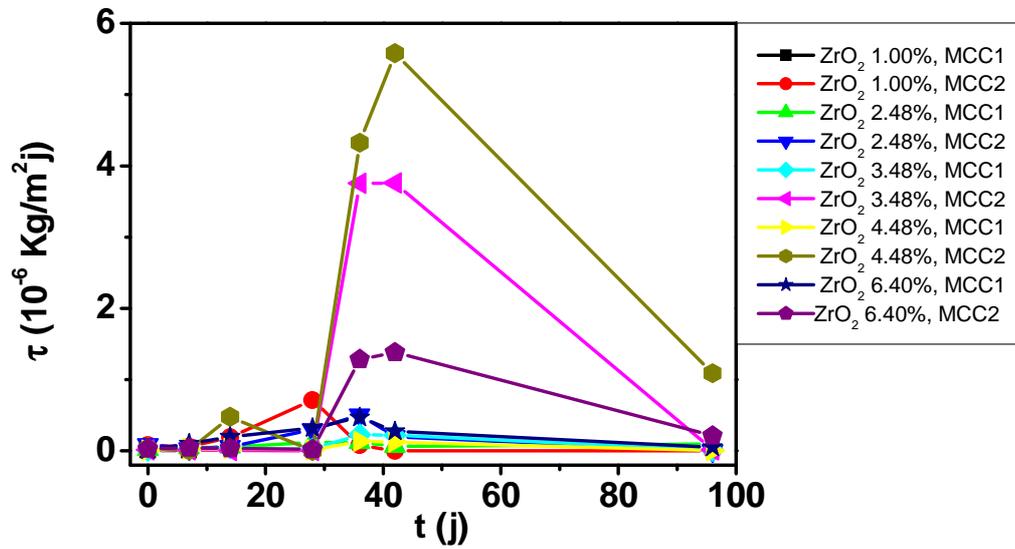


Figure B.II.70: Evolution de taux de lixiviation en Si en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C

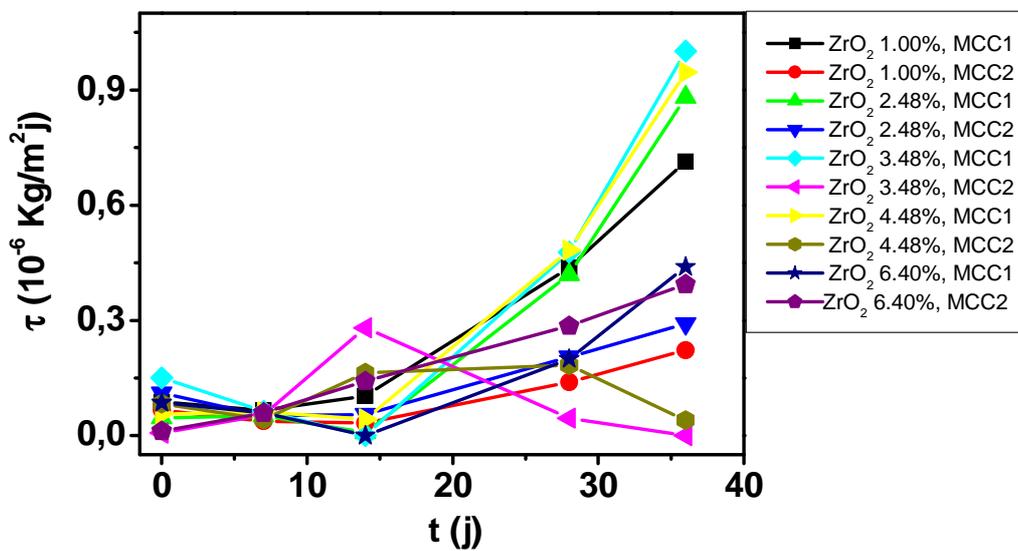


Figure B.II.71: Evolution de taux de lixiviation en Al en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 900 °C

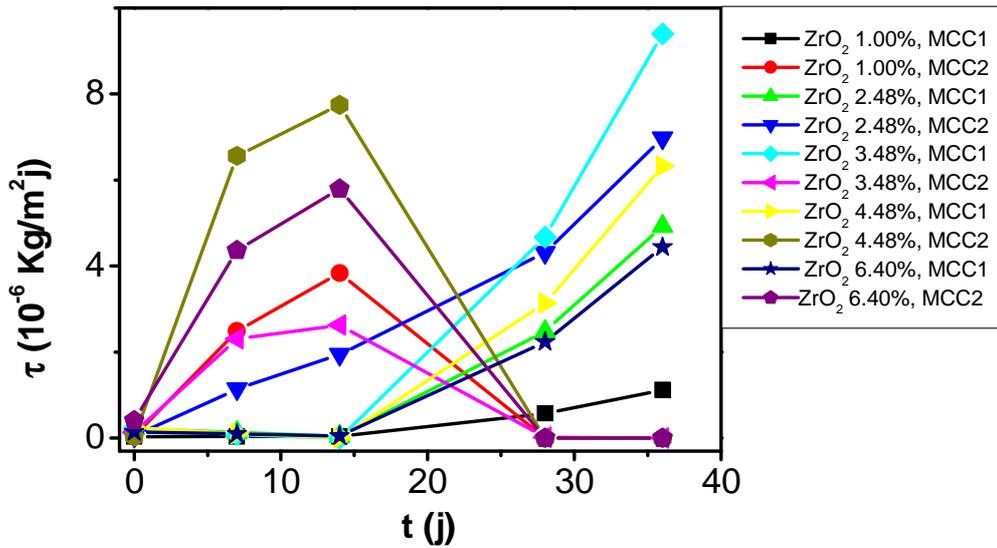


Figure B.II.72: Evolution de taux de lixiviation en Mg en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900\text{ °C}$

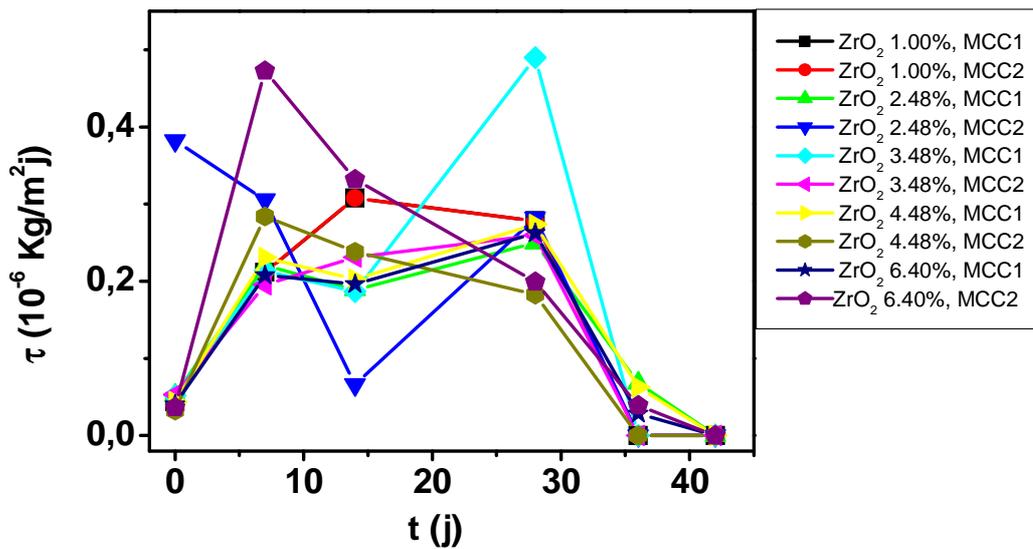


Figure B.II.73: Evolution de taux de lixiviation en Ce en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 900\text{ °C}$

β. Lixiviation en mode statique en présence d'argile du meilleur matériau ayant ZrO₂ = 4.48 %

➤ **Mode opératoire**

Nous avons réalisé la lixiviation en mode statique du matériau contenant 4.48 % de ZrO₂ élaboré à Tc= 900 °C, en présence d'argile, en suivant le mode opératoire décrit au § **B.II.1.3.4.**

a.β.

➤ **Résultats et discussions**

- Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO₂

Les concentrations (C) en Si, Al, Mg mesurées dans les lixiviats par spectroscopie ICP-OES et celles du Ce mesurées dans les lixiviats par UV visible, en fonction du temps, pour le meilleur matériau dopé à 4.48 % de ZrO₂ élaboré à Tc = 900 °C sont donnés au tableau B.II.37. Les courbes de concentrations correspondantes sont données à la figure B.II.74.

Dans l'ensemble, les concentrations en Al, Mg et Ce sont très faibles durant tout le test et restent inférieures à 0.270 10⁻³ kg/m³ pour Al, à 0.515 10⁻³ kg/m³ pour Mg et à 1.862 10⁻³ kg/m³ pour Ce. Ces éléments sont donc peu solubilisés en présence d'argile. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs trouvés pour le même matériau (4.48 % de ZrO₂) pour le test MCC2, soit : 3.76 10⁻³ kg/m³ en Al, 3.72 10⁻³ kg/m³ en Mg et 0.993 10⁻³ kg/m³ en Ce. Il se peut qu'ils soient fixés sur l'argile, par échange cationique avec les éléments de celle-ci.

Pour Si, les valeurs de C croient rapidement après le 36^{ème} jour et atteignent 114 10⁻³ kg/m³ au 96^{ème} jour, montrant que le silicium n'a aucune affinité pour l'argile, qui en est déjà saturée en Si (élément principal de la kaolinite, du quartz et de la montmorillonite), constituant de l'argile. Donc cet élément va se retrouver dans les eaux de lixiviation.

Tableau B.II.37: Evolution de la concentration en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C.

| t (j) | C (10 ⁻³ kg/m ³) | | | |
|-------|---|-------|-------|--------|
| | Si | Al | Mg | Ce |
| 7 | 0.170 | 0.430 | 0.057 | 0.0629 |
| 14 | 0.140 | 0.390 | 0.310 | 1.3520 |
| 28 | 0.110 | 0.270 | 0.490 | 0.9480 |
| 36 | 0.017 | 0.268 | 0.515 | 1.8620 |
| 42 | 50.270 | | | 1.0940 |
| 96 | 114.000 | | | |

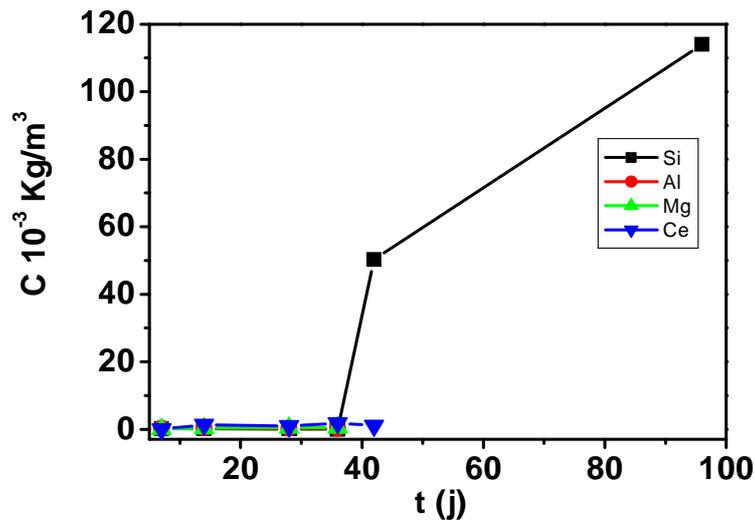


Figure B.II.74: Evolution de la concentration en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C.

- Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps de la VC contenant 4.48 % en ZrO₂

L'évolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, est donnée au tableau II-38. Les courbes de l'évolution de M en fonction du temps sont données à la figure B.II.75.

Dans l'ensemble, l'évolution de la perte de masse M en Si, Al, Mg et Ce suit celle des concentrations des quatre éléments dans les lixiviats. **La diminution de la teneur en Al et Ce dans les lixiviats, en fin de lixiviation, montre l'affinité de ces deux éléments pour l'argile, qui absorbe ces deux éléments par échange cationique avec les cristaux de l'argile.** Par contre, le Si et le Mg ne montrent pas de solubilité dans l'argile, et ont une grande solubilité dans l'eau comparés aux deux autres éléments étudiés. Donc ces valeurs sont inférieures à celles trouvés pour le test MCC2 pour le même matériau soit : $121.57 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ pour Si, $5.4891 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ pour Al, $24.8 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ pour Mg et $3.92 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ pour le Ce.

La teneur en Si des lixiviats est très faible jusqu'au 36^{ème} jour, puis croit très rapidement et atteint une valeur de $55.528 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$ le 96^{ème} de test.

Nous pouvons conclure qu'en présence d'argile, le verre reste durable vis-à-vis de la lixiviation jusqu'au 42^{ème} jour. Les autres éléments solubilisés avant cette durée sont probablement ceux contenus à la surface du matériau dans les céramiques confinés dans celui-ci.

Globalement, ce sont les pertes de masse en Al qui sont les plus faibles, et atteint en fin de lixiviation la valeur la plus faible de ($0.407 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$). Ceci indique l'affinité de cet élément pour l'argile, qui par échange cationique avec les cristaux de l'argile absorbe Al, mais également Ce et rejette d'autres cations, comme Mg (de la kaolinite). L'augmentation

de la teneur de ce dernier dans les lixiviats proviendrait donc plus de l'argile que de la VC elle-même.

Tableau B.II.38: Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C.

| Eléments | Si | Al | Mg | Ce |
|--------------------------------------|---|---------------|---------------|---------------|
| Ai | 20.533 | 6.8527 | 1.5075 | 2.5342 |
| S (10 ⁻⁴ m ²) | 0.2 | | | |
| V (10 ⁻⁶ m ³) | 2 | | | |
| t (j) | M (10 ⁻⁵ kg/m ²) | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0828 | 0.6535 | 0.3800 | 0.2486 |
| 14 | 0.0682 | 0.5927 | 2.0667 | 5.3439 |
| 28 | 0.0536 | 0.4103 | 3.2667 | 3.4700 |
| 36 | 0.0083 | 0.4073 | 3.4333 | 7.3597 |
| 42 | 24.4861 | -- | -- | 4.3241 |
| 96 | 55.5285 | -- | -- | -- |

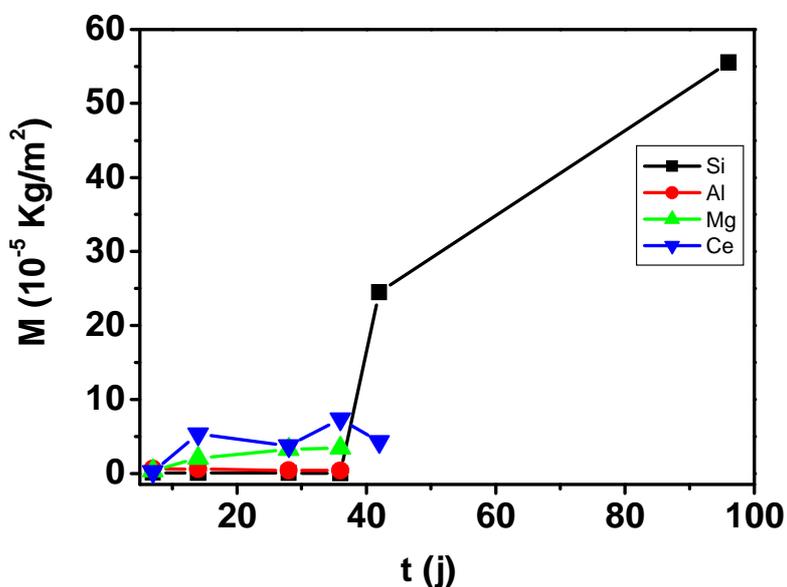


Figure B.II.75: Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C.

- Evolution du taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps de la VC contenant 4.48 % en ZrO₂

L'évolution du taux de lixiviation (τ) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C, est donnée au tableau B.II.39. Les courbes de l'évolution de M en fonction du temps sont données à la figure B.II.76.

Tableau B.II.39: Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C.

| t (j) | τ (10 ⁻⁶ Kg/m ² j) | | | |
|-------|---|----|---------------|---------------|
| | Si | Al | Mg | Ce |
| 7 | 0 | 0 | 0.2410 | 0.7279 |
| 14 | 0 | 0 | 0.1633 | 0.3069 |
| 28 | 0 | 0 | 0.0533 | 0.1688 |
| 36 | <u>2.0370</u> | 0 | 0.0208 | 0 |
| 42 | 2.3273 | | | 0 |
| 96 | 0.5749 | | | |

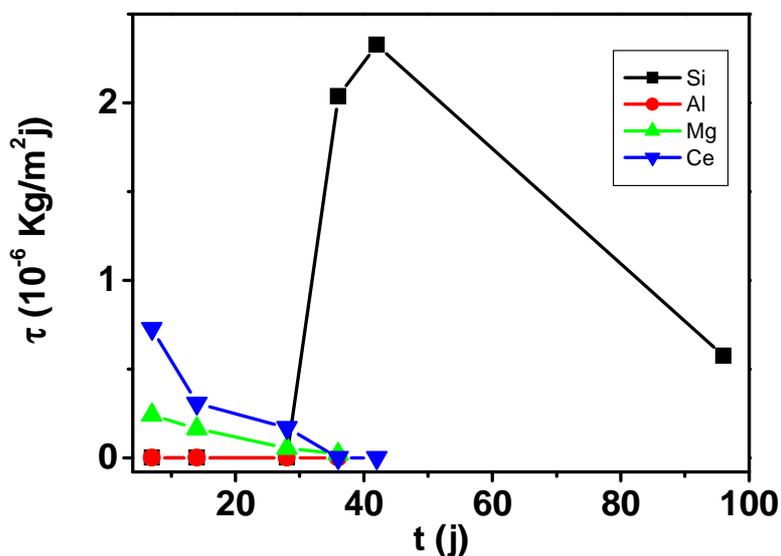


Figure B.II.76: Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 900 °C.

Le taux de lixiviation des éléments étudiés exprime leur vitesse de dissolution. Pour Mg et Ce, il montre que la vitesse de dissolution de ces deux éléments est décroissante. Pour Al, la vitesse de dissolution de cet élément tend vers zéro. On tend donc vers la formation d'une couche de passivation autour de la VC; Al et Ce ayant une affinité pour l'argile en fin de test. Mg qui n'a pas d'affinité pour l'argile se redépose donc sur la VC en formant probablement un oxy-hydroxyde de Mg, qui rend la VC imperméable à l'eau, et ralentit fortement la dissolution de tous les éléments en fin de test. L'équilibre de lixiviation est donc atteint au 96^{ème} jour de test.

Des études approfondies du matériau après lixiviation sont nécessaires pour confirmer la nature des éléments qui constituent la couche de passivation, notamment pour confirmer sa richesse en Mg.

Pour Si, sa vitesse de dissolution augmente au moment de la dissolution du verre, estimée au 42^{ème} jour (d'après les valeurs de M) et baisse fortement au 96^{ème} jour, montrant la formation de la couche de passivation autour du matériau.

Pour l'ensemble des quatre éléments lixiviés, la vitesse de lixiviation se stabilise à une valeur basse, qui est inférieure à $57.49 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j pour Si, à $20.8 \cdot 10^{-9}$ et $16.88 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j pour Mg et Ce. Elle est quasiment nulle pour Al.

Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que celle trouvée pour le matériau élaboré à Tc = 1010 °C, sauf pour Al, qui montre le meilleur comportement à la lixiviation pour les VC élaborées aux deux températures de cristallisation (1010 et 900 °C).

Ceci vient confirmer que la température de cristallisation Tc=1010 °C, donne également les meilleurs propriétés de durabilité chimique ; comparés à ceux élaborés à Tc= 900 °C.

c) Lixiviation des vitrocéramiques ayant différents teneurs en ZrO₂, élaborées à Tc = 1100 °C

α . Tests MCC1 et MCC2

➤ Mode opératoire

Nous avons réalisé les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 pour l'ensemble des matériaux avec les différents teneurs en ZrO₂ (1.00, 2.49, 3.50, 4.50, 5.70 et 6.40 %) élaboré à Tc = 1100 °C. Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit au § B.I.3.3.a.

Les concentrations en Si, Al, Mg, et Ce sont mesurées par spectrométrie d'induction plasma (ICP-OES) après avoir obtenu les courbes d'étalonnage de chaque élément. Les concentrations en Ce sont mesurées par spectroscopie UV-visible après avoir tracé la courbe d'étalonnage de Ce.

Les pertes de masse élémentaires et les taux de lixiviation de ces éléments sont calculées selon les formules mathématiques décrites aux § A.IV.4.6.1. et A.IV.4.6.2, respectivement.

➤ Résultats et discussions

- Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en ZrO₂

A partir des courbes d'étalonnage de Si, Al, Mg déterminées par spectroscopie ICP-OES et de celle de Ce déterminée par UV visible, nous avons calculé la concentration de ces éléments dans les lixiviats, en fonction du temps, pour chaque VC dopée à différents teneurs de ZrO₂. Les résultats calculés sont donnés aux tableaux B.II.40 à B.II.43, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.77 à B.II.80, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Tableau B.II.40: Evolution de la concentration en Si (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|-------|-------|--------|-------|----------|--------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.156 | 0.439 | 0.092 | 0.94 | 0.196 | 0.82 | 0.15 | 0.64 | 0.436 | 0.67 | 0.137 | 0.55 |
| 14 | 1.68 | 0.882 | 0.125 | 14.21 | 0.852 | 10.57 | 0.85 | 0.69 | 15.8 | 0.702 | 2.84 | 1.24 |
| 28 | 4.27 | 28.4 | 5.45 | 19.46 | 3.37 | 50.93 | 1.14 | 0.81 | 24.2 | 0.88 | 6.71 | 3.56 |
| 36 | 7.2 | 31.2 | 8.214 | 22.8 | 4.64 | 80.61 | 1.5 | 0.88 | 31.14 | 1.06 | 9.8 | 28.8 |
| 42 | 6.9 | 39.11 | 14.324 | 15.27 | 4.88 | 100.32 | 5.4 | 32.7 | 47.77 | 4.03 | 7.32 | 13.76 |
| 96 | 6.8 | 52.8 | 16.4 | 12.6 | 4 | 114.4 | 8.6 | 49.6 | 64.2 | 5.8 | 6 | 9.4 |

Tableau B.II.41: Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|-------|------|------------|------------|-------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.391 | 0.95 | 0.02 | 0.202 | 0.62 | 0.05 | 0.06 | 0.37 | 0.15 | 0.037 | 0.5 | 0.03 |
| 14 | 0.565 | 1.28 | 0.11 | 0.413 | 0.410 | 0.87 | 0.4 | 0.39 | 0.29 | 0.437 | 0.656 | 0.544 |
| 28 | 2.22 | 3.54 | 0.216 | 4.28 | 0.183 | 1.16 | 0.069 | 1.1 | 0.34 | 2.62 | 1.271 | 0.9 |
| 36 | 4.18 | 4.28 | 6.6 | 1.7 | 5.86 | 5.62 | 3.08 | 3.46 | 4.84 | 2.66 | 4.76 | 2.16 |

Tableau B.II.42: Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|--------------|-------|------------|
| t (j) | Test | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.47 | 0.22 | 0.27 | 0.9 | 0.25 | 0.25 | 0.10 | 0.05 | 0.66 | 0.11 | 0.11 | 0.20 |
| 14 | 0.51 | 2.25 | 0.29 | 4.27 | 0.48 | 0.48 | 0.27 | 1.89 | 0.51 | 3.28 | 0.19 | 4.39 |
| 28 | 0.577 | 7.88 | 0.39 | 5.94 | 0.604 | 0.604 | 0.322 | 5,84 | 0.476 | 6,86 | 0.236 | 10.74 |
| 36 | 8.14 | 5.5 | 9.52 | 11.4 | 9.98 | 9.98 | 4.28 | 5.86 | 8.82 | 11.72 | 4.48 | 2.9 |

Tableau B.II.43: Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------------|--------|--------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t (j) | Test | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0816 | 0.0675 | 0.0923 | 0.2261 | 0.0642 | 0.0599 | 0.096 | 0.0613 | 0.1243 | 0.0712 | 0.0587 | 0.0847 |
| 14 | 0.828 | 0.83 | 0.748 | 0.838 | 0.718 | 0.31 | 0.12 | 1.106 | 0.726 | 0.686 | 0.878 | 0.954 |
| 28 | 0.89 | 0.946 | 0.936 | 0.75 | 0.79 | 0.772 | 0.41 | 0.638 | 0.748 | 0.796 | 0.914 | 1.74 |
| 36 | 1.784 | 1.954 | 1.75 | 2.112 | 2.154 | 1.68 | 0.466 | 1.898 | 2.038 | 1.806 | 1.96 | 1.818 |
| 42 | 1.173 | 1.073 | 1.148 | 2.374 | 1.168 | 1.105 | 0.096 | 1.141 | 1.291 | 1.149 | 1.178 | 1.604 |

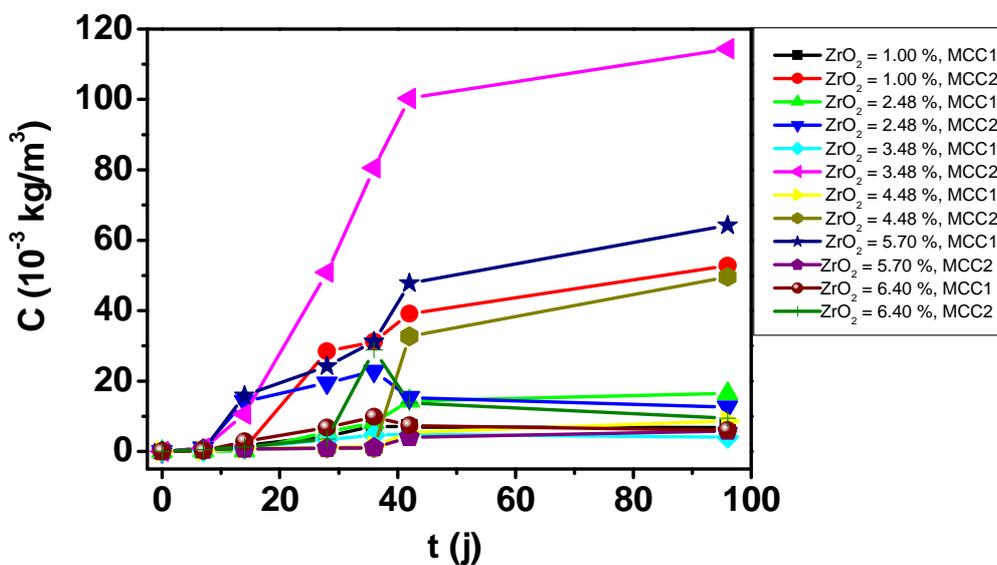


Figure B.II.77: Evolution de la concentration en Si des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborées à Tc=1100 °C

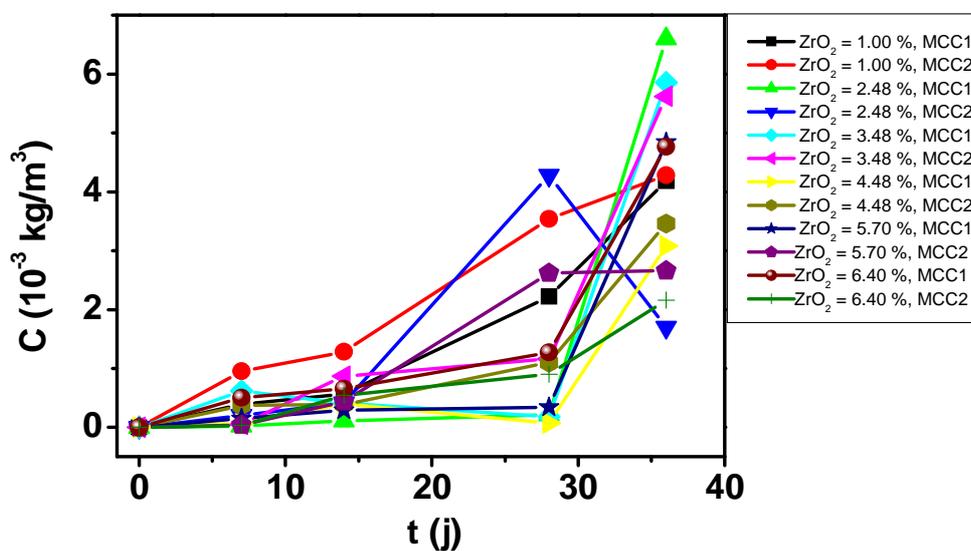


Figure B.II.78: Evolution de la concentration en Al des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborées à Tc=1100 °C

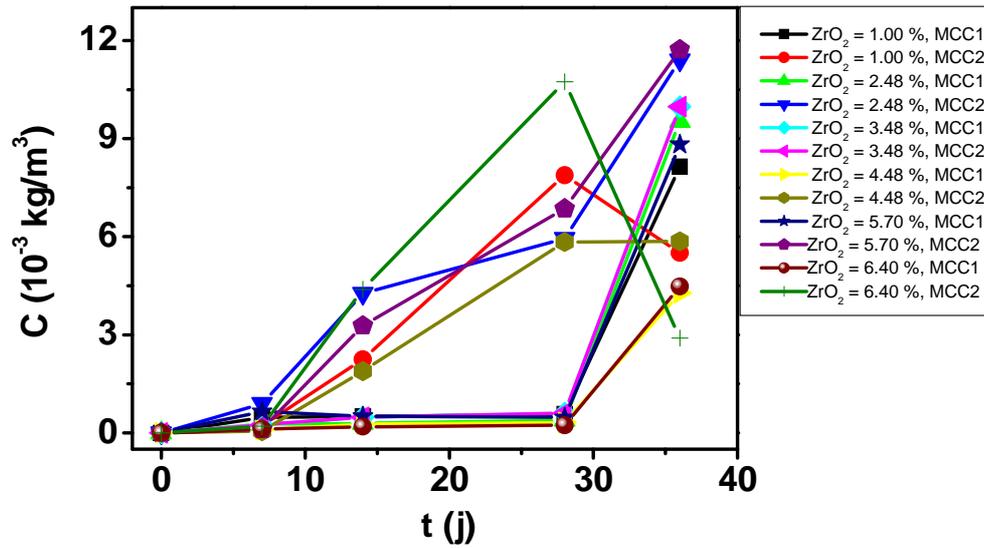


Figure B.II.79: Evolution de la concentration en Mg des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborées à T_c=1100 °C

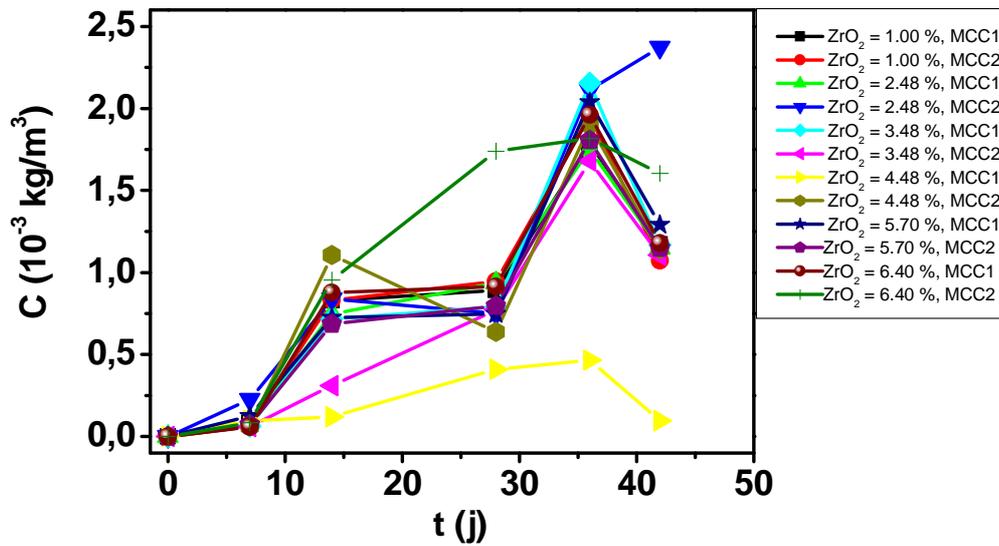


Figure B.II.80: Evolution de la concentration en Ce des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborées à T_c=1100 °C

Les concentrations de Si, Al et Mg évoluent au début linéairement et très lentement jusqu'au 28^{ème} jour pour les VC contenant 2.48, 3.48, 4.48, 5.70 et 6.40 % de ZrO₂, lixiviés par MCC1, puis elles croissent avec le temps. Pour le test, MCC2, elles augmentent avec le temps, pour l'ensemble des VC de différentes compositions.

Les quantités de Si lixiviées sont les plus élevées à cause de la forte teneur du réseau vitreux en Si. De plus, comme Si n'entre pas dans la structure des céramiques identifiées, il est l'élément le plus facilement lixiviable. **Les concentrations les plus faibles en Si sont pour les matériaux à 3.48 % de ZrO₂ lixiviés en MCC1 (4.00 10⁻³ kg/m³). Ce même matériau lorsqu'il est lixivié à haute température (test MCC2) relargue le plus de Si dans les lixiviats (114.4 10⁻³ kg/m³). La température de lixiviat élevée étant donc défavorable à sa stabilité chimique.**

Le matériau contenant 2.48 % de ZrO₂ est le plus stable vis-à-vis du relarguage de Al, avec seulement 1.7 10⁻³ kg/m³ pour le test MCC2, malgré la température élevée de ce test, et ce malgré qu'il est concentré dans la phase vitreuse. (Al ne fait pas partie des phases cristallines identifiées par analyse DRX). Ce même matériau lorsqu'il est lixivié à faible température (test MCC1) relargue le plus de Al dans les lixiviats (6.6 10⁻³ kg/m³).

La concentration la plus grande en Mg est pour le matériau à 5.70 % de ZrO₂ lixivié en MCC2 (11.72 10⁻³ kg/m³). Le matériau contenant 6.4% de ZrO₂ est le plus stable chimiquement vis-à-vis de Mg (2.9 10⁻³ kg/m³) malgré la grande teneur en ZrO₂ et le milieu agressif (MCC2).

Les quantités de Ce (simulateur d'actinide) lixiviés sont très faibles par rapport à ceux des autres éléments. La concentration de Ce est très faible jusqu'au 7^{ème} jour, puis elle varie d'une manière aléatoire pour le reste des tests. La valeur maximale ne dépasse pas 2.374 10⁻³ kg/m³ pour le matériau contenant 2.48 % en ZrO₂, pour le test MCC2.

Nous constatons que le matériau contenant 4.48 % de ZrO₂ (MCC1) est le plus stable chimiquement en Ce, et donne seulement 0.096 10⁻³ kg/m³, après 42 jours de test.

A l'exception de Ce, tous ces résultats ne ressemblent pas à ceux obtenus pour les VC élaborées à Tc=1010 et 900 °C, qui montraient que la VC la plus stable chimiquement contenait autour de 3.48 et 4.48 % de ZrO₂.

Nous pouvons conclure que les VC élaborées à Tc= 1100 °C, sont les moins stables chimiquement.

- Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps, pour les VC ayant différents teneurs en ZrO₂

Les pertes de masse élémentaires (M) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour chaque VC dopée à différents teneurs de ZrO₂ sont données aux tableaux B.II.44 à B.II.47, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.81, B.II.84, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Dans l'ensemble, l'évolution de la perte de masse élémentaire en Si, Al, Mg et Ce suit celle des concentrations des quatre éléments dans les lixiviats.

La perte de masse en Si, Al et Mg varie très faiblement jusqu'au 28^{ème} jour pour les teneurs en ZrO₂ dans la VC de 2.48, 3.48, 4.48, 5.70 et 6.40 %, et cela pour le test MCC1, puis commence à croître pour le reste des tests.

Pour ce qui est des valeurs en fin de lixiviation, nous constatons que le matériau à **5.70 % de ZrO₂ lixivié par le test MCC2 donne les valeurs les plus faibles en Si (2.9043 10⁻⁵ kg/m²), mais les plus grande en Mg (78.1333 10⁻⁵ kg/m²).**

Tableau B.II.44: Evolution de la perte de masse de Si (10^{-5} Kg.m⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|----------------|--------|---------|---------|---------------|---------|---------|
| Ai | 22.1689 | | 21.4739 | | 21.00 | | 20.533 | | 19.972 | | 19.6448 | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.36 | 0.565 | 1.36 | 1.0 | 1.048 | 1.332 | 1.115 | 0.3844 | 0.4 | 0.751 | 1.69 | 0.65 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 13.6 | 5.65 | 13.6 | 10 | 10.48 | 13.32 | 11.15 | 3.84 | 4.0 | 7.51 | 16.9 | 6.5 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0704 | 0.1980 | 0.0428 | 0.4378 | 0.0933 | 0.3905 | 0.0731 | 0.3117 | 0.2183 | 0.3355 | 0.0698 | 0.2800 |
| 14 | 0.7578 | 0.3978 | 0.0582 | 6.6176 | 0.4057 | 5.0333 | 0.4140 | 0.3361 | 7.9119 | 0.3515 | 1.4460 | 0.6314 |
| 28 | 1.9260 | 12.8101 | 2.5380 | 9.0625 | 1.6048 | 24.2524 | 0.5553 | 0.3945 | 12.1182 | 0.4407 | 3.4165 | 1.8126 |
| 36 | 3.2476 | 14.0731 | 3.8251 | 10.6180 | 2.2095 | 38.3857 | 0.7306 | 0.4286 | 15.5934 | 0.5308 | 4.9898 | 14.6640 |
| 42 | 3.1123 | 17.6410 | 6.6704 | 7.1113 | 2.3238 | 47.7714 | 2.6303 | 15.9279 | 23.9209 | 2.0180 | 3.7271 | 7.0061 |
| 96 | 3.0672 | 23.8160 | 7.6372 | 5.8678 | 1.9048 | 54.4762 | 4.1890 | 24.1598 | 32.1482 | 2.9044 | 3.0550 | 4.7862 |

Tableau B.II.45: Evolution de la perte de masse de Al (10^{-5} Kg.m⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ai | 6.8527 | | | | | | | | | | | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.36 | 0.565 | 1.36 | 1.0 | 1.048 | 1.332 | 1.115 | 0.3844 | 0.4 | 0.751 | 1.69 | 0.65 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 13.6 | 5.65 | 13.6 | 10 | 10.48 | 13.32 | 11.15 | 3.84 | 4.0 | 7.51 | 16.9 | 6.5 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.5708 | 1.3869 | 0.0292 | 0.2948 | 0.9051 | 0.0730 | 0.0876 | 0.5401 | 0.2190 | 0.0540 | 0.7299 | 0.0438 |
| 14 | 0.8248 | 1.8686 | 0.1605 | 0.6027 | 0.5985 | 1.2701 | 0.5839 | 0.5693 | 0.4234 | 0.6380 | 0.9577 | 0.7942 |
| 28 | 3.2409 | 5.1679 | 0.3152 | 6.2457 | 0.2672 | 1.6934 | 0.1007 | 1.6058 | 0.4964 | 3.8248 | 1.8555 | 1.3139 |
| 36 | 6.1022 | 6.2482 | 9.6312 | 2.4808 | 8.5547 | 8.2044 | 4.4964 | 5.0511 | 7.0657 | 3.8832 | 6.9489 | 3.1533 |

Tableau B.II.46: Evolution de la perte de masse de Mg (10^{-5} Kg.m⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------|---------|----------------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| Ai | 1.5075 | | | | | | | | | | | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.36 | 0.565 | 1.36 | 1.0 | 1.048 | 1.332 | 1.115 | 0.3844 | 0.4 | 0.751 | 1.69 | 0.65 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 13.6 | 5.65 | 13.6 | 10 | 10.48 | 13.32 | 11.15 | 3.84 | 4.0 | 7.51 | 16.9 | 6.5 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 3.1333 | 1.4667 | 1.7910 | 5.9702 | 1.6667 | 0.8000 | 0.6667 | 0.3333 | 4.4000 | 0.7333 | 0.7333 | 1.3333 |
| 14 | 3.4000 | 15.0000 | 1.9237 | 28.3250 | 3.2000 | 30.3333 | 1.8000 | 12.6000 | 3.4000 | 21.8667 | 1.2667 | 29.2667 |
| 28 | 3.8467 | 52.5333 | 2.5871 | 39.4030 | 4.0267 | 60.6667 | 2.1467 | 38.9333 | 3.1733 | 45.7333 | 1.5733 | 71.6000 |
| 36 | 54.2667 | 36.6667 | 63.1509 | 75.6219 | 66.5333 | 58.5333 | 28.5333 | 39.0667 | 58.8000 | 78.1333 | 29.8667 | 19.3333 |

Tableau B.II.47: Evolution de la perte de masse de Ce (10^{-5} Kg.m⁻²) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| Ai | 2.5342 | | | | | | | | | | | |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 1.36 | 0.565 | 1.36 | 1.0 | 1.048 | 1.332 | 1.115 | 0.3844 | 0.4 | 0.751 | 1.69 | 0.65 |
| V(10 ⁻⁶ m ³) | 13.6 | 5.65 | 13.6 | 10 | 10.48 | 13.32 | 11.15 | 3.84 | 4.0 | 7.51 | 16.9 | 6.5 |
| t (j) | Tests | | | | | | | | | | | |
| | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.3225 | 0.2668 | 0.3642 | 0.8922 | 0.2538 | 0.2368 | 0.3794 | 0.2423 | 0.4913 | 0.2814 | 0.2320 | 0.3348 |
| 14 | 3.2727 | 3.2806 | 2.9516 | 3.3068 | 2.8379 | 1.2253 | 0.4743 | 4.3715 | 2.8696 | 2.7115 | 3.4704 | 3.7708 |
| 28 | 3.5178 | 3.7391 | 3.6935 | 2.9595 | 3.1225 | 3.0514 | 1.6206 | 2.5217 | 2.9565 | 3.1462 | 3.6126 | 6.8775 |
| 36 | 7.0514 | 7.7233 | 6.9055 | 8.3340 | 8.5138 | 6.6403 | 1.8419 | 7.5020 | 8.0553 | 7.1383 | 7.7470 | 7.1858 |
| 42 | 4.6364 | 4.2411 | 4.5300 | 9.3679 | 4.6166 | 4.3676 | 0.3794 | 4.5099 | 5.1028 | 4.5415 | 4.6561 | 6.3399 |

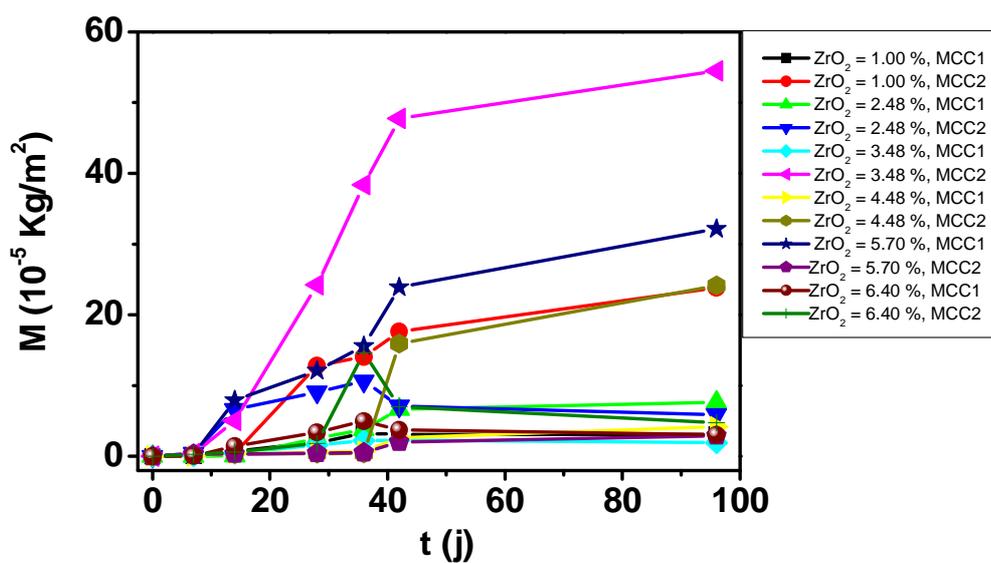


Figure B.II.81: Evolution de la perte de masse en Si des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborées à $T_c = 1100\text{ }^\circ\text{C}$

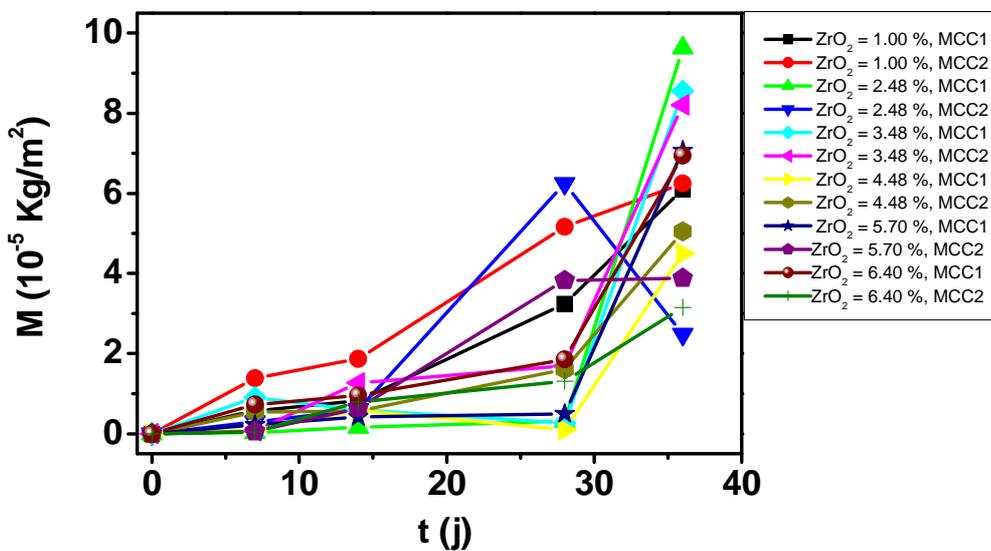


Figure B.II.82: Evolution de la perte de masse en Al des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100\text{ }^\circ\text{C}$

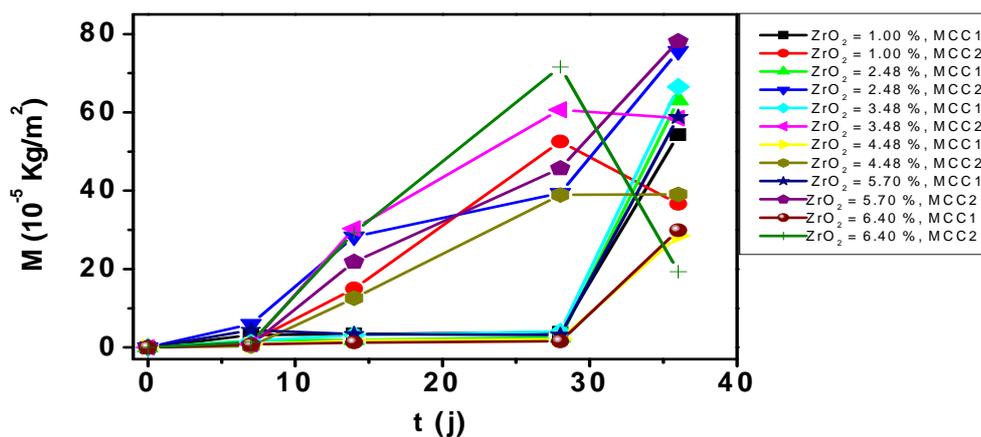


Figure B.II.83: Evolution de la perte de masse en Mg des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ\text{C}$

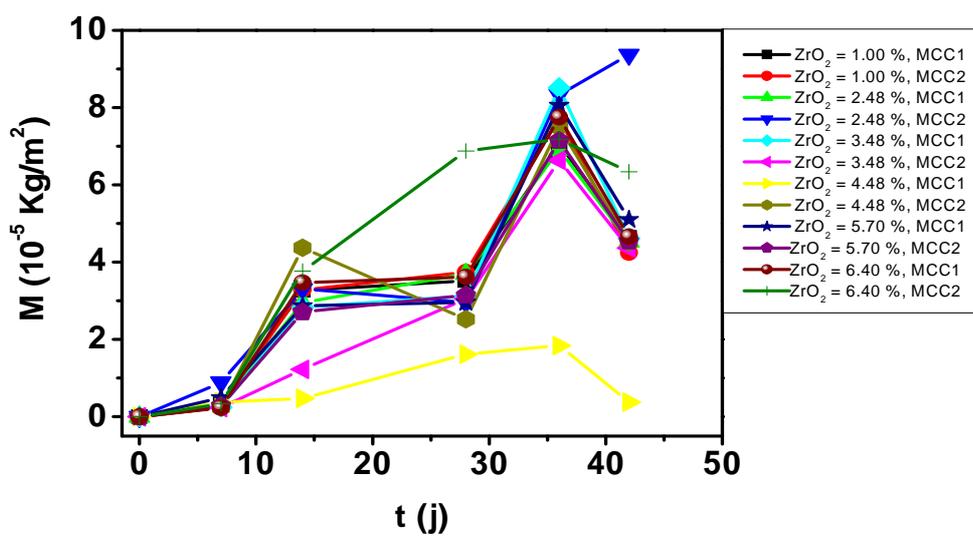


Figure B.II.84: Evolution de la perte de masse en Ce des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ\text{C}$

Le matériau contenant 6.40 % de ZrO₂, lixivié avec MCC2 relargue le moins de Mg (19.333 10⁻⁵ kg/m²).

De même pour le matériau contenant 2.48 % de ZrO₂ (MCC2) qui donne la meilleure valeur de perte de masse en Al avec seulement 2.4808 10⁻⁵ kg/m², mais la plus grande quantité de Ce relargué (9.3678 10⁻⁵ kg/m²).

Globalement, la perte de masse en Ce la plus faible (0.3794 10⁻⁵ kg/m²) est pour la VC contenant 4.48 % de ZrO₂ lixiviée en MCC1.

Au regard des quantités de Ce relarguées, c'est le matériau contenant 4.48 % de ZrO₂ lixivié par MCC1, qui relargue le moins du simulateur de radioisotope.

- Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en ZrO₂

Les taux de lixiviation (τ) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour les VC dopées à différents teneurs de ZrO₂ élaborées à T_c=1100 °C sont donnés aux tableaux B.II.48 à B.II.51, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.85 à B.II.88, pour Si, Al, Mg et Ce, respectivement.

Nous constatons que les vitesses de dissolution de Si et Ce diminuent fortement après 42^{ème} j de test, montrant que ces deux éléments ont atteint leur limite de solubilité, qui est de 5.64 10⁻⁹ m²/j et 2.83 10⁻⁸ m²/j respectivement.

Pour Al et Mg, l'équilibre de lixiviation n'est pas atteint, ces deux éléments étant en dissolution croissante au 92^{ème} jour de test.

Ceci indique que Si et Ce ont une solubilité limitée en présence de Al et Mg

Les meilleurs résultats sont pour les taux de lixiviation en Si qui se stabilisent à des valeurs inférieures à : 5.64 10⁻⁹ m²/j en Si, pour la VC contenant 3.48 % de ZrO₂; lixiviée en MCC1.

Pour Al, τ est inférieur à 7.30 10⁻⁹ m²/j, pour la VC contenant 5.70 % de ZrO₂ ; lixiviée en MCC2. Pour Mg, τ est inférieur à 1.67 10⁻⁸ m²/j, pour la VC contenant 4.48 % de ZrO₂ ; lixiviée en MCC2.

Pour Ce, τ est inférieur à 2.83 10⁻⁸ m²/j , pour la VC contenant 2.48 % de ZrO₂; lixiviée en MCC1.

Ce qui représente une teneur en masse libérée par le matériau de : 0.077 % du Si total, 0.15 % de Al total, 2.27 % pour Mg total et 0.18 % du Ce total.

On constate que malgré que ces valeurs soient faibles, elles ne permettent pas de conclure sur une teneur en ZrO₂ dans la VC, ni sur une température T_c donnée ou sur le meilleur test de lixiviation à effectuer ; contrairement aux VC élaborées aux températures T_c de 900 et 1010 °C, qui montrent la stabilité chimique de la VC contenant 4.48 % de ZrO₂, comparée aux autres VC de différentes compositions chimiques.

Tableau B.II.48: Evolution de taux de lixiviation de Si ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0541 | 0.0284 | 0.0042 | 0.4727 | 0.0290 | 0.3595 | 0.0296 | 0.0240 | 0.5651 | 0.0251 | 0.1033 | 0.0451 |
| 14 | 0.0908 | 0.4576 | 0.0897 | 0.5287 | 0.0651 | 1.0180 | 0.0294 | 0.0038 | 0.6998 | 0.0043 | 0.1687 | 0.0673 |
| 28 | 0.1243 | 0.5222 | 0.1690 | 0.1845 | 0.0806 | 1.5697 | 0.0160 | 0.0042 | 0.3674 | 0.0088 | 0.1687 | 0.8454 |
| 36 | 0.0713 | 0.3763 | 0.3176 | 0 | 0.0473 | 1.6655 | 0.1693 | 1.2937 | 0.9112 | 0.1296 | 0 | 0.1651 |
| 42 | 0 | 0.3545 | 0.2461 | 0 | 0.0056 | 0.8442 | 0.1727 | 1.3678 | 0.7701 | 0.1321 | 0 | 0 |
| 96 | 0 | 0.1144 | 0.0179 | 0 | 0 | 0.1242 | 0.0289 | 0.1524 | 0.1524 | 0.0164 | 0 | 0 |

Tableau B.II.49: Evolution de taux de lixiviation de Al ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{j}$) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les VC élaborés à $T_c = 1100^\circ\text{C}$

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0589 | 0.1335 | 0.0115 | 0.0431 | 0.0428 | 0.0907 | 0.0417 | 0.0407 | 0.0302 | 0.0456 | 0.0684 | 0.0567 |
| 14 | 0.1044 | 0.1522 | 0.0149 | 0.2235 | 0 | 0.1006 | 0.0182 | 0.0391 | 0.0172 | 0.1555 | 0.0483 | 0.0722 |
| 28 | 0.2651 | 0.1854 | 0.5878 | 0 | 0.5061 | 0.4221 | 0.2575 | 0.2524 | 0.4132 | 0.1175 | 0.3504 | 0.1335 |
| 36 | 0.3577 | 0.1350 | 1.1645 | 0 | 1.0360 | 0.8139 | 0.5495 | 0.4307 | 0.8212 | 0.0073 | 0.6367 | 0.2299 |

Tableau B.II.50: Evolution de taux de lixiviation de Mg (10^{-6} m²/j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.2429 | 1.0714 | 0.1374 | 2.0232 | 0.2286 | 2.1667 | 0.1286 | 0.9000 | 0.2429 | 1.5619 | 0.0905 | 2.0905 |
| 14 | 0.0350 | 2.3071 | 0.0332 | 1.9924 | 0.1391 | 3.1929 | 0.0933 | 1.8167 | 0 | 2.3619 | 0.0491 | 3.5071 |
| 28 | 3.1672 | 0.3488 | 3.8089 | 2.6593 | 3.9362 | 0.9500 | 1.6616 | 0.9488 | 3.4686 | 2.8774 | 1.7793 | 0 |
| 36 | 6.3025 | 0 | 7.5705 | 4.5274 | 7.8133 | 0 | 3.2983 | 0.0167 | 6.9533 | 4.0500 | 3.5367 | 0 |

Tableau B.II.51: Evolution de taux de lixiviation de Ce (10^{-6} m²/j) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborés à Tc = 1100°C

| ZrO ₂ (%) | 1.0 | | 2.48 | | 3.48 | | 4.48 | | 5.7 | | 6.4 | |
|----------------------|--------|--------|---------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Test | | | | | | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.2338 | 0.2343 | 0.2108 | 0.2362 | 0.2027 | 0.0875 | 0.0339 | 0.3123 | 0.2050 | 0.1937 | 0.2479 | 0.2693 |
| 14 | 0.2195 | 0.2317 | 0.2113 | 0.1601 | 0.1948 | 0.1358 | 0.0477 | 0.2289 | 0.1730 | 0.1891 | 0.2364 | 0.3564 |
| 28 | 0.2296 | 0.2654 | 0.2273 | 0.3235 | 0.3471 | 0.2895 | 0.0548 | 0.2452 | 0.3218 | 0.2650 | 0.2635 | 0.1302 |
| 36 | 0.0196 | 0 | 0.0028 | 0.4221 | 0.0122 | 0.0349 | 0 | 0.0619 | 0.0726 | 0.0331 | 0.0008 | |
| 42 | 0 | 0 | 0 | 0.1723 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

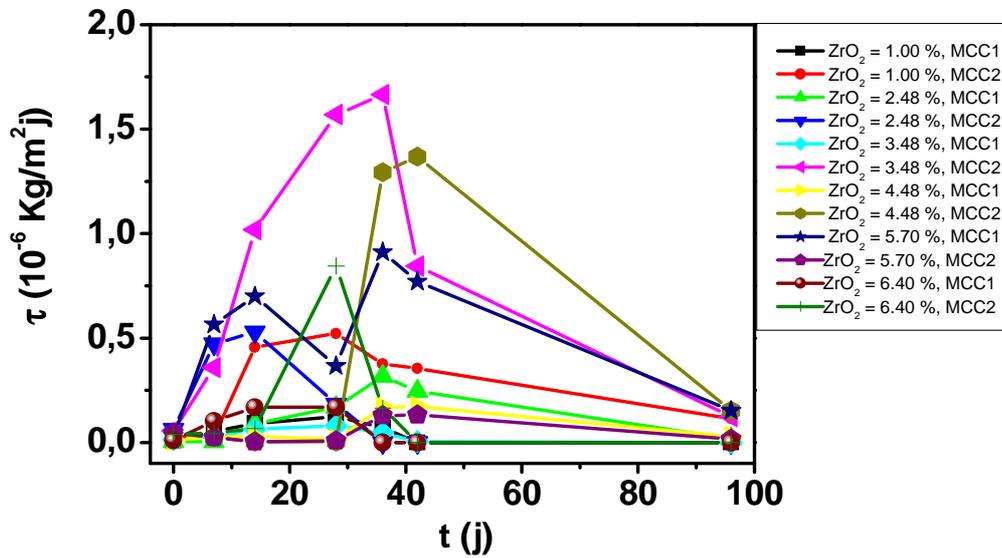


Figure B.II.85: Evolution de taux de lixiviation en Si en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 pour les VC élaborées à $T_c = 1100\text{ °C}$

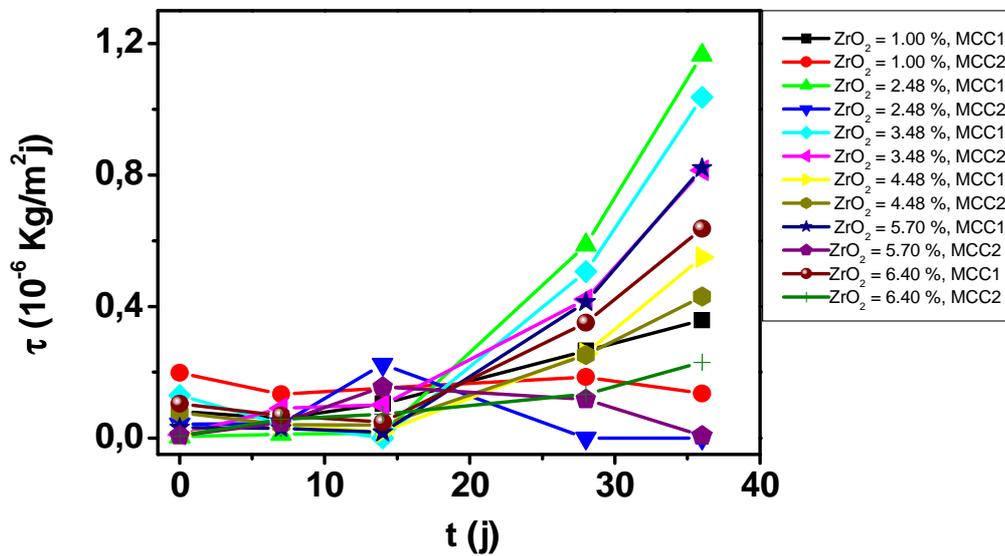


Figure B.II.86: Evolution de taux de lixiviation en Al en fonction du temps et de la teneur en ZrO_2 dans les matériaux élaborés à $T_c = 1100\text{ °C}$

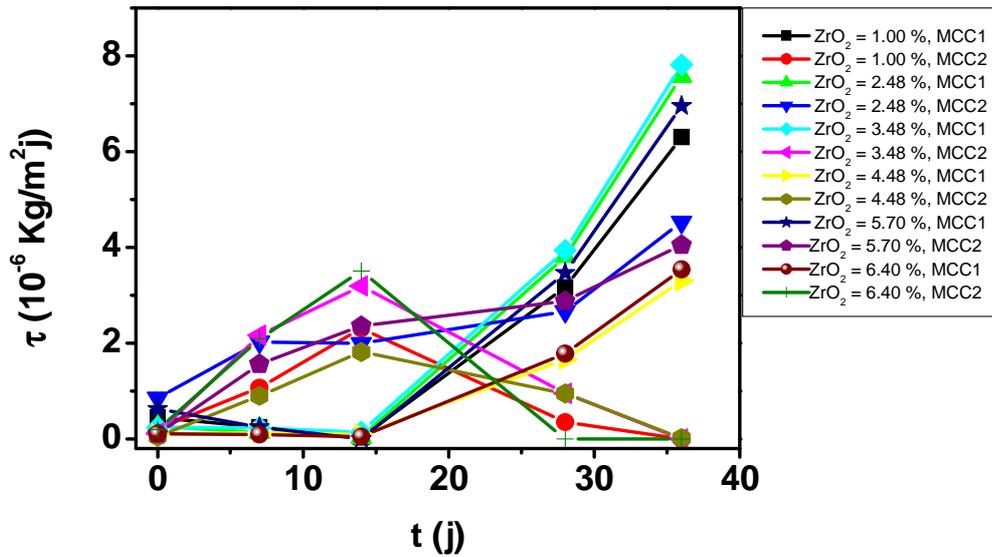


Figure B.II.87: Evolution de taux de lixiviation en Mg en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborées à Tc =1100 °C

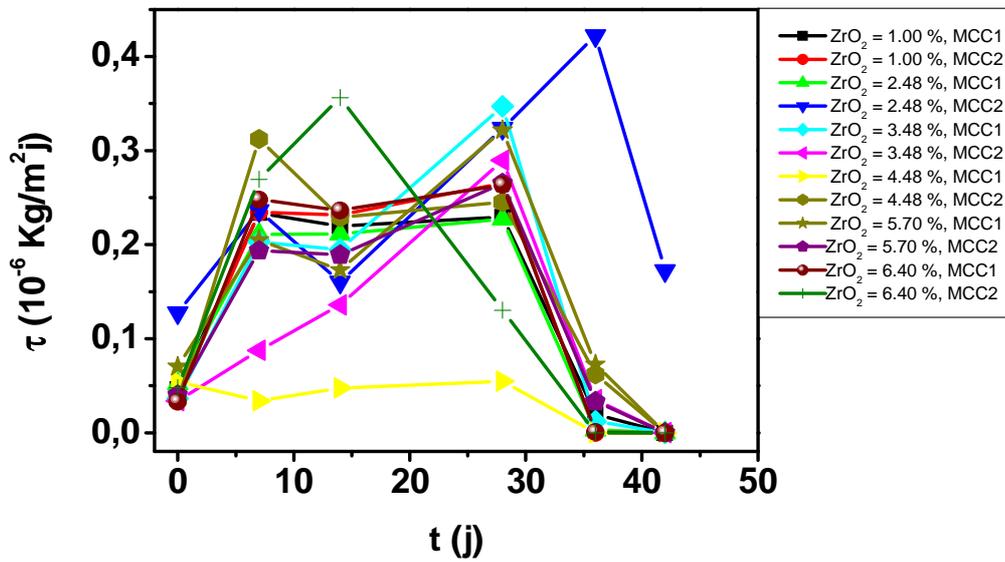


Figure B.II.88: Evolution de taux de lixiviation en Ce en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC élaborées à Tc =1100°C

β. Lixiviation en mode statique en présence d'argile du meilleur matériau ayant ZrO₂ = 4.48 % à Tc=1100 °C

➤ **Mode opératoire**

Nous avons réalisé la lixiviation en mode statique du matériau contenant 4.48 % de ZrO₂ élaboré à Tc= 1100 °C, en présence d'argile, en suivant le mode opératoire décrit au § B.II.1.3.4. a.β.

➤ **Résultats et discussions**

- Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO₂

Les concentrations (C) en Si, Al, Mg mesurées dans les lixiviats par spectroscopie ICP-OES et celles du Ce mesurées dans les lixiviats par UV visible, en fonction du temps, pour le meilleur matériau dopé à 4.48 % de ZrO₂ élaboré à Tc = 1100 °C sont donnés au tableau B.II.52. Les courbes de concentrations correspondantes sont données à la figure B.II.89.

Les concentrations en Si et Mg croient régulièrement en fonction du temps. La teneur maximum en Si mesurée est de $15.4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. Celle de Mg est de $0.466 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. Si n'entrant pas dans la structure des céramiques identifiées est facilement lixiviable.

La concentration en Al semble diminuer régulièrement au cours du test, et celle en Ce semble diminuer en fin de test ($1.336 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$).

Tableau B.II.52: Evolution de la concentration en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 1100 °C.

| t (j) | C (10^{-3} kg/m^3) | | | |
|-------|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Si | Al | Mg | Ce |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.130 | 0.470 | 0.096 | 0.058 |
| 14 | 1.840 | 0.410 | 0.180 | 1.140 |
| 28 | 3.320 | 0.310 | 0.390 | 0.854 |
| 36 | 6.120 | 0.295 | 0.466 | 1.802 |
| 42 | 12.630 | | | 1.336 |
| 96 | 15.400 | | | |

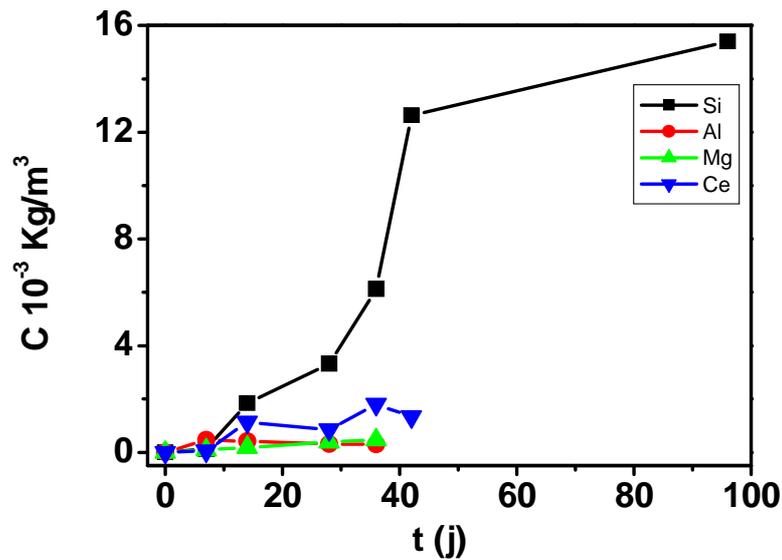


Figure B.II.89: Evolution de la concentration en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO_2 élaborée à $T_c = 1100$ °C.

- Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO_2

Les pertes de masse élémentaires (M) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps sont données au tableau B.II.53. La courbe correspondante est donnée à la figure B.II.90.

Les pertes de masse en Si et Mg croissent régulièrement en fonction du temps. La valeur de M maximum en Si mesurée est de $7.5010 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$. Celle de Mg est de $5.2810 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$. Ce qui montre que ces deux éléments n'ont pas d'affinité avec l'argile en contact avec les lixiviats.

La perte de masse en Al semble diminuer régulièrement au cours du test, et celle en Ce semble diminuer légèrement en fin de test ($5.2810 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$), montrant l'affinité de ces deux éléments pour l'argile.

Tableau B.II.53: Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en Fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 1100 °C.

| Eléments | Si | Al | Mg | Ce |
|-------------------------------------|---|---------------|---------------|---------------|
| Ai | 20.5329 | 6.8527 | 1.5075 | 2.5342 |
| S(10 ⁻⁴ m ²) | 0.36 | | | |
| V(10 ⁻⁶ m ²) | 3.6 | | | |
| t (j) | M (10 ⁻⁵ kg/m ²) | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0633 | 0.6861 | 0.6400 | 0.2273 |
| 14 | 0.8963 | 0.5985 | 1.2000 | 4.5059 |
| 28 | 1.6172 | 0.4526 | 2.6000 | 3.3755 |
| 36 | 2.9810 | 0.4310 | 3.1067 | 7.1225 |
| 42 | 6.1520 | | | 5.2810 |
| 96 | 7.5010 | | | |

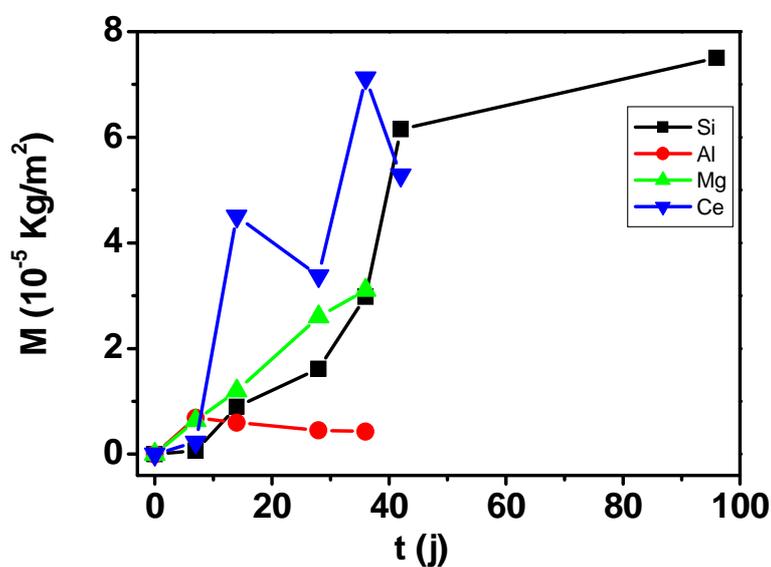


Figure B.II.90: Evolution de la perte de masse en Si, Al, Mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 1100 °C.

- Evolution du taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour la VC contenant 4.48 % en ZrO₂

Les taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps sont donnés au tableau B.II.54. La courbe correspondante est donnée à la figure B.II.91.

La vitesse de lixiviation de Al est quasi nulle, et celle de Ce diminue au cours du temps, montrant l'affinité de ces deux éléments pour l'argile.

L'évolution des valeurs de τ en fonction du temps, pour Si et Mg, montre que les vitesses de lixiviation atteignent un maximum puis diminuent au cours du temps. Ceci montre qu'on tend vers l'équilibre de lixiviation, et donc il y a formation d'une couche de passivation qui empêche la dissolution des éléments de la VC, en particulier le Ce (simulateur d'actinide) et Al, élément principal du verre de base.

Pour Si la vitesse de lixiviation se stabilise au dessous de $25 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{j}$, pour Mg en dessous de $63.3 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{j}$, pour Ce en dessous de $81 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{j}$. Pour Al, la vitesse de lixiviation est extrêmement lente. Elle est pratiquement nulle.

Ce résultat se rapproche de celui trouvé pour la VC élaborée à $T_c = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ pour Si, Mg et Al. Pour le Ce, la vitesse de lixiviation pour la VC élaborée à $T_c = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ($16.88 \cdot 10^{-8} \text{ kg/m}^2\text{j}$), est plus grande que celle de la VC élaborée à $T_c = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($8.10 \cdot 10^{-8} \text{ kg/m}^2\text{j}$).

Donc, on peut conclure que la VC élaborée à $T_c = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ a une meilleure durabilité chimique en présence d'argile comparée à celle élaborée à $900 \text{ }^\circ\text{C}$. On remarque que Al a une affinité pour l'argile qui est en contact avec l'eau, pour l'ensemble des VC quelque soit leur température de cristallisation T_c .

Tableau B.II.54: Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à $T_c = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

| t (j) | $\tau (10^{-6} \text{ Kg/m}^2\text{j})$ | | | |
|-------|---|----|--------|--------|
| | Si | Al | Mg | Ce |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.1190 | 0 | 0.0800 | 0.6110 |
| 14 | 0.0850 | 0 | 0.0900 | 0.2650 |
| 28 | 0.1110 | 0 | 0.0817 | 0.1940 |
| 36 | 0.3500 | 0 | 0.0633 | 0.0810 |
| 42 | 0.2770 | | | 0 |
| 96 | 0.0250 | | | |

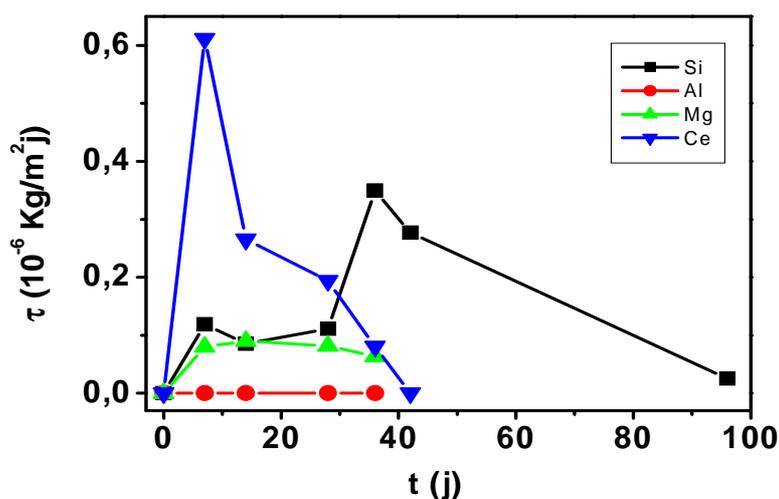


Figure B.II.91: Evolution de taux de lixiviation en Si, Al, mg et Ce des lixiviats en fonction du temps, lors de la lixiviation dans l'argile de la VC dopée à 4.48 % de ZrO₂ élaborée à Tc = 1100 °C.

B.II.1.4. Conclusions

Dans cette étude, des VC riches en cristaux contenant du Zr sont synthétisées par la méthode discontinue de fusion à 1350 °C et céramisation. Les oxydes de Zr ont une affinité pour certains radioisotopes toxiques, tels que les actinides et produits de fission. Le verre de base du matériau est un aluminosilicate riche en Zr. Les lanthanides comme le cérium et le néodyme sont utilisés comme simulateurs de radioisotopes.

En premier lieu, nous avons préparé des VC avec différentes teneurs en Ca/Mg (0.472, 1.789, 2.95 et 5.4). La densité d'Archimède varie très peu avec la valeur du rapport Ca/Mg, ce qui indique une composition chimique des phases formées dans le matériau très proche l'une de l'autre. Elle avoisine 2.80 g/cm³ pour l'ensemble des VC.

A l'exception de la VC ayant un rapport Ca/Mg maximum de 5.44%, la phase cristalline majoritaire est une perrierite de formule (CeCa)Fe(AlTi)TiSiO, qui est un aluminosilicate riche en Ti, Ca et Ce; qui sont les éléments en excès dans la phase vitreuse. Elle est suivie des phases de molybdate CaMO₄ et de zirconolite-2M. Des phases minoritaires d'oxyde de zirconium ZrO₂ et de zircone ZrSiO₄ sont également observées.

Pour la VC ayant un rapport Ca/Mg maximum de 5.44%, la phase cristalline principale est un aluminosilicate calcique, l'anorthite, de formule chimique: CaAl₂Si₂O₈; l'excès de Ca conduisant à la germination préférentielle de la phase aluminosilicate anorthite, qui est riche en cet élément.

Ces résultats prouvent la réussite de la synthèse des VC contenant des phases cristallines connues comme étant hautement résistantes à l'auto-irradiation et à l'altération chimique.

Les micrographies MEB des VC nous ont permis d'observer les deux types de phases : cristallines et vitreuse, et de confirmer la nature des phases cristallines majoritaires identifiées par analyse DRX.

Nous avons ensuite synthétisé des VC avec différentes teneurs en ZrO_2 , allant de 1.00 à 6.40 m.%. Ainsi, le verre aluminosilicate dans le système: $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-ZrO_2$, a subi un traitement de germination à 564 °C, pour l'ensemble des compositions chimiques. Le traitement de croissance des grains a été optimisé en choisissant trois températures de cristallisations (T_c) différentes, en l'occurrence: 900, 1010 et 1100 °C.

En prenant pour référence le traitement thermique à 1010 °C, les VC obtenues sont caractérisées par leurs propriétés physiques, microstructurales et chimique, au moyen de différentes techniques spectroscopiques afin de déterminer la meilleure VC dopée au Zr.

Pour l'ensemble des matériaux, et après traitement de cristallisation, les VC qui avaient un aspect vitreux deviennent opaques, de couleur marron.

Pour l'ensemble des VC, et pour les trois traitements thermiques de cristallisation, on constate que la densité augmente avec la teneur en ZrO_2 . Elle est comprise entre 2.9131 et 2.9980 g/cm³ pour l'ensemble des VC. Cet oxyde étant lourd, fait augmenter la densité des VC. Cette augmentation est significative lorsqu'on passe de 5.00 à 5.70 % de ZrO_2 . Ces valeurs sont représentatives de celles des VC de même nature citées dans la littérature.

Cependant, l'analyse microstructurale des matériaux élaborées à la température de cristallisation $T_c = 1010$ °C, montrent des particularités dans la microstructure.

En effet, pour l'ensemble des VC une phase majoritaire riche en ZrO_2 , de type zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) a été identifiée par analyse DRX, avec des teneurs élevés dépassant 60 % pour la teneur la plus faible en ZrO_2 . Des phases minoritaires d'oxyde de Zr (ZrO_2) et de zircone $ZrSiO_4$ sont également observées.

La teneur la plus élevée en zirconolite est pour la composition intermédiaire de 4.5 % de ZrO_2 , où elle dépasse 87 % de phase zirconolite dopée de deux manière différentes, en lanthanides et en alcalino-terreux, ceci est dû à la complexité du mélange réactionnel.

Pour l'ensemble, d'autres phases d'oxydes de Zr stables et résistantes à l'auto-irradiation, germent dans les VC, comme des oxydes de Zr contenant du baryum, Ba_2ZrO_4 , etc.

L'analyse par microscopie MEB des VC a permis d'observer la morphologie particulière des phases cristallines majoritaires identifiées par analyse DRX.

L'analyse DSC a permis de mettre en évidence les transformations allotropiques des cristaux majoritaires présents dans les VC. Ainsi, nous observons les transformations de la structure monoclinique à la structure tétragonale de la zircone et des phases de type ZrO_2 , ainsi que les transformations de phase de la zirconolite.

La température de fusion de la zirconolite est également mesurée.

L'analyse FTIR des VC a mis en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si, SiO_2 amorphe, Si-O-Métal, tétraèdres $[SiO_4]$, Ti-O, Zr-O, Ba-O, et O-P-O.

Nous constatons que la température la plus basse de cristallisation $T_c = 900$ °C ne favorise pas la germination des phases riches en Zr, surtout la zirconolite, en particulier pour les teneurs en ZrO_2 les plus basses dans les VC.

C'est la température de cristallisation intermédiaire de 1010 °C, qui conduit à plus de sélectivité dans la germination de la zirconolite dans les VC.

Globalement, les températures de cristallisation de 1010 et 1100 °C conduisent à la germination de phases résistantes aux radiations, riches en Zr.

L'analyse MEB de l'ensemble des VC ayant différents teneurs en ZrO₂ confirme les résultats obtenus par analyse DRX.

L'analyse DSC des VC montre que les transformations allotropiques des cristaux germés dans les VC en fonction du traitement thermique de cristallisation, sont visibles pour la plupart des teneurs en ZrO₂ des matériaux sauf pour le matériau à 3.50 % de ZrO₂, pour la température T_c la plus basse (900 °C) où on ne retrouve pas cette transformation. Pour les températures T_c de 900 et 1100 °C, des transformations allotropiques dues aux réarrangements structuraux des oxydes majoritaires des mélanges réactionnels.

Par contre, l'analyse FTIR a montré que la variation de la température T_c a très peu d'influence sur les groupements fonctionnels apparaissant dans la structure des VC synthétisées, pour l'ensemble des teneurs en ZrO₂. Ce qui confirme la similarité de composition des VC étudiées.

Nous avons réalisé les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 pour l'ensemble des VC ayant différents teneurs en ZrO₂ (1.00, 2.49, 3.50, 4.50, 5.70 et 6.40 %) élaborées à T_c = 1010 °C, température de référence.

Pour l'ensemble des tests de ce chapitre, les concentrations en Si, Al, Mg, et Ce sont mesurées par spectrométrie d'induction plasma ICP-OES après avoir obtenu les courbes d'étalonnage de chaque élément. Les concentrations en Ce sont mesurées par spectroscopie UV-visible après avoir tracé la courbe d'étalonnage de Ce. Les pertes de masse élémentaires et les taux de lixiviation de ces éléments sont calculés.

Dans l'ensemble, l'évolution de la perte de masse M en Si, Al, Mg et Ce suit celle des concentrations des quatre éléments dans les lixiviats. Globalement, ce sont les pertes de masse en Al et Ce qui sont les plus faibles.

Pour les valeurs en fin de lixiviation, nous constatons globalement que c'est la VC à 4.48 % de ZrO₂, qui donne les valeurs les plus faibles en Si ($2.6079 \cdot 10^{-5}$ kg/m², pour MCC2), Al ($0.2292 \cdot 10^{-5}$ kg/m², MCC1), et Mg ($0.8 \cdot 10^{-5}$ kg/m², MCC1).

Pour le Ce, la perte de masse se situe autour de $4 \cdot 10^{-5}$ kg/m² pour l'ensemble des teneurs en ZrO₂ dans la VC. Cependant à partir de 5 % en ZrO₂, ces valeurs sont plus grandes. Elles ne dépassent pas $8.3636 \cdot 10^{-5}$ kg/m² pour la VC contenant 6.40 % en ZrO₂, pour le test MCC1.

Pour l'ensemble des quatre éléments lixiviés et pour l'ensemble des teneurs en ZrO₂ dans les VC, l'évolution du taux de lixiviation en fonction du temps et de la teneur en ZrO₂ dans les VC, pour les deux tests de lixiviation atteint en fin de lixiviation la formation de l'équilibre de lixiviation. Ceci indique qu'il y a formation d'une couche de passivation (gel de corrosion des verres).

Globalement, le matériau à 4.48 % de ZrO₂ montre le meilleur comportement à la lixiviation, surtout pour l'ensemble des quatre éléments étudiés pour les deux tests MCC1 et MCC2.

Les taux de lixiviation se stabilisent à : des valeurs inférieures à : $7.03 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j en Si, $2.914 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j en Al, $2.5 \cdot 10^{-9}$ kg/m²j en Mg, $2.14 \cdot 10^{-9}$ kg/m²j en Ce pour le même matériau et le même protocole soit 4.48% de ZrO₂ (MCC1), ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixiviats par rapport à la quantité totale dans les VC de: 0.72% pour Si, 0.024% pour Al, 0.033% pour Mg et 0.29% pour Ce.

Ce phénomène indique qu'il y a la formation de l'équilibre de lixiviation au bout du 42^{ème} jour de test.

Pour les VC élaborées à $T_c = 900\text{ °C}$, les concentrations les plus faibles en Si sont pour les VC à 4.48 % et 3.48 % de ZrO_2 lixiviées en MCC1 ($5.00 \cdot 10^{-3}\text{ kg/m}^3$ et 8.810^{-3} kg/m^3), respectivement. Ces VC relarguent le moins de Ce et Si.

En fin de lixiviation, c'est la VC à 2.48 % de ZrO_2 , lixivié par MCC2, qui donne les pertes de masse les plus faibles en Si ($0.61 \cdot 10^{-5}\text{ kg/m}^2$) et en Ce ($2.6754 \cdot 10^{-5}\text{ kg/m}^2$) et celle à 1.00 % de ZrO_2 lixivié par MCC2, qui donne les valeurs les plus faibles en Al ($3.09 \cdot 10^{-5}\text{ kg/m}^2$) et en Mg ($6.93 \cdot 10^{-5}\text{ kg/m}^2$).

Ce résultat est différent de celui obtenu pour les VC synthétisées avec $T_c = 1010\text{ °C}$, qui montrent que la VC la plus stable chimiquement est celle contenant 4.48 % de ZrO_2 pour le test MCC1.

Pour les deux tests de lixiviation, et pour l'ensemble des teneurs en ZrO_2 dans les VC, l'évolution du taux de lixiviation en fonction du temps, pour Si et Ce, atteint l'équilibre de lixiviation, et donc il y a formation d'une couche de passivation qui empêche la dissolution du cérium, simulateur d'actinide ; en même temps que celle du silicium, élément principal du verre de base.

Les taux de lixiviation se stabilisent à des valeurs inférieures à : $0.0103 \cdot 10^{-6}\text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Si, $0.0402 \cdot 10^{-6}\text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Al, $0.0167 \cdot 10^{-6}\text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Mg, $0.0283 \cdot 10^{-6}\text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Ce, ce qui représente une dissolution des éléments dans les lixiviats, calculée par rapport à la quantité totale de ceux-ci dans les VC de : 0.163 % pour Si, 0.295 % pour Al, 1.74% pour Mg et 0.1% pour Ce, pour la VC contenant 3.48%(MCC1) en Si, 4.48% (MCC2) en Al, 3.48 (MCC2) en Mg et 6.4% (MCC1) en Ce respectivement.

De ces résultats, il apparaît que l'ensemble des VC ont un bon comportement à la lixiviation, les meilleurs étant celles contenant 3.48 et 4.48 % de ZrO_2 ; pour le test de lixiviation MCC2.

Pour les meilleurs VC ($T_c = 1010\text{ °C}$) lixiviées en présence d'argile, les concentrations en Al, Mg et Ce sont très faibles durant tout le test, et restent inférieures à $0.270 \cdot 10^{-3}\text{ kg/m}^3$ pour Al, à $0.515 \cdot 10^{-3}\text{ kg/m}^3$ pour Mg et à $1.862 \cdot 10^{-3}\text{ kg/m}^3$ pour Ce. Ces éléments sont donc peu solubilisés en présence d'argile. Il se peut qu'ils soient fixés sur l'argile, par échange cationique avec les éléments de celle-ci.

La diminution de la perte de masse en Al et Ce dans les lixiviats, en fin de lixiviation, montre l'affinité de ces deux éléments pour l'argile, qui absorbe ces deux éléments par échange cationique avec les cristaux de l'argile. Par contre, le Si et le Mg ne montrent pas de solubilité dans l'argile, et ont une grande solubilité dans l'eau comparés aux deux autres éléments étudiés.

Nous pouvons conclure qu'en présence d'argile, le verre reste durable vis-à-vis de la lixiviation jusqu'au 42^{ème} jour. Les autres éléments solubilisés avant cette durée sont probablement ceux contenus à la surface du matériau dans les céramiques confinés dans celui-ci.

Globalement, ce sont les pertes de masse en Al qui sont les plus faibles ($0.407 \cdot 10^{-5}\text{ kg/m}^2$). Ceci indique l'affinité de cet élément pour l'argile, qui par échange cationique avec les cristaux de l'argile absorbe Al, mais également Ce et rejette d'autres cations, comme Mg (de la kaolinite). L'augmentation de la teneur de ce dernier dans les lixiviats proviendrait donc plus de l'argile que de la VC elle-même.

Le taux de lixiviation des éléments étudiés exprime leur vitesse de dissolution. Pour Mg et Ce, il montre que la vitesse de dissolution de ces deux éléments est décroissante. Pour Al, la vitesse de dissolution de cet élément tend vers zéro. On tend donc vers la formation d'une

couche de passivation autour de la VC; Al et Ce ayant une affinité pour l'argile en fin de test. Mg qui n'a pas d'affinité pour l'argile se redépose donc sur la VC en formant probablement un oxy-hydroxyde de Mg, qui rend la VC imperméable à l'eau, et ralentit fortement la dissolution de tous les éléments en fin de test. L'équilibre de lixiviation est donc atteint au 96^e jour de test.

Des études approfondies du matériau après lixiviation sont nécessaires pour confirmer la nature des éléments qui constituent la couche de passivation, notamment pour confirmer sa richesse en Mg.

Pour l'ensemble des quatre éléments lixiviés, la vitesse de lixiviation se stabilise à une valeur basse, qui est inférieure à $57.49 \cdot 10^{-8} \text{ kg/m}^2\text{j}$ pour Si, à $20.8 \cdot 10^{-9}$ et $16.88 \cdot 10^{-8} \text{ kg/m}^2\text{j}$ pour Mg et Ce. Elle est quasiment nulle pour Al.

Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que celle trouvée pour le matériau élaboré à $T_c = 1010 \text{ }^\circ\text{C}$, sauf pour Al, qui montre le meilleur comportement à la lixiviation pour les VC élaborées aux deux températures de cristallisation (1010 et $900 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ceci vient confirmer que la température de cristallisation $T_c=1010 \text{ }^\circ\text{C}$, donne également les meilleurs propriétés de durabilité chimique; comparés à ceux élaborés à $T_c= 900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nous avons réalisé les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 pour l'ensemble des VC élaborés à $T_c = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les concentrations les plus faibles en Si sont pour les VC à 3.48 % de ZrO_2 lixiviés en MCC1 ($4.00 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$). Cette même VC lorsqu'elle est lixiviée à haute température (test MCC2) relargue le plus de Si dans les lixiviats ($114.4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$). La température de lixiviation élevée étant donc défavorable à sa stabilité chimique.

La VC contenant 2.48 % de ZrO_2 est la plus stable vis-à-vis du relargage de Al ($1.7 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$) pour le test MCC2, malgré la température élevée de ce test. De manière contradictoire, cependant, cette même VC lorsqu'elle est lixiviée à faible température (test MCC1) relargue le plus de Al dans les lixiviats ($6.6 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$).

La VC contenant 6.40 % de ZrO_2 est la plus stable chimiquement vis-à-vis de Mg ($2.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$) malgré la grande teneur en ZrO_2 et le milieu agressif (MCC2).

Les quantités de Ce lixiviés sont très faibles par rapport à ceux des autres éléments. La valeur maximale ne dépasse pas $2.374 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ pour la VC contenant 2.48 % en ZrO_2 , pour le test MCC2. Nous constatons que le matériau contenant 2.48 % de ZrO_2 (MCC1) est le plus stable chimiquement en Ce, et donne seulement $0.096 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, après 42^{ème} jours de test.

Pour ce qui est des valeurs de perte de masse en Si et Mg en fin de lixiviation, nous constatons que le matériau à 5.70 % de ZrO_2 lixivié par le test MCC2 donne les valeurs les plus faibles en Si ($2.9043 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$), mais la plus grande en Mg ($78.1333 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$).

La VC contenant 6.40 % de ZrO_2 , lixiviée avec MCC2 relargue le moins de Mg ($19.333 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$). Il en est de même pour la VC contenant 2.48 % de ZrO_2 (MCC2) qui donne la meilleure valeur de perte de masse en Al ($2.4808 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$), mais la plus grande quantité de Ce relarguée ($9.3678 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$).

Globalement, la perte de masse en Ce la plus faible ($0.3794 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$) est pour la VC contenant 4.48 % de ZrO_2 lixiviée en MCC1.

Au regard des quantités de Ce relarguées, c'est le matériau contenant 4.48 % de ZrO_2 lixivié par MCC1, qui relargue le moins du simulateur de radioisotope. A l'exception de Ce, tous ces

résultats ne ressemblent pas à ceux obtenus pour les VC élaborées à $T_c=1010$ et 900 °C. Nous pouvons conclure que les VC élaborées à $T_c= 1100$ °C, sont les moins stables chimiquement.

On constate que malgré que les pertes de masses élémentaires soient faibles, elles ne permettent pas de conclure sur une teneur en ZrO_2 dans la VC, ni sur une température T_c donnée ou sur le meilleur test de lixiviation à effectuer ; contrairement aux VC élaborées aux températures T_c de 900 et 1010 °C, qui montrent la stabilité chimique de la VC contenant 4.48 % de ZrO_2 , comparée aux autres VC de différentes compositions chimiques.

Nous avons réalisé la lixiviation en mode statique du matériau contenant 4.48 % de ZrO_2 élaboré à $T_c= 1100$ °C, en présence d'argile.

La perte de masse en Al semble diminuer régulièrement au cours du test, et celle en Ce semble diminuer légèrement en fin de test ($5.2810 \cdot 10^{-5}$ kg/m^2), montrant l'affinité de ces deux éléments pour l'argile.

La vitesse de lixiviation de Al est quasi nulle, et celle de Ce diminue au cours du temps, montrant l'affinité de ces deux éléments pour l'argile.

L'évolution des valeurs de τ en fonction du temps, pour Si et Mg, montre qu'on tend vers l'équilibre de lixiviation, et donc il y a formation d'une couche de passivation qui empêche la dissolution des éléments de la VC, en particulier Ce et Al, élément principal du verre de base.

Pour Si la vitesse de lixiviation se stabilise au dessous de $25 \cdot 10^{-9}$ kg/m^2j , pour Mg en dessous de $63.3 \cdot 10^{-9}$ kg/m^2j , pour Ce en dessous de $81 \cdot 10^{-9}$ kg/m^2j . Pour Al, la vitesse de lixiviation est extrêmement lente. Elle est pratiquement nulle.

Ce résultat se rapproche de celui trouvé pour la VC élaborée à $T_c = 900$ °C pour Si, Mg et Al. Pour le Ce, la vitesse de lixiviation pour la VC élaborée à $T_c = 900$ °C ($16.88 \cdot 10^{-8}$ kg/m^2j), est plus grande que celle de la VC élaborée à $T_c= 1100$ °C ($8.10 \cdot 10^{-8}$ kg/m^2j).

Donc, on peut conclure que la VC élaborée à $T_c = 1100$ °C a une meilleure durabilité chimique en présence d'argile comparée à celle élaborée à 900 °C. On remarque que Al a une affinité pour l'argile qui est en contact avec l'eau, pour l'ensemble des VC quelque soit leur température de cristallisation T_c .

B.II.2. Vitrocéramiques riches en TiO₂

Dans cette étude, nous avons fait varier la teneur en TiO₂ dans les VC, afin d'étudier la nature des phases cristallines germées dans les VC.

B.II.2.1. Synthèse des vitrocéramiques

La synthèse des VC est réalisée par la méthode discontinue de double fusion suivie d'un traitement de germination et de croissance des grains. Les matériaux sont synthétisés en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe B.II.1.1.1, avec Tc = 1010 °C.

La synthèse des VC est réalisée à partir du verre de base, synthétisé au paragraphe B.I.1.1. Au total, quatre mélanges réactionnels de poudres sont préparés, pour avoir des VC avec des différents teneurs en TiO₂ variables comme suit: 4.11, 5.11, 6.11 et 7.10. Ces VC seront notées : VC1, VC2, VC3 et VC4, respectivement. La composition des matériaux est donnée au tableau B.II.55.

Tableau B.II.55: Composition chimique (en m.%) des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en TiO₂

| Oxyde | VC1 | VC2 | VC3 | VC4 |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| TiO ₂ | 4.110 | 5.110 | 6.110 | 7.110 |
| Al ₂ O ₃ | 13.040 | 13.040 | 13.040 | 13.040 |
| B ₂ O ₂ | 0.800 | 0.800 | 0.800 | 0.800 |
| BaO | 1.600 | 1.600 | 1.600 | 1.600 |
| CaO | 9.000 | 9.000 | 9.000 | 9.000 |
| CeO ₂ | 3.010 | 3.010 | 3.010 | 3.010 |
| CrO ₃ | 0.400 | 0.400 | 0.400 | 0.400 |
| Er ₂ O ₃ | 1.310 | 1.310 | 1.310 | 1.310 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.310 | 1.310 | 1.310 | 1.310 |
| K ₂ O | 0.670 | 0.670 | 0.670 | 0.670 |
| La ₂ O ₃ | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Li ₂ O | 4.220 | 4.220 | 4.220 | 4.220 |
| MgO | 3.500 | 3.500 | 3.500 | 3.500 |
| MnO ₂ | 0.200 | 0.200 | 0.200 | 0.200 |
| MoO ₃ | 2.810 | 2.810 | 2.810 | 2.810 |
| Nd ₂ O ₃ | 1.200 | 1.200 | 1.200 | 1.200 |
| NiO | 0.600 | 0.600 | 0.600 | 0.600 |
| P ₂ O ₅ | 0.400 | 0.400 | 0.400 | 0.400 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 |
| SiO ₂ | 49.02 | 48.020 | 47.02 | 46.02 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.200 | 0.200 | 0.200 | 0.200 |
| V ₂ O ₅ | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 |
| WO ₃ | 0.800 | 0.800 | 0.800 | 0.800 |
| Y ₂ O ₃ | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Yb ₂ O ₃ | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 |
| ZrO ₂ | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Total | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

B.II.2.2. Caractérisation physique des vitrocéramiques

B.II.2.2.1. Morphologie

Nous constatons que la synthèse de la VC ayant 7.11 % de TiO_2 n'a pas réussie ; cette VC présentant une très forte cristallisation dans la masse au moment de la coulée.

Pour les autres teneurs en TiO_2 dans la VC, après le traitement de cristallisation des matériaux, les échantillons qui avaient un aspect vitreux deviennent opaques. Leur couleur est grise foncé avec des reflets marrons.

Sur les coupes transversales des vitrocéramiques, on observe à l'œil nu une différence relativement nette d'aspect entre la surface et le cœur des échantillons, qui est d'un gris plus foncé (figure B.II.92).



Figure B.II.92: Aspect des vitrocéramiques riches en TiO_2 .

B.II.2.2.2. Densité

➤ Mode opératoire

La densité de différentes VC ayant différentes teneurs en TiO_2 est mesurée au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE) par la méthode d'Archimède (densité par immersion), en suivant le mode opératoire décrit au § A.IV.2.1.1. La densité obtenue est notée ρ_A . Elle est calculée avec une moyenne de deux essais.

➤ Résultats et discussion

Les résultats mesurés de la densité sont donnés au tableau B.II.56.

Nous constatons que la densité des VC varie aléatoirement avec la teneur en TiO_2 . De manière générale, elle est comprise entre 2.8913 et 2.9618 g/cm^3 , pour des teneurs en TiO_2 dans la VC allant de 4.11 à 6.11 %.

Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles des VC riches en ZrO_2 , élaborées à $T_c = 1010$ °C, qui était comprise entre 2.9131 et 2.9980 g/cm^3 pour l'ensemble des VC. Elles varient cependant plus régulièrement avec la teneur en TiO_2 dans les VC.

Tableau B.II.56: Densité par immersion des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en TiO₂

| VC | VC1 | VC2 | VC3 | VC4 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| TiO ₂ (m.%) | 4.11 | 5.11 | 6.11 | 7.11 |
| ρ_A (g/cm ³) | 2.9618 | 2.8913 | 2.9192 | ----- |

Dans l'ensemble, les résultats obtenus se rapprochent des densités des VC nucléaires rapportées dans la littérature. Des VC à base de diopside (PNC 62) et diopside (PNC 718), synthétisées dans un verre borosilicate riche en TiO₂ élaborés à T_f =1185 et 1120 °C respectivement ont des densités de 3.01 et 2.94 g/cm³, respectivement. D'autres matériaux, à base de sphène ont une densité comprise entre 2.78 et 2.95 g/cm³ [41].

A. Quintas et al. [42] ont synthétisé une VC à partir d'un verre aluminoborosilicaté, riche en Lu destiné au confinement des DR à haute activité (HLW), avec T_f =1350 °C et T_c =934 °C. Ils rapportent une valeur de densité de 2.946 g/cm³. Cette valeur est proche de nos valeurs expérimentales.

T. Wakihara et al. [43] ont étudié l'influence de la teneur en TiO₂ dans un verre du système Y-Si-Al-O-N, synthétisé 1700 °C et trouvent des densités qui varient aléatoirement avec la teneur en TiO₂. Leurs densités sont toutes supérieures à 3.5 g/cm³. Ces valeurs sont supérieures à nos valeurs. L'yttrium (Y) de masse atomique 88.90 uma étant le dopant prépondérant dans le verre étudié a contribué à augmenter la densité de ce matériau.

B.II.2.3. Caractérisation microstructurale

B.II.2.3.1. Diffraction des rayons X

➤ Mode opératoire

Afin d'identifier les phases cristallines formées lors de la céramisation des matériaux, nous avons réalisé l'analyse par diffraction des rayons X des VC élaborées avec différentes teneurs en TiO₂, à T_c=1010 °C, en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe B.II.1.1.3.a.

Les mesures sont réalisées à la température ambiante sur des échantillons broyés et tamisés de manière à obtenir des poudres de granulométrie inférieure à 80 µm, afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux. Le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur à mortier électrique en agath, de marque Retsch GmbH 5657. Nous avons réalisé l'identification de phase à l'aide du logiciel Philips X'Pert High Score Plus 2004, version 4.1 [3]. Les fiches JCPDS des étalons standards d'identification sont données en Annexe.

➤ Résultats et discussions

Les diffractogrammes des VC étudiées sont rassemblés à la figure B.II.93. L'identification des phases cristallines des VC à différentes teneurs en TiO₂ est donnée au tableau B.II.57.

A l'exception de la VC7, pour l'ensemble des matériaux, la phase majoritaire formée est un aluminosilicate, de la famille des pyroxenes (Si₂O₆), qui est connu comme étant une barrière de confinement contre la dissipation des radionucléides. Sa structure cristalline est orthorhombic ou monoclinic. Sa teneur dans les VC est supérieure à 70 %.

Elle est de 77 % pour $\text{TiO}_2 = 4.11$ et 5.11 %, puis elle diminue au détriment du molybdate de Ca, CaMoO_4 , matériau de confinement des produits de fission [44], et de titanates (calzirtite, et $\text{Ba}_{0.905}\text{Ca}_{0.08}(\text{TiO}_3)$).

La formation de la calzirtite, $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$, est favorisée par l'augmentation de la teneur en TiO_2 dans les matériaux. Elle augmente de 10 à 12 %, lorsque l'on passe de 4.1 à 6.1 % de TiO_2 dans les VC.

Il est à noter que cette phase a été identifiée par H.J. Rossell [45] comme ayant germé dans un système proche de celui que nous avons synthétisé, le système $\text{CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, élaboré à des températures de fusion inférieures à 1370 °C.

Yu-Han et Wu Taiwan [46] ont synthétisé une VC dans un système également comparable à celui que nous avons étudié, en l'occurrence des VC Li-aluminosilicate riches en TiO_2 et en ZrO_2 . Ces auteurs ont identifié également la phase alumino-silicate. Ils remarquent la formation de la phase β -quartz à une température T_c assez basse de 750 °C. Puis cette phase se transforme en β -spodumène de type pyroxène, à une température plus élevée d'environ 880 °C.

Nous pouvons conclure qu'en faisant varier la teneur en TiO_2 dans les VC de 4.11 à 6.11 m.%, nous constatons, que l'ensemble des VC synthétisées contiennent des cristaux hautement résistants à l'auto-irradiation, et qui sont capables de confiner les éléments de DR [14, 15].

M. Chavoutier et al. [47] ont synthétisé une VC dans le système $\text{SiO}_2, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$ et TiO_2 , avec un traitement de double fusion à 1450 °C. Ils observent la germination de la phase spodumène (Si_2O_6) pour une température de cristallisation au delà de 1105 °C.

L.S. Bozadzhiev et al. [48] ont synthétisé à une température de fusion de 1450 °C, suivie d'une cristallisation à 950 °C, une VC à base de basanite (85-95 m.%) et d'oxydes des éléments du groupe I-VIII du tableau périodique (5-15 m.%), simulant ainsi des éléments radioactifs contenus dans la solution de DR. Ils constatent la formation d'une structure pyroxène $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$, très isomorphe, qui forme une solution solide avec les éléments de DR, tels que: Sr, Ba, Zr, Y, Ga, Ce, Pr, Nd, Gd, etc.

De tous ces résultats, il apparaît qu'un traitement thermique de cristallisation à une température supérieure à 950 °C, dans des systèmes comparables à celui que nous avons employé, favorise la formation d'un aluminosilicate, de la famille des pyroxènes. Ce qui le cas pour les VC présentement étudiées, qui cristallisent à 1010 °C.

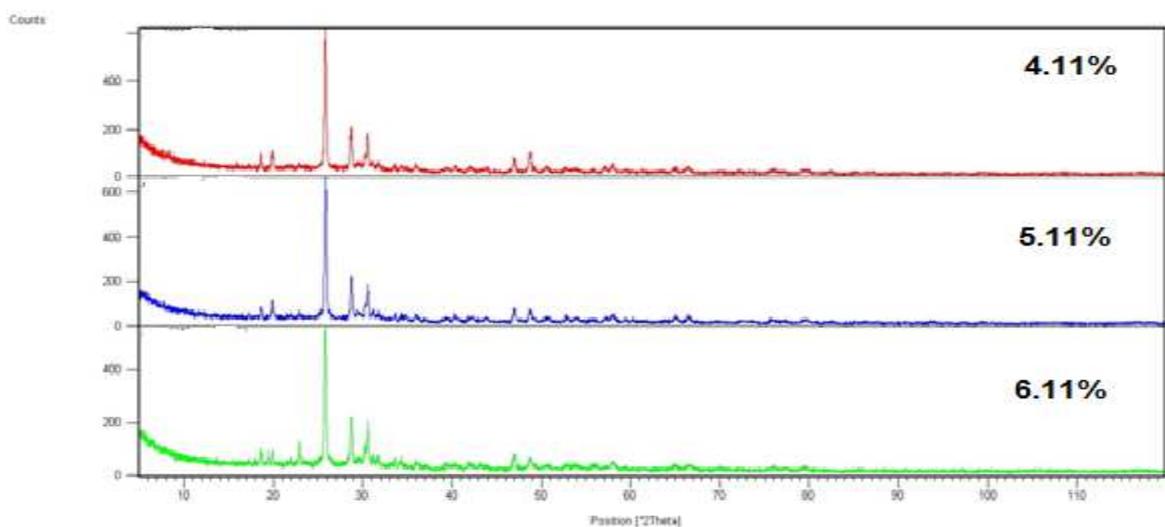


Figure B.II.93: Diffractogrammes des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en TiO_2 .

Tableau B.II.57: Identification des phases cristallines des vitrocéramiques à différentes teneurs en TiO₂

| VC | TiO ₂ (m.%) | Composition semi-quantitative (%) | Fiches JCPDS d'identification [58] |
|-----|------------------------|---|--|
| VC1 | 4.1 | 77 % Mg _{0.6} Al _{1.2} Si _{1.8} O ₆ 11 % CaMoO ₄ 10 % Li ₂ Fe ₅ Cr ₅ O ₁₆ 1 % KFeO ₂ | 01-075-1568 01-085-0585 01-073-0213 01-083-2153 |
| VC2 | 5.1 | 77 % Mg _{0.6} Al _{1.2} Si _{1.8} O ₆ 9 % CaMoO ₄ 11 % Ca ₂ Zr ₅ Ti ₂ O ₁₆ 3 % Pr ₁₅ Ni ₇ Si ₁₀ | 01-075-1568 01-085-0585 01-077-1131 01-077-1647 |
| VC3 | 6.1 | 70% Mg _{0.6} Al _{1.2} Si _{1.8} O ₆ 15 % CaMoO ₄ 12% Ca ₂ Zr ₅ Ti ₂ O ₁₆ 3% Ba _{0.905} Ca _{0.08} (TiO ₃) | 01-073-2338 01-085-0585 01-077-1131 01-082-2234 |
| VC4 | 7.1 | --- | --- |

B.II.2.3.2. Microscopie électronique à balayage

➤ Mode opératoire

L'observation de la microstructure des VC ayant différentes teneurs en TiO₂ est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé dans cette étude est un équipement Philips ESEM XL 30, du laboratoire du microscope électronique à balayage, de l'Université Mouloud MAMERI, de Tizi-Ouzou. Les VC sont micrographiées en mode environnemental BSE.

L'observation de la microstructure des VC est effectuée sur la section transversale des échantillons, afin d'éviter l'effet de surface lors de la céramisation [6].

➤ Résultats et discussions

Les micrographies obtenues sont représentées aux figures B.II.94, B.II.95 et B.II.96. Ces micrographies nous ont permis d'observer les phases cristallines qui ont germé à l'intérieur de la masse vitreuse.

Comme pour l'identification de phase, nous constatons une forte céramisation des échantillons, qui croit avec la teneur en TiO₂. Nous remarquons avec clarté les parties foncées sous forme de prismes caractéristiques de la germination des phases pyroxènes dans la plupart

des échantillons. Cette forme apparaît souvent dans la structure monoclinique. Certains auteurs décrivent ces prismes comme étant « trapus » [49].

Ce type de micrographies est caractéristique de certaines VC riches en TiO_2 , et est cité dans la littérature [46].

Les cristaux de calziritite sont de forme dipyramidale mais de couleur plus claire, apparaissant comme des petits amoncellements contrastant sur les micrographies [45]. Les phases apparaissant en plaquettes claires sont des cristaux de powellite, de structure tétragonale [50].

Les autres contrastes sur les micrographies, représentent les phases minoritaires, difficilement identifiables.

Nous pouvons conclure que ces observations nous ont permis de confirmer la nature des phases cristallines majoritaires identifiées par analyse DRX, dans l'ensemble des VC ayant différentes teneurs en TiO_2 .

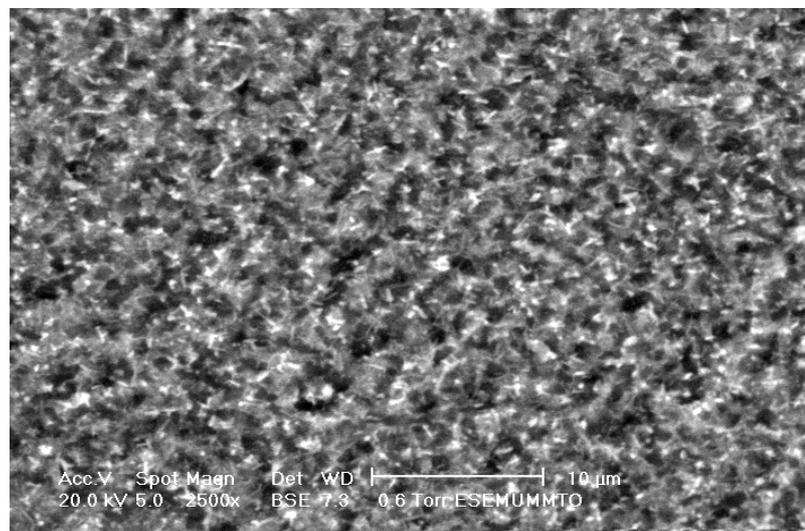


Figure B.II.94: Micrographie MEB de la vitrocéramique contenant 4.11 % de TiO_2

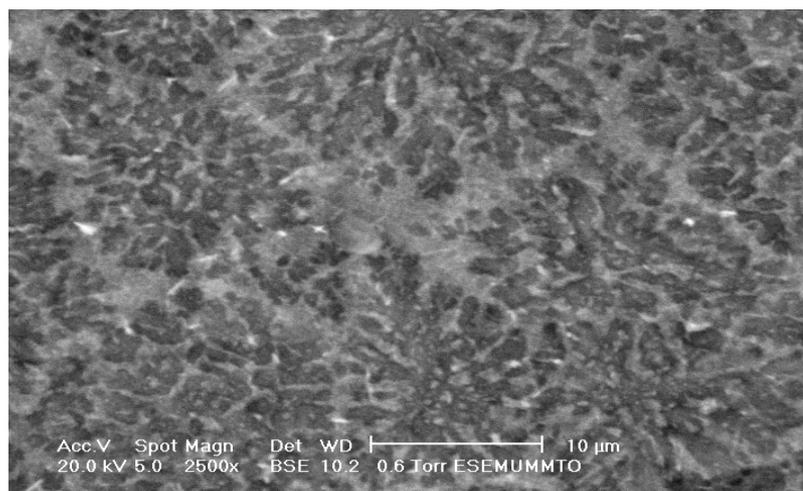


Figure B.II.95: Micrographie MEB de la vitrocéramique contenant 5.11 % de TiO_2

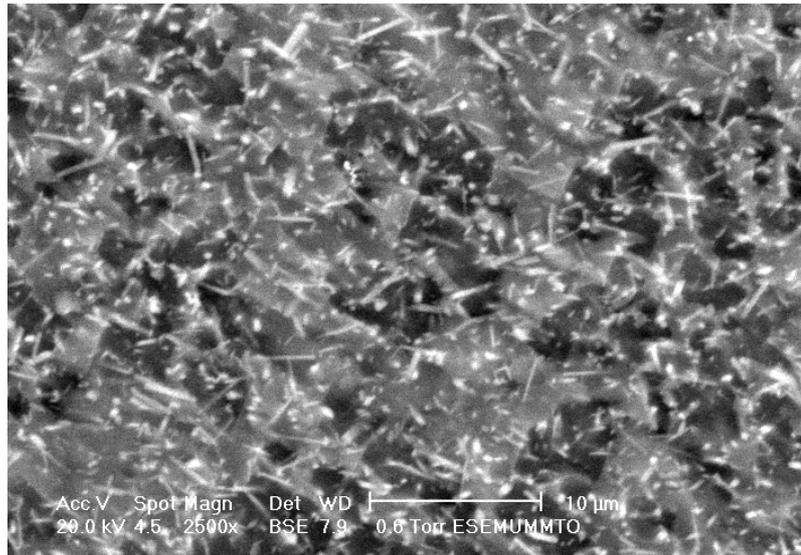


Figure B.II.96: Micrographie MEB de la vitrocéramique contenant 6.11% de TiO₂

B.II.2.3.3. Analyse thermique différentielle: Détermination de T_g, T_c et T_f

➤ Mode opératoire

L'analyse ATD des VC ayant différentes teneurs en TiO₂ est réalisée à l'aide d'un appareil NETZSCH STA 409 PC. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles retenues pour les VC ayant différentes teneurs en ZrO₂ (tableau B.II.6, § B.II.1.2.3.).

Les échantillons sous forme de poudres sont placés dans un creuset en alumine. Les analyses sont réalisées dans une gamme de température allant de 20 à 1450 °C.

➤ Résultats et discussions

L'analyse ATD des VC ayant différentes teneurs en TiO₂ a donné les thermogrammes donnés à la figure B.II.97.

Les résultats de l'analyse ATD confirment ceux obtenus par diffraction des rayons X.

Seule la VC à 5.11 % de TiO₂ montre autour de 563 °C un léger pic attribué à la température de cristallisation du verre de base.

Une transformation allotropique du cristal de la calzirtite de la forme monoclinic à tétragonal autour de 990 °C, est observée pour les trois VC à différentes teneurs en TiO₂. Elle est localisée à 999.1 °C pour VC1, à 986.11 °C pour VC2, et à 997.4 °C pour VC3.

Il est à noter que le cristal de calzirtite, Ca₂Zr₅Ti₂O₁₆, est souvent associé à celui de la zirconolite dans des roches de type magma, et montrent peu de variations dans leur composition, en particulier le type de substitution vis-à-vis des lanthanides et actinides, se trouvant à l'état de traces dans ces roches [53]

Une transformation allotropique entre 1096 et 1085 °C, attribuable au cristal de pyroxène, est observée pour les trois VC à différentes teneurs en TiO₂. Elle est localisée à 1096.33 °C pour VC1, à 1085.2876 °C pour VC2, et à 1083.8187 °C pour VC3.

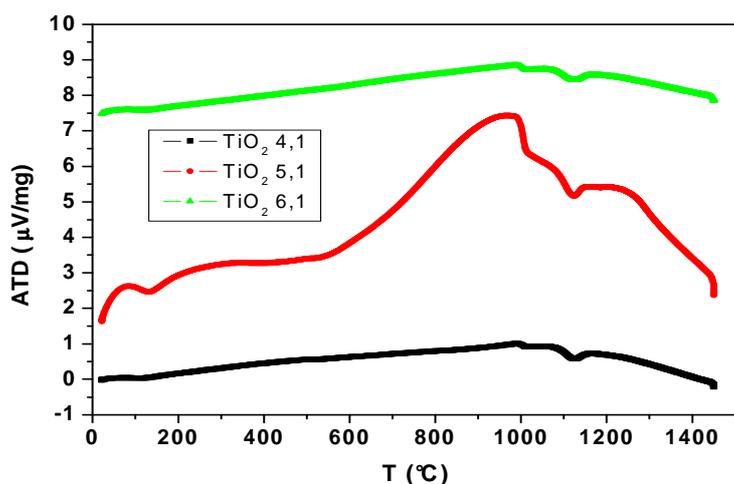


Figure B.II.97: Diagrammes ATD des vitrocéramiques ayant différents teneurs en TiO₂

M. Chavoutier et al. [47] signalent la transformation de phase du spodumène, composé de la même famille que le pyroxène, autour de 1050 °C, dans une VC élaborée à partir d'un verre de type Li₂O–Al₂O₃–SiO₂.

Quant à S.N. Salama et al. [54], ils signalent la cristallisation du pyroxène dans l'intervalle de température de 775-985 °C, en fonction du traitement thermique que subit l'échantillon, de sa composition et surtout des dopages du cristal.

En effet, W.A. Deer [55] signale la grande variété des substitutions dans les molécules de cette famille W₁p(X, Y)_{1+p}Z₂O₆, avec W = Ca, Na, . . . ; X =Mg²⁺, Fe²⁺, Mn, Zn, Li, . . . ; Y =Al, Fe³⁺, Cr, Ti, . . . et Z = Si, Al, Fe, . . . , P≈1. Le grand spectre de substitutions dans le groupe (X, Y) nécessite une compensation de charge dans le groupe (W, Z), tel que la somme des charges de: W, X, Y et Z) est égale à 12. Cette grande variété de substitutions déplace significativement les températures de transformations allotropiques observées sur les graphes.

Malgré les grandes possibilités de substitution de ces minéraux, leurs propriétés de base restent très similaires.

Une transformation allotropique autour de 1150 °C est attribuable au cristal de la wollastonite. Elle est localisée à 1142.1347 °C pour VC1, à 1142.6850 °C pour VC2, et à 1143.0869 °C pour VC3.

En effet, H. Khedim et al. [56] montrent la transformation, attribuable à la formation de pseudo wollastonite à 1170 °C. Le diagramme de phase ternaire de: SiO₂, Al₂O₃ et CaO montre bien le domaine d'existence de ces phases.

Nous remarquons que les transformations allotropiques de CaMoO₄ (630 et 690, 810 et 880 °C) sont indécélabes sur les diagrammes ATD, car la teneur en ce molybdate est très faible et donc les transformations ne sont pas apparentes sur les spectres.

X. Orhac [51] signale la transformation de la structure 2-CaMoO₄ en aiguille, observée à 630 et 690 °C dans des verres de type R7T7. Une forme haute température h-CaMoO₄ en dipyramide à base carrée du cristal est observée entre 810 °C et 880 °C.

Le changement de forme allotropique s'accompagne d'une différence de taille des cristaux allant de quelques µm (h-CaMoO₄) à plusieurs centaines de µm pour la forme basse température.

L'élévation de la température favorise donc la cristallisation. Ce changement de morphologie a été décelé sur un autre verre de confinement [52].

Enfin, on n'observe pas de phénomène de fusion jusqu'à 1450 °C.

B.II.2.3.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

➤ Mode opératoire

L'ensemble des VC synthétisées avec différentes teneurs en TiO₂ sont analysées par spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier.

L'appareil utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type NICOLET 380. La résolution de l'appareil est de 4 cm⁻¹. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm⁻¹. Le traitement informatique des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC [21].

➤ Résultats et discussions

L'analyse FTIR des différentes VC à différentes teneurs en TiO₂ a donné les spectres qui sont représentés à la figure B.II.98.

Les spectres FTIR des VC à différentes teneurs en TiO₂ mettent en évidence une bande d'absorption à 1427.1 cm⁻¹ correspond à la vibration de Ba-O [24].

Dans la région du spectre allant de 1100 à 1200 cm⁻¹, la bande correspondant à la présence de tétraèdres [SiO₄] est presque inexistante.

Les vibrations des liaisons Si-O-Si et SiO₂ amorphe, à 1083.0, 1081.4 et 1081.7 cm⁻¹, pour les VC: VC1, VC2 et VC3, respectivement. Cette bande d'absorption est rapportée à 1080 cm⁻¹ dans un verre pur [22]. Le décalage observé est dû aux différences de composition dans les VC synthétisées.

On observe à 775.2, 774.8, 776.7 cm⁻¹ la bande caractéristique de la structure annulaire des tétraèdres [SiO₄], pour les VC : VC1, VC2 et VC3, respectivement. Cette dernière est citée à 775 cm⁻¹ dans la littérature. Cette bande est très faible indiquant la forte céramisation du verre parent. Elle confirme également la présence de liaisons Si-O-Me, dans un système vitreux de base Si-Al-Me (Al, Mg) [23, 24].

La vibration d'élongation Ti-O apparaît à 440, 436 et 455 cm⁻¹, pour les vitrocéramiques: VC1, VC2 et VC3, respectivement. Cette bande apparaît à 455.7 cm⁻¹ dans les travaux de la littérature.

Les élongations des liaisons Ti-O caractéristiques de la formation du pont Ti-O-Ti apparaissent dans l'intervalle 493-456 cm⁻¹ [57].

La bande d'absorption autour de 405 cm⁻¹ pour les VC : VC1, VC2 et VC3, correspondent à la vibration de Zr-O. Cette bande est connue comme apparaissant à 400 cm⁻¹ [25].

Elle signale la présence de calzirtite de squelette Ca₂Zr₅Ti₂O₁₆ en proportion plus grande dans la VC3 (12%) que dans les autres VC.

Globalement, nous pouvons conclure que ces spectres sont représentatifs de la composition chimique complexe des VC étudiées.

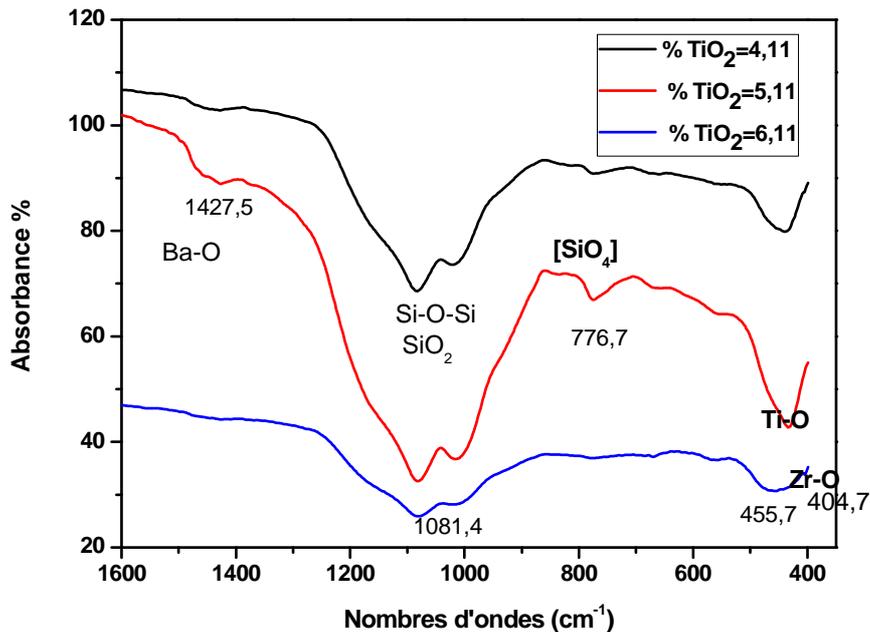


Figure B.II.98: Spectres FTIR des vitrocéramiques ayant différentes teneurs en TiO_2

B.II.2.4. Caractérisations chimiques des vitrocéramiques riches en TiO_2 : Tests MCC1 et MCC2

➤ Mode opératoire

Nous avons réalisé les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 pour l'ensemble des VC ayant différentes teneurs en TiO_2 , en employant le mode opératoire Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit au § B.I.3.3.a.

Les concentrations en Si, Al, Mg, et Ce sont mesurées par spectrométrie d'induction plasma (ICP-OES) après avoir obtenu les courbes d'étalonnage de chaque élément. Les concentrations en Ce sont mesurées par spectroscopie UV-visible après avoir tracé la courbe d'étalonnage de Ce.

Les pertes de masse élémentaires et les taux de lixiviation de ces éléments sont calculées selon les formules mathématiques décrites aux § A.IV.4.6.1. et A.IV.4.6.2, respectivement.

➤ Résultats et discussions

- Evolution des concentrations en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2

Les concentrations (C) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour chaque matériau dopé à différentes teneurs de TiO_2 sont données aux tableaux B.II.58 à B.II.61, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.99, B.II.100, B.II.101 et B.II.102, respectivement pour Si, Al, Mg et Ce.

Les concentrations des quatre éléments analysés, pour les différents tests dans les lixiviats sont très faibles jusqu'au 7^{ème} jour, puis elles croissent d'une façon aléatoire pour chaque matériau et chaque élément. Les éléments Si, Al et Mg lixiviés sont les plus élevés à cause de leurs fortes teneurs dans le réseau vitreux, malgré qu'ils sont aussi présents dans la structure des céramiques identifiées dans les VC ($Mg_{0.6} Al_{1.2} Si_{1.8} O_6$).

Cependant la concentration de Ce relaché est la plus faible pour l'ensemble des matériaux sauf pour le matériau à 6.11% (MCC1) de TiO_2 qui atteint un maximum de $9.33 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.

On constate que c'est le Ce et Mg qui sont relargés avec les plus faibles quantités ($1.123 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ et $1.87 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$) pour le même matériau et le même test 4.11% (MCC1).

Les concentrations les plus faibles en Si et Al sont pour les matériaux VC2 et VC3, malgré la température élevée et le milieu fermé du test MCC2 ($7.6 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ et $3.78 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, respectivement).

Le matériau le moins stable chimiquement en Si, Al et Mg est VC1, lixivié par MCC2 pour Si et Al ($59.6 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ et $8.61 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, respectivement) et par MCC1 pour Mg ($11.12 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$)

Tableau B.II.58: Evolution de la concentration en Si (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en TiO_2 dans les VC

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| TiO_2 (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.138 | 0.590 | 0.117 | 0.770 | 0.170 | 1.840 |
| 14 | 1.850 | 15.770 | 2.980 | 0.492 | 2.740 | 2.980 |
| 28 | 3.290 | 37.600 | 8.240 | 1.020 | 10.960 | 5.250 |
| 36 | 7.930 | 64.600 | 15.740 | 1.220 | 31.110 | 5.780 |
| 42 | 1.220 | 61.250 | 27.330 | 13.390 | 47.250 | 6.810 |
| 96 | 12.000 | 59.600 | 31.400 | 26.200 | 58.200 | 7.600 |

Tableau B.II.59: Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en TiO_2 dans les VC

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TiO_2 (%) | 4.1 | | 5.1 | | 6.1 | |
| Tests | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.480 | 0.350 | 0.347 | 0.110 | 0.120 | 0.180 |
| 14 | 0.644 | 4.240 | 0.551 | 0.681 | 1.050 | 1.620 |
| 28 | 2.115 | 8.340 | 1.179 | 2.240 | 1.138 | 2.140 |
| 36 | 6.120 | 8.610 | 4.400 | 3.780 | 4.700 | 4.540 |

Tableau B.II.60: Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en TiO₂ dans les VC

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|--------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| TiO ₂ % | 4.1 | | 5.1 | | 6.1 | |
| Tests | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.2 | 0.014 | 0.39 | 0.32 | 0.15 | 0.12 |
| 14 | 2.37 | 0.62 | 0.57 | 2.48 | 0.198 | 10.58 |
| 28 | 5.202 | 1.54 | 3.288 | 9.5 | 0.297 | 18.22 |
| 36 | 11.12 | 1.87 | 9.16 | 2.52 | 2.42 | 3.04 |

Tableau B.II.61: Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps et de la teneur en TiO₂ dans les VC

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|----------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| TiO ₂ (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.077 | 0.0329 | 0.0683 | 0.110 | 0.102 | 0.056 |
| 14 | 0.678 | 0.740 | 0.820 | 1.368 | 0.796 | 0.876 |
| 28 | 0.740 | 0.808 | 0.908 | 1.682 | 1.682 | 1.756 |
| 36 | 1.770 | 1.812 | 1.816 | 2.262 | 1.812 | 2.098 |
| 42 | 1.209 | 1.123 | 1.434 | 1.338 | 9.336 | 1.218 |

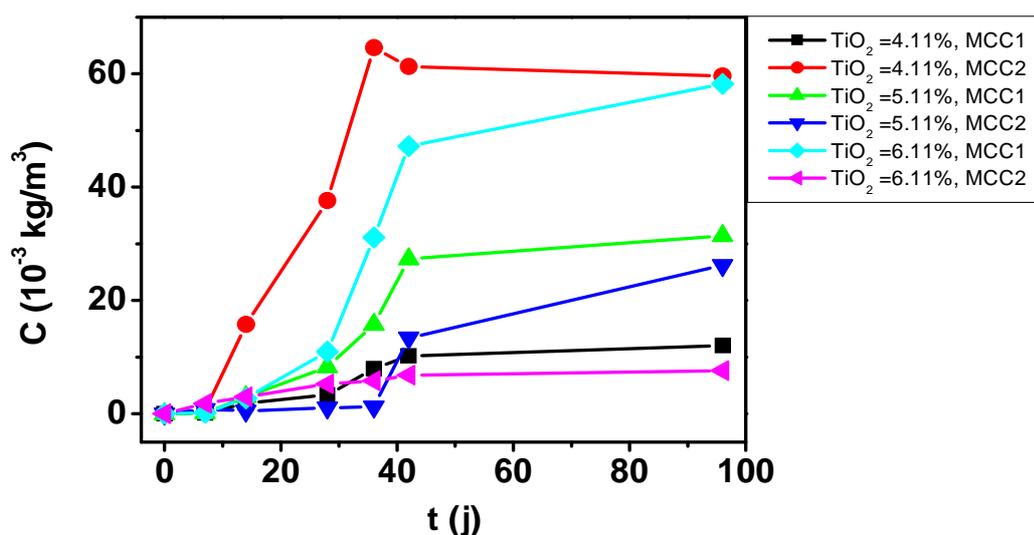


Figure B.II.99: Evolution de la concentration en Si (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

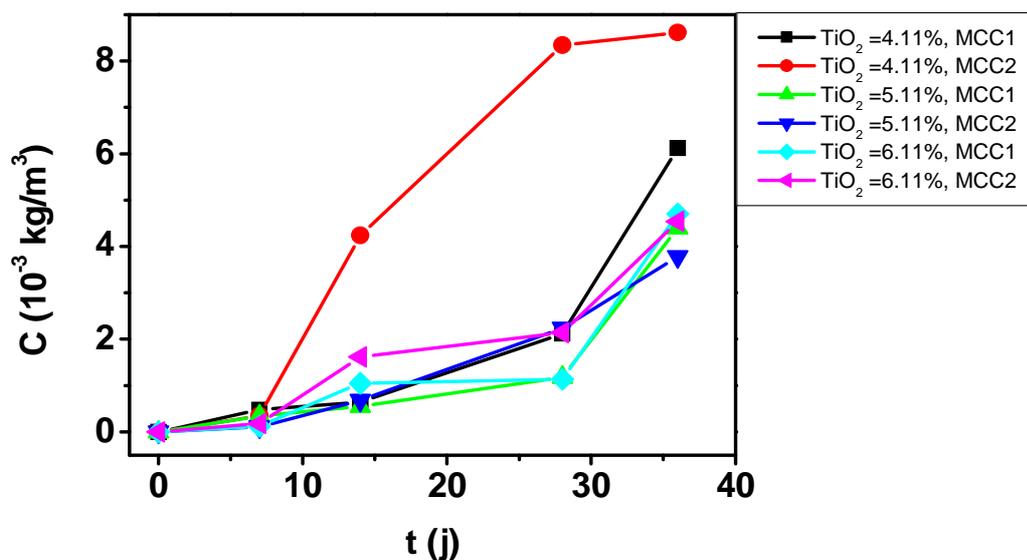


Figure B.II.100: Evolution de la concentration en Al (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

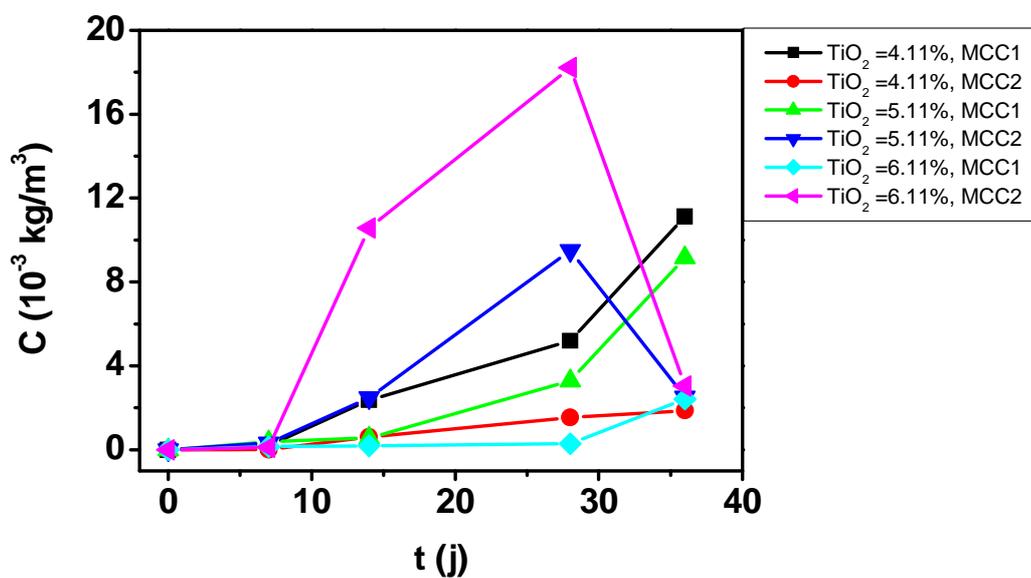


Figure B.II.101: Evolution de la concentration en Mg (10^{-3} kg/m³) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

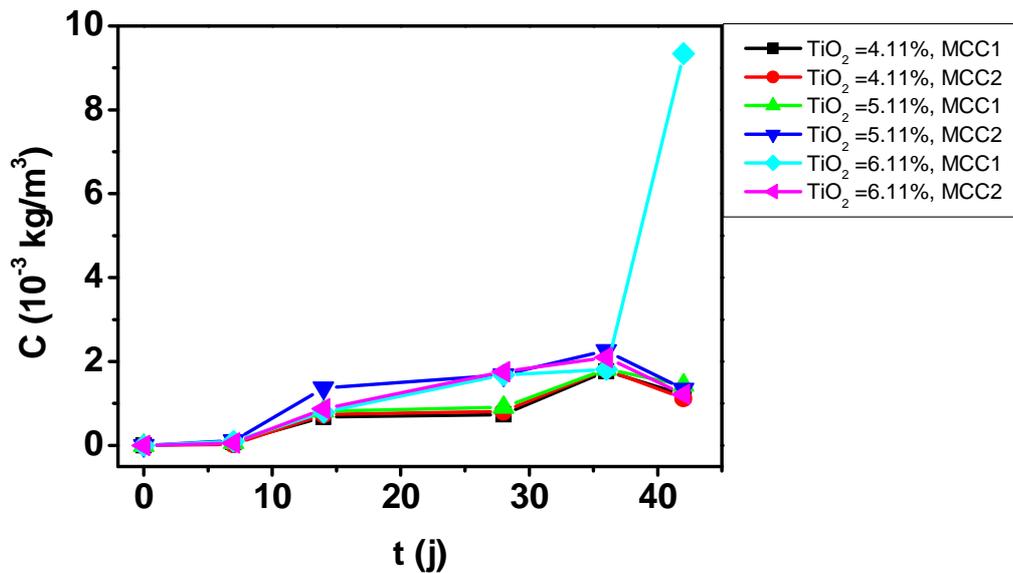


Figure B.II.102: Evolution de la concentration en Ce (10^{-3} kg/m^3) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2

- Evolution des pertes de masses élémentaires en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2

Les pertes de masse élémentaires (M) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour chaque matériau dopé à différentes teneurs de TiO_2 sont donnés aux tableaux B.II.62, B.II.63, B.II.64 et B.II.65, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.103, B.II.104, B.II.105 et B.II.106, respectivement pour Si, Al, Mg et Ce.

Tableau B.II.62: Evolution de la perte de masse en Si des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO_2

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|-----------------------------|--------------------------------|----------------|---------|---------|---------|--------|
| TiO_2 (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| Ai | 22.91 | | 22.44 | | 21.97 | |
| S (10^{-4} m^2) | 2.470 | 1.530 | 0.710 | 0.675 | 0.550 | 0.810 |
| V (10^{-6} m^3) | 24.70 | 15.30 | 7.10 | 6.75 | 5.50 | 8.10 |
| t (j) | M (10^{-5} Kg/m^2) | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0602 | 0.2575 | 0.0521 | 0.3431 | 0.0774 | 0.8375 |
| 14 | 0.8075 | 6.8835 | 1.3280 | 0.2193 | 1.2472 | 1.3564 |
| 28 | 1.4361 | 16.4121 | 3.6720 | 0.4546 | 4.9886 | 2.3896 |
| 36 | 3.4614 | 28.1973 | 7.0143 | 0.5437 | 14.1602 | 2.6309 |
| 42 | 4.4609 | 26.7351 | 12.1791 | 5.9670 | 21.5066 | 3.0997 |
| 96 | 5.2379 | 26.0148 | 13.9929 | 11.6756 | 26.4907 | 3.4593 |

Tableau II-63: Evolution de la perte de masse en Al des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|--------------------------------------|---|---------|--------|--------|--------|--------|
| TiO ₂ (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| Ai | 6.90 | | 6.90 | | 6.90 | |
| S (10 ⁻⁴ m ²) | 2.470 | 1.530 | 0.710 | 0.675 | 0.550 | 0.810 |
| V (10 ⁻⁶ m ³) | 24.70 | 15.30 | 7.10 | 6.75 | 5.50 | 8.10 |
| t (j) | M (10 ⁻⁵ Kg/m ²) | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.6957 | 0.5073 | 0.5029 | 0.1594 | 0.1739 | 0.2609 |
| 14 | 0.9333 | 6.1449 | 0.7986 | 0.9870 | 1.5217 | 2.3478 |
| 28 | 3.0652 | 12.0870 | 1.7087 | 3.2464 | 1.6493 | 3.1015 |
| 36 | 8.8696 | 12.4783 | 6.3768 | 5.4783 | 6.8116 | 6.5797 |

Tableau II-64: Evolution de la perte de masse en Mg des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|--------------------------------------|---|--------|---------|----------------|---------|----------------|
| TiO ₂ (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| Ai | 2.11 | | 2.11 | | 2.11 | |
| S (10 ⁻⁴ m ²) | 2.470 | 1.530 | 0.710 | 0.675 | 0.550 | 0.810 |
| V (10 ⁻⁶ m ³) | 24.70 | 15.30 | 7.10 | 6.75 | 5.50 | 8.10 |
| t (j) | M (10 ⁻⁵ Kg/m ²) | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.9479 | 0.0664 | 1.8483 | 1.5166 | 0.7109 | 0.5687 |
| 14 | 11.2322 | 2.9384 | 2.7014 | 11.7536 | 0.9384 | 50.1422 |
| 28 | 24.6540 | 7.2986 | 15.5829 | 45.0237 | 1.4076 | 86.3507 |
| 36 | 52.7014 | 8.8626 | 43.4123 | 11.9431 | 11.4692 | 14.4076 |

Tableau B.II.65: Evolution de la perte de masse en Ce des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|--------------------------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------|---------------|
| TiO ₂ (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| Ai | 2.45 | | 2.45 | | 2.45 | |
| S (10 ⁻⁴ m ²) | 2.470 | 1.530 | 0.710 | 0.675 | 0.550 | 0.810 |
| V (10 ⁻⁶ m ³) | 24.70 | 15.30 | 7.10 | 6.75 | 5.50 | 8.10 |
| t (j) | M (10 ⁻⁵ Kg/m ²) | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.3143 | 0.1343 | 0.2788 | 0.4474 | 0.4171 | 0.2286 |
| 14 | 2.7674 | 3.0204 | 3.3469 | 5.5837 | 3.2490 | 3.5755 |
| 28 | 3.0204 | 3.2980 | 3.7061 | 6.8653 | 6.8653 | 7.1674 |
| 36 | 7.2245 | 7.3959 | 7.4122 | 9.2327 | 7.3959 | 8.5633 |
| 42 | 4.9347 | 4.5837 | 5.8531 | 5.4612 | 38.1061 | 4.9714 |

Dans l'ensemble, l'évolution de M en Si, Al, Mg et Ce suit celle des concentrations des quatre éléments dans les lixiviats. Elles sont très faibles jusqu'au 7^{ème} jour.

Pour Al, M est croissante pour l'ensemble des teneurs en TiO₂ dans les VC, quelque soit le test de lixiviation employé. **Donc, Al ne se redépose pas sur les VC sous forme de couche de passivation, dans les conditions opératoires employées. Le meilleur résultat est pour la VC2, lixiviée en MCC2.**

Pour Si et Mg, on tend vers un équilibre de lixiviation pour le test MCC2, mais pour des VC différentes (3.4593 10⁻⁵ kg/m² de Si pour VC1, et 11.9431 10⁻⁵ kg/m² de Mg pour VC2 et 14.4076 10⁻⁵ kg/m² de Mg pour VC3).

Pour Ce, on tend vers l'équilibre de lixiviation pour l'ensemble des VC et l'ensemble des tests, sauf pour VC2 lixiviée en MCC1. La VC qui relargue le moins de Ce est VC1 lixiviée en MCC, avec **4.5837 kg/m²** de Ce.

Nous pouvons conclure que le test MCC2 est favorable à la lixiviation contrairement au test MCC1 ; la haute température est donc un facteur limitant pour le relargage des éléments des VC, à l'exception de l'aluminium, qui ne voit pas sa concentration dans les lixivats se stabiliser en fin de test.

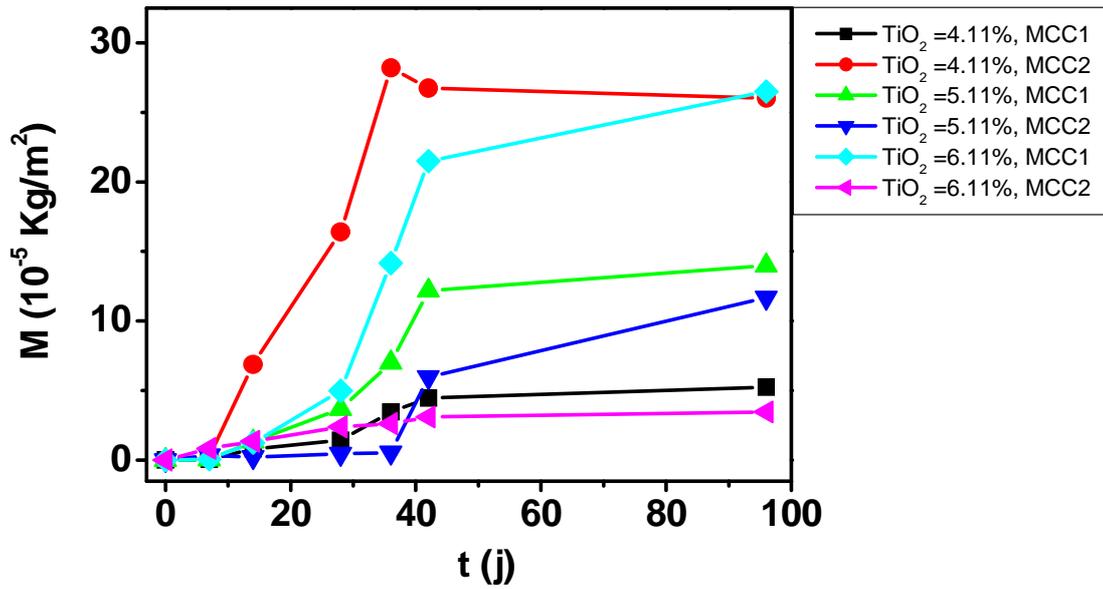


Figure B.II.103: Evolution de la perte de masse en Si (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

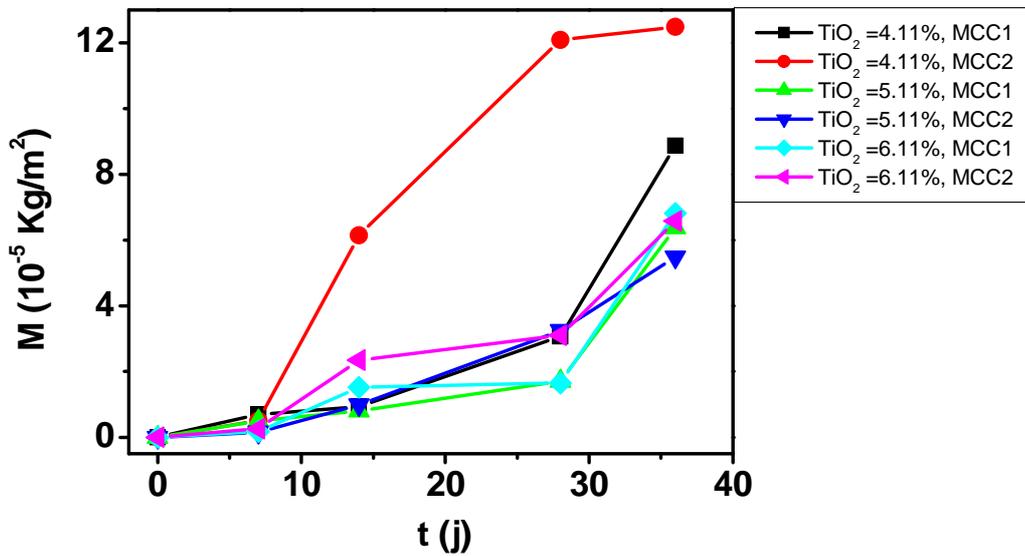


Figure B.II.104: Evolution de la perte de masse en Al (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

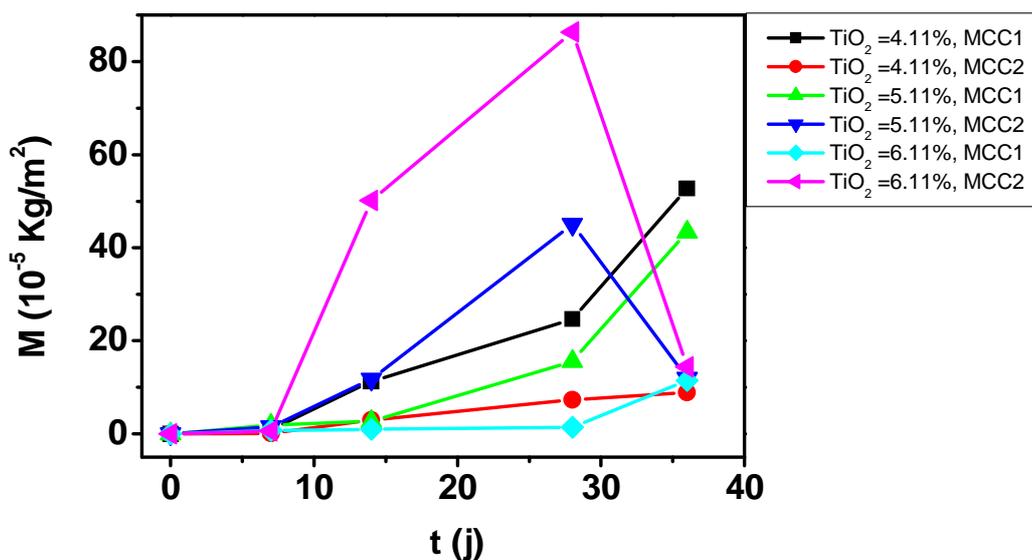


Figure B.II.105: Evolution de la perte de masse en Mg (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

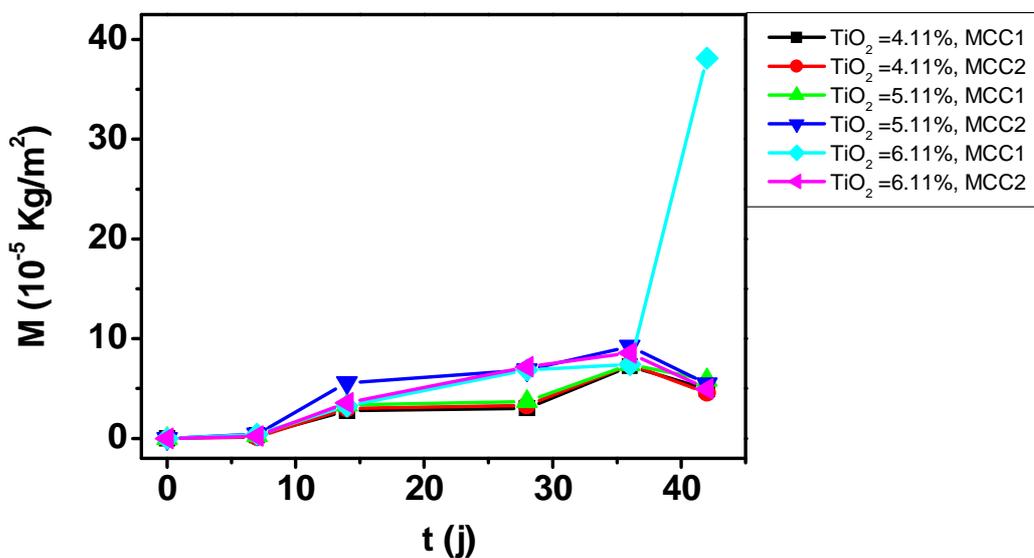


Figure B.II.106: Evolution de la perte de masse en Ce (10^{-5} kg/m²) des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

T. Geisler et Al. [35] ont étudiés la lixiviation d'un verre borosilicate avec une composition similaire à celle d'un verre nucléaire allemand (54.0 SiO₂, 14.8 B₂O₃, 2.4 Al₂O₃, 1.1 TiO₂, 1.8 MgO, 4.8 CaO, 2.9 Li₂O, 7.2 Na₂O, 10.0 CeO₂) dans un milieu acide (HCl 1M, à 150 °C).

Ce test à haute température, comparé à nos résultats pour VC1 (4.11 %), lixiviée en MCC2 montre que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons trouvé.

Elles sont inférieures à nos valeurs pour Al: $8.847 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ en Al (**$12.4783 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$**), et supérieures à nos valeurs pour Mg : $9.579 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ (**$8.8626 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$**) et Ce $9.10 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ (**$4.5837 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$**) et Si: $0.44 \cdot 10^{-5} \text{ Kg/m}^2$ en Si (**$26.0148 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$**).

- Evolution des taux de lixiviation en Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO₂

Les taux de lixiviation (τ) en Si, Al, Mg et Ce en fonction du temps, pour chaque matériau dopé à différents teneurs de TiO₂ sont donnés aux tableaux B.II.66, B.II.67, B.II.68 et B.II.69, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures B.II.107, B.II.108, B.II.109 et B.II.110, respectivement pour Si, Al, Mg et Ce.

Tableau B.II.66: Evolution de taux de lixiviation de Si des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO₂

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|---|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| TiO ₂ (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| τ ($10^{-6} \text{ Kg/m}^2\text{j}$) | | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0577 | 0.4917 | 0.0949 | 0.0157 | 0.0891 | 0.0969 |
| 14 | 0.0758 | 0.8136 | 0.1749 | 0.0000 | 0.2172 | 0.0740 |
| 28 | 0.1490 | 1.0769 | 0.2926 | 0.0140 | 0.7069 | 0.0520 |
| 36 | 0.2099 | 0.6147 | 0.6393 | 0.4575 | 1.1854 | 0.0542 |
| 42 | 0.0905 | 0.0000 | 0.4472 | 0.5048 | 0.6584 | 0.0424 |
| 96 | 0.0144 | 0.0000 | 0.0336 | 0.1057 | 0.0923 | 0.0067 |

Tableau B.II.67: Evolution de taux de lixiviation de Al des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO₂

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|---|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| TiO ₂ (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| τ ($10^{-6} \text{ Kg/m}^2\text{j}$) | | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.0667 | 0.4389 | 0.0570 | 0.0705 | 0.1087 | 0.1677 |
| 14 | 0.0931 | 0.6149 | 0.0536 | 0.1398 | 0.1008 | 0.1760 |
| 28 | 0.4389 | 0.2367 | 0.3243 | 0.2202 | 0.3272 | 0.2443 |
| 36 | 0.7255 | 0.0489 | 0.5835 | 0.2790 | 0.6453 | 0.4348 |

Tableau B.II.68: Evolution de taux de lixiviation de Mg des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO₂

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|---|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| TiO ₂ (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | | | | | | |
| t (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| τ (10 ⁻⁶ Kg/m ² j) | | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.8023 | 0.2099 | 0.1930 | 0.8395 | 0.0670 | 3.5816 |
| 14 | 1.2140 | 0.3609 | 0.5210 | 1.9194 | 0.0330 | 4.8341 |
| 28 | 2.2323 | 0.2535 | 2.1994 | 0.0000 | 0.6456 | 0.0000 |
| 36 | 3.5059 | 0.1955 | 3.4787 | 0.0000 | 1.2577 | 0.0000 |

Tableau B.II.69: Evolution de taux de lixiviation de Ce des lixiviats en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO₂

| VC | VC1 | | VC2 | | VC3 | |
|---|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| TiO ₂ (%) | 4.11 | | 5.11 | | 6.11 | |
| Tests | | | | | | |
| T (j) | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 | MCC1 | MCC2 |
| τ (10 ⁻⁶ Kg/m ² j) | | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0.1977 | 0.2157 | 0.2391 | 0.3988 | 0.2321 | 0.2554 |
| 14 | 0.1843 | 0.2161 | 0.2320 | 0.4127 | 0.3314 | 0.3674 |
| 28 | 0.2718 | 0.2660 | 0.2445 | 0.1937 | 0.1623 | 0.2155 |
| 36 | 0.0719 | 0.0218 | 0.1017 | 0.0000 | 2.5924 | 0.0000 |
| 42 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 5.1184 | 0.0000 |

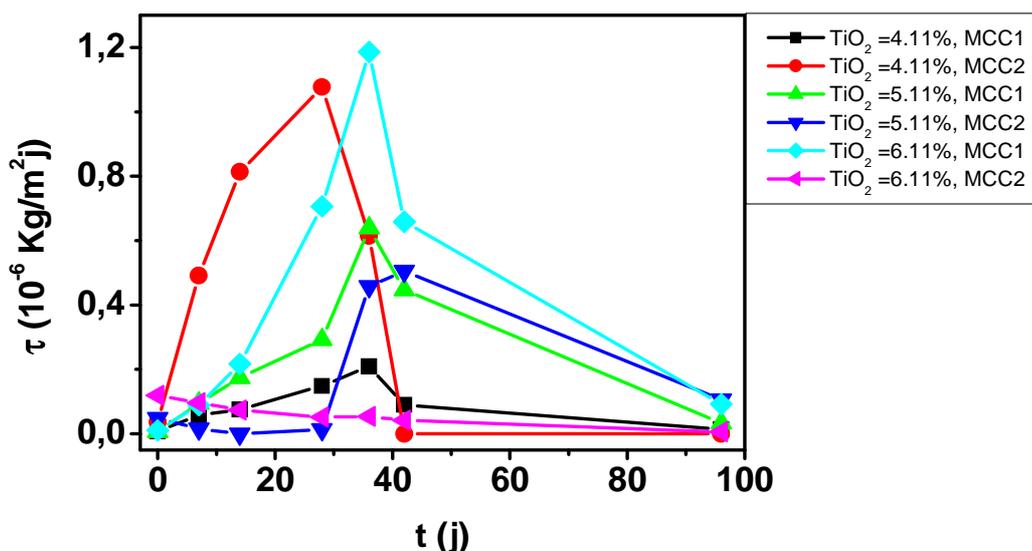


Figure B.II.107: Evolution de taux de lixiviation de Si en fonction du temps pour les VC ayant différents teneurs en TiO₂

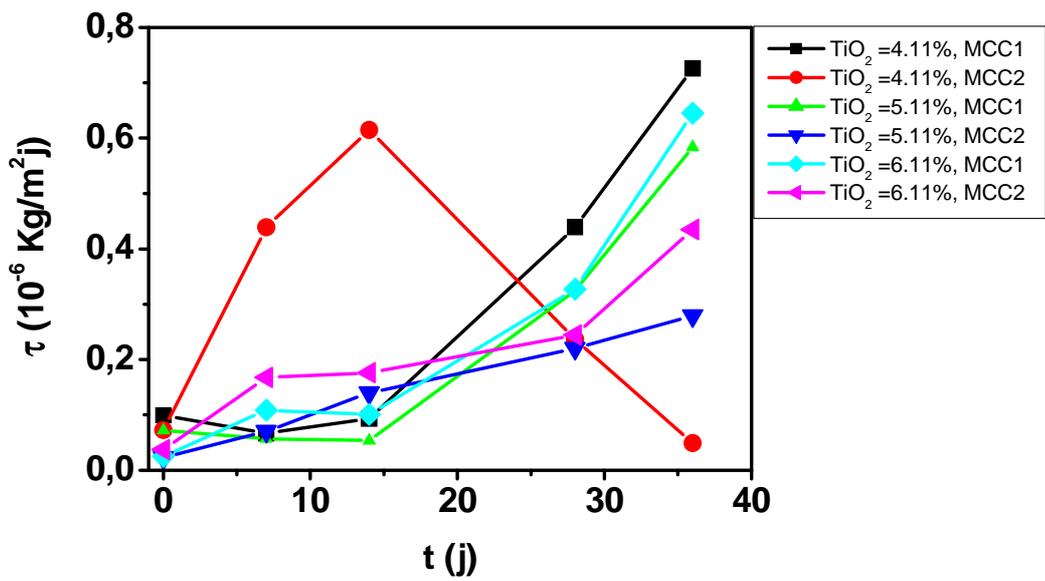


Figure B.II.108: Evolution de taux de lixiviation de Al en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

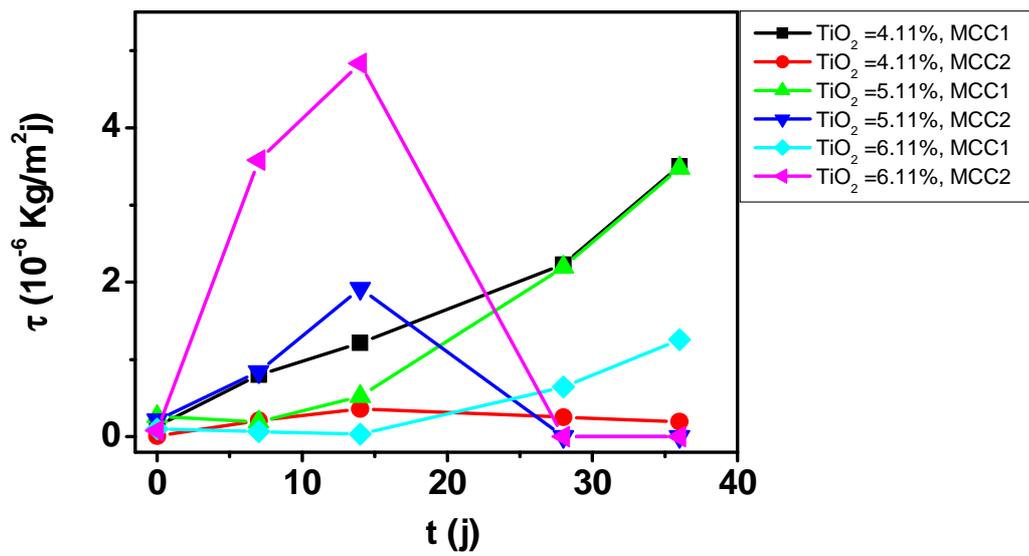


Figure B.II.109: Evolution de taux de lixiviation du Mg en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

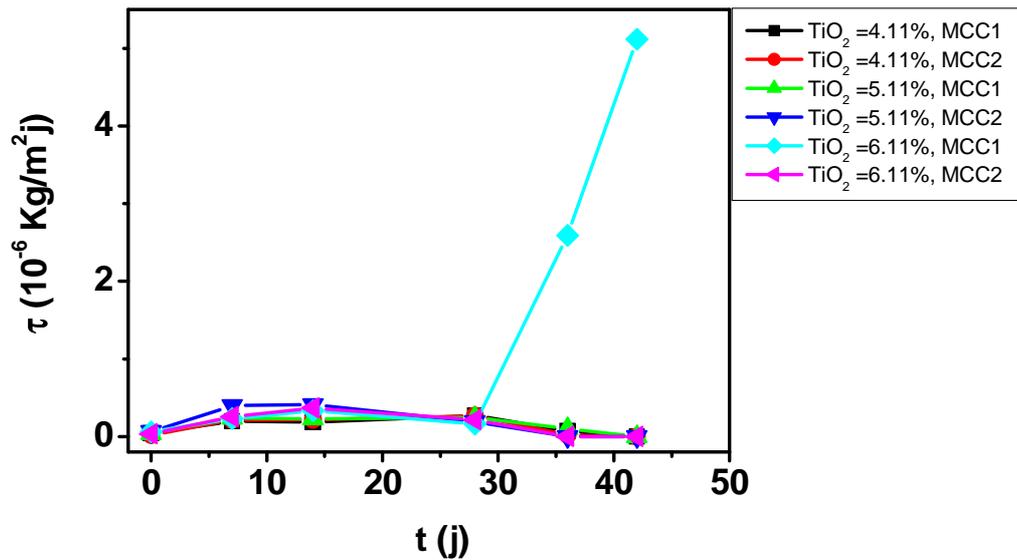


Figure B.II.110: Evolution de taux de lixiviation du Ce en fonction du temps pour les VC ayant différentes teneurs en TiO₂

L'évolution de la vitesse de lixiviation est légèrement différente de celle de la perte de masse élémentaire pour Ce et Mg.

Pour Si, l'équilibre de lixiviation est atteint pour l'ensemble des VC et pour les deux tests de lixiviation. Le taux de lixiviation en Si est également négligeable. La meilleure vitesse de lixiviation est de $61.47 \cdot 10^{-9} \text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Si pour VC1 lixiviée en MCC2 ; ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixiviats par rapport à la quantité totale dans la VC1 de 0.015 %.

La seule VC qui montre une diminution de vitesse de lixiviation de Al est VC1 lixivié en MCC2, qui atteint $48.9 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{j}$, ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixiviats par rapport à la quantité totale dans la VC1 de 0.25 %.

Donc, à l'exception de la VCC1 lixiviée en MCC2, Al ne se redépose pas sur les VC sous forme de couche de passivation, dans les conditions opératoires employées.

L'ensemble des VC montre la stabilisation de la vitesse de lixiviation en Mg, lorsqu'elles sont lixiviées en MCC2. **La meilleure vitesse de lixiviation est de $191.94 \cdot 10^{-9} \text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Mg pour VC2 lixiviée en MCC2**, ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixiviats par rapport à la quantité totale dans la VC1 de 0.047 %. Cette vitesse est nulle après 14^{ème} j de lixiviation.

On peut conclure que pour Si et Mg, on tend vers un équilibre de lixiviation pour le test MCC2, mais pour des VC différentes.

Nous pouvons conclure que le test MCC2 est favorable à la lixiviation contrairement au test MCC1 ; la haute température est donc un facteur limitant pour le relargage des éléments des VC, à l'exception de l'aluminium, qui ne voit pas sa concentration dans les lixivats se stabiliser en fin de test, sauf pour la VC1 lixivié en MCC2.

Les meilleurs résultats sont pour les VC ayant les teneurs de 4.11 et 5.11 % de TiO₂.

S. Gavarini [58] rapporte des valeurs de vitesses de lixiviation en Si beaucoup plus importantes ($23 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/m}^2\text{j}$ et $50 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/m}^2\text{j}$) pour la lixiviation des verres riches en Ce, de formule chimique CeYSiAlO , lorsqu'ils sont lixiviés en mode statique à 90°C dans un système fermé.

B.II.2.5. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la teneur en TiO_2 dans les VC sur la nature des phases germées à l'intérieure du verre de base aluminosilicate, synthétisé dans le premier chapitre. Pour cela, nous avons fait varier la teneur en TiO_2 (de 4.11 à 7.11 %), noyau de germination des phases cristallines d'intérêt.

La synthèse des VC est réalisée par la méthode discontinue de double fusion suivie d'un traitement de germination et de croissance des grains.

Nous constatons que la synthèse de la VC ayant 7.11 % de TiO_2 n'a pas réussie ; cette VC présentant une très forte cristallisation dans la masse au moment de la coulée.

Pour les autres teneurs en TiO_2 dans la VC, après le traitement de cristallisation des matériaux, les échantillons qui avaient un aspect vitreux deviennent opaques. Leur couleur est grise foncé avec des reflets marrons.

Au-delà de 6.11 %, le mélange d'oxyde cristallise fortement, empêchant la coulée du mélange.

La densité des VC varie aléatoirement avec la teneur en TiO_2 . De manière générale, elle est comprise entre 2.8913 et 2.9618 g/cm^3 , pour des teneurs en TiO_2 dans la VC allant de 4.11 à 6.11 %.

Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles des VC riches en ZrO_2 , élaborées à $T_c = 1010^\circ\text{C}$, qui était comprise entre 2.9131 et 2.9980 g/cm^3 pour l'ensemble des VC. Elles varient cependant plus régulièrement avec la teneur en TiO_2 dans les VC.

A l'exception de la VC4, pour l'ensemble des matériaux, la phase majoritaire formée est un aluminosilicate, de la famille des pyroxènes (Si_2O_6), qui est connu comme étant une barrière de confinement contre la dissipation des radionucléides. Sa structure cristalline est orthorhombic ou monoclinic. Sa teneur dans les VC est supérieure à 70 %.

Elle est de 77 % pour $\text{TiO}_2 = 4.11$ et 5.11 %, puis elle diminue au détriment du molybdate de Ca, CaMoO_4 , matériau de confinement des produits de fission, et de titanates (calzirtite, et $\text{Ba}_{0.905}\text{Ca}_{0.08}(\text{TiO}_3)$).

La formation de la calzirtite, $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$, est favorisée par l'augmentation de la teneur en TiO_2 dans les matériaux. Elle augmente de 10 à 12 %, lorsque l'on passe de 4.1 à 6.1 % de TiO_2 dans les VC.

De tous ces résultats, il apparait qu'un traitement thermique de cristallisation à une température supérieure à 950°C , dans des systèmes comparables à celui que nous avons employé, favorise la formation d'un aluminosilicate, de la famille des pyroxènes. Ce qui le cas pour les VC présentement étudiées, qui cristallisent à 1010°C .

Comme pour l'identification de phase, nous constatons une forte céramisation des échantillons, qui croit avec la teneur en TiO_2 . Nous remarquons avec clarté les parties foncés sous forme de prismes caractéristiques de la germination des phases pyroxènes dans la plupart des échantillons. Cette forme apparait souvent dans la structure monoclinique.

Pour les trois VC à différents teneurs en TiO_2 , l'analyse ATD montre les transformations allotropiques du cristal de la calzirtite de la forme monoclinic à tétragonal, de pyroxène, de wollastonite, et de CaMoO_4 . On n'observe pas de phénomène de fusion jusqu'à $1450\text{ }^\circ\text{C}$.

L'analyse FTIR des VC a mis en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si, SiO_2 amorphe, Si-O-Métal, tétraèdres $[\text{SiO}_4]$, Ti-O, Zr-O, Ba-O, et O-P-O, représentatives de la composition chimique complexe des VC étudiées.

L'ensemble des VC a été lixivié par les tests MCC1 et MCC2. L'évolution de la vitesse de lixiviation est légèrement différente de celle de la perte de masse élémentaire pour Ce et Mg.

A l'exception de la VC3 lixiviée en MCC1, pour les deux tests de lixiviation, et pour l'ensemble des teneurs en TiO_2 dans les VC, l'évolution des valeurs de τ en fonction du temps, pour le Ce, atteignent l'équilibre de lixiviation. Il y a formation d'une couche de passivation qui empêche la dissolution du Ce, simulateur d'actinide.

Pour Si, l'équilibre de lixiviation est atteint pour l'ensemble des VC et pour les deux tests de lixiviation. Le taux de lixiviation en Si est également négligeable.

Donc, à l'exception de la VC1 lixiviée en MCC2, Al ne se redépose pas sur les VC sous forme de couche de passivation, dans les conditions opératoires employées.

L'ensemble des VC montre la stabilisation de la vitesse de lixiviation en Mg, lorsqu'elles sont lixiviées en MCC2. On peut conclure que pour Si et Mg, on tend vers un équilibre de lixiviation pour le test MCC2, mais pour des VC différentes.

La meilleure vitesse de lixiviation est de $61.47 \cdot 10^{-9} \text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Si pour VC1 lixiviée en MCC2 ; ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixivats par rapport à la quantité totale dans la VC1 de 0.015 %.

La seule VC qui montre une diminution de vitesse de lixiviation de Al est VC1 lixivié en MCC2, qui atteint $48.9 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{j}$, ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixivats par rapport à la quantité totale dans la VC1 de 0.25 %.

La meilleure vitesse de lixiviation est de $191.94 \cdot 10^{-9} \text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Mg pour VC2 lixiviée en MCC2, ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixivats par rapport à la quantité totale dans la VC1 de 0.047 %.

La vitesse de lixiviation en Ce la plus basse est pour la VC2 lixiviée en MCC2, qui est quasi-nulle après le 28^{ème} jour, où elle était de $19.37 \cdot 10^{-8} \text{ Kg/m}^2\text{j}$ en Ce pour VC2 lixiviée en MCC2; ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixivats par rapport à la quantité totale dans la VC2 de 0.68%.

Nous pouvons conclure que le test MCC2 est favorable à la lixiviation contrairement au test MCC1 ; la haute température est donc un facteur limitant pour le relargage des éléments des VC, à l'exception de l'aluminium, qui ne voit pas sa concentration dans les lixivats se stabiliser en fin de test, sauf pour la VC1 lixivié en MCC2.

Les meilleurs résultats sont pour les VC ayant les teneurs de 4.11 et 5.11 % de TiO_2 .

B.II.2.6. Références

- [1] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, L. Mazerolles, C. Fillet, Glass-ceramic nuclear waste forms obtained from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): study of internal crystallization, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 335, p: 14-32, 2004.
- [2] D. Caurant, P. Loiseau, I. Bardez, C. Gervais, « Effect of Al_2O_3 concentration on zirconolite ($\text{Ca}(\text{Zr,Hf})\text{Ti}_2\text{O}_7$) crystallization in $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{HfO}_2)$ -rich $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ glasses », *Journal of Materials Science*, Vol. 42, p: 8558-8570, 2007.
- [3] J. Seokju, K. Seunggu, «Influence of MgO/CaO ratio on the properties of $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass_ceramics for LED packages», *Ceramics International*, Vol. 38S, S543-S546.(2012.
- [4] I.A. Sobolev, M.I. Ojovan, T.D. Scherbatova, and O.G. Batyukhnova: *Glasses for Radioactive Waste*, Energoatomizdat, Moscow, Russia, 1999.
- [5] Philips X'Pert High Score Package, Diffraction Data CD-ROM, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2004.
- [6] S. Pardis. « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique». Thèse de doctorat, Paris, France, 2011.
- [7] P. Loiseau, D. Caurant, Glass-ceramic nuclear waste forms obtained by crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): Study of the crystallization from the surface, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 402, p.38-54, 2010.
- [8] D. Caurant, O. Majerus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, J.L. Dussossoy, Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses developed for nuclear waste immobilization *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 354, p : 143–162, 2006.
- [9] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, C. Fillet, « Crystallization study of $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ -rich $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses Part I Preparation and characterization of zirconolite-based glass-ceramics», *Journal of Materials Science* , Vol. 38, p:843– 852, 2003.
- [10] D. Moudir, Optimisation des conditions de synthèse d'une vitrocéramique nucléaire, contenant une phase cristalline riche en zirconium, obtenue à partir d'un verre de base aluminosilicate de type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2$, FSI, UMBB, Boumerdès, Algérie, Mars 2014.
- [11] A. Quintas, W. O. Majerus, D. Caurant, «Crystallization of a Rare Earth-Rich Aluminoborosilicate Glass With, Varying CaO/ Na_2O Ratio», *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, P: 712–719, 2007.
- [12] P.B.Rose. D.I.Woodward. M.I. Ojovan. Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line. *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 357, p: 2989-3001, 2011.
- [13] M. Goswami, T Mirza, A.Sarkar, S. Manikandan, S. Angeeta, S.L.Verma, K.R Gurumuthy, V. K Shrikhande and G.P. Kothiyal, «Preparation and characterization of magnesium – aluminium -silicates glass ceramic» ; *Indian Bulltin Materials Sciences* Vol. 23, p: 377-382, 2000.
- [14] E. Maddrell, S. Thornber, N. C. Hyatt, The influence of glass composition on crystalline phase stability in glass-ceramic wastefoms, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 456, p : 461–466, 2015.

- [15] I. Bardez, P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet, « Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf ($\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité », Conference Matériaux 2002, 21-25 October 2002, Tours (France) 03/2014.
- [16] Y. Ledem, « Verres et vitrocéramiques à base de chalc – halogénures dopes par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible », thèse de doctorat, université de Rennes 1, p.192, 2008.
- [17] W.G. Burns, H.E. Sims,..., "Effect of Radiation Type in Water», Journal of Chemical Society, Vol.77, p: 2803-2813, 1981.
- [18] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, C. Fillet « Crystallization study of (TiO_2 , ZrO_2)-rich SiO_2 - Al_2O_3 - CaO glasses Part II Surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (DTA) » ,Journal of Materials Science, Vol. 38, p: 853-864, 2003.
- [19] K.B. Tan, M.P. Chon, C.C. Khaw, Z. Zainal, Y.H. Taufiq Yap, P.Y. Tan, Novel monoclinic zirconolite in Bi_2O_3 - CuO - Ta_2O_5 ternary system: Phase equilibria, structural and electrical properties, Journal of alloys compounds, Vol. 592, p: 140-149, 2014.
- [20] D. R. Lide, handbook of chemistry and physics, CRC, 89 Ed, 2008, p: 9-50.
- [21] Omnic software, version 5.12, Nicolet instrument, 1992-2001.
- [22] N. Nagai, H. Hashimoto, «FTIR-ATR study of depth profil of SiO_2 ultra-thin films», Applied Surface Science, Vol. 172, p: 307–311, 2001.
- [23] R.Petrovic, D. Janackovic, S. Zec, S. Drmanic, L.J.Kostic-Gvozdenovic, « Crystallization behavior of alkoxy-derived cordierite gels», Journal of Sol Gel Science and Technologie, Vol.28, p:111–118, 2003.
- [24] M. Sales, J. Alarson, « Crystallization of sol-gel de- 26. Derived glass ceramic powders in the CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 system. Part II: Cordierite», Journal of Materials Science Vol. 30, p: 2341–2347, 1995.
- [25] H. Joe, A. Vasudevan, G. Aruldas, A. Damodaran, K. Warriar, « FTIR as a tool to study high-temperature phase formation in sol-gel aluminium titanate», Journal of Solid State Chemistry, Vol. 131, p : 181–184, 1997.
- [26] I. Kansal, D. U.Tulyaganov, A.Goel, M. J. Pascual, J. M.F. Ferreira, « Structural analysis and thermal behavior of diopside–fluorapatite– wollastonite-based glasses and glass–ceramics», Acta Biomaterialia, Vol.6-11, p: 4380–4388, 2010.
- [27] M.A. Sainz, P. Miranzo, M.I. Osendi « Sintering behaviour and properties of YAlSiO and YAlSiON glass-ceramics », Ceramics International, Vol. 37, p:1485–1492, 2011.
- [28] E .R, Vance. C. J.; Ball, M. G.;Blackford., D. J.;Cassidy, K. L. Smith ;« Crystallization of zirconolite from an alkoxide precursor», Journal of Nuclear Materials, Vol. 175, p.58-66, 1990.
- [29] M. Mahmoudysepehr, and V. K. Marghussian « SiO_2 - PbO - CaO - ZrO_2 - TiO_2 -(B_2O_3 - K_2O), A New Zirconolite Glass–Ceramic System: Crystallization Behavior and Microstructure Evaluation», Journal of the American Ceramic Society, Vol. 92, p : 1540–1546, 2000.
- [30] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet, « Nouvelles matrices vitrocéramiques silicatées renfermant de la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement des déchets nucléaires à vie longue », Verre 7, Vol. 1, p.8, 2001.

- [31] D.R. Uhlmann, in « Nucleation and Crystallization in Glasses»,: Advances in Ceramics, edited by J. H. Simmons, D. R. Uhlmann and G. H. Beall (American Ceramic Society) vol. 4, p. 357. 1982
- [32] R. J. Kirkpatrick, L. Klein, D. R. Uhlmann and J. H. Hays, « Rates and processes of crystal growth in the system anorthite-albite», Journal of Geophysical Research, Vol. 84, p: 3671-3676, 1979.
- [33] M.I. Ojovan and W.E. Lee: New Developments in Glassy Nuclear Wasteforms, Nova Science Publishers, New York, 2007.
- [34] M. I. Ojovan, Alexey Pankov, W. E. Lee, The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses, Journal of Nuclear Materials, Vol. 358, p:57–68, 2006.
- [35] T. Geisler, A. Janssen, D. Scheiter, T. Stephan, J. Berndt, A. Putnis, Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, p : 1458–1465, 2010.
- [36] G. Leturcq, G. Berger, T. Advocata, E. Vernaz, Initial and long-term dissolution rates of aluminosilicate glasses enriched with Ti, Zr and Nd, Chemical Geology, Vol. 160, p : 39–62, 1999.
- [37] N. Godon, Dossier de Référence sur le Comportement à Long Terme des Verres Nucléaires. CEA. RT/DTCD/2004-06, p : 292, 2004.
- [38] B. Kursten, S. Labat and P. Van Isaghem, Completion of the corrosion programme in Boom clay -in situ experiments- Annual progress report for 1994, contract F12W-CT91-0096, p : 77, 1995.
- [39] Godon N. Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre R7T7 . PhD Thesis, Université d'Orléans, p : 365, 1988.
- [40] Van Iseghem P., De Batist R . and Li Wei-Yin, The interaction between nuclear waste glasses and clay. Advances in Ceramics: Nuclear Waste Management II, Vol 20 p : 627-637, 1986.
- [41] I. W. Donald, Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes, p : 334, 2010.
- [42] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus Proc. XXI International Congress on Glass, Strasbourg, France, 1–7 July 2007.
- [43] T. Wakihara, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, A. Kidari, S. Hampshire, M. J. Pomeroy, Effect of TiO₂ addition on thermal and mechanical properties of Y–Si–Al–O–N glasses, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 32, p : 1157–1161, 2012.
- [44] A. Horneber, B. Camara, and W. Lutze. Investigation on the oxidation state and the behaviour of molybdenum in silicate glass. Scientific basis for nuclear waste management V, p : 279_288, 1982.
- [45] H.J. Rossell, Solid Solution of Metal Oxides in the Zirconolite Phase CaZrTi₃O₇ II The Ternary Phase CaZrxTix-3O₇, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 9, p : 52-57, 1992.
- [46] Y. Wu, K. Hsu, C. Lee, Effects of B₂O₃ and P₂O₅ doping on the microstructure evolution and mechanical strength in a lithium aluminosilicate glass-ceramic material with TiO₂ and ZrO₂, Ceramics International, Vol. 38, p : 4111-4121, 2012.
- [47] M. Chavoutier, D. Caurant, O. Majérus, R. Boulesteix, P. Loiseau, C. Jousseau, E. Brunet, E. Lecomte, Effect of TiO₂ content on the crystallization and the color of

- (ZrO₂,TiO₂)-doped Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 384, p : 15–24, 2014.
- [48] L. S. Bozadzhiev, G. T. Georgiev 1, R. L. Bozadzhiev, A Glass-Ceramic Material for Fixation of Radioactive Waste, *Science of Sintering*, vol. 43, p : 225-229, 2011.
- [49] P. Alizadeh, V.K. Marghussian, Effect of nucleating agents on the crystallization behaviour and microstructure of SiO₂–CaO–MgO (Na₂O) glass-ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, p : 775-782, 2000.
- [50] D. Courant, O. Mjérus, E. Fadel, and M. Lenoir, Effet of Molybdenum on the structure and on the cristallisation of SiO₂-Na₂O-CaO-B₂O₃ glasses,, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, p : 774-783, 2007.
- [51] X. Orlhac, Study of the nuclear glass thermal stability. Modeling of its long term evolution, Ph.D. Thesis, Montpellier II University, France. 1999
- [52] D. Li, E . G . F. Sengers, J . J . F. Janssen, and H. D. Waal "Morphologies of CaMoO₄ crystals in simulated nuclear waste disposal glass". *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 11, p : 928-929, 1992.
- [53] M.L. Pascal ET AL. Zirconolite and calzirtite in banded forsterite-spinel-calcite skarn ejecta from the 1631 eruption of Vesuvius: inferences for magma-wallrock interactions *Mineralogical Magazine*, , Vol. 73, p : 333–356, April 2009.
- [54] S.N. Salama, E. A. Saad, H. Darwish, H.A. Abo-Mosallam, Formation of glass-ceramic materials based on pyroxene solid solution—fluorapatite phases and their thermal expansion properties, *Ceramics International*, Vol. 31, p : 559–566, 2005.
- [55] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to the Rock Forming Minerals*, 2nd ELBS ed., Printing Press Ltd., Hong Kong, 1992.
- [56] H. Khedim, H. Nonnet, F. O. Méar, Development and characterization of glass-ceramic sealants in the (CaO Al₂O₃ SiO₂ B₂O₃) system for Solid Oxide Electrolyzer Cells, *Journal of Power Sources* Vol. 216, p : 227-236, 2012.
- [57] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 700, p: 175-181, 2004.
- [58] S. Gavarini, Durabilité chimique et comportement à l’irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d’immobilisation d’actinides mineurs Trivalents, Thèse de doctorat. Orléans. France, 2003.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif du confinement des déchets radioactifs est d'assurer la sécurité des générations futures sans leur imposer de sujétion. Il faut par conséquent élaborer des matériaux durables qui permettent de minimiser la radiotoxicité résiduelle (impact à l'exutoire du stockage) pendant la durée nécessaire (soit plusieurs milliers d'années) pour ramener par décroissance radioactive le déchet à une nocivité basse. Nos travaux de recherche s'inscrivent dans une perspective d'annihilation de l'ensemble des déchets radioactifs à haute activité, issus principalement des combustibles usagés des centrales nucléaires.

Plusieurs types de matrices de confinement pour les déchets HAVL ont été étudiés dans les centres de recherche. Le verre reste la seule matrice utilisée à l'échelle industrielle, mais des études sur d'autres matrices à savoir, céramiques et vitrocéramiques sont en cours.

Le but de ce travail est de synthétiser et de caractériser trois matrices de type homogène et deux de type hétérogène pour le confinement des DR.

Les trois matrices homogènes sont : Un verre aluminosilicate complexe dopé en Ce de type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, et synthétisé par une double fusion à 1350 °C. Un minéral hollandite ($\text{K}_{0,8}\text{RbTi}_{7,1}\text{Cu}_{0,9}\text{O}_{16}$), synthétisée par la méthode sèche à 1000 °C avec le potassium, comme simulateur du césium et enfin, une zirconolite ($\text{Ca}_{0,83}\text{Ce}_{0,17}\text{ZrTi}_{1,66}\text{Al}_{0,34}\text{O}_7$), particulièrement adaptée à notre problématique en raison de ses propriétés exceptionnelles de capacité de confinement des actinides naturels, artificiels et des lanthanides. Cette dernière est synthétisée par la méthode sèche à 1400 °C.

Les deux autres matrices hétérogènes de type vitrocéramiques silicatées destinées au confinement des actinides sont obtenues par dévitrification contrôlée du verre aluminosilicate élaboré. L'une des vitrocéramiques est riche en ZrO_2 avec deux études, la première sur l'influence du rapport des alcalino-terreux Ca/Mg sur la nature des phases germées dans le matériau, et la deuxième sur l'influence de la teneur en ZrO_2 dans les matériaux et de la température de cristallisation sur la nature des phases cristallines germées dans les matériaux. L'autre vitrocéramique riche en TiO_2 , et ce afin de conduire à la cristallisation de la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) au sein du verre.

Dans la partie bibliographique, nous avons mis l'accent sur les différents matériaux de confinement des déchets HAVL, en l'occurrence les verres nucléaires, les céramiques et les vitrocéramiques et les diverses méthodes de synthèse de ces derniers. Les techniques de caractérisation physico-mécaniques employées y ont été également détaillées (DRX, MEB, ATD et FTIR).

Les prédictions du comportement à long terme à la lixiviation des matériaux, lors de l'exposition dans un milieu de stockage/valorisation, ont été envisagées. Un certain nombre de méthodes normalisées ont été décrites. Pour notre cas, l'objectif était la formalisation d'une méthodologie simple, permettant de caractériser le comportement à la lixiviation à l'eau des matrices. Nous avons jugé opportun à cet effet, d'effectuer deux tests différents, l'un appelé MCC1 et l'autre MCC2. Ces deux tests sont homologués par l'AIEA. Le meilleur matériau a été ensuite caractérisé en présence d'argile pour voir son comportement en milieu naturel. Les techniques analytiques de spectroscopie UV-visible et ICP-OES ont été employées avec succès pour l'analyse du Si, Al, Mg et Ce dans les lixiviats.

Les caractéristiques physiques, microstructurales et mécaniques des matrices étudiées, ont été évaluées conformément à celles requises par la littérature.

La densité géométrique et la dureté du verre synthétisé concordent avec celles des verres nucléaires, tels que le verre R7T7. De même, les valeurs des densités de nos vitrocéramiques sont représentatives de celles des vitrocéramiques de même nature citées dans la bibliographie.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que le verre synthétisé présente une structure amorphe, et ne contient pas de résidus cristallins. Ces résultats sont confirmés par la microscopie électronique à balayage, qui a montré une homogénéité des échantillons. L'identification de phase de la hollandite a révélé une structure tétragonale de groupe d'espace $I4/m$ et monoclinique, monophasique pour la zirconolite. L'analyse MEB a montré une structure bien densifiée et homogène pour les deux matrices.

Les résultats de la DRX de l'ensemble des vitrocéramiques (riche en ZrO_2 et TiO_2) prouvent la réussite de la synthèse, germination des phases cristallines (aluminosilicate riche en Ti, Ca et Ce, zirconolite-2M, molybdate de Ca, Ba_2ZrO_4 et calzirtite...) connues comme étant hautement résistantes à l'auto-irradiation et à l'altération chimique. Les micrographies MEB des vitrocéramiques nous ont permis d'observer les deux types de phases : cristalline et vitreuse, et de confirmer la nature des phases cristallines majoritaires identifiées par analyse DRX.

L'analyse thermique différentielle nous a permis de déterminer les températures de changement de phases du verre, soit une température de transition vitreuse de $802.93338\text{ }^\circ\text{C}$, de cristallisation de $1006.58766\text{ }^\circ\text{C}$ et de fusion de $1181.02815\text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse ATD de la hollandite a permis de localiser la transformation allotropique tétragonale-monoclinique de cette dernière qui se situe entre $470,83$ et $1040,31\text{ }^\circ\text{C}$, et une température de fusion de $1253,06\text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse DSC et ATD ont mis en évidence les transformations allotropiques des cristaux majoritaires présents dans les vitrocéramiques. Ainsi, nous notons les transformations de la structure monoclinique à la structure tétragonale de la zirconolite et des phases de type ZrO_2 , ainsi que les transformations de phase de la zirconolite et de la calzirtite. On n'observe pas de phénomène de fusion jusqu'à $1450\text{ }^\circ\text{C}$.

L'analyse FTIR des vitrocéramiques a mis en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si, SiO_2 amorphe, Si-O-Métal, tétraèdres $[SiO_4]$, Ti-O, Zr-O, Ba-O, et O-P-O, représentatives de la composition chimique complexe des VC étudiées.

De la caractérisation microstructurale, il ressort que les meilleurs matériaux sont les vitrocéramiques contenant un rapport en $Ca/Mg = 5.44\%$, 4.5% de ZrO_2 et 4.11 et 5.11% de TiO_2 élaborés à la température de cristallisation $T_c = 1010\text{ }^\circ\text{C}$.

Les tests de lixiviation MCC1 et MCC2 sont réalisés pour la zirconolite et l'ensemble des vitrocéramiques ayant différents teneurs en ZrO_2 synthétisées à $T_c = 1010, 900$ et $1100\text{ }^\circ\text{C}$, et TiO_2 élaborées à $T_c = 1010\text{ }^\circ\text{C}$.

Concernant la zirconolite, à l'exception de Al lixivié en MCC1, pour l'ensemble des résultats, les valeurs de taux de lixiviation varient pour atteindre une valeur très faible (en dessous de la limite de détection des appareils d'analyses UV-visible et ICP-OES). Ceci indique qu'on a 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 Ce et d'Al, insolubles qui rendent le matériau imperméable à l'eau. Globalement, le Ce montre le meilleur comportement à la lixiviation pour les deux tests MCC1 et MCC2, ce qui atteste son incorporation dans la structure de la zirconolite.

L'équilibre de lixiviation est atteint pour les quatre éléments (Si, Al, Mg et Ce) quelque soit la teneur en ZrO_2 dans les VC. Ceci indique la formation d'une couche de passivation (gel de corrosion des verres).

Globalement, le matériau à 4.48 % de ZrO_2 élaboré à $T_c = 1010$ °C, montre le meilleur comportement à la lixiviation, pour l'ensemble des quatre éléments étudiés pour les deux tests MCC1 et MCC2. Les taux de lixiviation avec le test MCC1 se stabilisent à des valeurs inférieures à $7.03 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j en Si, $2.914 \cdot 10^{-8}$ kg/m²j en Al, $2.5 \cdot 10^{-9}$ kg/m²j en Mg, $2.14 \cdot 10^{-9}$ kg/m²j en Ce, représentant respectivement des teneurs massiques dans les lixiviats par rapport à la quantité totale dans les vitrocéramiques de 0.72%, 0.024%, 0.033% et 0.29%.

Nous avons choisi d'effectuer un test de lixiviation supplémentaire pour le meilleur matériau contenant 4.48 % de ZrO_2 élaboré à $T_c = 1010, 900$ et 1100 °C, en présence d'argile naturelle, cette dernière étant connue pour inhiber la dissolution des cations métalliques des matériaux, par échange avec les cations de l'argile. Ce test est effectué en mode statique.

Le taux de lixiviation pour Al et Mg des lixiviats en fonction du temps, pour la VC à $T_c = 1010$ °C est quasiment nulles durant toute la lixiviation, ce qui veut dire que leur vitesse de dissolution est extrêmement lente. Pour Ce, la vitesse de lixiviation (valeurs de τ) décroît régulièrement avec le temps. Elle devient quasi-nulle au 42^{ème} jour de lixiviation. Il en est de même pour le Si, qui a une vitesse de lixiviation qui tend à se stabiliser pour atteindre $4 \cdot 10^{-9}$ kg/m²j au 96^{ème} jour de test. On tend donc vers la formation d'une couche de passivation autour de la vitrocéramique; Al et Ce ayant une affinité pour l'argile en fin de test. Par contre, Mg qui n'a pas d'affinité pour l'argile, se redépose donc sur la vitrocéramique en formant probablement un oxy-hydroxyde de Mg, rendant celle-ci imperméable à l'eau, et ralentit fortement la dissolution de tous les autres éléments en fin de test. Donc on peut confirmer que la température de cristallisation $T_c = 1010$ °C, donne également les meilleurs propriétés de durabilité chimique. Des études approfondies du matériau après lixiviation sont nécessaires pour confirmer la nature des éléments qui constituent la couche de passivation, notamment pour confirmer sa richesse en Mg.

L'ensemble des vitrocéramiques à différentes teneurs en TiO_2 ont été lixiviées par les tests MCC1 et MCC2. L'évolution des valeurs de τ en fonction du temps, pour le Ce, atteint l'équilibre de lixiviation. Il y a ainsi formation d'une couche de passivation qui empêche la dissolution du Ce, simulateur d'actinide. La vitesse de lixiviation en Ce la plus basse est obtenue pour la teneur 5.11% lixiviée en MCC2, qui est de l'ordre de $19.37 \cdot 10^{-8}$ Kg/m²j; ce qui représente une teneur en masse présente dans les lixiviats par rapport à la quantité totale dans la vitrocéramique de 0.68%.

Nous pouvons conclure que le test MCC2 est favorable à la lixiviation contrairement au test MCC1 ; la haute température est donc un facteur limitant pour le relargage des éléments des vitrocéramiques. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les vitrocéramiques ayant des teneurs de 4.11 et 5.11 % en TiO_2 .

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure que les matrices synthétisées, par la méthode sèche, constituent de bons matériaux pour le stockage des déchets radioactifs de haute activité, de par le double confinement des actinides/lanthanides à l'intérieur de leur microstructure.

D'autres analyses microstructurales plus poussées sont nécessaires pour élucider avec plus de précision la nature des constituants, qui donnent les pics de transformations de phases associés.

Des investigations plus poussées devraient permettre de conclure à leur future utilisation comme matériaux de confinement des DR.

ANNEXE

Fiche JCPDS 00-034-0167

Name and formula

Reference code: 00-034-0167
Mineral name: Zirconolite-2M
PDF index name: Calcium Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula: $\text{CaO}_7\text{Ti}_2\text{Zr}$
Chemical formula: $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: C2/c
Space group number: 15
a (Å): 12,4310
b (Å): 7,2240
c (Å): 11,4830
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 100,3300
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 4,44
Volume of cell (10⁶ pm³): 1014,48
Z: 8,00
RIR: 3,49

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from Kaiserstuhl carbonatite, Germany.
Analysis: Microprobe analysis (wt.%): Nb₂O₅ 15.7, TiO₂ 22.7, ZrO₂ 34.8, ThO₂ 4.1, UO₂ 1.4, FeO 2.28, Fe₂O₃ 5.32, CaO 12.5, Ln 0.9, minor MnO.

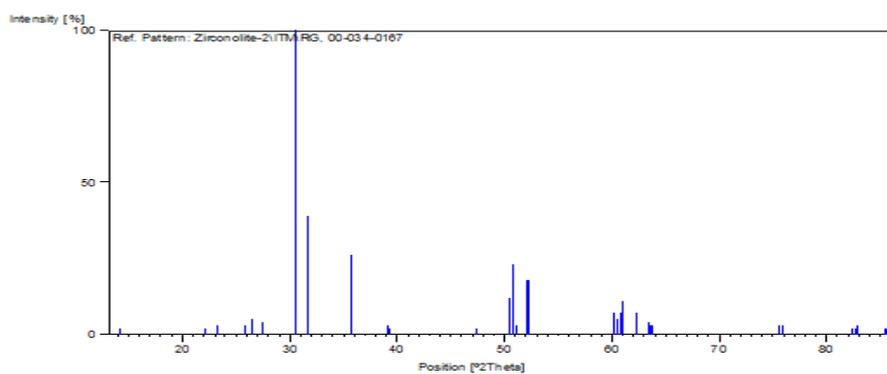
References

Primary reference: Smith, D., Zolensky, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1982)
Unit cell: Sinclair, W., Eggleton., *Am. Mineral.*, **67**, 615, (1982)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|-----|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 6,22000 | 14,228 | 2,0 |
| 2 | 1 | 1 | 2 | 4,00400 | 22,184 | 2,0 |
| 3 | 2 | 0 | 2 | 3,82200 | 23,254 | 3,0 |
| 4 | 0 | 2 | 1 | 3,44000 | 25,879 | 3,0 |
| 5 | -1 | 1 | 3 | 3,36000 | 26,507 | 5,0 |
| 6 | 3 | 1 | 1 | 3,24500 | 27,464 | 4,0 |
| 7 | 2 | 2 | 1 | 2,93100 | 30,474 | 100,0 |
| 8 | 0 | 0 | 4 | 2,82400 | 31,658 | 39,0 |
| 9 | -2 | 2 | 3 | 2,51300 | 35,700 | 25,0 |
| 10 | 4 | 0 | 2 | 2,50700 | 35,788 | 26,0 |
| 11 | 2 | 2 | 3 | 2,29700 | 39,188 | 3,0 |
| 12 | -4 | 0 | 4 | 2,28900 | 39,330 | 2,0 |
| 13 | 0 | 2 | 5 | 1,91550 | 47,424 | 2,0 |
| 14 | 0 | 4 | 0 | 1,80600 | 50,494 | 12,0 |
| 15 | -6 | 2 | 1 | 1,79720 | 50,759 | 23,0 |
| 16 | -3 | 1 | 6 | 1,78260 | 51,205 | 3,0 |
| 17 | 2 | 2 | 5 | 1,75350 | 52,118 | 18,0 |
| 18 | -4 | 0 | 6 | 1,74940 | 52,249 | 18,0 |
| 19 | -4 | 4 | 2 | 1,53550 | 60,220 | 7,0 |
| 20 | 8 | 0 | 0 | 1,52870 | 60,516 | 5,0 |
| 21 | 0 | 4 | 4 | 1,52150 | 60,832 | 7,0 |
| 22 | 6 | 2 | 3 | 1,51690 | 61,036 | 11,0 |
| 23 | -2 | 2 | 7 | 1,48900 | 62,306 | 7,0 |
| 24 | 4 | 4 | 2 | 1,46540 | 63,425 | 4,0 |
| 25 | 3 | 3 | 5 | 1,46180 | 63,600 | 3,0 |
| 26 | -8 | 0 | 4 | 1,45830 | 63,770 | 3,0 |
| 27 | -4 | 4 | 6 | 1,25650 | 75,621 | 3,0 |
| 28 | 8 | 0 | 4 | 1,25360 | 75,827 | 3,0 |
| 29 | 2 | 6 | 1 | 1,17070 | 82,292 | 2,0 |
| 30 | 8 | 4 | 0 | 1,16680 | 82,627 | 2,0 |
| 31 | -10 | 2 | 3 | 1,16410 | 82,861 | 3,0 |
| 32 | -8 | 4 | 4 | 1,13460 | 85,518 | 2,0 |
| 33 | 10 | 2 | 1 | 1,13300 | 85,668 | 2,0 |

Stick Pattern



Fiche JCPDS 00-020-0260

Name and formula

Reference code: 00-020-0260
Mineral name: Perrierite, syn
PDF index name: Calcium Cerium Aluminum Iron Titanium Silicate
Empirical formula: AlCaCeFeOSiTi_2
Chemical formula: $(\text{CeCa})\text{Fe}(\text{AlTi})\text{TiSiO}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: $C2/m$
Space group number: 12
a (Å): 13.5500
b (Å): 5.6300
c (Å): 11.7000
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 113.6000
Gamma (°): 90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3): 817.90
Z: 2.00
RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Quality: Blank (B)

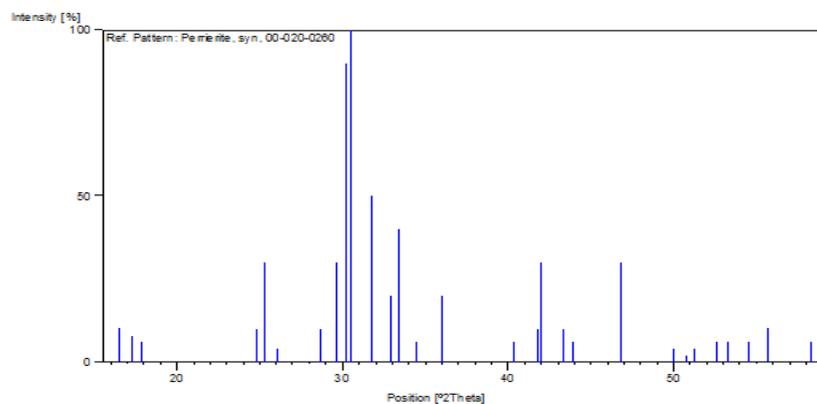
Comments

Deleted by: Deleted by 19-302.

References

Primary reference: Ito., *Am. Mineral.*, **52**, 1094, (1967)

Stick Pattern



Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|----|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 0 | 0 | 2 | 5.35000 | 16.557 | 10.0 |
| 2 | 1 | 1 | 0 | 5.14000 | 17.238 | 8.0 |
| 3 | -1 | 1 | 1 | 4.96000 | 17.869 | 6.0 |
| 4 | 0 | 0 | 3 | 3.58000 | 24.851 | 10.0 |
| 5 | -3 | 1 | 1 | 3.52000 | 25.281 | 30.0 |
| 6 | 1 | 1 | 2 | 3.42000 | 26.033 | 4.0 |
| 7 | 4 | 0 | 0 | 3.11000 | 28.681 | 10.0 |
| 8 | -4 | 0 | 3 | 3.01000 | 29.655 | 30.0 |
| 9 | -3 | 1 | 3 | 2.95700 | 30.200 | 90.0 |
| 10 | 3 | 1 | 1 | 2.92800 | 30.506 | 100.0 |
| 11 | 0 | 2 | 0 | 2.81900 | 31.716 | 50.0 |
| 12 | 0 | 2 | 1 | 2.71700 | 32.940 | 20.0 |
| 13 | 0 | 0 | 4 | 2.67900 | 33.421 | 40.0 |
| 14 | -2 | 2 | 1 | 2.60000 | 34.467 | 6.0 |
| 15 | 3 | 1 | 2 | 2.49400 | 35.981 | 20.0 |
| 16 | -4 | 0 | 5 | 2.23100 | 40.397 | 6.0 |
| 17 | -4 | 2 | 1 | 2.15900 | 41.806 | 10.0 |
| 18 | -4 | 2 | 2 | 2.14900 | 42.010 | 30.0 |
| 19 | -4 | 2 | 0 | 2.08700 | 43.320 | 10.0 |
| 20 | -4 | 2 | 3 | 2.06000 | 43.917 | 6.0 |
| 21 | 0 | 2 | 4 | 1.94000 | 46.789 | 30.0 |
| 22 | 3 | 1 | 4 | 1.82300 | 49.991 | 4.0 |
| 23 | -2 | 2 | 5 | 1.79600 | 50.795 | 2.0 |
| 24 | -1 | 1 | 6 | 1.78100 | 51.254 | 4.0 |
| 25 | -6 | 0 | 6 | 1.73800 | 52.618 | 6.0 |
| 26 | 4 | 0 | 4 | 1.71700 | 53.312 | 6.0 |
| 27 | -8 | 0 | 2 | 1.68200 | 54.512 | 6.0 |
| 28 | -2 | 0 | 7 | 1.64800 | 55.733 | 10.0 |
| 29 | 7 | 1 | 1 | 1.58100 | 58.316 | 6.0 |

Fiche JCPDS 00-041-1486

Name and formula

Reference code: 00-041-1486
Mineral name: Anorthite, ordered
PDF index name: Calcium Aluminum Silicate
Empirical formula: $\text{Al}_2\text{CaO}_8\text{Si}_2$
Chemical formula: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Crystallographic parameters

Crystal system: Anorthic
Space group: P-1
Space group number: 2
a (Å): 8.1756
b (Å): 12.8720
c (Å): 14.1827
Alpha (°): 93.1720
Beta (°): 115.9110
Gamma (°): 91.1990
Calculated density (g/cm³): 2.72
Measured density (g/cm³): 2.76
Volume of cell (10⁶ pm³): 1338.75
Z: 8.00
RIR: 0.41

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Common Phase
Educational pattern
Forensic
Quality: Star (S)

Comments

Color: Colorless
Sample source: Specimen from anorthosite dike, Stare Ransko, Czechoslovakia.
Analysis: Chemical analysis (wt.%): SiO₂ 44.3, Al₂O₃ 34.8, CaO 19.4, Na₂O 1.2, K₂O 0.3: (Ca_{0.89}Na_{0.09}K_{0.02}) (Al_{1.92}Si_{0.08}) Si₂O₈ .
Optical data: A=1.577, B=1.585, Q=1.590, Sign=-, 2V=78°
Additional pattern: To replace 12-301 and validated by calculated pattern 20-20.
Temperature: Pattern taken at 25(1) C.

References

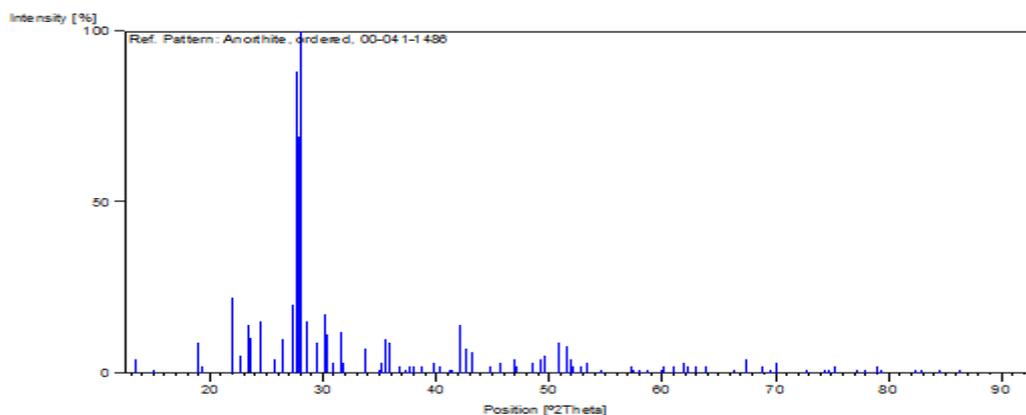
Primary reference: Sanc, I., Polytechna, Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia., *ICDD Grant-in-Aid*, (1990)
Structure: Angel, R., Carpenter, M., Finger, L., *Am. Mineral.*, **75**, 150, (1990)
Optical data: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., *Rock Forming Minerals*, **4**, 94, (1963)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I[%] |
|-----|----|----|----|---------|-------------|-------|
| 1 | -1 | 1 | 0 | 6.52921 | 13.551 | 4.0 |
| 2 | 0 | -2 | 1 | 5.91291 | 14.971 | 1.0 |
| 3 | 0 | -2 | 2 | 4.68887 | 18.911 | 9.0 |
| 4 | 1 | 2 | -2 | 4.61156 | 19.231 | 2.0 |
| 5 | -2 | 0 | 2 | 4.04041 | 21.981 | 22.0 |
| 6 | 1 | -1 | 2 | 3.91046 | 22.721 | 5.0 |
| 7 | -1 | 3 | 0 | 3.77923 | 23.521 | 14.0 |
| 8 | 1 | 1 | 2 | 3.75249 | 23.691 | 10.0 |
| 9 | 1 | 3 | 0 | 3.62296 | 24.551 | 15.0 |
| 10 | -1 | -1 | 4 | 3.46604 | 25.682 | 4.0 |
| 11 | -1 | 1 | 4 | 3.36311 | 26.482 | 10.0 |
| 12 | -2 | 2 | 0 | 3.25807 | 27.352 | 20.0 |
| 13 | 0 | 4 | 0 | 3.20861 | 27.782 | 88.0 |
| 14 | -2 | 0 | 4 | 3.19621 | 27.892 | 69.0 |
| 15 | 0 | 0 | 4 | 3.18056 | 28.032 | 100.0 |
| 16 | 2 | 2 | 0 | 3.12487 | 28.542 | 15.0 |
| 17 | 2 | 1 | 1 | 3.03842 | 29.372 | 9.0 |
| 18 | 0 | -4 | 2 | 2.95201 | 30.252 | 17.0 |
| 19 | 0 | -2 | 4 | 2.93401 | 30.442 | 11.0 |
| 20 | 1 | 4 | 0 | 2.88864 | 30.932 | 3.0 |
| 21 | -2 | 2 | 4 | 2.82891 | 31.602 | 12.0 |
| 22 | 1 | 3 | -4 | 2.80727 | 31.852 | 3.0 |
| 23 | -1 | 3 | 4 | 2.65574 | 33.722 | 7.0 |
| 24 | 2 | -2 | 2 | 2.55654 | 35.072 | 1.0 |
| 25 | 2 | 2 | -5 | 2.54389 | 35.252 | 3.0 |
| 26 | -2 | 4 | 2 | 2.52380 | 35.542 | 10.0 |
| 27 | -3 | 1 | 4 | 2.50539 | 35.812 | 9.0 |
| 28 | -2 | -4 | 3 | 2.43575 | 36.872 | 2.0 |
| 29 | 1 | 5 | -2 | 2.40493 | 37.362 | 1.0 |
| 30 | 1 | -5 | 1 | 2.38401 | 37.702 | 2.0 |
| 31 | 2 | 4 | 0 | 2.35930 | 38.112 | 2.0 |
| 32 | -3 | 3 | 2 | 2.32295 | 38.732 | 2.0 |
| 33 | -1 | 1 | 6 | 2.26457 | 39.772 | 3.0 |
| 34 | 1 | -5 | 2 | 2.23653 | 40.292 | 2.0 |
| 35 | -1 | -4 | 5 | 2.18515 | 41.283 | 1.0 |
| 36 | -3 | 3 | 0 | 2.17407 | 41.503 | 1.0 |
| 37 | 2 | -4 | 2 | 2.14010 | 42.193 | 14.0 |
| 38 | 2 | 4 | -5 | 2.11902 | 42.633 | 7.0 |
| 39 | 1 | 5 | 2 | 2.09607 | 43.123 | 6.0 |
| 40 | -4 | 1 | 3 | 2.02386 | 44.743 | 2.0 |
| 41 | 0 | 6 | 2 | 1.98603 | 45.643 | 3.0 |
| 42 | -4 | 2 | 4 | 1.93168 | 47.003 | 4.0 |
| 43 | 4 | 2 | -4 | 1.92357 | 47.213 | 2.0 |
| 44 | -1 | -6 | 4 | 1.87720 | 48.453 | 3.0 |
| 45 | -4 | 0 | 6 | 1.84681 | 49.303 | 4.0 |
| 46 | 0 | -6 | 4 | 1.83634 | 49.603 | 5.0 |
| 47 | 1 | 1 | 6 | 1.79574 | 50.803 | 9.0 |
| 48 | -2 | 0 | 8 | 1.76944 | 51.613 | 8.0 |

| | | | | | | |
|----|----|----|----|---------|--------|-----|
| 49 | 2 | -4 | 4 | 1.76181 | 51.853 | 4.0 |
| 50 | -2 | 6 | 4 | 1.75646 | 52.023 | 2.0 |
| 51 | 2 | 2 | -8 | 1.73142 | 52.833 | 2.0 |
| 52 | 0 | 6 | 4 | 1.71815 | 53.273 | 3.0 |
| 53 | 0 | 4 | 6 | 1.71308 | 53.443 | 3.0 |
| 54 | 4 | 4 | -2 | 1.68110 | 54.544 | 1.0 |
| 55 | 0 | 8 | 0 | 1.60497 | 57.364 | 2.0 |
| 56 | 5 | 1 | -5 | 1.60089 | 57.524 | 1.0 |
| 57 | -5 | 1 | 2 | 1.58728 | 58.064 | 1.0 |
| 58 | 0 | -2 | 8 | 1.57076 | 58.734 | 1.0 |
| 59 | -4 | 2 | 8 | 1.54098 | 59.984 | 1.0 |
| 60 | -3 | 1 | 9 | 1.53564 | 60.214 | 2.0 |
| 61 | 1 | 1 | -9 | 1.51875 | 60.954 | 2.0 |
| 62 | 1 | 2 | -9 | 1.49880 | 61.854 | 3.0 |
| 63 | 2 | -7 | 3 | 1.48948 | 62.284 | 2.0 |
| 64 | 5 | 3 | -6 | 1.47628 | 62.904 | 2.0 |
| 65 | 1 | 8 | 2 | 1.45414 | 63.974 | 2.0 |
| 66 | 1 | 1 | 8 | 1.40952 | 66.254 | 1.0 |
| 67 | 1 | 9 | 0 | 1.38733 | 67.454 | 4.0 |
| 68 | -5 | 4 | 0 | 1.36215 | 68.874 | 2.0 |
| 69 | 6 | 1 | -5 | 1.35065 | 69.545 | 1.0 |
| 70 | 1 | 7 | 5 | 1.34156 | 70.085 | 3.0 |
| 71 | 1 | 7 | -8 | 1.29769 | 72.825 | 1.0 |
| 72 | 0 | -1 | 10 | 1.27531 | 74.315 | 1.0 |
| 73 | -6 | 3 | 2 | 1.26991 | 74.685 | 1.0 |
| 74 | 0 | 4 | 9 | 1.26141 | 75.275 | 2.0 |
| 75 | 5 | 3 | 2 | 1.23287 | 77.335 | 1.0 |
| 76 | 3 | 0 | 7 | 1.22461 | 77.955 | 1.0 |
| 77 | 2 | 10 | -1 | 1.21197 | 78.926 | 2.0 |
| 78 | 0 | 9 | 5 | 1.20737 | 79.285 | 1.0 |
| 79 | 1 | -9 | 6 | 1.16891 | 82.446 | 1.0 |
| 80 | 2 | -1 | 9 | 1.16301 | 82.956 | 1.0 |
| 81 | 2 | 8 | 5 | 1.14493 | 84.566 | 1.0 |
| 82 | 2 | 2 | 9 | 1.12646 | 86.286 | 1.0 |
| 83 | 2 | 10 | -8 | 1.06755 | 92.367 | 1.0 |

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-073-1441

Name and formula

Reference code: 01-073-1441
ICSD name: Zirconium Oxide
Empirical formula: O₂Zr
Chemical formula: ZrO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P4₂/nmc
Space group number: 137
a (Å): 3,6400
b (Å): 3,6400
c (Å): 5,2700
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,86
Volume of cell (10⁶ pm³): 69,83
Z: 2,00
RIR: 9,46

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 023928

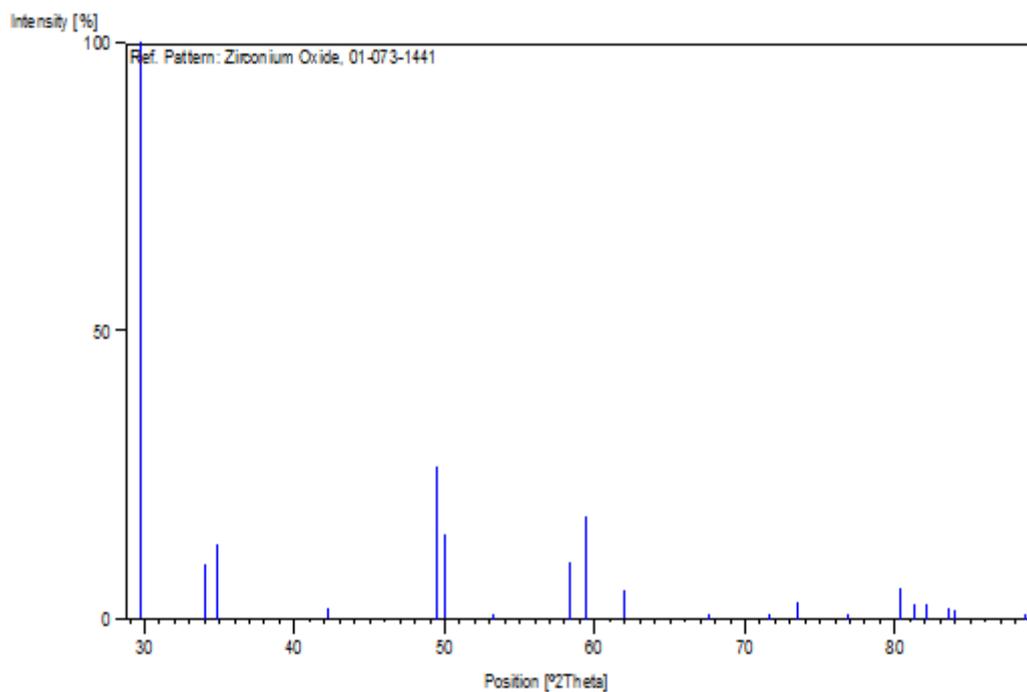
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Teufer, G., *Acta Crystallogr.*, **15**, 1187, (1962)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 1 | 2,99503 | 29,807 | 100,0 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 2,63500 | 33,995 | 9,6 |
| 3 | 1 | 1 | 0 | 2,57387 | 34,828 | 13,1 |
| 4 | 1 | 0 | 2 | 2,13444 | 42,310 | 1,7 |
| 5 | 1 | 1 | 2 | 1,84123 | 49,462 | 26,3 |
| 6 | 2 | 0 | 0 | 1,82000 | 50,079 | 14,7 |
| 7 | 2 | 0 | 1 | 1,72030 | 53,201 | 0,1 |
| 8 | 1 | 0 | 3 | 1,58207 | 58,273 | 9,7 |
| 9 | 2 | 1 | 1 | 1,55535 | 59,374 | 18,0 |
| 10 | 2 | 0 | 2 | 1,49751 | 61,913 | 5,2 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 1,38489 | 67,589 | 0,3 |
| 12 | 0 | 0 | 4 | 1,31750 | 71,559 | 1,0 |
| 13 | 2 | 2 | 0 | 1,28693 | 73,533 | 2,8 |
| 14 | 1 | 0 | 4 | 1,23885 | 76,893 | 0,1 |
| 15 | 2 | 1 | 3 | 1,19401 | 80,352 | 5,3 |
| 16 | 3 | 0 | 1 | 1,18240 | 81,305 | 2,5 |
| 17 | 1 | 1 | 4 | 1,17278 | 82,115 | 2,5 |
| 18 | 2 | 2 | 2 | 1,15638 | 83,538 | 1,7 |
| 19 | 3 | 1 | 0 | 1,15107 | 84,011 | 1,5 |
| 20 | 3 | 0 | 2 | 1,10211 | 88,683 | 0,1 |

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-074-1504

Name and formula

Reference code: 01-074-1504
ICSD name: Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula: O_4TiZr
Chemical formula: $ZrTiO_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pbcn
Space group number: 60
a (Å): 4,8060
b (Å): 5,4470
c (Å): 5,0320
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,12
Volume of cell (10⁶ pm³): 131,73
Z: 2,00
RIR: 6,05

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

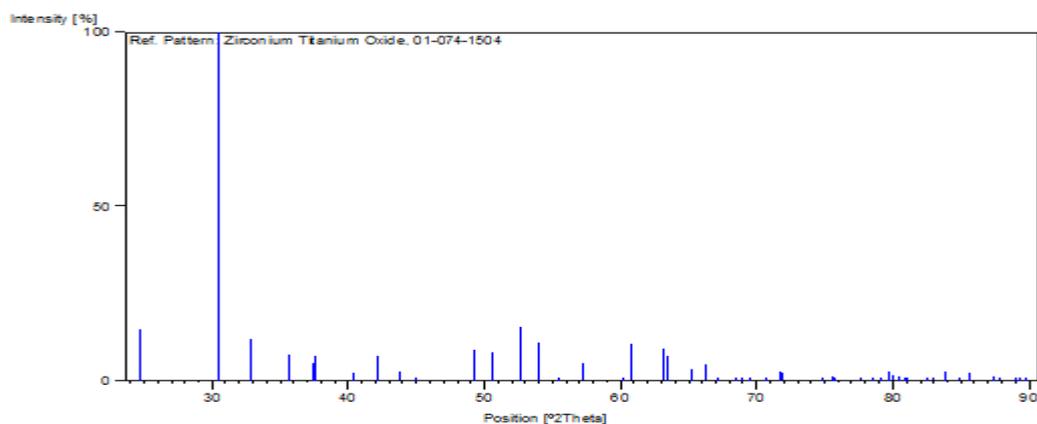
Comments

ICSD collection code: 027311
Test from ICSD: At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Newnham, R.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 216, (1967)

Stick Pattern



Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 3,60378 | 24,684 | 14,9 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 2,92990 | 30,486 | 100,0 |
| 3 | 0 | 2 | 0 | 2,72350 | 32,859 | 12,0 |
| 4 | 0 | 0 | 2 | 2,51600 | 35,656 | 7,3 |
| 5 | 2 | 0 | 0 | 2,40300 | 37,393 | 5,0 |
| 6 | 0 | 2 | 1 | 2,39518 | 37,520 | 7,2 |
| 7 | 1 | 0 | 2 | 2,22902 | 40,434 | 2,2 |
| 8 | 1 | 2 | 1 | 2,14371 | 42,118 | 7,0 |
| 9 | 1 | 1 | 2 | 2,06297 | 43,850 | 2,6 |
| 10 | 2 | 1 | 1 | 2,01466 | 44,958 | 0,2 |
| 11 | 0 | 2 | 2 | 1,84809 | 49,267 | 8,8 |
| 12 | 2 | 2 | 0 | 1,80189 | 50,617 | 8,3 |
| 13 | 2 | 0 | 2 | 1,73775 | 52,626 | 15,5 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 1,69641 | 54,011 | 10,7 |
| 15 | 2 | 1 | 2 | 1,65554 | 55,457 | 0,1 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 1,60929 | 57,196 | 5,0 |
| 17 | 3 | 1 | 0 | 1,53691 | 60,159 | 0,2 |
| 18 | 1 | 1 | 3 | 1,52069 | 60,868 | 10,4 |
| 19 | 3 | 1 | 1 | 1,46988 | 63,209 | 9,2 |
| 20 | 2 | 2 | 2 | 1,46495 | 63,447 | 7,0 |
| 21 | 0 | 2 | 3 | 1,42820 | 65,279 | 3,4 |
| 22 | 1 | 3 | 2 | 1,40775 | 66,348 | 4,7 |
| 23 | 2 | 3 | 1 | 1,39210 | 67,192 | 0,1 |
| 24 | 1 | 2 | 3 | 1,36903 | 68,480 | 0,2 |
| 25 | 0 | 4 | 0 | 1,36175 | 68,898 | 0,1 |
| 26 | 3 | 0 | 2 | 1,35132 | 69,505 | 0,1 |
| 27 | 3 | 2 | 1 | 1,33161 | 70,686 | 0,5 |
| 28 | 0 | 4 | 1 | 1,31447 | 71,750 | 2,8 |
| 29 | 3 | 1 | 2 | 1,31157 | 71,933 | 2,3 |
| 30 | 1 | 4 | 1 | 1,26790 | 74,824 | 0,1 |
| 31 | 0 | 0 | 4 | 1,25800 | 75,515 | 1,2 |
| 32 | 2 | 3 | 2 | 1,25542 | 75,698 | 0,6 |
| 33 | 2 | 2 | 3 | 1,22773 | 77,720 | 0,4 |
| 34 | 1 | 0 | 4 | 1,21700 | 78,536 | 0,2 |
| 35 | 3 | 2 | 2 | 1,21051 | 79,039 | 0,1 |
| 36 | 4 | 0 | 0 | 1,20150 | 79,750 | 2,5 |
| 37 | 0 | 4 | 2 | 1,19759 | 80,063 | 1,5 |
| 38 | 1 | 3 | 3 | 1,19347 | 80,396 | 1,2 |
| 39 | 1 | 1 | 4 | 1,18771 | 80,866 | 0,4 |
| 40 | 2 | 4 | 0 | 1,18474 | 81,111 | 0,9 |
| 41 | 3 | 3 | 1 | 1,16843 | 82,487 | 1,0 |
| 42 | 1 | 4 | 2 | 1,16206 | 83,039 | 0,2 |
| 43 | 2 | 4 | 1 | 1,15321 | 83,820 | 2,6 |
| 44 | 4 | 1 | 1 | 1,14205 | 84,829 | 1,0 |
| 45 | 3 | 1 | 3 | 1,13316 | 85,653 | 2,2 |
| 46 | 2 | 0 | 4 | 1,11451 | 87,443 | 1,3 |
| 47 | 1 | 2 | 4 | 1,11111 | 87,779 | 0,7 |
| 48 | 4 | 2 | 0 | 1,09928 | 88,971 | 0,7 |

Fiche JCPDS 01-078-1619

Name and formula

Reference code: 01-078-1619
ICSD name: Neodymium Cerium Zirconium Oxide
Empirical formula: $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_2\text{O}_7\text{Zr}_{1.9}$
Chemical formula: $\text{Nd}_2(\text{Ce}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_2\text{O}_7$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd-3m
Space group number: 227
a (Å): 10,6870
b (Å): 10,6870
c (Å): 10,6870
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 6,40
Volume of cell (10⁶ pm³): 1220,58
Z: 8,00
RIR: 12,82

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 062795
Test from ICSD: At least one TF missing.

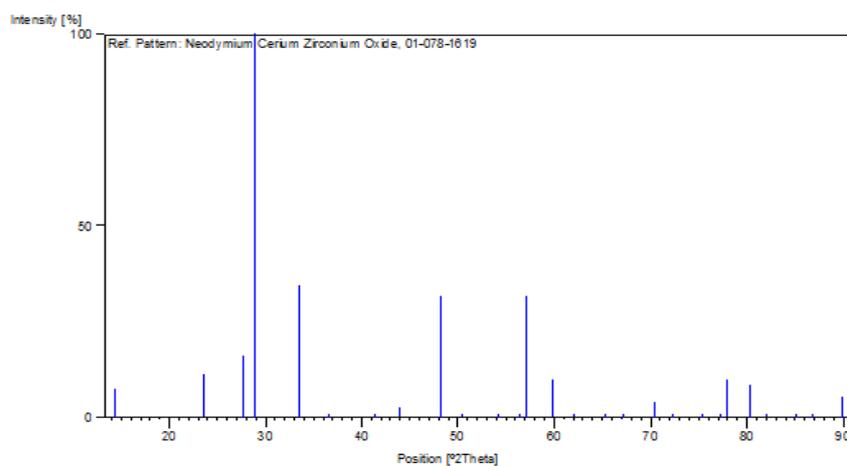
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: van Dijk, M.P., Ter Maat, J.H.H., Roelofs, G., Bosch, H., van de Velde, G.M.H., Gellings, P.J., Burggraaf, A.J., *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1149, (1984)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 6,17014 | 14,343 | 7,7 |
| 2 | 2 | 2 | 0 | 3,77842 | 23,527 | 11,0 |
| 3 | 3 | 1 | 1 | 3,22225 | 27,662 | 16,1 |
| 4 | 2 | 2 | 2 | 3,08507 | 28,918 | 100,0 |
| 5 | 4 | 0 | 0 | 2,67175 | 33,514 | 34,5 |
| 6 | 3 | 3 | 1 | 2,45177 | 36,623 | 0,4 |
| 7 | 4 | 2 | 2 | 2,18147 | 41,355 | 0,6 |
| 8 | 5 | 1 | 1 | 2,05671 | 43,991 | 2,6 |
| 9 | 4 | 4 | 0 | 1,88921 | 48,125 | 31,7 |
| 10 | 5 | 3 | 1 | 1,80643 | 50,481 | 0,7 |
| 11 | 6 | 2 | 0 | 1,68976 | 54,241 | 0,2 |
| 12 | 5 | 3 | 3 | 1,62975 | 56,413 | 0,4 |
| 13 | 6 | 2 | 2 | 1,61113 | 57,124 | 31,5 |
| 14 | 4 | 4 | 4 | 1,54254 | 59,917 | 9,7 |
| 15 | 7 | 1 | 1 | 1,49648 | 61,960 | 0,4 |
| 16 | 6 | 4 | 2 | 1,42811 | 65,283 | 0,1 |
| 17 | 7 | 3 | 1 | 1,39133 | 67,235 | 0,6 |
| 18 | 8 | 0 | 0 | 1,33587 | 70,427 | 4,3 |
| 19 | 7 | 3 | 3 | 1,30562 | 72,312 | 0,2 |
| 20 | 8 | 2 | 2 | 1,25947 | 75,412 | 0,1 |
| 21 | 7 | 5 | 1 | 1,23403 | 77,249 | 0,3 |
| 22 | 6 | 6 | 2 | 1,22588 | 77,859 | 9,9 |
| 23 | 8 | 4 | 0 | 1,19484 | 80,285 | 8,4 |
| 24 | 9 | 1 | 1 | 1,17305 | 82,092 | 0,4 |
| 25 | 6 | 6 | 4 | 1,13924 | 85,087 | 0,1 |
| 26 | 9 | 3 | 1 | 1,12030 | 86,878 | 0,3 |
| 27 | 8 | 4 | 4 | 1,09074 | 89,856 | 5,5 |

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-080-1783

Name and formula

Reference code: 01-080-1783
ICSD name: Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula: O_4TiZr
Chemical formula: $(ZrTi)O_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pbcn
Space group number: 60
a (Å): 4,7855
b (Å): 5,4755
c (Å): 5,0277
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,12
Measured density (g/cm³): 5,06
Volume of cell (10⁶ pm³): 131,74
Z: 2,00
RIR: 5,68

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

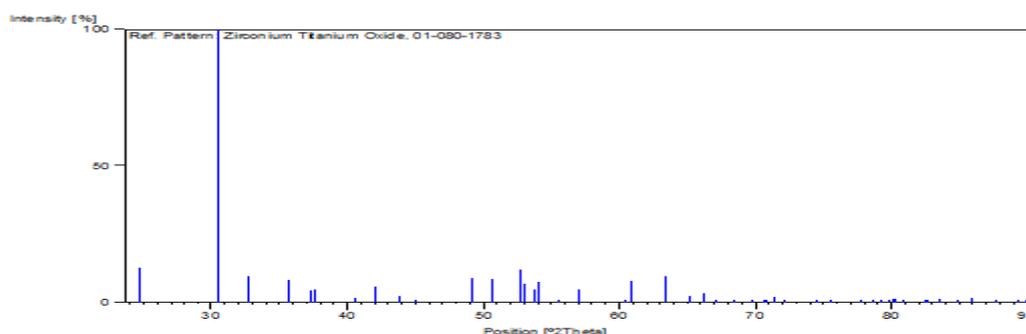
Comments

ICSD collection code: 069619
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Siggel, A., Jansen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **582**, 93, (1990)

Stick Pattern



Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 3,60327 | 24,688 | 12,7 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 2,92878 | 30,498 | 100,0 |
| 3 | 0 | 2 | 0 | 2,73775 | 32,683 | 9,7 |
| 4 | 0 | 0 | 2 | 2,51385 | 35,688 | 8,1 |
| 5 | 0 | 2 | 1 | 2,40439 | 37,371 | 4,2 |
| 6 | 2 | 0 | 0 | 2,39275 | 37,559 | 4,6 |
| 7 | 1 | 0 | 2 | 2,22548 | 40,501 | 1,6 |
| 8 | 1 | 2 | 1 | 2,14846 | 42,021 | 5,9 |
| 9 | 1 | 1 | 2 | 2,06169 | 43,879 | 2,2 |
| 10 | 2 | 1 | 1 | 2,00975 | 45,074 | 0,3 |
| 11 | 0 | 2 | 2 | 1,85166 | 49,165 | 8,9 |
| 12 | 2 | 2 | 0 | 1,80163 | 50,625 | 8,6 |
| 13 | 2 | 0 | 2 | 1,73316 | 52,776 | 12,0 |
| 14 | 1 | 2 | 2 | 1,72690 | 52,982 | 6,6 |
| 15 | 1 | 3 | 0 | 1,70534 | 53,705 | 4,6 |
| 16 | 2 | 2 | 1 | 1,69603 | 54,024 | 7,4 |
| 17 | 2 | 1 | 2 | 1,65236 | 55,573 | 0,1 |
| 18 | 1 | 3 | 1 | 1,61497 | 56,976 | 4,5 |
| 19 | 3 | 1 | 0 | 1,53150 | 60,394 | 0,2 |
| 20 | 1 | 1 | 3 | 1,51958 | 60,917 | 7,6 |
| 21 | 3 | 1 | 1 | 1,46504 | 63,443 | 9,6 |
| 22 | 0 | 2 | 3 | 1,42936 | 65,219 | 2,2 |
| 23 | 1 | 3 | 2 | 1,41126 | 66,162 | 3,3 |
| 24 | 2 | 3 | 1 | 1,39426 | 67,075 | 0,1 |
| 25 | 1 | 2 | 3 | 1,36957 | 68,449 | 0,1 |
| 26 | 3 | 0 | 2 | 1,34689 | 69,767 | 0,3 |
| 27 | 2 | 1 | 3 | 1,33148 | 70,694 | 0,1 |
| 28 | 3 | 2 | 1 | 1,32924 | 70,831 | 0,3 |
| 29 | 0 | 4 | 1 | 1,32080 | 71,353 | 2,0 |
| 30 | 3 | 1 | 2 | 1,30790 | 72,166 | 0,5 |
| 31 | 1 | 4 | 1 | 1,27319 | 74,460 | 0,1 |
| 32 | 0 | 0 | 4 | 1,25692 | 75,591 | 0,7 |
| 33 | 2 | 2 | 3 | 1,22708 | 77,769 | 0,2 |
| 34 | 1 | 0 | 4 | 1,21569 | 78,637 | 0,1 |
| 35 | 3 | 2 | 2 | 1,20855 | 79,193 | 0,1 |
| 36 | 3 | 3 | 0 | 1,20109 | 79,783 | 0,8 |
| 37 | 4 | 0 | 0 | 1,19638 | 80,160 | 1,3 |
| 38 | 1 | 3 | 3 | 1,19531 | 80,247 | 1,1 |
| 39 | 2 | 4 | 0 | 1,18818 | 80,827 | 0,5 |
| 40 | 1 | 1 | 4 | 1,18679 | 80,942 | 0,3 |
| 41 | 3 | 3 | 1 | 1,16822 | 82,505 | 0,8 |
| 42 | 1 | 4 | 2 | 1,16597 | 82,699 | 0,4 |
| 43 | 2 | 4 | 1 | 1,15632 | 83,544 | 1,5 |
| 44 | 0 | 2 | 4 | 1,14229 | 84,807 | 0,5 |
| 45 | 3 | 1 | 3 | 1,13054 | 85,899 | 1,5 |
| 46 | 2 | 0 | 4 | 1,11274 | 87,618 | 0,8 |
| 47 | 4 | 2 | 0 | 1,09627 | 89,281 | 0,4 |
| 48 | 2 | 1 | 4 | 1,09045 | 89,886 | 0,1 |

Fiche JCPDS 01-081-1491

Name and formula

Reference code: 01-081-1491
ICSD name: Calcium Neodymium Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula: $\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_7\text{Ti}_{2.15}\text{Zr}_{0.85}$
Chemical formula: $(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.075}\text{Zr}_{0.075})(\text{Nd}_{0.075}\text{Zr}_{0.775}\text{Ti}_{0.15})(\text{Ti}_2\text{O}_7)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: $C2/c$
Space group number: 15
a (Å): 12,4862
b (Å): 7,2804
c (Å): 11,3791
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 100,5850
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 4,55
Volume of cell (10⁶ pm³): 1016,81
Z: 8,00
RIR: 3,15

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

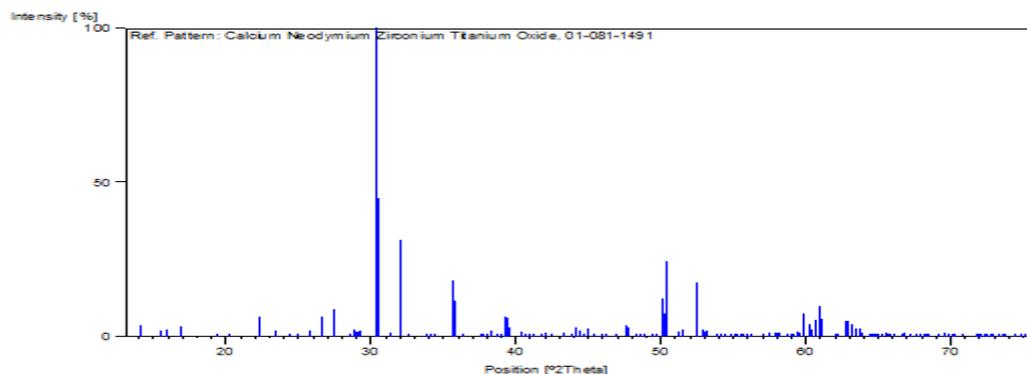
Comments

ICSD collection code: 072879
Test from ICSD: At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Rossell, H.J., *J. Solid State Chem.*, **99**, 38, (1992)

Stick Pattern



Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|----|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 6,26168 | 14,133 | 3,7 |
| 2 | -1 | 1 | 1 | 5,69607 | 15,544 | 2,0 |
| 3 | 0 | 0 | 2 | 5,59273 | 15,833 | 2,2 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 5,25782 | 16,849 | 3,6 |
| 5 | -2 | 0 | 2 | 4,57298 | 19,395 | 0,9 |
| 6 | -1 | 1 | 2 | 4,38011 | 20,258 | 0,3 |
| 7 | 1 | 1 | 2 | 3,98957 | 22,265 | 6,5 |
| 8 | 2 | 0 | 2 | 3,80067 | 23,387 | 1,9 |
| 9 | 0 | 2 | 0 | 3,64020 | 24,433 | 0,8 |
| 10 | -3 | 1 | 1 | 3,56666 | 24,945 | 0,5 |
| 11 | 0 | 2 | 1 | 3,46151 | 25,716 | 1,8 |
| 12 | -1 | 1 | 3 | 3,34431 | 26,633 | 6,3 |
| 13 | -3 | 1 | 2 | 3,25075 | 27,414 | 9,0 |
| 14 | 2 | 2 | 0 | 3,13084 | 28,486 | 0,5 |
| 15 | -2 | 2 | 1 | 3,09109 | 28,860 | 2,2 |
| 16 | 1 | 1 | 3 | 3,07923 | 28,974 | 1,7 |
| 17 | 4 | 0 | 0 | 3,06843 | 29,078 | 1,6 |
| 18 | 0 | 2 | 2 | 3,05087 | 29,249 | 2,1 |
| 19 | 2 | 2 | 1 | 2,94420 | 30,334 | 100,0 |
| 20 | -4 | 0 | 2 | 2,92637 | 30,523 | 44,7 |
| 21 | -2 | 2 | 2 | 2,84803 | 31,384 | 1,1 |
| 22 | 0 | 0 | 4 | 2,79637 | 31,979 | 31,4 |
| 23 | -2 | 0 | 4 | 2,74177 | 32,634 | 0,7 |
| 24 | -1 | 1 | 4 | 2,64736 | 33,832 | 0,1 |
| 25 | 2 | 2 | 2 | 2,62891 | 34,077 | 0,3 |
| 26 | 0 | 2 | 3 | 2,60466 | 34,404 | 0,7 |
| 27 | -2 | 2 | 3 | 2,51660 | 35,647 | 18,1 |
| 28 | 4 | 0 | 2 | 2,50321 | 35,844 | 11,6 |
| 29 | 1 | 1 | 4 | 2,46864 | 36,364 | 0,5 |
| 30 | -3 | 1 | 4 | 2,39300 | 37,555 | 0,8 |
| 31 | 2 | 0 | 4 | 2,38472 | 37,691 | 0,5 |
| 32 | 1 | 3 | 0 | 2,38071 | 37,757 | 0,9 |
| 33 | -4 | 2 | 1 | 2,36075 | 38,088 | 0,3 |
| 34 | 4 | 2 | 0 | 2,34563 | 38,343 | 1,7 |
| 35 | 5 | 1 | 0 | 2,32608 | 38,678 | 0,9 |
| 36 | 1 | 3 | 1 | 2,31184 | 38,926 | 0,7 |
| 37 | 2 | 2 | 3 | 2,29411 | 39,239 | 6,6 |
| 38 | -4 | 0 | 4 | 2,28649 | 39,375 | 6,0 |
| 39 | -4 | 2 | 2 | 2,28076 | 39,478 | 2,8 |
| 40 | 4 | 2 | 1 | 2,23399 | 40,340 | 1,6 |
| 41 | -1 | 3 | 2 | 2,21758 | 40,652 | 0,4 |
| 42 | 5 | 1 | 1 | 2,20223 | 40,948 | 0,3 |
| 43 | -2 | 2 | 4 | 2,19005 | 41,186 | 0,3 |
| 44 | 1 | 3 | 2 | 2,16291 | 41,727 | 0,4 |
| 45 | -5 | 1 | 3 | 2,14861 | 42,018 | 1,3 |
| 46 | -4 | 2 | 3 | 2,12479 | 42,511 | 0,6 |
| 47 | -3 | 3 | 1 | 2,08723 | 43,315 | 1,2 |

| | | | | | | |
|----|----|---|---|---------|--------|------|
| 48 | 4 | 2 | 2 | 2,06260 | 43,858 | 0,1 |
| 49 | -3 | 1 | 5 | 2,04857 | 44,175 | 3,1 |
| 50 | -1 | 3 | 3 | 2,03979 | 44,375 | 2,0 |
| 51 | 5 | 1 | 2 | 2,02630 | 44,686 | 0,7 |
| 52 | -3 | 3 | 2 | 2,01799 | 44,880 | 2,7 |
| 53 | 2 | 2 | 4 | 1,99478 | 45,431 | 0,1 |
| 54 | 1 | 3 | 3 | 1,97489 | 45,915 | 0,1 |
| 55 | -5 | 1 | 4 | 1,96425 | 46,178 | 0,1 |
| 56 | -4 | 2 | 4 | 1,93622 | 46,886 | 0,3 |
| 57 | -2 | 2 | 5 | 1,90595 | 47,676 | 3,7 |
| 58 | 4 | 0 | 4 | 1,90034 | 47,826 | 2,8 |
| 59 | -2 | 0 | 6 | 1,88252 | 48,307 | 0,7 |
| 60 | 4 | 2 | 3 | 1,87080 | 48,630 | 1,0 |
| 61 | 0 | 0 | 6 | 1,86424 | 48,812 | 0,8 |
| 62 | -1 | 3 | 4 | 1,84549 | 49,341 | 0,3 |
| 63 | 5 | 1 | 3 | 1,83437 | 49,660 | 0,8 |
| 64 | 0 | 4 | 0 | 1,82010 | 50,076 | 12,2 |
| 65 | 6 | 0 | 2 | 1,81651 | 50,182 | 7,4 |
| 66 | -6 | 2 | 1 | 1,80665 | 50,475 | 24,5 |
| 67 | 6 | 2 | 0 | 1,78168 | 51,233 | 1,7 |
| 68 | -3 | 1 | 6 | 1,77282 | 51,508 | 2,4 |
| 69 | 2 | 2 | 5 | 1,74449 | 52,407 | 17,4 |
| 70 | -4 | 0 | 6 | 1,74151 | 52,504 | 15,1 |
| 71 | -7 | 1 | 1 | 1,73075 | 52,855 | 2,5 |
| 72 | 5 | 3 | 0 | 1,72580 | 53,019 | 1,4 |
| 73 | -6 | 2 | 3 | 1,71953 | 53,227 | 2,0 |
| 74 | 2 | 0 | 6 | 1,69907 | 53,920 | 1,0 |
| 75 | -2 | 4 | 2 | 1,69108 | 54,195 | 0,2 |
| 76 | 4 | 2 | 4 | 1,68460 | 54,421 | 0,2 |
| 77 | 5 | 3 | 1 | 1,67215 | 54,860 | 0,1 |
| 78 | -7 | 1 | 3 | 1,66696 | 55,045 | 0,1 |
| 79 | -1 | 3 | 5 | 1,66006 | 55,294 | 0,6 |
| 80 | 5 | 1 | 4 | 1,65244 | 55,571 | 0,6 |
| 81 | -5 | 3 | 3 | 1,64947 | 55,679 | 0,3 |
| 82 | 7 | 1 | 1 | 1,64157 | 55,971 | 0,7 |
| 83 | 0 | 4 | 3 | 1,63562 | 56,192 | 0,4 |
| 84 | -2 | 4 | 3 | 1,61313 | 57,047 | 0,1 |
| 85 | 3 | 3 | 4 | 1,60223 | 57,471 | 1,4 |
| 86 | 5 | 3 | 2 | 1,59216 | 57,869 | 1,3 |
| 87 | -7 | 1 | 4 | 1,58692 | 58,078 | 1,1 |
| 88 | -1 | 1 | 7 | 1,58428 | 58,184 | 1,1 |
| 89 | -4 | 2 | 6 | 1,57099 | 58,724 | 0,1 |
| 90 | 4 | 4 | 0 | 1,56542 | 58,954 | 0,5 |
| 91 | -5 | 3 | 4 | 1,56152 | 59,116 | 0,6 |
| 92 | -8 | 0 | 2 | 1,55321 | 59,464 | 1,4 |
| 93 | 2 | 4 | 3 | 1,54968 | 59,613 | 1,3 |
| 94 | -4 | 4 | 2 | 1,54555 | 59,788 | 7,5 |
| 95 | 8 | 0 | 0 | 1,53422 | 60,275 | 4,1 |
| 96 | 4 | 4 | 1 | 1,53075 | 60,426 | 2,4 |
| 97 | 0 | 4 | 4 | 1,52544 | 60,659 | 5,3 |

| | | | | | | |
|-----|----|---|---|---------|--------|------|
| 98 | -6 | 2 | 5 | 1,51799 | 60,988 | 10,0 |
| 99 | 1 | 1 | 7 | 1,51467 | 61,136 | 5,7 |
| 100 | -4 | 4 | 3 | 1,49384 | 62,082 | 0,6 |
| 101 | -7 | 1 | 5 | 1,49023 | 62,249 | 0,4 |
| 102 | -2 | 2 | 7 | 1,48056 | 62,702 | 5,2 |
| 103 | 4 | 0 | 6 | 1,47736 | 62,853 | 5,2 |
| 104 | 4 | 4 | 2 | 1,47210 | 63,103 | 4,0 |
| 105 | -8 | 0 | 4 | 1,46319 | 63,532 | 2,7 |
| 106 | -3 | 3 | 6 | 1,46004 | 63,685 | 2,5 |
| 107 | 7 | 1 | 3 | 1,45515 | 63,925 | 1,1 |
| 108 | 2 | 4 | 4 | 1,44594 | 64,381 | 0,2 |
| 109 | 1 | 3 | 6 | 1,44303 | 64,526 | 0,1 |
| 110 | -5 | 1 | 7 | 1,43919 | 64,719 | 0,4 |
| 111 | -1 | 5 | 1 | 1,43691 | 64,834 | 0,5 |
| 112 | -8 | 2 | 1 | 1,43312 | 65,027 | 0,5 |
| 113 | 1 | 5 | 1 | 1,43008 | 65,182 | 0,8 |
| 114 | -4 | 4 | 4 | 1,42402 | 65,494 | 1,3 |
| 115 | 7 | 3 | 0 | 1,42096 | 65,653 | 0,9 |
| 116 | -4 | 2 | 7 | 1,41650 | 65,886 | 1,0 |
| 117 | -2 | 4 | 5 | 1,41184 | 66,131 | 0,6 |
| 118 | -8 | 2 | 3 | 1,40301 | 66,602 | 0,2 |
| 119 | 0 | 0 | 8 | 1,39818 | 66,862 | 1,3 |
| 120 | 1 | 5 | 2 | 1,39262 | 67,164 | 0,7 |
| 121 | 7 | 3 | 1 | 1,38437 | 67,618 | 0,1 |
| 122 | -3 | 1 | 8 | 1,37893 | 67,921 | 0,2 |
| 123 | 8 | 2 | 1 | 1,37398 | 68,199 | 0,4 |
| 124 | 2 | 2 | 7 | 1,37215 | 68,303 | 0,4 |
| 125 | -6 | 4 | 1 | 1,37003 | 68,423 | 0,3 |
| 126 | 4 | 2 | 6 | 1,36892 | 68,486 | 0,2 |
| 127 | -1 | 5 | 3 | 1,35806 | 69,111 | 0,8 |
| 128 | 3 | 5 | 1 | 1,35083 | 69,534 | 1,2 |
| 129 | -1 | 3 | 7 | 1,34920 | 69,630 | 0,8 |
| 130 | 5 | 1 | 6 | 1,34493 | 69,884 | 0,4 |
| 131 | -9 | 1 | 3 | 1,34043 | 70,153 | 0,7 |
| 132 | 1 | 5 | 3 | 1,33839 | 70,275 | 0,4 |
| 133 | -6 | 4 | 3 | 1,33040 | 70,760 | 0,5 |
| 134 | 4 | 4 | 4 | 1,31446 | 71,750 | 0,5 |
| 135 | 2 | 0 | 8 | 1,31205 | 71,902 | 0,4 |
| 136 | -2 | 4 | 6 | 1,30842 | 72,133 | 0,5 |
| 137 | 1 | 3 | 7 | 1,30542 | 72,325 | 0,3 |
| 138 | -5 | 1 | 8 | 1,30265 | 72,503 | 0,4 |
| 139 | -8 | 2 | 5 | 1,29850 | 72,772 | 0,3 |
| 140 | -1 | 5 | 4 | 1,29589 | 72,942 | 0,2 |
| 141 | -7 | 3 | 5 | 1,28968 | 73,351 | 0,1 |
| 142 | -7 | 1 | 7 | 1,28602 | 73,594 | 0,4 |
| 143 | -4 | 2 | 8 | 1,28292 | 73,801 | 0,2 |
| 144 | 1 | 5 | 4 | 1,27320 | 74,459 | 0,2 |
| 145 | 6 | 0 | 6 | 1,26689 | 74,894 | 0,6 |
| 146 | -3 | 5 | 4 | 1,26272 | 75,184 | 0,3 |

Fiche JCPDS 01-081-1544

Name and formula

Reference code: 01-081-1544
ICSD name: Zirconium Oxide
Empirical formula: $O_{1.95}Zr$
Chemical formula: $ZrO_{1.95}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P42/nmc
Space group number: 137
a (Å): 3,6067
b (Å): 3,6067
c (Å): 5,1758
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 6,04
Volume of cell (10⁶ pm³): 67,33
Z: 2,00
RIR: 10,26

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 072949

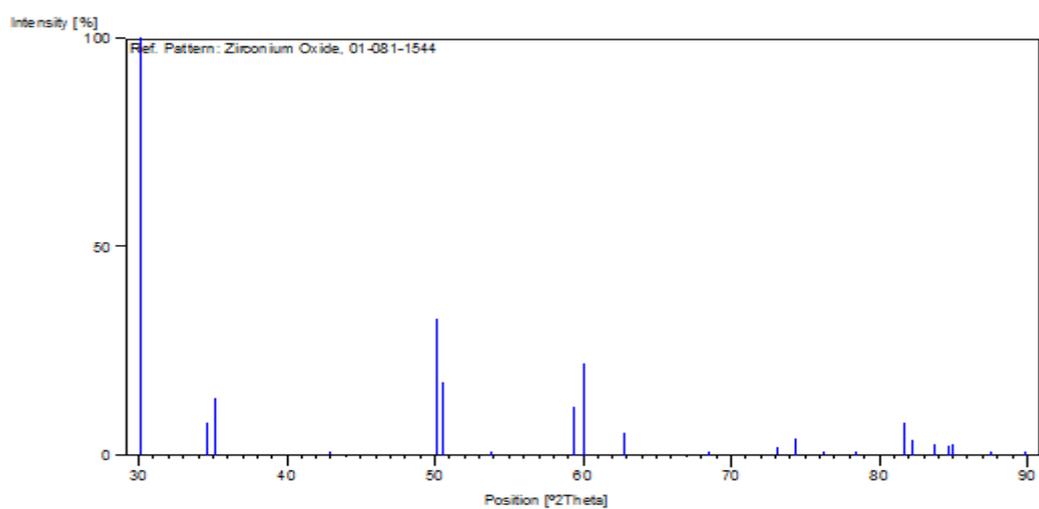
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Martin, U., Boysen, H., Frey, F., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **49**, 403, (1993)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 1 | 2,95911 | 30,177 | 100,0 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 2,58790 | 34,634 | 8,0 |
| 3 | 1 | 1 | 0 | 2,55032 | 35,160 | 13,5 |
| 4 | 1 | 0 | 2 | 2,10263 | 42,981 | 0,9 |
| 5 | 1 | 1 | 2 | 1,81649 | 50,182 | 32,6 |
| 6 | 2 | 0 | 0 | 1,80335 | 50,574 | 17,3 |
| 7 | 2 | 0 | 1 | 1,70294 | 53,787 | 0,1 |
| 8 | 1 | 0 | 3 | 1,55637 | 59,331 | 11,5 |
| 9 | 2 | 1 | 1 | 1,53992 | 60,029 | 22,0 |
| 10 | 2 | 0 | 2 | 1,47956 | 62,749 | 5,5 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 1,36885 | 68,490 | 0,2 |
| 12 | 0 | 0 | 4 | 1,29395 | 73,069 | 1,7 |
| 13 | 2 | 2 | 0 | 1,27516 | 74,325 | 3,9 |
| 14 | 2 | 0 | 3 | 1,24664 | 76,326 | 0,1 |
| 15 | 1 | 0 | 4 | 1,21794 | 78,464 | 0,2 |
| 16 | 2 | 1 | 3 | 1,17824 | 81,653 | 7,6 |
| 17 | 3 | 0 | 1 | 1,17106 | 82,262 | 3,8 |
| 18 | 1 | 1 | 4 | 1,15392 | 83,757 | 2,7 |
| 19 | 2 | 2 | 2 | 1,14384 | 84,665 | 2,2 |
| 20 | 3 | 1 | 0 | 1,14054 | 84,968 | 2,8 |
| 21 | 3 | 1 | 1 | 1,11382 | 87,511 | 0,1 |
| 22 | 3 | 0 | 2 | 1,09032 | 89,900 | 0,1 |

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-082-1243

Name and formula

Reference code: 01-082-1243
ICSD name: Zirconium Yttrium Oxide
Empirical formula: $O_{1.93}Y_{0.14}Zr_{0.86}$
Chemical formula: $Zr_{0.86}Y_{0.14}O_{1.93}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P42/nmc
Space group number: 137
a (Å): 3,6309
b (Å): 3,6309
c (Å): 5,1532
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,95
Volume of cell (10⁶ pm³): 67,94
Z: 2,00
RIR: 9,82

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 075311

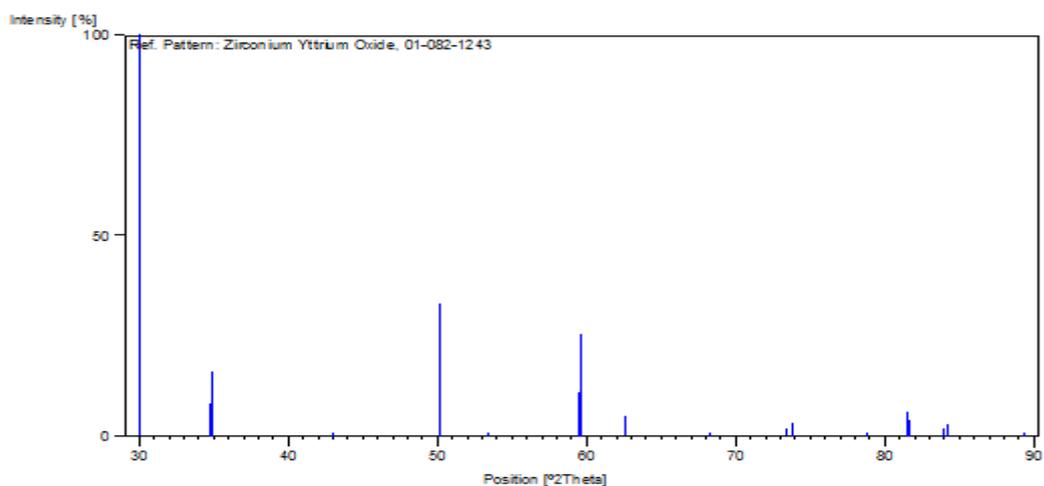
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Yashima, M., Sasaki, S., Kakihana, M., Yamaguchi, Y., Arashi, H., Yoshimura, M., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **50**, 663, (1994)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 1 | 2,96813 | 30,084 | 100,0 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 2,57660 | 34,790 | 8,2 |
| 3 | 1 | 1 | 0 | 2,56743 | 34,919 | 16,0 |
| 4 | 1 | 0 | 2 | 2,10128 | 43,010 | 0,2 |
| 5 | 1 | 1 | 2 | 1,81868 | 50,118 | 33,2 |
| 6 | 2 | 0 | 0 | 1,81545 | 50,213 | 28,5 |
| 7 | 2 | 0 | 1 | 1,71230 | 53,470 | 0,1 |
| 8 | 1 | 0 | 3 | 1,55274 | 59,483 | 11,0 |
| 9 | 2 | 1 | 1 | 1,54872 | 59,653 | 25,3 |
| 10 | 2 | 0 | 2 | 1,48407 | 62,537 | 4,8 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 1,37375 | 68,212 | 0,1 |
| 12 | 0 | 0 | 4 | 1,28830 | 73,442 | 1,7 |
| 13 | 2 | 2 | 0 | 1,28372 | 73,747 | 3,4 |
| 14 | 1 | 0 | 4 | 1,21414 | 78,757 | 0,1 |
| 15 | 2 | 1 | 3 | 1,18001 | 81,505 | 6,3 |
| 16 | 3 | 0 | 1 | 1,17824 | 81,653 | 3,9 |
| 17 | 1 | 1 | 4 | 1,15147 | 83,975 | 2,0 |
| 18 | 2 | 2 | 2 | 1,14901 | 84,196 | 3,3 |
| 19 | 3 | 0 | 2 | 1,09547 | 89,364 | 0,1 |

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-084-1829

Name and formula

Reference code: 01-084-1829
Mineral name: Zirconia
ICSD name: Calcium Zirconium Oxide
Empirical formula: $\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}\text{Zr}_{0.85}$
Chemical formula: $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225
a (Å): 5,2250
b (Å): 5,2250
c (Å): 5,2250
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,27
Volume of cell (10⁶ pm³): 142,65
Z: 4,00
RIR: 7,65

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from Djevahirdjan, Switzerland.
ICSD collection code: 202849

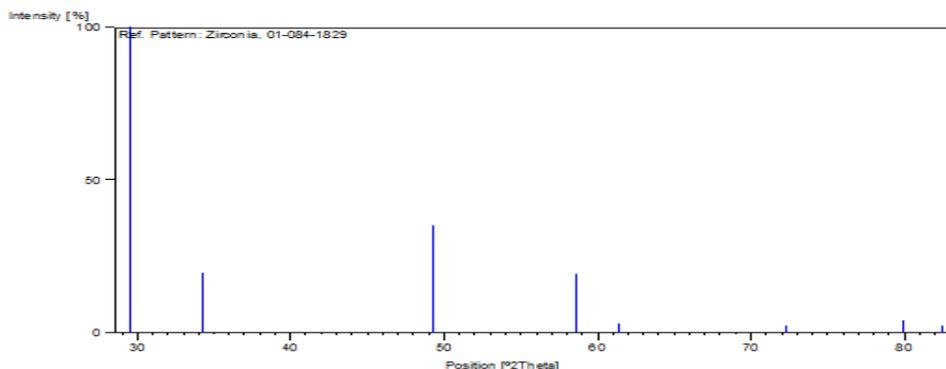
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Lorenz, G., Frey, F., Schulz, H., Boysen, H., *Solid State Ionics*, **28**, 497, (1988)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 3,01665 | 29,589 | 100,0 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 2,61250 | 34,297 | 19,7 |
| 3 | 2 | 2 | 0 | 1,84732 | 49,288 | 35,2 |
| 4 | 3 | 1 | 1 | 1,57540 | 58,544 | 19,2 |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 1,50833 | 61,421 | 3,0 |
| 6 | 4 | 0 | 0 | 1,30625 | 72,272 | 2,3 |
| 7 | 3 | 3 | 1 | 1,19870 | 79,974 | 3,8 |
| 8 | 4 | 2 | 0 | 1,16835 | 82,494 | 2,2 |

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-075-1568

Name and formula

Reference code: 01-075-1568
ICSD name: Magnesium Aluminum Silicon Oxide
Empirical formula: $\text{Al}_{1.2}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_6\text{Si}_{1.8}$
Chemical formula: $\text{Mg}_{.6}\text{Al}_{1.2}\text{Si}_{1.8}\text{O}_6$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P6222
Space group number: 180
a (Å): 5.1820
b (Å): 5.1820
c (Å): 5.3600
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Calculated density (g/cm³): 2.58
Volume of cell (10⁶ pm³): 124.65
Z: 1.00
RIR: 3.68

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

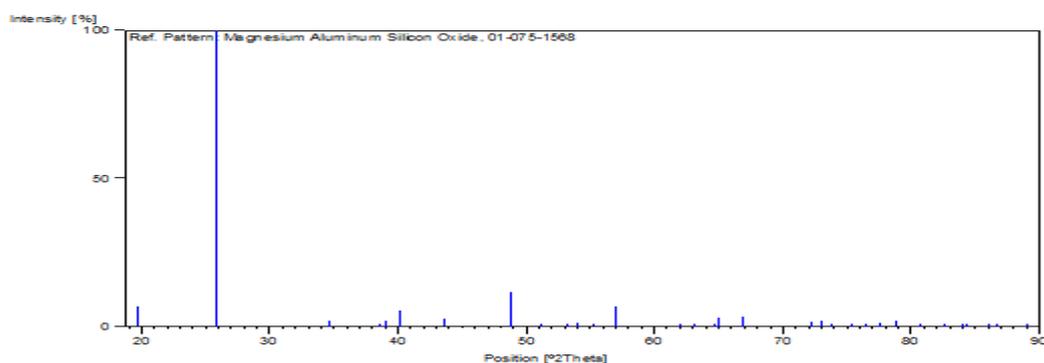
Comments

ICSD collection code: 031105

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Schulz, H., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **134**, 253, (1971)

Stick Pattern



Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 4.48774 | 19.767 | 6.8 |
| 2 | 1 | 0 | 1 | 3.44092 | 25.872 | 100.0 |
| 3 | 1 | 1 | 0 | 2.59100 | 34.591 | 2.1 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 2.33275 | 38.563 | 0.1 |
| 5 | 1 | 0 | 2 | 2.30094 | 39.118 | 1.7 |
| 6 | 2 | 0 | 0 | 2.24387 | 40.155 | 5.6 |
| 7 | 2 | 0 | 1 | 2.06982 | 43.698 | 2.6 |
| 8 | 1 | 1 | 2 | 1.86278 | 48.853 | 11.8 |
| 9 | 0 | 0 | 3 | 1.78667 | 51.080 | 0.1 |
| 10 | 2 | 0 | 2 | 1.72046 | 53.196 | 0.5 |
| 11 | 2 | 1 | 0 | 1.69621 | 54.018 | 1.2 |
| 12 | 1 | 0 | 3 | 1.65995 | 55.298 | 0.7 |
| 13 | 2 | 1 | 1 | 1.61716 | 56.892 | 6.6 |
| 14 | 3 | 0 | 0 | 1.49591 | 61.987 | 0.4 |
| 15 | 1 | 1 | 3 | 1.47087 | 63.162 | 0.4 |
| 16 | 3 | 0 | 1 | 1.44085 | 64.636 | 0.8 |
| 17 | 2 | 1 | 2 | 1.43326 | 65.020 | 2.9 |
| 18 | 2 | 0 | 3 | 1.39771 | 66.887 | 3.5 |
| 19 | 3 | 0 | 2 | 1.30621 | 72.274 | 1.6 |
| 20 | 2 | 2 | 0 | 1.29550 | 72.968 | 2.0 |
| 21 | 1 | 0 | 4 | 1.28398 | 73.730 | 0.5 |
| 22 | 2 | 2 | 1 | 1.25924 | 75.428 | 0.1 |
| 23 | 3 | 1 | 0 | 1.24468 | 76.468 | 0.4 |
| 24 | 2 | 1 | 3 | 1.23014 | 77.539 | 1.2 |
| 25 | 3 | 1 | 1 | 1.21242 | 78.891 | 2.1 |
| 26 | 1 | 1 | 4 | 1.19024 | 80.659 | 0.9 |
| 27 | 2 | 2 | 2 | 1.16637 | 82.665 | 0.1 |
| 28 | 2 | 0 | 4 | 1.15047 | 84.065 | 0.1 |
| 29 | 3 | 0 | 3 | 1.14697 | 84.381 | 0.1 |
| 30 | 3 | 1 | 2 | 1.12887 | 86.057 | 0.6 |
| 31 | 4 | 0 | 0 | 1.12194 | 86.720 | 0.6 |
| 32 | 4 | 0 | 1 | 1.09814 | 89.088 | 0.1 |

Fiche JCPDS 01-073-2338

Name and formula

Reference code: 01-073-2338
ICSD name: Magnesium Aluminum Silicate
Empirical formula: $\text{Al}_{1.2}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_6\text{Si}_{1.8}$
Chemical formula: $(\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})_{.6}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P6222
Space group number: 180
a (Å): 5.1820
b (Å): 5.1820
c (Å): 5.3600
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Calculated density (g/cm³): 2.58
Volume of cell (10⁶ pm³): 124.65
Z: 1.00
RIR: 3.72

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

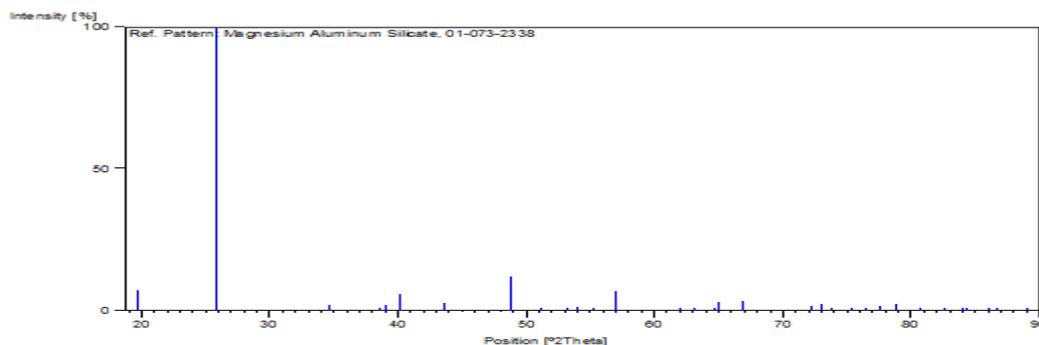
Comments

ICSD collection code: 024899

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Schulz, H., Hoffmann, W., Muchow, G.M., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **134**, 1, (1971)

Stick Pattern



Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 4.48774 | 19.767 | 6.9 |
| 2 | 1 | 0 | 1 | 3.44092 | 25.872 | 100.0 |
| 3 | 1 | 1 | 0 | 2.59100 | 34.591 | 1.9 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 2.33275 | 38.563 | 0.1 |
| 5 | 1 | 0 | 2 | 2.30094 | 39.118 | 1.7 |
| 6 | 2 | 0 | 0 | 2.24387 | 40.155 | 5.8 |
| 7 | 2 | 0 | 1 | 2.06982 | 43.698 | 2.7 |
| 8 | 1 | 1 | 2 | 1.86278 | 48.853 | 11.9 |
| 9 | 0 | 0 | 3 | 1.78667 | 51.080 | 0.1 |
| 10 | 2 | 0 | 2 | 1.72046 | 53.196 | 0.5 |
| 11 | 2 | 1 | 0 | 1.69621 | 54.018 | 1.3 |
| 12 | 1 | 0 | 3 | 1.65995 | 55.298 | 0.9 |
| 13 | 2 | 1 | 1 | 1.61716 | 56.892 | 6.8 |
| 14 | 3 | 0 | 0 | 1.49591 | 61.987 | 0.4 |
| 15 | 1 | 1 | 3 | 1.47087 | 63.162 | 0.5 |
| 16 | 3 | 0 | 1 | 1.44085 | 64.636 | 0.9 |
| 17 | 2 | 1 | 2 | 1.43326 | 65.020 | 3.1 |
| 18 | 2 | 0 | 3 | 1.39771 | 66.887 | 3.3 |
| 19 | 3 | 0 | 2 | 1.30621 | 72.274 | 1.8 |
| 20 | 2 | 2 | 0 | 1.29550 | 72.968 | 2.2 |
| 21 | 1 | 0 | 4 | 1.28398 | 73.730 | 0.6 |
| 22 | 2 | 2 | 1 | 1.25924 | 75.428 | 0.1 |
| 23 | 3 | 1 | 0 | 1.24468 | 76.468 | 0.4 |
| 24 | 2 | 1 | 3 | 1.23014 | 77.539 | 1.4 |
| 25 | 3 | 1 | 1 | 1.21242 | 78.891 | 2.3 |
| 26 | 1 | 1 | 4 | 1.19024 | 80.659 | 0.9 |
| 27 | 2 | 2 | 2 | 1.16637 | 82.665 | 0.1 |
| 28 | 2 | 0 | 4 | 1.15047 | 84.065 | 0.1 |
| 29 | 3 | 0 | 3 | 1.14697 | 84.381 | 0.1 |
| 30 | 3 | 1 | 2 | 1.12887 | 86.057 | 0.6 |
| 31 | 4 | 0 | 0 | 1.12194 | 86.720 | 0.7 |
| 32 | 4 | 0 | 1 | 1.09814 | 89.088 | 0.1 |

Fiche JCPDS 01-080-1863

Name and formula

Reference code: 01-080-1863
Mineral name: Clinopyroxene
ICSD name: Calcium Sodium Iron Magnesium Titanium Aluminum Silicate
Empirical formula: $\text{Al}_{0.19}\text{Ca}_{0.71}\text{Fe}_{0.08}\text{Mg}_{0.83}\text{Na}_{0.2}\text{O}_6\text{Si}_{1.98}\text{Ti}_{0.01}$
Chemical formula: $(\text{Ca}_{.71}\text{Na}_{.20}\text{Mg}_{.09}) (\text{Mg}_{.74}\text{Fe}_{.05}\text{Fe}_{.03}\text{Ti}_{.01}\text{Al}_{.17}) (\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_6)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: $C2/c$
Space group number: 15
a (Å): 9.6780
b (Å): 8.8530
c (Å): 5.2550
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 106.5200
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 3.31
Volume of cell (10⁶ pm³): 431.66
Z: 4.00
RIR: 1.19

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

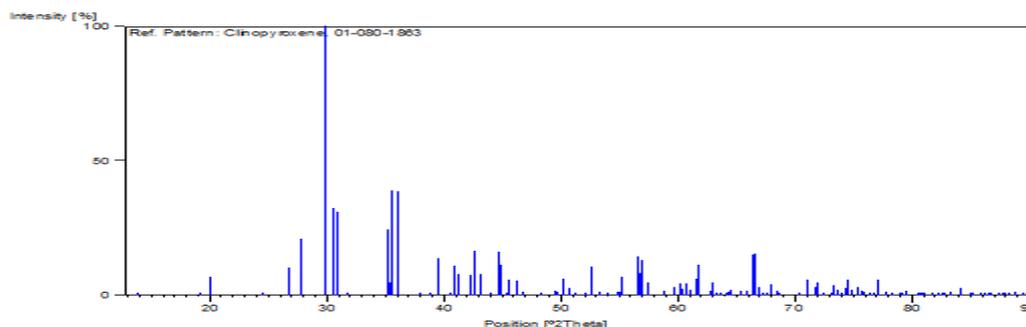
Comments

Sample source: Specimen from Bobbejaan Mine, South Africa.
ICSD collection code: 069702

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Oberti, R., Caporuscio, F.A., *Am. Mineral.*, **76**, 1141, (1991)

Stick Pattern



Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I[%] |
|-----|----|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 6.40516 | 13.814 | 0.5 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 4.63925 | 19.115 | 0.1 |
| 3 | 0 | 2 | 0 | 4.42650 | 20.043 | 6.7 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 3.62886 | 24.511 | 0.5 |
| 5 | 0 | 2 | 1 | 3.32533 | 26.788 | 10.1 |
| 6 | 2 | 2 | 0 | 3.20258 | 27.835 | 21.0 |
| 7 | -2 | 2 | 1 | 2.98056 | 29.955 | 100.0 |
| 8 | 3 | 1 | 0 | 2.91978 | 30.594 | 32.2 |
| 9 | -3 | 1 | 1 | 2.88434 | 30.979 | 30.9 |
| 10 | 1 | 3 | 0 | 2.81219 | 31.795 | 0.5 |
| 11 | -1 | 3 | 1 | 2.55089 | 35.152 | 24.3 |
| 12 | -2 | 0 | 2 | 2.53681 | 35.354 | 4.7 |
| 13 | 0 | 0 | 2 | 2.51904 | 35.612 | 39.1 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 2.49046 | 36.034 | 38.4 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 2.37016 | 37.931 | 0.8 |
| 16 | 4 | 0 | 0 | 2.31962 | 38.790 | 0.4 |
| 17 | 3 | 1 | 1 | 2.27511 | 39.580 | 13.6 |
| 18 | -3 | 1 | 2 | 2.22554 | 40.500 | 0.2 |
| 19 | 1 | 1 | 2 | 2.20168 | 40.959 | 10.9 |
| 20 | 0 | 2 | 2 | 2.18935 | 41.200 | 7.9 |
| 21 | 3 | 3 | 0 | 2.13505 | 42.297 | 7.5 |
| 22 | -3 | 3 | 1 | 2.12108 | 42.589 | 16.3 |
| 23 | -4 | 2 | 1 | 2.09601 | 43.124 | 7.8 |
| 24 | 4 | 2 | 0 | 2.05461 | 44.038 | 0.9 |
| 25 | 0 | 4 | 1 | 2.02634 | 44.685 | 16.4 |
| 26 | -4 | 0 | 2 | 2.01572 | 44.933 | 11.2 |
| 27 | 2 | 4 | 0 | 1.99757 | 45.364 | 0.7 |
| 28 | 2 | 0 | 2 | 1.98922 | 45.565 | 5.8 |
| 29 | -1 | 3 | 2 | 1.96227 | 46.227 | 5.3 |
| 30 | -2 | 4 | 1 | 1.94011 | 46.786 | 1.3 |
| 31 | -5 | 1 | 1 | 1.88405 | 48.266 | 0.6 |
| 32 | 3 | 3 | 1 | 1.84031 | 49.489 | 1.5 |
| 33 | -4 | 2 | 2 | 1.83447 | 49.657 | 1.3 |
| 34 | 5 | 1 | 0 | 1.81623 | 50.190 | 6.1 |
| 35 | 1 | 3 | 2 | 1.80079 | 50.651 | 2.6 |
| 36 | 2 | 4 | 1 | 1.78362 | 51.173 | 0.6 |
| 37 | 4 | 2 | 1 | 1.75426 | 52.093 | 0.9 |
| 38 | 1 | 5 | 0 | 1.73922 | 52.578 | 10.7 |
| 39 | -5 | 1 | 2 | 1.71730 | 53.302 | 1.4 |
| 40 | 3 | 1 | 2 | 1.69544 | 54.044 | 1.0 |
| 41 | -1 | 5 | 1 | 1.67173 | 54.875 | 1.1 |
| 42 | -2 | 4 | 2 | 1.66774 | 55.017 | 1.3 |
| 43 | 0 | 4 | 2 | 1.66117 | 55.253 | 6.9 |
| 44 | -2 | 2 | 3 | 1.62417 | 56.624 | 14.4 |
| 45 | -4 | 4 | 1 | 1.62066 | 56.758 | 8.1 |
| 46 | -5 | 3 | 1 | 1.61418 | 57.006 | 13.1 |
| 47 | 4 | 4 | 0 | 1.60129 | 57.508 | 4.9 |
| 48 | 5 | 3 | 0 | 1.57091 | 58.728 | 1.4 |

| | | | | | | |
|----|----|---|---|---------|--------|------|
| 49 | 6 | 0 | 0 | 1.54642 | 59.751 | 3.1 |
| 50 | 3 | 5 | 0 | 1.53661 | 60.172 | 4.4 |
| 51 | -3 | 5 | 1 | 1.53138 | 60.399 | 2.4 |
| 52 | -6 | 0 | 2 | 1.52540 | 60.660 | 4.4 |
| 53 | -6 | 2 | 1 | 1.51515 | 61.114 | 2.0 |
| 54 | 4 | 0 | 2 | 1.50624 | 61.515 | 6.1 |
| 55 | -1 | 3 | 3 | 1.49986 | 61.805 | 11.3 |
| 56 | 2 | 4 | 2 | 1.47947 | 62.753 | 1.4 |
| 57 | 0 | 6 | 0 | 1.47550 | 62.941 | 4.6 |
| 58 | -1 | 5 | 2 | 1.46732 | 63.333 | 0.7 |
| 59 | 6 | 2 | 0 | 1.45989 | 63.693 | 0.3 |
| 60 | -5 | 1 | 3 | 1.45058 | 64.150 | 0.6 |
| 61 | 4 | 4 | 1 | 1.44631 | 64.362 | 1.1 |
| 62 | -6 | 2 | 2 | 1.44217 | 64.569 | 2.0 |
| 63 | 4 | 2 | 2 | 1.42595 | 65.395 | 1.4 |
| 64 | 0 | 6 | 1 | 1.41602 | 65.911 | 1.7 |
| 65 | 5 | 3 | 1 | 1.40657 | 66.411 | 15.2 |
| 66 | -3 | 5 | 2 | 1.40288 | 66.608 | 15.6 |
| 67 | 1 | 5 | 2 | 1.39684 | 66.934 | 3.2 |
| 68 | 1 | 3 | 3 | 1.39006 | 67.304 | 0.5 |
| 69 | -2 | 6 | 1 | 1.38561 | 67.549 | 0.3 |
| 70 | 2 | 2 | 3 | 1.38004 | 67.859 | 3.8 |
| 71 | -2 | 4 | 3 | 1.37077 | 68.381 | 1.4 |
| 72 | -7 | 1 | 1 | 1.36569 | 68.671 | 0.9 |
| 73 | 0 | 4 | 3 | 1.33783 | 70.309 | 1.0 |
| 74 | -7 | 1 | 2 | 1.32547 | 71.063 | 5.7 |
| 75 | -5 | 3 | 3 | 1.31611 | 71.646 | 2.9 |
| 76 | 6 | 2 | 1 | 1.31126 | 71.953 | 4.7 |
| 77 | -5 | 5 | 1 | 1.30331 | 72.461 | 0.3 |
| 78 | -4 | 4 | 3 | 1.29252 | 73.163 | 0.7 |
| 79 | -3 | 1 | 4 | 1.28920 | 73.382 | 3.7 |
| 80 | -6 | 2 | 3 | 1.28587 | 73.604 | 2.1 |
| 81 | -1 | 1 | 4 | 1.28451 | 73.695 | 1.6 |
| 82 | 5 | 5 | 0 | 1.28103 | 73.928 | 0.9 |
| 83 | -2 | 6 | 2 | 1.27545 | 74.306 | 2.8 |
| 84 | 0 | 6 | 2 | 1.27317 | 74.461 | 5.6 |
| 85 | -4 | 0 | 4 | 1.26841 | 74.788 | 1.9 |
| 86 | 0 | 0 | 4 | 1.25952 | 75.408 | 2.9 |
| 87 | -6 | 4 | 2 | 1.25599 | 75.657 | 1.7 |
| 88 | -4 | 6 | 1 | 1.25401 | 75.798 | 0.7 |
| 89 | -7 | 3 | 1 | 1.25173 | 75.960 | 1.3 |
| 90 | 4 | 4 | 2 | 1.24523 | 76.428 | 1.0 |
| 91 | -1 | 5 | 3 | 1.24161 | 76.691 | 0.6 |
| 92 | 3 | 5 | 2 | 1.23645 | 77.070 | 5.7 |
| 93 | -1 | 7 | 1 | 1.22716 | 77.763 | 1.1 |
| 94 | -7 | 3 | 2 | 1.22054 | 78.265 | 0.5 |
| 95 | -4 | 2 | 4 | 1.21933 | 78.357 | 0.6 |
| 96 | -7 | 1 | 3 | 1.21177 | 78.941 | 0.8 |
| 97 | 7 | 3 | 0 | 1.20871 | 79.180 | 0.8 |
| 98 | 1 | 7 | 1 | 1.20528 | 79.450 | 1.8 |

| | | | | | | |
|-----|----|---|---|---------|--------|-----|
| 99 | 1 | 1 | 4 | 1.19204 | 80.512 | 0.4 |
| 100 | -8 | 0 | 2 | 1.18973 | 80.700 | 0.6 |
| 101 | 5 | 5 | 1 | 1.18712 | 80.915 | 0.4 |
| 102 | 2 | 6 | 2 | 1.18508 | 81.083 | 0.1 |
| 103 | 1 | 5 | 3 | 1.17715 | 81.745 | 0.3 |
| 104 | 3 | 7 | 0 | 1.17062 | 82.299 | 0.1 |
| 105 | -3 | 7 | 1 | 1.16782 | 82.540 | 0.3 |
| 106 | -8 | 2 | 1 | 1.16523 | 82.763 | 0.8 |
| 107 | 8 | 0 | 0 | 1.15981 | 83.236 | 1.1 |
| 108 | -6 | 0 | 4 | 1.14969 | 84.135 | 2.7 |
| 109 | -1 | 7 | 2 | 1.13955 | 85.059 | 0.7 |
| 110 | 6 | 2 | 2 | 1.13755 | 85.244 | 0.7 |
| 111 | -5 | 5 | 3 | 1.13122 | 85.835 | 0.5 |
| 112 | -7 | 3 | 3 | 1.13004 | 85.947 | 0.4 |
| 113 | -2 | 6 | 3 | 1.12696 | 86.239 | 0.3 |
| 114 | -5 | 3 | 4 | 1.12347 | 86.572 | 0.3 |
| 115 | 8 | 2 | 0 | 1.12194 | 86.720 | 0.2 |
| 116 | 1 | 3 | 4 | 1.11412 | 87.482 | 0.1 |
| 117 | -6 | 2 | 4 | 1.11210 | 87.681 | 0.2 |
| 118 | 0 | 6 | 3 | 1.10844 | 88.045 | 0.5 |
| 119 | 1 | 7 | 2 | 1.10517 | 88.373 | 0.2 |
| 120 | 2 | 2 | 4 | 1.10084 | 88.812 | 1.2 |
| 121 | 0 | 4 | 4 | 1.09467 | 89.446 | 0.1 |
| 122 | 5 | 1 | 3 | 1.09095 | 89.834 | 0.1 |
| 123 | -7 | 5 | 1 | 1.08955 | 89.981 | 0.1 |

Fiche JCPDS 01-077-1131

Name and formula

| | |
|--------------------|---|
| Reference code: | 01-077-1131 |
| Mineral name: | Calzirtite |
| ICSD name: | Calcium Zirconium Titanium Oxide |
| Empirical formula: | Ca ₂ O ₁₆ Ti ₂ Zr ₅ |
| Chemical formula: | Ca ₂ Zr ₅ Ti ₂ O ₁₆ |

Crystallographic parameters

| | |
|--|------------|
| Crystal system: | Tetragonal |
| Space group: | I41/acd |
| Space group number: | 142 |
| a (Å): | 15.1890 |
| b (Å): | 15.1890 |
| c (Å): | 10.1110 |
| Alpha (°): | 90.0000 |
| Beta (°): | 90.0000 |
| Gamma (°): | 90.0000 |
| Calculated density (g/cm ³): | 5.06 |
| Volume of cell (10 ⁶ pm ³): | 2332.67 |
| Z: | 8.00 |
| RIR: | 6.73 |

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

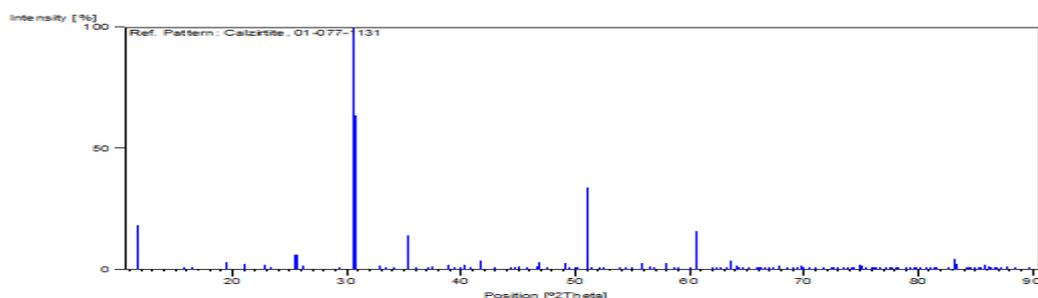
Comments

Sample source: Specimen from Kusinskii mine, the South Urals.
ICSD collection code: 039903

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Rastsvetaeva, R.K., Pushcharovskii, D.Yu., Spiridonov, E.M., Gekimyants, V.M., *Kristallografiya*, **40**, 809, (1995)

Stick Pattern



Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 2 | 0 | 0 | 7.59450 | 11.643 | 18.2 |
| 2 | 2 | 1 | 1 | 5.63846 | 15.704 | 0.4 |
| 3 | 2 | 2 | 0 | 5.37012 | 16.494 | 0.3 |
| 4 | 1 | 1 | 2 | 4.57410 | 19.390 | 3.1 |
| 5 | 2 | 0 | 2 | 4.20835 | 21.094 | 2.4 |
| 6 | 3 | 2 | 1 | 3.88865 | 22.850 | 2.0 |
| 7 | 4 | 0 | 0 | 3.79725 | 23.408 | 0.6 |
| 8 | 3 | 1 | 2 | 3.48215 | 25.561 | 6.2 |
| 9 | 4 | 1 | 1 | 3.46129 | 25.717 | 5.9 |
| 10 | 4 | 2 | 0 | 3.39636 | 26.218 | 1.6 |
| 11 | 4 | 0 | 2 | 3.03618 | 29.394 | 0.4 |
| 12 | 3 | 3 | 2 | 2.92168 | 30.573 | 100.0 |
| 13 | 4 | 3 | 1 | 2.90933 | 30.706 | 63.3 |
| 14 | 5 | 2 | 1 | 2.71680 | 32.942 | 1.4 |
| 15 | 4 | 4 | 0 | 2.68506 | 33.343 | 0.3 |
| 16 | 3 | 2 | 3 | 2.63173 | 34.039 | 0.1 |
| 17 | 6 | 0 | 0 | 2.53150 | 35.430 | 13.8 |
| 18 | 4 | 1 | 3 | 2.48666 | 36.091 | 0.2 |
| 19 | 6 | 1 | 1 | 2.42422 | 37.054 | 0.8 |
| 20 | 6 | 2 | 0 | 2.40159 | 37.416 | 1.3 |
| 21 | 5 | 3 | 2 | 2.31558 | 38.861 | 1.5 |

| | | | | | | |
|----|----|---|---|---------|--------|------|
| 22 | 5 | 4 | 1 | 2.30942 | 38.968 | 1.7 |
| 23 | 2 | 2 | 4 | 2.28705 | 39.365 | 0.2 |
| 24 | 4 | 3 | 3 | 2.25648 | 39.921 | 1.0 |
| 25 | 3 | 1 | 4 | 2.23690 | 40.286 | 2.1 |
| 26 | 6 | 3 | 1 | 2.20952 | 40.807 | 0.1 |
| 27 | 5 | 2 | 3 | 2.16302 | 41.725 | 3.7 |
| 28 | 6 | 4 | 0 | 2.10634 | 42.902 | 0.6 |
| 29 | 7 | 2 | 1 | 2.04332 | 44.294 | 0.4 |
| 30 | 4 | 2 | 4 | 2.02778 | 44.652 | 0.1 |
| 31 | 6 | 1 | 3 | 2.00638 | 45.154 | 1.1 |
| 32 | 7 | 1 | 2 | 1.97699 | 45.863 | 0.8 |
| 33 | 6 | 4 | 2 | 1.94433 | 46.679 | 1.3 |
| 34 | 5 | 4 | 3 | 1.93983 | 46.794 | 2.9 |
| 35 | 6 | 5 | 1 | 1.90975 | 47.576 | 0.8 |
| 36 | 7 | 4 | 1 | 1.85209 | 49.153 | 2.6 |
| 37 | 8 | 2 | 0 | 1.84049 | 49.484 | 0.8 |
| 38 | 3 | 2 | 5 | 1.82304 | 49.990 | 0.6 |
| 39 | 5 | 3 | 4 | 1.81405 | 50.254 | 0.8 |
| 40 | 6 | 6 | 0 | 1.78871 | 51.017 | 33.8 |
| 41 | 7 | 2 | 3 | 1.77397 | 51.472 | 0.9 |
| 42 | 8 | 3 | 1 | 1.75088 | 52.201 | 0.3 |
| 43 | 6 | 2 | 4 | 1.74107 | 52.518 | 1.0 |
| 44 | 8 | 4 | 0 | 1.69818 | 53.950 | 0.1 |
| 45 | 6 | 5 | 3 | 1.68445 | 54.426 | 0.8 |
| 46 | 7 | 5 | 2 | 1.66694 | 55.046 | 0.1 |
| 47 | 2 | 0 | 6 | 1.64515 | 55.838 | 2.8 |
| 48 | 9 | 2 | 1 | 1.62603 | 56.553 | 1.4 |
| 49 | 6 | 4 | 4 | 1.61817 | 56.853 | 0.2 |
| 50 | 3 | 1 | 6 | 1.59000 | 57.955 | 2.6 |
| 51 | 8 | 3 | 3 | 1.57151 | 58.703 | 0.2 |
| 52 | 7 | 3 | 4 | 1.56574 | 58.941 | 0.5 |
| 53 | 4 | 0 | 6 | 1.54030 | 60.013 | 0.5 |
| 54 | 9 | 3 | 2 | 1.52635 | 60.619 | 15.6 |
| 55 | 10 | 1 | 1 | 1.49476 | 62.040 | 0.4 |
| 56 | 10 | 2 | 0 | 1.48940 | 62.288 | 0.3 |
| 57 | 9 | 2 | 3 | 1.48011 | 62.723 | 0.4 |
| 58 | 7 | 7 | 2 | 1.46819 | 63.291 | 0.2 |
| 59 | 6 | 6 | 4 | 1.46084 | 63.646 | 3.5 |
| 60 | 8 | 5 | 3 | 1.45207 | 64.076 | 1.8 |
| 61 | 7 | 5 | 4 | 1.44751 | 64.302 | 1.0 |
| 62 | 10 | 3 | 1 | 1.44001 | 64.678 | 0.1 |
| 63 | 10 | 2 | 2 | 1.42869 | 65.254 | 0.1 |
| 64 | 5 | 3 | 6 | 1.41480 | 65.975 | 0.6 |
| 65 | 2 | 1 | 7 | 1.41284 | 66.079 | 0.3 |
| 66 | 10 | 4 | 0 | 1.41026 | 66.215 | 0.4 |
| 67 | 9 | 4 | 3 | 1.40237 | 66.636 | 0.1 |
| 68 | 9 | 1 | 4 | 1.39763 | 66.892 | 0.3 |
| 69 | 9 | 6 | 1 | 1.39087 | 67.260 | 0.1 |
| 70 | 10 | 1 | 3 | 1.37905 | 67.914 | 1.6 |
| 71 | 3 | 2 | 7 | 1.36634 | 68.634 | 0.1 |

| | | | | | | |
|-----|----|---|---|---------|--------|-----|
| 72 | 10 | 4 | 2 | 1.35840 | 69.092 | 0.1 |
| 73 | 9 | 3 | 4 | 1.35257 | 69.432 | 0.1 |
| 74 | 11 | 2 | 1 | 1.34645 | 69.793 | 1.6 |
| 75 | 8 | 8 | 0 | 1.34253 | 70.027 | 0.9 |
| 76 | 10 | 3 | 3 | 1.33516 | 70.470 | 0.1 |
| 77 | 7 | 1 | 6 | 1.32585 | 71.040 | 0.1 |
| 78 | 6 | 4 | 6 | 1.31586 | 71.662 | 0.5 |
| 79 | 4 | 3 | 7 | 1.30447 | 72.386 | 0.1 |
| 80 | 10 | 0 | 4 | 1.30193 | 72.550 | 0.1 |
| 81 | 9 | 6 | 3 | 1.29622 | 72.921 | 0.1 |
| 82 | 9 | 7 | 2 | 1.28713 | 73.520 | 0.1 |
| 83 | 10 | 2 | 4 | 1.28322 | 73.781 | 0.1 |
| 84 | 9 | 2 | 5 | 1.27726 | 74.183 | 0.3 |
| 85 | 9 | 5 | 4 | 1.27415 | 74.394 | 0.3 |
| 86 | 12 | 0 | 0 | 1.26575 | 74.973 | 1.8 |
| 87 | 0 | 0 | 8 | 1.26388 | 75.103 | 1.6 |
| 88 | 11 | 2 | 3 | 1.26003 | 75.372 | 0.9 |
| 89 | 9 | 8 | 1 | 1.25168 | 75.964 | 0.5 |
| 90 | 6 | 1 | 7 | 1.25031 | 76.062 | 0.3 |
| 91 | 12 | 2 | 0 | 1.24853 | 76.190 | 0.4 |
| 92 | 2 | 0 | 8 | 1.24673 | 76.320 | 0.2 |
| 93 | 8 | 2 | 6 | 1.24333 | 76.566 | 0.1 |
| 94 | 10 | 7 | 1 | 1.23501 | 77.177 | 0.3 |
| 95 | 10 | 4 | 4 | 1.23156 | 77.433 | 0.2 |
| 96 | 9 | 4 | 5 | 1.22629 | 77.828 | 0.3 |
| 97 | 3 | 1 | 8 | 1.22227 | 78.133 | 0.8 |
| 98 | 11 | 5 | 2 | 1.21990 | 78.314 | 0.4 |
| 99 | 12 | 2 | 2 | 1.21211 | 78.915 | 0.2 |
| 100 | 11 | 4 | 3 | 1.21102 | 79.000 | 0.2 |
| 101 | 11 | 1 | 4 | 1.20796 | 79.239 | 0.1 |
| 102 | 11 | 6 | 1 | 1.20359 | 79.584 | 0.1 |
| 103 | 12 | 4 | 0 | 1.20080 | 79.806 | 0.1 |
| 104 | 8 | 4 | 6 | 1.19617 | 80.177 | 0.1 |
| 105 | 9 | 1 | 6 | 1.18882 | 80.775 | 0.1 |
| 106 | 10 | 8 | 0 | 1.18568 | 81.033 | 0.1 |
| 107 | 4 | 2 | 8 | 1.18452 | 81.129 | 0.1 |
| 108 | 12 | 1 | 3 | 1.18135 | 81.393 | 0.5 |
| 109 | 9 | 7 | 4 | 1.17852 | 81.630 | 0.3 |
| 110 | 10 | 7 | 3 | 1.16731 | 82.583 | 0.3 |
| 111 | 9 | 3 | 6 | 1.16072 | 83.156 | 4.2 |
| 112 | 10 | 6 | 4 | 1.15779 | 83.414 | 2.2 |
| 113 | 13 | 2 | 1 | 1.14734 | 84.347 | 0.4 |
| 114 | 7 | 4 | 7 | 1.14629 | 84.442 | 0.3 |
| 115 | 4 | 4 | 8 | 1.14353 | 84.694 | 0.2 |
| 116 | 11 | 6 | 3 | 1.14068 | 84.955 | 0.2 |
| 117 | 5 | 3 | 8 | 1.13710 | 85.286 | 0.4 |
| 118 | 7 | 7 | 6 | 1.13452 | 85.526 | 0.3 |
| 119 | 12 | 6 | 0 | 1.13179 | 85.782 | 1.8 |

Production Scientifiques

Publications

- **R. Souag**, N. Kamel, M. Hammadi, Z. Kamel, D. Moudir, F. Aouchiche, Y. Mouheb et S. Kamariz, Study of leaching of a 2M-Zirconolite ($\text{Ca}_{0,83}\text{Ce}_{0,17}\text{ZrTi}_{1,66}\text{Al}_{0,34}\text{O}_7$) in acidic and basic media, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 16, No. 1, pp. 150~155 (2015)
- **R. Souag**, N. Kamel, Y. Mouheb, M. Hammadi, Z. Kamel, D. Moudir, F. Aouchich , S. Kamariz, Study of the Effect of Ca/Mg Alkali-Oxides Ratio on the Structure of a Glass-Ceramic Based on an Aluminosilicated Glass Containing 2wt.% of Zirconolite Crystalline Phase, Science of Sintering, Vol. 46, p. 377-383. (2014)
- D. Moudir, N. Kamel, A. Benmounah, Y. Mouheb, **R. Souag**, B. Bezzazi, F. Aouchiche, Z. Kamel and S. Kamariz, Influence of the Crystal Growth Temperature on the Formation of Zr Reach Crystalline Phases in a Nuclear Waste Confinement Glass Ceramic, Journal of Materials Science and Engineering B 4 (8), p. 220-225. (2014)
- N. Kamel, D. Moudir, Z. Kamel, A. Djerridi, S. Mouhamou, A. Benmounah, **R. Souag**, M. Taouinet, H. Ait-Amar, Effect of the Ce content on a nuclear waste glassy matrix in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, synthesized at a low melting temperature, Journal of Materials Science and Engineering A 3 (4), pp. 209-223. (2013).

Communications Internationales

- **R. Souag**, M. Hammadi, « Synthèse, caractérisation et étude de la durabilité chimique d'une zirconolite-2M », 9^{ème} Congrès Francophone de Génie des Procédés, Agadir – Maroc, 2014
- **R. Souag**, N. Kamel, M. Hammadi, D. Moudir, Z. Kamel, Y. Mouheb, F. Aouchich , S. Kamariz, « Etude de la lixiviation au milieu acide d'une zirconolite-2M de formule chimique $\text{Ca}_{0,83}\text{Ce}_{0,17}\text{ZrTi}_{1,66}\text{Al}_{0,34}\text{O}_7$ » XIV^e congrès SFGP, LYON, France, 2013.
- **R. Souag**, N. Kamel, M. Hammadi, D. Moudir, Z. Kamel, Y. Mouheb, F. Aouchich , S. Kamariz , « Influence Of Alkali Oxides Ca / Mg On The Structure Of A Glass-Ceramic Based On $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Doped With 2% Zirconolite », 44th World Chemistry Congress IUPAC Istanbul Turquie, 2012.
- **R. Souag**, N. Kamel, M. Hammadi, D. Moudir, Z. Kamel, Y. Mouheb, F. Aouchiche, S. Kamariz , « Etude préliminaire du frittage d'une céramique hollandite de composition chimique $\text{K}_{0,8}\text{RbTi}_{7,1}\text{Cu}_{0,9}\text{O}_{16}$, utilisée pour le confinement du césium-135 », International Symposium on Materials and Sustainable Development Boumerdes Algérie, 2013.
- A. Djeridi, S. Mouhamou, N. Kamel, A. Benmounah, D Moudir, Z. Kamel, **R. Souag**, S. Kamariz, Y. Mouhab, F. Aouchiche, «Variations des propriétés de base d'un verre nucléaire aluminosilicate riche en Ti en fonction de la teneur en Ce», International Symposium on Materials ans Sustainable Development, CIMDD2013, Boumerdes, 2013.
- D Moudir, N. Kamel, H. Belabes, Z. Kamel, F. Aouchiche, S. Kamariz, Y. Mouheb, **R. Souag**, A. Djerridi, «Optimisation des conditions de synthèse d'un analogue de la pollucite simulée au potassium, matrice potentielle pour le confinement du Cs», International Symposium on Materials ans Sustainable Development, CIMDD2013, Boumerdes, 2013.