



**HAL**  
open science

## Conditionnement des déchets nucléaires

Etienne Vernaz, Bernard Bonin

► **To cite this version:**

Bernard Bonin (Dir.). Conditionnement des déchets nucléaires. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2008, E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, 9782281113792. cea-01153277

**HAL Id: cea-01153277**

**<https://cea.hal.science/cea-01153277>**

Submitted on 19 May 2015

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

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

Commissariat à l'énergie atomique

e-den

Une monographie de la Direction  
de l'énergie nucléaire

# Le conditionnement des déchets nucléaires



EDITIONS  
**LE MONITEUR**



---

## Monographies DEN

Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire  
Commissariat à l'énergie atomique,  
91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
Tél. : 01 64 50 10 00

### Comité scientifique

Michel Beauvy, Georges Berthoud, Mireille Defranceschi,  
Gérard Ducros, Yannick Guérin, Christian Latgé, Yves Limoge,  
Charles Madic †, Philippe Moisy, Gérard Santarini, Jean-Marie  
Seiler, Pierre Sollogoub, Étienne Vernaz, Directeurs de Recherche.

**Responsable de thème** : Étienne Vernaz.

### Ont participé à la rédaction de cette monographie :

Thierry Advocat, Catherine Andrieux, Isabelle Bardez, Florence  
Bart, Roger Boën, Pascal Bouniol, Guy Brunel, David Chartier,  
Céline Cau dit Coumes, Jean-Marc Delaye, Xavier Deschanel,  
Sylvain Faure, Cécile Ferry, Catherine Fillet, Bruno Fournel,  
Fabien Frizon, Christophe Gallé, Stéphane Gin, Christophe Girold,  
Agnès Grandjean, Damien Hudry, Christophe Jussot-Dubien,  
David Lambertin, Aurélien Ledieu, Florent Lemont,  
Nicolas Moulin, Sylvain Peugot, Olivier Pinet, Jean-Paul Piron,  
Guillaume Ranc, Isabelle Ribet, Stéphane Sarrade, Magaly Tribet,  
Étienne Vernaz (responsable de thème).

**Directeur de la Publication** : Philippe Pradel.

**Comité éditorial** : Bernard Bonin (Rédacteur en chef),  
Bernard Bouquin, Martine Dozol, Michaël Lecomte, Alain Forestier.

**Administrateur** : Fanny Bazile.

**Éditeur** : Jean-François Parisot.

**Maquette** : Pierre Finot.

**Correspondance** : la correspondance peut être adressée  
à l'Éditeur ou à CEA/DEN Direction scientifique, CEA Saclay  
91191 Gif-sur-Yvette Cedex.  
Tél. : 01 69 08 16 75

© CEA Saclay et Groupe Moniteur (Éditions du Moniteur),  
Paris, 2008

ISBN 978-2-281-11325-9

ISSN en cours

La reproduction des informations contenues dans ce document  
est libre de tous droits, sous réserve de l'accord de la rédaction  
et de la mention d'origine.

Commissariat à l'énergie atomique

e-den

Une monographie de la Direction  
de l'énergie nucléaire

# Le conditionnement des déchets nucléaires

# Préface

**A**près un départ fulgurant au cours des années 50, où elle représentait pour beaucoup l'espoir d'une source d'énergie inépuisable et à coût compétitif, l'énergie nucléaire a connu, dans les années 80-90, un rejet de la part d'une majorité de l'opinion publique dans plusieurs pays occidentaux, rejet qui a conduit à un brutal coup d'arrêt de son développement.

*En effet, si les chocs pétroliers des années 1973 et 1979 ont marqué le début de programmes d'équipements massifs dans quelques pays lourdement pénalisés par les importations de pétrole – comme la France et le Japon –, ils ont paradoxalement été suivis d'une interruption des investissements nucléaires aux États-Unis d'abord, puis en Europe occidentale. Pourtant, les tensions répétées sur le marché du pétrole et le début des inquiétudes sur le caractère épuisable des ressources naturelles auraient dû, au contraire, les renforcer.*

*Les raisons de cette pause sont certainement multiples et s'expliquent en partie par les accidents de Three Mile Island en 1979 et de Tchernobyl en 1986 qui eurent un fort impact sur les opinions publiques. Par ailleurs, les mouvements écologistes et les partis Verts firent de la contestation de l'énergie nucléaire un des thèmes principaux de leurs programmes, fortement relayée par la presse.*

*En France, alors que l'implantation des centrales nucléaires n'avait, à une exception près, pas suscité de véritable débat dans la population, une attitude de refus s'est fait jour à la fin des années 80 sur la question des déchets nucléaires. Face aux difficultés croissantes rencontrées par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) à la recherche d'un site pour l'implantation d'un laboratoire souterrain, le gouvernement de l'époque décidait de suspendre les travaux, établissait un moratoire d'un an et saisissait du problème l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST).*

*En reprenant l'essentiel des recommandations de l'Office, notamment la définition d'un programme de recherche diversifié, mais aussi les prémices d'un dialogue démocratique avec les populations concernées, la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets nucléaires a largement contribué à apaiser le débat. Après quinze ans de recherches sur les différentes solutions de gestion à long terme des déchets radioactifs, la loi du 28 juin 2006 a permis d'établir le cadre d'ensemble de cette gestion désormais admise comme une nécessité.*

*Ce début de siècle est, en outre, marqué par une prise de conscience collective que la réponse aux besoins en énergie de notre génération ne peut pas se concevoir sans tenir compte du respect de l'environnement et sans préserver le droit des générations futures à satisfaire ces mêmes besoins. C'est le concept du développement durable auquel notre société sera inévitablement confrontée.*

*L'origine anthropique du réchauffement de la planète sous l'effet de l'accroissement considérable des rejets de gaz à effet de serre, n'est plus aujourd'hui contestée. Seules l'ampleur et les conséquences de ce réchauffement font encore l'objet de débats. Les pays industrialisés, qui sont en grande partie à l'origine de la situation actuelle, ont une responsabilité particulière qui doit les inciter à diminuer de manière volontariste les émissions de*

ces gaz. L'énergie nucléaire, qui échappe par nature à ce type d'émission, tout en étant capable de produire une énergie relativement abondante, fiable et économiquement compétitive, doit donc tout naturellement s'imposer.

Même si la situation mondiale reste encore contrastée, et plus particulièrement en Europe, plusieurs pays (Chine, Corée-du-Sud, Finlande, Inde, Afrique du Sud...) ont d'ores et déjà décidé d'investir fortement dans le développement de cette énergie. D'autres sont sur le point de franchir le pas, notamment la Grande-Bretagne et les États-Unis qui paraissent déterminés à lancer avant la fin de la décennie des projets de construction de nouvelles centrales nucléaires, un processus interrompu depuis trente ans.

En France, à la suite du débat national sur les énergies qui s'est tenu au premier semestre 2003, la loi d'orientation sur l'énergie adoptée en juin 2005 a consacré la décision de construire un réacteur démonstrateur EPR pour préparer la relève des centrales actuellement en service.

De nombreux signes donnent ainsi à penser qu'une relance de l'énergie nucléaire est en train de se produire à l'échelle mondiale. Néanmoins, l'avenir du nucléaire dans notre pays comme dans d'autres, dépendra beaucoup de sa capacité à traiter correctement les deux préoccupations suivantes :

- la première touche à son acceptabilité sociale ; il importe que l'utilisation du nucléaire se fasse dans des conditions de sûreté et de sécurité optimales, en produisant un minimum de déchets ultimes et que ceux-ci soient parfaitement maîtrisés au plan de leur impact éventuel sur la santé et sur l'environnement ;

- la seconde concerne la disponibilité de ses ressources ; il est important de garantir l'approvisionnement en combustible sur le long terme, en préparant le recours à des filières plus économes de la matière fissile naturelle et surtout plus indépendantes des fluctuations de ses marchés.

Ces sujets sont au cœur des missions de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA. Celle-ci est, en effet, un acteur majeur de la recherche visant à soutenir l'industrie nucléaire dans l'amélioration de la sûreté et de la compétitivité des réacteurs, à fournir aux Pouvoirs publics les éléments de choix sur la gestion à long terme des déchets nucléaires et, enfin, à développer les systèmes nucléaires du futur. Ces systèmes, essentiellement les réacteurs à neutrons rapides, sont porteurs d'améliorations très prometteuses sur le plan de la gestion des déchets et de l'utilisation des matières premières.

Étant un fervent partisan d'une diffusion de la connaissance scientifique et technique la plus large possible, il me paraît de première importance que ces travaux de recherche, qui font appel à une grande diversité de disciplines scientifiques et qui se situent souvent au meilleur niveau mondial, soient présentés et expliqués à tous ceux qui souhaitent forger leur propre opinion sur l'énergie nucléaire. C'est pourquoi je salue avec une sincère satisfaction la publication de ces monographies DEN dont la consultation attentive sera très certainement une source incomparable d'informations pour leurs lecteurs que j'espère nombreux.

Je remercie tous ceux, chercheurs et ingénieurs, qui en contribuant à la réalisation de ce dossier, ont eu à cœur de faire partager leur expérience et leur savoir.

Bernard BIGOT,  
Haut-Commissaire à l'énergie atomique

# Introduction

Les **déchets\*** de l'énergie nucléaire sont caractérisés par des masses très petites, en comparaison de ceux produits par les autres moyens de production d'énergie. En effet, à quantité d'énergie produite identique, les réactions nucléaires provoquent la transformation de très faibles quantités de matière, au regard de celles mises en jeu dans les réactions chimiques qui interviennent lors de la combustion du charbon ou du pétrole : un million de fois moins !

Néanmoins, leur toxicité potentielle nécessite de protéger l'homme et l'environnement du risque associé. La gestion de ces déchets **radioactifs\*** nécessite donc des méthodes spécifiques.

## Volumes et flux de déchets

La part la plus importante des déchets d'origine nucléaire résulte directement de la production d'électricité dans les réacteurs, et du **cycle du combustible\*** dans lequel elle s'insère. Le cycle fermé, qui consiste à traiter les **combustibles usés** pour séparer matières encore valorisables et déchets ultimes, permet actuellement de récupérer les matières énergétiques (uranium et plutonium) afin de les recycler et de conditionner de façon sûre et durable les déchets de haute activité (**produits de fission\*** et **actinides mineurs\***) qui représentent un très faible volume (tableau 1).

La France s'est engagée dans la première étape du cycle fermé en traitant les combustibles usés des centrales nucléaires et en recyclant le plutonium extrait dans les réacteurs **REP\*** sous forme de combustible **MOX\***. Cette option, socle de sa stratégie de minimisation des déchets ultimes, présente l'avantage de consommer une fraction du plutonium produit initialement pour fabriquer de l'énergie et de concentrer la fraction restante dans le combustible MOX usé, en attendant son utilisation ultérieure.

Faire fonctionner les réacteurs nucléaires ainsi que les usines de fabrication et de traitement de combustible provoque aussi des **effluents\*** et des déchets : il en va ainsi des filtres qui évitent de rejeter des gaz radioactifs dans l'atmosphère, des pompes qui ont été remplacées ou encore des liquides résultant du rinçage des installations.

Ce sont des déchets d'exploitation, beaucoup moins radioactifs mais plus volumineux que ceux retirés du combustible.

Tableau 1.

Volume des déchets radioactifs existant en France à fin 2002 (hors très faible radioactivité)	
Haute activité	1 639 m <sup>3</sup>
Moyenne activité à vie longue	43 359 m <sup>3</sup>
Faible activité à vie longue	44 559 m <sup>3</sup>
Faible ou moyenne activité à vie courte	778 322* m <sup>3</sup>

\* Dont 663 562 stockés aux centres de La Manche et de l'Aube.

L'**assainissement\*** et le démantèlement des installations anciennes produit également des déchets qui sont conditionnés et rejoignent les filières actuelles d'évacuation.

Enfin, les centres de recherche et les hôpitaux produisent une faible quantité de déchets radioactifs.

Un inventaire national, localisant et quantifiant tous les déchets radioactifs présents sur le sol français, est réalisé par l'**ANDRA\***. Il est mis à jour chaque année. La première édition de ce document a été publiée en novembre 2004.

## Une stratégie et des étapes pour la gestion des déchets

Les éléments radioactifs contenus dans les déchets radioactifs émettent des **rayonnements\*** de nature variée (*alpha, bêta, gamma*) qui peuvent avoir des effets biologiques nocifs sur les organismes vivants. Il faut donc protéger l'homme et son environnement de ces rayonnements en isolant les déchets radioactifs. Pour ce faire, plusieurs **barrières\*** de protection sont mises en place : les déchets sont retenus dans des enveloppes juxtaposées. La matrice de confinement constitue la première de ces barrières.

Deux grandes étapes peuvent être distinguées dans la gestion des déchets :

- l'**entreposage\*** (par définition temporaire), qui consiste à disposer les déchets ou le combustible usé en bon ordre dans un endroit sûr, avec le projet de les reprendre plus tard pour leur assurer un destin plus pérenne. À l'issue de cette étape, il peut être envisagé de transmuter une partie des radionucléides présents, afin de diminuer la **radiotoxicité potentielle\*** des déchets ultimes.

- le **stockage\*** (définitif, quoique éventuellement réversible sur une durée choisie), qui consiste à placer les déchets ultimes dans une formation géologique profonde pour les mettre à l'abri des agressions du milieu naturel et de l'homme, le temps que la décroissance radioactive ait fait son œuvre.

Le conditionnement des déchets doit être compatible avec ces deux grandes étapes, complémentaires et non exclusives l'une de l'autre, et qui se succéderont dans le temps. Cela se traduit par la nécessité de pouvoir manipuler facilement les colis de déchets conditionnés, dans le respect des règles de sûreté et de radioprotection. Il faudra pouvoir reprendre lesdits colis au terme de la période d'entreposage, toujours de façon sûre ; le conditionnement choisi doit également avoir un bon comportement à très long terme, dans l'optique du stockage définitif. Ici, l'agresseur est l'eau souterraine, qui arrivera nécessairement à son contact au bout d'un temps plus ou moins long dans le milieu géologique.

À partir de cette situation, la loi du 30 décembre 1991 qui repoussait pendant quinze ans toute décision industrielle concernant le devenir des déchets à vie longue, a défini trois axes de recherche (fig. 1) : séparation-**transmutation\***, stockage géologique, conditionnement et entreposage de longue durée des déchets, mobilisant ainsi au CEA, pendant quinze ans, plus de 300 chercheurs et un budget de 1,5 milliard d'euros.

Les études menées de façon très soutenue à partir de 1992, ont bénéficié d'importantes collaborations nationales (EDF, AREVA, ANDRA, CNRS, et universités) et internationales.

## Conditionnement des déchets : des progrès continus

Lorsqu'ils sont produits, les déchets radioactifs, comme les autres déchets, se trouvent sous forme solide ou liquide : ce sont des déchets bruts. Pour pouvoir être manipulés aisément et de façon sûre, ils sont mis sous forme de **colis\*** de déchets. Le colis garantit que les éléments radioactifs ne se dispersent pas. Il constitue une barrière entre les éléments radioactifs et l'environnement. Il satisfait aux normes de transport, d'entreposage ou de stockage. Le **conditionnement\*** est ainsi l'en-

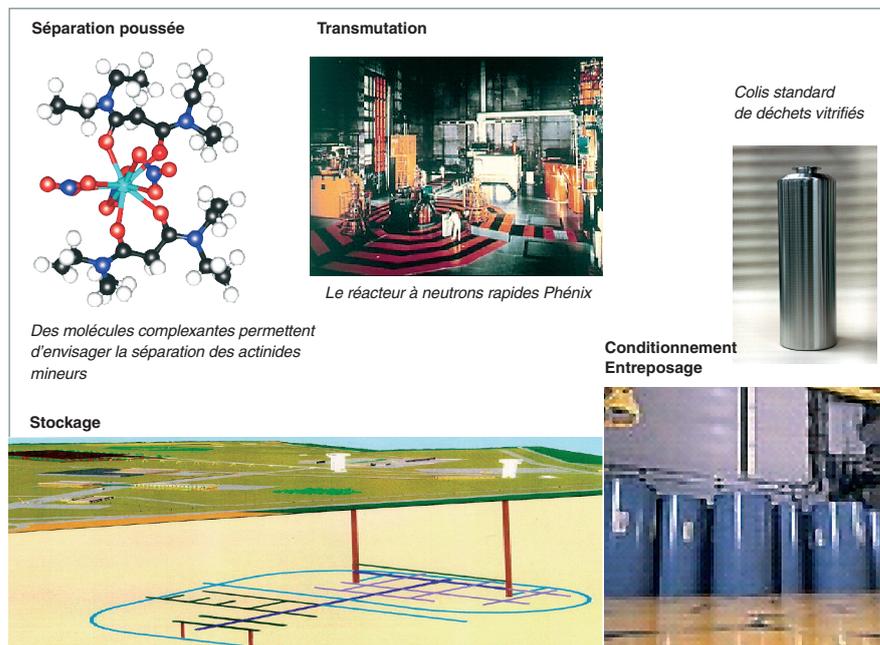


Fig. 1. Les axes de recherche actuellement poursuivis pour la gestion des déchets, plus particulièrement ceux de haute activité et à vie longue : la séparation poussée, pour ne conserver comme déchets que les matières réellement inutilisables, et donner aux « paquets » ainsi séparés un destin adapté et optimal (la transmutation) ; la transmutation, qui semble possible pour les actinides dans des réacteurs à neutrons rapides pour réduire la radiotoxicité potentielle des déchets ; le conditionnement, pour donner au déchet une forme stable et sûre ; l'entreposage, pour laisser aux déchets conditionnés le temps de refroidir... et aux humains le temps de réfléchir ; le stockage profond, pour isoler durablement les déchets ultimes.

semble des opérations successives à réaliser pour fabriquer ce colis.

Dès la mise en service, dans les années 90, des usines de **traitement\*** du combustible usé actuelles de La Hague, AREVA a cherché à réduire le volume et l'activité des déchets produits par ces usines. Un important programme de recherches, PURETEX, conduit par l'entreprise et le CEA en a découlé. Ce programme a exploré différentes voies : modification des traitements chimiques mis en œuvre, changement de modes de conditionnement. L'exploitation des usines a aussi été optimisée en cherchant à réduire les quantités de produits utilisés (qui deviennent ensuite des déchets radioactifs) dans les diverses opérations que requiert le traitement du combustible usé.

En combinant toutes ces améliorations, des résultats très significatifs ont été obtenus (fig. 2). Le changement de traitement chimique des déchets liquides a permis de diviser par dix la radioactivité rejetée en mer. Le volume des déchets solides à vie longue a été divisé par six, grâce, notamment, à un nouveau mode de conditionnement des déchets de struc-

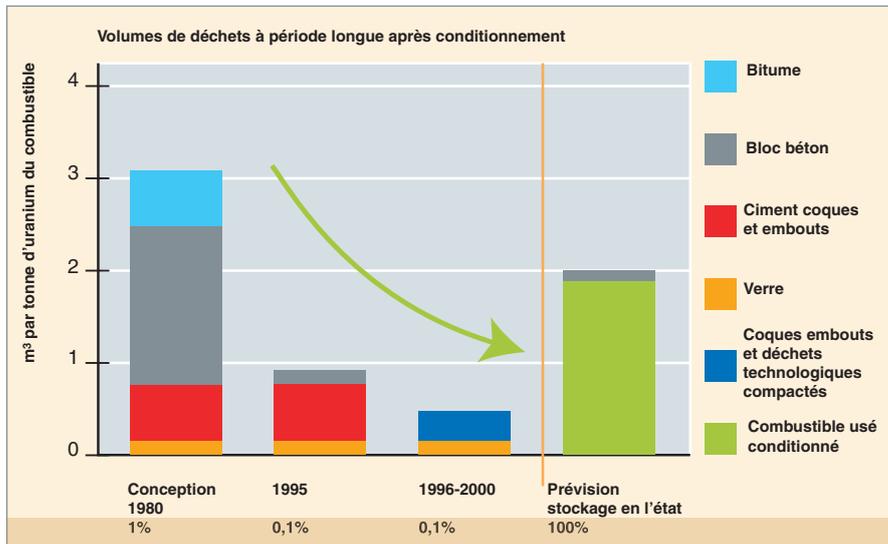


Fig. 2. Historique des volumés de déchets générés par l'installation UP3 de La Hague, dont la capacité de traitement est de 800 tonnes de combustible usé par an. Le pourcentage indiqué dans le bandeau en bas de la figure est la fraction de plutonium laissée dans les déchets.

ture des combustibles usés, le compactage. Ces déchets compactés sont placés dans un conteneur du même type que celui utilisé pour les déchets vitrifiés, standardisant ainsi le conditionnement des déchets ultimes issus des usines de La Hague.

## Déchets et effluents

Les opérations de traitement chimique du cycle du combustible, ainsi que les centres de production d'électricité ou les centres de recherche nucléaire, produisent non seulement des déchets solides mais également des effluents sous forme liquide ou gazeuse. Dans certains cas, ces résidus sont rejetés directement dans l'environnement ; le plus souvent, toutefois, leur activité est trop importante ; il est alors nécessaire d'en séparer la fraction toxique et de la conditionner dans une matrice adaptée pour pouvoir rejeter le reste sans nuisance significative pour l'environnement (voir « le traitement des déchets organiques », p. 19-26).

## Procédés de conditionnement

Les déchets de haute activité retirés du combustible sont conditionnés par intégration dans une matrice vitreuse, c'est-à-dire qu'ils sont mélangés à très haute température (1 150 °C) à du verre en fusion.

Ce mélange est ensuite coulé dans un conteneur en acier inoxydable d'environ 200 litres. Le colis de déchets vitrifiés est donc constitué d'un bloc de verre homogène qui contient dans sa structure même les éléments radioactifs, entourés d'une enveloppe étanche en acier inoxydable.

La **vitrification\*** est aujourd'hui, en France, le procédé industriel pour le conditionnement des solutions de produits de fission issues du traitement des combustibles usés.

Les principales améliorations obtenues au cours de la dernière décennie sont :

- une réduction du volume des déchets d'exploitation du procédé de vitrification d'un facteur de 2 à 3 ;
- un gain d'environ 25 % sur le volume des déchets vitrifiés, obtenu en augmentant la proportion d'éléments radioactifs contenus dans le colis de déchets vitrifiés.

La mise en œuvre du procédé de vitrification en creuset froid, en cours d'installation à La Hague par AREVA NC, permettra de réduire encore le volume

final des déchets (voir « La vitrification en creuset froid », p. 67-70).

Les déchets d'exploitation sont le plus fréquemment cimentés. S'il s'agit de déchets solides, ils sont placés dans un conteneur en métal ou en béton dans lequel du ciment est ensuite coulé. On parle alors de déchets bloqués dans du ciment. Les déchets liquides, quant à eux, sont utilisés comme liquide de gâchage pour fabriquer le ciment. Ce dernier est ensuite coulé dans un conteneur en métal ou en béton. Il existe de nombreux modèles de conteneur, adaptés à la forme et à la taille des déchets qu'ils doivent contenir (voir « Les ciments comme matériaux de confinement », p. 71-89).

Certains déchets liquides d'exploitation peuvent être bitumés plutôt que cimentés.

Le procédé de bitumage a été largement utilisé en France pour conditionner en ligne les déchets résultant du traitement des effluents liquides par précipitation chimique. Ces déchets se présentent sous forme de boues qui sont séchées et mélangées à du bitume à une température de 150 °C environ. Le mélange est ensuite coulé dans un conteneur en acier inoxydable. Il s'agit d'un procédé qui bénéficie d'un large retour d'expérience.

Il est probable qu'à l'avenir ce procédé sera de moins en moins utilisé, car l'on vise aujourd'hui à minimiser l'introduction de matière organique combustible dans les stockages et à privilégier les matrices minérales que sont le verre et le béton. Quelques études sont toutefois encore menées pour adapter ce procédé au conditionnement du contenu de certains silos de boues anciennes dont les caractéristiques chimiques pourraient rendre difficile la vitrification ou la cimentation. L'objectif

est de minimiser le nombre de colis à produire, ce qui conduit à maximiser le contenu radioactif admissible par colis. Enfin, compte tenu du nombre important de colis existants, d'autres études sont en cours pour prévoir le comportement à long terme de ces colis en condition d'entreposage et de stockage (voir « Les bitumes », p. 91-97).

Certains déchets comme les gaines des crayons combustibles solides peuvent être simplement compactés par écrasement au moyen d'une presse et placés dans un conteneur sans être bloqués (voir « Le conditionnement des déchets de structure métalliques », p. 99-103).

Même si verres, ciments, bitumes ou gaines compactées sont des matrices éprouvées (fig. 3), une recherche prospective pour des conditionnements nouveaux permet de proposer des solutions pour certaines catégories particulières de déchets (organiques, mixtes, etc.) et de se préparer à répondre aux défis que poseront les réacteurs de nouvelle génération, tout en se maintenant dans une dynamique d'amélioration continue (voir « Recherche de matrices et de procédés alternatifs pour le traitement-conditionnement des déchets », p. 105-121).

Les déchets radioactifs sont, en général, conditionnés sur le site où ils ont été produits. Les centrales nucléaires, ainsi que les centres de recherche, disposent d'installations de cimentation et parfois de bitumage. Les usines de traitement du combustible usé disposent en outre d'installations de vitrification. En France, environ 3 000 colis de déchets vitrifiés ont ainsi été réalisés à Marcoule, où a fonctionné la première usine française de traitement (UP1 – 1958-1997).

Depuis 1990, les colis de déchets vitrifiés sont produits à La Hague où est actuellement traité le combustible nucléaire. Environ 13 000 colis ont déjà été fabriqués, et le volume de fabrication actuel est de l'ordre de 600 colis par an.

Les déchets de faible ou moyenne activité à vie courte sont transférés au centre de stockage de Soulaïnes, dans l'Aube, exploité par l'ANDRA.

Les déchets à vie longue sont conservés sur leur site de production dans des entrepôts spécifiques pour chaque type de colis. Par exemple, les colis de déchets vitrifiés à La Hague y sont entreposés.

## Des conditionnements qui doivent résister à l'épreuve du temps

- La solution de produits de fission qui contient aussi les actinides mineurs et environ 0,1% de l'U, est vitrifiée.



- Les coques et embouts sont rincés puis compactés.



- Les déchets technologiques sont cimentés.



**Le volume annuel de déchets produit par le traitement du combustible d'un réacteur de 1GWe est :**

- 2,5 m<sup>3</sup> de déchets de haute activité (verre)
- 5 m<sup>3</sup> de déchets de moyenne activité (gaines métalliques compactées)
- 12 m<sup>3</sup> de déchets de faible activité (cimentés)

Le colis est la première des barrières successives interposées entre les éléments radioactifs et l'environnement. Dans la perspective d'une gestion à long terme des colis, il faut donc évaluer la qualité de cette barrière au fil du temps.

Compte tenu des échéances de temps à considérer, notamment pour le stockage géologique, une simple extrapolation dans le temps de résultats acquis en laboratoire sur des durées de quelques années n'est pas suffisante.

La première étape consiste à comprendre et à hiérarchiser les phénomènes se produisant pendant l'existence du colis, en entreposage ou en stockage géologique. Cela se fait notamment en réalisant des expériences en laboratoire et en observant les analogues naturels ou archéologiques. À partir de cette compréhension, l'évolution du colis peut être décrite mathématiquement sous forme de modèles simulant les phénomènes en jeu, depuis la dégradation de matrices (modélisation à l'échelle atomique, méso- et macroscopique) jus-

Fig. 3. Les déchets ultimes du traitement du combustible usé.

qu'à la migration des radionucléides en champ proche (modélisation chimie-transport). Il s'agit d'abord de se convaincre, par un faisceau d'indications concordantes, que les mécanismes d'altération des matrices sont bien compris et maîtrisés.

Ce travail sur le comportement à long terme des colis et des matrices de confinement des déchets constitue le premier maillon de l'évaluation de la sûreté d'un stockage.

Les travaux menés ces dernières années ont permis d'élaborer des modèles d'évolution pour tous les types de colis.

- Le verre a été choisi pour le confinement des déchets de haute activité et à vie longue en raison de sa souplesse d'utilisation et de sa durabilité. Cependant, les très longues durées de confinement nécessaires pour le stockage des déchets à vie longue ont justifié des études approfondies sur le comportement à long terme du verre en situation de stockage. Ces études ont confirmé son bon comportement : bien qu'il soit, en principe, métastable, donc susceptible de recristalliser sous une forme thermodynamiquement plus stable que la forme **amorphe\*** initiale, ce processus est extraordinairement lent, si la composition du verre est bien choisie. Par ailleurs, ce matériau déjà amorphe subit peu de modifications structurales sous l'effet d'une auto-irradiation. Enfin, le verre résiste bien à l'eau : certes, les oxydes qui le composent se transforment lentement en hydroxydes, mais cette transformation est très lente. Les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse en jeu sont maintenant bien compris, mais le régime d'altération à très long terme dépend beaucoup de l'environnement du verre et fait encore l'objet de recherches actives.

- En ce qui concerne les colis de déchets cimentés, le principal risque à prendre en compte en conditions d'entreposage, est la fissuration du béton, du fait de son évolution physico-chimique, de certaines interactions entre les déchets et le ciment, et de la corrosion des armatures. Ce risque peut être réduit par une formulation de béton et un matériau de renfort (fibres ou armatures) adaptés.

À titre exploratoire, des études ont été menées pour optimiser la cimentation : pré-traitement du déchet et formulation de ciments présentant une meilleure compatibilité avec les déchets à conditionner.

En conditions de stockage géologique, le phénomène majeur affectant le comportement des matériaux cimentaires est la dégradation chimique, qui dépend fortement de la teneur en ions sulfates et carbonates dans l'eau du site. Différents modèles ont été développés, afin notamment de prédire l'évolution du confinement des éléments radioactifs dans le cas de l'altération externe d'un conteneur en béton par l'eau.

- Deux phénomènes principaux peuvent affecter significativement l'évolution à moyen et long terme des colis de boues bitumées :

- Le bitume gonfle sous l'effet des gaz de **radiolyse\*** générés par la radioactivité contenue dans le colis, si celle-ci est importante. Cette production de gaz décroît au fil du temps. Ce gonflement peut affecter le comportement du colis en entreposage ;

- Le bitume relâche les éléments radioactifs qu'il contient sous l'effet de la lente pénétration de l'eau dans le colis en conditions de stockage.

Les premières estimations des performances des colis de boues bitumées ont été réalisées à partir des modèles développés. Ainsi, on prévoit que la dégradation des colis en stockage géologique durera quelques dizaines de milliers d'années, après l'arrivée de l'eau.

- Le colis de déchets compacté contient des pièces métalliques. Le modèle proposé pour ce colis est basé sur la localisation des éléments radioactifs à l'intérieur. Les éléments radioactifs situés en surface des pièces métalliques sont supposés directement entraînés par l'eau. Les éléments radioactifs inclus au sein des pièces métalliques sont relâchés au fur et à mesure de la corrosion du métal. D'après les expériences de corrosion conduites en laboratoire, les éléments radioactifs inclus dans les pièces métalliques en acier inoxydable, par exemple, sont ainsi relâchés au bout d'une centaine de milliers d'années.

- Bien qu'il ne fasse pas partie de la stratégie française sur l'aval du cycle, le **stockage direct\*** des combustibles usés a aussi été étudié au CEA. Les études menées sur l'état physico-chimique du combustible sortant d'un réacteur ont montré que les gaines des crayons combustibles étaient encore capables de confiner les radionucléides sur une période de temps compatible avec un entreposage à sec ou en piscine de l'ordre de la centaine d'années. Elles ont également montré qu'il ne s'agissait pas d'un conditionnement confinant sur des durées plus longues, d'autres barrières ouvragées devant alors prendre le relais. (voir « Le combustible usé peut-il être une matrice de confinement », p. 123).

**Étienne VERNAZ,**

*Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets*

**Bernard BONIN,**

*Direction scientifique*

## Pour des déchets et des effluents plus propres

Comme toute activité industrielle, l'industrie nucléaire produit des déchets. Les principaux déchets nucléaires issus de l'industrie électronucléaire sont les déchets dits « *de procédé* » résultant directement du traitement des combustibles usés. Il s'agit des solutions de produits de fissions et d'actinides mineurs qui seront vitrifiés ou des déchets de structure des assemblages combustibles qui seront compactés. Le conditionnement de ces déchets sera traité dans la suite de cette monographie. D'autres déchets dits « *technologiques* » résultent de l'exploitation des usines et laboratoires ; certains sont solides, comme, par exemple, des gants, des résines échangeuses d'ions, du petit matériel, ou encore des déchets de démantèlement ; d'autres sont liquides comme, par exemple, des effluents de décontamination, des solvants usagés, ou encore des liquides scintillants utilisés pour l'analyse. Même si l'activité mise en jeu est beaucoup plus faible que celle des déchets de procédés, les volumes de déchets technologiques peuvent être relativement importants, et le fait de mettre en œuvre des matières radioactives conduit, bien évidemment, à utiliser pour leur traitement une méthodologie particulière et adaptée.

La stratégie adoptée dans le plus grand nombre des applications est de **décontaminer\*** le déchet avant de considérer son devenir. L'opération de décontamination est un préalable qui consiste à retirer le maximum de radioactivité du déchet technologique considéré, ce qui permet ensuite de gérer plus facilement des déchets devenus plus « propres ». Dans bien des cas, la contamination radioactive est localisée à la surface du déchet solide, et il est possible de la récupérer par différents « lavages ».

L'enjeu majeur de la décontamination radioactive est de réaliser cette opération en ne générant qu'un minimum de déchets ou d'effluents secondaires. Chaque procédé, pour minimiser la quantité de déchets produite, doit être imaginé ou développé en fonction de nombreux paramètres : la nature de la contamination, les conditions d'accessibilité, la température, l'humidité, la nature du matériau à traiter... Il est difficile, pour toutes ces raisons, d'appliquer un procédé universel. Chaque opération de décontamination nécessite donc la définition d'un procédé adapté.

La décontamination d'éléments solides (enceintes de boîtes à gant, outils, tuyauteries, cuves et autres enceintes...) peut être réalisée de manière pratique à l'aide de tampons imbibés ou bien de lessives. Toutefois, ces procédés rustiques condui-

sent à fabriquer des volumes de déchets conséquents. Ainsi, à l'heure actuelle, la décontamination de solides à l'aide de mousses permet de diviser d'un facteur 10 la quantité d'effluents secondaires. Lorsque cela est possible, la décontamination de surfaces à l'aide de gels permet d'envisager un traitement par voie sèche, ce qui conduit à produire des sous-produits solides, faciles à conditionner. *In fine*, le solide décontaminé présentera une contamination résiduelle faible, son immobilisation s'en trouvera facilitée d'un point de vue technico-économique.

Pour les effluents aqueux contaminés, notamment ceux issus des stations de traitement des effluents liquides (**STEL\***), l'enjeu de la décontamination est d'optimiser la précipitation des radionucléides présents en utilisant des réactifs les plus sélectifs possibles à des concentrations les plus faibles possibles. De ce fait, la quantité de boues produite est minimisée, et le volume final à immobiliser sera optimisé.

Dans le cas des déchets organiques, l'enjeu du traitement est tout autre.

Un traitement, particulièrement adapté aux effluents et déchets organiques, consiste à réduire drastiquement leur volume par incinération. La contamination se trouve alors concentrée dans une cendre minérale de faible volume qui pourra être facilement conditionnée.

Une voie possible, bien adaptée aux petits volumes de liquides organiques, est l'oxydation hydrothermale par l'eau supercritique. Dans ce cas, l'effluent organique est également détruit, et la contamination se trouve concentrée dans un petit volume d'effluent aqueux qui peut rejoindre les stations de traitement des effluents liquides.

Tous ces procédés sont présentés dans ce chapitre qui fait le point sur les avancées technologiques du CEA en la matière.

**Stéphane SARRADE,**  
Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets

## Les procédés de décontamination

Les opérations de décontamination sont conduites au quotidien, dans l'industrie nucléaire, à la fois sur les solides, les liquides et les gaz. Le laboratoire des procédés avancés de décontamination du CEA-Marcoule améliore les procédés existants de décontamination des liquides et des solides et développe également de nouveaux procédés.

Les liquides, une fois décontaminés, doivent pouvoir être recyclés ou évacués par une filière classique de traitement (évaporation ou dilution, puis rejet en mer). La difficulté à décontaminer un liquide aqueux ou organique provient de la présence d'ions radioactifs solubilisés dans le solvant ou de traces d'ions **sorbés\*** sur des particules solides de taille sub-microniques ou colloïdales (10 à 1 000 nm). Le CEA étudie notamment un procédé de coprécipitation couplé à une sédimentation des particules solides.

Pour les solides, il en est de même : décontaminer un équipement de petite taille (pompe, vanne, colis) permet de réutiliser l'équipement. Si c'est une installation de plus grande taille (cellule chaude, cuves de produit de fissions, canalisation, générateur de vapeur...) la décontamination permet la maintenance ou le démantèlement de l'installation. La difficulté à décontaminer un solide provient le plus souvent :

- d'une couche d'oxyde qui piège les radionucléides. Ce cas est fréquemment rencontré pour les métaux ;
- de radionucléides qui ont pu migrer ou diffuser en profondeur à l'intérieur du solide (cas du tritium dans les métaux) ou du césium dans les bétons poreux.

### Décontamination des effluents liquides

#### Procédé par coprécipitation-décantation

Le traitement des effluents liquides du nucléaire par coprécipitation-décantation a été adopté sur la plupart des stations de traitement des effluents (STEL) depuis de nombreuses années. Ce procédé est simple, robuste et demeure aujourd'hui essentiel pour les effluents de composition complexe [1]. Par exemple, le sulfate de baryum est utilisé pour insolubiliser ou sorber le strontium. Les hydroxydes de fer et de cuivre sont utilisés pour piéger les émetteurs alpha et le ruthénium. Les particules solides sont ensuite isolées par décantation, et les boues radioactives obtenues sont enrobées dans du bitume

ou une matrice cimentaire. Optimiser les choix et les quantités de réactifs en regard des caractéristiques des effluents pour obtenir une décontamination maximale et une production minimale de déchets constitue un enjeu majeur.

La coprécipitation consiste à réaliser la précipitation d'un adsorbant dans l'effluent à décontaminer en présence du radionucléide que l'on veut piéger sur le solide. Le système modèle plus particulièrement étudié au CEA est la décontamination des effluents en strontium par le sulfate de baryum. En effet, cet adsorbant, utilisé sur la plupart des STEL, présente aussi l'avantage d'être également un précipité de référence pour les études de précipitation. La démarche expérimentale vise à observer l'impact des variables du procédé (mode et débit d'introduction des réactifs, mélange...) sur la taille des particules adsorbantes et, *in fine*, sur leur capacité à insolubiliser les radionucléides. Dans un premier temps, les mises en œuvre classiques sont testées : il s'agit du traitement en réacteur alimenté en continu, comme dans la chaîne de La Hague, ou en réacteur semi-fermé comme à la STEL de Marcoule. En terme de génie des procédés, le mode de fonctionnement du réacteur est généralement choisi en fonction du volume d'effluent à traiter. Si ce volume est important, le traitement est réalisé dans une chaîne de réacteurs alimentés en continu en effluent et en réactifs (du type chaîne STE3 de La Hague). Si le volume est plus réduit, le procédé utilisé est semi-continu, c'est-à-dire qu'au cours du traitement seul les réactifs sont introduits dans un volume d'effluent donné.

Afin de déterminer l'impact de ces deux mises en œuvre sur la décontamination, un pilote de laboratoire, dont l'hydrodynamique est représentative de celle d'un réacteur de taille industrielle, a été conçu. L'influence sur la décontamination des paramètres de génie des procédés comme la puissance dissipée par agitation, le temps de passage (rapport du volume du réacteur et du débit total de fluide qui le traverse pour le réacteur continu) ou le temps d'injection du réactif (pour le réacteur semi-continu) sont mis en évidence. Pour illustrer ces études, la figure 4 présente deux résultats marquants pour le réacteur continu : l'augmentation d'un facteur 2,5 du facteur de décontamination (défini comme le rapport de la concentration en radionucléide entrante ou initiale [selon le type de réacteur] et de la concentration dans le réacteur) quand le temps de passage passe de 5 à 20 min, et du même facteur quand la puissance dissipée est augmentée de 0,04 à 0,4 W/kg.

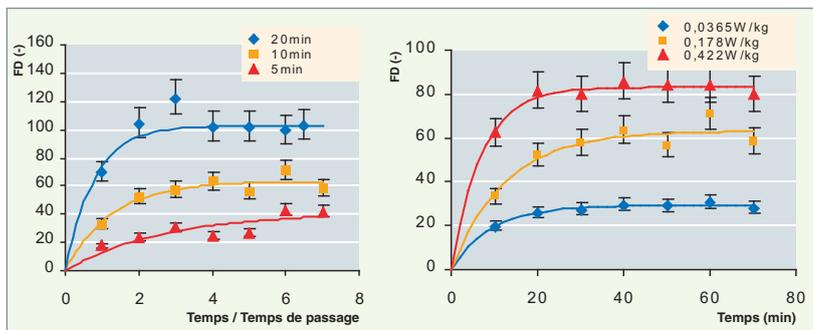


Fig. 4. Évolution du facteur de décontamination (FD) en strontium en fonction d'un temps adimensionnalisé pour trois temps de passage : 5, 10 et 20 minutes (à gauche) et pour trois puissances dissipées par agitation : 0,04, 0,2 et 0,4 W/kg pour un temps de passage de 10 minutes dans l'installation-pilote du CEA (à droite).

Autre résultat marquant, le facteur de décontamination obtenu avec un traitement semi-continu est 10 fois plus grand qu'avec un traitement en continu pour une même concentration de  $\text{BaSO}_4$ .

La coprécipitation résulte du couplage de deux phénomènes : la formation des particules adsorbantes par précipitation et la capture des radionucléides. La modélisation de la précipitation du  $\text{BaSO}_4$  étant bien établie, le CEA s'est attaché à mettre en place la modélisation de la capture du radionucléide sur le précipité en formation dans les deux types de réacteurs [2].

L'optimisation du procédé passe par la maîtrise de la formation des particules. En effet, ce sont les caractéristiques et la cinétique de formation de la population de particules qui conditionnent l'efficacité du procédé. Il a été mis en évidence que les conditions opératoires avaient une influence directe sur la granulométrie des cristaux et donc sur leur potentiel de décontamination. Cette observation conduit à envisager de nouveaux procédés qui permettent d'orienter favorablement la distribution de taille des cristaux.

## Décontamination des solides

Le CEA développe de nouveaux procédés qui réduisent le volume des déchets secondaires produits, en remplacement des rinçages classiques acide-base qui génèrent des quantités d'effluents liquides importantes.

### Décontamination par gels autoséchants dits « aspirables »

Les intérêts d'un tel traitement par rapport aux autres procédés existants sont nombreux [3]. D'abord, le traitement par gel permet d'éviter, lors d'une décontamination sur place d'installations radioactives, les projections de solutions aqueuses produisant de grandes quantités d'effluents radioactifs pour une efficacité limitée, en raison du faible temps de contact avec les pièces. Ensuite, cette approche permet de supprimer l'opéra-

tion classique de rinçage du gel par l'eau et ne produit ainsi aucun effluent liquide à traiter par la suite. Il en découle une simplification en terme de filière globale de traitement de la contamination ( $250 \text{ g/m}^2$  de déchet solide). Enfin, ces nouveaux gels peuvent être facilement mis en œuvre sur la surface à décontaminer sous forme d'un film déposé sur la surface par pulvérisation ou au pinceau. Après séchage total en quelques heures, les gels conduisent à

des paillettes solides éliminées avec la radioactivité qu'elles ont fixée par simple brossage ou aspiration (fig. 5 et 6).



Fig. 5. Gel aspirable fraîchement préparé.



Fig. 6. Après séchage d'un film de gel, des paillettes millimétriques sont obtenues.

Les gels développés peuvent être décrits comme des solutions colloïdales concentrées comprenant un ou plusieurs agents viscosants généralement minéraux, comme l'alumine ou la silice et un agent actif de décontamination, par exemple un acide, une base, un agent oxydant, un agent réducteur ou

un mélange de ceux-ci, choisi notamment en fonction de la nature de la contamination et de la surface. Le CEA a notamment développé, pour la décontamination de l'acier inoxydable d'une petite cellule à décontaminer de Marcoule, les premières formulations de gels aspirables oxydants à base de cérium IV. Pour la première fois, des concentrations de 0,3 à 1 mol/L de cérium sous forme de sels de nitrate ont pu être atteintes dans des formulations qui permettent le séchage rapide du gel en quelques heures. La formulation utilise un mélange original de silices comme base viscosante minérale. Un film mince de gel uniforme d'environ 500 µm d'épaisseur peut être déposé et obtenu comme lors de la pulvérisation d'une peinture. La quantité de gel déposé est inférieure à 700 g/m<sup>2</sup>. Le gel développé pour cette opération est désormais commercialisé par la société FEVDI et est appelé ASPIGEL 100. Il sèche naturellement en moins de huit heures dans les conditions usuelles de température, 22 °C et 40 % d'humidité relative. Il permet une corrosion homogène de la surface sur 1 µm de profondeur et conduit à des résidus secs se détachant facilement de la surface traitée par brossage au pinceau. Il vient d'être utilisé par la société STMI pour décontaminer les cellules « Candide » et « Guyenne » sur le centre CEA de Fontenay-aux-Roses.

De nouveaux gels sont, par ailleurs, en cours de développement et font l'objet de travaux de thèse. L'ajout de tensioactifs permet notamment de modifier les propriétés viscoélastiques du gel ainsi que la taille des paillettes obtenues, tout en maintenant un temps de séchage adapté.

### **Décontamination par mousses aqueuses**

Les mousses aqueuses de décontamination sont des fluides complexes diphasiques qui contiennent environ 90% d'air. La décontamination par mousse permet de diminuer la quantité de réactifs utilisés et le volume de déchets produits. De plus, la mousse en remplissage permet la décontamination d'installations de forme complexe (fig. 7). Une mousse de décontamination contient au moins un tensioactif moussant permettant de produire la mousse et un ou plusieurs réactifs chimiques afin de dissoudre le dépôt contaminant adhérent à la paroi.

### **Mousses stabilisées par des agents viscosants ou des cotensioactifs**

Un nouveau procédé de décontamination appelé « Procédé Mousse Statique » a été breveté récemment par le CEA. Il consiste à remplir simplement l'installation à décontaminer (générateur de vapeur, cuve, cellule...) avec une mousse contenant des tensioactifs biodégradables non-ioniques et de faibles quantités de viscosants organiques (1 à 3 g/L) [4]. Cela permet d'augmenter la durée de vie de la mousse et le temps de contact des réactifs chimiques avec la paroi à décontaminer. Ce procédé doit être testé sur la cuve de produits de fission SPF 1 de La Hague en 2009.



Fig. 7. Mousse de décontamination dans une cuve contaminée par des dépôts adhérents.

Par ailleurs, sur un plan plus fondamental, le CEA a démontré que l'ajout d'un cotensioactif en faible quantité (100 à 150 mg/L) à la formulation moussante stabilise non seulement la mousse par effet de rigidification des interfaces, mais aussi l'épaisseur du film liquide à l'interface mousse/paroi [5]. La démonstration a été conduite sur un système modèle avec un tensioactif anionique, le SDS (Sodium Dodécyl Sulfate) à la concentration de 3 g/L et le dodécanol (DOH) comme cotensioactif (150 mg/L).

Cela peut être mis à profit pour augmenter le transfert de masse dans le film pariétal lors d'une opération de décontamination et ainsi l'efficacité du traitement. Cette voie de stabilisation des mousses, qui augmente la rigidité des interfaces et ralentit le drainage, est une voie alternative intéressante à celle qui consiste à rajouter des viscosants en forte quantité (2 à 3 g/L). Une économie de matière organique est réalisée et permet de faciliter le traitement de l'effluent généré avant conditionnement.

Les travaux de formulation visent désormais à trouver un cotensioactif pour les tensioactifs moussants non ioniques.

### **Mousses stabilisées par des particules**

Le CEA étudie la possibilité de stabiliser des mousses de décontamination par ajout de nanoparticules minérales pour diminuer la quantité de tensioactifs utilisée. D'un point de vue de l'application en décontamination, l'ajout de fines particules de solides peut aussi trouver un avantage supplémentaire si la radioactivité s'adsorbe sur la particule. Il est alors possible d'espérer augmenter l'efficacité de la mousse de décontamination et, après drainage de la mousse, de séparer les particules solides par filtration et simplifier la gestion de l'effluent liquide généré.

Deux grands types de particules permettant de stabiliser des mousses aqueuses ont été identifiés par le CEA : des nanoparticules hydrophiles et des particules plus hydrophobes se

plaçant à l'interface air-liquide. Le premier type de particule correspond à la particule nue et hydrophile : elle se place majoritairement dans les films liquides inter-bulles. L'influence de l'ajout dans les formulations de particules de silice pyrogénée (diamètre 7 nm), aux propriétés de gélification connues [3], est actuellement étudiée. Les premiers résultats montrent qu'à une concentration de 20 g.L<sup>-1</sup> le temps de rétention du liquide au sein de la mousse peut atteindre 30 minutes [8]. Deux mécanismes de stabilisation sont avancés pour expliquer cette stabilité: le colmatage des canaux d'écoulement et la gélification de la solution par les particules.

Les particules hydrophobes stabilisant la mousse en se plaçant aux interfaces air-liquide font également l'objet de recherches visant à développer des particules présentant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe, comme un tensioactif organique classique.

### Décontamination par dégraissage avec des solutions tensio-actives acides

La soude, utilisée actuellement pour le dégraissage du phosphate de tri-n-butyle (TBP) mis en œuvre pour le traitement des combustibles usés, présente l'inconvénient de contaminer les déchets par une petite quantité de sodium, élément indésirable dans les verres de conditionnement. L'enjeu est de remplacer la soude par un nouveau réactif liquide dégraissant non moussant. Le CEA a développé, en 2007, une nouvelle solution acide dont la formulation tensioactive permet d'éliminer la contamination labile d'origine organique présente à la surface des équipements de traitement. Dans la plupart des cas, les surfaces ont été en contact avec une phase organique grasse contenant du TBP et ses produits de dégradation (HDBP et H2MBP). La solution tensioactive mise au point décroche les dépôts gras adhérents à la surface et les solubilise dans des **micelles\*** ou des micro-émulsions, selon les principes généraux de la détergence. Des mesures d'angle de contact et de tension interfaciale ont été conduites pour étudier la capacité de diverses solutions à décrocher le phosphate de tri-n-butyle (TBP) déposé sur une surface d'acier inox. Au cours des expérimentations, deux mécanismes de détachement du TBP ont été mis en évidence : le mécanisme d'émulsification et le mécanisme de roll-up où l'angle de contact de la goutte augmente jusqu'au détachement (fig. 8). La formulation proposée par le CEA associe, pour obtenir une synergie, deux tensioactifs en faibles quantité (<10 g/l): l'un mouillant et l'autre émulsionnant du TBP. En particulier, pour

le choix du tensioactif émulsionnant, de nombreuses expérimentations ont été nécessaires et ont dégagé la famille des Pluronic (copolymères amphiphiles triblocs EO<sub>n</sub>-PO<sub>m</sub>-EO<sub>n</sub>) comme la plus pertinente [6, 7]. Parmi les composés testés, le Pluronic P123 présente le pouvoir émulsionnant du TBP le plus élevé. Enfin, les micelles contenant le TBP ont été caractérisées par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) au Laboratoire Léon-Brillouin à Saclay, et il a été montré qu'en excès de TBP, les émulsions formées restent stables plusieurs semaines et évitent tout risque de criticité lié à une éventuelle reconcentration du plutonium.

### ► Références

- [1] Rapport technique de l'AIEA, n° 337, 1992, p. 1-24.
- [2] V. PACARY, Y. BARRÉ, E. PLASARI, « *Modelling and comparison of continuous and semi-continuous processes for the decontamination of liquid nuclear wastes by the coprecipitation of radioactive Sr2+ with barium sulphate* », article soumis à *International Journal of Chemical Engineering Reactor*, 2007.
- [3] S. FAURE, B. FOURNEL, P. FUENTES, Y. LALLOT, *French Patent FR 2 827 530*, 2001.
- [4] S. FAURE ET AL, brevet international n° 0208537, 2002.
- [5] C. DAME, C. FRITZ, O. PITOIS, S. FAURE, « *Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams* » *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, n° 282, 2005, p. 65-74.
- [6] J. CAUSSE, S. LAGERGE, L.-C. DE MÉNORVAL, S. FAURE, B. FOURNEL, « *Turbidity and proton NMR analysis of the solubilization of tributylphosphate in aqueous solutions of an amphiphilic triblock copolymer* », *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, n° 252, 2005, p. 51-59.
- [7] J. CAUSSE, S. LAGERGE, S. FAURE, « *Micellar solubilization of TBP in aqueous solutions of Pluronic block copolymers. Part I: Effect of the copolymer structure and temperature on the phase behaviour* », *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 2006, p. 713-723.

**Sylvain Faure,**

*Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets*



Fig. 8. Goutte de TBP en train de se détacher du film: par émulsification (à gauche) et par roll-up (à droite).

## Le traitement des déchets organiques

### Les procédés d'incinération des déchets technologiques organiques

Plusieurs secteurs de l'industrie nucléaire produisent des déchets organiques de différents types. Par exemple, la maintenance d'installation ou d'équipements génère des déchets dits « technologiques » essentiellement solides, comme des papiers, des plastiques ou des résines échangeuses d'ions. Certaines activités de recherche de base peuvent, quant à elles, produire des déchets liquides tels que des liquides scintillants (utilisés pour les mesures de radioactivité de composés tritiés). Quelle que soit leur origine, la nature organique de ces différents déchets rend les procédés d'incinération très attractifs, car ils ont l'avantage de transformer la charge combustible des déchets en gaz inertes et de réduire leur masse et leur volume à leur seule charge minérale.

Depuis plusieurs années, le CEA développe des procédés de ce type afin de trouver une solution optimale à la gestion des déchets organiques. Certains d'entre eux, tel que le procédé IRIS dédié au traitement de déchets solides contaminés  $\alpha$ , ont une application industrielle ; d'autres, tel que le procédé IDOHL ayant pour vocation le traitement de liquides tritiés chargés en carbone 14, en sont encore au stade du développement.

### Le procédé IRIS – Traitement d'un spectre étendu de déchets organiques

Afin de traiter les déchets organiques provenant des boîtes à gants de l'industrie nucléaire, contaminés en actinides émetteurs  $\alpha$  et fortement chargé en chlore, le CEA a développé un procédé d'incinération portant le nom de son installation pilote : IRIS (installation de recherche en incinération des solides) (fig. 9). La robustesse et l'efficacité de ce type de procédé repose sur un découplage des étapes d'élimination des matières corrosives tel que le chlore et des étapes de combustion de la charge organique. Le schéma présenté ci-après montre effectivement que les déchets organiques passent tout d'abord dans une étape de pyrolyse à moyenne température (500 °C) permettant d'éliminer les composés gazeux les plus corrosifs puis dans un calcinateur (900 °C) alimenté en oxygène permettant de terminer la combustion tout en concentrant la contamination dans la cendre minérale.

Les temps de séjour relativement importants dans les fours de traitement des solides assortis corollairement de faibles débits gazeux permettent de produire des cendres sans carbone concentrant la quasi-totalité de l'activité initiale (~ 99%). Le système de traitement des gaz composé d'une chambre de postcombustion suivie d'une filtration électrostatique assure une excellente épuration, puisque le niveau d'activité des effluents gazeux est en dessous des niveaux de détection.

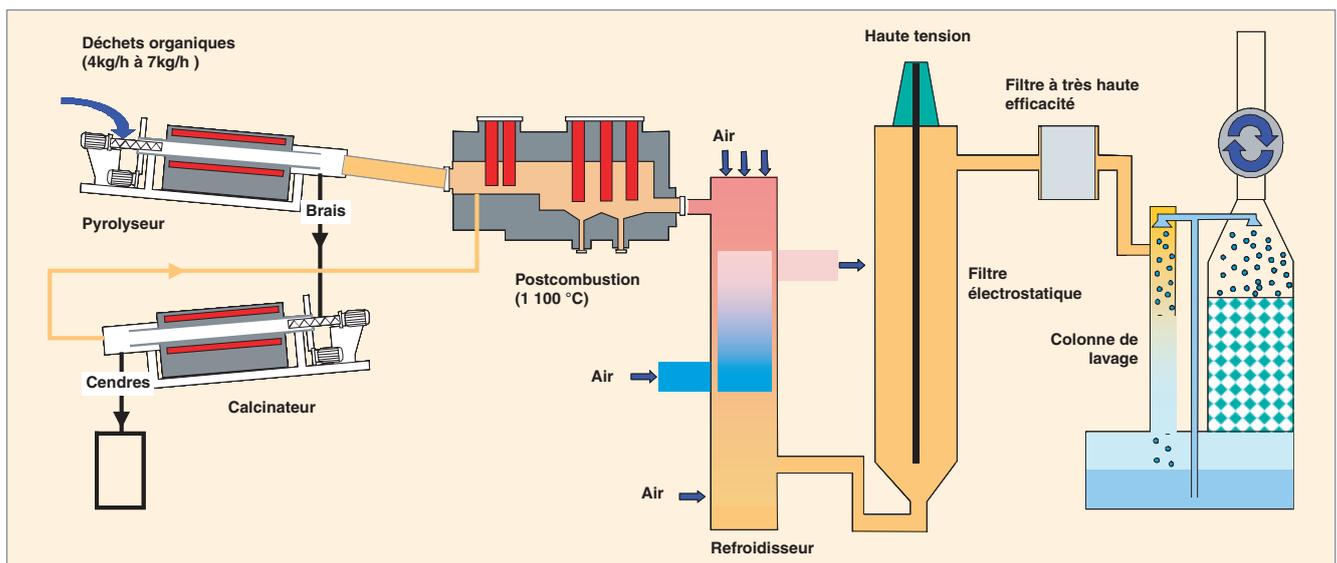


Fig. 9. Représentation générale du procédé IRIS pour le traitement des déchets organiques.

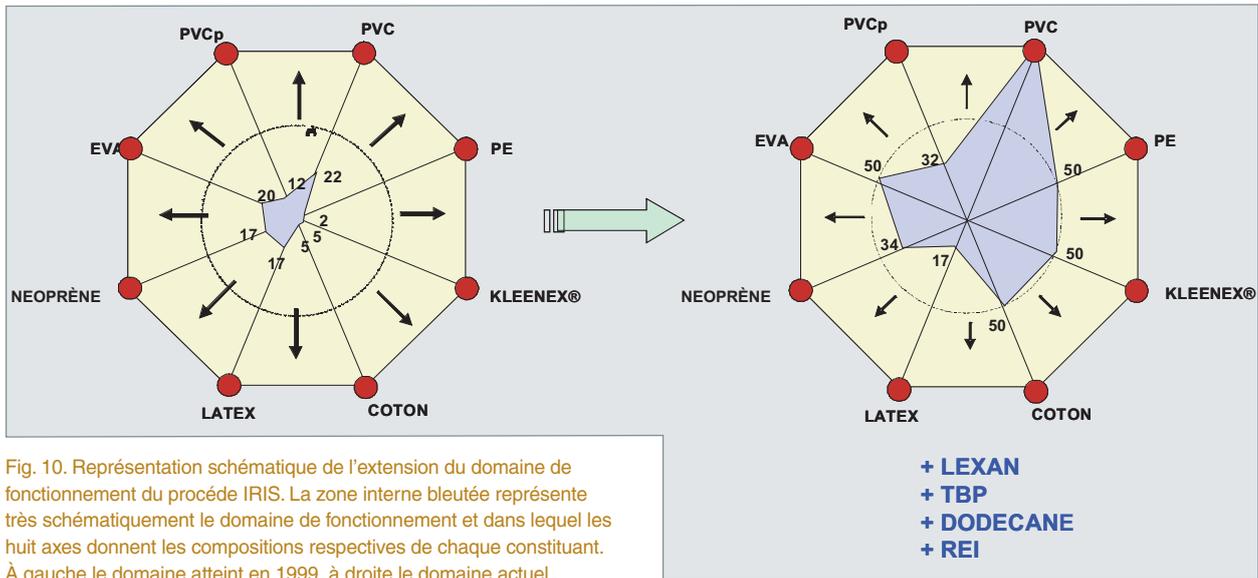


Fig. 10. Représentation schématique de l'extension du domaine de fonctionnement du procédé IRIS. La zone interne bleutée représente très schématiquement le domaine de fonctionnement et dans lequel les huit axes donnent les compositions respectives de chaque constituant. À gauche le domaine atteint en 1999, à droite le domaine actuel.

L'important volume de recherche réalisé dans ce domaine a été à la base de la construction d'un équipement sur le Centre de Valduc afin de traiter les déchets issus de ses boîtes à gants. L'incinérateur, passé en actif le 10 mars 1999 a permis de traiter plusieurs tonnes de déchets dont la composition moyenne comporte, entre autres, 50% massiques de PVC. Depuis cette réalisation industrielle, la technologie, ainsi que le paramétrage du procédé, n'ont pas cessé d'évoluer afin de le rendre plus performant, plus flexible et plus sûr. Par exemple, la compréhension du cheminement des matières au sein de l'incinérateur a permis de proposer une méthode très efficace pour parer à la formation des chlorures volatils qui sont à la base de phénomènes de corrosion généralisée. Pour cela, l'introduction de

phosphore dans le système induit une transformation des chlorures en phosphates dans la chambre de postcombustion.

L'analyse des processus de transformation des déchets en résidus carbonés puis en cendres [1], l'étude des cinétiques associées, la compréhension des phénomènes d'écoulement des solides sont autant de points ayant permis de proposer de nouveaux modes de pilotage [2]. Cela a conduit à une extension très sensible du domaine de fonctionnement de l'incinérateur qui, comme cela est représenté sur la figure 10, peut aujourd'hui traiter des mélanges contenant des liquides tels que les extractants TBP-Dodécane, aussi bien que des résines échangeuses d'ions.

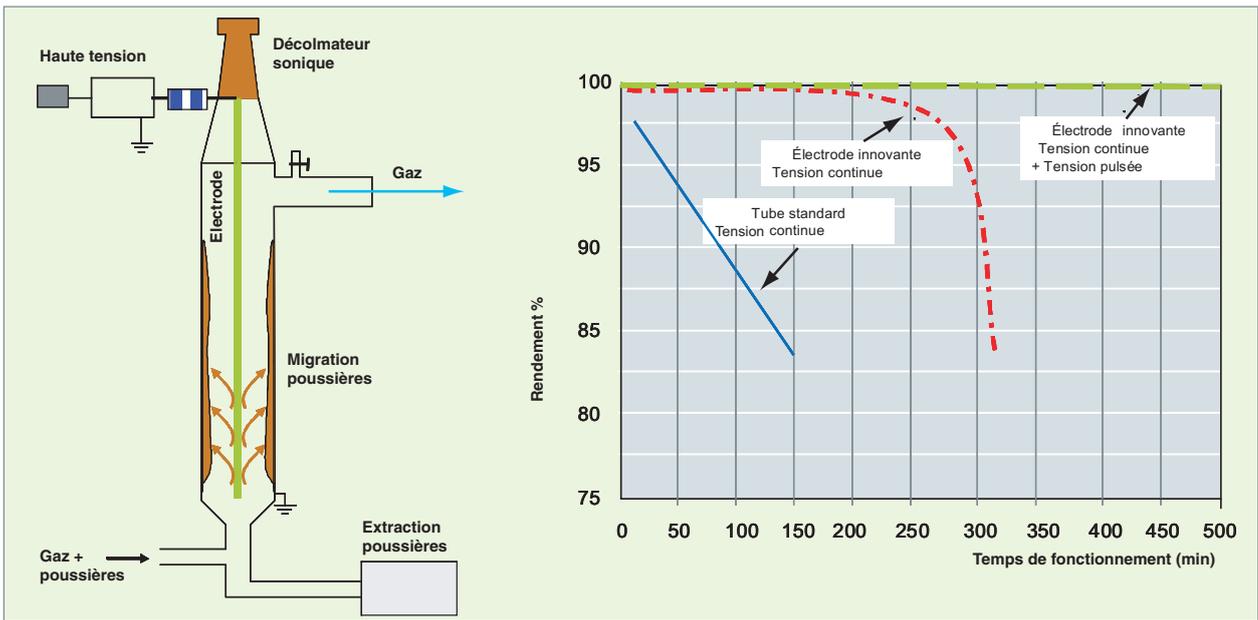


Fig. 11. Représentation schématique d'un électrofiltre et représentation de l'évolution de l'endurance de filtration en fonction des diverses technologies mises en œuvre.

Les diverses demandes industrielles ont également été à la base d'un développement important du système de traitement des gaz. Par exemple, afin d'assurer des cyclages thermiques très rapides, un nouveau concept de chambre de postcombustion a été mis au point. Le dispositif de filtration électrostatique, très attractif car ne générant ni pertes de charge ni déchets secondaires, a été très sensiblement amélioré, puisque le développement de nouvelles électrodes associées à la mise en œuvre de hautes tensions pulsées a permis d'observer des durées de filtration à rendement optimal sur de très longues durées (fig. 11). On voit qu'avec une électrode standard soumise à une tension continue, il est impossible de maintenir une efficacité maximale dans le temps. tandis que l'utilisation de nouvelles électrodes optimisées associées à une superposition d'une tension pulsée à un fond continu permet de maintenir une efficacité maximale pendant plusieurs heures.

Au terme de ces recherches, le CEA dispose aujourd'hui d'un outil très performant, très souple et sûr d'utilisation qui permet de réduire une large fraction de déchets organiques solides ou liquides en cendres, déchet ultime stable pouvant être compacté, vitrifié, laissé en l'état ou éventuellement traité pour extraire certaines matières valorisables. Selon la charge minérale des déchets à traiter, les facteurs de réductions massiques enregistrés varient entre 20 et 80. Il est important de noter que les développements réalisés sur les différents organes de l'incinérateur peuvent être associés à l'optimisation d'autres procédés. Par exemple, la filtration électrostatique, aujourd'hui très performante et endurante, est susceptible d'intéresser tout autre procédé de traitement thermique.

### Le procédé IDOHL – Traitement de liquides organohalogénés

Si les activités industrielles ou de recherches produisent des déchets solides ayant une activité plus ou moins importante, elle provoque également des effluents liquides dont les activités sont suffisamment faibles pour que leurs traitements soient financièrement incompatibles avec les équipements traditionnels de traitement, mais trop élevés pour être traités dans des équipements dédiés aux déchets de très faible activité (TFA). Il s'agit d'effluents sans filière tels que, par exemple, les solutions de scintillation chargées en carbone 14 ou en tritium utilisées dans différents laboratoires d'organismes de recherche tels que la Direction des sciences du vivant du CEA.

Afin de trouver un exutoire pour ce type de déchets, le CEA développe un procédé innovant basé sur l'utilisation de plasmas inductifs tels que ceux qui sont utilisés dans les systèmes d'analyse type ICP. La technique consiste à remplacer les solutions à analyser par les effluents à traiter au cœur de la spire inductive, tel que cela est représenté sur la figure 12.

La présence d'halogènes dans les solutions à traiter complexifie le procédé global car, ces produits sont corrosifs. Il s'agit aussi d'éviter la formation d'espèces nocives telles que les phosgènes. Ces contraintes ont abouti à la conception d'un réacteur qui associe une technologie permettant une destruction optimale des composés d'origine à une chimie à haute température garantissant une recombinaison des espèces dissociées en composés neutres pouvant être rejetés dans l'atmosphère, à l'exception des halogènes. La figure 13 donne une représentation schématique de la technologie en déve-

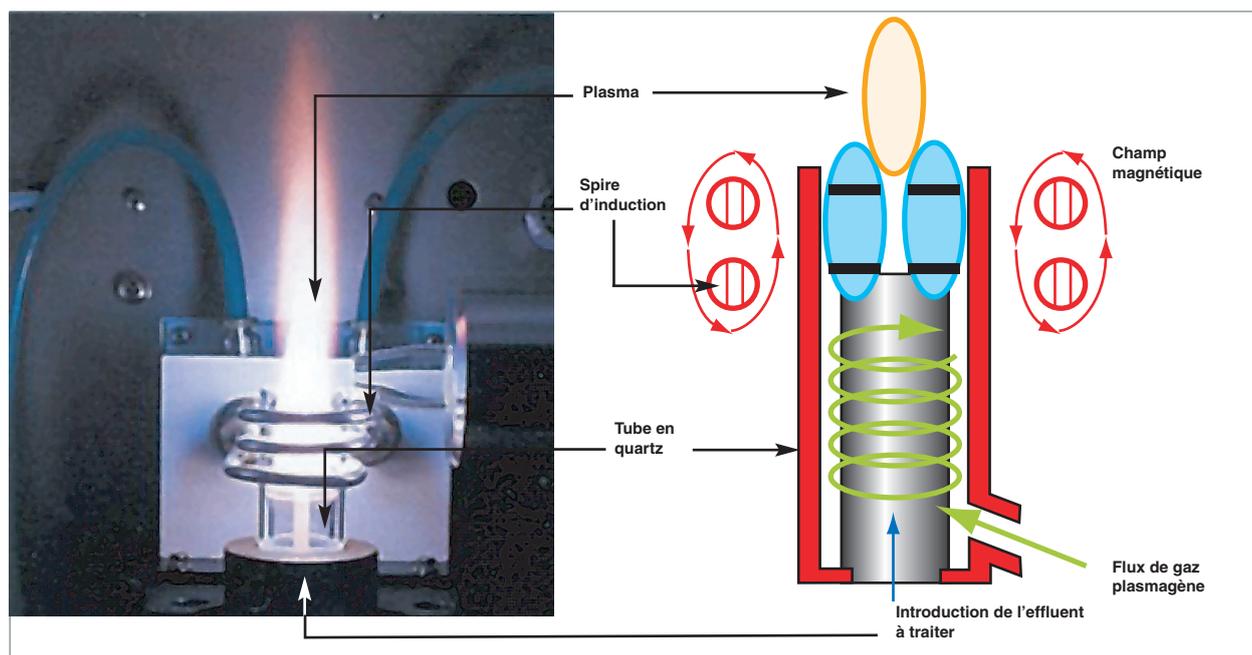


Fig. 12. Torche à plasma d'induction utilisée pour le traitement de déchets liquides.

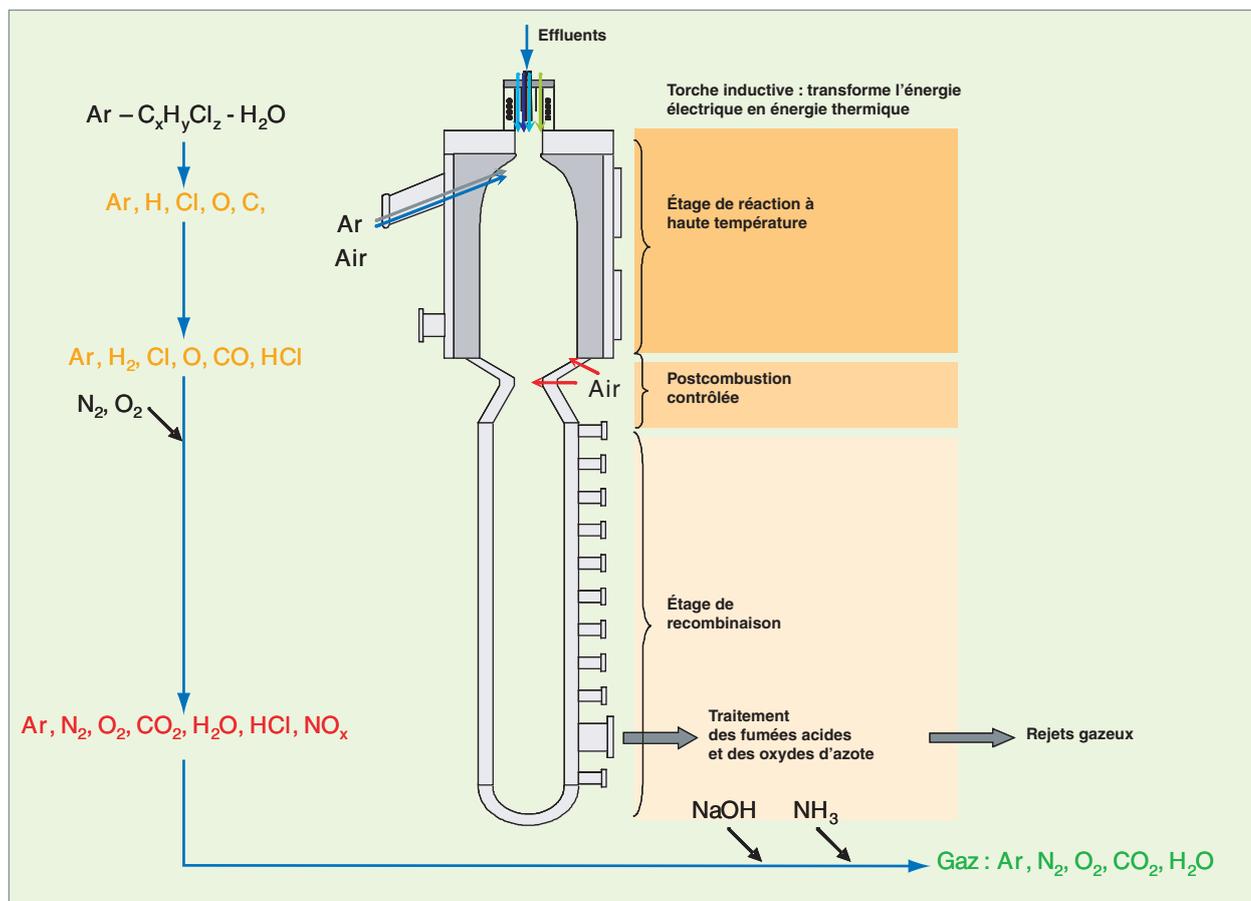


Fig. 13. Représentation schématique du réacteur du procédé IDOHL. Les composés organohalogénés sont transformés continûment lors du cheminement des gaz dans le réacteur.

lancement, sur laquelle la torche inductive est repérable sur la partie haute du réacteur. Dégradation et recombinaison des composés se font de manière continue, d'amont en aval, avec production finale de gaz neutres tels que  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le procédé IDOHL ne doit rejeter aucune substance pouvant être préjudiciable pour l'environnement. Aussi un traitement des gaz, commençant dès la partie finale du réacteur, doit-il être mis en place. Il assure le refroidissement des gaz, la neutralisation des halogènes dans une solution basique, par exemple, et une filtration finale.

Ainsi, l'unité technologique principale qu'est le réacteur s'insère dans un ensemble procédé représenté sur la figure 14 qui comprend tous les outils nécessaires à la transformation optimale des effluents.

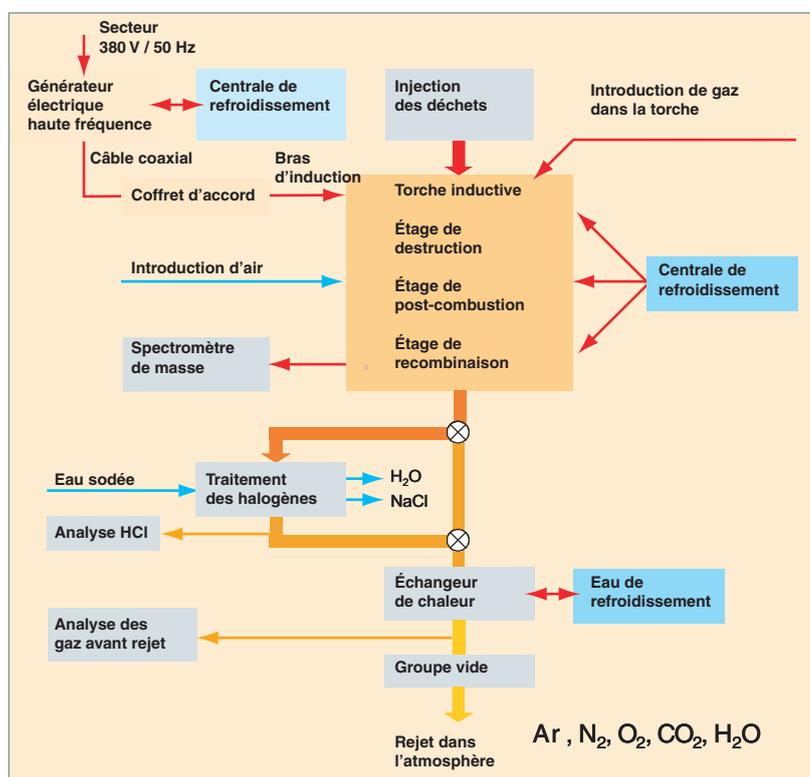


Fig. 14. Synoptique d'un procédé de type IDOHL.

Si le procédé n'est pas aujourd'hui en exploitation active, sa qualification a permis de réaliser de très nombreux essais de destruction de composés aussi divers que le chloroforme, le dichlorométhane ou le dioxane. Ils ont permis de constater une excellente destruction de ces composés avec une capture efficace des halogènes.

D'une manière générale, si la thermique assure une bonne décomposition des charges organiques de déchets, l'utilisation du plasma apporte un avantage supplémentaire : par ses très hautes températures, il assure des cinétiques de dégradation très rapides des composés ce qui corollairement, induit des procédés relativement compacts. La figure 15 donne une représentation 3D du procédé IDOHL dont le premier pilote à petite échelle est en cours de construction sur le site de Marcoule. Il faut noter que la compacité de l'ensemble pourrait permettre d'envisager des systèmes mobiles embarqués qui seraient susceptibles d'aller traiter certains effluents au plus près de leur site de production. Si cette éventualité peut intéresser la destruction des effluents tritiés de faible activité, elle peut également être valable pour d'autres applications concernant le traitement des nombreux composés organohalogénés présents dans les processus industriels à vocation civile ou militaire.

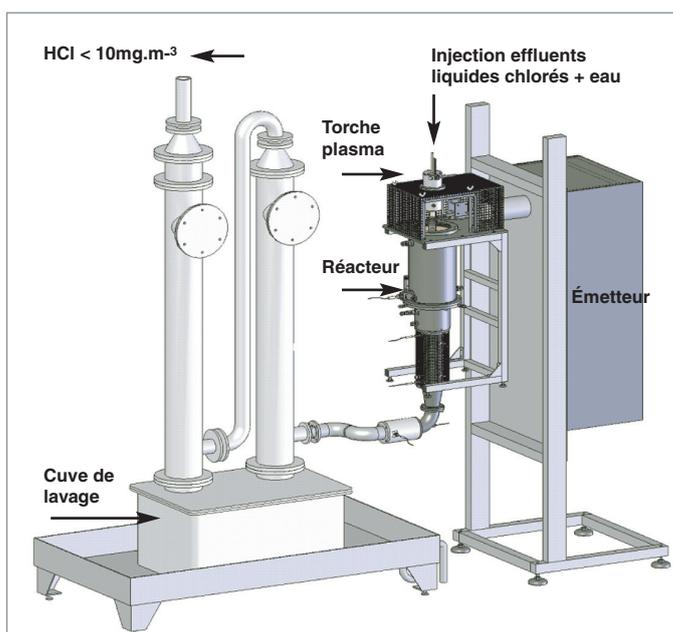


Fig.15. Représentation 3D du procédé IDOHL.

## Oxydation chimique et thermique de déchets organiques en phase eau supercritique (OHT)

Depuis 1994, Le Laboratoire des Fluides Supercritiques et des Membranes (LFSM) a développé un procédé d'oxydation hydrothermale afin de détruire des déchets organiques radioactifs [3]. Le principe de la technique repose sur l'exploitation des propriétés de l'eau dans le domaine supercritique ( $T > 374\text{ °C}$  et  $P > 22,1\text{ MPa}$ ). Dans ce domaine du diagramme des phases, la valeur de la constante diélectrique de l'eau est basse, proche de celle d'un liquide organique. La réaction de destruction des molécules organiques à traiter se déroule alors en phase homogène en présence d'un agent oxydant, généralement de l'air. Cela garantit une cinétique de destruction rapide (quelques secondes) qui s'explique par l'accroissement du transfert de masse et l'augmentation de la valeur de la diffusivité des espèces en milieu supercritique, proche de celle des gaz. Compte tenu des températures modérées, par rapport à une incinération classique, aucun dégagement de gaz toxique n'est produit ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ). De plus, la chaleur de la réaction d'oxydation permet de maintenir le système en température. En outre, le procédé peut fonctionner en continu, ce qui est un atout pour sa nucléarisation (compacité, facilité de mise en œuvre) [4].

Le procédé d'oxydation hydrothermale (OHT) a été préféré à des procédés concurrents de destruction des organiques comme le traitement UV, l'ozonation ou le traitement électrochimique à l'argent II pour, au moins, trois raisons :

- l'atteinte de taux de destruction très élevés quelle que soit la nature chimique des molécules organiques à détruire ;
- une capacité de traitement élevée ;
- la production, en aval du traitement OHT, d'un effluent aqueux radioactif totalement compatible avec les spécifications d'entrée des Stations de Traitement des Effluents (STE).

### Mise au point d'un concept de réacteur innovant

Le premier réacteur construit était un réacteur continu tubulaire (longueur : 5 m) en alliage de type Inconel 718 à base de nickel permettant de fonctionner entre 400 et 600 °C et de 20 à 60 MPa. La plage de débit d'eau était de 1 à 4 kg/h ce qui permettait de traiter de 50 à 400 g/h de solvant organique. Ce réacteur a permis de démontrer la faisabilité de la destruction des composés organiques par OHT avec des rendements supérieurs à 99%.

La technologie du réacteur continu tubulaire présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre pour des coûts d'investissement faibles. C'est également la seule à avoir été développée au niveau industriel jusqu'à présent. Cependant, elle présente deux limitations essentielles en regard d'une application nucléaire :

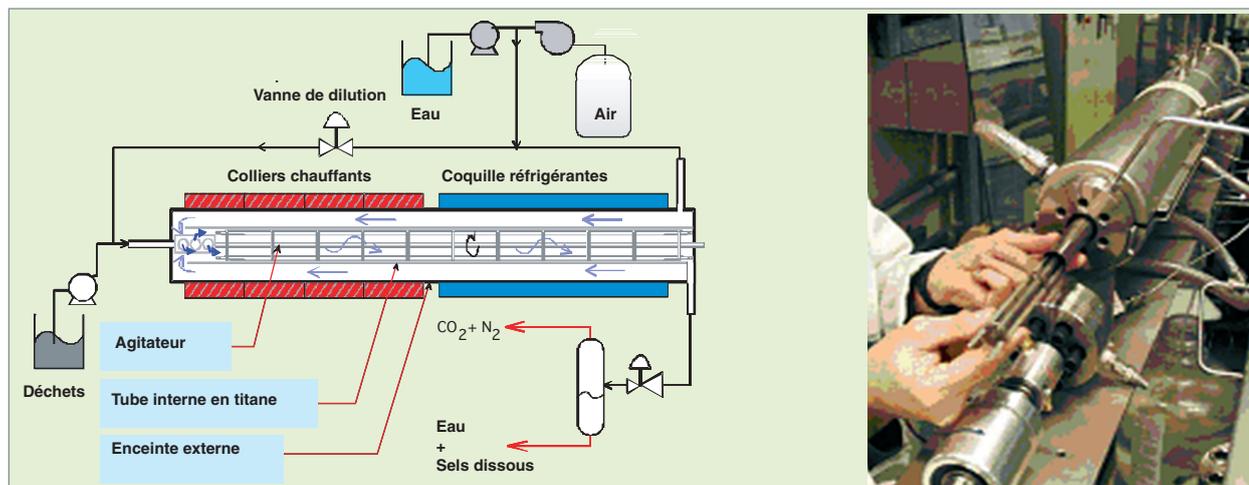


Fig. 16. Schéma de fonctionnement du réacteur double enveloppe POSCEA 2 et vue des internes du réacteur.

- la composition des déchets pouvant être détruits par cette technologie est limitée aux espèces de type C, H, O, N. En effet, la présence de sels minéraux pour des concentrations aussi faibles que 0,1% en masse provoquent des précipités minéraux insolubles en milieu supercritique qui peuvent conduire à l'obstruction du réacteur;
- par ailleurs, la présence de quelques milligrammes de chlore (ou autre composé halogéné) entraîne une corrosion importante des aciers inoxydables ou des matériaux à base de nickel.

Dès lors, la stratégie adoptée a consisté à travailler sur un concept de réacteur permettant de résoudre simultanément ces deux problèmes. En 2000, le concept du réacteur agité double enveloppe, totalement original, a été breveté (voir fig. 16) [6]. Ce nouveau réacteur garantit le maintien en suspension des précipités minéraux, jusqu'à leur solubilisation dans la partie froide du réacteur. Par ailleurs, le tube réactionnel interne résistant à la corrosion et fonctionnant en équi-pression entre le fluide circulant à l'extérieur (préchauffage de l'eau) et le milieu réactionnel intérieur devient un élément facilement interchangeable qui ne limite pas la nature des matériaux utilisables en fonction de leur résistance à la corrosion. L'enceinte externe en acier inoxydable subit, elle, les effets mécaniques de la pression mais n'est pas soumise aux produits corrosifs provenant du déchet [7].

Un premier réacteur inactif baptisé POSCEA 2, d'un volume de 600 ml et d'une capacité de traitement de 200 g/h de liquides organiques, a été conçu; le tube interne est réalisé en titane. Les essais ont permis de valider la résistance de ce réacteur à des concentrations de chlore de plus de 100 g/l et de valider son fonctionnement avec une teneur en sels élevée ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 40% en masse dans le flux de déchet). Ce système permet, en outre, de maîtriser la température à l'intérieur du réacteur, ainsi que celle de l'effluent en sortie, grâce à une régulation thermique longitudinale.

### Développement d'un outil de traitement pour les effluents organiques radioactifs du CEA

Les obstacles au passage d'une échelle laboratoire inactive à un outil actif de capacité adaptée étaient de deux ordres :

- la nucléarisation du procédé tout en conservant le principe de confinement dynamique de la contamination;
- la réalisation d'une extrapolation du réacteur POSCEA2 d'un facteur 5 pour atteindre une capacité de traitement susceptible de prendre en compte la totalité de l'inventaire des produits organiques dits sans filières existant ainsi que leur production future.

Le premier point a fait l'objet de la réalisation du mini réacteur DELOS, d'un volume de 100 ml, placé en **boîte à gants\*** et fonctionnant en actif. Le confinement dynamique est réalisé en plaçant le réacteur dans un caisson antiprojectile, dont la fonction est d'absorber une augmentation brutale de la pression due, par exemple, à la rupture du réacteur. Ce caisson, placé lui-même dans une boîte à gants garantit son maintien en dépression et, ainsi, le confinement du procédé. Ce premier réacteur a permis de valider le concept au regard des autorités de sûreté.

En ce qui concerne le deuxième point, la démarche suivante en trois étapes a été retenue :

- réalisation d'un réacteur DELOS actif destiné au traitement de l'ensemble des liquides organiques radioactifs dans ATALANTE, de capacité initiale équivalente au réacteur POSCEA2 ;
- réalisation d'un réacteur inactif DELIS comportant toutes les fonctionnalités de DELOS en lien avec la nucléarisation (voir figure 17) et possédant une capacité correspondant à l'objectif final en termes d'extrapolation du procédé (volume interne du réacteur 2 litres) ;

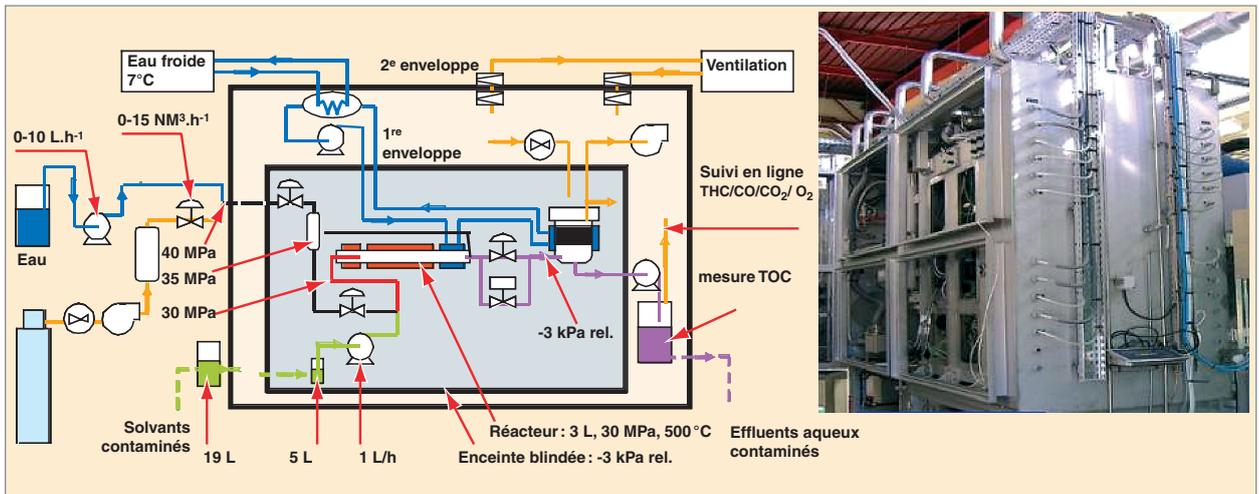


Fig. 17. Schéma de principe du procédé nucléarisé et vue du pilote DELIS pour le traitement des effluents organiques radioactifs.

- mise en place d'une approche de simulation numérique visant la modélisation fine du champ des vitesses, le couplage avec la réaction d'oxydation et la simulation des transferts de chaleur, en vue d'effectuer des études prédictives utiles à l'extrapolation.

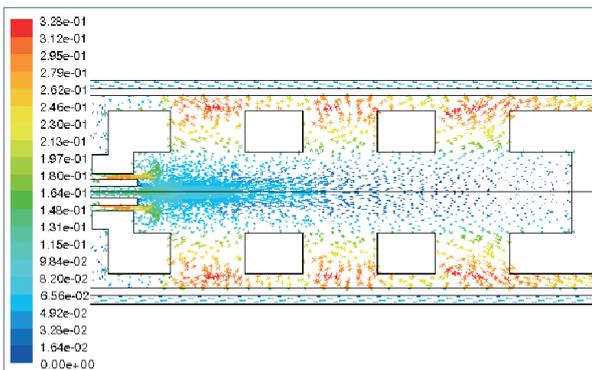


Fig. 18 a. Champ des vitesses en m/s au niveau de la tête de l'agitateur.

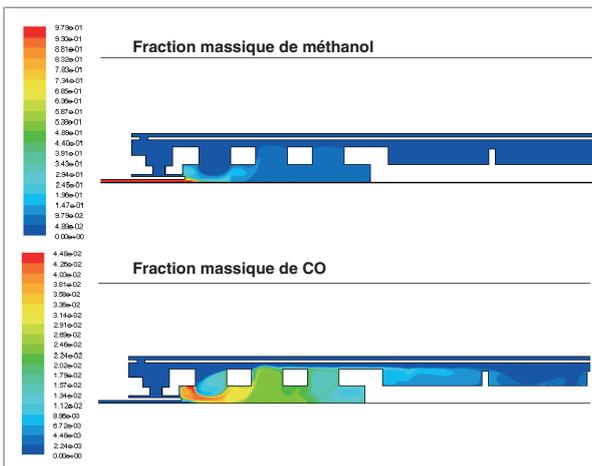


Fig. 18 b. Concentrations locales de méthanol (déchet modèle) et de CO, espèce intermédiaire formée lors de la réaction d'oxydation.

Le procédé DELOS doit démarrer dans sa configuration actuelle en 2009 avant une augmentation d'échelle prévisible à horizon 2010-2011.

Le procédé DELIS a été qualifié en 2007. Son exploitation fournira une base expérimentale afin de consolider les modèles de simulation numérique jusqu'au démarrage de DELOS dans sa version définitive, soit une capacité équivalente au pilote DELIS.

Les simulations numériques en dynamique des fluides du procédé d'oxydation hydrothermale dans le réacteur double enveloppe ont été réalisées à l'aide du code (Fluent®) en incluant la réactivité par un modèle de combustion [8, 9]. L'objectif est de généraliser cette approche qui présente l'avantage de coupler les effets de la cinétique chimique avec les effets de l'hydrodynamique. La figure 18 présente les résultats de la simulation de l'hydrodynamique seule (a) et les résultats obtenus en couplant le modèle de combustion (b).

### Autres développements de l'eau supercritique étudiés

Parmi les applications pertinentes de l'eau supercritique, le laboratoire privilégie actuellement deux axes de développement qui répondent directement ou indirectement à des problématiques de déchets et/ou énergétiques :

- la production d'hydrogène, à partir de déchets riches en matières organiques (biomasses ou non). Dans ces conditions, une réaction de type hydrolyse est recherchée. L'oxydant est introduit de manière sous-stœchiométrique afin de réaliser une oxydation partielle. Des gaz enrichis en hydrogène (de l'ordre de 30% de la composition totale) et CO peuvent être produits. L'avantage de cette technique est qu'elle permet à la fois le traitement d'un déchet (effluents de distillerie, papeterie, par exemple) et sa valorisation énergétique ;

- le traitement de solides organiques. Il existe une demande importante pour traiter ce type de produit comme, par exemple, les résines échangeuses d'ions (REI) utilisées en centrale nucléaires. L'enjeu est donc de réaliser une réaction d'oxydation polyphasique en milieu eau supercritique, tout en maintenant le caractère continu du réacteur.

### Synthèse-Perspectives

Finalement, les solutions disponibles pour le traitement d'effluents organiques industriels sont relativement peu nombreuses. Pour de faibles concentrations d'organique dans l'eau (en général, <1%), on peut avoir recours à des procédés biologiques, efficaces et peu coûteux. L'incinération est une technologie classique intéressante, surtout pour des effluents de concentrations en organique supérieure à 25%. Cependant, elle nécessite de gérer le rejet à l'atmosphère des gaz de combustion. Les procédés d'oxydation hydrothermale trouvent leur domaine d'application pour des effluents de concentration intermédiaire (5-20%) ou pour des organiques toxiques, dangereux.

Les études sur l'oxydation hydrothermale ont permis de développer un outil nucléarisé capable de traiter l'ensemble des liquides organiques contaminés du CEA ainsi que ceux qui seront produits dans le futur. L'effluent aval est un milieu aqueux compatible avec les spécifications des STEL. Des voies complémentaires sont également étudiées pour valoriser ce procédé. D'un point de vue modélisation, le couplage de l'hydrodynamique avec une approche de type combustion est privilégié.

Les optimisations du procédé actuel consisteront à :

- prendre en charge des solides dans un réacteur continu (brevet déposé) [10] ;
- aller au bout du concept de tube réactionnel interchangeable en raisonnant par campagne et en s'offrant la possibilité d'adapter la nature du matériau constitutif du réacteur à l'effluent traité en toute circonstance afin de maximiser la durée de vie de celui-ci ;
- introduire une séparation des solides minéraux en phase supercritique lorsqu'ils sont précipités afin de prétraiter l'effluent en le débarrassant de sa charge saline.

Au-delà des études en cours d'autres perspectives pour le procédé eau supercritique semblent pertinentes :

- la synthèse hydrothermale de solides pour des applications variées : élaboration de combustibles, catalyseurs, membranes, produits pharmaceutiques ou cosmétiques... le verrou technologique se situe au niveau de la maîtrise et de la reproductibilité du processus de réaction en raison des cinétiques rapides ;

- la mise en œuvre de l'eau supercritique pour le traitement d'effluents de décontamination lors des opérations d'assainissement. L'enjeu est alors de mettre au point une unité mobile nucléarisée.

### ► Références

- [1]. F. LEMORT, J.-P. CHARVILLAT, « *Incineration of chlorinated organic nuclear waste: In situ substitution of phosphates for chlorides* », ICEM'99 Conference, September 26-30, 1999, Nagoya – Japan
- [2]. Y. SOUDAIS, I. MOGA, J. BLAZEK, « *Comparative Study of Pyrolytic Decomposition of Polymers Alone or in EVA/PS, EVA/PVC and EVA/Cellulose Mixtures* », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, Issue 1, August 2007, p. 36-52.
- [3]. C. JOUSSOT-DUBIEN, « Étude de l'oxydation hydrothermale de déchets organiques. Cas de deux molécules modèles: le dodécane et le méthanol ». Thèse Université de Bordeaux I, 1996.
- [4]. G. LIMOUSIN, « Oxydation hydrothermale de déchets organiques contaminés », Thèse université de Bordeaux I, 2003.
- [5]. E. FAUVEL, C. JOUSSOT-DUBIEN, *et al.*, « *A Porous Reactor for Supercritical Water Oxidation: Experimental Results on Salty Compounds and Corrosive Solvents Oxidation* » *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44(24): 8968-8971, 2005.
- [6]. C. JOUSSOT-DUBIEN, H.-A. TURC, G. DIDIER, « Procédé et dispositif pour l'oxydation en eau supercritique de matières », brevet n° 00/12929.
- [7]. Y. CALZAVARA, C. JOUSSOT-DUBIEN, H.-A. TURC, E. FAUVEL, J. S. SARRADE, « *A new reactor concept for hydrothermal oxidation* », *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 31, p. 195-206, 2004.
- [8]. S. MOUSSIÈRE, « Étude par simulation numérique des écoulements turbulents réactifs dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale : Application à un réacteur agité double-enveloppe », thèse université Paul-Cézanne Aix-Marseille III, 2006.
- [9]. S. MOUSSIÈRE, C. JOUSSOT-DUBIEN, P. GUICHARDON, O. BOUTIN, H.-A. TURC, A. ROUBAUD, B. FOURNEL, « *Modelling of heat transfer and hydrodynamic during supercritical water oxidation process* », *accepted to J. of Supercritical Fluids*, 20-06-2007.
- [10]. C. JOUSSOT-DUBIEN, H.-A. TURC, « Dispositif d'injection de particules dans un procédé d'oxydation hydrothermale », Brevet E.N. 04/51902.

**Bruno FOURNEL et Florent LEMONT,**  
*Département d'études du traitement  
 et du conditionnement des déchets*

## Le colis de verre et les procédés d'élaboration

**D**ès la fin des années 50, les responsables du CEA ont pris conscience du problème posé par le devenir des solutions de produits de fission et ont engagé des programmes de recherche pour le résoudre.

Les solutions de produits de fission, préconcentrées pour en réduire le volume, sont temporairement stockées dans des cuves en acier inoxydable constamment agitées et refroidies. Leur activité, liée au taux de combustion du combustible traité peut atteindre  $3,75 \cdot 10^{13}$  Bq/L et les puissances dégagées sont importantes (jusqu'à 7 W/L). Ces solutions nitriques (1 à 2 N) sont caractérisées par une forte complexité physicochimique. Leur composition chimique comprend généralement des éléments inactifs :

- produits de corrosion (fer, nickel, chrome) ;
- produits d'addition (aluminium, sodium...) ;
- produits de dégradation du solvant (phosphore) ;
- des éléments provenant des matériaux de gainage (aluminium, magnésium, zirconium...).

Le spectre des éléments radioactifs, produits de fission et actinides, est très large, puisqu'on compte plus de 40 éléments différents depuis le germanium ( $Z = 32$ ) jusqu'au californium ( $Z = 98$ ).

Contrairement à ce que suggère le mot « solution », habituellement réservé aux liquides homogènes, les « solutions de produits de fission » sont également physiquement complexes : elles contiennent floculats et précipités (phosphates et molybdates de zirconium...), auxquels s'ajoutent de fines particules métalliques (platinoïdes non dissous tels que ruthénium, palladium, rhodium, ou intermétalliques avec le molybdène, par exemple) et des fines de cisailages des gaines des combustibles (zirconium, pour les combustibles REP).

### Le verre comme matériau de confinement

Le conditionnement des solutions de produits de fission a pour objectifs :

- de faire passer le déchet de l'état liquide à l'état solide ;
- de réduire le volume en entreposage puis en stockage ;
- d'obtenir un matériau répondant aux exigences de sûreté posées par l'entreposage et le stockage.

Le matériau destiné au conditionnement de ces solutions doit posséder des propriétés très particulières, du fait de la complexité du problème posé. Les premières voies de recherche, qui se sont dirigées tout d'abord vers les matériaux cristallins de type mica ou feldspath, ont été réorientées à la fin des années 50 vers l'élaboration de matériaux vitreux. Au cours des années 60, le verre a été retenu par la France et par la communauté internationale comme le matériau de confinement des solutions de produits de fission, en raison de la souplesse de sa structure désordonnée qui lui permet de confiner de nombreux éléments chimiques. Les radionucléides participent à la structure du verre, il ne s'agit donc pas d'un simple enrobage, mais d'un confinement à l'échelle atomique (fig. 19).



Fig. 19 a. Bloc de verre de confinement.

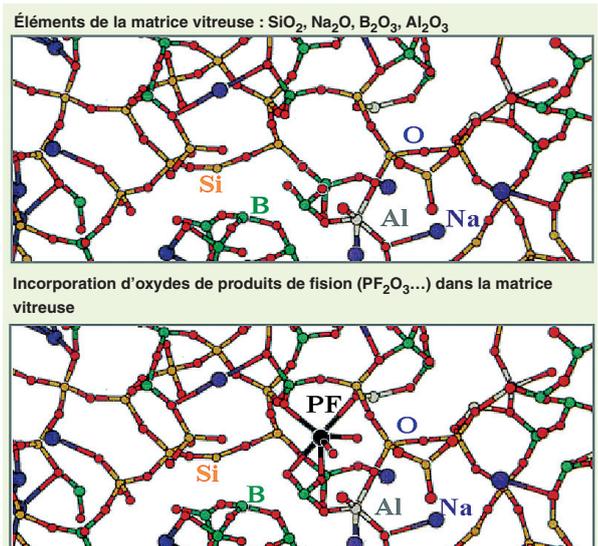


Fig. 19 b. Principe du confinement d'éléments dans une structure vitreuse.

De plus, comme nous le verrons, le verre dispose de bonnes propriétés de :

- stabilité thermique ;
- durabilité chimique ;
- tenue à l'auto-irradiation.

La recherche d'une composition de verre est un compromis entre les propriétés du matériau et la faisabilité technologique de son élaboration à l'échelle industrielle. La France a retenu les verres *alumino-borosilicatés* comme matériaux de confinement des solutions de produits de fission, issues du traitement des combustibles des réacteurs « graphite-gaz » et « eau-légère ».

Dans le cas des solutions « eau-légère », le verre élaboré à La Hague, référencé R7T7 du nom des ateliers de l'usine AREVA dans lesquels il est élaboré, est principalement constitué (80%) de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Le silicium, l'aluminium et le bore ont un rôle de formateurs, c'est-à-dire qu'ils polymérisent le réseau vitreux grâce à leurs liaisons fortes ; les alcalins sont des éléments modificateurs qui, en général, dépolymérisent le réseau vitreux ; ils permettent d'abaisser le point de fusion, de diminuer la viscosité et d'augmenter la réactivité du verre fondu, ce qui facilite son élaboration. Le taux d'incorporation d'oxydes de produits de fission est aujourd'hui borné à 18,5% (tableau 2).

Tableau 2.

Domaine de composition chimique des verres R7T7 produits dans les ateliers industriels par AREVA - La Hague			
Oxydes	Intervalle spécifié pour l'industriel (% massique)		Composition moyenne des verres industriels (% massique)
	min	max	
$\text{SiO}_2$	42,4	51,7	45,6
$\text{B}_2\text{O}_3$	12,4	16,5	14,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,6	6,6	4,7
$\text{Na}_2\text{O}$	8,1	11,0	9,9
$\text{CaO}$	3,5	4,8	4,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$		< 4,5	1,1
$\text{NiO}$		< 0,5	0,1
$\text{Cr}_2\text{O}_3$		< 0,6	0,1
$\text{P}_2\text{O}_5$		< 1,0	0,2
$\text{Li}_2\text{O}$	1,6	2,4	2,0
$\text{ZnO}$	2,2	2,8	2,5
Oxydes (PF + Zr + actinides) + Suspension de fines	7,5	18,5	17,0
Oxydes d'actinides			0,6
$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	> 60		64,4

À l'exception des platinoïdes présents dans le verre sous forme de cristaux de  $\text{RuO}_2$  et de phases métalliques (Pd, Rh, Te), le verre R7T7 après élaboration et refroidissement naturel est homogène à l'échelle microscopique.

Les propriétés physicochimiques des verres nucléaires R7T7 ont été déterminées sur les compositions de verre **simulant\*** inactif, et validées sur des échantillons de verres radioactifs élaborés en laboratoire ou prélevés dans les ateliers industriels de La Hague.

## Le procédé de confinement

Les principales opérations permettant de passer de la solution au verre sont les suivantes :

- évaporation de l'eau ;
- calcination qui transforme la plupart des éléments en oxydes par décomposition des nitrates sauf les alcalins et une partie des alcalino-terreux. Cette opération se déroule dans une plage de température comprise entre 100 et 400 °C ;
- vitrification par réaction du calcinat obtenu lors de l'opération précédente avec des matières premières qui apportent principalement des éléments formateurs du réseau vitreux tels que la silice (ces matières premières sont généralement un verre déjà formé appelé fritte de verre). Ces réactions nécessitent des températures comprises entre 1 050 °C et 1 300 °C selon la composition du verre à élaborer.

Ces opérations doivent être mise en œuvre par un procédé associé à une technologie suffisamment simple pour être compatible avec une exploitation en haute activité.

Dans les années 60, le CEA a commencé par développer des procédés discontinus dans lesquels ces opérations s'enchaînent de façon séquentielle dans le même appareil. Ces procédés se sont matérialisés par la construction et l'exploitation dans l'atelier Pilote de Marcoule de deux installations actives :

- GULLIVER qui a fonctionné de 1964 à 1967.

Les opérations d'évaporation, calcination, et vitrification s'effectuaient dans un creuset en graphite chauffé par un four à résistances. Après refroidissement contrôlé, une galette de verre de 4 kg était récupérée par un système à ventouse (fig. 20). 50 galettes ont ainsi été élaborées, correspondant au traitement de 250 litres de solution de produits de fission ;

- PIVER qui a fonctionné de 1968 à 1980 et traité 25 m<sup>3</sup> de solution.

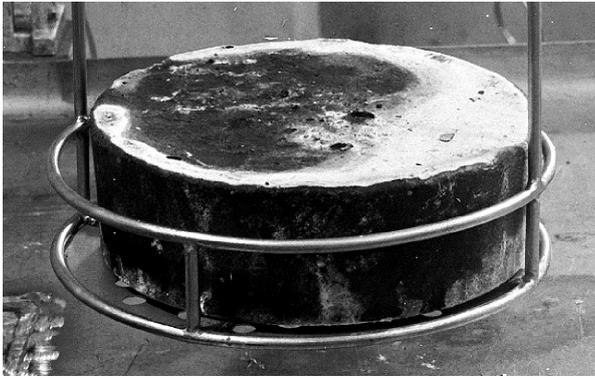


Fig. 20. Galette de verre élaborée dans l'installation GULLIVER du CEA Marcoule.

Les opérations d'évaporation, calcination, et vitrification s'effectuaient dans un pot métallique (en Inconel pour résister à la corrosion par le verre fondu) chauffé par induction ; le verre liquide obtenu était ensuite coulé dans un conteneur. 176 conteneurs d'environ 70 kg de verre (dont l'activité totale était égale à 52 PBq *bêta gamma* et 56 TBq *alpha*, en 2002) ont été élaborés en deux périodes, 164 conteneurs de verre de confinement de PF provenant du traitement de combustibles « graphite-gaz » SICRAL et 10 conteneurs de verre de confinement de PF provenant du traitement de combustibles « RNR » de PHÉNIX.

Cette installation PIVER (fig. 21) a permis de qualifier en haute activité la vitrification des solutions de produits de fission à une échelle industrielle et, en particulier, la technologie du pot métallique chauffé par induction ainsi que son système de coulée ; toutefois, ce procédé n'a pas débouché à l'échelle industrielle, en France, en raison de sa trop faible productivité (de l'ordre de 5 kg/h de verre) due à son caractère discontinu ; néanmoins, une version très proche du procédé PIVER est actuellement exploitée en Inde.

Pour atteindre une productivité compatible avec le besoin des usines de traitement du combustible, le CEA a réorienté dans les années 70 la R&D vers le développement d'un procédé continu avec la technologie qui lui est associée. Ce procédé comprend deux étapes : une étape d'évaporation-calcination des solutions de produits de fission et une étape de vitrification du calcinat produit précédemment, conduites en continu dans deux appareils séparés (fig. 22) :

- **l'unité de calcination**, constituée d'un tube tournant chauffé par un four à résistances, reçoit aussi des réactifs et une solution recyclée provenant du traitement des gaz, et permet les opérations d'évaporation et de transformation partielle des nitrates, présents dans les solutions, en oxydes. L'emploi d'un adjuvant organique de calcination, se décomposant sous l'influence de la température, facilite la fragmentation du calcinat tout en limitant la volatilité de certains éléments (ruthénium, par exemple) ;

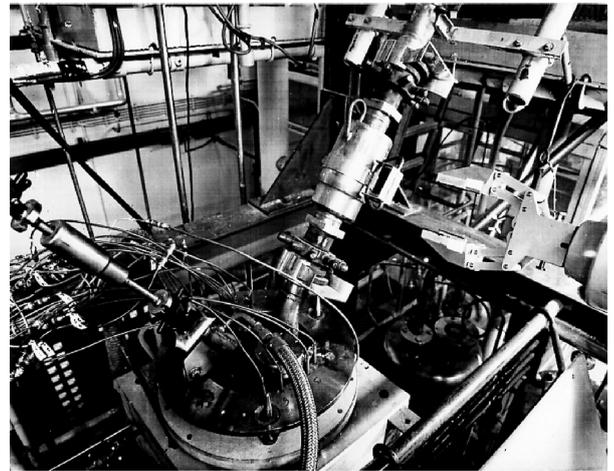


Fig. 21. La tête du four de l'installation de vitrification PIVER au CEA Marcoule.

- **le four de vitrification** qui reçoit le calcinat provenant du tube tournant ainsi que la fritte de verre, nécessaire à la formation du verre de confinement. Ce verre, élaboré à une température d'environ 1 100 °C dans un pot métallique chauffé par induction, est coulé en discontinu par charge de 200 kg dans des conteneurs en acier inoxydable réfractaire (2 charges par conteneur dans les ateliers de vitrification de La Hague). Après soudure d'un couvercle et décontamination externe, ces conteneurs peuvent être transférés vers l'entreposage.

Les gaz sortant du calcinateur sont traités dans plusieurs équipements permettant d'arrêter les poussières, qui seront recyclées, de condenser la vapeur d'eau et de recombinaison les vapeurs nitreuses. Un des rôles essentiels du traitement des gaz est la récupération des produits de fission entraînés par volatilité, dont les principaux sont Ru, Cs, Te, Se.

Les opérations successives permettent d'obtenir des facteurs de décontamination autorisant le rejet de ces gaz dans l'atmosphère, dans le respect des normes chimiques et radioactives.

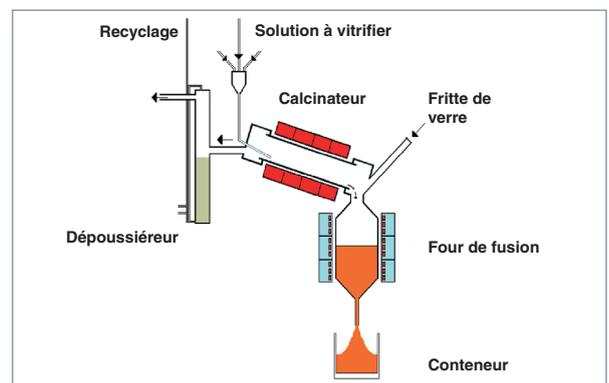


Fig. 22. Le procédé continu de vitrification à 2 étapes.

Tous les appareils mis en œuvre dans ce procédé, et en particulier le pot de fusion métallique dont la durée de vie est la plus courte (de l'ordre de 5 000 heures), sont de petites dimensions et ont été conçus pour être faciles à changer dans une cellule blindée. En conséquence, le contenu total en produits de fission dans l'installation de vitrification et la quantité de déchets technologiques générée par l'exploitation du procédé sont relativement faibles. De plus, cette conception offre l'avantage d'une grande souplesse d'exploitation et permet d'opérer dans des cellules blindées de haute activité de dimensions modestes bien adaptées aux conditions d'intervention à distance. La contrepartie est une capacité limitée qui oblige généralement à mettre en œuvre plusieurs chaînes en parallèle.

Après validation à l'échelle 1 sur des simulants inactifs, ce procédé continu de vitrification à deux étapes a été mis en service :

- en 1978 à Marcoule dans l'Atelier de Vitrification de Marcoule (AVM) associé à l'usine de traitement UP1.

Avec une capacité de traitement de 40 L/h de solution, et une capacité d'élaboration de verre de 15 kg/h l'AVM a vitrifié tous les produits de fissions issus du fonctionnement de l'usine UP1, et finit actuellement sa vie en vitrifiant les effluents issus de la décontamination de l'usine. Les conteneurs issus de l'AVM contiennent 360 kg de verre provenant de trois coulées successives de 120 kg ;

- en 1989 et 1992 à La Hague dans les ateliers R7 et T7 associés aux usines UP3 et UP 2 800.

Chacun de ces deux ateliers comporte trois chaînes de vitrification de capacité initiale de traitement de solution de 60 l/h, et de capacité d'élaboration de verre de 25 kg/h. Les conteneurs issus des ateliers R7 et T7 contiennent 400 kg de verre provenant de deux coulées successives de 200 kg. La capacité maximale de ces ateliers est de l'ordre de 950 **CSDV\*** par an ;

- en 1990, à Sellafield en Grande-Bretagne, dans l'atelier WVP (*Windscale Vitrification Plant*).

La R&D menée en parallèle à l'exploitation de ces ateliers a permis :

- de réduire le volume de verre de l'ordre de 25 % en augmentant le taux de charge en PF ;
- de réduire la quantité de déchets technologiques en portant la durée de vie des pots de fusion métalliques à près de 5 000 heures ;
- d'adapter la technologie (par exemple mise en place de systèmes d'agitation du verre performants) et le procédé à l'augmentation de taux de combustion des combustibles traités et à l'incorporation dans le verre de taux plus élevés de particules métalliques (platinoïdes), jusqu'à 3 % massiques ;

- d'augmenter la capacité de traitement (environ 90L/h pour chaque calcinateur).

## Le colis de verre et son devenir

L'atelier de vitrification de Marcoule (AVM) a produit, depuis sa mise en service, plus de 3 000 conteneurs.

À la Hague, le verre produit par les deux ateliers de vitrification est coulé dans des conteneurs standard de verre (CSDV) en acier inoxydable réfractaire, dont les dimensions sont données par la figure 23.

Depuis leur mise en service jusqu'en septembre 2007, les deux ateliers R7 et T7 ont produit plus de 13 000 CSDV confinant une radioactivité initiale totale de  $2 \cdot 10^8$  TBq bêta gamma ; ces conteneurs sont soit entreposés sur le site de La Hague pour les déchets issus du combustible français, soit renvoyés aux clients étrangers.

Les colis de verre sont entreposés dans des casemates ventilées. Cette première phase de la gestion des colis est destinée à permettre leur décroissance thermique.

L'entreposage des verres est dominé par les problèmes thermiques. En effet, les colis de verre sont soumis à un échauffement provenant de la désintégration des radioéléments confinés.

Ce dégagement thermique impose un refroidissement afin de ne pas dépasser les températures maximales admissibles par le verre et l'environnement. Les puissances spécifiques des verres type R7T7 issus de combustibles REP sont de l'ordre de 2,5 kW par colis au conditionnement, 1 kW à 10 ans et 0,4 kW à 50 ans.

La température maximale acceptable par le matériau est définie en fonction des caractéristiques de cristallisation du verre

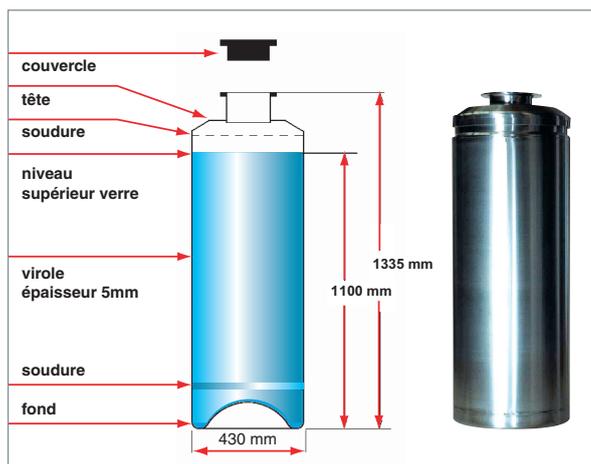


Fig. 23. Le conteneur standard de verre CSDV.

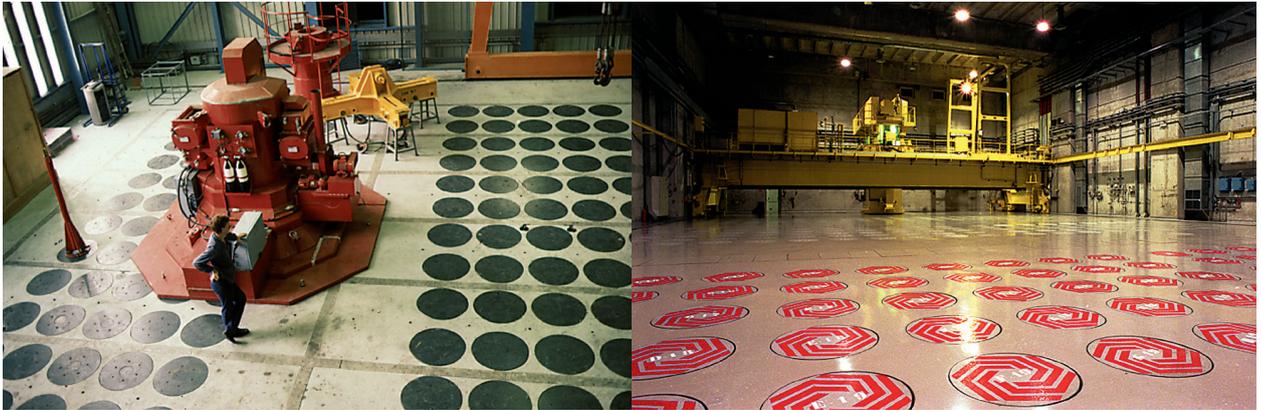


Fig. 24. L'entreposage des verres à Marcoule et La Hague.

qui varient selon sa composition. Pour le verre R7T7 la température minimum de cristallisation se situe autour de 610 °C et permet de fixer une température maximale de 510°C à ne pas dépasser dans le verre à l'équilibre dans l'entreposage.

L'entreposage des colis de verre est une solution industrielle éprouvée depuis des décennies (fig. 24).

À Marcoule, les premiers colis de verre élaborés dans les années 70 dans l'installation PIVER y sont entreposés depuis. Les 3146 colis de verre produits par l'AVM depuis sa mise en service en 1978 sont entreposés dans les fosses d'entreposage de l'atelier.

À La Hague chaque atelier de vitrification dispose de capacités d'entreposage, auxquelles s'ajoute une installation complémentaire d'entreposage des colis de verre.

## La vitrification des déchets dans le monde

Les deux techniques de vitrification industrielles utilisées dans le monde sont :

- le procédé de vitrification continue en pot métallique décrit précédemment et mis en œuvre en France, au Royaume-Uni, et en Inde dans sa version discontinue ;
- le procédé en four céramique dans lequel le verre est chauffé par un courant électrique circulant entre des électrodes dit « LFCM » (*liquid fed ceramic melter*) caractérisé par l'utilisation d'un très gros four céramique de durée de vie plus longue que les pots métalliques (jusqu'à six ans) mais difficile à changer en fin de vie et représentant un très gros déchet. La solution à traiter est alimentée directement dans le four, si bien que les étapes d'évaporation de l'eau et de calcination se déroulent sur la surface du verre fondu. Ce procédé a été mis en œuvre sur des installations maintenant arrêtées en Belgique (Pamela) et aux États-Unis (West

Valley), et il est exploité actuellement aux États-Unis (Savannah), au Japon (Tokai Mura), en Russie (Mayak) et le sera, dans l'avenir, en Allemagne (Karlsruhe) ou au Japon (Rokkashomura).

## L'avenir de la vitrification

Les procédés de vitrification actuellement en service industriel dans le monde (four céramique ou pot métallique) comportent des limitations :

- durée de vie des pots métalliques (de l'ordre de 5 000 heures), qui constitue une source de déchets secondaires ;
- capacité des pots métalliques (de l'ordre de 25kg/h pour le verre R7T7), qui nécessite la présence de plusieurs chaînes fonctionnant en parallèle ;
- difficultés de démantèlement pour les fours métalliques en fin de vie, car ceux-ci constituent un très gros déchet technologique ;
- un choix de compositions restreint aux verres dont la température d'élaboration doit être inférieure 1 150 °C aussi bien dans le cas des pots métalliques que dans le cas des LFCM.

Pour dépasser toutes ces limitations une nouvelle technologie de fusion a été développée. Elle met en œuvre un creuset métallique refroidi avec chauffage direct dans le verre par induction (voir « La vitrification en creuset froid », p. 67-70).

Cette technologie permet d'atteindre des températures de fusion plus élevées (1 200 - 1 400 °C) ouvrant ainsi la voie à la production de nouvelles matrices de confinement ; on peut citer, par exemple :

- un vitrocristallin à 13% massiques d'oxyde de molybdène qui a été développé pour le confinement des anciennes solutions de traitement des combustibles UMo ;

- de nouveaux verres à base d'oxydes de terres rares qui permettront d'envisager des taux d'incorporation des produits de fission jusqu'à près de 25 % massiques, soit un gain de près de 40 %, par rapport aux verres actuels.

La technologie du creuset froid permet aussi d'anticiper les futures évolutions des usines de traitement des combustibles usés et répond aux objectifs de simplification, de réduction de coûts de fonctionnement et de prise en compte d'une plus grande variété de déchets, par exemple :

- les solutions sodiques de type FA/MA qui peuvent être traitées avec une capacité accrue et un procédé simplifié avec alimentation directe des solutions à la surface du bain de verre en fusion ;
- les déchets combustibles organiques chlorés qui peuvent être incinérés à l'oxygène, avec vitrification des cendres. Des démonstrations ont été faites sur des déchets technologiques combustibles en mélange avec des résines échangeuses d'ions conduisant à la production d'un volume de verre très réduit ; une installation de traitement de déchets de réacteurs est en cours de construction en Corée ;
- les déchets combustibles organiques difficiles à oxyder (par exemple, très chargés en résines échangeuses d'ions) pour lesquels un procédé compact associant un creuset froid et des torches à plasma d'oxygène a été développé et testé sur le pilote SHIVA (voir « Apport du plasma pour le traitement des déchets par incinération/vitrification. Le procédé Shiva », p. 105-110).

**Roger Boën,**

*Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets*

## Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires

### Des verres adaptés à différents types de déchets

Les verres de confinement sont des matériaux sur mesure (« tailored ceramic », diraient nos collègues anglo-saxons) dont la composition chimique est adaptée à la fois pour être compatible avec les déchets à vitrifier, mais aussi pour optimiser leurs propriétés physicochimiques. Ces propriétés doivent être satisfaisantes, depuis l'état fondu jusqu'à l'état solide. Un vaste programme de recherche a été conduit, dans les années 80, pour définir les verres de confinement des produits de fission issus du traitement des combustibles **UOX\***. Ces verres dits « R7T7 » sont produits industriellement depuis 1989 dans les ateliers R7 et T7 de La Hague.

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

Par exemple, des verres de nouvelle génération sont en cours de développement pour confiner des PF issus du traitement de combustibles usés **UOX\*** à haut taux de combustion (45 GWe.j/t à 60 GWe.j/t) [fig. 25].

Il s'agit aussi d'adapter la formulation des verres au nouveau procédé de vitrification « en creuset froid » (voir « La vitrification en creuset froid », p. 67-70), pour confiner à partir de 2010 des effluents de haute activité issus non seulement du traite-

ment de combustible à très haut taux de combustion, mais aussi du traitement de combustibles métalliques (UMo, par exemple), ou encore des effluents de décontamination d'usine en fin de vie.

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

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

- la solubilité des oxydes d'éléments du déchet (Mo, Pu, Am, Np, terres rares, platinoïdes, etc.) dans le verre ;
- la structure des verres de produits de fission ;
- la **rhéologie\*** des fontes verrières ;
- les propriétés de transport électrique et thermique de ses fontes.
- la durabilité chimique des verres et leur stabilité thermique (aptitude à résister à la dévitrification) ;

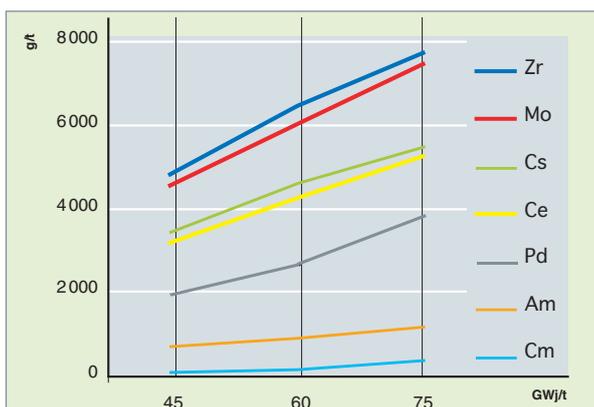


Fig. 25. Quantités de PF et d'AM (en grammes) générés par tonne d'uranium initial dans des combustibles type UOX enrichis initialement à 4,9 % en U 235 en fonction du taux de combustion.

### Définition des compositions des verres

Les solutions de PF, après calcination, sont des mélanges complexes d'oxydes et de nitrates. Ils ne contiennent aucun oxyde d'élément formateur de réseau vitreux en quantité notable. L'insertion des PF dans un verre d'oxyde est uniquement possible grâce à l'ajout d'au moins deux types d'oxydes :

- l'un vise à former la structure vitreuse. Le formateur le plus souvent utilisé est  $\text{SiO}_2$ , ou dans une moindre mesure  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Un second formateur de réseau vitreux comme  $\text{B}_2\text{O}_3$  est systématiquement ajouté. Il est capable d'augmenter significativement la solubilité d'oxydes d'éléments du déchet tels que le molybdène et les terres rares.

- l'autre vise à modifier la structure vitreuse, afin d'augmenter sa flexibilité chimique vis-à-vis des différents groupes d'éléments chimiques caractérisant les PF. Le modificateur de réseau vitreux est un oxyde ionique, comme  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ce dernier choix est souvent dicté par la composition même de la solution de PF, les solutions sodiques de lavage des solvants ou de décontamination des installations étant mélangées aux solutions de PF.

Un verre nucléaire de haute activité est ainsi composé d'environ 70-80% massique d'oxydes d'éléments inactifs, appelés « adjuvants de vitrification » (majoritairement  $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , dans le cas des verres borosilicatés). Cet adjuvant de vitrification est apporté sous la forme d'une fritte de verre en paillettes.

Typiquement, le verre nucléaire de haute activité fabriqué dans les ateliers R7 et T7 confine jusqu'à 18,5 % massiques d'oxydes de PF.

Dans une seconde phase d'étude, des oxydes à caractère particulier sont ajoutés pour optimiser la formule du verre. Typiquement,  $\text{Li}_2\text{O}$  est ajouté pour fluidifier la fonte verrière. Des oxydes de cobalt et nickel peuvent être également ajoutés pour « noircir » la fonte verrière, dans le but de contrôler la conductivité thermique globale<sup>1</sup> du bain fondu à l'échelle du procédé de vitrification. Cela est particulièrement important pour la technologie de fusion en creuset froid qui nécessite une conductivité thermique du bain comprise entre 1 et 10  $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ . À ce stade, une composition de verre dite « de référence » est sélectionnée.

En parallèle, des essais de vitrification à l'échelle technologique, sur pilote industriel inactif, sont réalisés pour définir le procédé. Les verres fabriqués à cette échelle font alors l'objet de caractérisations, en vue de valider les propriétés définies préalablement à l'échelle du laboratoire (sur quelques dizaines à centaines de grammes de matériau).

La nature chimique et radiochimique du déchet à conditionner fixent donc au premier ordre le taux de charge dans la matrice vitreuse. Les éléments du déchet radioactif s'insèrent à l'échelle atomique dans le réseau vitreux grâce à des liaisons chimiques iono-covalentes. L'élaboration à haute température vise à obtenir un liquide homogène, par réactivité chimique entre les déchets et les adjuvants de vitrification. C'est par l'opération de trempe du bain fondu que le verre est obtenu. Les oxydes des éléments du déchet sont ainsi dissous à haute température dans un bain silicaté. L'étape de réactivité chimique entre les constituants se révèle ainsi essentielle.

1. Une conductivité thermique trop faible rend difficile l'homogénéité en température du bain fondu tandis qu'une conductivité trop élevée conduit à des pertes thermiques trop importantes dans le creuset froid.

## La réactivité chimique lors de l'élaboration

Le processus de fusion est une succession complexe de réactions chimiques, souvent hors d'équilibre thermodynamique, entre les produits de départ. Plusieurs stades se succèdent : chauffage, fusion primaire, dégazage, affinage et homogénéisation avant coulée dans le conteneur final.

Dans le cas particulier des verres nucléaires borosilicatés de haute activité, fabriqués par réaction entre un calcinat de PF et une fritte de verre, les étapes successives sont les suivantes (fig. 26) :

- les plaquettes centimétriques de fritte de verre (pour quelques millimètres d'épaisseur) passent sans discontinuité de l'état solide élastique à l'état liquide visqueux, au-dessus de la zone de transition vitreuse située vers 510 °C ;
- la fritte visqueuse imprègne les fragments du calcinat, constitué de composés complexes de type nitrates et oxydes de PF. Le calcinat est un produit hautement réfractaire, car riche en oxydes de terres rares, zirconium et aluminium. Des cristaux tels que des silicates de terres rares et oxydes de cérium ainsi que des chromites (oxydes mixtes de fer, zinc et chrome), se forment du fait de l'atteinte de sursaturations locales. Un produit hétérogène est alors formé ;
- une étape d'agitation du mélange dilue les agrégats cristallins, qui se dissolvent alors. Le verre final devient homogène en composition chimique. Il ne subsiste à cette étape ultime que des particules insolubles de métaux nobles, dont la taille est de l'ordre de la dizaine à la centaine de micromètres.

Dans le domaine de la réactivité chimique, des recherches en cours visent à évaluer l'intérêt d'apporter des adjuvants de vitrification sous la forme d'un mélange de matières premières telles que du sable de silice, des carbonates de sodium et de calcium, de l'alumine. Cette technique de vitrification est déjà mise en œuvre à l'étranger (USA, Japon, Chine, Russie) dans l'industrie nucléaire avec des fours céramiques de grande capacité alimentés directement par le déchet en phase liquide. Cette méthode fonctionne par « batch », de façon à ajuster la composition finale recherchée du verre. Elle se révèle particulièrement adaptée au traitement d'effluents radioactifs à forte variabilité chimique, comme celle d'effluents de décontamination des usines généralement très riches en sodium. Elle est également très flexible, et optimale en termes de taux de charge en déchet atteignable dans le verre. En effet, une fritte de verre doit être élaborée par fusion à des températures inférieures à 1 450 °C pour limiter les volatilisations. Elle doit donc contenir des oxydes d'alcalins, pour abaisser la température de fusion des oxydes formateurs de réseau vitreux comme la silice.

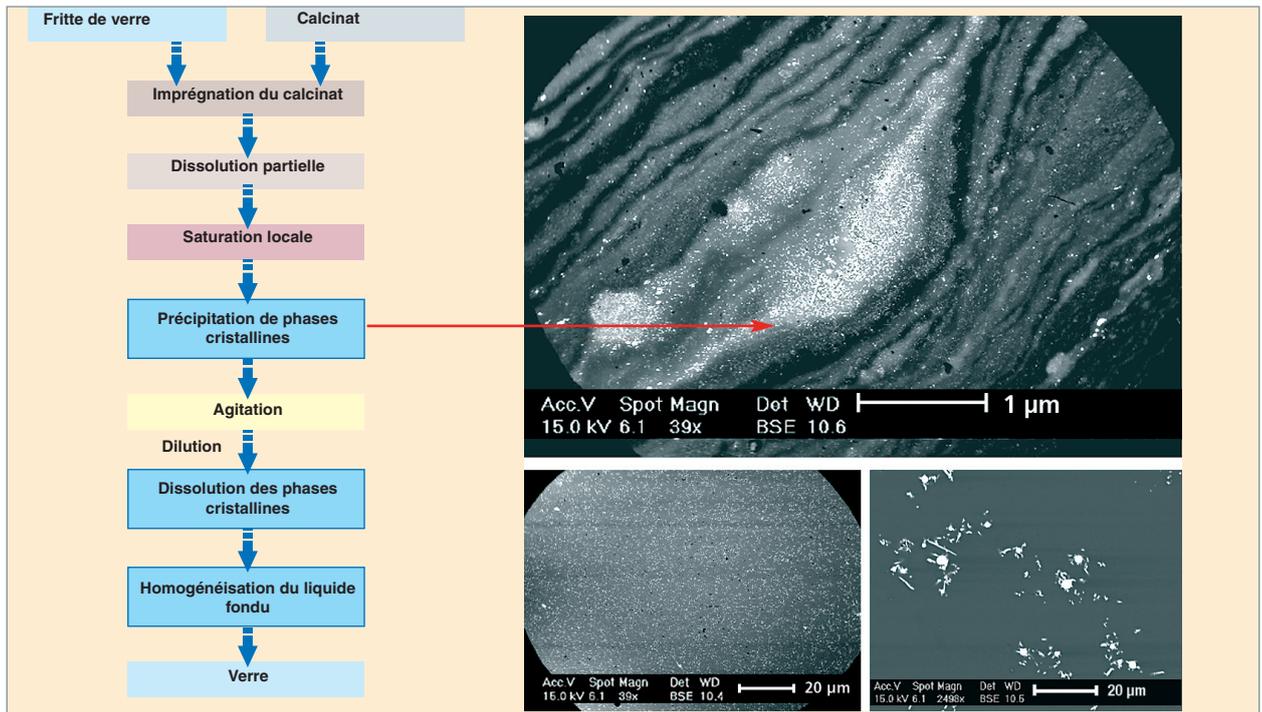


Fig. 26. Étapes réactionnelles lors de la mise en contact du calcinat de produits de fission et de la fritte de verre, à 1100°C. Les images du verre sont prises au microscope électronique à balayage (électrons rétrodiffusés, mettant en évidence les contrastes de composition chimique).

Dans le cadre des études de vitrification des déchets riches en sodium issus de la mise à l'arrêt définitif (MAD) de l'usine UP2-400 de La Hague, il ressort que la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  admissible dans les verres ne devrait pas dépasser environ 20 % massiques. Au-delà de cette teneur, la plupart des verres ont des propriétés de durabilité chimique à long terme dégradées. De plus, la teneur élevée en  $\text{Na}_2\text{O}$  de l'effluent rend difficile l'étape de calcination du fait de la formation de phases très adhérentes aux parois. C'est grâce à l'addition d'éléments inhibiteurs du colmatage (à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'oxydes de terres rares) que la calcination est maîtrisée technologiquement, mais elle limite, en conséquence, les taux de charge en déchets accessibles dans le verre. Pour les options de procédé de vitrification par alimentation liquide directe, l'apport d'adjuvant de vitrification sous la forme de silice et de carbonates de sodium permettrait des gains significatifs de taux de charge dans le verre, de l'ordre de 50%.

## La structure des verres

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

La cohésion du squelette des verres d'oxydes est assurée par les liaisons iono covalentes que forment les éléments formateurs de réseau (Si, B, Al) avec les oxygènes. Un oxygène relié à deux formateurs de réseau est dit « pontant », alors qu'un oxygène relié à un seul formateur de réseau est dit « non pontant » (ONP). Ces liaisons sont orientées et participent à la formation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ , et des triangles  $\text{BO}_3$ . Elles coexistent avec des liaisons plus fortement ioniques entre les alcalins ou les alcalino-terreux (Na, Ca) et les oxygènes.

Les éléments Na et Ca peuvent jouer deux rôles distincts au sein de la structure vitreuse. Soit ils se comportent en compensateurs de charge à proximité d'un groupement localement négatif de type  $\text{BO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$ , soit ils se comportent en éléments modificateurs en formant une liaison de type F-O-Na ou F-O-Ca (F est ici un formateur de réseau).

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

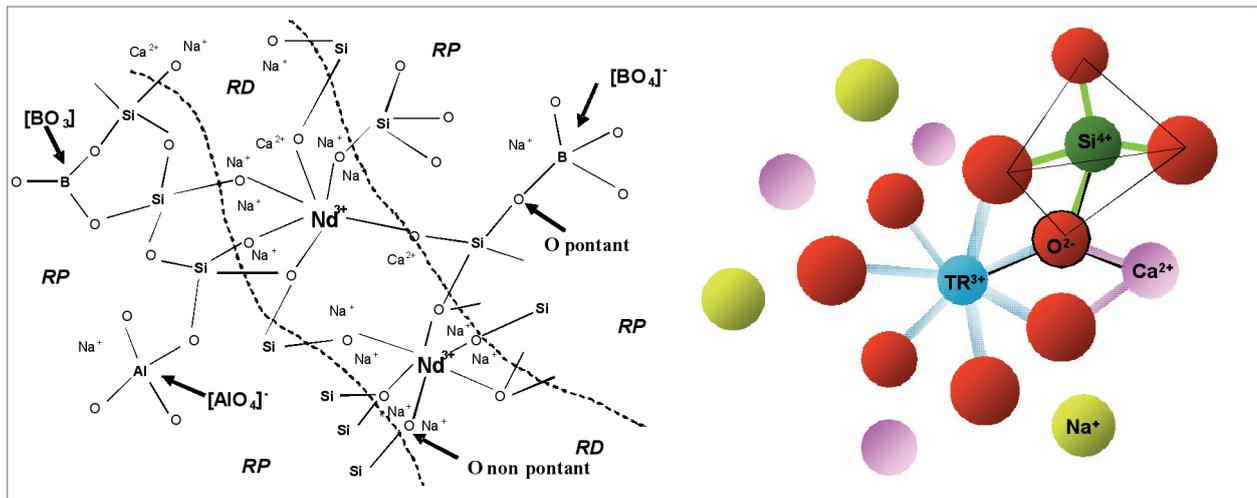


Fig. 27. Représentation schématique plane du réseau vitreux simplifié des verres riches en oxydes de terres rares (d'après [1] et [2]). Vue de détail de l'agencement des polyèdres d'oxygène autour des ions terres rares et silicium; on remarque le rôle de compensateur de charge joué par les ions Na<sup>+</sup>.

phase d'élaboration à haute température. À titre d'exemple, pour le verre type R7T7, il a été calculé que le bilan des charges négatives créées par les groupements (AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>), (ZrO<sub>6</sub><sup>2-</sup>), (FeO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et (BO<sub>4</sub><sup>-</sup>) dans le réseau donne 5,2 moles pour 100 moles d'éléments (calcul effectué à partir des pourcentages molaires d'éléments). En contrepartie, celui des alcalins et alcalino-terreux est de 9,4 moles. C'est cette différence qui explique que tous les cations intermédiaires « M » puissent être incorporés dans le réseau vitreux en tant qu'éléments au comportement analogue à un « formateur ».

L'accueil des ions terres rares, éléments à force de champ élevée, au sein d'un réseau vitreux borosilicaté est favorisé par l'ajout d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'oxydes alcalins (Na<sub>2</sub>O) et alcalino-terreux (CaO). Grâce aux examens spectroscopiques (menés en collaboration avec l'ENSCP), il ressort que les terres rares se révèlent être des cations au comportement intermédiaire entre formateurs et modificateurs du réseau vitreux (voir « La solubilité des actinides dans le verre », p. 44-47). Ils se lient avec des atomes d'oxygène non pontants (ONP) mais restent localisés dans un environnement proche de type silicate riche en oxygène pontant.

Les cations alcalins et alcalino-terreux jouent finalement plusieurs rôles au sein du réseau vitreux. Ils permettent, tout d'abord, l'accueil des ions lanthanides au voisinage des Oxygènes Non Pontants, qu'ils contribuent, en partie, à former, et compensent l'excès de charge négative locale au niveau des liaisons Nd<sup>3+</sup>-ONP dans les régions dépolymérisées (RD, sur la fig. 27). De plus, dans les régions polymérisées (RP sur la fig. 27), les cations alcalins compensent préférentiellement la charge négative des unités BO<sub>4</sub><sup>-</sup> et AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

## Modélisation atomistique des verres : structure, propriétés physiques et effets de trempe

Comme nous venons de le voir, les verres nucléaires sont principalement des verres silicatés contenant à la fois des formateurs de réseau et des éléments modificateurs de type alcalin ou alcalino terreux. La modélisation du verre nucléaire réel est impossible, en raison de sa trop grande complexité (plus d'une trentaine de constituants). La simulation atomistique, et plus particulièrement la dynamique moléculaire classique, a néanmoins été utilisée pour reproduire des verres nucléaires simplifiés représentatifs du verre réel.

La méthode de la dynamique moléculaire classique s'attache à reproduire de façon empirique les liaisons entre les ions, dans le but de simuler une structure vitreuse représentative des structures réelles. Le principe de la dynamique moléculaire consiste à définir, dans un premier temps, des potentiels d'interaction définissant les champs de force entre les ions. Un calcul de dynamique moléculaire s'effectue sur plusieurs milliers, voire millions, de pas de temps sur un ensemble d'atomes. À chaque pas, les forces subies par chaque atome sont calculées et les atomes sont déplacés en conséquence. La dynamique de tous les atomes est ainsi reconstituée pas à pas. La valeur d'un pas de temps est de l'ordre de la femto-seconde (10<sup>-15</sup>s) pour garantir une bonne précision dans le calcul des trajectoires atomiques. L'algorithme appliqué permet à l'ensemble de la structure de se diriger vers un minimum d'énergie potentielle. Il est ainsi possible de fabriquer des structures stables, cristallines ou **amorphes\***, à partir d'une configuration initiale aléatoire.

Les interactions iono covalentes et ioniques entre les ions d'un verre d'oxydes sont simulées par des potentiels de paires, corrigées par des potentiels angulaires à trois corps pour prendre

en compte le caractère dirigé des liaisons iono covalentes formateurs – oxygènes. Les potentiels de paires sont de type Buckingham [3] :

$$\phi(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

éventuellement complété par un terme en  $1/r^8$ . C'est-à-dire que l'énergie associée à une paire d'atomes i-j dépend de la distance  $r_{ij}$  entre les atomes i et j, des charges  $q_i$  et  $q_j$  portées par ces atomes, et des paramètres ajustables A,  $\rho$ ,  $\alpha$  et C. La figure 28 montre l'exemple du potentiel d'interaction de paires Si-O.



Fig. 28. Potentiel d'interaction de paires Si-O en fonction de la distance de séparation des ions.

Les potentiels angulaires à trois corps prennent la forme suivante (forme introduite originellement par F.H. Stillinger et T.A. Weber [4]) :

$$\phi(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - r_c} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_c}\right) (\cos\theta_{jik} - \cos\theta_0)^2$$

À un triplet d'atomes j-i-k caractérisé par les deux distances interatomiques  $r_{ij}$  et  $r_{ik}$  et par l'angle  $\theta_{jik}$ , est associée une énergie potentielle  $\phi(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$ .  $\lambda$ ,  $\gamma$ ,  $r_c$  et  $\theta_0$  sont des paramètres ajustables. Ces potentiels à trois corps sont appliqués aux triplets O-Si-O, Si-O-Si, O-Al-O et O-B-O.

Les forces sont égales à l'opposé du gradient des potentiels d'interaction par rapport aux coordonnées atomiques.

Une fois les potentiels d'interaction définis, il est possible de fabriquer des structures vitreuses selon un schéma qui calque les méthodes expérimentales mais avec des vitesses de trempe beaucoup plus importantes pour des raisons de temps

Tableau 3.

Composition des verres simulés en % molaires						
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
4 oxydes	67,3	17,7	13,2	1,7	-	-
5 oxydes	64,1	16,8	13,3	1,8	4,0	-
6 oxydes	60,1	16,0	12,6	1,7	3,8	5,7

de calcul. Nous avons travaillé sur des verres à 4, 5 et 6 oxydes dont les tailles et les compositions sont données dans le tableau 3. Ces verres simplifiés reprennent les rapports molaires du verre nucléaire R7T7 et le plus complexe d'entre eux contient 85% des éléments du verre R7T7. Chaque verre est constitué de 5 184 atomes. [5]

L'ensemble des atomes est contenu dans une boîte de simulation cubique sur laquelle des conditions périodiques sont appliquées. C'est-à-dire que dès qu'un atome sort de la boîte de simulation, il est automatiquement réinjecté par la face opposée. Cette méthode permet de simuler avec quelques milliers d'atomes des systèmes pseudo-infinis.

Au départ, l'ensemble des atomes est positionné de façon aléatoire dans la cellule de simulation. Puis un liquide est équilibré à haute température entre 4 000K et 6 000K sur environ 20 000 pas de temps. Chaque

pas de temps vaut  $10^{-15}$ s. Ce liquide est alors trempé jusqu'à température ambiante en diminuant progressivement les vitesses des atomes. Une étape finale de relaxation du verre est alors appliquée pour stabiliser la structure vitreuse à température ambiante. Les vitesses de trempe restent très élevées, aux alentours de  $10^{14}$ K/s, par rapport aux vitesses expérimentales pour des raisons de temps de calcul. Il est actuellement impossible, même avec les ordinateurs les plus puissants, de simuler des vitesses de trempe « expérimentales ».

Pendant la phase de trempe, le système se dirige progressivement vers un état métastable correspondant à un minimum de l'énergie potentielle. Cet état métastable correspond à une structure de verre, c'est-à-dire à une structure liquide progressivement gelée par suite de l'abaissement de la température. La figure 29 présente une tranche d'une telle structure. On reconnaît les différentes entités locales autour des formateurs et leurs enchaînements qui forment le squelette du verre (remarquer les tétraèdres SiO<sub>4</sub>, les tétraèdres et les triangles BO<sub>4</sub> et BO<sub>3</sub>...). Les alcalins viennent dépolymériser la structure en s'insérant dans le squelette du réseau vitreux pour ouvrir les liaisons chimiques.

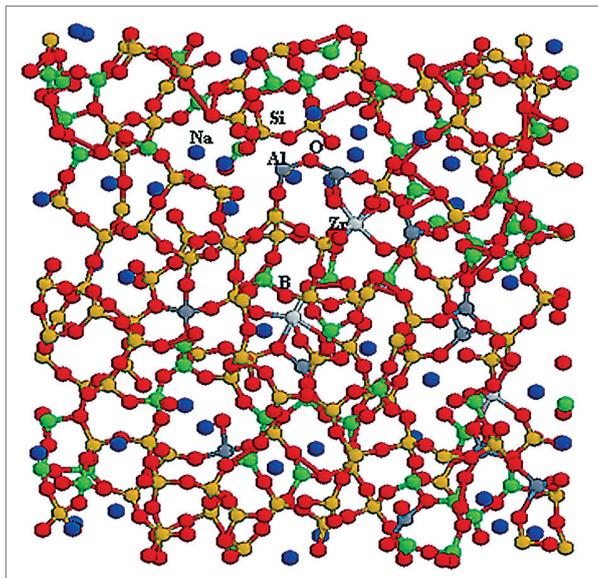


Fig. 29. Tranche de 5Å d'épaisseur d'un verre de 5 oxydes simulés. Si: or, O: rouge, B: vert, Na: bleu, Zr: gris clair, Al: gris foncé.

La méthode de la dynamique moléculaire classique nous permet donc de fabriquer des structures de verre dont on connaît toutes les positions atomiques. Reste à valider ce modèle numérique en montrant sa cohérence avec les données expérimentales. La structure numérique peut être caractérisée tant statiquement, sur la base des positions atomiques, que dynamiquement, sur la base des mouvements des atomes, car l'ensemble de la dynamique des atomes (par l'intermédiaire de la succession des positions à chaque pas de temps) est connue sur des intervalles de l'ordre de la dizaine à la centaine de picosecondes.

Il est difficile de caractériser un verre expérimentalement du fait de l'absence d'ordre à longue distance. Néanmoins les ordres à courte distance sont accessibles grâce à des techniques comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN\*) ou les spectroscopies d'absorption des rayons X (EXAFS\* ou XANES\*). Ces techniques permettent de déterminer les distances de premiers voisins et les coordinences autour des éléments.

D'autre part les spectroscopies de diffraction des rayons X ou des neutrons donnent des informations sur l'ordre à moyenne et longue distance par l'intermédiaire des facteurs de structure.

Comme l'ensemble des positions atomiques du verre modélisé est connu, il devient possible de calculer les coordinences locales et les distances de premiers voisins, ainsi que les **facteurs de structure\***.

Un facteur de structure peut s'exprimer sous la forme [6] :

$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta} W_{\alpha\beta}(Q) S_{\alpha\beta}(Q)$$

avec  $S_{\alpha\beta}(Q)$  le facteur de structure partiel pour les paires d'éléments  $\alpha - \beta$  et

$$W_{\alpha\beta}(Q) = \frac{c_\alpha c_\beta \Re(f_\alpha(Q, E) f_\beta^*(Q, E))}{\left| \sum_\alpha c_\alpha f_\alpha(Q, E) \right|^2} (2 - \delta_{\alpha\beta}),$$

où  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  sont les fractions atomiques des espèces  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $f_\alpha$  et  $f_\beta$  sont les facteurs de diffusion atomiques pour les espèces  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $Q$  est le vecteur de diffusion et  $E$  est l'énergie des rayons X.

Chaque facteur de structure partiel est pondéré dans le facteur de structure total par les facteurs de diffusion atomiques et les fractions atomiques de chaque espèce.

La figure 30 montre la comparaison entre les facteurs de structure simulés et les facteurs de structure expérimentaux pour les verres de 4, 5 et 6 oxydes. On constate quelques écarts, notamment dans la forme du premier pic: un double pic apparaît dans les structures simulées alors que l'expérience ne montre qu'un pic simple. Pour éliminer ces écarts, un affinement des structures a été effectué grâce à la méthode dite « de Monte-Carlo Inverse ».

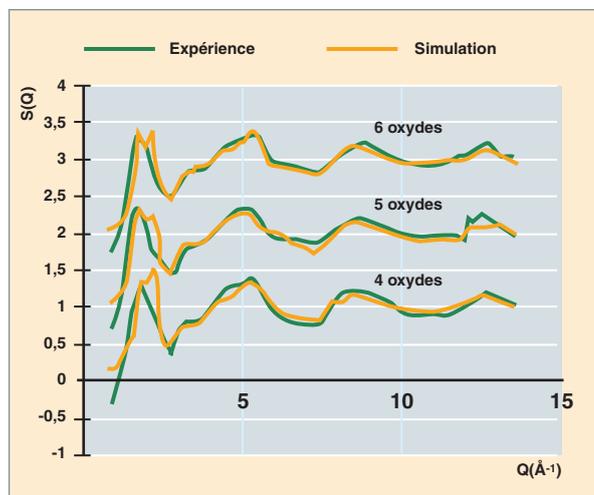


Fig. 30. Comparaison entre les facteurs de structure mesurés (vert) et les facteurs de structures simulés (orange) pour les verres de 4, 5 et 6 oxydes.

La méthode de « Monte-Carlo Inverse » [7] permet, par une série de déplacements atomiques, de corriger la structure simulée pour l'ajuster progressivement sur un ensemble de données expérimentales. Un atome est tiré au hasard et déplacé également aléatoirement sur une distance de quelques fractions d'angström. Le facteur de structure est alors recalculé. Si le facteur de structure est amélioré par rapport à la référence expérimentale, le déplacement atomique est conservé. Dans le cas contraire, le déplacement atomique est conservé mais avec une probabilité d'autant plus faible que

l'écart entre les facteurs de structure simulés et expérimentaux s'est accru. Il est ainsi possible de corriger la structure simulée par une série de déplacements atomiques.

Pour les verres de 4, 5 et 6 oxydes, environ 20000 déplacements atomiques ont été nécessaires pour corriger les facteurs de structure. La figure 31 présente la comparaison entre le facteur de structure obtenu sur la structure atomique corrigée et le facteur de structure expérimental pour le verre de 6 oxydes. Une correspondance parfaite est maintenant obtenue. Des résultats similaires ont été obtenus pour les verres de 4 et 5 oxydes.

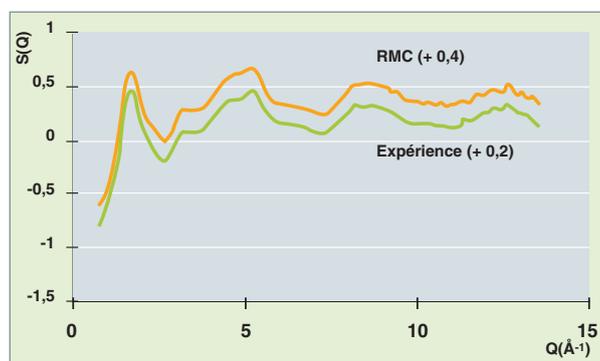


Fig. 31. Comparaison entre le facteur de structure réel (vert) et le facteur de structure simulé et corrigé par la méthode de « Monte-Carlo Inverse » (orange) pour le verre de 6 oxydes. Les deux courbes sont en fait quasiment superposées. Ici, elles ont été décalées pour les distinguer.

En regardant plus en détail la nature des déplacements atomiques qu'il a fallu effectuer, on s'aperçoit que ce sont essentiellement les environnements des atomes de Na et de Ca qui ont été corrigés. Les environnements des Na et des Ca n'étaient initialement pas assez ordonnés, c'est-à-dire qu'ils se caractérisaient par une trop grande dispersion des distances de premiers voisins et des coordinences.

L'étape de calcul par « Monte-Carlo Inverse » est donc doublement profitable car d'une part, la structure atomique a été corrigée pour reproduire au mieux les facteurs de structure expérimentaux, et, d'autre part, les potentiels d'interaction Na-O et Ca-O ont été améliorés au vu des déplacements atomiques qu'il a fallu introduire.

Une analyse des ordres locaux a été conduite sur les verres de 4, 5 et 6 oxydes affinés par la méthode de Monte-Carlo Inverse. Les tableaux 4 et 5 permettent de comparer les distances de premiers voisins et les pourcentages des atomes de bore en coordinence 4 avec des données acquises par Résonance Magnétique Nucléaire. On voit qu'une bonne corrélation est obtenue pour les distances de premier voisin et pour les coordinences sauf pour le verre de 5 oxydes dans

lequel le pourcentage de bore en coordinence 4 apparaît trop élevé par rapport à l'expérience. Mais des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire et de spectroscopie EXAFS refaites récemment sur un verre quasi identique au verre à 5 oxydes donnent des pourcentages de bore en coordinence 4 respectivement égaux à 50 % et 56 %, plus proches de la valeur simulée. Il est donc possible que le premier spectre de résonance magnétique nucléaire sur le verre à 5 oxydes soit entaché d'une incertitude importante.

Tableau 4.

Comparaison des distances de premiers voisins entre expérience et simulation				
	Si-O	B-O	Na-O	Zr-O
Expérience	1,61Å	1,41Å	Entre 2,29Å et 2,60Å	2,08Å
Simulation (verre à 5 oxydes)	1,60Å	1,39Å	Entre 2,20Å et 2,55Å	2,10Å

Tableau 5.

Comparaison du pourcentage de Bore en coordinence 4 entre expérience et simulation (après correction par Monte-Carlo Inverse)		
	Simulation (Monte-Carlo Inverse)	Expérience (RMN)
Verre 4 oxydes	57,8	60,8
Verre 5 oxydes	58,7	37,6
Verre 6 oxydes	46,3	46,0

### Effets des vitesses de trempe

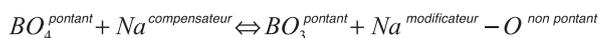
Il est connu que la structure et les propriétés d'un verre dépendent de son histoire thermique et, en particulier, de la vitesse à laquelle il a été trempé. La notion de température fictive permet de quantifier ce phénomène. Ce point est important dans l'optique de la compréhension du comportement en condition de stockage ou d'entreposage d'un verre nucléaire, car l'effet de l'irradiation – et plus particulièrement celui des désintégrations  $\alpha$  –, pourrait s'apparenter à un effet de trempe. En effet, le cœur de chaque trace des noyaux de recul est localement fondu (bien qu'il s'agisse ici d'une fusion contrainte par le milieu environnant et que l'état liquide formé n'ait, sans doute, pas le temps de s'équilibrer) puis retrempé avec une vitesse de refroidissement beaucoup plus rapide que le refroidissement initial utilisé pour la fabrication du verre du fait de la très petite taille de la zone fondue. Ainsi, la structure initiale préparée par trempe relativement lente est progressivement remplacée par une structure qui, région par région, va être retrempée beaucoup plus rapidement.

La dynamique moléculaire classique permet, en jouant sur les vitesses de trempe, d'étudier l'évolution d'une structure selon son histoire thermique. Parallèlement à la simulation des effets balistiques, dont le thème est abordé ultérieurement (voir « Le comportement à long terme des verres », p.51-65), plusieurs

calculs indépendants à des vitesses de trempe entre  $2 \cdot 10^{12}$  K/s et  $10^{15}$  K/s ont été lancés sur le verre de composition 67,7%  $\text{SiO}_2$  – 18,0%  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 14,2%  $\text{Na}_2\text{O}$  (pourcentages molaires). Une dernière structure correspondant à un liquide figé instantanément complète la série.

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

La figure 32 montre comment le pourcentage des atomes de bore en coordinence 3 évolue aussi avec la vitesse de trempe. Il apparaît clairement une augmentation de la concentration des bores en coordinence 3 au détriment des bores de coordinence 4, lorsque le verre est trempé de plus en plus vite. En parallèle, on constate une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants et d'atomes de sodium en position de modificateurs de réseau. Dans l'équilibre ci-dessous, la réaction directe est favorisée lorsque la vitesse de trempe augmente :



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

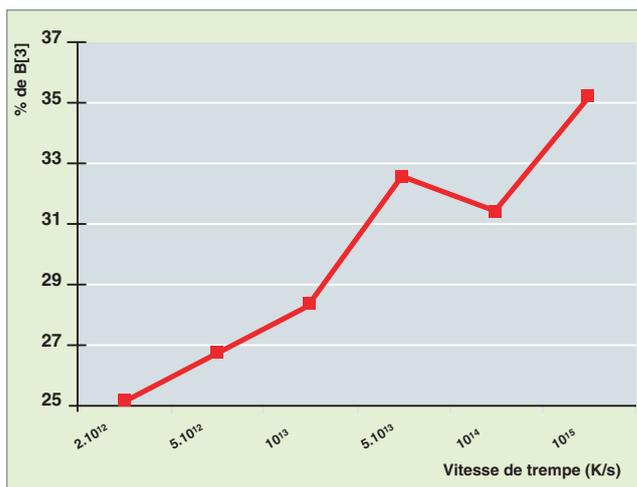


Fig. 32. Évolution de la coordinence moyenne des bores en fonction de la vitesse de trempe.

La figure 33 montre l'évolution de la densité en fonction de la vitesse de trempe. La dépolymérisation de la structure s'accompagne d'une diminution de la densité des verres. Un phénomène identique de couplage entre dépolymérisation et gonflement des verres a été mis en évidence lors de la simulation des effets balistiques dans les structures vitreuses (voir « Le comportement à long terme des verres », p. 51-65).

Il est difficile de faire une correspondance directe entre l'expérience et la simulation car les vitesses de trempe expérimentales sont nettement inférieures aux vitesses de trempe simulées. Néanmoins, les gonflements observés en simulation entre les trempes lentes et les trempes rapides sont de l'ordre des gonflements expérimentaux observés dans le verre ternaire (67,7 %  $\text{SiO}_2$  – 18,0 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 14,2 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) irradié aux ions lourds. Une interprétation du gonflement expérimental sous irradiation par un effet de vitesse de trempe est donc envisageable, d'autant plus qu'il est possible de montrer, par une analyse de l'agitation des atomes dans le cœur des cascades de déplacements, que les vitesses de trempe locales sont aux alentours de  $10^{15}$  K/s –  $10^{16}$  K/s.

## Propriétés physico-chimiques à optimiser pour les verres nucléaires

La viscosité de la fonte verrière constitue un paramètre important, dans la mesure où elle influence au premier ordre la faisabilité de la fabrication d'un verre dans un four. Une viscosité trop basse augmente généralement la vitesse de corrosion des matériaux constitutifs des parois du four. Elle favorise aussi la volatilité des éléments, ainsi que la sédimentation en

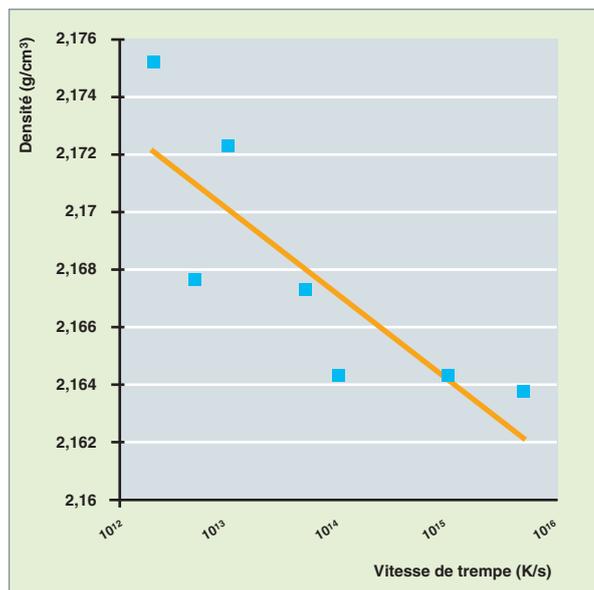


Fig. 33. Densité du verre 67,7%  $\text{SiO}_2$  – 18,0%  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 14,2%  $\text{Na}_2\text{O}$  en fonction de la vitesse de trempe. La vitesse de trempe instantanée a été positionnée arbitrairement à  $5 \cdot 10^{15}$  K/s.

fond du pot de fusion des espèces peu solubles ou réfractaires. Une viscosité trop importante diminue la vitesse de digestion du déchet dans le bain de verre. Elle peut augmenter les temps de coulée et affecter le taux de remplissage d'un conteneur. En général, la viscosité recherchée pour les verres nucléaires est comprise entre 2 et 15 Pa.s à la température d'élaboration.<sup>2</sup>

La conductivité électrique de la fonte verrière est un autre paramètre important, mais uniquement dans le cas des fours céramiques chauffés par électrodes et les fours en creuset froid chauffés par induction électromagnétique directe dans le bain de verre (voir « Le creuset froid : technologie d'avenir », p. 67-70). En effet, dans ces fours, l'énergie de fusion est fournie par effet Joule, grâce à la circulation du courant électrique dans la masse de la fonte verrière. Typiquement, la conductivité électrique des verres doit être comprise entre 0,1 et 1 S/cm à la température d'élaboration. La conductivité électrique d'une fonte d'oxyde augmente (tableau 6) de façon conséquente avec un faible ajout volumique de particules de RuO<sub>2</sub> insolubles [8]. Une telle augmentation de la conductivité électrique modifie sensiblement le fonctionnement des fours chauffés par effet Joule. Dans une matrice de type SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O exempte de RuO<sub>2</sub>, le transport de l'alcalin est le principal responsable de la conductivité ionique. La dépendance en température de la conductivité peut alors être représentée par une équation unique sur la gamme de température étudiée (de T<sub>g</sub> à la température d'élaboration). Cette équation correspond à un modèle microscopique qui décrit la diffusion du sodium au-dessus et en deçà de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>.

Dans un composite verre-microcristaux de RuO<sub>2</sub>, une contribution de conductivité électronique s'ajoute à la contribution ionique de la matrice pour un pourcentage volumique critique de RuO<sub>2</sub> de l'ordre de 1 % dans le cas de particules sphériques, ou de l'ordre de 0,4 % si le RuO<sub>2</sub> est sous forme d'aiguilles. La présence de Ru dissous dans le réseau vitreux, qui n'excède pas quelques dizaines de ppm, est indispensable à l'apparition de la conductivité électronique.

Enfin, les propriétés thermiques de la fonte verrière (chaleur spécifique, conductivité thermique) sont des paramètres à contrôler et optimiser, au travers de la composition chimique,

Tableau 6.

Valeurs de conductivité électrique d'un verre borosilicaté du type UOx1 en fonction de la part volumique en RuO <sub>2</sub> .		
	σ(S/cm)	
	800 °C	1100 °C
avec RuO <sub>2</sub> en aiguilles (1,3% volumique)	5,6.10 <sup>-2</sup>	4,5.10 <sup>-1</sup>
sans RuO <sub>2</sub>	1,0.10 <sup>-2</sup>	3,0.10 <sup>-2</sup>

2. Dans le système international, l'unité de viscosité est le pascal-seconde (Pa.s). 1 Pa.s = 10 dPa.s = 10 poises (unité du système CGS).

pour assurer la conduite des fours de fusion et la dissipation optimale de la chaleur. Aux températures élevées de fusion, la chaleur est majoritairement transférée par rayonnement. Les propriétés d'absorption de la fonte silicatée sont situées sur la plage de longueur d'onde 0,5-4 μm. Par conséquent, l'ajustement de la conductivité thermique d'une fonte de verre est dépendante de la nature et de la quantité en éléments absorbants dans ce domaine. Typiquement, l'ajout d'oxydes de Ni et Co permet d'atteindre une conductivité thermique de la fonte verrière centrée vers 5 W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, dans la gamme qui est recherchée pour la technologie de fusion en creuset froid. La présence de platinoïdes se révèle positive sur cette propriété : à 1 200 °C, la conductivité d'un verre sans platinoïdes est égale à 7 W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, et diminue vers 4 avec 2 % massiques de platinoïdes.

## Les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres

Plusieurs éléments chimiques présents dans les solutions PF peuvent être stabilisés sous différents états d'oxydation (Ce, Fe, Cr, Ni, Mn, S, Mo, Ru, actinides, ...) dans les matrices vitreuses. La prise en compte des états d'oxydation des éléments vise à augmenter le taux de charge en déchet, ou à rendre plus favorables les conditions d'élaboration.

Dans une fonte verrière d'oxydes, le solvant est constitué par les ions oxygène. Ainsi, le rapport entre l'espèce réduite et l'espèce oxydée d'un cation métallique multivalent M<sup>m+</sup>/M<sup>(m-n)+</sup> se détermine en regard du couple O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. La demi-équation redox du couple M<sup>m+</sup>/M<sup>(m-n)+</sup> s'écrit :



Pour tenir compte des environnements en oxygène de la forme oxydée et de la forme réduite du couple, le système s'écrit aussi sous la forme suivante, avec un potentiel standard d'oxydoréduction E<sub>0M</sub> :



Le potentiel redox est donné par la formule de Nernst :

(1)

$$E = E_{0M} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{[MO_x^{(2x-m)-}]}{[MO_y^{(2y-m+n)-}]} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}}{\gamma_{MO_y^{(2y-m+n)-}}} - \frac{RT}{nF} \ln a(O^{2-})^{(x-y)}$$

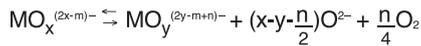
avec  $\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}$  le coefficient d'activité de l'ion MO<sub>x</sub><sup>(2x-m)-</sup> dans la fonte verrière, et  $\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}$  le coefficient de l'ion MO<sub>x</sub><sup>(2y-m+n)-</sup>. À l'équilibre dans la fonte verrière, le potentiel est égal à celui du couple O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, décrit par l'équation suivante : O<sub>2</sub> + 4e<sup>-</sup> ⇌ 2O<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Le couple O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>2-</sup> est choisi comme référence pour l'échelle d'oxydoréduction de la fonte verrière :

(2)

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{O_2}}{a(O^{2-})^2}$$

avec  $f_{O_2}$  la **fugacité\*** en oxygène dans la fonte et  $a(O^{2-})$  l'**activité\*** des ions  $O^{2-}$ . L'équation bilan générale est alors la suivante:



Le rapport redox  $\frac{Red}{Ox} = \frac{[MO_y^{(2y-m+n)-}]}{[MO_x^{(2x-m)-}]}$  suit la relation suivante

$$(3) \quad \log \frac{Red}{Ox} = \frac{nF}{2,3 \cdot RT} E_{OM} - \log a + \left( y - x + \frac{n}{2} \right) \log a(O^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$$

$$\text{où } = \frac{\gamma_{MO_y^{(2y-m+n)-}}}{\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}} \quad \text{et } E_{OM} = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{\Delta H^0}{nF} + T \frac{\Delta S^0}{nF}$$

L'équation (3) met en évidence les paramètres majeurs affectant l'état redox de la fonte verrière :

- la basicité de la fonte, ou activité des ions  $O^{2-}$  ;
- la fugacité en oxygène dans le verre fondu, assimilée à la pression en oxygène du verre,  $p_{O_2}$  (la fonte est d'autant plus oxydante que la fugacité augmente) ;
- la température T (l'équilibre redox est décalé vers les espèces réduites lorsque T augmente).

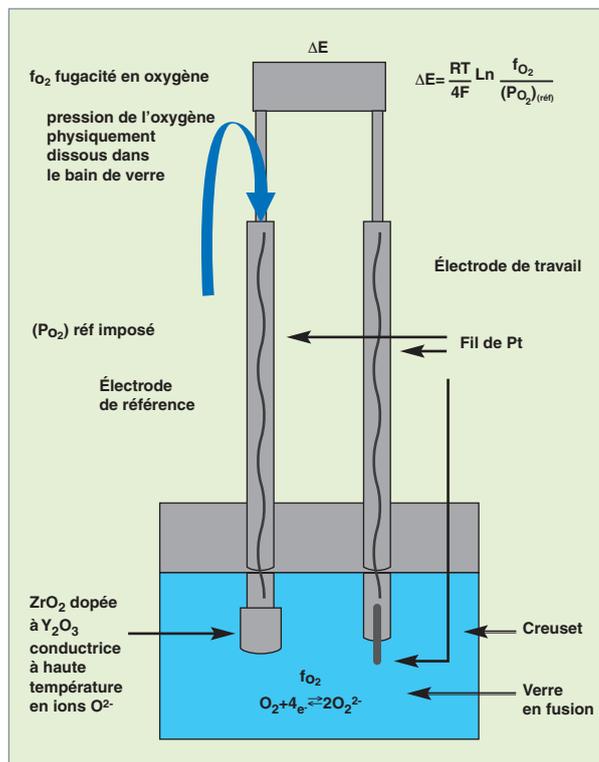


Fig. 34. Dispositif de mesure de la fugacité en oxygène des fontes verrières.

L'identification des mécanismes réactionnels d'oxydoréduction [9], a été possible grâce à la mise en œuvre de techniques électrochimiques spécifiques de mesure de l'état redox des fontes verrières (fig. 34).

Ainsi, la mesure de la fugacité en oxygène  $f_{O_2}$  dans les fontes verrières conduit à la détermination des potentiels caractéristiques des couples d'espèces redox, en fonction de la température. Les différents couples redox ont été classifiés, pour des fontes verrières borosilicatées, en définissant une fugacité en oxygène caractéristique du couple considéré, par rapport à la fugacité en oxygène de la fonte verrière :

$$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{n}{4} (\log f_{carO_2} - \log f_{O_2})$$

Intégré dans l'équation (3), cela conduit à :

$$\log f_{carO_2} = \frac{4F}{2,3 \cdot RT} E_{OM} - \frac{4}{n} \log \beta_M + \left( 4 \left( \frac{y-x}{n} \right) + 2 \right) \log a(O^{2-})$$

La signification physique de cette quantité est la suivante : elle indique la valeur au-dessus de laquelle la forme oxydée d'un couple prédomine dans la fonte verrière :

Si  $\log f_{O_2} > \log f_{carO_2}$  alors  $Red/Ox < 1$

Si  $\log f_{O_2} < \log f_{carO_2}$  alors  $Red/Ox > 1$

Des modèles thermodynamiques reliant le rapport redox des espèces multivalentes dans le verre, ont ainsi été développées, pour les principales espèces multivalentes entrant dans la composition des verres de confinement (Ce, Fe, Cr, Mn, S). Pour des couples redox particuliers ( $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ), des modèles complets ont aussi été établis à partir de mesures électrochimiques [10]. Ces modèles permettent d'orienter les compositions chimiques des fontes verrières.

Il a par exemple été démontré que le taux d'incorporation de déchets riches en cérium croît avec le caractère réducteur de la fonte. De plus certains phénomènes redox sont de nature à générer des phénomènes de moussage, dommageables pour le pilotage des procédés de vitrification et la qualité finale du verre. Le moussage de la fonte verrière est par exemple généré par du dégazage d'oxygène, lié à la réduction en température de l'oxyde de cérium au degré +4 en oxyde de cérium au degré +3 :



Grâce à la compréhension des processus élémentaires, différentes méthodes de contrôle du rapport redox des fontes verrières ont été testées : ajout de matière oxydante ou réductrice, réglage des gaz au-dessus du bain de verre, modification de température, modification de la basicité du verre. Il ressort de ces études que l'ajout d'espèces oxydantes et réductrices apparaît comme la méthode la plus adaptée au réglage des conditions oxydo-réductrices d'une fonte verrière, à l'échelle des procédés de vitrification des déchets radioactifs. Pour éviter les phénomènes de foisonnement, une fritte à pou-

voir redox contrôlé a été conçue et testée avec succès à l'échelle technologique. En plus d'apporter les éléments chimiques formateurs de réseau vitreux, la fritte à redox contrôlé apporte des atomes de fer sous la forme réduite  $Fe^{2+}$ , qui consomment l'oxygène relâché par la réduction du  $Ce^{4+}$  en devenant  $Fe^{3+}$ . L'état d'oxydation de la fonte étant ainsi réglé aux valeurs souhaitées, le moussage est évité (fig. 35, droite).

La cinétique de mise en équilibre redox des espèces multivalentes dans les fontes verrières est également étudiée, car la durée d'élaboration d'un verre à l'échelle d'un procédé peut atteindre plusieurs heures. Les équilibres peuvent ainsi être décalés dans le temps. C'est par des analyses spectroscopiques (XANES ou RAMAN) du rapport des éléments traceurs comme les ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  que l'évolution dans le temps du redox d'échantillons de verre portés à haute température est quantifiée (Collaboration avec l'IPGP). Le mécanisme prédominant a été identifié grâce à la comparaison des coefficients de diffusion caractéristiques de la mise en équilibre redox avec ceux des espèces chimiques impliquées [11]. Ainsi, près de la température de transition vitreuse  $T_g$ , c'est le transport diffusif des cations divalents ( $Ca^{2+}$  par exemple) qui limite la cinétique d'oxydoréduction. À plus haute température, c'est le transport diffusif de l'oxygène ionique ou moléculaire qui limite la cinétique de réaction [12].

En résumé, à chaque domaine de composition de verre, un couple réglant la pression d'oxygène de la fonte verrière peut être trouvé. Il est alors élégant de l'incorporer dans le mélange vitrifiable via l'adjuvant de vitrification sous forme de fritte de verre.

## La solubilité des oxydes particuliers

Certains éléments des solutions de déchets à vitrifier rendent difficile l'obtention de verres homogènes. La température d'élaboration joue évidemment un rôle essentiel. Dans la plupart des procédés de vitrification mis en œuvre, la température de fusion est limitée à 1 150 °C. C'est alors grâce à la combinaison avec des oxydes particuliers que certains éléments à solubilité limitée voient leur limite d'incorporation au réseau vitreux croître.

L'aluminium et le cérium, en grande quantité (respectivement plus de 10 % et 1 % massiques d'oxydes), ralentissent l'homogénéisation de la fonte. La durée de contact entre la fritte et le calcinat étant imposée par le procédé, les teneurs de ces oxydes sont généralement limitées. Toutefois, pour des procédés de vitrification à plus haute température (1 200-1 300 °C), ces limites de solubilités sont augmentées.

Le chrome a tendance à former des chromites (spinelles) à base de nickel, fer et zinc, au-delà d'une teneur d'environ 1 % massique d'oxyde. Il n'est pas rare d'en retrouver dans le verre final, car la température à partir de laquelle ces composés sont dissous dans une fonte borosilicatée est généralement supérieure à 1 100 °C. Une augmentation de la solubilisation de cet élément dans un verre est donc envisageable sous réserve de fondre le mélange au-delà de 1 200 °C.

Les platinoïdes, quelle que soit la forme sous laquelle ils sont introduits dans le verre, se retrouvent dispersés sous la forme de précipités de  $RuO_{2-x}$ , et de particules métalliques Rh et Pd-Te. Ces derniers se présentent sous la forme d'alliages métalliques à points de fusion relativement bas (typiquement autour de 700 °C).

Les oxydes  $MoO_3$  et  $P_2O_5$  conduisent, au-delà de teneurs de 2 à 3 % massiques, à des séparations de phases. Le phénomène de séparation en deux phases, l'une silicatée et l'autre molybdique ou phosphatique, est initié lorsque la température

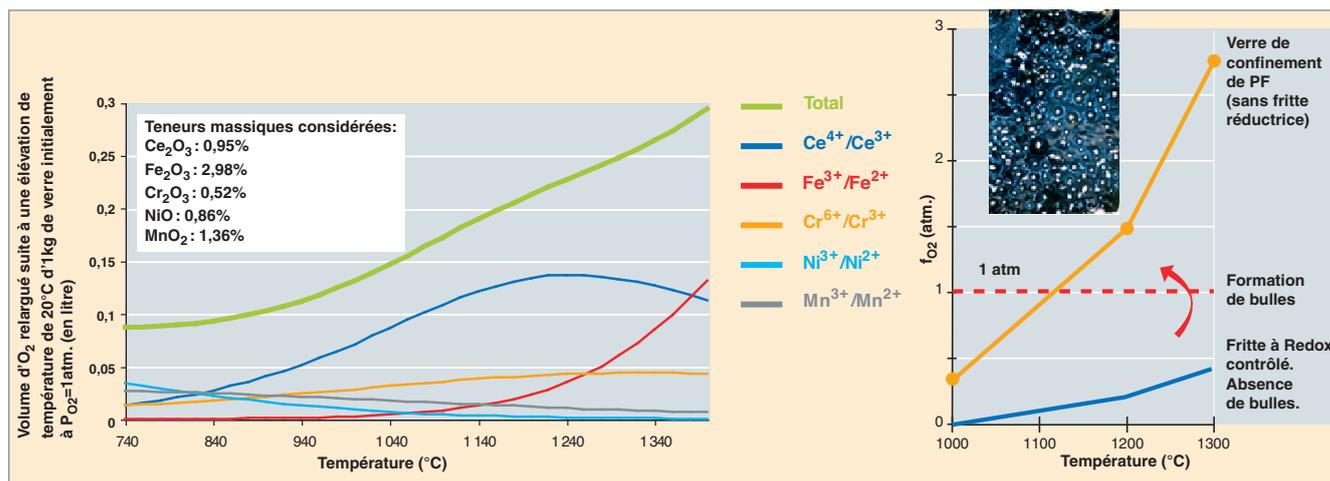


Fig. 35. Courbes du relâchement d'oxygène gazeux à partir d'une fonte verrière, lié aux différents couples redox présents dans un verre

de PF (gauche). Évolution de la fugacité en oxygène de la fonte verrière en fonction de la température (droite).

d'élaboration devient inférieure à une certaine valeur. Il faut remarquer que la répartition homogène d'une phase vitreuse secondaire, voire microcristalline, peut être acceptée, dès lors qu'elle n'entraîne pas de détérioration de la stabilité chimique de la matrice de confinement, ni de ses propriétés physiques (résistance à l'irradiation). C'est le cas, par exemple, du verre type SPNM', mis au point pour le confinement de solutions de PF très riches en Mo et P. Ces solutions de PF résultent du traitement de combustibles métalliques constitués d'uranium et de molybdène. La recherche d'une matrice vitreuse adaptée a permis d'identifier trois zones remarquables dans un vaste domaine de composition à base borosilicatée (fig. 36). L'une conduit à un matériau stratifié (zone 1), une autre à un verre homogène (zone 2), une troisième zone de composition conduit à un matériau vitreux d'aspect opaque constitué de micro-billes non connectées et dispersées uniformément dans un verre englobant borosilicaté (zone 3). Ces micro-billes sont partiellement cristallisées. Elles se forment au refroidissement de la fonte verrière, qui est homogène à haute température. Cette zone de composition a été sélectionnée car elle est la plus vaste et permet donc de tolérer des fluctuations de composition plus importantes que la zone 2. Par ailleurs les compositions de la zone 3 ont des teneurs en silice élevées, favorables à la durabilité chimique.

Les teneurs en  $\text{MoO}_3$  visées dans cette matrice peuvent dépasser 10 %. Un exemple de verre formulé dans ce but est donné dans le tableau 7.

Cette matrice est élaborée par fusion à 1 250 °C. Elle se caractérise, après refroidissement, par une phase vitreuse majoritaire englobant des phases secondaires (fig. 37). Sa résistance à la corrosion par l'eau est majoritairement gouvernée par la durabilité de la phase vitreuse englobante ; elle n'est donc pas significativement différente de celle d'un verre borosilicaté homogène.

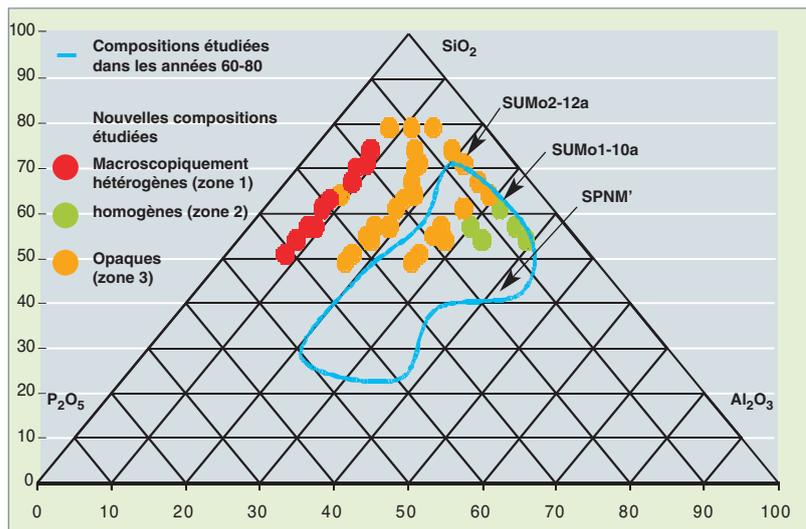


Fig. 36. Projection des compositions de verres riches en  $\text{MoO}_3$  dans le diagramme  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  (pourcentages massiques).

Tableau 7.

Exemple de composition d'un verre UMo % massiques	
	SUMo 2-12-c
$\text{SiO}_2$	35,99
$\text{Na}_2\text{O}$	8,79
$\text{B}_2\text{O}_3$	12,96
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6,18
$\text{P}_2\text{O}_5$	3,69
$\text{MoO}_3$	12,00
$\text{ZnO}$	5,62
$\text{ZrO}_2$	7,14
$\text{CaO}$	5,67
Autres	1,97

Enfin, la solubilisation des actinides dans le réseau vitreux borosilicaté est particulièrement importante en regard des processus de désintégration *alpha*. La compréhension des règles gouvernant leur dissolution dans le réseau vitreux a aussi un objectif industriel, qui est lié au traitement de combustibles usés à taux de combustion croissants.

## La solubilité des actinides dans le verre

Le taux de combustion des combustibles nucléaires augmente régulièrement, et avec lui, la teneur d'actinides dans les solutions de produits de fission à vitrifier. Cette évolution suscite de nouvelles interrogations sur la solubilité des actinides dans les verres. À ce jour, le verre de borosilicate industriel (R7T7) ne contient que très peu d'oxydes d'actinides (0,4 % massique). Pour des teneurs de cet ordre la solubilisation est com-

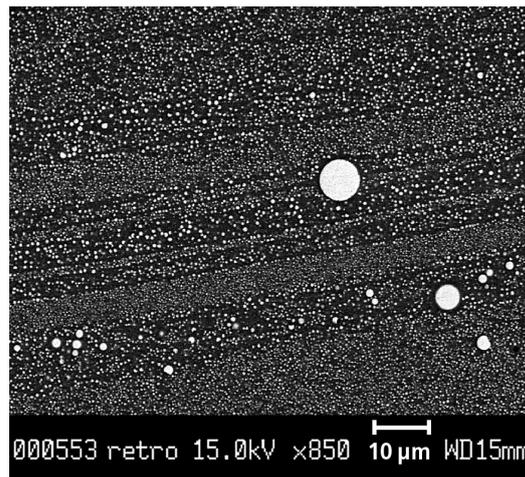


Fig. 37. Microstructure du vitrocristallin UMo, montrant la dispersion de phases séparées en gouttelettes riches en  $\text{MoO}_3$  dans un verre englobant (image MEB en électrons rétrodiffusés).

plète dans le réseau vitreux, comme démontré dans les années 80 grâce à des élaborations d'échantillons de verres dopés en PuO<sub>2</sub>, AmO<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub>.

Un exemple des résultats obtenus pour les actinides est présenté dans le tableau 8. La limite d'incorporation des actinides varie en fonction de la composition du verre, et des paramètres d'élaboration : température, état redox. Pour les éléments multivalents (U, Pu, Np), la modification des conditions redox engendre un changement du degré d'oxydation de l'élément considéré. L'influence de ce paramètre est particulièrement remarquable dans le cas de l'uranium, pour lequel à 1 150 °C la limite d'incorporation est de 9 ou 40 % massiques selon que cet élément est au degré d'oxydation (IV) ou (VI). Cette singularité s'explique par le fait que la configuration uranyle (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) permet à l'uranium de former des chaînes polymérisées au sein du réseau vitreux. Un effet similaire a été observé pour le neptunium dans les verres de silicates de sodium. Cet élément développe également une configuration actinyle, engendrant une augmentation de sa limite d'incorporation de 19 à 33 % massiques à 1 250 °C.

Tableau 8.  
Données bibliographiques sur la limite d'incorporation de U, Pu, Am, Cm, Np dans différentes compositions de verre d'après les références [13-14-15].

Limite d'incorporation de U, Pu, Am, Cm, Np dans différentes composition de verre			
Type de verre	Paramètres d'élaboration	Actinide considéré (An)	Solubilité AnO <sub>2</sub> (% mass)
Borosilicate	1 150 °C	U(IV)	9
	1 150 °C	U(VI)	40
	1 200-1 300 °C	U	25-28
	1 100 °C air	Pu(IV)	0,55
	1 200 °C, air	Pu(IV)	<2
	1 500 °C, air	Pu(IV)	<10
	1 400 °C + graphite	Pu(III)	13<S<25
	1 000 °C	Am	2
	1 175 °C	Am	5
	1 000 °C, air	Np(IV)	2
	1 250 °C, air	Np(IV)	3
1 350 °C	Np(III)/Np(IV)	>5	
ATS (Alkali-Tin-Silicate)	1 150 °C	Pu	>5
LaBS	1 450 °C air	Pu	7<S<10
	1 500 °C	Pu	>11,4
	1 450 °C air	Am	0,1
Silicate de sodium	1 250 °C, CO/CO <sub>2</sub>	U(VI)	19
	1250°C sous air	U(VI)	52,7
	1 250 °C conditions réductrices	Np(IV)	19
	1 250 °C sous oxygène	Np(V)	33
Verres phosphatiques	1 100 °C	Pu(III)	2<S<10

Au vu de ces résultats parcellaires, des travaux ont été entrepris récemment au CEA afin d'évaluer précisément l'impact des paramètres d'élaboration (conditions redox et température) sur la limite d'incorporation d'actinides et de leurs simulants (hafnium et lanthanides) dans les verres de borosilicate. L'environnement local autour de l'actinide ou des **simulants\*** a été étudié au moyen de différentes spectroscopies **SAX\*** et **RMN\***.

### La solubilité apparente : définition et mesure de cette grandeur

La limite de solubilité d'un élément dans un verre correspond, comme dans un liquide ou un solide, à la concentration maximale de cet élément que l'on peut dissoudre à une température donnée. En toute rigueur, cette solubilité devrait être mesurée à la température d'élaboration de la fonte vitreuse. Pour des raisons techniques liées à l'agressivité du verre en fusion, cette mesure n'est pas facilement réalisable dans ces conditions. Deux méthodes sont couramment employées pour mesurer cette grandeur sur le verre refroidi à température ambiante. La première consiste à mesurer la concentration de l'élément considéré par microanalyse X dans des verres contenant un excès de cet élément, c'est-à-dire présentant des hétérogénéités structurales. La seconde méthode consiste à déterminer par microscopies optique et électronique l'apparition de phases hétérogènes : cristallisation ou démixtion, en augmentant graduellement la concentration de l'élément considéré. La solubilité est alors définie comme étant la concentration maximale de l'élément considéré qui peut être introduite dans le verre tout en préservant son caractère homogène à l'échelle du micromètre. C'est cette deuxième méthode qui a été utilisée, car elle est la plus pertinente dans le contexte des matrices de confinement.

Quelle que soit la méthode de mesure de la solubilité choisie, se pose la question de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique de dissolution entre le verre fondu et le composé à dissoudre. La difficulté d'atteindre l'état d'équilibre est liée à la forte viscosité du milieu : de l'ordre de 8 Pa.s à 1 000 °C contre 10<sup>-3</sup> Pa.s pour l'eau à 20 °C. Des résultats présentés dans la référence [6], qui ont été confirmés par les études du CEA, indiquent que la durée pour atteindre l'équilibre, à 1 400 °C, entre les espèces Ce(III) et Ce(IV) dans un verre de borosilicate est d'environ 60 heures. Cette durée relativement longue n'est pas compatible avec des expériences de laboratoires systématiques telles que celles développées. De plus elle ne reflète pas la durée de la vitrification industrielle qui est beaucoup plus courte (une dizaine d'heures environ). C'est pourquoi la durée de maintien à la température de fusion des verres élaborés a été fixée à 3 heures et la notion de solubilité apparente, par opposition à solubilité thermodynamique, a été introduite. Cette grandeur permet d'avoir des résultats comparables entre eux sur la limite d'incorporation des différents éléments étudiés.

## La solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres de borosilicate

La composition des verres est présentée dans le tableau 9. Une composition simplifiée a été utilisée pour les verres élaborés en conditions réductrices, afin d'éviter d'éventuelles interactions entre les éléments multivalents (Cr, Fe,...) présent dans le verre avec les couples multivalents étudiés : Pu(III)/Pu(IV) ou Ce(III)/Ce(IV). Cette composition contient les principaux éléments du verre complexe et présente des similitudes structurales avec celui-ci comme cela a été montré par dynamique moléculaire. Chaque échantillon de quelques grammes de verre a été élaboré par fusion de précurseurs oxyde, nitrate ou carbonate dans des creusets en platine ou en zircon. Les actinides ont été apportés sous la forme de solution nitrique. La suspension obtenue a été chauffée et maintenue pendant trois heures à la température d'élaboration du verre. Le verre est ensuite rapidement refroidi dans le four, afin d'éviter toute cristallisation. Les conditions réductrices ont été obtenues en ajoutant au mélange à vitrifier un composé réducteur tel que le nitrure de silicium, lors de la fusion effectuée sous une atmosphère d'argon. Les conditions dites « standard » correspondent à des verres élaborés sans ajout de composé réducteur sous air ou en atmosphère neutre (Ar).

Précisons que les degrés d'oxydation connus dans les verres des éléments étudiés sont indiqués dans le tableau 10. D'une manière générale, la solubilité apparente augmente avec la température d'élaboration du verre (fig. 38). Par ailleurs, les éléments trivalents (Gd, La, Nd) possèdent une solubilité apparente beaucoup plus élevée que leurs homologues tétravalents (Hf, Pu, Th). L'augmentation de solubilité apparente la plus importante est observée pour le cérium. Ce résultat est

Tableau 9.

Composition chimique nominale des verres de borosilicate étudiés									
(a) Composition complexe (% mass.)									
SiO <sub>2</sub>	45-46	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZnO	2-3	SrO	0,3-0,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14-15	CaO	4	MoO <sub>3</sub>	2-3	CsO <sub>2</sub>	1	Oxydes de terres rares	3-4
Na <sub>2</sub> O	10-11	Li <sub>2</sub> O	2	ZrO <sub>2</sub>	2-3	BaO	0,5-0,6	Autres oxydes	2-3
(b) Composition simplifiée (% mass.)									
SiO <sub>2</sub>	59	Na <sub>2</sub> O	7	CaO	5,2	ZnO	3,2		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3	Li <sub>2</sub> O	2,6	ZrO <sub>2</sub>	0,7		

Tableau 10.

Degré d'oxydation dans les verres des actinides et simulants étudiés dans ce travail										
U	Pu	Np	Am	Cm	Th	Ce	Nd	Gd	La	Hf
(III)	(III)	(III)	(III)	(III)	(IV)	(III)	(III)	(III)	(III)	(IV)
(IV)	(IV)	(IV)				(IV)				
(V)		(V)								
(VI)										

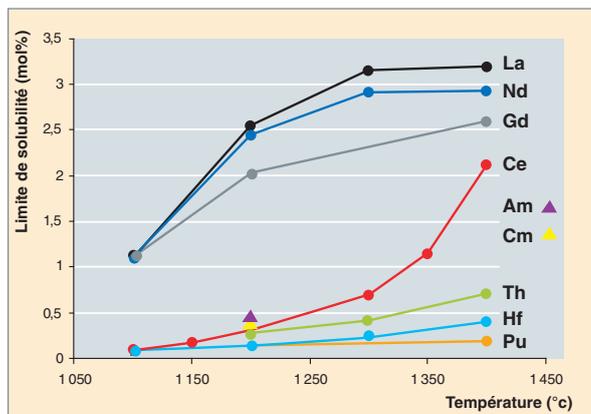


Fig. 38. Limite de solubilité de différents éléments en fonction de la température dans des verres de borosilicate élaborés en conditions standard. Les résultats reportés pour l'américium et le curium correspondent à la teneur incorporée la plus élevée sans que leur limite de solubilité ait été atteinte.

dû au fait que cet élément est réduit à l'état trivalent lorsque la température d'élaboration augmente. La solubilité apparente des éléments multivalents augmente avec la modification du potentiel redox du milieu.

Pour conforter cette hypothèse, des verres contenant des éléments multivalents (Pu, Ce) ont été élaborés en conditions réductrices par ajout d'un composé réducteur. À cette fin, le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été choisi parmi plusieurs familles de composés réducteurs (hydrure, carbure, nitrure), car il possède des caractéristiques chimiques et physiques (température de fusion, masse volumique, composition chimique) compatibles avec celle de la fonte verrière borosilicatée. Une augmentation importante de la solubilité apparente du cérium et du plutonium a été obtenue lorsque les verres sont élaborés en conditions réductrices (fig. 39). À 1 100 °C la solubilité apparente du cérium est multipliée par 20 et à 1 400 °C ; celle du plutonium est multipliée par 1,5, sans que la limite de

solubilité de cet élément soit atteinte. Des essais avec des teneurs en plutonium plus élevées sont en cours pour déterminer cette limite. La réduction du plutonium et du cérium à l'état trivalent a respectivement été mise en évidence par spectroscopie XANES\* et par analyse chimique.

solubilité de cet élément soit atteinte. Des essais avec des teneurs en plutonium plus élevées sont en cours pour déterminer cette limite. La réduction du plutonium et du cérium à l'état trivalent a respectivement été mise en évidence par spectroscopie XANES\* et par analyse chimique.

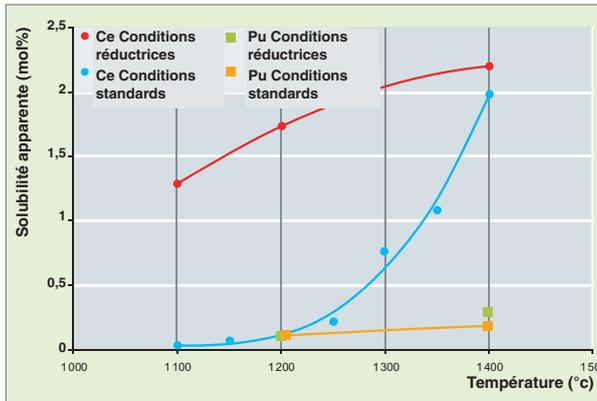


Fig. 39. Limite de solubilité du cérium et du plutonium en fonction des conditions redox et de la température d'élaboration dans des verres de borosilicates.

Le mécanisme de réduction des cations par le nitrure de silicium n'est pas clairement établi ; cependant, la formation de bulles, significative d'un dégagement gazeux, a effectivement été observée dans les verres, après refroidissement à la température ambiante. La réaction de réduction proposée est la suivante :



Aucune mesure n'a été mise en œuvre pour identifier la nature de ces gaz qui pourraient être de l'azote comme indiqué par la réaction précédente, ou bien des vapeurs nitreuses NOx.

### Le rôle des éléments dans la structure du verre en fonction de leur état d'oxydation

Pour étudier le rôle des différents éléments dans la structure du verre, une des approches possibles consiste à mesurer les grandeurs caractéristiques de l'environnement local de l'élément solubilisé (longueur de la liaison cation-oxygène, coordination) par analyse EXAFS\*. Ces grandeurs ont été utilisées pour calculer le paramètre force de champ  $F = z / (d_{\text{Me-O}})^2$  défini par Dietzel [16] comme le rapport entre la charge  $z$  du cation et le carré de la longueur de la liaison cation-oxygène. Dietzel a ainsi classifié les cations en fonction de la valeur de la force de champ. Les éléments formateurs de réseau comme le silicium ou le bore ont une force de champ élevée comprise entre 1 et  $2 \text{ A}^{-2}$  ; ces éléments constituent l'ossature du réseau vitreux en formant des chaînes de polyèdres constitués d'atomes de bore et de silicium entourés d'oxygène. Les éléments modificateurs (alcalin, alcalino-terreux) ont une force de champ faible comprise entre 0,1 et  $0,4 \text{ A}^{-2}$ . Ces éléments entraînent une dépolymérisation du réseau vitreux du fait de la formation d'oxygènes non pontants. Ils assurent également un rôle de compensateurs de charge entre les polyèdres formateurs de réseau. Entre ces valeurs extrêmes, on trouve les éléments intermédiaires qui sont soit formateurs soit modificateurs selon

les compositions de verre considérées. Sur la base des critères définis par Dietzel, les éléments étudiés (lanthanides, actinides et hafnium) ont tous un rôle intermédiaire (fig. 40). Des considérations relatives à la structure électronique des orbitales 5f des actinides et plus particulièrement à celle du plutonium ont amené Muller [13] aux mêmes conclusions. Une différence importante existe entre les éléments trivalents et les éléments tétravalents, puisque les premiers possèdent une force de champ qui les rapproche des éléments modificateurs, alors que la valeur de ce paramètre rapproche les seconds des éléments formateurs. Les résultats des analyses du Si 29 obtenus par RMN-MAS\* confortent ce résultat, puisque l'on observe une dépolymérisation du réseau vitreux lorsque on y incorpore un élément trivalent tel que le lanthane, alors que cette même analyse n'indique pas d'évolution du réseau vitreux, lorsque l'on incorpore un élément tétravalent tel que le hafnium.

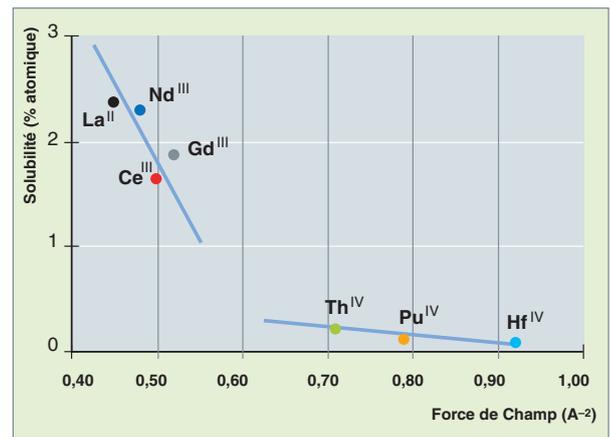


Fig. 40. Évolution de la solubilité apparente en fonction de la force de champ. Les éléments formateurs de réseau (B, Si) ont une force de champ supérieure à 1, les éléments modificateurs (Na, Ca, Li...) ont une force de champ inférieure à 0,4.

En conclusion, les actinides et lanthanides ont un rôle structural comparable dans le réseau du verre de borosilicate utilisé pour conditionner les déchets nucléaires. D'un point de vue technologique, ce résultat pose la question du dépassement possible de la limite de solubilité cumulée de ces éléments dans l'optique du traitement des combustibles futurs. Des études sont en cours pour répondre à la faisabilité de la vitrification de tels flux de PF, notamment avec l'option de réduire les éléments multivalents (Ce, Pu, Np) à l'état trivalent pour augmenter leur solubilité.

## Dévittrification et stabilité thermique des verres

Les colis de verre produits dans les ateliers de vitrification sont soumis à un échauffement dû à une fraction de l'énergie provenant de la désintégration radioactive des produits de fission et des actinides. Typiquement, un colis de verre R7T7 de 150 l (400 kg de verre) a une puissance thermique spécifique de l'ordre de 2 kW à la date de fabrication.

Les questions relatives à la stabilité thermique à long terme du colis de verre amènent à définir des températures maximales admissibles par le verre et le milieu ambiant. Une règle fondamentale de sûreté (dite « RFS » III.2.b. article 2.6) stipule que « l'entreposage sur le site des déchets conditionnés (conteneur de verre) doit se faire dans des conditions garantissant que leur température à cœur reste, en toutes circonstances, inférieure à la température de transformation de phase du verre avec une marge d'au moins 100 °C ».

La température maximale de 510 °C pour le verre R7T7 a ainsi été définie à partir de ses caractéristiques de cristallisation. Plus généralement, cette température pour chaque classe de verre dépend de sa composition chimique et radiochimique.

La stabilité thermique constitue ainsi un des critères essentiels de sélection des matrices de confinement. Elle sous-tend la conservation d'un verre homogène dans le temps. D'un point de vue théorique, le verre peut évoluer naturellement vers un état cristallin thermodynamiquement plus stable. Mais

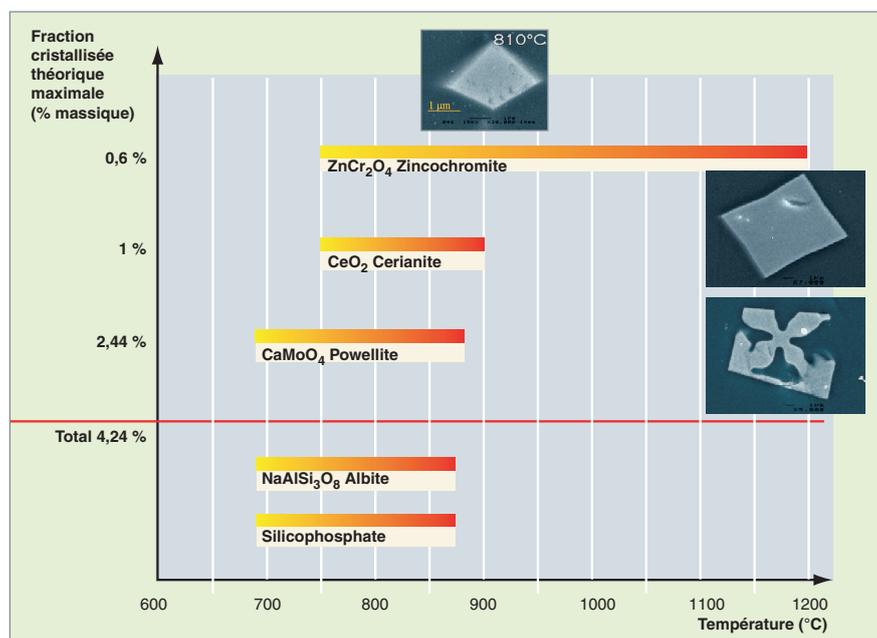


Fig. 41. Plage de température de nucléation et croissance des principales phases cristallines susceptibles de se former après traitement thermique de dévittrification du verre nucléaire borosilicaté confinant des effluents de haute activité issus du traitement de combustibles UOX.

cette transformation, thermiquement activée, devient extrêmement lente (voire figée), lorsque le verre est maintenu à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>). La prédiction de la stabilité thermique à basse température et à long terme passe par des expériences réalisées dans le liquide surfondu et par la modélisation.

Pour les verres nucléaires le principal travail dans ce domaine est celui de X. Orlhac [17] qui a permis de confirmer la stabilité thermique à très long terme du verre R7T7.

Pour ce verre, les expériences de dévittrification conduisent à l'identification de trois phases cristallines majeures (CaMoO<sub>4</sub> – CeO<sub>2</sub> – ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et deux mineures (albite NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et silicophosphate) entre 630 °C et 1 200 °C. Leur cristallisation reste toutefois limitée (au maximum 4,24 % massiques) car ces phases sont constituées d'éléments mineurs du verre (fig. 41). Même après un traitement thermique conduisant au maximum de cristallisation (100 h à 780 °C), les principales propriétés (durabilité chimique et propriétés mécaniques) du verre nucléaire ne sont pas modifiées

Le tracé des courbes de nucléation et de croissance de ces trois phases a mis en évidence plusieurs points importants :

- La nucléation apparaît brutalement dans les premières heures du traitement pour s'arrêter au-delà. La nucléation est hétérogène, favorisant la cristallisation sur les sites actifs déjà présents. De plus, les courbes de nucléation sont fortement amplifiées et se décalent vers les basses températures en présence des particules insolubles de platinoïdes ;
- la croissance des germes cristallins est très faible, et présente, après quelques dizaines d'heures, un phénomène de saturation ;
- l'association d'une nucléation importante et d'une croissance faible conduit globalement à un matériau peu dévittrifiable.

La stabilité du verre nucléaire de haute activité de type R7T7 à basse température et à long terme a été ensuite étudiée par modélisation. Le modèle mathématique retenu est basé sur la théorie KJMA (pour KOLGOMOROV, JOHNSON, MEHL et AVRAMI) et décrit la cinétique de transformation en fonction du temps et de la température.

La diffusion atomique est le principal facteur limitant la cristallisation, comme il est démontré par les mesures de l'énergie d'activation diffusionnelle. La viscosité est donc le paramètre clé qui détermine la cinétique de nucléation croissance dans le verre : c'est elle qui conditionne le transport atomique diffusionnel dans le liquide silicaté. Ainsi les cinétiques de nucléation-croissance à basse température peuvent être déterminées au moyen de mesures de viscosité accessibles de manière indépendante dans une large gamme de température.

La validation de ce modèle a été réalisée en régime isotherme sur un verre simplifié de disilicate de baryum, connu pour sa cristallisation homogène et rapide.

Ce modèle a permis d'évaluer le comportement des verres à très long terme à basse température.

L'application de ce modèle au verre R7T7 montre que des périodes de plusieurs millions d'années sont nécessaires à la cristallisation complète des trois phases principales. Ces résultats confirment la stabilité thermique des verres actuels de confinement des déchets de haute activité.

Plus généralement, on notera que si une cristallisation incontrôlée doit bien sur être évitée, la cristallisation n'est pas un phénomène rédhibitoire en soi : tout dépend de son importance volumique, de l'homogénéité de sa répartition, de la localisation des radionucléides entre les différentes phases formées, et du maintien d'une phase vitreuse résiduelle durable chimiquement. Les matériaux vitrocéramiques peuvent constituer une voie novatrice pour confiner des flux de radionucléides riches en éléments peu solubles dans un réseau vitreux, dès lors que la nature, la quantité, la distribution et la stabilité physicochimique des cristaux sont contrôlées et que la durabilité de la phase vitreuse résiduelle est démontrée.

## ► Références

- [1] I. BARDEZ, « Étude des caractéristiques structurales et des propriétés des verres riches en terre rare destinés au confinement des PF et éléments à vie longue », thèse Université Paris VI (2004).
- [2] A. QUINTAS, « Étude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare », thèse Université Paris VI (2007).
- [3] M.P. ALLEN, D.J. TILDESLEY, « *Computer Simulation in Chemical Physics* », *Kluwer Academic Publishers*, 1993.
- [4] F.H. STILLINGER, T.A. WEBER, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [5] L. CORMIER, D. GHALEB, J.-M. DELAYE, G. CALAS, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14495.
- [6] A.C. WRIGHT, « *Neutron and X-Ray Amorphography* », Ch. 8, in *Experimental Techniques of Glass Science*, ed. C.J. Simmons, O.H. El-Bayoumi, *Ceramic Transactions (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993) p. 205.*

- [7] R.L. Mc GREEVY, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **354** (1995) 1.
- [8] C. SIMONNET, « Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes. Effet de l'incorporation de particules RuO<sub>2</sub> », thèse Univ. Montpellier II (2004). Rapport CEA-R-6048.
- [9] C. DI NARDO, « Étude et contrôle des réactions d'oxydoréduction au cours de l'élaboration des matrices vitreuses de confinement des déchets nucléaires », thèse Université Montpellier II (2003). Rapport CEA-R-6029.
- [10] O. PINET, J. PHALIPPOU, C. DI NARDO, « *Modeling the redox equilibrium of the Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> couple in silicate glass by voltammetry* », *J. Cryst. Solids* **352** (2006) 5382.
- [11] V. MAGNIEN, D.R. NEUVILLE, L. CORMIER, J. ROUX, O. PINET AND P. RICHET, « *Kinetics of iron redox reactions : a high temperature XANES and Raman spectroscopy study* », *J. of Nuclear Materials, Vol.352, Issues1-3, p.190-195, 2006.*
- [12] V. MAGNIEN, « Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction dans les silicates », thèse, IPGP Paris (2006). Rapport CEA-R-6118.
- [13] I. MULLER, W.J. WEBER (2001), *MRS Bulletin* **26-9**, 698.
- [14] C. LOPEZ (2002), « Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires. Limites d'incorporation et compréhension des mécanismes », thèse, Université Paris XI.
- [15] J.-N. CACHIA (2005), « Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate. Application aux actinides dans les verres nucléaires », thèse, Université de Montpellier.
- [16] A. DIETZEL (1942), « Z. Electrochimie », **48**, 9.
- [17] X. ORHLAC, « Étude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme », thèse, Université de Montpellier II (2000). Rapport CEA-R-5895.

**Thierry ADVOCAT, Jean-Marc DELAYE,**  
**Sylvain PEUGET et Olivier PINET,**  
*Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets*

**XAVIER DESCHANELS,**  
*Institut de chimie séparative de Marcoule*

## Le comportement à long terme des verres

**D**ans l'hypothèse d'un stockage géologique profond de colis de déchets vitrifiés, l'eau souterraine arrivera tôt ou tard au contact du verre, après corrosion des conteneurs et sur-conteneurs. L'altération par l'eau de la matrice vitreuse est le principal facteur pouvant conduire au relâchement de radionucléides dans le milieu naturel. Cependant, le colis de verre hautement radioactif s'irradie lui-même, et irradie le milieu environnant. L'altération du verre radioactif par l'eau dépend de cette irradiation, au moins de deux façons : le verre radioactif irradie l'eau souterraine en son voisinage et crée par **radiolyse\*** des composés chimiques potentiellement agressifs ; Par ailleurs, la modification du réseau vitreux induite par l'auto-irradiation peut, a priori, rendre ce dernier plus vulnérable vis-à-vis de l'altération par l'eau. Comme on le verra ci-dessous, ces deux effets sont heureusement faibles.

### Altération par l'eau des verres nucléaires en situation de stockage

L'étude des mécanismes qui contrôlent les cinétiques de **lixiviation\*** des verres nucléaires en fonction des conditions d'environnement permet de construire les modèles qui seront utilisés pour réaliser les calculs d'évaluation de performance d'un stockage géologique et ainsi s'assurer que son impact en termes de dose à l'exutoire reste en dessous des seuils autorisés. Ces modèles doivent être applicables à l'ensemble des colis de déchets vitrifiés produits industriellement, colis dont la composition chimique varie à la fois en fonction des solutions de produits de fission à vitrifier (issues du retraitement de réacteurs à eau pressurisée ou de réacteurs uranium naturel graphite gaz, par exemple) et en fonction des procédés d'élaboration.

L'effet de la composition sur la durabilité chimique est pris en compte très en amont, dès la recherche des compositions de verre à élaborer pour confiner un déchet donné, au même titre que la capacité d'incorporation des éléments chimiques ou la faisabilité du procédé industriel (voir « Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires », p. 33-49) Cela permet d'éliminer rapidement des compositions de verre qui conduiraient à des cinétiques d'altération trop rapides. Cet effet de composition est ensuite étudié plus en détail afin d'être intégré dans les modèles de comportement à long terme des verres. Dans cette contribution, on a choisi d'approfondir les effets de composition selon plusieurs approches :

- la modélisation atomistique de l'altération ;
- l'influence de la composition du verre sur la formation du gel ;
- l'influence de la composition du verre sur la précipitation des phases secondaires et les reprises d'altération ;
- l'influence des éléments apportés par le milieu extérieur ;
- l'utilisation des plans d'expériences, pour obtenir par interpolation les valeurs de vitesses d'altération sur l'ensemble d'un domaine de composition industriel.

### Les mécanismes d'altération des verres

L'altération des verres est décrite en détail dans la monographie « Corrosion » (à paraître). Quelle que soit la composition du verre, les différentes réactions en jeu sont l'interdiffusion (échange protons – alcalins), l'hydrolyse (rupture des liaisons Si – O – Si), la recondensation de certaines espèces dissoutes pour former un gel d'altération amorphe formant une barrière diffusive entre le verre et la solution, et la précipitation de phases secondaires cristallisées. En revanche, selon la composition du verre (et en fonction également des espèces chimiques apportées par l'environnement et des modalités de renouvellement de la solution), l'une ou l'autre de ces réactions pourra être favorisée, ce qui aura un impact sur la vitesse d'altération de la matrice vitreuse et donc sur la vitesse de relâchement des radionucléides.

Ces réactions s'articulent en quatre processus, à l'œuvre simultanément, et susceptibles d'être décrits cinétiquement (fig. 42) :

- le verre d'oxydes se transforme en une phase de type hydroxydes, poreuse et hydratée (le gel) ;
- le transport de l'eau par diffusion jusqu'à l'interface réactionnelle à travers la couche de gel déjà formée limite cette réaction d'hydratation du verre. Le gel joue donc un rôle passivant ;
- le gel se dissout sur sa face externe, avec une cinétique qui dépend des conditions de renouvellement de la solution au voisinage du verre ;
- des phases secondaires précipitent, en consommant des éléments formateurs de la zone passivante.

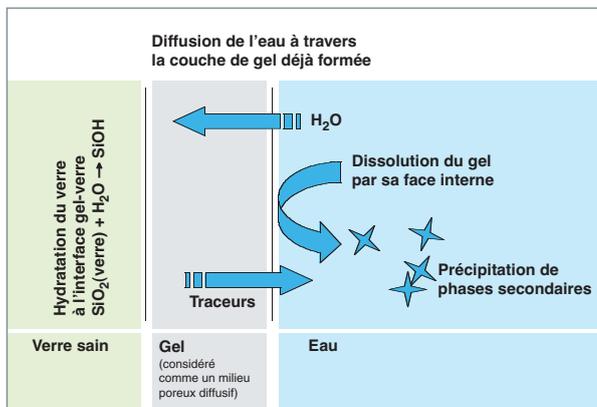


Fig. 42. Les quatre processus en jeu lors de l'altération du verre.

Ces processus suffisent pour décrire les différents régimes de vitesse d'altération du verre :

- la « vitesse initiale » est la plus simple à mesurer: elle s'observe lorsque la réaction prépondérante est l'hydrolyse et ne dépend, au premier ordre, que de la température, du pH et de la composition du verre ;
- la « chute de vitesse » est systématiquement constatée en système fermé et en eau pure pour le verre R7T7 : elle est associée à la fois à des effets d'affinité (diminution de la vitesse d'hydrolyse liée à l'augmentation des concentrations en solution) et à la formation d'un gel d'altération formant une barrière diffusive entre le verre et la solution ;
- la « vitesse résiduelle », dans le prolongement de la chute de vitesse, intègre, en plus, les phénomènes de dissolution du gel et de précipitation de phases secondaires ; ce régime, une fois établi, conduit à une altération du verre à vitesse constante. Cette vitesse peut être très faible si le verre est placé dans un environnement « doux » (faible circulation de l'eau au voisinage du verre et pH à peu près neutre) ;
- enfin, on appelle « reprises d'altération » des cas particuliers où, après l'établissement d'un régime de chute de vitesse, voire de vitesse résiduelle, on assiste à une augmentation brutale de la vitesse d'altération ; ce régime est associé à une précipitation importante de phases secondaires spécifiques.

## Modélisation atomistique des mécanismes d'altération des verres

La pénétration des espèces aqueuses dans le verre s'effectue à la fois par des mécanismes d'échange entre les ions  $H^+$  et  $H_3O^+$  et les éléments mobiles du verre en position de modificateurs (éléments alcalins essentiellement) et par la diffusion de l'eau moléculaire. Simultanément le réseau vitreux subit des réactions d'hydrolyse par les molécules d'eau conduisant à l'ouverture des liaisons de type formateur – oxygène – formateur (l'atome « formateur » pouvant être Si, B ou Al). Le résultat de ces réactions à l'échelle atomique se traduit macroscopiquement par l'apparition d'un gel – réseau amorphe, poreux et hydraté – et par la mise en solution plus ou moins rapide des différents éléments constitutifs du verre.

Deux approches de simulation atomistique, *ab initio* et « Monte Carlo », ont été mises en œuvre pour éclairer à l'échelle atomique les mécanismes qui conduisent à l'hydrolyse du verre, et à l'échelle macroscopique les mécanismes qui gouvernent la croissance du gel.

Ainsi des calculs *ab initio*, conduits sur l'interaction d'une molécule  $H_2O$  avec un réseau vitreux de type  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ , ont permis de mettre en évidence les mécanismes d'hydrolyse des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al [1].

Contrairement au cristal, toutes les liaisons chimiques du type cation-O-cation d'un verre ne sont pas équivalentes. L'environnement local du cation formateur influence notablement les énergies d'hydrolyse des liaisons cation-O et, par conséquent, les configurations finales après réaction. Dans le cas du verre simple étudié, il s'avère que seules certaines liaisons Si-O-Si sont énergétiquement favorables à une réaction d'hydrolyse, la configuration finale correspondant à deux groupements silanols (Si-OH) dissymétriques et reliés entre eux par une liaison hydrogène entre un des oxygènes d'un groupement silanol et l'hydrogène du second groupement silanol. Ce résultat explique pourquoi la quantité de groupements silanols d'un verre hydraté commence par augmenter avec la quantité d'eau dissoute avant de se stabiliser, les molécules d'eau en excès restant à l'état moléculaire.

Des résultats nouveaux ont été acquis à propos de l'hydrolyse des liaisons Al-O-Si. Ainsi l'entité  $H_2O-AlO_3$  a été mise en évidence et caractérisée structuralement et énergétiquement. Par ailleurs, toutes les étapes de la protonation d'une liaison Si-O-Al ont été explorées. Il se produit, dans un premier temps, la formation de deux groupements silanols Si-OH, puis un proton vient se fixer sur la liaison Si-O-Al pour former une liaison protonée Si-O(H)-Al. Pour chacun des mécanismes précédents, formation de  $H_2O-AlO_3$  ou de Si-O(H)-Al, un compensateur de charge d'un Al se transforme en modificateur de réseau avec création d'un oxygène non pontant (fig. 43).

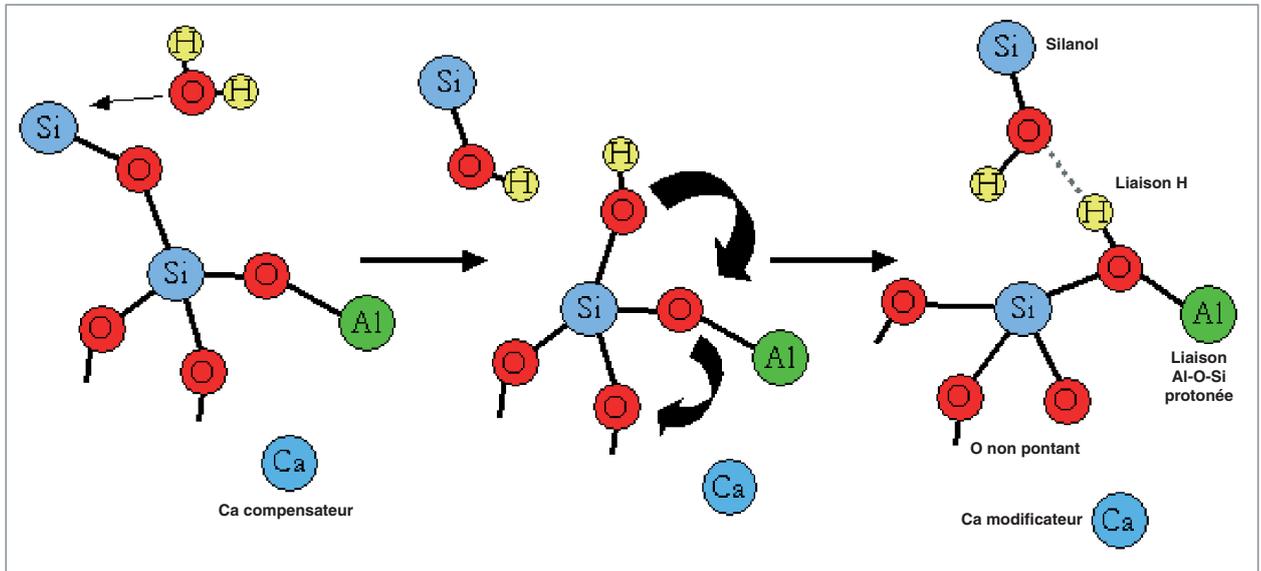


Fig. 43. Hydrolyse d'une liaison Si-O-Si, avec protonation de la liaison Si-O-Al et changement d'état du calcium (passage de Ca compensateur à Ca modificateur) – Il s'agit d'une réaction concertée, dans ce cas.

Un modèle phénoménologique a été proposé sur la base des mécanismes élémentaires décrits précédemment. Ce modèle a permis de reproduire avec succès les profils expérimentaux des concentrations en H et en Na pour des verres  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  au contact d'une solution.

Pour étudier le lien microscopique/macrosopique et comprendre le rôle du gel sur la cinétique d'altération du verre en fonction de la composition chimique de ce dernier, des calculs « Monte Carlo » sur réseau sont mis en œuvre au CEA depuis plusieurs années [2]. Le verre est modélisé de façon simplifiée sur un réseau cubique dont certaines arêtes sont éliminées pour représenter la coordinence 4 des Si et les coordinences 3 ou 4 des B (fig. 44). Dans ce type de simulation, il est plus important de respecter la coordinence des atomes et la hiérarchie des énergies de liaisons que la topologie du réseau. Ainsi, le choix d'un réseau cristallisé permet un gain considérable sur les temps de calcul, sans nuire au résultat. Le solide modèle est mis en contact avec une solution aqueuse pour simuler les mécanismes d'hydrolyse/condensation des cations formateurs à la base de la formation du gel. Le modèle a été récemment amélioré pour prendre en compte la présence du zirconium en coordinence octaédrique qui se comporte en « durcisseur » du verre et celle du calcium qui peut être soit compensateur, soit modificateur de réseau.

La réactivité des éléments est définie par des probabilités de dissolution qui dépendent de la nature et de la coordinence de l'atome considéré et une probabilité de recondensation qui dépend de la concentration des espèces en solution. Le modèle distingue les éléments solubles (comme le sodium ou le bore) qui sont systématiquement dissous dès qu'ils rencon-

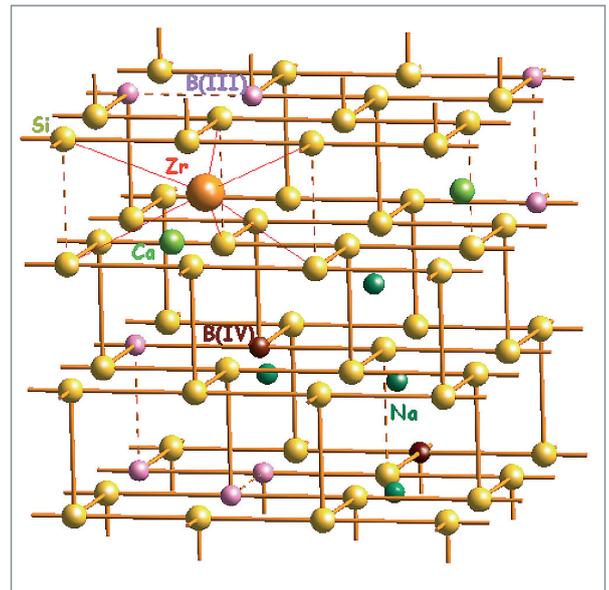


Fig. 44. Représentation de la structure du verre numérique utilisé dans la modélisation « Monte Carlo » sur réseau.

trent une molécule d'eau et les éléments peu solubles (comme le silicium et l'aluminium) qui ont des probabilités de dissolution plus faibles et qui peuvent se condenser à l'interface verre/eau. Cette méthode présente l'avantage de réaliser des simulations sur des échelles de temps semblables à celles des expériences de laboratoire, et donc de fournir des résultats directement comparables.

En l'absence de Zr, un gel silicaté se forme très rapidement. Ce gel est, au départ, peu dense et très poreux. La concentration du Si dissous, nulle au départ, se met à croître, accélérant par là même les phénomènes de condensation. Il arrive un moment où le flux de condensation de la silice compense celui dû à la dissolution du réseau silicaté, et le gel se densifie

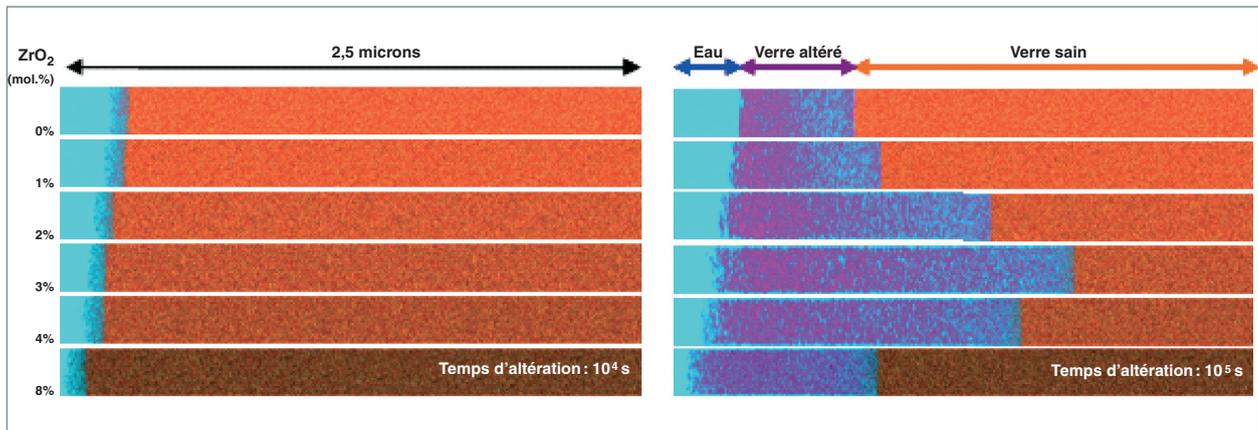


Fig. 45. Simulation « Monte-Carlo » de l'altération de 6 verres de type  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2$  dont la teneur en  $\text{ZrO}_2$  varie de 0 à 8% (substitution du silicium par du zirconium) en condition de vitesse initiale (figure de gauche) et après blocage de l'altération (figure de droite). Ces figures montrent une coupe longitudinale du verre, de manière à mettre en évidence le front d'altération et la morphologie du gel. Sur ces figures, l'eau apparaît en bleu, le silicium en rouge, le zirconium en noir et le bore en jaune. Ces simulations permettent d'expliquer l'effet non linéaire du zirconium sur la cinétique d'altération du verre.

et voit sa porosité se fermer progressivement. L'altération du verre est alors stoppée, car les échanges avec la solution deviennent impossibles. Dans la réalité, la diffusion (non prise en compte dans ce modèle) rend plus progressive la chute de vitesse d'altération du verre.

Le modèle prévoit par ailleurs très bien l'effet fortement non linéaire du Zr sur la durabilité chimique des verres borosilicatés (fig. 45). Pour de fortes teneurs en zirconium (8% en moles d'oxydes), la simulation met en avant l'existence de chemins percolants à l'origine de l'altération à cœur du verre. Le zirconium a un effet durcisseur qui limite la dissolution des atomes voisins. Cet effet est favorable, si l'on considère la vitesse initiale de dissolution du verre, mais il l'est nettement moins à long terme, car le Zr rend plus difficile la condensation du silicium et, au-delà d'un certain seuil, empêche la fermeture de la porosité du gel.

Ce mécanisme avait été observé expérimentalement et trouve ici une interprétation étayée par la simulation.

### Gel d'altération et chute de vitesse

Le gel d'altération qui se forme à la surface du verre par recondensation des éléments dissous est à l'origine de la chute de vitesse d'altération du verre et permet le développement de propriétés de rétention vis-à-vis de certains éléments de la matrice vitreuse, et en particulier des actinides. Ces propriétés peuvent être influencées par la structure même du gel, elle-même liée à la composition chimique du verre sain. La caractérisation structurale du gel en fonction de la composi-

tion du verre peut donc s'avérer utile pour mieux comprendre les mécanismes d'altération. Deux techniques d'analyse de la structure, la RMN et le SAXS, ont d'ores et déjà donné des résultats prometteurs sur des verres simplifiés.

L'oxygène est le seul élément des verres d'oxydes ayant comme plus proche voisin à la fois des formateurs et des modificateurs de réseau. Cette position centrale en fait une sonde idéale détectable par RMN de l'oxygène-17, après enrichissement isotopique. L'étude par RMN de l'O 17 associée à la RMN de B 11 de verres borosilicates sodocalciques contenant du zirconium et des gels issus de la **lixiviation\*** de ces verres montre que, au cours de l'altération, le calcium reste nettement dans le gel d'altération, soit stabilisé à proximité d'atomes d'oxygène non pontants, soit en tant que compensateur de charge du zirconium. Ce dernier conserve la même coordinence que dans le verre, il rigidifie la structure vitreuse en rendant plus difficile la dissolution et la reprécipitation du silicium, donc la formation d'un gel protecteur, ce qui conduit à des quantités de verre altéré plus importantes.

L'étude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) de l'évolution temporelle de la texture poreuse du gel formé au cours de l'altération permet, dans certains cas, de remonter jusqu'à la taille des pores et à la surface spécifique développée par le gel. L'étude d'une série de verres simplifiés dans laquelle du Zr est substitué au silicium a permis de compléter les connaissances sur le rôle de cet élément déterminant pour le comportement à long terme. En montrant que la formation de pores lisses issus de la réorganisation du silicium condensé n'est possible que si la teneur en éléments durcisseurs comme le zirconium n'est pas trop élevée, elle permet, en lien avec les cinétiques d'altération, d'asseoir l'hypothèse selon laquelle la réorganisation du gel renforce l'effet protecteur responsable de la chute de la vitesse. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec ceux provenant des études RMN et de la modélisation atomistique.

### Un phénomène à éviter : la reprise d'altération par précipitation de zéolites

Les verres borosilicatés peuvent dans certains cas faire l'objet de reprise d'altération (augmentation de la vitesse de dissolution du verre, alors que celui-ci se trouve dans le régime de chute de vitesse ou de vitesse résiduelle). Ce phénomène dépend de la composition du verre et des conditions géochimiques appliquées (pH, température, composition de la solution). Dans le cas du verre de type R7T7, un pH nettement plus basique que celui imposé par le verre – typiquement 11,5 à 90° C – entraîne tout d'abord un ralentissement de la vitesse d'altération du verre dû à la formation d'un gel protecteur, comme cela est classiquement observé à plus bas pH. Cette étape est suivie d'une reprise d'altération après quelques dizaines de jours (fig. 46). Cette reprise résulte de la cristalli-

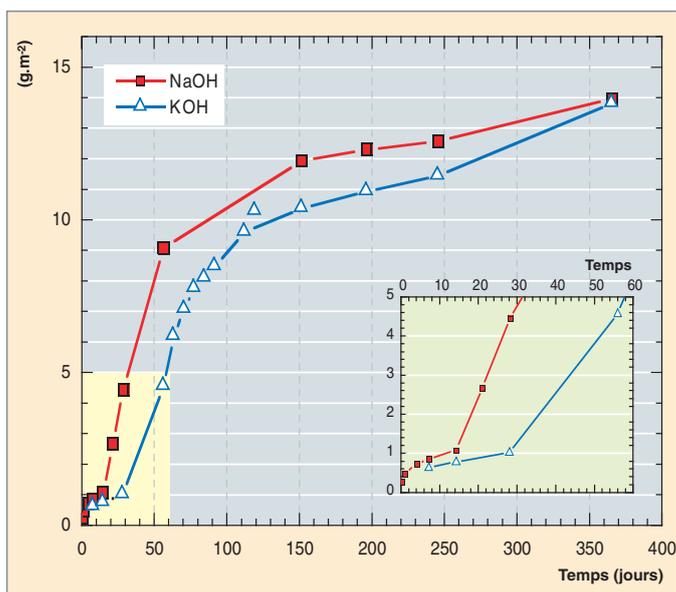


Fig. 46. Évolution des quantités de verre altérées pour un verre R7T7 inactif soumis à des altérations à 90° C dans des solutions de NaOH et KOH à pH 11,5. On remarque dans le zoom entre 0 et 60 jours que les reprises d'altération ne surviennent pas aux mêmes échéances. Cela est dû à la formation de zéolites de différentes natures.

sation à la surface du gel de phases zéolites (analcime, merlinoite) (fig. 47) qui consomment, dans une première étape, l'aluminium de la solution, puis ensuite l'intégralité de l'aluminium et une partie du silicium du gel, déstabilisant ce dernier au point de lui faire perdre son caractère protecteur [3]. Le fait que les zéolites précipitent tardivement est attribué à une limitation cinétique de l'étape de nucléation.

Si le pH n'est pas maintenu à une valeur très basique, le système devient instable, car la libération importante de bore associée à la reprise d'altération conduit à une baisse du pH et à la dissolution des zéolites. Ces études ont permis de conclure que, dans un stockage géologique, les verres R7T7 ne devraient pas être soumis à ces phénomènes brutaux, car les conditions de pH, le transport très lents des espèces aqueuses et la température relativement basse ne permettent pas la précipitation massive de phases cristallisées susceptibles de consommer les éléments du gel.

La plus ou moins grande propension d'un verre à subir des reprises d'altération, dépend au premier ordre, de sa composition chimique. Le risque de reprise d'altération augmente d'une part lorsque la stoechiométrie Al/Si du verre se rapproche de celle des zéolites, et d'autre part, si la composition du verre tend à imposer à la solution lixivante un pH d'équilibre très basique. Une étude portant sur une centaine de verres borosilicatés a montré l'existence d'un seuil de pH se situant à 10,5 à 90 °C et permettant de classer les verres en deux catégories : ceux à fort risque de reprise pour les pH supérieurs au seuil et ceux à très faible risque en dessous du seuil. Sachant que le pH d'équilibre du verre résulte d'un bilan entre les espèces dites « basiques » (alcalins, alcalino-terreux), celles à effet tampon (bore) et celles dites « acides » (silicium), il est possible aujourd'hui d'évaluer le risque *a priori* à partir de la seule connaissance de la composition chimique du verre. Cette approche a été appliquée avec succès pour la formulation de verres de type MAVL dédiés au confinement des radionucléides présents dans les effluents de décontamination d'installations nucléaires.

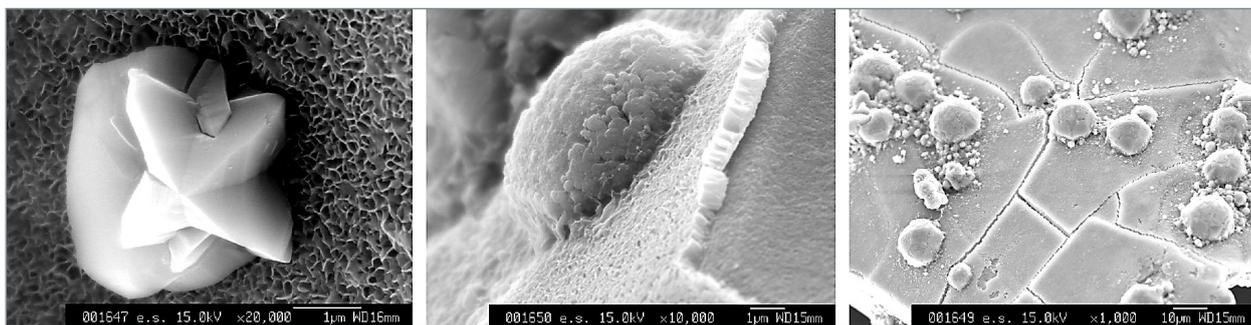


Fig. 47. Vue au microscope électronique à balayage de la surface du verre R7T7 inactif altéré à 90 °C pH 11,5 (NaOH) après (a) 14 jours (x20 000) et (b,c) 91 jours d'altération (x10 000). Ces images montrent le développement des zéolites de type analcime, responsables des reprises d'altération.

## Influence des éléments apportés par le milieu extérieur sur l'altération

On a pu constater que certains éléments chimiques ont le même effet sur la cinétique d'altération des verres, qu'ils soient apportés par le verre lui-même ou par l'environnement. C'est le cas, en particulier, du calcium et du magnésium.

En ce qui concerne le calcium, des expériences de lixiviation sur une série de verres simplifiés de 3 à 8 oxydes ayant la même stoechiométrie que le verre R7T7 ont permis de mettre en évidence que la présence de calcium favorise grandement la chute de vitesse d'altération (fig. 48), alors que sa position de modificateur dans le réseau lui confère généralement un

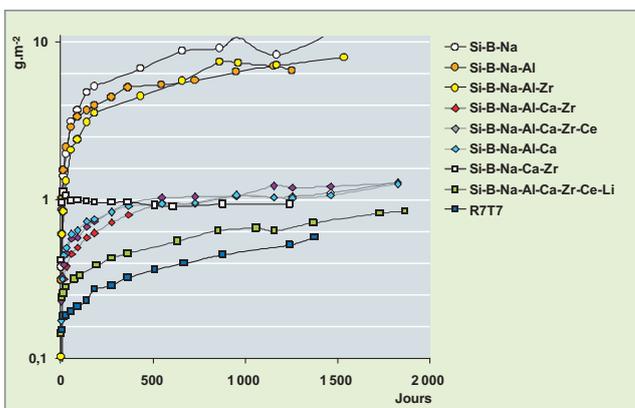


Fig. 48. Quantité de verre altéré en fonction du temps mesurée sur une série de verres simplifiés de 3 à 8 oxydes ayant la même stoechiométrie que le verre R7T7. Le verre R7T7 s'altère beaucoup moins que les verres de composition simplifiée. La présence de calcium dans la composition du verre fait gagner un bon ordre de grandeur sur la chute de vitesse (expériences réalisées à 90 °C, sans renouvellement d'eau et en eau initialement pure, avec un rapport surface de verre/volume de solution de 80 cm<sup>-1</sup>).

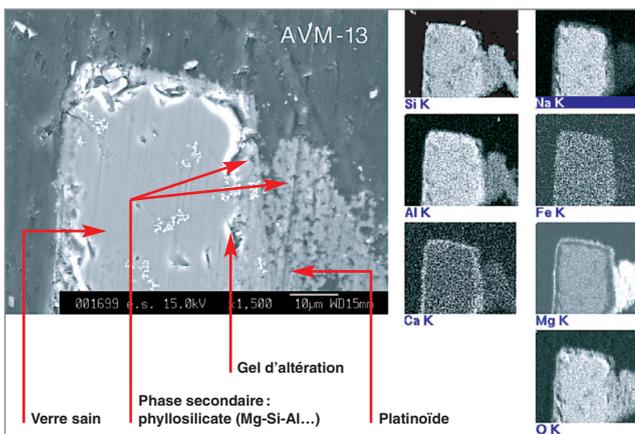


Fig. 49. Observation au microscope électronique à balayage (x1500) de la pellicule d'altération d'un verre AVM altéré pendant 1 an et demi à 50 °C. Les cartes de répartition élémentaire montrent que les phases secondaires précipitées apparaissent particulièrement riches en magnésium.

rôle pénalisant sur la vitesse initiale, très sensible au degré de polymérisation du réseau silicaté.

Par ailleurs, des expériences de lixiviation du verre à 5 oxydes Si-B-Na-Al-Zr en présence d'une solution chargée en calcium, couplées à des observations du solide par TOF-SIMS montrent que le calcium de la solution est intégré dans le gel d'altération et renforce le pouvoir protecteur de celui-ci : l'ajout de calcium induit une diminution de 3 ordres de grandeur du coefficient de diffusion du bore (traceur de l'altération) dans le gel. Le résultat est le même si le calcium est présent dès le début de l'altération ou s'il est ajouté après une étape d'altération en eau pure : dans ce cas, il s'intègre au gel déjà formé et améliore ses propriétés.

Le cas du magnésium est symétrique de celui du calcium : là encore, l'effet sur l'altération est le même, que le magnésium soit apporté par le verre ou par la solution. En revanche, et bien que calcium et magnésium soient relativement proches d'un point de vue chimique, le magnésium a l'effet opposé à celui du calcium : loin de s'intégrer dans le gel et de renforcer son pouvoir protecteur, il participe à la précipitation de phases secondaires de type phyllosilicates magnésiens, qui non seulement ne jouent pas le rôle de barrière diffusive entre le verre et la solution, mais, en plus, ont tendance à consommer les éléments formateurs du gel comme le silicium, ce qui dégrade d'autant les propriétés du gel (fig. 49). Ainsi, alors que le verre R7T7 ne contient pas de magnésium, l'ajout de cet élément dans la solution altérante augmente la vitesse d'altération (fig. 50). Réciproquement, c'est à la présence de magnésium, issu du processus de traitement des combustibles UNGG, que sont imputées les vitesses d'altération plus élevées des verres associés (dits « AVM ») par rapport aux verres R7T7, issus du traitement des combustibles des réacteurs à eau.

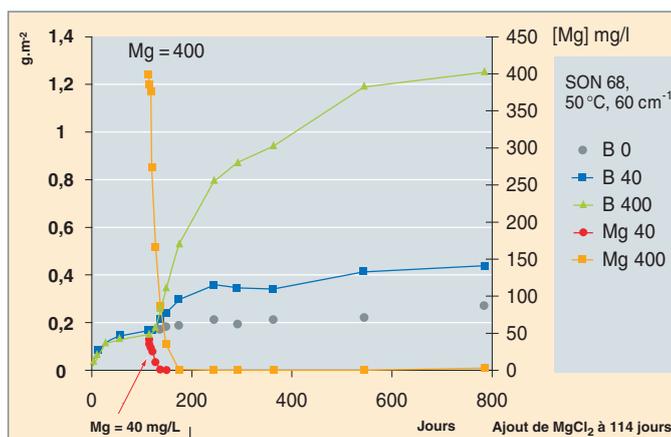


Fig. 50. Quantité de verre altéré (axe de gauche, B0, B40, B400) et concentrations en magnésium (axe de droite, Mg 40, Mg 400) en fonction du temps, obtenues lors de l'altération d'un verre R7T7 inactif, avec ajout de 40 ou 400 mg/L de MgCl<sub>2</sub> dans la solution après 114 jours d'altération. L'ajout de magnésium dans la solution cause une nette reprise d'altération (expérience réalisée sans renouvellement de l'eau, à 50 °C, avec un rapport surface de verre/volume de solution de 60 cm<sup>-1</sup>).

### Des plans d'expériences pour l'étude de l'altération des verres sur un domaine de composition

La méthodologie des plans d'expériences est utilisée lorsque le principal objectif de l'étude est de caractériser un domaine de composition et d'étendre à ce domaine les connaissances acquises sur un verre de référence bien caractérisé. Cette méthode consiste à définir les variables à prendre en compte (les éléments chimiques ou groupes d'éléments chimiques), à postuler un modèle liant ces variables aux réponses étudiées (par exemple, la vitesse initiale d'altération ou le pH de la solution) et à construire une matrice expérimentale qui minimise le nombre d'expériences à mener pour obtenir tous les coefficients du modèle avec la meilleure précision possible. On obtient alors le comportement d'un verre compris dans le domaine de composition par interpolation des résultats obtenus sur les verres du plan d'expériences.

Cette méthode est particulièrement utile pour l'étude des verres industriels, pour lesquels les contraintes issues du procédé d'élaboration imposent certaines plages de variation dans la composition chimique. Cependant, la grande complexité de ces verres (typiquement, une trentaine d'oxydes) ne permet pas une étude exhaustive de l'ensemble des effets des éléments chimiques et de leurs interactions (pour laquelle quelque 2<sup>30</sup> expériences seraient nécessaires !). On s'appuie donc sur des connaissances plus générales sur l'effet de la composition pour identifier *a priori* les principaux éléments et interactions à considérer, ce qui permet en général de se « limiter » à une vingtaine ou une trentaine de compositions à étudier.

Les cinétiques d'altération observées lors de la lixiviation des verres nucléaires présentent plusieurs régimes : typiquement, par exemple pour les verres de type R7T7 en eau initialement pure, un régime de vitesse initiale est suivi d'une phase de chute de vitesse puis d'un régime de vitesse résiduelle.

L'exploration des domaines de composition des verres industriels (en particulier R7T7 et AVM) par le biais des plans d'expériences a permis de formuler des lois statistiques simples reliant la vitesse initiale ou la vitesse résiduelle aux teneurs des principaux constituants de ces verres. Par exemple, la formule empirique ci-dessous donne avec une précision de l'ordre de 0,2 10<sup>-4</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> la valeur de la vitesse résiduelle à 50 °C des verres du domaine R7T7 (pour une altération en eau initialement pure et non renouvelée :

$$V_r (10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}) = -261 \times \text{Si} - 1677 \times \text{B} - 431 \times \text{Na} - 359 \times \text{Al} + 61 \times \text{Fe} + 48 \times \text{Fl} + 210 \times \text{FP} + 3207 \times (\text{Si} \times \text{B}) + 147 \times (\text{Si} \times \text{Na}) + 1513 \times (\text{Si} \times \text{Al}) + 602 \times (\text{Si} \times \text{Fe}) + 768 \times (\text{Si} \times \text{Fl}) + 397 \times (\text{Si} \times \text{FP}) + 5389 \times (\text{B} \times \text{Na}) + 53 \times (\text{Na} \times \text{Al})$$

Dans cette formule on exprime la teneur massique des oxydes correspondants aux 7 variables du modèle (Si, B, Na, Al, Fe, fines [Fl], produits de fission[FP] ramenée à la somme de ces

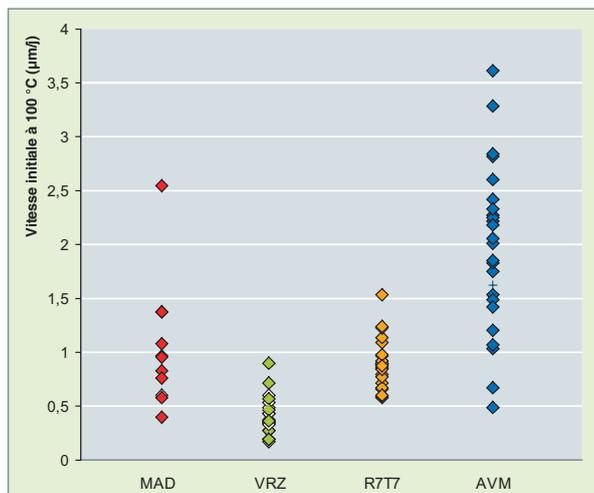


Fig. 51. Vitesses initiales d'altération à 100 °C en eau pure pour quatre domaines de composition de verres borosilicatés (chaque point représente une composition). Les verres MAD sont étudiés en vue du conditionnement de déchets MAVL ; les VRZ sont des verres résiduels de vitrocristallins qui avaient été envisagés pour le conditionnement spécifique d'actinides mineurs ; les verres R7T7 et AVM sont des verres industriels produits respectivement dans les usines de La Hague et de Marcoule. Comparée à la vitesse résiduelle, la vitesse initiale d'altération dépend assez peu de la composition du verre.

constituants dans le verre et exprimé en pour-cents. Appliqué au verre de référence R7T7, le modèle prédit une vitesse de 0,45 × 10<sup>-4</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 50 °C, soit environ 6nm/an, en bon accord avec la mesure.

La comparaison des différents domaines de composition étudiés fait ressortir les points suivants :

- les valeurs des vitesses initiales sont du même ordre de grandeur pour tous les verres, non seulement à l'intérieur d'un domaine de composition, mais également pour l'ensemble des verres. Elles sont de l'ordre du µm par jour, soit de quelques g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 100 °C et pH 7 (fig. 51), et augmentent avec la température et le pH ;
- en revanche, les valeurs de vitesse à long terme sont très dépendantes de la composition : certains verres ne présentent pratiquement pas de chute de vitesse, alors que d'autres, riches en Ca, Ti et Zr, présentent une vitesse d'altération à long terme nulle ou quasi-nulle (fig. 52).

Ce sont ces valeurs de vitesses d'altération (initiale et résiduelle), associées à des valeurs de taux de fracturation des colis de verre, qui permettent de calculer des durées de vie des conteneurs de verre en situation de stockage. Ainsi, pour l'ensemble des verres R7T7 du domaine de composition spécifié, les modèles opérationnels prévoient une durée de vie (temps nécessaire pour altérer complètement la matrice vitreuse) de l'ordre de 300 000 ans, ce qui garantit des doses relâchées à l'exutoire du stockage bien en dessous des normes édictées par les autorités de sûreté.

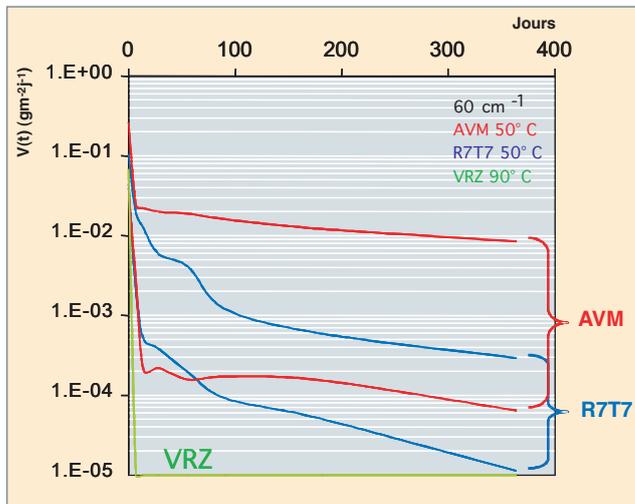


Fig. 52. Vitesses mesurées lors de l'altération des verres des plans d'expérience R7T7, AVM à 50 °C et VRZ à 90 °C pour un rapport Surface de verre / Volume de solution de 60  $\text{cm}^{-1}$ . Les courbes présentées enveloppent les courbes expérimentales recueillies pour les 25 verres de chaque domaine de composition. La vitesse résiduelle dépend beaucoup de la composition du verre.

### Conclusion sur l'altération des verres par l'eau

La compilation des données acquises sur des centaines de compositions de verres nucléaires borosilicatés permet, d'une part, d'avoir une bonne représentation statistique de l'effet de la composition sur les cinétiques d'altération en eau pure, pour tous les domaines de composition des verres industriels. D'autre part, il est maintenant possible d'interpréter le rôle des éléments majeurs : ainsi, une teneur élevée en silicium est favorable à toutes les étapes de l'altération ; le calcium augmente la vitesse initiale mais, en s'intégrant dans le gel, favorise la chute de vitesse d'altération, alors que dans les mêmes conditions le magnésium maintient des vitesses élevées en favorisant la précipitation de phases secondaires ; le zirconium diminue la vitesse initiale mais ralentit ensuite la recondensation du gel, et l'aluminium participe à la précipitation rapide de zéolites. Quand sa solubilité est importante à cause d'un pH élevé (ce qui peut être dû à la teneur du verre en alcalins) et quand le rapport Al/Si est élevé, la formation de ces zéolites contribue à la déstabilisation du gel, ce qui induit des vitesses d'altération élevées.

Les mécanismes à l'œuvre dans ces effets de composition sont les mêmes lorsque les éléments chimiques proviennent non pas du verre lui-même, mais de la solution d'altération. Ces connaissances pourront donc être transposées à l'étude de l'influence de l'environnement sur les cinétiques d'altération. Dans ce cas, cependant, l'un des facteurs principaux est le flux d'éléments que peut apporter ou évacuer le milieu. Ces études nécessiteront donc un travail important de couplage chimie - transport.

Enfin, parallèlement aux études sur les verres d'intérêt nucléaire, les travaux en laboratoire menés sur les verres silicatés anciens d'origine naturelle ou anthropique ont ouvert la voie à une généralisation des concepts. Ainsi, les mécanismes d'altération par l'eau de tous les verres silicatés (interdiffusion, hydrolyse, condensation et précipitation de phases secondaires), ainsi que les régimes cinétiques associés (vitesse initiale, chute de vitesse, vitesse résiduelle) semblent pouvoir être généralisés, et ce, malgré des différences de composition notables. Des échantillons de verres basaltiques ou d'obsidiennes altérés sur des temps géologiques dans des environnements bien caractérisés, ainsi que des verres romains altérés depuis l'Antiquité, sont utilisés pour valider les modèles prédictifs destinés à évaluer la performance des colis de verre nucléaire dans des conditions de stockage géologique.

### La résistance des verres à l'auto-irradiation

Les verres nucléaires de haute activité ont pour objectif de confiner sur le long terme la majorité de la radioactivité des déchets produits par l'industrie nucléaire. Cela est réalisé par l'incorporation dans la structure vitreuse des atomes radioactifs. Ces éléments sont, par nature, instables et se désintègrent par conséquent, spontanément en d'autres noyaux, ce qui conduit à une libération d'énergie dans le verre sous forme d'ondes électromagnétiques et de particules chargées en mouvement. Garantir le bon confinement de ces éléments radioactifs sur le long terme nécessite d'évaluer l'impact potentiel de cette auto-irradiation sur les propriétés intrinsèques du verre.

#### Nature et origine des différents rayonnements susceptibles d'affecter les verres

Les principales sources d'irradiation dans les verres nucléaires résultent [1] :

- des désintégrations  $\alpha$  issues des actinides mineurs, notamment Np, Am et Cm, conduisant à l'émission de deux particules chargées, un noyau léger d'hélium (He) et un noyau lourd de recul, fils de la désintégration ;
- des désintégrations  $\beta$  provenant des produits de fission (PF), conduisant à l'émission d'un électron ou d'un positon et d'un noyau de recul de faible énergie, noyau fils de la désintégration ;
- des transitions  $\gamma$  accompagnant les désintégrations  $\beta$  et  $\alpha$ , conduisant à l'émission de photons ;
- et, dans une moindre mesure, des réactions ( $\alpha, n$ ), des fissions spontanées ou induites, des réactions ( $n, \alpha$ ) dont la plus fréquente est la réaction  $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ .

Tableau 11.

Caractéristiques des différentes sources de rayonnement dans les verres nucléaires (Le nombre de désintégrations par gramme correspond au verre R7T7 utilisé pour vitrifier les solutions issues du traitement des combustibles REP irradiés à un taux de combustion* de 33GW.j/t).						
Sources d'irradiation	Parcours dans le verre	Énergie déposée (Gy)		Nombre de déplacements atomiques par événement	Nombre de désintégrations par gramme de verre à 10 <sup>4</sup> ans	Nombre de déplacements atomiques par gramme de verre à 10 <sup>4</sup> ans
		à 10 <sup>4</sup> ans	à 10 <sup>6</sup> ans			
<b>Désintégration <math>\alpha</math></b> Ion hélium (4 à 6 Mev) Noyau de recul (0,1Mev)	~ 20 $\mu\text{m}$	~ 3.10 <sup>9</sup>	~ 10 <sup>10</sup>	~ 200	~ 3.10 <sup>18</sup>	~ 6.10 <sup>20</sup>
	~ 30 nm	~ 6.10 <sup>7</sup>	~ 3.10 <sup>8</sup>	~ 2 000		~ 6.10 <sup>21</sup>
<b>Désintégration <math>\beta</math></b>	1 mm	~ 3.10 <sup>9</sup>	~ 4.10 <sup>9</sup>	~ 1	7.10 <sup>19</sup>	7.10 <sup>19</sup>
<b>Transition <math>\gamma</math></b>	qqc cm	~ 2.10 <sup>9</sup>	~ 2.10 <sup>9</sup>	<< 1	2.10 <sup>19</sup>	<< 2 10 <sup>19</sup>
Réactions ( $\alpha, n$ )	1 m	~ 2.10 <sup>2</sup>	~ 9.10 <sup>3</sup>	200 à 2 000	3.10 <sup>12</sup>	6.10 <sup>14</sup> à 6.10 <sup>15</sup>
Fissions spontanées et induites	PF: 10 $\mu\text{m}$	~ 2.10 <sup>4</sup>	~ 4.10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>11</sup> à 10 <sup>12</sup>	10 <sup>16</sup> à 10 <sup>17</sup>
	neutron: 1m			200 à 2 000		2.10 <sup>13</sup> à 10 <sup>15</sup>

Ces différents types de particules ou de rayonnements vont perdre leur énergie en interagissant avec les atomes du verre par deux types de processus, des interactions inélastiques (excitations électroniques, ionisations) et des interactions élastiques (chocs balistiques pouvant déplacer les atomes du verre).

Le tableau 11, qui détaille les différentes sources d'irradiation, montre que la majorité de l'énergie déposée dans les verres nucléaires provient des désintégrations *alpha*, des désintégrations *bêta* et des transitions gamma. Les désintégrations bêta, les transitions gamma, et les noyaux d'hélium issus des désintégrations *alpha* interagissent essentiellement de manière électronique avec les atomes du réseau vitreux. Les noyaux de recul des désintégrations alpha conduisent, quant à eux, principalement à des interactions élastiques entre noyaux et sont à l'origine de la majorité des déplacements atomiques subis par le verre en situation de stockage.

Ainsi, afin d'évaluer si ces différentes sources d'irradiation peuvent modifier les propriétés des verres nucléaires pendant leur stockage, des études ont été entreprises, dès les années 70, dans les laboratoires du CEA, en ayant soin de discerner l'impact des deux processus d'interaction, à savoir les effets électroniques et nucléaires.

### Méthodologies d'étude des effets d'auto-irradiation

L'objet de ces études est de déterminer si les propriétés des verres vont être ou non modifiées par l'accumulation des désintégrations qui se produisent en leur sein pendant leur stockage géologique.

Il est, par conséquent, indispensable de trouver des moyens d'accélérer l'échelle de temps pour simuler les conséquences potentielles pouvant survenir sur des durées très importantes, typiquement de la dizaine à plusieurs centaines de milliers d'années.

À cet effet, une approche basée sur plusieurs axes complémentaires a été mise en œuvre au CEA. Elle se compose principalement d'expériences spécifiques permettant d'étudier à l'échelle du laboratoire (sur une période de l'ordre de l'année) le vieillissement des verres nucléaires en situation de stockage, et de simulations atomistiques permettant de comprendre, à l'échelle atomique, l'origine des phénomènes observés. Cet ensemble d'éléments constitue la base nécessaire à l'élaboration de modèles de comportement à long terme robustes.

### Études de verres dopés en éléments radioactifs

Il s'agit d'incorporer dans un verre des éléments radioactifs de périodes courtes afin d'accumuler rapidement, à l'échelle de temps des études de laboratoire, des doses de désintégration les plus importantes possibles. Cette méthodologie d'étude a

l'avantage d'être la plus représentative, puisqu'elle conduit à une irradiation de l'ensemble du volume du verre identique au cas réel et qu'elle réunit toutes les composantes des désintégrations. Par exemple, pour l'étude des désintégrations alpha, cette technique simule à la fois les conséquences de la particule *alpha* (noyau d'hélium) et du noyau de recul.

En revanche, elle comporte le désavantage de travailler sur des échantillons radioactifs, ce qui limite les possibilités de caractérisation aux techniques disponibles dans cet environnement. De plus, compte tenu de l'intégration plus rapide des doses de désintégrations dans ces matériaux d'étude qu'en situation réelle de stockage, la question relative à l'effet du **débit de dose\*** doit être évaluée. Cela est réalisé par le biais de l'élaboration de matériaux comportant des teneurs en dopant différentes permettant l'étude des effets d'irradiation à des débits de dose différents.

Les études sur les matériaux dopés ont commencé au CEA dans les années 70 avec pour but premier d'évaluer l'impact de l'auto-irradiation sur les propriétés macroscopiques du verre, et, du fait du perfectionnement des techniques de caractérisation en environnement radioactif se poursuivent encore, à l'heure actuelle, en s'étendant également au comportement de la structure atomique du verre.

### Études de verres radioactifs réels

Cette technique consiste à fabriquer des verres radioactifs de laboratoire de composition comparable au verre réel, ou à étudier directement des verres radioactifs produits industriellement. Bien que ne permettant pas d'accéder à un vieillissement accéléré, cette technique a l'avantage de représenter le cas réel et de permettre des observations significatives à l'échelle humaine (10-30 ans). En effet, près de la moitié de l'énergie déposée par les désintégrations *bêta* et *gamma* l'est dans les 30 premières années. Des verres simulant les verres actuels produits par AREVA ont été élaborés au CEA dans les années 80-90, et un échantillon d'un verre radioactif produit industriellement par AREVA a été prélevé dans le milieu des années 90 et est toujours utilisé pour valider sur un objet réel les données obtenues par les autres axes d'étude.

### Irradiations externes des verres

Ce troisième axe d'étude est basé sur l'utilisation de verres simulants non radioactifs, dans lesquels la sollicitation d'irradiation est simulée par des techniques d'irradiations externes (neutrons, ions lourds, électrons,  $\gamma$ ). Cet axe a pour objectif d'accéder assez facilement par l'expérimentation aux évolutions macroscopiques comme microscopiques engendrées dans le matériau. Cette approche permet également, en caractérisant les verres par des techniques spectroscopiques perfectionnées, d'accéder expérimentalement au comportement de la structure atomique du verre sous irradiation.

De plus, le choix du type d'irradiation permet de simuler les différents types de désintégrations et aussi de dissocier les effets électroniques des effets nucléaires, ce qui s'avère nécessaire pour comprendre l'origine des phénomènes observés.

Les effets perturbateurs liés aux forts débits de doses injectés et aux faibles volumes irradiés sont les inconvénients majeurs dont ce type d'expérimentation souffre. La connaissance précise de ceux-ci permet, par comparaison avec les résultats des autres axes, de discerner les effets pertinents des artefacts expérimentaux. Ce type d'étude a été entrepris dès les années 80 pour évaluer les effets des désintégrations *bêta* et des transitions *gamma* avec une accentuation de celles-ci à la fin des années 90, du fait du développement des outils expérimentaux. Parallèlement, les études des effets des interactions nucléaires ont été abordées par des irradiations aux ions lourds, afin de compléter les études menées sur les verres radioactifs dopés en actinides.

### Modélisation atomistique de l'auto-irradiation des verres

Les progrès importants effectués ces dernières années sur les capacités de calcul ont permis une simulation numérique à l'échelle atomique des phénomènes mis en jeu lors de l'auto-irradiation dans les verres.

Jusqu'à présent, dans ce domaine, ont surtout été mises en œuvre des études par dynamique moléculaire pour appréhender les effets balistiques (ou nucléaires) induits par les noyaux de recul émis lors des désintégrations *alpha*. Cette approche tire avantage du fait que la trajectoire des noyaux de recul est relativement courte, que la durée des décroissances énergétiques des projectiles primaires ou secondaires est rapide et que l'essentiel des décroissances énergétiques est de nature élastique. Ainsi, il devient possible, dans des systèmes vitreux modèles de quelques dizaines à quelques centaines de milliers d'atomes, de simuler la trajectoire d'un noyau de recul et l'ensemble des phénomènes dynamiques que son passage provoque. Une vision à l'échelle atomique de la tenue du réseau vitreux sous irradiation est ainsi disponible.

Les premières études des verres nucléaires par simulation ont débuté au milieu des années 90 et ont conduit, du fait de l'augmentation considérable des moyens de calculs, ces dernières années, à des études ayant notamment permis de simuler des doses correspondant à environ 10 000 ans de stockage des verres réels.

Ainsi, le couplage de ces différents axes d'étude permet à la fois d'évaluer l'impact de l'auto-irradiation du verre sur son comportement macroscopique et ainsi de juger du maintien de la capacité de confinement des éléments radioactifs sur le long terme, mais permet aussi de comprendre l'origine atomique des phénomènes mis en jeu, élément indispensable à la construction des modèles de comportement à long terme.

## Effet de l'auto-irradiation du verre sur ses propriétés intrinsèques

### Effet des désintégrations bêta et des transitions gamma

L'étude de l'effet des interactions électroniques induites par les désintégrations *bêta* et les transitions *gamma* est essentiellement abordée par des irradiations externes aux électrons.

Des verres de compositions chimiques représentatives des verres nucléaires produits industriellement ont ainsi été irradiés jusqu'à des doses équivalentes à celles reçues en environ 1 000 ans de stockage, soit plus de 70% de la dose totale reçue en 1 million d'années.

Ces irradiations n'ont pas engendrées de modifications détectables des propriétés macroscopiques (densité, propriétés mécaniques). De plus, le verre présente toujours après irradiation une microstructure homogène.

Dans la littérature, diverses études ont mentionnées des évolutions notables des propriétés de certains verres d'oxydes par bombardement électronique ; aussi une démarche d'analyse a-t-elle été mise en place afin de comprendre l'origine de l'absence d'évolution observée sur les verres nucléaires.

Dans un premier temps, des verres de compositions chimiques simplifiées par rapport aux verres nucléaires ont été élaborés afin de faciliter l'étude du comportement de la structure du verre [4], puis des éléments chimiques ont été progressivement ajoutés afin de se rapprocher de la composition réelle des verres nucléaires [5,6].

Ces études ont montré que les verres les plus simples présentent des évolutions notables de structure pouvant être induites par une migration des atomes de sodium sous irradiation électronique. Cette migration a pour principale conséquence d'augmenter la connectivité (ou polymérisation) du réseau vitreux silicaté, de convertir partiellement les atomes de bore d'une coordinence 4 à une coordinence 3 et de former de l'oxygène moléculaire dissous.

L'ajout de certains éléments chimiques à ces verres simples, et, en particulier, les éléments de transition et les terres rares, permet de limiter voire de bloquer les évolutions structurales. Ces études ont mis en évidence dans ces verres des processus de réduction sous irradiation de ces éléments chimiques qui inhiberaient la création des défauts ponctuels à l'origine des évolutions structurales observées sur les verres simples.

### Effet des désintégrations alpha

Comme évoqué plus haut, les désintégrations *alpha* constituent la principale source d'endommagement nucléaire dans le verre en situation de stockage, via les déplacements atomiques induits par les noyaux de recul, noyaux fils de l'émetteur *alpha*.

Les effets associés ont été principalement étudiés par l'étude de verres dopés avec un actinide à période courte, à savoir l'isotope du curium de masse atomique 244. En effet, compte tenu de sa courte période radioactive (18,1 ans), le verre d'étude intégrera en quelques années des doses équivalentes à celles que subira le verre nucléaire pendant les milliers d'années de sa période de stockage. De plus, afin d'évaluer les éventuels artéfacts induits par cette accélération de l'échelle de temps, des verres à des taux de charges différents ont été élaborés et suivis régulièrement. En effet, la comparaison des propriétés mesurées sur les différents verres pour une même dose d'intégration permet de renseigner sur l'influence du paramètre vitesse d'intégration.

En parallèle, des irradiations externes par des ions lourds, permettant de simuler les effets nucléaires, et des simulations atomistiques par dynamique moléculaire ont permis d'affiner la compréhension des effets d'irradiations d'origine nucléaire.

### Comportement macroscopique du verre nucléaire sous auto-irradiation alpha

Les désintégrations  $\alpha$  induisent un léger gonflement du verre nucléaire. La variation relative de densité est représentée sur la figure 53. Après une décroissance rapide de la densité aux doses les plus faibles, celle-ci se stabilise autour d'un seuil de saturation. Les études par irradiation externe et par modélisation de type dynamique moléculaire confirment ce type de variation.

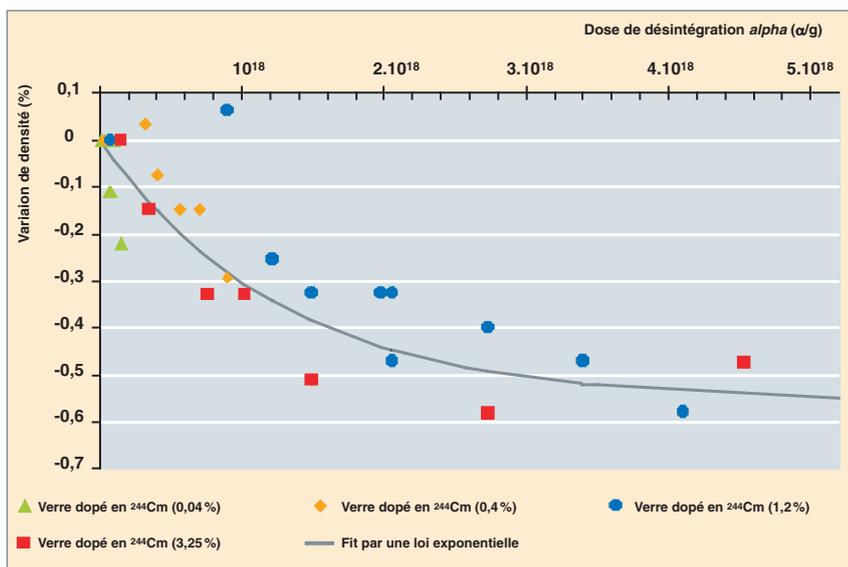


Fig. 53. Évolution de la densité des verres dopés en curium avec la dose de désintégrations  $\alpha$ . La courbe en trait continu correspond à l'ajustement des points expérimentaux par un modèle exponentiel.

Un modèle exponentiel de type de celui développé par Marples [7], modèle dans lequel la variation de volume de l'échantillon est proportionnelle à la fraction de volume endommagé une fois, reproduit correctement le comportement expérimental. L'analyse détaillée de ce modèle permet de déterminer un volume élémentaire endommagé par une désintégration alpha d'environ  $280 \text{ nm}^3$ , soit une valeur tout à fait comparable à celle d'environ  $300 \text{ nm}^3$  obtenue par simulation par dynamique moléculaire. Cet élément tend à conforter les résultats obtenus via les différentes méthodes d'études.

Les propriétés mécaniques du verre sont également influencées par l'accumulation de désintégrations alpha. En effet, que ce soit sur les verres dopés en curium ou sur les verres irradiés aux ions, une baisse de la dureté et du module d'Young est observée avec la dose, suivie d'une stabilisation progressive autour de seuils de saturation à des valeurs respectives d'environ 35% et 15% plus basses que celles initiales. Notons aussi que la ténacité du verre, qui caractérise sa résistance à la fracturation, augmente avec l'auto-irradiation du verre. Ces éléments traduisent ainsi une amélioration globale des propriétés mécaniques des verres après irradiation.

La microstructure des verres dopés et irradiés extérieurement a également été caractérisée en fonction de la dose de désintégrations alpha. Il ressort qu'aucune modification de celle-ci n'a pu être détectée, que ce soit à l'échelle du microscope électronique à balayage (résolution d'environ  $100 \text{ nm}$ ) ou à l'échelle du microscope électronique en transmission (résolution du nanomètre). Ainsi, malgré des évolutions de certaines propriétés macroscopiques des verres, leur microstructure reste homogène, montrant l'absence de séparation de phase et de cristallisation sous auto-irradiation alpha.

Les conclusions qui ressortent de l'ensemble des résultats actuels sont les suivantes. D'une part, après une phase d'évolution mineure, les propriétés macroscopiques (gonflement, dureté, module élastique) se stabilisent pour des doses intégrées autour de  $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{18} \alpha/\text{g}$ . D'autre part, la reproductibilité des variations entre les différents verres étudiés présentant des vitesses d'intégration très différentes, puisque s'étalant sur quatre ordres de grandeur, montre l'absence d'effet de débit de dose.

Ce type de comportement a également été observé sur les verres nucléaires étudiés dans d'autres pays (USA, Allemagne, Japon) [8, 9].

### Comportement structural du verre nucléaire sous auto-irradiation alpha

L'évolution structurale des verres irradiés aux ions a été analysée par des techniques spectroscopiques (Raman, RMN, IR). Dans un premier temps, il a été vérifié que le comportement de verres simples s'apparentait à celui des verres complexes dans les mêmes conditions d'irradiation, puis les évolutions structurales de ces verres simples ont été étudiées.

En parallèle, la méthode de la dynamique moléculaire a été utilisée pour simuler l'effet des noyaux de recul sur la structure du verre. Cette méthode, détaillée au début de la monographie (voir *supra* « Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires, p. 33-49 »), a été utilisée pour simuler la structure de verres puis pour soumettre ces structures à des séries de cascades de déplacements de  $600 \text{ eV}$  ou  $4 \text{ keV}$  (les énergies restant faibles par rapport aux énergies réelles pour des raisons de temps de calcul). La simulation d'une cascade de déplacements consiste à « bombarder » la structure avec un projectile lourd pour étudier les conséquences de la cascade de collisions atomiques qui s'ensuit. Cette méthode est donc idéale pour étudier les effets balistiques dans un verre modèle.

Dans un verre nucléaire simplifié à trois oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), il se produit un décalage de la bande Raman à  $495 \text{ cm}^{-1}$  vers de plus grandes fréquences, lorsque la dose d'irradiation augmente, évolution qui, comme pour les propriétés macroscopiques, tend vers un palier de saturation [10] (fig. 54). Ce décalage peut s'interpréter par la diminution des angles moyens Si-O-Si, donc entre les tétraèdres constitutifs du réseau silicaté. Cet élément a aussi été observé par dynamique moléculaire, la variation angulaire mesurée étant de l'ordre de  $2^\circ$ .

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) acquis sur des verres à 5 oxydes sain et irradié montrent une légère dépolymérisation induite par l'irradiation sous la forme d'une augmentation de la concentration de bore en coordinence 3 et d'oxygènes non pontants. Les données obtenues par dynamique moléculaire confirment ces observations et permettent de les quantifier. Ainsi, la diminution de polymérisation induite par l'irradiation se limite à environ 1 % à 2 %.

En parallèle, la distance moyenne Na-O diminue, ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la concentration des atomes de sodium en position de modificateurs de réseau. De plus, les espèces Q3 augmentent au détriment des espèces Q4, expli-

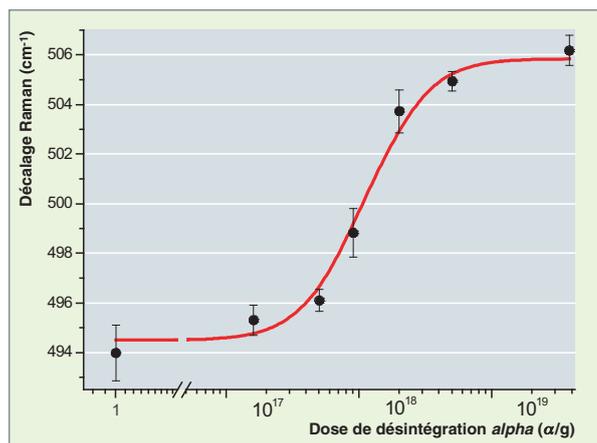


Fig. 54. Position de la bande de vibration des liaisons Si-O-Si en fonction de la dose d'irradiation

quant aussi la légère dépolymérisation du verre sous irradiation (une espèce Q4 est un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  contenant quatre oxygènes pontants alors qu'une espèce Q3 est un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  contenant trois oxygènes pontants et un oxygène non pontant).

Les données détaillées précédemment ont permis de montrer que sous auto-irradiation *alpha* le verre nucléaire évolue peu, tant au niveau de ses propriétés que de sa structure. Ses évolutions sont induites par les interactions nucléaires causées par les noyaux de recul émis lors des désintégrations alpha. Il est intéressant de remarquer que de telles évolutions sont semblables à celles qui sont observées sur des verres non radioactifs, lorsque l'on augmente la température du matériau.

Aussi des études visant à comparer les propriétés et la structure des verres irradiés à celles de verres dont la structure à été volontairement figée à un état à haute température par des trempes thermiques ont elles été réalisées. Celles-ci sont détaillées (voir « Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires, p. 33-49 »). Il en ressort que les sollicitations d'irradiation balistique et de trempe thermique conduisent effectivement à des matériaux très semblables, de température fictive élevée.

À partir de ces données, un modèle d'accumulation de trempes thermiques locales a été proposé pour tenter d'expliquer l'origine des évolutions observées sous irradiation mais aussi l'origine de leur stabilisation à forte dose [11].

Ainsi, durant l'accumulation de cascades de déplacements, la structure du verre est complètement déstabilisée (voir encadré) par les interactions nucléaires. Ensuite le matériau se reconstruit rapidement sans énergie extérieure et sa structure se rapproche de celle d'un verre figé à haute température, ce qui conduit aux évolutions observées.

Lorsque l'ensemble du volume du verre a été endommagé une fois par les cascades de déplacements, toute nouvelle désintégration alpha qui se produit va à nouveau déstabiliser temporairement la structure mais celle-ci se reconstruira de la même manière que lors du premier endommagement. Ainsi, le verre n'évolue plus de façon notable, ce qui expliquerait pourquoi ses propriétés se stabilisent au-delà d'une certaine dose. Notons que la dose de saturation observée expérimentalement sur les évolutions de propriétés macroscopiques (fig. 53) correspond à celle nécessaire pour endommager complètement le verre par les cascades de déplacements, ce qui conforte le modèle proposé.

Ainsi, le peu d'évolution des verres nucléaires sous auto-irradiation *alpha*, comparativement à certains minéraux [12], s'expliquerait par sa nature initiale désorganisée.

### La simulation par dynamique moléculaire appliquée aux études de comportement du verre sous irradiation

Initiés depuis plus de dix ans, les calculs de dynamique moléculaire se sont d'abord attachés à simuler des cascades de déplacements individuelles sur toute la gamme d'énergie 0 keV–100 keV. Les énergies réelles des noyaux de recul ont été atteintes [13], notamment grâce au développement d'une méthode appelée CoMoD (pour *Combined Molecular Dynamics*), couplant deux types de dynamiques moléculaires. Une continuité des résultats entre les basses et les hautes énergies a pu être mise en évidence.

L'ensemble des calculs de cascades individuelles dans les verres aboutit aux conclusions suivantes :

- le déroulement des cascades de déplacement se subdivise en deux phases (fig. 55) :
  - la phase des chocs proprement dits au cours de laquelle se produit l'ensemble des collisions entre les atomes. Cette phase s'accompagne d'un fort échauffement de la matrice et d'une dépolymérisation de la structure par rupture des liaisons interatomiques. Parallèlement, une diminution de la densité atomique en cœur de cascades est observée ;

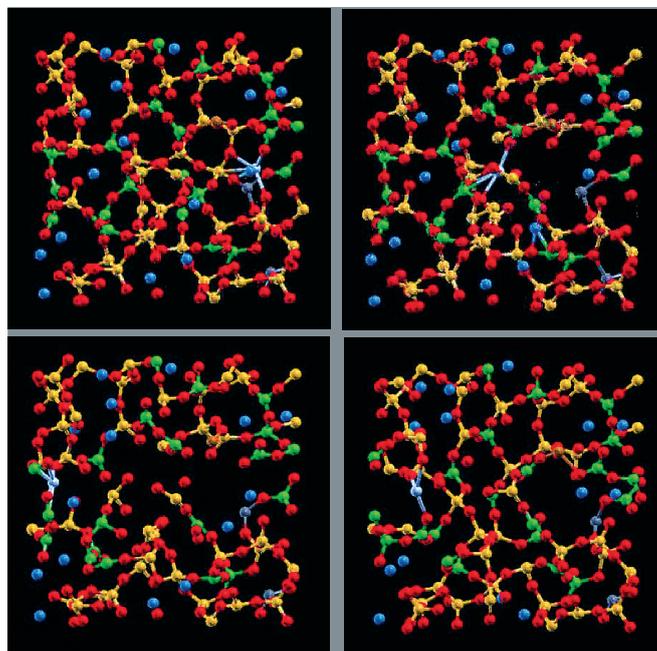


Fig. 55. Déroulement d'une cascade de déplacements : quatre vues successives. En haut à gauche, le verre initial contenant l'atome d'uranium (atome bleu ciel) qui va être accéléré avec une énergie de 800 eV ( $t = 0$  ps). En haut à droite, début de la phase balistique induite par le projectile d'uranium ( $t = 0,013$  ps). En bas à gauche, fin de la phase balistique correspondant au maximum de liaisons rompues ( $t = 0,038$  ps). En bas à droite, reconstruction de la structure du verre après la phase balistique ( $t = 0,25$  ps).

– la phase de relaxation au cours de laquelle le verre se reconstruit. On observe une reconstruction importante de la structure vitreuse proche de son état initial avec néanmoins en moyenne une légère dépolymérisation de la structure et un léger gonflement.

- les déplacements atomiques sont de plusieurs types, selon l'énergie de la collision :
  - les chocs les plus énergétiques produisent des déplacements individuels, c'est-à-dire qu'un atome est arraché de son site et change totalement d'environnement local. Ces déplacements individuels se produisent en début de cascade lorsque les énergies portées par les atomes sont importantes ;
  - les chocs les moins énergétiques produisent des déplacements collectifs d'une chaîne d'atomes connectés les uns aux autres. Ces déplacements collectifs se produisent davantage en fin de cascade ;
- le rôle des éléments mobiles (Na, en particulier) est important, car ils donnent au réseau vitreux une souplesse de réorganisation qui limite l'accumulation des contraintes et permet au verre de se reformer plus rapidement dans un état proche de son état d'origine ;
- les cascades de déplacements ne sont pas homogènes. Il a été montré que la qualité de la reconstruction dépendait du degré d'échauffement local. Il apparaît notamment un pic d'endommagement pour les échauffements intermédiaires entre les basses énergies pour lesquelles les endommagements sont faibles et les hautes énergies pour lesquelles l'échauffement est suffisant pour garantir une meilleure reconstruction de la structure.

### L'auto-irradiation modifie-t-elle la réactivité chimique entre le verre et l'eau ?

Le confinement d'éléments radioactifs provoque des champs de rayonnement au sein de la matrice vitreuse pouvant induire deux types d'effets :

- des effets sur la structure du solide pouvant modifier ses propriétés physiques et la réactivité chimique entre le verre et l'eau ;
- des effets à l'interface solide/liquide pouvant affecter la cinétique d'altération du verre par l'eau, notamment du fait de la production d'**espèces radiolytiques\***.

Deux paramètres vont permettre de caractériser l'auto-irradiation issue des atomes radioactifs en situation de stockage. L'activité du rayonnement, qui correspond au nombre de désintégrations se produisant pendant un intervalle d'une seconde, diminue progressivement avec le temps, du fait de la disparition progressive des éléments les plus radioactifs. La dose de désintégrations, qui correspond au nombre de désintégrations accu-

mulées entre la fabrication du matériau et un temps  $t$  de la période de stockage, augmente progressivement avec le temps, du fait du cumul des désintégrations durant cette période.

### Influence de l'activité des rayonnements $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ sur la réactivité chimique entre le verre et l'eau

Des expériences ont été conduites sur des verres radioactifs élaborés en laboratoire dont la teneur en radioéléments a été volontairement ajustée pour simuler les activités des verres en situation de stockage. En complément des essais d'altération sous eau de verres radioactifs industriels prélevés à l'usine de La Hague ont été réalisés, de manière à confirmer les conclusions obtenues sur des objets réels. Ces études ont notamment pour objectif d'évaluer si la radiolyse de l'eau induite par l'activité des verres peut modifier la réactivité chimique entre le verre et l'eau, du fait de la génération d'espèces radiolytiques.

Les vitesses initiales d'altération mesurées sont indépendantes des activités  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  des verres [14]. De plus, la dépendance en température de cette vitesse est exactement la même que celle du verre inactif de même composition, ce qui signifie que l'énergie d'activation associée à cette réaction d'hydrolyse est identique (fig. 56). Notons également que le comportement des verres nucléaires est très proche de celui d'un verre basaltique naturel.

Ces éléments montrent que la réactivité chimique entre le verre et l'eau, mesurée par la vitesse initiale d'altération, n'est pas influencée par l'activité radioactive du verre.

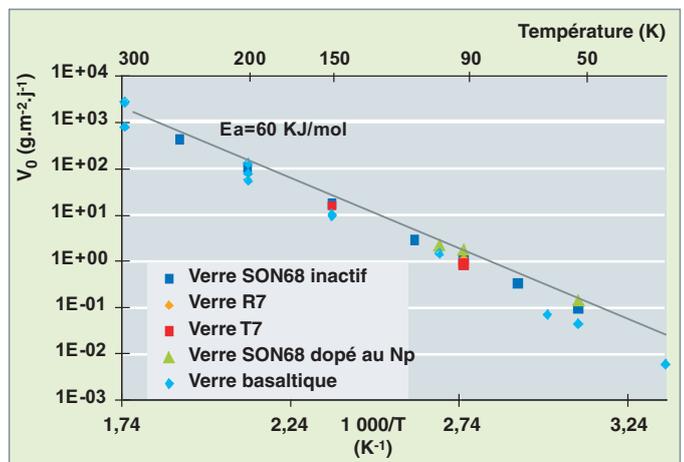


Fig. 56. Dépendance de la vitesse initiale d'altération de verres, en fonction de la température.

### Influence de la dose de désintégrations sur la réactivité chimique entre le verre et l'eau

Pour étudier les effets potentiellement induits par l'accumulation de désintégrations dans le verre, en fonction du temps, il est nécessaire de trouver des moyens d'accélérer l'échelle de temps. Pour cela deux types de verres ont été préparés en laboratoire :

- des verres ne contenant que des isotopes radioactifs de période courte ont permis d'intégrer en quelques années des doses de désintégrations équivalentes à celles que subira le verre nucléaire pendant les milliers d'années de sa période de stockage ;

- des verres non radioactifs ont été irradiés par des faisceaux de particules chargées afin de reproduire l'endommagement provoqués par l'accumulation de désintégrations.

Ainsi, des irradiations aux électrons ont permis de simuler l'accumulation de désintégrations *bêta* dans le verre. Les expériences d'altération des verres en mode soxhlet, c'est-à-dire avec un renouvellement permanent d'eau pure, n'ont pas montré de différence entre l'altération du verre irradié et celle du verre initial.

Les effets liés à l'accumulation de désintégrations *alpha* ont été étudiés sur des verres dopés en Cm 244 et sur des verres irradiés par des ions lourds (fig. 57) La vitesse initiale d'altération mesurée dans les mêmes conditions sur un verre non irradié est indiquée par la ligne noire. Ces données ne montrent pas de dépendance significative de cette propriété avec la dose de désintégrations *alpha*, alors que d'autres (dureté, module élastique, densité) sont affectées.

Cette absence d'impact s'explique par la nature des modifications structurales du verre sous auto-irradiation *alpha*. En effet, l'irradiation conduit à un verre de structure quasiment identique mais de plus haute température fictive, c'est-à-dire légèrement moins polymérisée (1 à 2%) et possédant des angles entre les tétraèdres de silice légèrement plus faibles. Ces faibles évolutions ne sont pas suffisamment importantes pour modifier la réactivité chimique entre le verre et l'eau, ce paramètre étant principalement contrôlé par la chimie du verre, les paramètres structuraux n'intervenant qu'en deuxième ordre. En revanche, certaines propriétés macroscopiques, et notamment les propriétés mécaniques, sont plus sensibles à ces paramètres. En particulier, une diminution de la coordinence moyenne du bore et

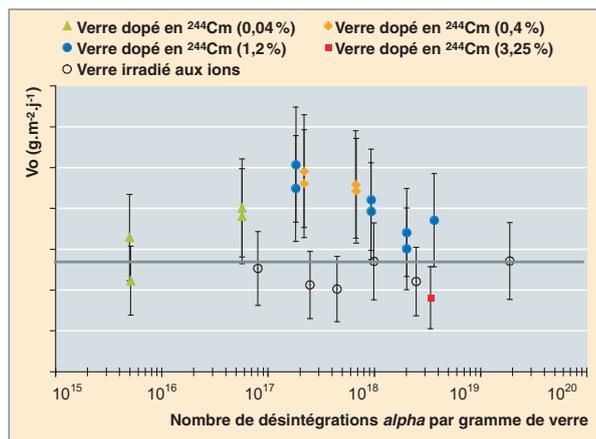


Fig. 57. Effet de la dose alpha sur la vitesse initiale d'altération d'un verre.

une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants, même minimales, peuvent modifier la souplesse du réseau et ainsi ses propriétés mécaniques.

### ► Références

[1] G. GENESTE, F. BOUYER, S. GIN, « *Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles* », *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 3147.

[2] M. ARAB, C. CAILLETEAU, F. ANGELI, F. DEVREUX, L. GIRARD, O. SPALLA, *XI Int. Conference on the Physics of Non Crystalline Solids (2006)*, Rhodes (Grèce).

[3] S. RIBET and S. GIN « *Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media* ». *Journal of Nuclear Materials*, 324, (2004) 152.

[4] B. BOIZOT, G. PETITE, D. GHALEB, B. REYNARD, G. CALAS, *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 243 (1999) p. 268.

[5] N. OLLIER, thèse de l'université Claude Bernard - Lyon 1, « *Verres de confinement de déchets nucléaires de type SON68 et leurs produits d'altération : spectroscopie optique des terres rares et de l'uranium* » (2002).

[6] F. OLIVIER, thèse de l'École Polytechnique, « *Influence du dopage par certains éléments de transition sur les effets d'irradiation dans des verres d'intérêt nucléaire* » (2006).

[7] J.A.C. MARPLES, « *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research* », section B, volume 32 (1988) p.480.

[8] W.J. WEBER, R.C. EWING, C.A. ANGELL, G.W. ARNOLD, A.N. CORMACK, J.M. DELAYE, D.L. GRISCOM, L.W. HOBBS, A. NAVROTSKY, D.L. PRICE, A.H.M. STONEHAM, M.C.H. WEINBERG, *Journal of Materials Research*, volume 12 (1997) p.1946.

[9] Y. INAGAKI, H. FURUYA, K. IDEMITSU, T. BANBA, S. MATSUMOTO, S. MURAKOA, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 257 (1992) p.199.

[10] J. DE BONFILS, thèse de l'université Claude Bernard - Lyon 1, « *Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicates- comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires* » (2007).

[11] S. PEUGET, J.-N. CACHIA, C. JÉGOU, X. DESCHANELS, D. ROUDIL, J.-C. BROUDIC, J.-M. DELAYE, J.-M. BART, *Journal of Nuclear Materials*, volume 354 (2006) p.1.

[12] R.C. EWING, W.J. WEBER, F.W. CLINARD, *Progress in Nuclear Energy*, volume 29, n° 2 (1995) p. 63.

[13] J.-M. DELAYE, D. GHALEB, *Physical Review B*, volume 71 (2005) p. 224203. *Physical Review B*, volume 71 (2005) p. 224204.

[14] T. ADVOCAT, P. JOLLIVET, J.-L. CROVISIER, M. DEL NERO, *Journal of Nuclear Materials*, volume 298 (2001) p. 55.

**Stéphane GIN, Isabelle RIBET,**  
**Sylvain PEUGET et Jean-Marc DELAYE,**  
*Département d'études du traitement  
 et du conditionnement des déchets*

## La vitrification en creuset froid

### Le creuset froid: une technologie d'avenir

Les fours de fusion de verre par induction en creuset froid ont été développés pour bénéficier de leurs deux principales caractéristiques :

- le refroidissement du creuset conduit à la formation d'une fine couche de verre figé qui le protège et évite ainsi sa corrosion ; ce qui permet d'élaborer des matériaux très corrosifs à l'état fondu et augmente considérablement sa durée de vie ;
- Le chauffage par induction directe dans le bain de verre fondu permet d'envisager des températures d'élaboration élevées et, de ce fait, d'augmenter la capacité d'élaboration de verre et de développer de nouveaux matériaux de confinement non réalisables dans le procédé actuel (voir « Formulation, structure et propriété des verres nucléaires », p. 33-49).

### Principes de la technologie de vitrification par induction directe en creuset froid

La fusion par induction directe consiste à placer le verre à chauffer dans un champ électromagnétique alternatif créé par un inducteur (la fréquence de ce champ alternatif est de l'ordre de quelques centaines de kilohertz). Le verre liquide étant conducteur électrique (résistivité comprise entre 1 et 10 ohm.centimètre), le champ électromagnétique alternatif y produit des courants induits qui dissipent de la puissance par effet

Joule. Dans l'induction directe, il s'agit de chauffer directement le matériau à fondre et pas le creuset. Ce dernier est métallique (en acier inoxydable, par exemple) ; il est refroidi par une circulation d'eau et divisé en secteurs métalliques séparés par une mince couche d'isolant électrique, pour assurer une relative « transparence » au champ électromagnétique (fig. 58).

Au contact de la paroi froide, il se forme une mince couche de verre figé, d'épaisseur comprise entre 5 et 10 mm, qui sépare le verre fondu du métal froid de la paroi. Le métal du creuset n'est donc pas en contact avec le verre fondu qui est entièrement contenu dans cette « peau » de verre figé, d'où le terme d'« auto-creuset ». L'inexistence d'un contact entre le verre fondu et le métal froid garantit l'absence de corrosion du creuset en dépit de l'agressivité et de la température du verre fondu.

Le verre étant un matériau isolant électrique à température ambiante, il est nécessaire de préchauffer une charge de verre pour initier l'induction. Ce préchauffage est réalisé, pour les applications nucléaires, en plaçant un anneau en titane ou en zirconium sur la charge initiale de verre. Cet anneau s'échauffe sous l'action du champ électromagnétique, puis son oxydation fournit de l'énergie au verre et permet la fusion de ce dernier. À la fin de cette phase d'amorçage de l'induction, le métal totalement oxydé est un constituant du verre.

Comme le creuset chaud actuel, le four fonctionne ensuite en semi continu ; l'alimentation en produit à fondre est continue et la coulée en conteneur du verre élaboré est séquentielle. A la fin de chaque coulée un volume de verre fondu suffisant est conservé dans le four pour maintenir l'induction et poursuivre la fusion.

Ce procédé de vitrification par induction directe en creuset froid est très compact comparativement aux fours céramiques à électrodes.

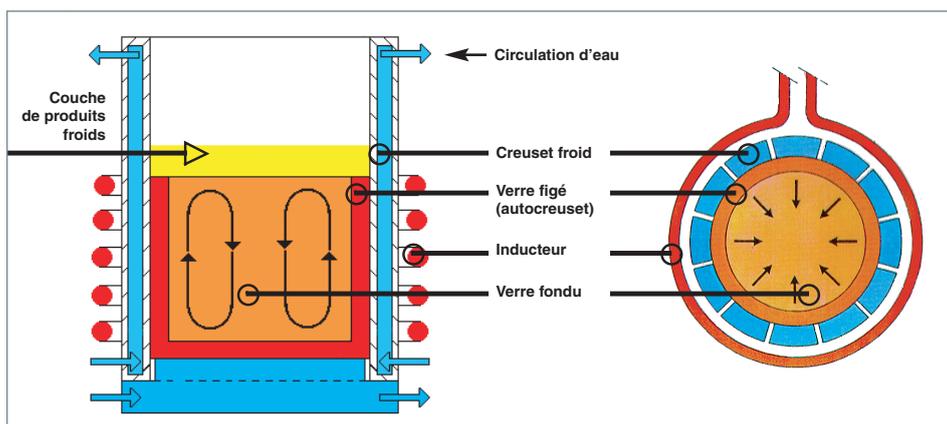


Fig. 58. Schéma de principe d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid.

## État de l'art et développements technologiques sur la vitrification par induction directe en creuset froid

Le procédé de vitrification des solutions de PF par induction directe en creuset froid est en phase de développement principalement en France et en Russie.

Le développement de cette technologie a été engagé au CEA Marcoule depuis plus de 20 ans, principalement pour le traitement des solutions de produits de fission. Une étape importante de ce développement a été la connection d'un four échelle 1 (diamètre intérieur du creuset égal à 650 mm) au calcinateur et au traitement des gaz du prototype inactif de l'une des unités de vitrification de La Hague (fig. 59).

Lorsque la maturité de cette technologie a été jugée suffisante, un groupe de travail tripartite comprenant COGEMA, SGN et CEA a fixé les principales options de conceptions technologiques associées au développement du procédé de vitrification en creuset froid dans un environnement de type atelier de vitrification de La Hague. Les essais et développements réalisés ont permis de définir un creuset optimisé, réplique exacte de celui prévu d'être implanté à La Hague en 2010 environ. Un pilote du creuset froid à l'échelle 1 a été réalisé et connecté au calcinateur du PEV existant, en lieu et place de l'ancien four, ce qui permet de disposer, en inactif, d'une totale représentativité du procédé qui sera mis en œuvre à La Hague (fig. 60).

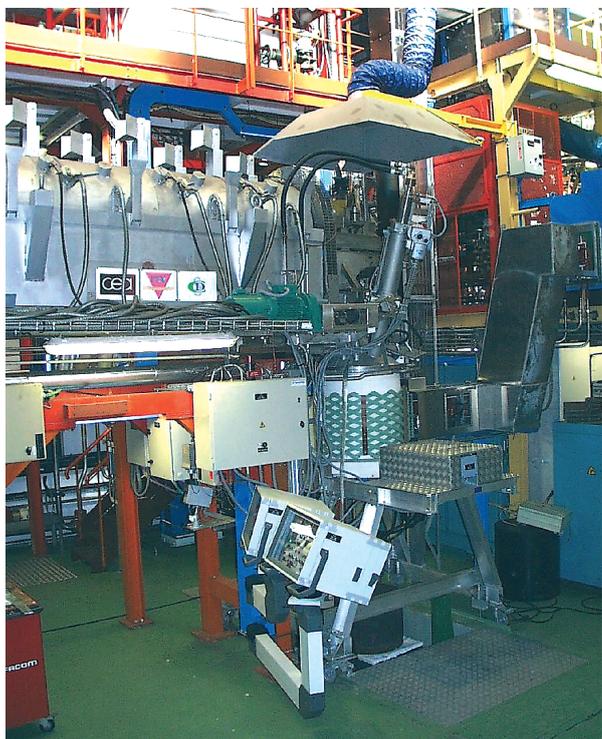


Fig.59. Le Prototype Évolutif de Vitrification (PEV) de Marcoule, équipé d'un four à creuset froid.

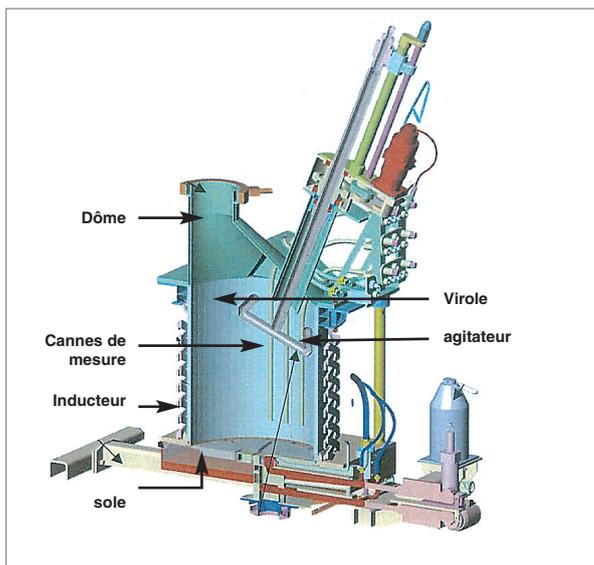


Fig.60. Vue en coupe du creuset froid développé pour les applications à l'usine AREVA de La Hague.

Les développements effectués sur le creuset froid du PEV sur les dix dernières années ont pris en compte les contraintes industrielles.

La virole a été optimisée :

- la partie haute de la virole est constituée d'une boîte à eau surmontée d'une bride sur laquelle est raccordé le dôme, la liaison étant désormais étanche ;
- une réduction de 30% des pertes électriques sur la structure du creuset a été obtenue par l'augmentation de sa hauteur et l'optimisation de la dimension et de la forme des espaces entre les secteurs métalliques de la virole, améliorant ainsi le couplage inducteur verre.

Le dôme est équipé de :

- d'un agitateur, refroidi pour homogénéiser thermiquement et chimiquement le bain de verre. Ses caractéristiques (profil des pales, vitesse de rotation) ont été optimisées par des études hydrauliques sur une maquette à bain d'huile. Il est rétractable pour permettre sa remontée en cas de perte d'alimentation électrique ;
- de trois cannes d'instrumentation :
  - une mesure du niveau du bain de verre fondu effectuée par une canne de bullage à l'air refroidie ;
  - deux mesures de température, dont une directe, partiellement refroidie munie à son extrémité d'un embout métallique

La sole constitue la partie basse du four sur laquelle repose la virole ; elle comporte notamment :

- le dispositif de coulée. Celui-ci est constitué d'un jeu de deux vanes à tiroir en inox qui coulisent dans un corps maintenu dans la sole et obturant un orifice. L'ensemble est totalement refroidi à l'eau. L'ouverture de la première vanne permet au verre solidifié de se réchauffer progressivement, puis, grâce au flux thermique apporté par l'agitation mécanique du bain, de fondre et de couler. Une fois le déclenchement effectué, la vanne régule le débit de coulée. La deuxième vanne est un élément de sécurité en cas de défaillance de la première ;
- les injecteurs d'air, refroidis. Ils permettent à la fois un meilleur brassage du bain de verre, limitent les risques de sédimentation et ont un effet déterminant sur la capacité d'élaboration de verre dans le four.

*L'alimentation électrique Haute Fréquence est constituée :*

- d'un générateur, de type CATI (Convertisseur à Transistors Intégrés). Il délivre 400 kW pour une fréquence de travail à 300 kHz. Cette solution permet de délivrer un courant à l'inducteur sous une tension inférieure à 2000 V, ce qui permet de limiter les risques d'échauffement dans la traversée de paroi de la cellule de vitrification et autorise l'utilisation de matériaux isolant qui résistent à l'irradiation ;
- la ligne d'amenée du courant dont la *self inductance* a été minimisée, ce qui permet de réduire la chute de tension à ses bornes. Les contraintes d'implantation en actif ont conduit à la rendre télé-démontable pour autoriser le retrait du creuset en position de maintenance ;
- l'inducteur refroidi est constitué de brins croisés de section rectangulaire répartis sur deux épaisseurs ; chaque brin possède la même longueur. Cette conception permet d'améliorer l'homogénéité du chauffage en forçant la circulation du courant dans l'ensemble de l'inducteur. Il est dimensionné pour assurer le redémarrage d'un four rempli de verre solidifié (400 kg) à la suite d'un arrêt incidentel.

### **Modéliser le creuset froid**

Des modèles en deux dimensions axisymétriques ont été développés pour modéliser l'électromagnétisme des creusets froids et décrire le comportement thermique du verre chauffé par induction. Ces modèles ont permis de faire évoluer les géométries des creusets : hauteur, diamètre, nombre de secteurs, largeurs et géométrie des secteurs en fonction des applications.

Des modèles 3D couplant les phénomènes électromagnétiques et thermohydrauliques sont en cours de développement. Ces calculs de la distribution énergétique et des mouvements dans le bain de verre fondu doivent permettre une amélioration du procédé et une réduction du nombre d'essais sur pilotes.

Ces modèles nécessitent une bonne connaissance des propriétés physiques du matériau à chauffer, en particulier ses conductivités électrique et thermique. Pour une meilleure maîtrise de ces paramètres, des études spécifiques ont été conduites afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de conductivité électrique et thermique dans les verres nucléaires.

Les études sur la résistivité des verres ont été développées au CEA Marcoule et ont été l'objet de collaborations avec l'université de Montpellier II et le Centre d'Étude de Recherche sur les Matériaux Haute Température d'Orléans.

Il a été ainsi montré que la conductivité électrique d'une fonte d'oxyde varie de façon conséquente avec un faible ajout volumique de particules de type platinoïdes (Pd, Rh, Ru). Une étude bibliographique et expérimentale a révélé que seul le ruthénium présent sous forme de particules de RuO<sub>2</sub> dans le verre est à l'origine de l'augmentation significative de la conductivité électrique du matériau (voir *supra* « Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires », p. 33-49).

Une telle augmentation de la conductivité électrique modifie sensiblement le fonctionnement des fours chauffés par effet Joule (fours à induction directe ou fours céramiques à électrodes).

### **Développement de l'induction directe en creuset froid en Russie**

À Moscou, le VNIIM développe des creusets froids de forme rectangulaire (longueur 0,6 m, largeur 0,2 m, hauteur 0,4 m) formés par une double rangée de tubes en inox. Les générateurs haute fréquence fournissent une puissance de l'ordre de 160 kW à une fréquence de 1,7 MHz. Cette technologie devrait être transposée dans l'usine de traitement de Ozersk.

À Zagorsk, le SIA RADON dispose d'une unité de vitrification en creuset froid pour vitrifier des déchets radioactifs de faible et moyenne activité.

L'institut KHLOPIN de Saint-Petersbourg développe aussi des creusets froids cylindriques et collabore avec l'INEEL (USA - Idaho) pour évaluer les possibilités et les performances de cette technologie.

Des applications hors nucléaire pour le creuset froid

Les creusets froids sont potentiellement intéressants pour de nombreuses applications non nucléaires, en raison de leur fiabilité et de leur souplesse d'utilisation. Absence de pollution par le réfractaire, possibilité de fusion sans limitation de température, facilité et rapidité d'arrêt et de redémarrage pour changer de composition de verre, possibilité de faire des tonnages faibles sont des avantages appréciables. Parmi les exemples d'utilisation, on peut citer la production de verres

colorés, où le creuset froid permet de changer de couleur sans craindre de contamination au passage d'une couleur à l'autre.

Dans le cadre des actions de diffusion technologique du CEA, deux fours de diamètres respectifs 60 cm et 1,20 m ont été construits sous licence en 1995 et 1998 par la société EFD et mis en exploitation par la société FERRO, à Saint-Dizier. Le four de diamètre 1,20 m assure une production de 40 t/mois d'émaux pour la fabrication de tôle émaillée.

Les applications du creuset froid sont vraisemblablement appelées à s'étendre.

**Roger BoËN,**

*Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets*

# Les ciments comme matériaux de confinement

## Les matériaux cimentaires

Les matériaux à base de ciment sont largement utilisés dans l'industrie nucléaire pour le conditionnement et le stockage des déchets radioactifs. Ils résultent de la prise d'un mélange de ciment anhydre, de granulats de tailles diverses et d'eau. La présence ou l'absence de granulats, leur taille, le rapport eau/ciment conduisent à distinguer :

- Les **pâtes pures**, constituées uniquement de ciment et d'eau ;
- les **coulis**, pâtes pures ou mortiers fins contenant peu de sable et riches en eau (volume d'eau > volume de ciment), ce qui leur confère une rhéologie favorable à l'écoulement après malaxage ;
- les **mortiers**, renfermant des granulats (sable) de taille inférieure à 6,3 mm (en général, le volume de sable est supérieur au volume de ciment, lui-même supérieur au volume d'eau) ;
- les **bétons**, incluant en plus du sable des granulats de taille comprise entre 6,3 mm et 80 mm. Pour accroître leur résistance à la traction, ils peuvent être armés par un ferrailage ou renforcés par des fibres métalliques courtes (bétons-fibres).

Les coulis sont principalement utilisés comme matrices d'enrobage des déchets, les mortiers pour des opérations de **blo-cage\*** (blocage de déchets massifs dans un conteneur, blocage d'un conteneur primaire dans un conteneur secondaire) et les bétons pour la fabrication de conteneurs, ainsi que pour la réalisation d'éléments de structure dans les sites de stockage.

Sauf cas pathologique comme celui d'une réaction alcali-granulat, les propriétés des granulats varient peu dans le temps. L'évolution chimique des matériaux cimentaires est donc principalement gouvernée par celle de la pâte de ciment. Les ciments sont des liants hydrauliques : en présence d'eau, ils forment par dissolution-précipitation des hydrates qui s'organisent en une structure cohésive. Après durcissement, ils résistent à l'action de l'eau, à la différence d'autres matériaux minéraux comme le plâtre ou la chaux « aérienne » (oxyde de calcium).

Le ciment le plus communément employé est de type *Portland*. Il résulte du broyage du clinker, roche artificielle élaborée vers 1 450 °C à partir de calcaire (80 %) et d'argile (20 %). À haute température, les éléments chimiques se recombinaient pour donner quatre phases cristallines principales : silicate tricalcique  $3CaO.SiO_2$  (50 à 70 % du clinker), silicate dicalcique  $2CaO.SiO_2$  (5 à 25 % du clinker), aluminat tricalcique  $3CaO.Al_2O_3$  (2 à 12 % du clinker), et aluminoferrite tétracalcique  $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$  (0 à 15 % du clinker). Ces phases forment en présence d'eau des silicates de cal-

Tableau 12.

Composition des ciments les plus utilisés dans le domaine du conditionnement et du stockage des déchets nucléaires. Les ciment Portland CEM I et CEM II sont ceux utilisés classiquement dans le bâtiment. Les CEM III et CEM V se distinguent du ciment Portland CEM I par l'ajout de quantités importantes de laitier de haut fourneau et de pouzzolanes.

Composition de ciments normalisés								
Principaux types	Notation		Composition (% massique)					
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Pouzzolanes			Constituants secondaires
					Naturelles	Naturelles calcinées	Cendres volantes* siliceuses	
<b>CEM I</b>	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	0-5
<b>CEM III</b>	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	35-65	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	0-5
<b>CEM V</b>	Ciment composé	CEM V/A	40-64	18-30		18-30		0-5
		CEM V/B	20-38	31-50		31-50		0-5

cium hydratés (70 %), de l'hydroxyde de calcium ou portlandite (20 %), des aluminates et sulfoaluminates (ettringite et monosulfoaluminate) de calcium hydratés (10 %).

Différents minéraux peuvent être ajoutés au ciment Portland, au moment du broyage du clinker, afin de moduler ses propriétés d'usage (fig. 61). Les fillers, obtenus par broyage fin de roches ou de granulats, sont chimiquement inertes mais améliorent les propriétés physiques des matériaux cimentaires (maniabilité, imperméabilité, réduction de la fissurabilité...).

Le tableau 12 récapitule les compositions des ciments normalisés les plus utilisés dans le domaine du conditionnement des déchets nucléaires.

Les réactions d'hydratation commencent dès le contact entre le ciment et l'eau. Quelques heures après le gâchage, le matériau fait prise : il passe en quelques instants de l'état de suspension à celui de solide. L'hydratation se poursuit après la prise, au cours du durcissement. L'évolution des caractéristiques mécaniques, très rapide dans les heures qui suivent la prise, se poursuit pendant plusieurs mois, de plus en plus lentement.

La pâte de ciment durcie est un matériau hétérogène constitué d'un solide poreux, d'une phase liquide et généralement d'une phase gazeuse présentes dans les pores. Le solide est formé de minéraux hydratés et éventuellement de ciment anhydre résiduel. La solution interstitielle est très basique (pH compris entre 12,5 et 13,6) et sa composition varie avec l'âge du matériau.

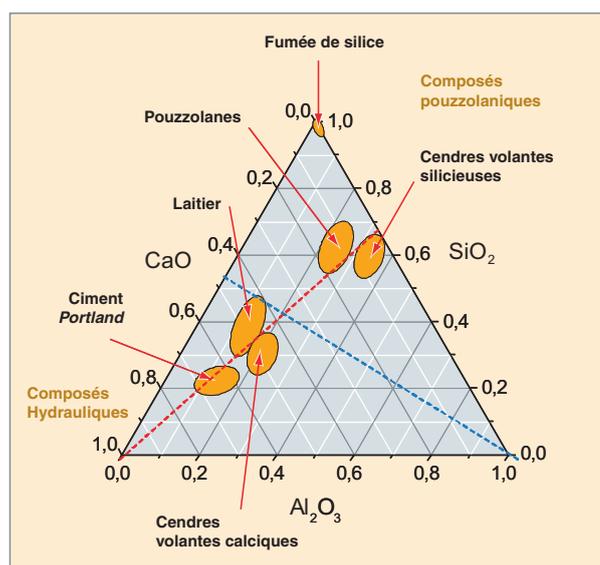


Fig. 61. Localisation, dans le diagramme ternaire CaO – SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des composés minéraux couramment ajoutés au ciment Portland.

## Mise au point de formulations d'enrobages cimentaires adaptés à différents types de déchets

### Diversité de déchets à conditionner

La cimentation est le procédé le plus ancien et le plus répandu, en France et à l'étranger, pour le conditionnement des déchets de faible et moyenne activité. Ceux-ci présentent une grande diversité.

- Diversité d'origine :** Les déchets proviennent des différentes étapes du cycle du combustible nucléaire (extraction de l'uranium et fabrication du combustible, exploitation des centrales, traitement du combustible usé, démantèlement des installations). S'y ajoutent, en quantité plus marginale, des déchets générés par les centres de recherche, les hôpitaux et les industries qui utilisent ou fabriquent des radioéléments.
- Diversité de nature :** Les déchets se présentent sous forme de solutions aqueuses, de suspensions (boues de coprécipitation chimique) ou de solides massifs ou pulvérulents. Les déchets « homogènes » sont mélangés de façon intime avec le liant cimentaire (enrobage) et sont potentiellement réactifs (concentrats d'évaporation, boues, solides pulvérulents de faible granulométrie). Les déchets « hétérogènes », plus massifs et non réactifs en milieu cimentaire, font l'objet d'un simple blocage mécanique (objets en matière plastique, gravats, certains déchets métalliques...).
- Diversité de composition :** La composition des déchets à cimenter est liée à l'activité qui les génère ainsi qu'aux procédés de traitement et de décontamination appliqués en amont du conditionnement. Le volume d'effluents aqueux contaminés peut ainsi être préalablement réduit par évaporation ou coprécipitation chimique (pour insolubiliser les radioéléments) et filtration. Il en résulte, dans le premier cas, une solution de salinité élevée (jusqu'à 600 g/L) et, dans le second, une suspension dont l'extrait sec dépend du procédé de filtration utilisé. Par ailleurs, un déchet donné peut varier beaucoup dans sa composition.

À la diversité des déchets répond celle des matériaux d'enrobage, formulés à façon, et qui doivent prendre en compte à la fois les contraintes liées au procédé industriel de mise en œuvre et les spécifications pour le stockage ultérieur des colis (voir encadré).

## Propriétés requises pour une matrice cimentaire de conditionnement de déchets.

### Spécifications liées au procédé industriel

#### de mise en œuvre

Le conditionnement par cimentation est généralement pratiqué à proximité des lieux de production des déchets. La préparation de l'enrobé a lieu soit directement dans le conteneur avec agitation par pale (perdue ou récupérée), soit dans un malaxeur indépendant, l'enrobé étant ensuite versé dans le conteneur. À la différence du génie civil, la radioactivité des produits malaxés impose un environnement particulier (cellules blindées ou boîtes à gants).

La **rhéologie**\* de l'enrobé après malaxage est un critère d'appréciation important de la qualité d'une formulation, en particulier lorsque celle-ci est mise en œuvre dans un malaxeur. Une fluidité de type coulis, avec un long maintien d'ouvrabilité, est recherchée. La vidange du malaxeur est alors facilitée et le volume d'eau de rinçage (qui constitue un déchet secondaire) réduit.

Le temps de prise est également une donnée importante pour la définition du procédé. Le temps de prise peut être affecté par la composition chimique du déchet. Il est souhaitable que le temps de fin de prise excède 4 h pour écarter tout risque de prise dans le malaxeur en cas de dysfonctionnement, sans pour autant devenir trop long (supérieur à 24 h), ce qui affecterait le rendement de la chaîne de conditionnement.

### Spécifications liées au stockage des colis

Les déchets ne sont admissibles en stockage que s'ils constituent un bloc solide, non dispersable, qui ne contient pas d'eau susceptible d'être relâchée. Les colis doivent pouvoir être manipulés et résister aux chocs. Ils doivent assurer un confinement durable du déchet, et posséder en particulier une bonne résistance à la lixiviation par l'eau.

## La réactivité des déchets en milieu cimentaire

La prise d'un matériau cimentaire met en jeu une cascade de réactions d'hydratation et de nombreux équilibres entre les phases hydratées et la solution interstitielle. Dans ces conditions, on comprend que l'incorporation d'un déchet dans une matrice cimentaire n'est pas neutre : en modifiant les cinétiques d'hydratation ou en perturbant les équilibres, elle peut inhiber la prise du ciment, ou altérer les propriétés du matériau hydraté. Les interactions ciment-déchet entrent dans cinq catégories.

### Adsorption

Les phénomènes d'adsorption se manifestent sur les différentes interfaces solide-liquide.

- *adsorption de solutés apportés par le déchet à la surface des grains de ciment anhydre.* C'est le cas notamment des phosphates à faible concentration qui retardent l'hydratation du ciment en bloquant les sites de dissolution des silicates de calcium.

- *adsorption de solutés apportés par le déchet à la surface des hydrates.* Les hydrosilicates de calcium (C-S-H), hydrates majoritaires du ciment Portland, peuvent adsorber un grand nombre de cations monovalents ou divalents et retarder ainsi leur migration au sein du matériau cimentaire, ce qui est un atout pour le confinement. Ces phases, du fait de leur caractère nano-particulaire et de leur structure lamellaire, développent en effet une très grande interface avec la solution interstitielle (de l'ordre de 250 m<sup>2</sup>/g) et ont une densité de charge de surface exceptionnellement élevée due à la dissociation acido-basique des silanols Si-OH.

- *adsorption de l'eau de gâchage sur les particules d'un déchet pulvérulent.* L'introduction d'un déchet de grande surface spécifique peut rendre la pâte trop visqueuse pour le procédé industriel. L'utilisation d'un superplastifiant améliore dans ce cas la maniabilité de l'enrobé sans augmenter de façon excessive le dosage en eau.

### Précipitation / coprécipitation

Au cours du gâchage, la solution se charge, entre autres, en ions Ca<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup> avec lesquels de nombreux ions peuvent précipiter (précipitation calcique : F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>..., précipitation sous forme d'hydroxyde : Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, actinides, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>...). Un grand nombre de radionucléides est ainsi insolubilisé, ce qui constitue l'un des atouts de la matrice cimentaire. Cependant, certaines précipitations s'accompagnent d'effets négatifs : fausse prise du matériau, retard, ou au contraire accélération de l'hydratation.

Par ailleurs, des sels initialement dissous dans le déchet aqueux (comme le nitrate de sodium) peuvent cristalliser au cours du temps, suite à la consommation d'eau par les réactions d'hydratation du ciment. Les cristaux se développent dans les pores mais demeurent éminemment solubles et seront facilement lixiviés par une source d'eau externe, avec augmentation de la porosité et dégradation du pouvoir de confinement.

### Réactions acido-basiques

La pâte de ciment, par son pouvoir tampon, neutralise les déchets acides. Si le pH de la solution interstitielle s'abaisse en dessous de 10,5, les phases hydratées du ciment deviennent instables et le matériau perd sa cohésion. Cette situation critique peut survenir avec certaines solutions de nitrate d'uranyle obtenues après traitement du combustible usé (concentration de 1 300 g U / L). Une neutralisation du déchet s'impose avant enrobage, avec l'inconvénient d'augmenter son volume.

### Réactions d'oxydo-réduction

Le conditionnement de déchets métalliques contenant de l'aluminium, de l'uranium ou du magnésium peut conduire au dégagement de dihydrogène provoqué par l'oxydation du métal par l'eau de gâchage. Des bulles se forment dans les

premiers stades de l'hydratation du ciment, créant ainsi une macroporosité. La poursuite de la production d'hydrogène dans le matériau expose à un risque de fissuration si le gaz ne peut être évacué de la matrice.

### Séparation de phases

Certains composés ont une mauvaise miscibilité avec la pâte de ciment par suite d'un écart de polarité ou de densité. C'est le cas du graphite pulvérulent très hydrophobe, et du magnésium (densité de 1,74 g.cm<sup>-3</sup>), deux constituants des déchets de la filière UNGG. Il en résulterait une hétérogénéité de l'enrobé inacceptable pour le stockage. L'ajout de molécules tensioactives améliore la dispersion du graphite. La flottation du magnésium est limitée en choisissant une formulation de viscosité élevée à prise rapide.

### Définir une formulation d'enrobage

Les étapes de la mise au point d'une formulation d'enrobage sont récapitulées sur la figure 62.

La mise au point de la formulation d'enrobage et l'étude de sa robustesse étant multiparamétriques, l'utilisation de plans d'expériences permet de définir des stratégies expérimentales efficaces [1].

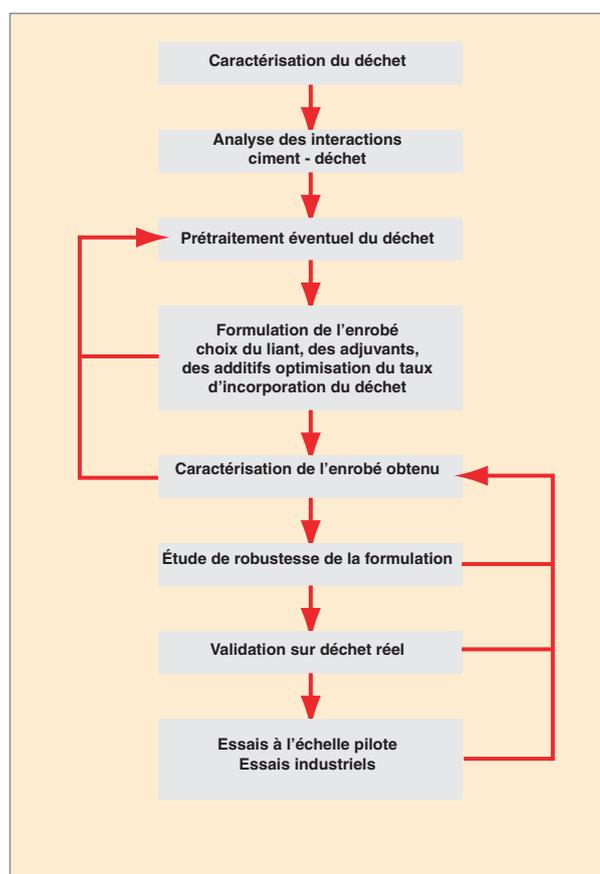


Fig. 62. Démarche générale de formulation d'un matériau cimentaire pour l'enrobage de déchets.

- Seules les expériences les plus informatives vis-à-vis des objectifs fixés sont réalisées dans le domaine d'étude. Le nombre et le coût des essais sont ainsi réduits.
- Des modèles opérationnels sont construits afin de prévoir les propriétés de l'enrobé en fonction des paramètres de formulation ou de la composition du déchet. Ils peuvent ensuite être utilisés pour réaliser une optimisation multi-critères de la formulation ou pour vérifier par le calcul que l'enrobé satisfait au cahier des charges sur l'ensemble du domaine de composition du déchet (fig. 63). Enfin, ces modèles pourraient constituer un outil intéressant pour le pilotage d'un atelier de conditionnement en permettant à l'exploitant d'optimiser l'assemblage des flux de déchets.

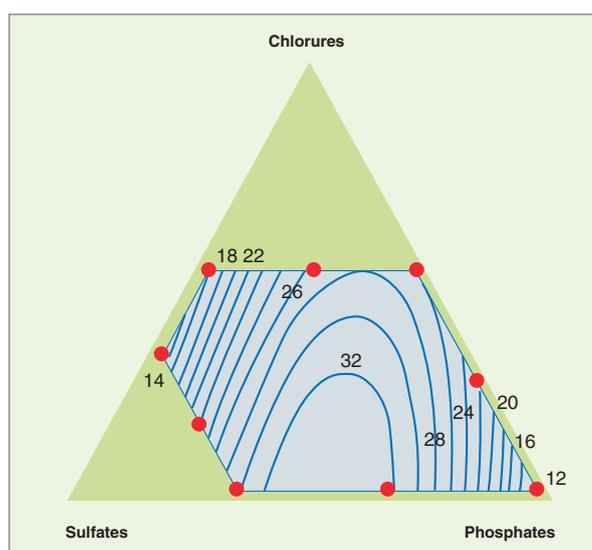


Fig. 63. Étude de la sensibilité d'une formulation d'enrobage à une variation de la composition du déchet cimenté. Tracé de courbes iso-réponse (en bleu) à partir d'un modèle prévisionnel reliant le temps de début de prise (en h) de l'enrobé aux concentrations en chlorures (de 1 à 20 g/L), sulfates (de 0,8 à 27 g/L) et phosphates (de 1 à 50 g/L) dans le déchet.

### Trouver des solutions nouvelles pour améliorer le conditionnement

L'utilisation des liants hydrauliques comme matériaux de blocage répond parfaitement aux besoins des producteurs de déchets ; elle est bien maîtrisée au niveau industriel et, en conséquence, ne fait l'objet d'aucun développement nouveau. En revanche, des recherches sur les matrices d'enrobage sont conduites généralement en coopération avec les producteurs de déchets, dans le but d'accroître le taux d'incorporation des déchets et d'améliorer les performances des enrobés produits. La cimentation se heurte en effet à deux difficultés : l'augmentation du volume du déchet après conditionnement et la possibilité d'interactions entre certains constituants des déchets et les phases cimentaires, pouvant perturber l'hydratation de ces dernières et affecter la pérennité des matériaux obtenus.

### Mieux comprendre les interactions entre phases cimentaires et déchet pour mieux maîtriser le conditionnement

Les phosphates sont souvent présents, en concentration variable, dans les concentrats d'évaporation des stations de traitement des effluents liquides. La cimentation de ce type de déchet pose problème car les ions phosphate sont connus pour retarder la prise du ciment et pour dégrader ses propriétés mécaniques. Le CEA a étudié, en collaboration avec l'Institut Carnot de Bourgogne, l'influence des ions orthophosphate sur l'hydratation d'un ciment Portland à haute teneur en silice d'emploi courant pour le conditionnement des déchets [2].

L'hydratation de pâtes de ciment gâchées avec des solutions de phosphate de sodium de concentration croissante a été suivie par microcalorimétrie isotherme. Cette technique donne un aperçu général de l'activité thermique et renseigne sur la cinétique d'hydratation du liant. Pour des concentrations comprises entre 0 et 50 g/L, les phosphates retardent l'hydratation, mais de façon non monotone, avec un pessimum vers 30 g/L (fig. 64).

Cette concentration de 30 g/L est retrouvée comme valeur seuil dans les expériences de rhéométrie dynamique qui suivent la structuration des pâtes de ciment. Il apparaît sur la figure 65, en se plaçant par exemple au temps 100 minutes après le gâchage, que le module élastique diminue d'abord lorsque la concentration croît de 0 à 30 g/L, pour augmenter au-delà. L'effet des ions phosphate sur la cinétique d'hydratation du ciment pourrait s'expliquer par deux effets antagonistes: au dessous de 30 g/L, l'effet dominant serait l'adsorption des ions phosphate sur le silicate tricalcique, qui bloquerait l'hydratation de ce dernier, expliquant ainsi le retard de la prise du ciment. Au-dessus de 30 g/L, la précipitation d'un phosphate de calcium (hydroxyapatite) interviendrait aussi, causant l'augmentation du module élastique de la pâte de ciment. L'appauvrissement concomitant de la solution en calcium expliquerait également la ré-accelération de l'hydratation.

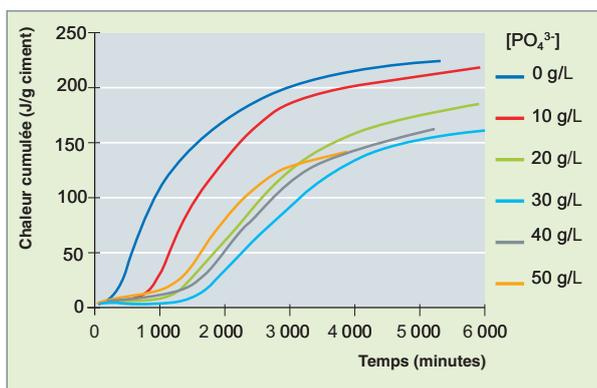


Fig. 64. Influence de la concentration en phosphates de la solution de gâchage sur la cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment CEM I (masse d'eau / masse de ciment = 0,3). [2]

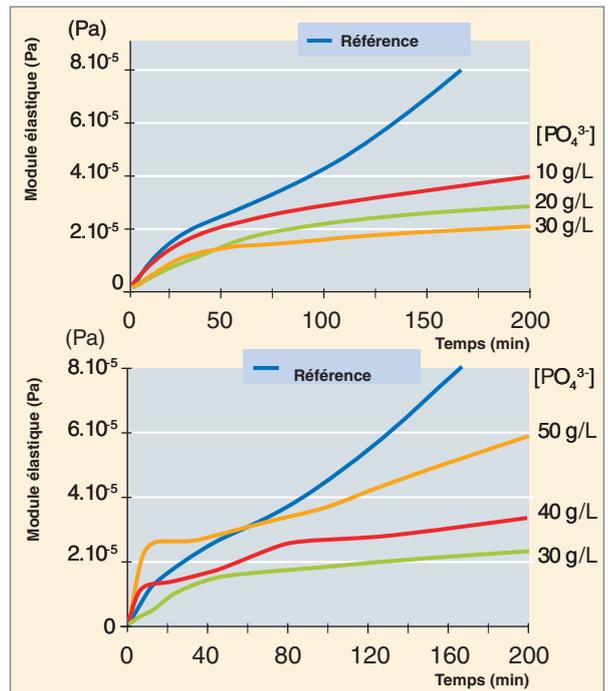


Fig. 65. Influence de la concentration en phosphates de la solution de gâchage sur la structuration de pâtes de ciment Portland (masse d'eau / masse de ciment = 0,3). [2]

Une solution déduite de cette étude, pour améliorer le conditionnement de solutions phosphatées fortement retardatrices de l'hydratation du ciment Portland, pourrait être d'ajouter une faible quantité d'hydroxyapatite au liant. En agissant comme support de croissance, celle-ci devrait favoriser la précipitation des ions phosphate, au détriment de leur adsorption sur les sites de dissolution des silicates de calcium. L'étude de l'hydratation de pâtes de ciment gâchées avec une solution de phosphate de sodium à 20 g/L confirme que le retard d'hydratation est fortement réduit par ensemencement de la pâte avec des cristaux d'hydroxyapatite (fig. 66).

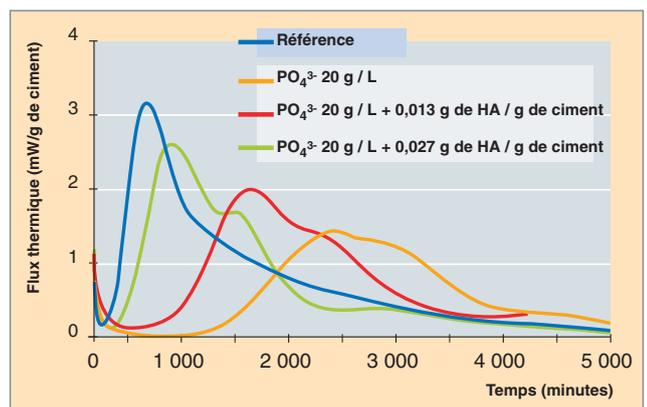


Fig. 66. Influence de l'ajout de germes d'hydroxyapatite sur la cinétique d'hydratation de pâtes de ciment gâchées avec une solution de phosphate de sodium à 20 g/L. Les ions phosphate retardent la prise du ciment, mais l'addition de germes d'hydroxyapatite permet de rétablir une prise correcte. [2]

## Les ciments sulfo-alumineux : des ciments peu inhibés par les métaux lourds et les ions borate

La stratégie usuelle pour limiter l'influence néfaste d'un déchet sur l'hydratation d'un liant hydraulique consiste à convertir le ou les constituant(s) pénalisant(s) sous une forme thermodynamiquement stable en milieu cimentaire. Pour éviter ce pré-traitement, une alternative serait d'utiliser un liant présentant une meilleure compatibilité chimique avec le déchet que les ciments silico-calciques. Les ciments sulfo-alumineux pourraient offrir des perspectives intéressantes pour l'enrobage de déchets riches en ions borate ou zinc, deux inhibiteurs de l'hydratation du ciment *Portland*.

Les ciments sulfo-alumineux sont fabriqués selon un procédé en deux étapes : (i) calcination à 1 300-1 350 °C d'un mélange de calcaire, bauxite, et gypse, puis (ii) cobroyage du clinker obtenu avec du gypse dont la teneur (jusqu'à 25 %) peut être très supérieure à celle du ciment *Portland* (3 à 5 %). Ils sont principalement constitués de yeelimite ( $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ ), de gypse, de silicate dicalcique et d'une phase ferrite. Par hydratation, ils conduisent majoritairement à la formation d'ettringite ( $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) et/ou de monosulfoaluminate de calcium hydraté ( $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), et, en plus faible quantité, à celle de silicates de calcium et d'aluminates hydratés. Une forte teneur en gypse du liant favorise la formation d'ettringite, une faible teneur celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Leurs propriétés varient avec la composition du clinker et le pourcentage de gypse. Une large gamme de matériaux peut ainsi être formulée, incluant des ciments expansifs, mais également des ciments à prise et durcissement rapides.

Dans le contexte général du développement durable de l'industrie cimentière, les ciments sulfo-alumineux répondent à la préoccupation environnementale croissante de réduction des émissions de dioxyde de carbone. Les gains attendus résultent d'un ensemble de facteurs :

- une température de clinkérisation de 100 à 150 °C plus faible que celle du ciment *Portland*;
- une stoechiométrie favorable, la production de yeelimite s'accompagne d'un plus faible rejet de  $\text{CO}_2$  que celle du silicate dicalcique ou tricalcique ;
- un clinker plus facile à broyer ;
- la possibilité de valoriser des résidus industriels (laitier, cendres volantes) comme matières premières.

Des résultats récents étendent l'intérêt des liants sulfo-alumineux au conditionnement de déchets contenant du chlorure de zinc comme les cendres d'incinération de certains déchets technologiques. Le zinc perturbe peu l'hydratation des ciments

sulfo-alumineux : aucun blocage de prise n'est observé, même pour une concentration de zinc extrême de 1 mol/L dans la solution de gâchage (fig. 67). La prise du ciment *Portland* serait totalement inhibée dans de telles conditions. Par ailleurs, les mortiers normalisés élaborés à partir d'un liant sulfo-alumineux comportant 20 % de gypse et d'une solution de chlorure de zinc à la concentration de 0,5 mol/L possèdent des propriétés très satisfaisantes sur les 90 jours de l'étude :

- durcissement rapide et résistance mécanique élevée : la résistance à la compression atteint 37 MPa après seulement 24 heures d'hydratation en enceinte climatique à 20 °C et 95 % d'humidité relative, alors qu'un même matériau préparé à partir de ciment *Portland* n'aurait pas pris à cette échéance ;
- très bon pouvoir de confinement du zinc : les tests de lixiviation en batch réalisés sur un matériau broyé à une granulométrie inférieure à 100 µm montrent que la concentration de zinc relâchée dans la solution est inférieure à 0,1 mg/L, limite de détection de la méthode d'analyse employée ;
- faible instabilité dimensionnelle : l'expansion sous eau, stabilisée à 800 µm/m, n'excède que de 200 µm/m celle du témoin préparé sans chlorure de zinc.

Des essais préliminaires avec des cendres non radioactives montrent qu'il est envisageable de doubler leur taux d'incorporation dans l'enrobé par rapport aux formulations actuelles pour passer de 10% à 20% en masse.

Une avancée importante est par ailleurs à signaler dans le cas d'un déchet de chimie complexe résultant du mélange d'une boue de coprécipitation chimique et d'un concentrat d'évaporation de salinité 600 g/L. Malgré une concentration en bore importante dans la phase liquide du déchet, la cimentation

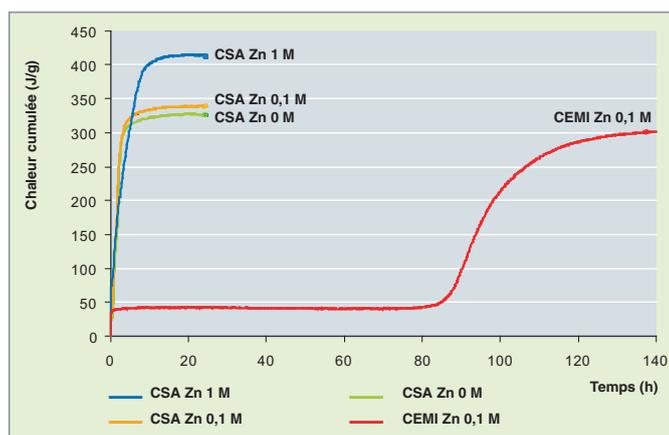


Fig.67. Influence de la concentration de chlorure de zinc dans la solution de gâchage sur les cinétiques d'hydratation de mortiers normalisés préparés à partir de ciment *Portland* (CEM I) ou ciment sulfo-alumineux gypsé à 20 % (CSA). Contrairement à celle du ciment *Portland*, la prise du ciment sulfo-alumineux n'est pas inhibée par le chlorure de zinc.

directe du déchet a été possible avec un liant comportant 70 % de clinker sulfo-alumineux et 30 % de ciment Portland CEM I. Cette concentration aurait été suffisante pour retarder de plus d'une semaine la prise d'un ciment Portland ordinaire. Deux améliorations sont apportées par rapport au procédé de référence : la suppression de l'étape de prétraitement du déchet et l'augmentation possible du taux d'incorporation de ce dernier dans l'enrobé d'un facteur 1,8.

### Bétons à bas pH pour le scellement des stockages de déchets

L'étude présentée dans ce paragraphe n'a pas pour objectif l'enrobage d'un déchet, mais il s'agit, comme dans les exemples précédents, de développer un liant compatible chimiquement avec l'environnement dans lequel il est placé.

Dans le concept de stockage profond des déchets de moyenne activité à vie longue étudié par l'ANDRA, le scellement d'une alvéole de stockage est effectué à l'aide d'un bouchon d'argile gonflante (bentonite) prenant appui sur deux massifs en béton (fig. 68) [3]. L'utilisation d'un béton conventionnel à base de ciment Portland se heurterait à deux difficultés :

- l'eau ayant percolé à travers ce matériau, très alcaline, présenterait une forte agressivité vis-à-vis de l'argile et pourrait dégrader ses propriétés de confinement;
- la forte augmentation de température induite par l'hydratation du ciment dans le massif d'appui pourrait provoquer des microfissures néfastes à la durabilité de l'ouvrage.

Avec le soutien d'EDF et de l'ANDRA, des recherches ont été engagées au CEA pour formuler un matériau qui satisfasse aux contraintes suivantes :

1. pH de la solution interstitielle du matériau hydraté inférieur à 11 afin de limiter l'attaque alcaline de l'argile (d'où l'appellation de béton « bas pH »);
2. faible chaleur d'hydratation du liant (élévation de température inférieure ou égale à 20°C sur mortier en conditions semi adiabatiques);
3. performances mécaniques élevées (résistance à la compression supérieure à 70 MPa à long terme), facteur de pérennité des ouvrages réalisés;
4. retrait modéré (< 300 µm/m);
5. facilité d'approvisionnement des constituants.

L'ajout de pouzzolanes à un ciment Portland éventuellement en mélange avec du laitier apparaît comme la solution la plus prometteuse [4]. Les composés pouzzolaniques réagissent en effet avec la portlandite, phase de solubilité élevée imposant un pH d'équilibre de l'ordre de 12,5, pour former des silicates de cal-

cium hydratés dont le rapport Ca/Si peut être inférieur à celui des hydrates du ciment Portland, ce qui présente un triple avantage :

- la portlandite formée par hydratation du ciment *Portland* ou du laitier peut être consommée en totalité si le type et la proportion de pouzzolane sont correctement choisis;
- la concentration des alcalins dans la solution interstitielle peut être réduite, la capacité des C-S-H à sorber les ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> augmentant lorsque le rapport Ca/Si diminue;
- le pH d'équilibre des C-S-H diminue avec le rapport Ca/Si.

Après un an d'hydratation, la solution interstitielle des pâtes de ciment « bas pH » présente un pH compris entre 11,7 et 12,2 selon la formulation, réduit de plus d'une unité par rapport aux témoins à base de ciment Portland. Cette diminution de pH est concomitante d'une forte réduction de la concentration en alcalins de la solution porale. Cela constitue un résultat intéressant dans l'objectif de limiter, ou d'étaler, le panache alcalin généré par les matériaux bas pH lors de la resaturation par l'eau du site de stockage.

Soumises à une **lixiviation\*** par l'eau pure à 25 °C et pH 7, les pâtes de ciment bas pH se décalcifient environ 4 fois plus lentement que le témoin préparé à partir de ciment Portland. Les évolutions minéralogiques et les flux lixiviés ont pu être décrits à l'aide d'un modèle associant réactivité chimique et transport par diffusion.

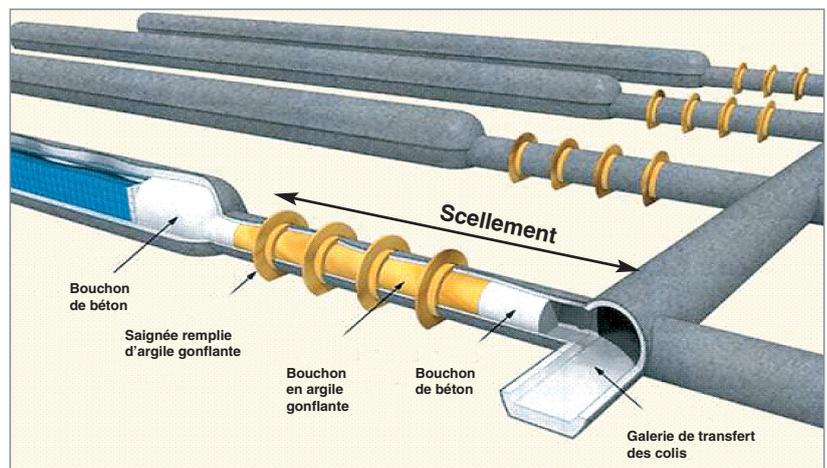


Fig. 68. Principe de scellement des alvéoles de stockage des déchets de moyenne activité à vie longue [3].

Dimensions :

- du fond de l'alvéole jusqu'au premier bouchon en béton : 200 m, pour un diamètre de galerie de l'ordre de 11 m;
- scellement : 50 m de longueur pour un diamètre de 6 m;
- diamètre de la galerie d'accès : de l'ordre de 10 m;
- longueur des bouchons de béton : de 8 à 10 m;
- noyau en argile gonflante : 35 m environ.

Enfin, ces liants ont pu être utilisés avec succès pour formuler des bétons d'ouvrabilité plastique, subissant un faible échauffement pendant l'hydratation, et développant une résistance à la compression supérieure à 70 MPa après 90 j de cure (à 20 °C et 100 % d'humidité relative). Le matériau élaboré à partir du liant ternaire ciment Portland / fumée de silice / cendres volantes présente, en outre, des variations dimensionnelles sous air (- 400 µm/m) et sous eau (+50 µm/m) comparables à celles d'un béton témoin à base de ciment Portland, et le pH de sa solution interstitielle atteint la valeur de  $11,0 \pm 0,3$  à l'échéance de 20 mois, satisfaisant ainsi au cahier des charges fixé.

En conclusion, la complexité de la formulation de matrices cimentaires résulte :

- de l'extrême diversité des déchets à conditionner ;
- des interactions ciment/déchet qui peuvent dégrader la qualité de l'enrobé obtenu ;
- de la nécessité de prendre en compte des spécifications sur le matériau final qui sont fonction de son procédé de mise en œuvre et de ses conditions de stockage.

Les progrès réalisés sont à mettre sur le compte :

- de la rationalisation de la démarche de formulation ;
- d'une meilleure compréhension du comportement de certains constituants des déchets en milieu cimentaire ;
- du développement de nouveaux liants pouvant apporter des solutions adaptées au conditionnement de déchets particuliers, ou, sur le lieu de stockage, une meilleure compatibilité avec l'environnement.

## Les conteneurs béton

Le conteneur commun à l'**entreposage\*** de longue durée (ELD) et au **stockage géologique\***, développé conjointement par le CEA et l'ANDRA, correspond à l'enveloppe externe accueillant plusieurs colis primaires de déchets. Ce conteneur permet de rationaliser et de fiabiliser les opérations d'entreposage et de mise en stockage des déchets par une réduction des flux d'objets manutentionnés ainsi que par une standardisation des dimensions et des modes de préhension de ces objets. Fait dans un matériau peu altérable, le conteneur commun rend possible la reprise éventuelle des déchets sur une durée séculaire pour le stockage et sur une échelle de temps de 100 à 300 ans pour l'entreposage (fig. 69).

### Caractéristiques des déchets

Les conteneurs communs Entreposage/Stockage doivent pouvoir accueillir l'ensemble de l'inventaire des déchets Moyenne Activité à Vie Longue (MAVL), c'est-à-dire l'ensemble de la typologie de colis primaires identifiés dans le Modèle d'Inventaire et de Dimensionnement de l'ANDRA. Six colis types ont été retenus (tableau 13).

Le conteneur commun doit être capable de répondre aux problèmes spécifiques posés par chacun de ces colis.

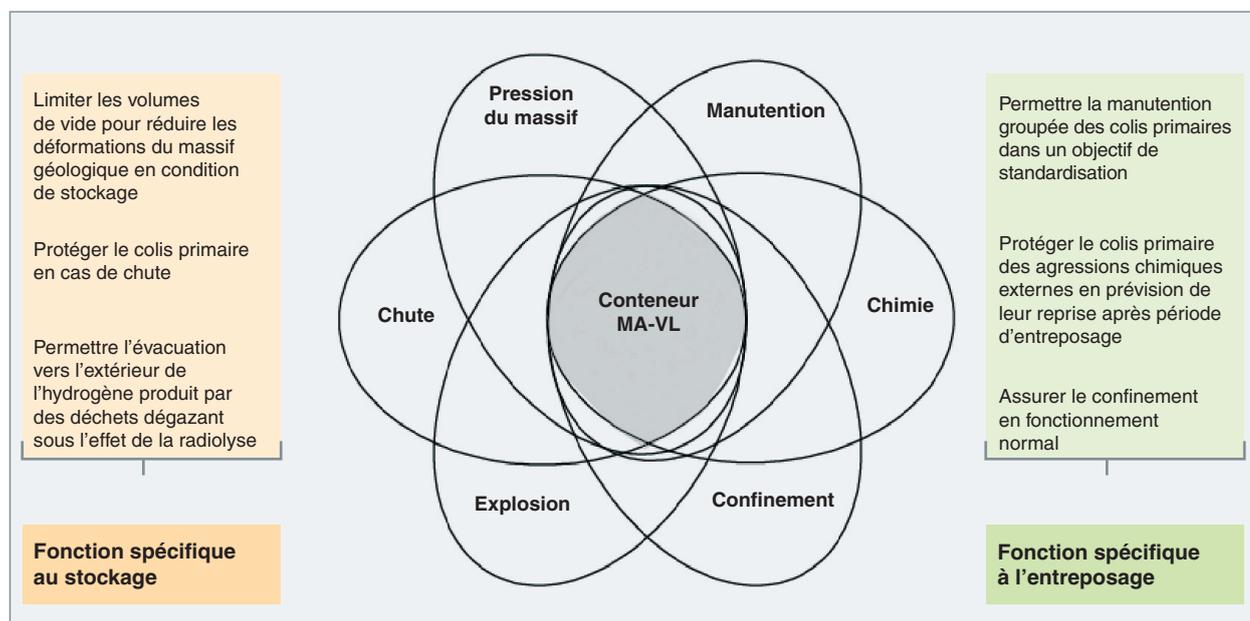


Fig. 69 : Les fonctions du conteneur béton.

Tableau 13.

Les six colis types de déchets susceptibles d'être conditionnés dans un conteneur béton.	
Familles	Dénomination
B1	Colis de déchets métalliques activés
B2	Colis de boues bitumées
B3	Colis de déchets technologiques cimentés
B4	Colis de coques et embouts cimentés
B5	Colis de déchets de structure et technologiques compactés
B6	Colis de déchets de structure et technologiques mis en vrac en conteneur

### Le conteneur béton standard

Le corps du conteneur est de forme parallélépipédique (fig. 70). Il comporte quatre logements permettant l'accueil de quatre colis primaires. Sa forme est adaptée au format des alvéoles de stockage (fig. 71).

Pour répondre aux exigences fonctionnelles, deux bétons ont été mis au point, l'un pour le corps du conteneur, l'autre pour son couvercle qui doit assurer la fonction particulière de relâchement des gaz de radiolyse. Dans ce dernier cas, la porosité du matériau est augmentée par augmentation de la teneur en eau et suppression de la fumée de silice. Les deux bétons ont en commun de présenter des renforts métalliques afin d'améliorer leur comportement mécanique : des fibres à crochets et des barres en acier inox. Ce choix permet d'améliorer la durabilité des conteneurs en limitant l'impact de la corrosion sur le béton.

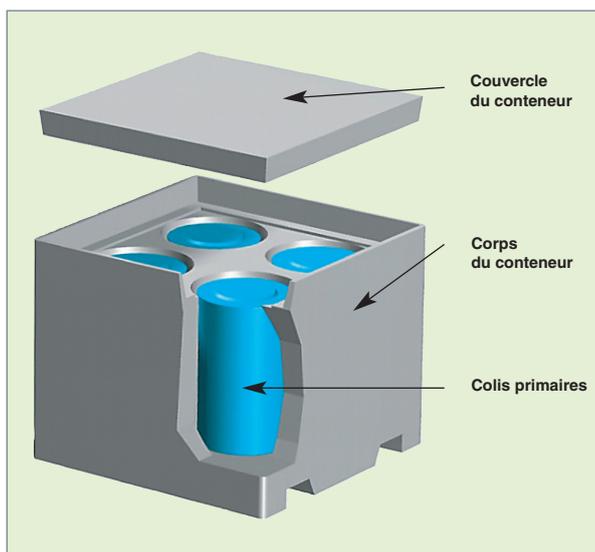


Fig. 70. Le conteneur béton standard.

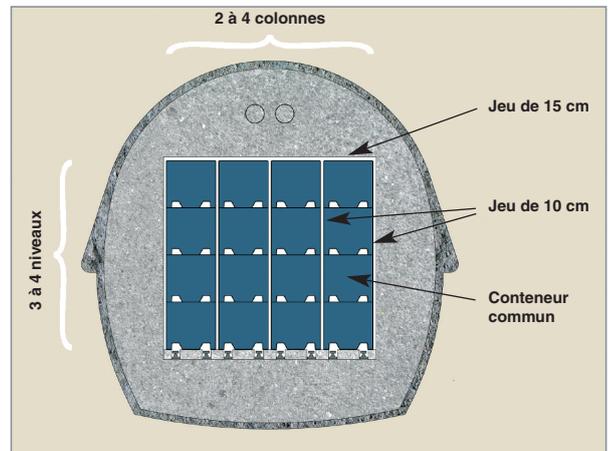


Fig. 71. Coupe d'une alvéole de stockage

Le couvercle est encastré en partie haute du corps du conteneur. Les parois du corps remontent donc au niveau du couvercle et supportent ainsi l'essentiel des efforts mécaniques en conditions de gerbage. La liaison corps-couvercle est assurée par un mortier et des tirants ancrés dans le corps et vissés au dessus du couvercle (fig. 72).

La validation de la conception et des choix de matériaux a nécessité la réalisation de démonstrateurs échelle 1 en conditions industrielles ainsi que le développement de différents tests de caractérisation permettant de mesurer l'adéquation entre les performances du conteneur et les fonctions qui lui sont allouées (durabilité, relâchement d'hydrogène, comportement mécanique, manutention). Deux de ces caractérisations sont développées ci-après.

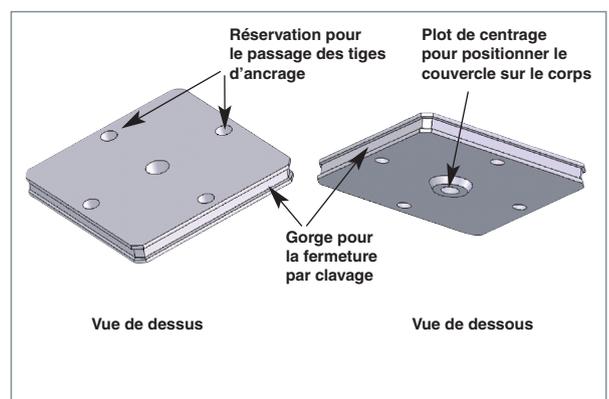


Fig. 72. Schéma de principe du couvercle du conteneur

## Tenue à la chute des conteneurs

Les conteneurs seront empilés les uns sur les autres sur quatre niveaux dans les installations de stockage ou d'entreposage. Il existe donc un risque potentiel de chute d'une hauteur supérieure à la hauteur d'un empilement, soit environ 6 mètres. Les colis primaires peuvent résister à une chute importante du fait de leur comportement mécanique propre. Il est, en revanche, nécessaire de vérifier si les dégradations engendrées au niveau du conteneur externe en béton sont susceptibles d'entraîner une dissémination des éléments contenus dans les colis primaires et, par conséquent, de dégrader les fonctions de reprise de ces derniers.

Afin de limiter le nombre d'essais, deux configurations de chute jugées très pénalisantes vis-à-vis de la tenue du colis primaire ont été retenues. La première reproduit une chute sur un coin supérieur du conteneur, la deuxième une chute sur une arête supérieure. La hauteur de chute est fixée à 6 mètres du point bas du conteneur selon un axe qui passe par le centre de gravité du conteneur afin d'éviter sa rotation au cours de la chute. Pour se placer dans des conditions pénalisantes, la surface de chute choisie est le dessus d'une dalle très rigide de 4 mètres d'épaisseur surmontée d'une plaque de grande raideur épaisse de 100 mm. Les fûts utilisés comme lests du conteneur sont de véritables fûts en acier inoxydable issus d'une fabrication industrielle et remplis d'un mélange de sable fin (granulométrie inférieure à 350  $\mu\text{m}$  simulant les sels radioactifs enrobés) et de bitume produit à la station de traitement des effluents liquides à Marcoule, de façon à ce que la masse volumique, le taux de remplissage et les propriétés mécaniques soient identiques à ceux d'un fût de déchets réel. Chaque fût est rempli à 80 % de sa hauteur pour une masse de 240 kg.

Les conteneurs sont lâchés au moyen d'une manille pyrotechnique.

Des prises de vue à l'aide de caméras rapides permettent de suivre le comportement mécanique de l'enveloppe en béton au cours de l'essai de chute sur coin. Tout d'abord, on observe un écrasement rapide du coin de chute avec pulvérisation du béton et dissémination des éclats sur quelques dizaines de mètres. Cet écrasement est ensuite stoppé d'une manière brutale et les efforts sont repris par deux mécanismes : un effet de cisaillement global du conteneur et la fissuration de ses parois latérales induite par la propagation de l'onde de choc (fig. 73). Les décélérations maximales enregistrées par les accéléromètres pour cette configuration d'essai après filtrage à 2 kHz sont de l'ordre de 500  $\text{m.s}^{-2}$ .

Peu de ruptures d'acier sont constatées, ce qui est très favorable à la protection de l'intégrité du conteneur. Le volume des alvéoles est assez bien conservé. À l'exception de la zone d'impact, le couvercle subit peu de dégâts et les fissures qu'il peut présenter sont d'ouverture très faible (inférieure à 0,1-0,2 mm).

Les fissures sur les faces latérales du conteneur sont orientées à 45 ° et ont quelques millimètres d'ouverture. La zone de clavage est parcourue d'une fissure dans la zone située près des arêtes qui touchent la zone de choc.

À la suite de chaque essai, le couvercle est découpé au moyen d'outils diamantés afin d'accéder aux colis primaires et d'inspecter l'intérieur des conteneurs. Les fissures principales de cisaillement global du conteneur se retrouvent à l'intérieur du conteneur. Les dommages du béton restent cependant limités : peu de débris liés à la chute sont présents dans le fond des alvéoles.

L'examen des colis bitume après extraction montre que ceux-ci ne sont pas percés et que l'enveloppe conserve un état général satisfaisant sur toute la périphérie (fig. 74). Un enfoncement du dessus des colis de quelques millimètres et une plastification locale de l'acier inoxydable sont observés dans la zone de choc, mais ces dégradations ne remettent pas en cause la reprise des colis.



Fig. 73. Conteneur B2.1 après essai de chute et extraction de son couvercle.



Fig. 74. Colis bitume extraits du conteneur béton après essai de chute en coin.

L'essai de chute sur arête se distingue de celui sur coin par la plus grande décélération subie par le conteneur. En effet, l'évolution de la surface de contact est beaucoup moins progressive dans cette configuration, ce qui entraîne une raideur du choc beaucoup plus grande : les décélération sont ici de l'ordre de 2 000 m.s<sup>-2</sup>. Les mécanismes de rupture sont également un peu différents : on constate à la fois la présence de fissures dans le sens de la chute suite au passage de l'onde de choc, mais également un mouvement de cisaillement du corps du conteneur par rapport au couvercle.

Les zones de béton sollicitées à la périphérie du conteneur étant les moins épaisses, le rôle des armatures et des tirants d'ancrage se révèle prépondérant dans la tenue à la chute. La tête d'un des tirants d'ancrage a été arrachée lors d'un essai, ce qui illustre bien le niveau de sollicitation extrême auquel ils sont soumis. Le déplacement résiduel du corps du conteneur par rapport au couvercle est de 6 cm. En revanche, la liaison entre les deux éléments reste solide puisqu'il est possible de manipuler le conteneur à l'envers sans dommage supplémentaire.

### La diffusion des gaz dans les matériaux cimentaires

Le conteneur commun étant destiné à accueillir des types de colis primaires très différents, il doit être susceptible de répondre aux exigences spécifiques à chacun d'eux. En particulier, une grande partie des colis primaires produit des gaz (principalement de l'hydrogène) sous l'effet de la radiolyse des matrices d'enrobage et des déchets technologiques organiques. Ces gaz doivent être évacués pour garantir l'intégrité du conteneur et limiter les risques d'explosion associés à une concentration d'hydrogène importante dans le ciel du conteneur.

Dans ce contexte, le choix du béton comme matériau constitutif du conteneur commun permet d'offrir au gaz un réseau de porosité ouverte, créé lors de la prise et du durcissement du matériau, à travers lequel l'hydrogène peut migrer.

### Structure porale des matériaux cimentaires

La pâte de ciment est un matériau polyphasique, constitué d'un mélange de grains de ciment anhydre résiduels non poreux, d'hydrates poreux, de solution interstitielle et de gaz. La porosité multiéchelle résultant de la texturation du matériau est généralement divisée en deux familles [5] :

- la porosité capillaire, qui correspond à l'espace résiduel, non rempli par les hydrates, séparant initialement les grains de ciment anhydre. La porosité capillaire dépend fortement du rapport massique entre l'eau de gâchage et le ciment e/c initial, de la finesse du ciment anhydre et de la quantité d'hydrates poreux dans le matériau, c'est-à-dire de l'âge et de la composition chimique des réactifs initiaux. La porosité capillaire évolue au cours du temps simultanément à

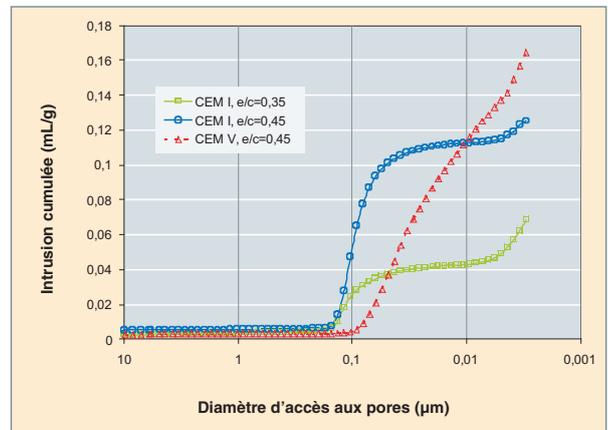


Fig. 75. Volumes cumulés des pores accessibles au mercure obtenus sur pâte de ciment. Sur les pâtes CEM I, on observe deux classes de pores centrées autour de 0,1 µm et quelques nanomètres. Sur les pâtes CEM V, qui comportent des additifs de granulométrie très fine, la distribution de taille de pore est plus continue, et centrée sur des tailles plus faibles.

la précipitation des hydrates, ce qui conduit à l'obtention d'une porosité topologiquement et morphologiquement complexe ;

- les pores des hydrates, principalement liés au développement des silicates de calcium hydratés (C-S-H), qui sont les principaux hydrates des pâtes de ciment. Les C-S-H, souvent décrits comme agrégats amorphes de nodules colloïdaux nanométriques possédant une structure en feuillets, sont donc intrinsèquement poreux. Cette porosité est pratiquement indépendante du rapport e/c, mais varie en fonction de la nature chimique du ciment anhydre.

Ces principales différences sont illustrées par les courbes de porosimétrie par intrusion de mercure représentées sur la figure 75. Pour une même composition chimique de ciment anhydre, la variation du rapport e/c entraîne presque exclusivement une modification de la porosité capillaire : si le diamètre seuil de percolation est identique, le volume des pores capillaires augmente fortement entre une pâte de ciment CEM I de rapport e/c = 0,35 et une pâte de ciment CEM I de rapport e/c = 0,45. Si l'on considère des compositions chimiques cimentaires différentes, ici CEM I et CEM V, le volume poral et la dispersion des pores se modifient profondément pour un rapport e/c déterminé, ce qui traduit une organisation très différente du matériau lors de sa texturation. Le diamètre seuil de percolation de la pâte de ciment CEM V est sensiblement inférieur à ceux mesurés sur pâte de ciment CEM I.

En outre, la microstructure des bétons est significativement différente de celle de la pâte pure. En effet, l'introduction de granulats dans la formulation du matériau modifie notablement la distribution des grains de ciment anhydre au voisinage de

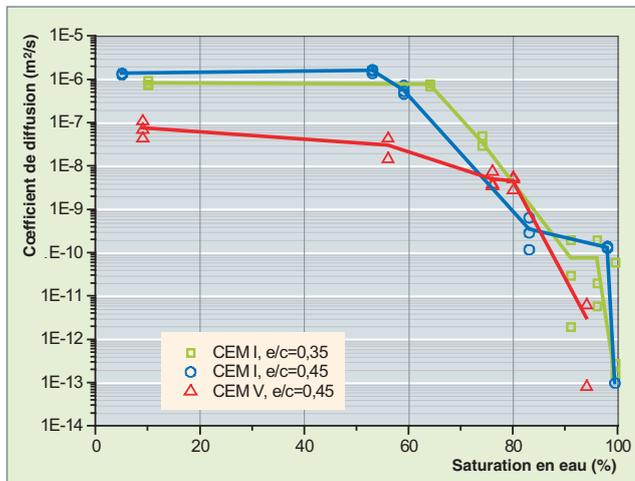


Fig. 76 : Variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des pâtes de ciment en fonction de la saturation du matériau en eau liquide. La gamme de saturation attendue pour un ciment en situation d'entreposage est comprise entre 80 et 90% ; pour un conteneur en situation de stockage profond la saturation attendue est proche de 100%.

ces granulats. Il en résulte l'apparition d'une auréole de transition, zone caractérisée par une porosité plus importante et une orientation préférentielle des hydrates.

C'est à travers cette porosité complexe que les gaz produits lors de la radiolyse des colis doivent être évacués vers le milieu extérieur.

### Transport de gaz et saturation des matériaux cimentaires

Le moteur du transfert gazeux étant essentiellement lié à la différence de pression partielle d'hydrogène entre l'intérieur de l'enveloppe et le milieu extérieur, le mécanisme de transfert gazeux rencontré est principalement diffusif. La solubilité des gaz dans l'eau étant très faible, le transport doit être assuré via une phase gazeuse interconnectée percolant de la face interne vers la face externe du conteneur en béton. L'état de saturation du matériau est donc d'une grande importance car il conditionne l'existence de chemins préférentiels pour les gaz, ce qui conduit à une évolution du coefficient de diffusion des gaz de plusieurs ordres de grandeur (fig. 76). L'équilibre hydrique, la quantité d'eau totale et la répartition de celle-ci dans les pores dépendent en grande partie de l'environnement externe au béton, notamment de l'humidité relative [6] et de la température.

Les facteurs microstructuraux les plus importants au regard de la diffusion des gaz dans les matériaux cimentaires sont le diamètre seuil de percolation et le volume de porosité capillaire.

Dans le cas de l'existence d'un gradient de pression au sein du matériau cimentaire, des calculs de perméation montrent que dans les conditions hygrométriques qui prévaudront en

situation d'entreposage, un mètre carré d'une paroi de béton de 15 cm d'épaisseur laissera passer environ 1 millimole d'hydrogène par heure sous un gradient de pression d'une atmosphère. Cette « capacité d'évacuation » sera probablement suffisante pour éviter l'accumulation de gaz de radiolyse dans le conteneur béton en situation d'entreposage à sec. Il en va différemment pour un conteneur en situation de stockage géologique, car ce dernier, saturé en eau, est virtuellement imperméable à l'hydrogène. Il faut alors s'attendre à une montée en pression à l'intérieur du conteneur, jusqu'à un niveau qui dépend du taux de production des gaz de radiolyse. L'ampleur et les conséquences de cette montée en pression restent à évaluer.

## Effets d'irradiation dans les matrices cimentaires

Les matrices cimentaires rencontrées dans l'aval du cycle, bétons de structure ou matériaux de conditionnement de déchets radioactifs, peuvent subir les effets des rayonnements ionisants.

Les bétons à base de ciments *Portland* ou alumineux présentent dans l'ensemble une bonne tenue pour des doses cumulées allant jusqu'à  $10^{10}$ , voire  $10^{11}$  Gy, sans *transformation minéralogique*. Le rapport Ca/Si du silicate de calcium hydraté (C-S-H), principal hydrate des pâtes de ciment *Portland*, demeure en particulier inchangé.

Pour certains colis de coques et embouts cimentés produits dans le passé, qui dégagent une centaine de watts, les *effets thermiques* liés à l'irradiation peuvent entraîner une modification de la microstructure, du fluage, et la dessiccation de la matrice cimentaire. En revanche, pour les déchets cimentés produits actuellement, qui dégagent moins de quelques dizaines de watts par colis, ces effets thermiques sont négligeables et leurs conséquences ne sont en général pas à craindre.

En fait, les conséquences de l'irradiation se manifestent surtout par la *radiolyse* de l'eau résiduelle et l'émanation de dihydrogène gazeux. Ce dernier phénomène pose à lui seul un problème de sûreté, pour la gestion des colis de déchets cimentés en phase d'entreposage ou de stockage (accumulation d'hydrogène dans l'environnement des colis ou surpression dans les colis pouvant conduire à leur éclatement). Peu significative dans la majorité des cas, l'émanation de  $H_2$  radiolytique s'avère notable pour seulement quelques familles de colis caractérisées par une forte activité  $\beta\gamma$  (gainés de combustible, tronçons activés de barres de contrôle à concurrence de  $10^{15}$  Bq par colis), ou  $\alpha$  (boues de procédé à concurrence de  $10^{11}$  Bq par colis). De par leur nombre cependant, les colis de plus faible activité génèrent collectivement des volumes de gaz à prendre en compte dans le dimensionnement et la ventilation des ouvrages.

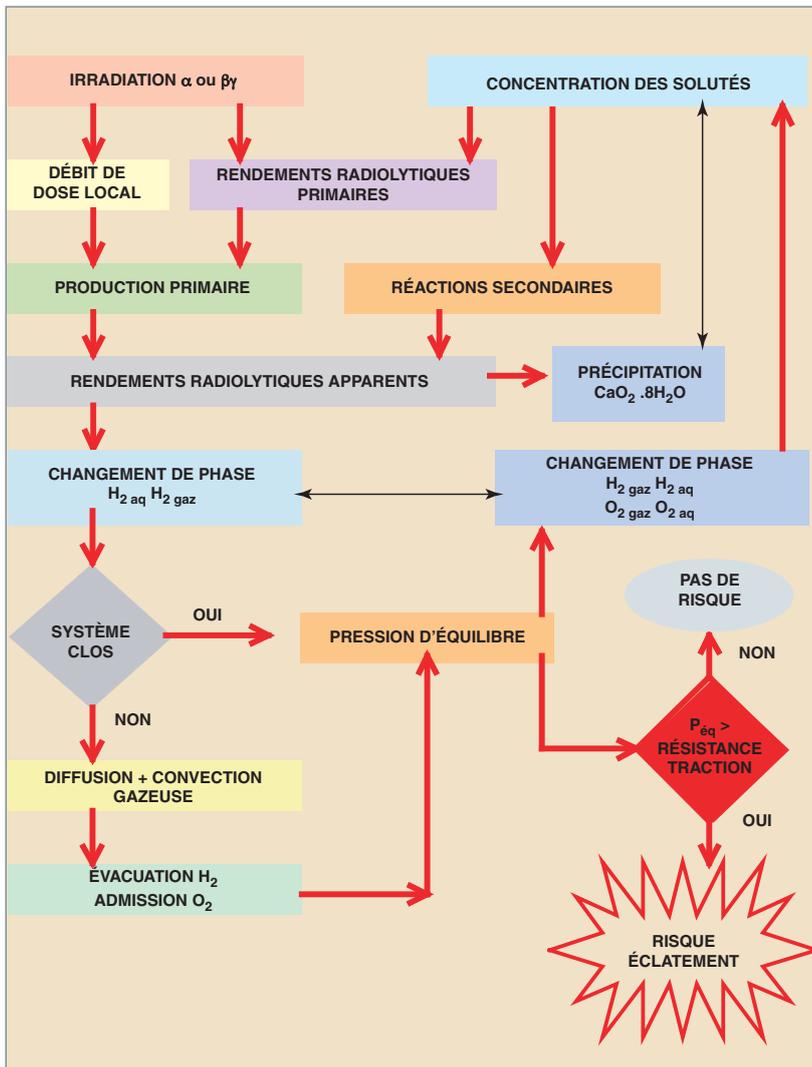


Fig. 77. Paramètres physicochimiques et leurs couplages intervenant dans la radiolyse au sein des colis de déchets cimentés; les équilibres hétérogènes (solide-liquide et liquide-gaz) sont représentés en traits fins.

### Le phénomène dominant : la radiolyse de l'eau de la matrice cimentaire

La radiolyse est une décomposition chimique sous irradiation. Seulement 2 % environ de l'énergie totale déposée par le rayonnement dans le matériau sont transformés en énergie chimique, les 98 % restants étant dégradés sous forme de chaleur.

La radiolyse n'est donc qu'une conséquence de faible amplitude de l'interaction rayonnement-matière. Sa manifestation ne devient importante que pour une intensité d'irradiation suffisante (respectivement vers  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  Gy/s en  $\beta\gamma$  et  $\alpha$ ), avec dans ce cas un couplage possible avec les effets de l'échauffement. Contrairement à la radiolyse des matrices organiques tels que bitumes ou polymères, la radiolyse des matrices cimentaires est strictement liée à la radiolyse de l'eau contenue dans ces dernières. Dans son déroulement, fortement

influencé par la porosité et le contexte minéral du milieu, trois composantes sont identifiables :

- Le **dépôt d'énergie** induit par un terme source radioactif le plus souvent interne, multi-émetteur ;
- les **réactions chimiques** en solution hyper-alkaline ( $\text{pH} > 13$ ), en présence de calcium ;
- le **transport des gaz** réactifs produits ou consommés par radiolyse :  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ , principalement.

Le phénomène commence avec la décomposition primaire de l'eau. Cette étape est quasi-instantanée ( $10^{-6}$  s). Il faut souligner que la décomposition de l'eau est indépendante de la quantité d'eau engagée (cinétique d'ordre zéro), et qu'elle varie avec l'évolution du terme source radioactif. Arrivent ensuite les réactions chimiques secondaires, les changements de phases (solution/gaz et solide/solution) et le transport des gaz. Ils peuvent modifier profondément le résultat de l'étape primaire par leurs rétroactions complexes, à court, moyen et long termes.

À l'origine de toute la physico-chimie radiolytique, la production des six espèces primaires ( $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ ) est égale au produit du débit de dose par le rendement primaire spécifique de chaque espèce

(qui traduit l'efficacité du rayonnement vis à vis de la décomposition de l'eau). Débits de dose et rendements primaires étant spécifiques du type de rayonnement, le terme source primaire peut devenir assez complexe selon l'inventaire radiologique présent dans la matrice des colis de déchets radioactifs. Pour  $\text{H}_2$ , par exemple, la cinétique de production primaire avec irradiation multiple  $\alpha\beta\gamma$  prend la forme suivante :

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = c \cdot (G_{\text{H}_2}^\alpha \cdot D_\alpha'(t) + G_{\text{H}_2}^\beta \cdot D_\beta'(t) + G_{\text{H}_2}^\gamma \cdot D_\gamma'(t))$$

où  $c$ ,  $G$  et  $D'(t)$  représentent respectivement un coefficient de conversion, le rendement primaire et le débit de dose au temps  $t$  pour un rayonnement donné.

Les espèces produites dans l'étape primaire sont impliquées dans plus de 60 réactions (équilibres acido-basiques compris) dans le cas de la décomposition radiolytique de l'eau pure.

Ces réactions aboutissent à la production secondaire de molécules et radicaux, soit déjà connus comme produits primaires, soit nouveaux (O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>). La présence de solutés issus du milieu cimentaire (fer, soufre) ou des déchets (nitrate, chlorure, etc) peut compliquer notablement ce schéma de base avec plusieurs centaines de réactions supplémentaires.

Au sein de la matrice cimentaire, le dihydrogène initialement créé sous forme aqueuse passe à l'état gazeux dans la fraction des pores non occupée par la solution interstitielle (loi de Henry). L'accumulation de H<sub>2</sub> dans la matrice produit des gradients de pression totale ou de pression partielle respectivement à l'origine de transports advectif (« loi de DARCY ») ou diffusif (« loi de FICK ») si le système est ouvert sur l'atmosphère. Dans ce cas, la pénétration de dioxygène atmosphérique dans la matrice conduit à une évolution aérobie favorisant la production simultanée de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et le départ de H<sub>2</sub>.

### Les conséquences de la radiolyse

La grande hétérogénéité de la matrice cimentaire, la diversité et la complexité des phénomènes mis en jeu (fig. 77) conduisent à un comportement fortement non-linéaire de la radiolyse, auquel contribuent en plus les couplages et les rétroactions entre la chimie, le terme-source radioactif décroissant, le transport en phase gazeuse, la précipitation de solide et la température.

À cause de ces rétroactions, il demeure très difficile de prédire les conséquences de la radiolyse sur les déchets cimentés.

La pertinence des simulations relatives à la description globale de la radiolyse à l'échelle d'un colis sur une longue durée dépend du nombre de mécanismes élémentaires pris en compte dans la modélisation et de la qualité des données caractérisant chacun de ces mécanismes. Deux grandes catégories de données de base sont à considérer :

- géométrie et composition du colis ;
- phénomènes physiques ou chimiques élémentaires.

Plusieurs variables contrôlent de façon déterminante la production de H<sub>2</sub> radiolytique à l'extérieur des colis. La première,

et la plus importante, est le **débit de dose\***, qui est le moteur de la radiolyse : plus grande est l'énergie déposée dans l'eau, plus grande est la quantité d'eau décomposée et celle de H<sub>2</sub> produit. La seconde est le confinement du système, qui détermine l'atteinte éventuelle d'un régime stationnaire ou d'une pression d'équilibre. D'autres facteurs interviennent également, comme la nature du rayonnement, car tous les rayonnements ne produisent pas les mêmes radicaux dans les mêmes proportions. Le degré de saturation des pores et le rapport H<sub>2, aq</sub>/O<sub>2, aq</sub> interviennent aussi. Ces facteurs et leur influence sur la production d'hydrogène sont résumés dans le tableau 14.

En raison de la diversité des conditionnements et de la spécificité des conditions opératoires, il n'est pas envisageable de mesurer le terme source H<sub>2</sub> pour tous les types de colis. Le recours à la simulation s'impose à condition de disposer d'un modèle intégré capable de gérer *a minima* l'évolution de l'inventaire radiologique, les réactions en solution, les équilibres homogènes et hétérogènes et le transport des gaz. Développé au Département de physico-chimie [7], le modèle DO-RÉ-MI (Description Opérationnelle de la Radiolyse de l'Eau dans les Matériaux Irradiés) simule la radiolyse sur plusieurs centaines d'années et évalue les quantités d'hydrogène produites. La simulation constitue en outre un outil de compréhension en permettant de tester différentes configurations. L'exemple suivant, à valeur prospective, illustre l'effet de la mixité des rayonnements sur le déroulement de la radiolyse.

Lorsque les colis de déchets cimentés comportent un inventaire radiologique complexe avec des produits de fission (ou d'activation) et des actinides (gainés de combustible par exemple), la radiolyse suit une séquence où les émissions βγ des premiers (isotopes de périodes courtes) commencent par dominer sur les émissions α des seconds (isotopes à vie longue), avant de décroître significativement. À long terme, la radiolyse change alors de nature, passant du type βγ au type α. Cette configuration peut être simulée en associant, par exemple, un émetteur βγ à vie courte (Co 60, T<sub>1/2</sub> = 5,27 ans) à un émetteur α à vie longue (Am 241, T<sub>1/2</sub> = 432,6 ans) et en attribuant un débit de dose 100 fois plus important au premier. Avec un débit de dose D'γ = 10<sup>-2</sup> Gy/s, la simulation de la radiolyse en système clos conduit, dans ces conditions, à une évolution des pressions partielles en début de vie identique,

Tableau 14.

Principales variables contrôlant la radiolyse dans les colis cimentés et leurs paramètres associés				
Rang	« Variable »	Mode	Influence	Paramètres associés
1	Débit de dose	Faible Élevé	Production faible de H <sub>2</sub> Production élevée de H <sub>2</sub> , non proportionnelle au débit de dose	Rendements primaires
2	Système clos/ouvert	Clos Ouvert	Production interne de H <sub>2</sub> avec destruction partielle Production externe de H <sub>2</sub>	
3	Saturation porosité	Faible Élevée	Augmentation échanges gaz (O <sub>2</sub> ), attaque H <sub>2</sub> Diminution échanges gaz	Paramètres de Powers
4	Précipitation CaO <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Sans Avec	Évolution en solution homogène Régulation par contrôle minéralogique de la solution	K <sub>s</sub> , cinétique de dissolution

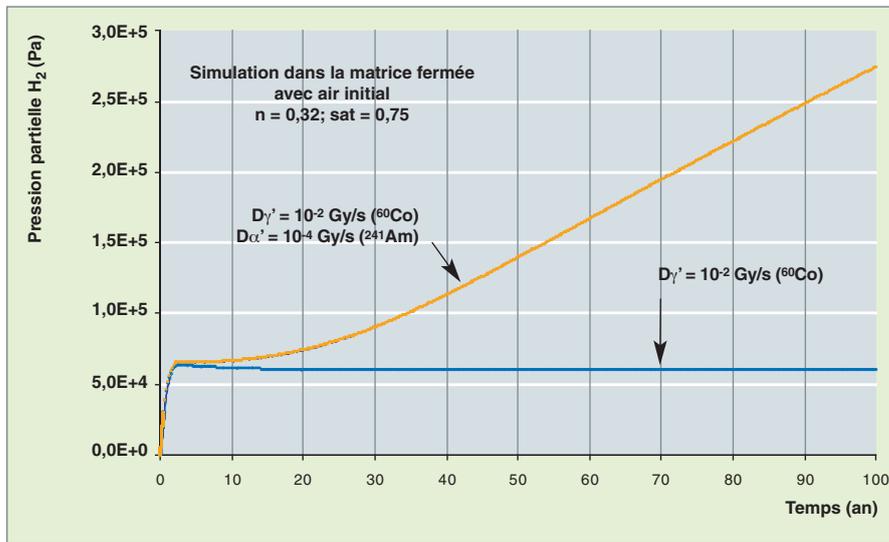


Fig.78. Évolution comparée de la quantité effective totale d'hydrogène radiolytique dans la matrice cimentaire d'un colis fermé pour un terme source  $\gamma$  ou mixte  $\gamma + \alpha$ .  $n$  et  $sat$  désignent respectivement la porosité et le degré de saturation liquide pris en compte dans le modèle DO RÉ MI.



Fig. 79. Expérience « ERMITE » : ensemble de trois mini-conteneurs de 500 cm<sup>3</sup> remplis de matériau cimentaire avant introduction dans le dispositif d'irradiation.

avec ou sans activité  $\alpha$ , durant 10 ans environ. Une nette différence de comportement s'instaure par la suite. L'évolution comparée des quantités de H<sub>2</sub> (aqueux + gazeux) stockées dans la matrice (fig. 78) suggère qu'en présence d'une source mixte  $\alpha\gamma$ , la perte de l'effet régulateur à long terme est liée à la non-disponibilité des radicaux oxydants O<sup>-</sup> et OH<sup>\*</sup>, seuls capables d'attaquer le dihydrogène. Ces radicaux sont en effet produits massivement par radiolyse  $\gamma$  et très peu par radiolyse  $\alpha$ .

La vérification de la modélisation passe par la réalisation d'essais sur des systèmes simplifiés. L'essai « ERMITE » (Expérience de Radiolyse en Mini-

conteneurs Irradiés sur un Temps Étendu), achevé en 2006, a consisté ainsi à suivre pendant plus d'un an en système clos la pression totale et la production de H<sub>2</sub> de trois conteneurs de 500 cm<sup>3</sup> comportant un matériau cimentaire identique, soumis à une irradiation  $\gamma$  induisant un débit de dose de 0,1 Gy/s (fig. 79). Les résultats montrent la présence simultanée de H<sub>2</sub> (majoritaire) et de O<sub>2</sub> dans la phase gazeuse ainsi qu'une évolution et un niveau de la pression totale (peu élevée) globalement en accord avec la simulation faite avec le modèle DO RÉ MI (fig. 80). La comparaison entre cette dernière et l'expérience indique cependant que si les valeurs utilisées pour les rendements primaires décrivent correctement le démarrage de la radiolyse, la divergence observée par la suite serait en revanche imputable à une description incomplète de la chimie du milieu cimentaire (l'écart reste néanmoins limité à un facteur 2 au terme de l'essai).

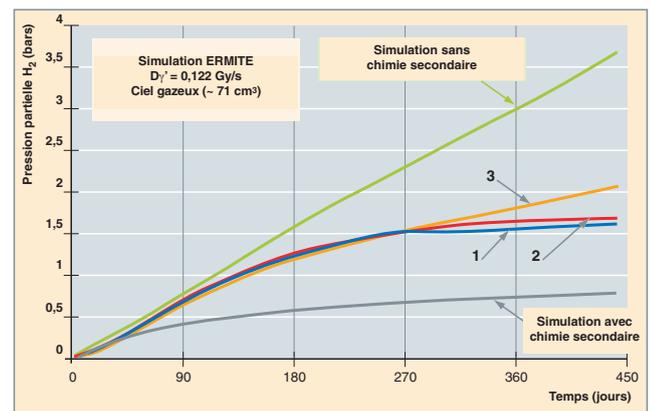


Fig. 80. Comparaison entre expérience « ERMITE » (mini-conteneurs 1 à 3) et les simulations faites avec le modèle « DO RÉ MI ». La dispersion entre les courbes 1, 2 et 3, mesurées indépendamment sur trois mini conteneurs identiques, donne une idée des incertitudes expérimentales.

L'exploitation de l'expérience appelle de nouvelles investigations, comme la réalisation de tests de validation à température plus élevée, et suggère la prise en compte de nouveaux paramètres, tels que les espèces du fer dans le système réactionnel standard. Elle amène aussi à considérer la notion de courbe de dégagement « enveloppe » de  $H_2$ , très utile aux gestionnaires de déchets, en appliquant le modèle de radiolyse à un système ouvert, avec prise en compte du départ de l'hydrogène au fur et à mesure de sa production.

## Le comportement à long terme des matériaux cimentaires

Les bétons sont depuis des décennies largement utilisés dans la confection des structures (ouvrages de génie civil pour l'entreposage, barrières ouvragés pour le stockage) et des objets (colis et matrice de conditionnement, conteneurs) relatifs à la gestion à long terme des déchets nucléaires. Les études sur le comportement à long terme, entreprises depuis une vingtaine d'années, se sont principalement intéressées à la dégradation physico-chimique des matériaux cimentaires en présence d'eau, et à son impact sur leur tenue mécanique. Ces recherches ont permis d'acquérir des données expérimentales, de mieux connaître les phénomènes mis en jeu et d'élaborer des modèles de comportement pour décrire l'évolution des bétons dans différents types d'environnements humides (saturé, c'est-à-dire sous eau, ou insaturé, comme à l'air libre), caractérisés par la présence de divers agents agressifs en solution ou dans l'atmosphère. La démarche scientifique a toujours eu pour objectif d'estimer la durée de vie des objets et des structures à l'aide d'une approche prédictive à long terme. Dans ce cadre, la compréhension et la modélisation des processus et mécanismes d'altération des propriétés initiales des matériaux a été étendue au comportement des éléments de structure.

### Mécanisme de dégradation des ciments en environnement insaturé

En environnement insaturé, trois grandes thématiques, se rapportant à des mécanismes susceptibles de remettre en cause les performances des structures et des colis, ont été abordées : la carbonatation atmosphérique des bétons, la dégradation des bétons armés par corrosion des réseaux d'armatures et les phénomènes de radiolyse (pour ce thème cf. la partie effets des irradiations sur les matrices cimentaires).

La carbonatation atmosphérique est une composante clef de la problématique de la corrosion des armatures en milieu cimentaire. En conditions insaturées, et sauf à considérer un milieu industriel et/ou marin présentant des environnements fortement enrichis en chlorures, la migration du  $CO_2$  de l'air et la précipitation associée de carbonate de calcium dans la porosité du matériau provoquent une baisse du pH de la solution interstitielle. Cette réduction de pH constitue un phéno-

mène précurseur majeur pour l'amorçage de la corrosion des aciers en milieu cimentaire. De ce fait, les travaux entrepris sur la carbonatation atmosphérique des bétons doivent à la fois permettre de connaître l'état du matériau à la suite d'une période d'entreposage en milieu aéré (quel qu'en soit le type) et de déterminer à partir de quel moment la dépassivation des armatures d'un béton armé est enclenchée et va conduire rapidement au développement d'une corrosion active. Les travaux sur la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires menés au CEA depuis le début des années 2000 se sont principalement focalisés sur l'amélioration et la validation d'un modèle numérique implanté dans Cast3m [8]. L'architecture générale du modèle reprend l'approche simplifiée par zonages chimiques telle qu'adoptée dans le modèle opérationnel dédié à la dégradation du béton. Ce modèle a fait l'objet de travaux récents dans le cadre du développement de la plateforme ALLIANCES.

Dans l'optique où les colis de déchets cimentés (conteneur + colis primaires) doivent assurer le confinement des radionucléides et sont susceptibles de subir des opérations de reprise durant l'entreposage et/ou la phase opérationnelle du stockage, il faut pouvoir prédire le comportement à long terme des bétons armés. De même, certaines structures de génie civil en béton armé doivent conserver leur tenue mécanique sur des périodes séculaires. Pour assurer une gestion la plus passive possible de ces différents objets en béton armé, il apparaît donc nécessaire de prévoir leur durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures. C'est la raison pour laquelle un programme de recherche sur les interactions matériaux cimentaires (béton) / matériaux métalliques (acier) – Projet CIMETAL – tenant compte des spécificités du domaine nucléaire attachées à la gestion des déchets (confinement, reprise) ainsi que des échelles de temps (plusieurs centaines d'années) a été mis en place depuis 2002. Depuis son démarrage, le programme CIMETAL s'est focalisé sur l'acquisition de connaissances et le développement d'outils de modélisation dédiés à la prédiction de la dégradation des bétons armés via la corrosion des armatures en milieu insaturé, en considérant les approches microscopique (dépassivation, vitesse de corrosion, nature et propriétés des produits de corrosion) et macroscopique (fissuration du béton, perte de capacité portante des structures) et en intégrant le couplage de la chimie avec le transport et la mécanique. Les travaux achevés à ce jour ont permis d'acquérir une base de connaissances phénoménologiques solides, d'amorcer le développement d'un modèle chimie-transport de corrosion dédié qui, à terme, sera couplé au modèle d'endommagement mécanique macroscopique CORDOBA (fig. 81).

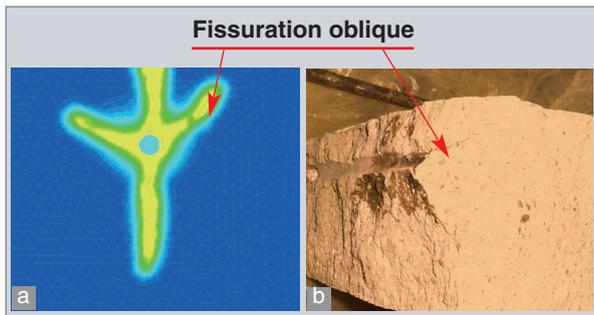


Fig. 81. Comparaison des faciès de fissuration obtenu par modélisation avec l'outil CORDOBA et observé sur une poutre en béton armé lors d'une expérience de laboratoire de corrosion accélérée.

### Mécanisme de dégradation des matériaux cimentaires en environnement saturé et modèle de relâchement

Liés à la problématique du stockage géologique des déchets, les programmes de R&D dédiés au comportement des bétons en conditions saturées et aux phénomènes de relâchement associés ont constitué des axes majeurs de recherche. Les efforts se sont principalement concentrés sur la description de l'évolution physico-chimique avec des approches couplées chimie-transport prenant en compte les phénomènes de dissolution-précipitation et l'évolution de la microstructure du matériau. Basés à la fois sur une approche expérimentale (acquisition de données phénoménologiques matériaux) et de modélisation (développement de modèles à terme simplifiés pour être exportés vers des plateformes numériques telles que la plateforme « ALLIANCES » développée en collaboration entre le CEA, EDF et l'ANDRA), ces études ont pour vocation *in fine* de prédire le relâchement des radionucléides et la tenue mécanique des colis de déchets sur des périodes de temps étendues [9, 10].

D'un point de vue expérimental, les études se sont attachées à décrire le comportement des matériaux cimentaires dans des conditions très pénalisantes (lixiviation par de l'eau pure) en considérant différents types de ciment (CEM I, CEM V) et matériaux (pâtes pures, mortiers, bétons). Par la suite, dans un souci d'approcher des conditions environnementales réalistes, la chimie des environnements agressifs a été complexifiée par étapes de manière à pouvoir traiter des problématiques clés comme celles liées aux carbonates (effet de colmatage) et aux sulfates (phénomènes expansifs, [11]) en y associant l'influence de la température [12].

Les premières études phénoménologiques ont permis de développer un modèle descriptif de l'évolution du système cimentaire, en particulier à base de ciment CEM I [13]. Les phénomènes physiques considérés sont la dissolution de la Portlandite et le transport diffusif des espèces dissoutes dans le milieu poreux. Ce modèle prend en compte la rétroaction des phénomènes de dissolution/précipitation sur la porosité et leur influence sur les propriétés de transport. De façon à pouvoir gérer des conditions aux limites évolutives, ce modèle a été simplifié en ne considérant que la portlandite et les C-S-H. Les simplifications réalisées ont été validées par de nombreuses expériences. Le modèle simplifié (DIFFU-Ca) n'intègre qu'une seule équation de bilan de matière pour le calcium :

$$\frac{\partial (\phi \cdot C_{Ca})}{\partial t} = \text{Div}(D_e \cdot \text{Grad}(C_{Ca})) - \frac{\partial S_{Ca}}{\partial t}$$

où  $t$  désigne le temps,  $C_{Ca}$  la concentration en calcium dans la solution interstitielle,  $S_{Ca}$  la concentration en calcium dans la phase solide,  $\phi$  la porosité et  $D_e$  le coefficient de diffusion effectif du calcium dans le matériau.

Dans ce contexte, l'équilibre entre les phases riches en calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H) et la concentration en calcium en solu-

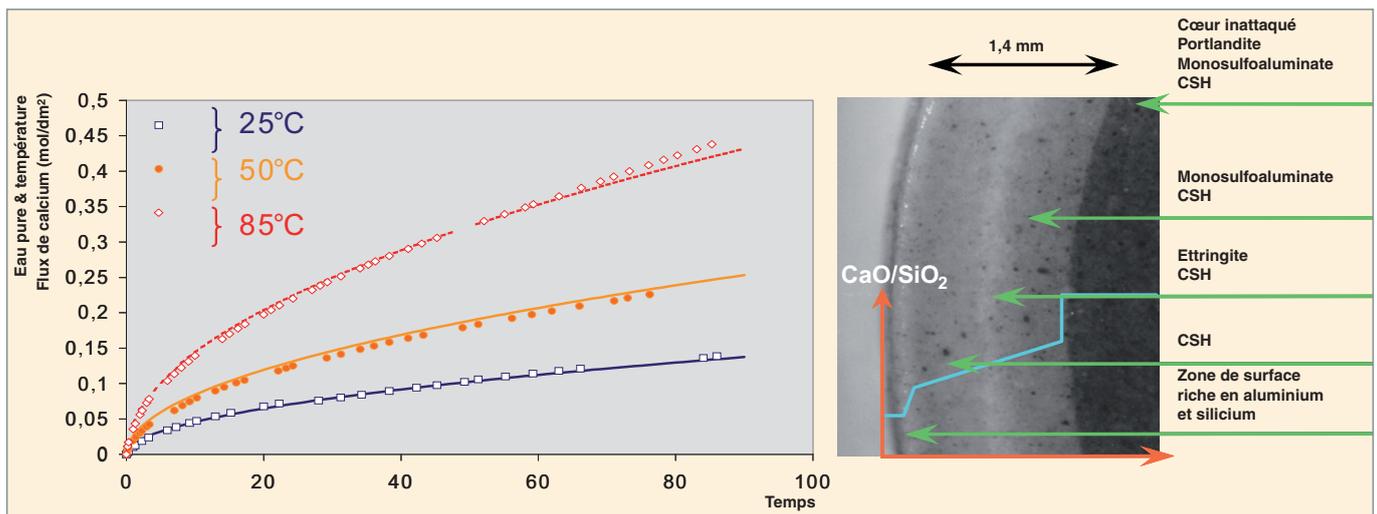


Fig. 82. Quantification expérimentale et modélisation des espèces lixiviées ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et visualisation des phases solides associées lors d'essais de dégradation chimique de pâtes de ciment de type CEM I dans de l'eau pure.

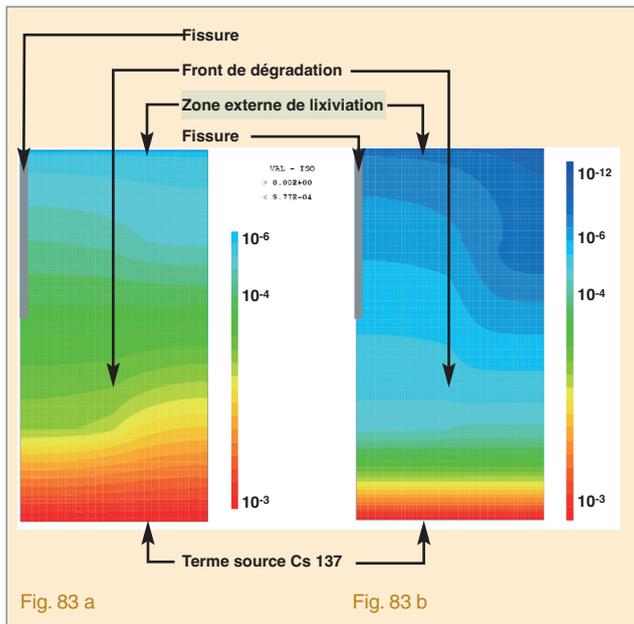


Fig. 83. Exemple de modélisation des profils de concentration 2D dans une paroi de béton de conteneur microfissuré superficiellement et dégradé chimiquement par de l'eau à l'échéance de 300 ans pour le césium 137 : a sans et b avec prise en compte des propriétés de sorption du radionucléide. Les concentrations sont en unités arbitraires.

tion conduit à une relation bien établie entre la concentration en calcium dans la phase solide ( $S_{Ca}$ ) et celle dans la solution ( $C_{Ca}$ ). L'évolution de la porosité est directement liée à l'évolution minéralogique du système, ceci permettant par la suite de remonter au coefficient de diffusion du matériau en fonction de son état de dégradation. L'application de ce modèle a été totalement validée sur pâtes et bétons CEM I et est en cours de validation sur les matériaux CEM V. Dans le même contexte, d'importants travaux relatifs au couplage entre la microstructure et les propriétés diffusives des matériaux ont permis d'élaborer le modèle Microtrans [14].

Les outils développés ont fait l'objet de nombreux exercices de validation (fig. 82) en tenant compte de la hiérarchisation des mécanismes, des couplages et de la validité des données d'entrée. Ils devraient à terme permettre de décrire de façon robuste le comportement des colis de déchets et le relâchement des radionucléides associé (fig. 83).

Une analyse plus approfondie de ces mécanismes et de leur modélisation peut être trouvée dans la monographie « Corrosion » (à paraître).

## Les matériaux cimentaires : une bonne matrice de confinement pour les déchets de faible ou moyenne activité

Les matériaux à base de ciment sont largement utilisés dans le domaine du conditionnement des déchets radioactifs : coulis pour l'enrobage des déchets, mortiers pour des opérations de blocage (blocage de déchets massifs dans un conteneur, blocage d'un conteneur primaire dans un conteneur secondaire), et bétons pour la fabrication de conteneurs ou d'éléments de structure dans les sites de stockage. La nature particulière des problèmes posés par les interactions ciment / déchet et les durées à considérer ont conduit à une nouvelle approche des matériaux cimentaires dans laquelle la physico-chimie tient une large place et fournit les données nécessaires à la modélisation des processus mis en jeu.

Les matrices cimentaires présentent de nombreux atouts pour le confinement des déchets, qui compensent le handicap lié au volume important de ce type de conditionnement :

- flexibilité (aptitude à confiner de nombreuses formes physico-chimiques de déchets),
- faible coût, simplicité de mise en œuvre,
- bonne résistance mécanique,
- insolubilisation d'un grand nombre de radionucléides, par suite de la basicité de la solution interstitielle.

Cette monographie fait ressortir les progrès importants réalisés dans leur formulation ainsi que dans la connaissance de leur durabilité en milieu saturé ou non et sous irradiation. Les matrices cimentaires se positionnent ainsi comme des matériaux de référence pour le conditionnement des déchets de faible et moyenne activité, aussi bien pour leur entreposage que pour leur stockage en surface ou en formation géologique.

## ► Références

- [1] CAU dit C. COUMES, S. COURTOIS, « *Cementation of a Low-Level Radioactive Waste of Complex Chemistry : Investigation of the Combined Action of Borate, Chloride, Sulfate and Phosphate on Cement Hydration Using Response Surface Methodology* », *Cem. Concr. Res.* 33 [3] (2003) 305-316.
- [2] P. BENARD, S. GARRAULT, A. NONAT, CAU dit C. COUMES, « *Hydration Process and Rheological Properties of Cement Pastes Modified by Ortho-Phosphate Addition* », *J. Eur. Ceramic Soc.* 25 [11] (2005) 1877-1883.
- [3] ANDRA, « Dossier 2005 Argile, Évaluation de la Faisabilité du Stockage Géologique en Formation Argileuse », ISBN 2-951 0108-8-5 (2005).
- [4] M. CODINA, C. CAU dit COUMES, P. LE BESCOP, J. VERDIER, J.P. OLLIVIER, « *Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements* », *Cem. Concr. Res.* 38-4 (2008) 437-448.
- [5] ALIGIZAKI Kalliopi, « *Pore Structure of Cement-Based Materials* », *Taylor and Francis* (2006).
- [6] M. MAINGUY, « *Modèle de diffusion non linéaire en milieu poreux. Application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires* », thèse de doctorat de l'École nationale des Ponts-et-Chaussées (1999).
- [7] P. BOUNIOL (2004), « *État des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation* ». Rapport CEA-R-6069.
- [8] B. BARY, A. SELIER, « *Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete* », *Cement and Concrete Research*, 34 (2004), 1859-1872.
- [9] C. RICHEL, P. LE BESCOP, C. GALLÉ, H. PEYCELON, S. BÉJAOU, I. TOVENA, I. POINTEAU, V. L'HOSTIS, P. LOVERA, « *Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons – applications aux colis cimentés* ». Rapport CEA, CEA-R-6050, CEA Edition (DSI), Saclay, 2004.
- [10] C. GALLÉ, H. PEYCELON, P. LE BESCOP, S. BÉJAOU, V. L'HOSTIS, P. BOUNIOL, C. RICHEL, « *Concrete long-term behaviour in the context of nuclear waste management : experimental and modelling research strategy* », *Journal de Physique IV*, 136 (2006), 25-38.
- [11] P. LE BESCOP, C. SOLET, « *External sulphate attack by ground waters. Experimental study on CEM I cement pastes* ». *Revue européenne de génie civil*, vol. 10, n° 9, p. 1127-1146, 2006.
- [12] H. PEYCELON, C. BLANC, C. MAZAIN, « *Long-term behaviour of concrete: influence of temperature and cement binders on the degradation (decalcification/hydrolysis) in saturated conditions* ». *Revue européenne de génie civil*, vol. 10, n° 9, p. 1107-1125, 2006.
- [13] F. ADENOT, « *Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment* ». Thèse de l'université d'Orléans, France, 239 p., 1992.
- [14] S. BÉJAOU, B. BARY, S. NITSCHKE, D. CHAUDANSON, C. BLANC, « *Experimental and modelling studies of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes* ». *Revue européenne de génie civil*, vol. 10, n° 9, p. 1073-1106, 2006.

**Céline CAU dit COUMES, Fabien FRIZON,**

*Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets*

**Nicolas MOULIN et Guillaume RANC,**

*Département de technologie du cycle*

**Pascal BOUNIOL, Christophe GALLÉ,**

*Département de physico-chimie*

## Les bitumes

Le bitumage est utilisé pour l'enrobage de boues de coprécipitation issues, soit des traitements d'insolubilisation d'effluents, soit des concentrats d'évaporation provenant du traitement chimique du combustible usé.

Le procédé de coprécipitation consiste à ajouter des réactifs dans les effluents afin de former différents sels fortement insolubles. Les radionucléides sont entraînés dans les phases solides selon différents mécanismes ce qui assure la décontamination de l'effluent jusqu'aux normes de rejet (fig. 84).

Les traitements de coprécipitation peuvent varier selon la station de traitement considérée. Les boues de coprécipitation produites actuellement en France contiennent principalement du sulfate de baryum, du ferrocyanure de nickel et de potassium, ainsi que différents hydroxydes dont de l'hydroxyde de fer. Ces boues contiennent également des teneurs variables en sels solubles dont du sulfate de sodium et du nitrate de sodium principalement.

Ces boues humides peuvent ensuite être cimentées (voir p. 71) ou bitumées. Bien que le bitumage soit en passe d'être remplacé par la cimentation, la quantité de fûts de bitumes déjà produits en France et dans le monde justifie qu'un chapitre de cette monographie y soit consacré.

### La fabrication des colis de bitumes

Le procédé d'enrobage consiste à mélanger à chaud des déchets sous forme de boues à du bitume dans une extrudeuse (fig. 85). Le mélange obtenu est déshydraté et coulé dans un fût acier (d'environ 220 L) où il se refroidit. L'extrusion à chaud assure à la fois la déshydratation des boues, la dispersion homogène du déchet et l'immobilisation des radionucléides au sein de la matrice bitume. Le taux d'incorporation massique des déchets dans le bitume est de l'ordre de 40 %. D'un point de vue chimique, les déchets enrobés sont majoritairement composés de sels insolubles dans l'eau (sulfate de

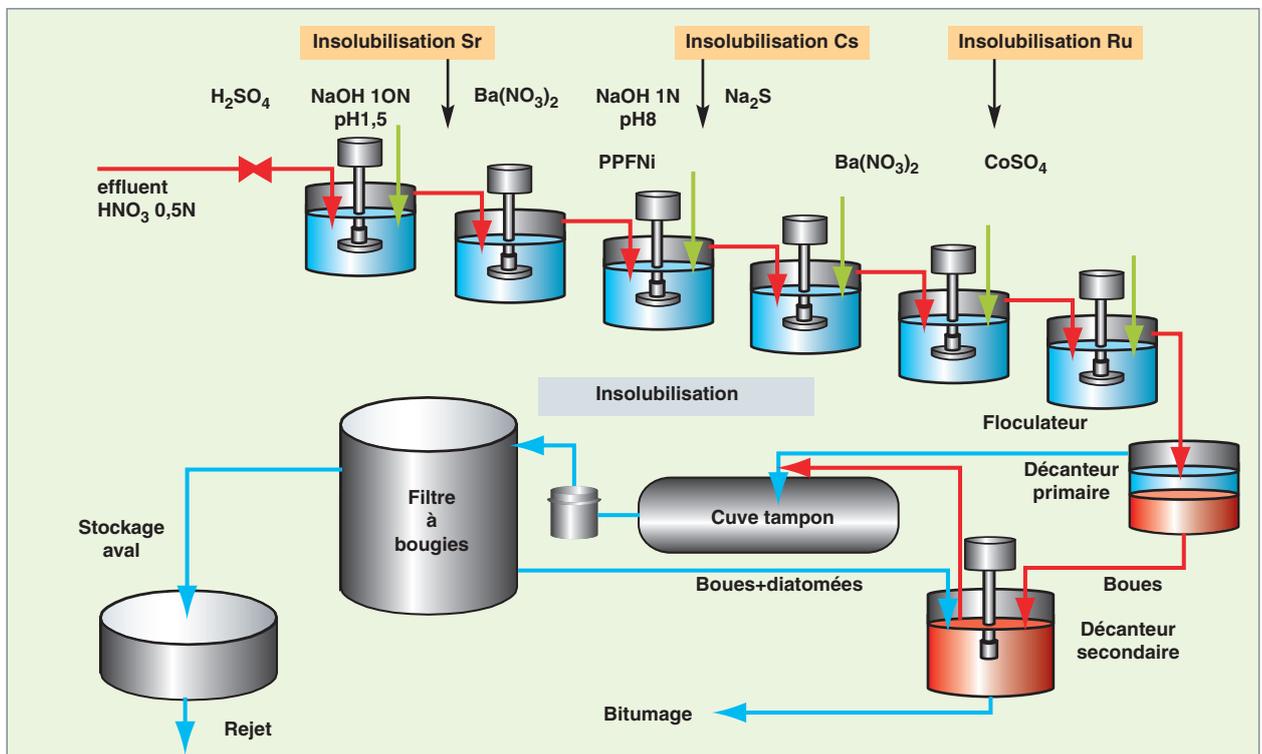


Fig. 84. Schéma de principe de la décontamination des effluents liquides par coprécipitation mise en œuvre dans l'atelier STE3 de La Hague.

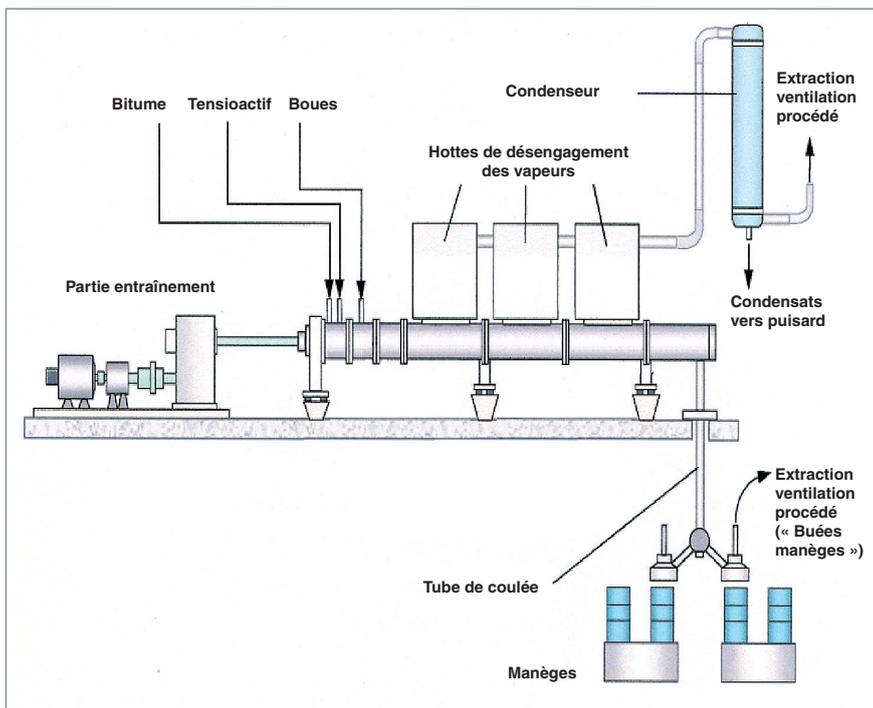


Fig. 85. Schéma du procédé industrialisé d'enrobage par le bitume dans une extrudeuse.

baryum, ferrocyanures, sulfure de cobalt) et de sels solubles (nitrate de sodium, sulfate de sodium). Le bitume utilisé dans le procédé français provient de la distillation directe de pétroles bruts. C'est un bitume relativement mou (70/100 en pénétrabilité normalisée) qui permet une mise en œuvre du procédé d'enrobage à des températures modérées comprises entre 130 et 180 °C dans l'extrudeuse, ce qui réduit les risques d'incendie.

Les colis ainsi produits sont de faible ou moyenne activité et à vie longue.

Une fois refroidis, les colis sont entreposés sur les sites de production et suivis périodiquement dans l'attente de leur transfert vers leur site de stockage définitif. La majeure partie des 70 000 colis de bitume produit depuis les années 60 en France l'a été sur le site de Marcoule. Quelques milliers de colis anciens ont dû y être reconditionnés suite à la corrosion des fûts ou au débordement des enrobés par gonflement radiolytique.

Les études de R&D dans lesquelles est impliqué le CEA concernent d'abord la maîtrise du comportement thermique à court terme, c'est-à-dire dans les heures suivant la coulée en raison du risque d'incendie (incidents de 1991 à Saclay et de 1997 à Tokai Mura).

## Maîtrise du risque d'incendie lors de la fabrication des colis

Les enrobés sortent de l'extrudeuse à une température proche de 130 °C dans le procédé français. Les colis ayant une inertie thermique importante, ils restent plusieurs heures à des températures élevées (>100 °C). À ce niveau de température, le risque est de voir se développer des réactions exothermiques au sein de l'enrobé, suite au déclenchement de réactions d'oxydoréduction thermoactivées, et ainsi d'assister à des augmentations de température, pouvant provoquer jusqu'à une inflammation du bitume si la température dépasse 250 °C.

La maîtrise de ces phénomènes s'effectue principalement en amont, où l'on vérifie par des mesures calorimétriques la réactivité potentielle de l'enrobé avant le bitumage. Cette réactivité peut provenir de réactions chimiques entre les déchets et le bitume ou entre les déchets eux-mêmes.

Des criblages d'espèces potentiellement réactives ont été effectués par calorimétrie. Ces études systématiques contribuent à la sûreté du procédé industriel en identifiant ces espèces potentiellement réactives. Par exemple, le mélange  $\text{NaNO}_3$ /sulfure de cobalt a été identifié comme réactif aux températures d'enrobage : un enrobé bitume contenant ce



Fig. 86. Thermogramme dynamique 30-270 °C à 0,1 °C/min d'un enrobé bitume modèle contenant 50% en masse du mélange  $\text{NaNO}_3$ /sulfure de cobalt.

mélange a été synthétisé au laboratoire et une micro-calorimétrie réalisée (fig. 86), un pic exothermique apparaît entre 100 et 170 °C.

La limite en dessous de laquelle le bitumage est possible peut-être évaluée d'après le retour d'expérience pour les installations anciennes traitant des flux de déchets dont la composition varie peu. Cette limite peut également être déterminée en simulant le refroidissement du colis. Dans ce dernier cas, les données expérimentales issues de la microcalorimétrie servent de données d'entrée principales au modèle de refroidissement par conduction thermique (figure 87), qui intègre également de manière conservatrice des paramètres représentatifs des conditions industrielles d'extrusion (nombre de coulées, niveaux et délais de remplissage...), tout comme des paramètres physico-thermiques des matériaux utilisés.

Dans le cas d'une cinétique d'évacuation de la chaleur lente devant le temps caractéristique d'activation des réactions exothermiques, la limite prédite en terme de réactivité thermique admissible est de l'ordre de quelques dizaines de joules par gramme d'enrobé. Cette limite est très comparable à celle issue du retour d'expérience.

Une fois le colis de bitume fabriqué, il reste à s'assurer de son bon comportement à long terme. Les deux phénomènes à prendre en compte sont la **radiolyse\*** due à l'auto-irradiation du colis, et la **lixiviation\*** induite par un éventuel contact du colis avec de l'eau.

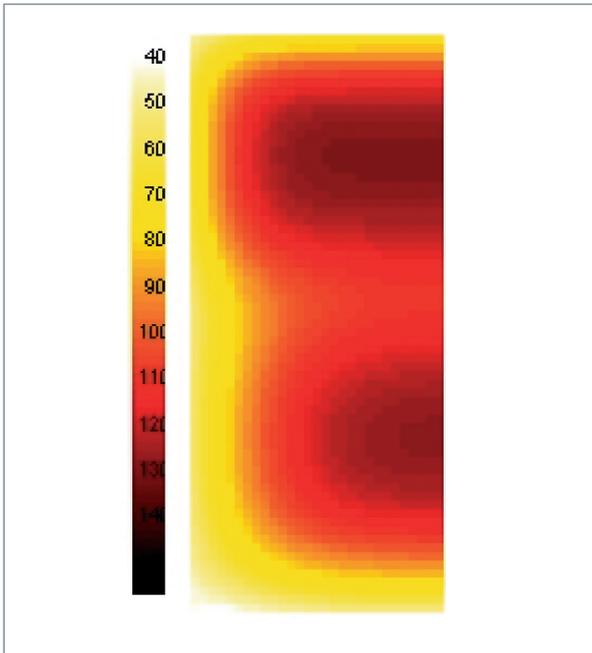


Fig. 87. Cartographie de température au sein d'un colis 15 h après le début de la première demi-coulée (une coulée en deux passes limite l'échauffement sans modifier sensiblement les cadences industrielles).

## Évolution des colis de bitume sous auto-irradiation

Le bitume est un continuum de composés organiques, de masses molaires variant entre 400 et 4 000 g/mol, majoritairement insaturés et polycycliques. Cette composition organique confère au bitume la propriété d'émettre des gaz de radiolyse, très majoritairement de l'hydrogène, sous l'effet de l'auto-irradiation. Ces gaz sont issus de la rupture des liaisons C-H disponibles.

Selon l'activité incorporée, un fût fabriqué à la production entre 1 et 10 L de gaz de radiolyse par an. Le terme source gaz devient inférieur au litre après un millier d'années, suite à la décroissance d'activité. Sur un millier d'années, le volume de gaz cumulé est de l'ordre d'un mètre cube par fût.

Les gaz produits dans tout le volume de l'enrobé se solubilisent d'abord dans la matrice jusqu'à saturation (environ 1 % en volume). Au-delà, l'hydrogène forme des bulles de gaz, dont la croissance peut conduire à un gonflement de l'enrobé (fig. 88). Certains colis ont montré une vitesse de gonflement de l'ordre du centimètre par an.

L'évolution du gonflement peut, dans certains cas (exemple de colis fabriqués sans aucun vide apical), provoquer un débordement de l'enrobé hors de son contenant, voire induire une mise en pression si le débordement est entravé (par un couvercle, par exemple). Ce gonflement ne remet pas en cause les propriétés confinantes du bitume par rapport à la radioactivité, mais nécessite une gestion appropriée du colis en phase d'entreposage et durant la période de réversibilité de la phase de stockage géologique.



Fig. 88. Coupe radiographique par rayons X d'un enrobé bitume de synthèse soumis à une irradiation externe gamma d'environ 1MGy à 25 °C. Initialement, l'enrobé occupait la moitié de l'éprouvette expérimentale.

### Gestion du gonflement par limitation de l'activité et du taux de remplissage des fûts

En réalité, deux mécanismes d'évacuation des gaz produits limitent l'effet du gonflement. Le premier provient de la migration ascensionnelle des bulles de gaz, suite à la différence de densité avec l'enrobé. À 25 °C, les bulles migrantes sont typiquement centimétriques. Ce mécanisme est d'autant plus efficace que les bulles sont volumineuses (donc que le gonflement est important) et que la viscosité de l'enrobé est faible (donc que la température d'entreposage ou de stockage est

élevée). Le second mécanisme, la diffusion /perméation des gaz dissous, contribue à l'évacuation d'environ 1 L/an de gaz.

Ces mécanismes de production, d'accumulation et d'évacuation des gaz sont intégrés à une modélisation prédictive, implémentée dans le code JACOB2. Il est alors possible de déterminer l'évolution du gonflement (fig. 89), qui suit typiquement une courbe en cloche, avec un maximum atteint en quelques dizaines d'années après la production du fût de bitume. Le niveau maximum de gonflement dépendant principalement de l'activité intégrée et de la température d'entreposage des colis, le code JACOB2 est utilisé pour optimiser les paramètres de fabrication des colis bitume, de manière à éviter tout risque de débordement du fût. Cela conduit actuellement, sur les installations de bitumage, à des limitations en termes de taux de remplissage des fûts (75 %) et d'activité incorporable par fût.

### Gestion du gonflement par piégeage de l'hydrogène de radiolyse

Une manière complémentaire de maîtriser le gonflement des enrobés consiste à ajouter un sel piégeur d'hydrogène aux déchets à bitumer, afin d'éliminer ce gaz de radiolyse. Cette stratégie est en cours de test pour le bitumage de déchets anciens. Le sel piégeur retenu est obtenu par précipitation de sulfure de cobalt en milieu aqueux. Ce produit présente l'avantage d'être déjà bien connu, puisque c'est un des réactifs utilisés pour la décontamination des effluents par coprécipitation du ruthénium avant bitumage.

L'effet de piégeage hydrogène du sulfure de cobalt a été mis en évidence, à la suite du suivi de fûts expérimentaux de forte activité produits au début des années 90 et présentant depuis un très faible gonflement. Des expériences d'irradiation

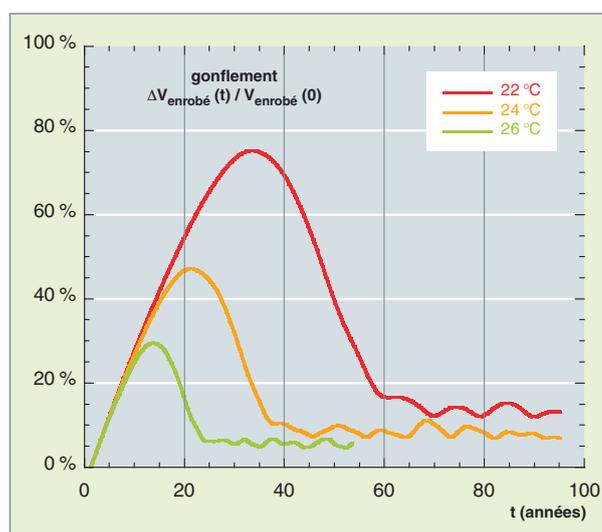


Fig 89. Variation avec la température de la cinétique de gonflement d'un enrobé bitume de référence. La température influe sur la viscosité de l'enrobé et impacte donc la capacité d'évacuer les gaz de radiolyse par migration ascensionnelle des bulles créées.

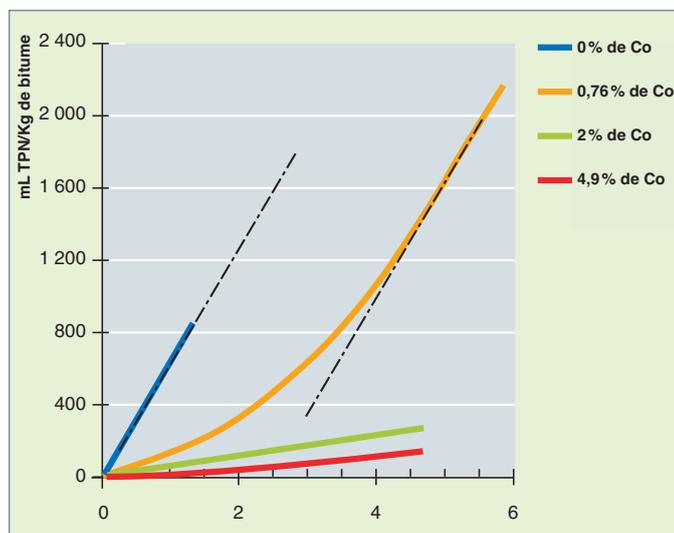
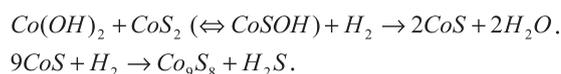


Fig. 90. Dégagement d'hydrogène de radiolyse d'enrobés inactifs irradiés par une source *gamma* (Co 60). Les enrobés contiennent 10 % massiques de sels avec des quantités variables de sulfure de cobalt et de sulfate de baryum. Le débit de dose moyen est de 400 Gy/h. [1].

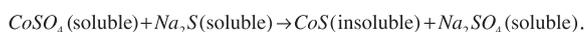
*gamma* externe d'enrobés bitume inactifs contenant du sulfure de cobalt ont également confirmé une forte réduction de la production d'hydrogène de radiolyse (fig. 90).

Des études ont été menées par le CEA [1,2] puis corroborés de manière indépendante par des laboratoires universitaires [3,4], afin de mieux appréhender et quantifier l'action du sulfure de cobalt vis-à-vis de l'hydrogène. Le sulfure de cobalt réagit chimiquement avec l'hydrogène et le transforme en eau de façon irréversible suivant une stoechiométrie voisine de ½ mole d'hydrogène par mole de cobalt. Les équations bilan de piégeage sont les suivantes :

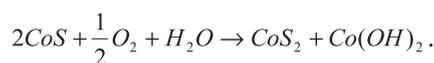


La production d'une phase partiellement cristallisée en  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ainsi qu'une phase amorphe de stoechiométrie voisine de  $\text{CoS}$  a été montrée par caractérisation du solide après piégeage.

La synthèse du piégeur est réalisée en deux étapes. Une étape de précipitation du produit insoluble  $\text{CoS}$  à partir de sulfate de cobalt et de sulfure de sodium :

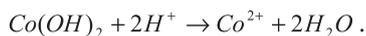


Puis une étape d'oxydation partielle par l'oxygène par simple brassage de la suspension à l'air :

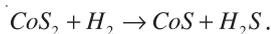


Le mécanisme de piégeage de ce mélange de bisulfure et d'hydroxyde de cobalt fait intervenir le gaz  $\text{H}_2\text{S}$  comme intermédiaire réactionnel. Il a, en effet, été montré expérimentale-

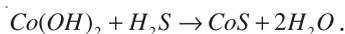
ment que le  $\text{CoS}_2$  peut être isolé par dissolution sélective de l'hydroxyde de cobalt en milieu acide selon :



Le  $\text{CoS}_2$  insoluble peut ainsi être isolé par lavage. Mis en contact avec de l'hydrogène en réacteur clos, ce produit piège peu l'hydrogène mais forme de façon importante de l'hydrogène sulfuré selon la réaction :



Dans le mélange piègeur, le gaz  $\text{H}_2\text{S}$  est alors piégé par l'hydroxyde de cobalt selon la réaction :



Ce mécanisme a été conforté expérimentalement en plaçant les deux phases  $\text{CoS}_2$  et  $\text{Co(OH)}_2$  séparément dans un même réacteur fermé (fig. 91). Il a été constaté que la quantité totale d'hydrogène piégé (mesurée par chute de pression dans le réacteur) est voisine de la quantité de soufre transférée à la phase hydroxyde de cobalt. L'excès de piégeage par rapport au soufre fixé par  $\text{Co(OH)}_2$  peut s'expliquer par la formation du composé  $\text{Co}_9\text{S}_8$  à partir du  $\text{CoS}$  issu du mécanisme précédent.

Afin de simuler la production d'hydrogène de radiolyse d'un enrobé et mesurer sa capacité de piégeage, un dispositif expérimental a été développé. Ce dispositif met en présence dans un réacteur fermé (fig. 92), l'enrobé avec des quantités d'hydrogène représentant plusieurs siècles de production par auto-radiolyse ce qui accélère le phénomène de piégeage et permet une mesure de la capacité de piégeage de l'enrobé en quelques mois. La consommation d'hydrogène est déduite de la chute de pression totale du gaz dans le réacteur.

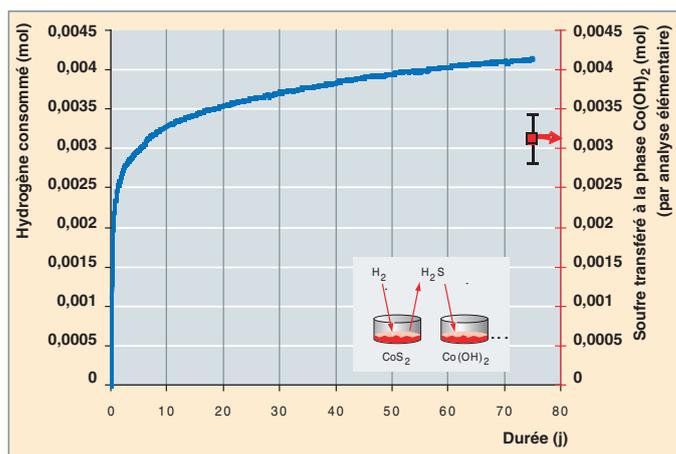


Fig. 91. Expérience de piégeage hydrogène réalisé sur deux phases séparées dans un même réacteur fermé : une phase  $\text{CoS}_2$  (4 mmol) extraite du sel piègeur et une phase  $\text{Co(OH)}_2$  (16 mmol) d'hydroxyde de cobalt commercial.

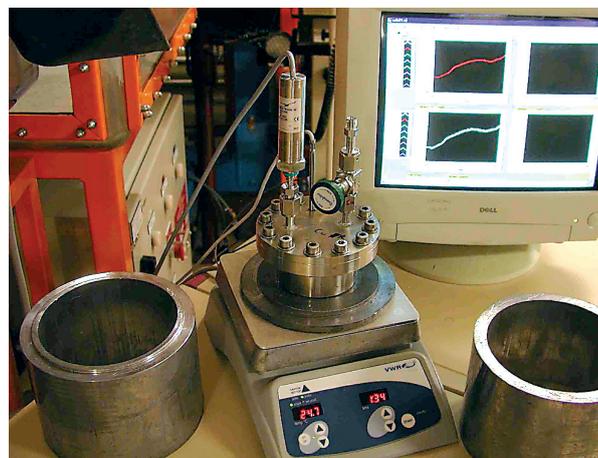


Fig. 92. Photographie du dispositif de mesure de la capacité de piégeage hydrogène d'enrobés bitume : réacteur fermé en acier inoxydable muni d'une vanne de remplissage et d'un capteur de pression gaz.

Cette capacité de piégeage ainsi mesurée peut être reliée à une durée de piégeage, à condition de connaître la production d'hydrogène de radiolyse dans le temps, hors effet de piégeage. Celle-ci, bien que dépendante du spectre des radioéléments présents dans le colis, est surtout proportionnelle aux doses cumulées et aux rendements de radiolyse *alpha*, *bêta*, *gamma*.

L'effet de piégeage d'un enrobé peut aussi être mis en évidence qualitativement en mesurant son dégagement d'hydrogène dans un réacteur fermé où le gaz s'accumule avant d'être analysé. En présence de piègeur d'hydrogène dans l'enrobé, celui-ci dégage des quantités de gaz très faibles par rapport au dégagement théorique calculé d'après son activité radiologique.

En comparaison de la gestion du gonflement par limitation de l'activité et du remplissage du colis, l'utilisation d'un piègeur d'hydrogène pourrait permettre d'augmenter sensiblement l'activité incorporée par colis, tout en garantissant un non-débordement pour une durée déterminée par la quantité de piègeur utilisée.

## Altération des bitumes par l'eau [5,6]

Bien que le bitume pur soit très peu perméable à l'eau et aux espèces dissoutes, la présence initiale de sels favorise la reprise d'eau par diffusion et osmose. Au contact de l'eau à l'intérieur de l'enrobé, les sels les plus solubles se dissolvent localement. La formation de poches de solutions salines entraîne le développement de la porosité, qui facilite la rétro-diffusion des espèces dissoutes vers le lixiviat extérieur.

Les cinétiques de reprise d'eau et de relâchement des sels les plus solubles suivent des lois en racine carrée du temps,

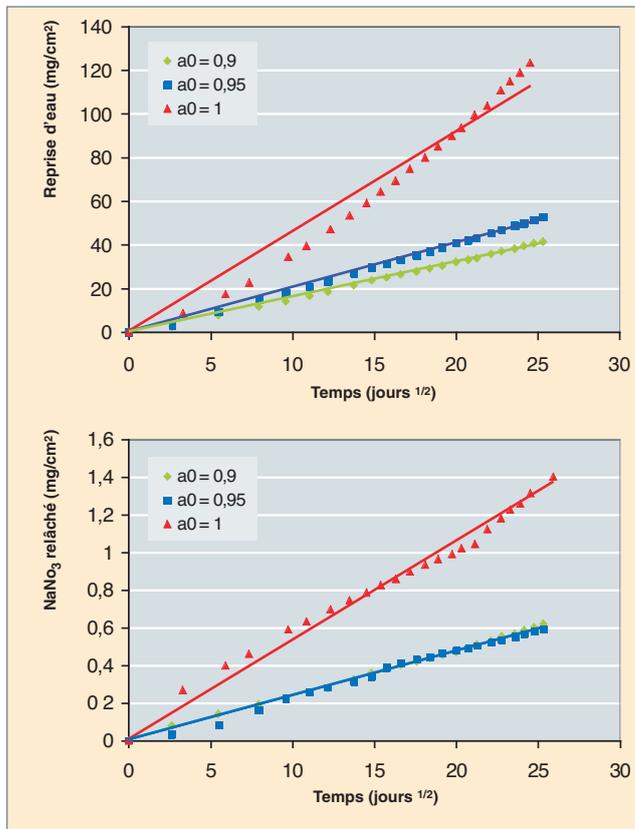


Fig. 93. Cinétiques expérimentales de lixiviation d'un enrobé bitume de synthèse (reprise d'eau et relâchement des sels traceurs) en fonction du temps et pour trois conditions d'activité ( $a_0$ ) du lixiviat périodiquement renouvelé.

caractéristiques d'un mécanisme de diffusion. Ces cinétiques sont principalement contrôlées par les teneurs et solubilités des différentes espèces salines enrobées d'une part, et, par l'activité de la solution lixivante, d'autre part (fig. 93).

À noter que, pour un temps d'altération donné, la reprise d'eau est environ 100 fois plus rapide que le relâchement des sels les plus solubles, ce qui est à relier aux valeurs des coefficients de diffusion effectifs déterminés expérimentalement par ailleurs, et qui sont de l'ordre de  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s pour l'eau et en moyenne de l'ordre de  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s pour des sels solubilisés. Cette différence a pour conséquence le gonflement de l'enrobé, lié à la maturation de la zone poreuse et à l'avancée du front de lixiviation (fig. 94). Ce dernier avance, quant à lui, à une vitesse de l'ordre du mm/an<sup>1/2</sup>.

L'ensemble des données expérimentales obtenues pour des conditions aux limites très variées (lixiviation sous eau liquide renouvelée ou stagnante, eau pure ou représentative d'un milieu argileux ou cimentaire, altération par l'humidité de l'air) a été intégré dans le code opérationnel COLONBO, qui détermine par un couplage chimie-transport, et de manière majeure, les transferts de matière entre un enrobé en cours de lixiviation, son colis de stockage et la barrière ouvragée.

On notera, enfin, que ces études sont effectuées en prenant comme référence le relâchement de sels traceurs, de grande solubilité, comme le nitrate de sodium. Des essais sur enrobés actifs ont confirmé le caractère majorant de cette approche, puisqu'il a été montré que les cinétiques de relâchement des radionucléides sont inférieures de deux à quatre ordres de grandeur à celles des sels traceurs.

Globalement le bitume est une bonne matrice de confinement ; les vitesses de relâchement des radionucléides, contrôlées par la diffusion au sein de la matrice, sont lentes et largement compatibles avec les exigences de sûreté d'un stockage. Le retour d'expérience industriel tend à montrer que le risque incendie existe à la fabrication mais qu'il peut être maîtrisé dès lors que la réactivité chimique des boues est correctement analysée et prise en compte. De même, le gonflement peut être maîtrisé, en limitant l'activité des colis, en imposant un vide apical suffisant ou encore par l'ajout de sels de cobalt. Toutefois il s'agit d'une matrice organique (donc inflammable et sensible à la radiolyse), dont l'avenir de la production paraît limité. Ce conditionnement est progressivement remplacé par des liants hydrauliques, avec cimentation homogène ou blocage par mortier. Dans d'autres cas, la modification du système de gestion des effluents permet de concentrer ces flux pour qu'ils rejoignent les solutions de produits de fission qui seront vitrifiées.

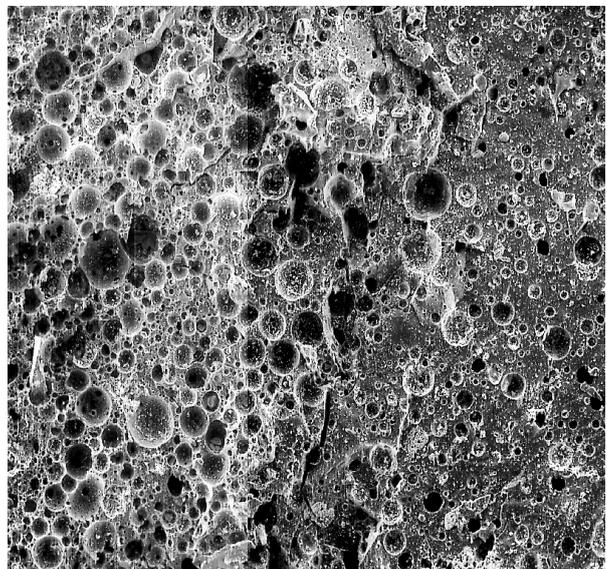


Fig. 94. Observation au microscope électronique à balayage « environnemental » d'une coupe transverse d'un enrobé bitume de synthèse, altéré un an en eau pure périodiquement renouvelée. Les cratères sombres, plus nombreux dans la partie supérieure de l'enrobé, mettent en évidence les poches de solution saline formées lors de la reprise d'eau. Les points blancs présents essentiellement dans la partie inférieure sont des sels secs, non atteints par l'eau à cette échance.

## ► Références

- [1] C. RIGLET-MARTIAL, F. ADENOT, S. CAMARO and V. BLANC « *A New Chemical Process to Prevent the Swelling of the Radioactive Waste Packages in Organic Media* », Global (2005), Stukuba, Japan.
- [2] S. CAMARO, Q. RAGETLY, C. RIGLET-MARTIAL « *Composé piègeur de l'hydrogène, procédé de fabrication et utilisation* », Patent 2, 859,202 (2003)
- [3] C. LOUSSOT, « *Étude du phénomène d'inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l'irradiation de molécules organiques modèles* ». Thèse de doctorat de l'université Lyon 1 (2006).
- [4] C. PICHON, « *Étude de l'inhibition de la production d' H<sub>2</sub> par radiolyse (problème des boues radioactives bitumées)* ». Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (24 novembre 2006).
- [5] J. SERCOMBE, B. GWINNER, C. TIFFREAU, B. SIMONDI-TEISSEIRE, F. ADENOT, « *Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part I : Constitutive equations* ». Journal of Nuclear Materials 349 (2006) 96–106.
- [6] B. GWINNER, J. SERCOMBE, C. TIFFREAU, B. SIMONDI-TEISSEIRE, I. FELINES, F. ADENOT « *Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part II : Experimental validation* ». Journal of Nuclear Materials 349 (2006) 107–118.

**David CHARTIER, David LAMBERTIN, Aurélien LEDIEU,  
et Christophe JOUSSOT-DUBIEN**

*Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets*

## Le conditionnement des déchets de structure métalliques

À l'issue de la dissolution du combustible utilisé dans l'usine de traitement, il subsiste, d'une part la solution de dissolution qui contient les matières valorisables (U, Pu) avec les produits de fission et actinides mineurs, et d'autre part les résidus métalliques provenant du cisailage des **gainés\*** constituant l'**assemblage\*** combustible. Ces déchets de structure sont composés de tronçons de gaine en zircaloy (fig. 95) et de matériaux de structure (embouts, grilles et tubes guides) en acier inoxydable et alliage de nickel.

Malgré un rinçage poussé effectué en sortie du dissolvant, ces déchets de gaine contiennent des produits d'**activation\*** radioactifs et une partie de la contamination reste incrustée dans la périphérie de la gaine. De ce fait, ces déchets contiennent une activité  $\alpha$  et  $\beta$  trop importante pour être acceptés en stockage de surface.

Il s'agit donc de déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL), dits déchets « de type B ».

Entre 1990 et 1995 ces déchets ont été conditionnés dans du béton (fig. 96).

Le colis cimenté, d'une hauteur de 1,69 m et d'un diamètre de 1,06 m, a un volume d'environ 1,5 m<sup>3</sup> et une masse de l'ordre de quatre tonnes (fig. 97).

Son activité moyenne est de 50 TBq  $\beta\gamma$  et de 0,1 TBq  $\alpha$  ce qui conduit à un débit de dose de l'ordre de 10 grays / heure au contact. À ce jour 1 517 colis de déchets de gaine et embouts cimentés sont entreposés à La Hague.



Fig. 95. Tronçons de gaine en zircaloy.

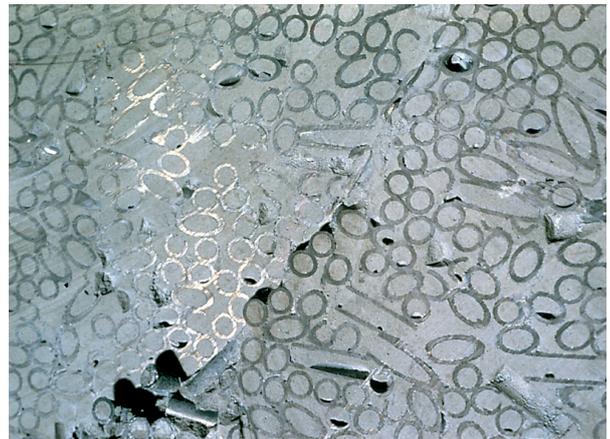


Fig. 96. Exemple de blocage mécanique de déchets de gaine par injection d'un liant hydraulique (Vue en coupe d'un colis).



Fig. 97. Fût de tronçons de gaine et embouts cimentés.

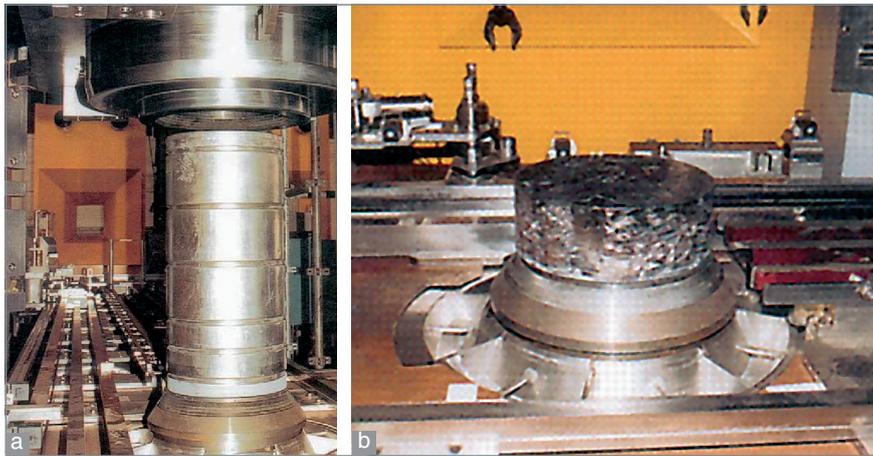


Fig. 98. a : Presse et étui avant compactage. b : Galette compactée.

## Le procédé de compactage des gaines de combustible

À partir de l'an 2000 le procédé de cimentation a été remplacé par un procédé de compactage des tronçons de gaine permettant une réduction de volume d'environ un facteur 5 par rapport à la cimentation de ces déchets B susceptibles d'aller en stockage profond.

Les déchets de gaine sont introduits dans des étuis métalliques (fig. 98 a) puis compactés avec une presse permettant de densifier le déchet jusqu'à 65% de la densité du métal ; les galettes ainsi constituées (fig. 98 b) sont empilées dans un conteneur en acier inoxydable.

L'Atelier de compactage de La Hague est équipé d'une presse de 2500 T (fig. 98). Il est dimensionné pour produire 2 400 colis par an.

## Le colis standard de déchets compactés

Le colis ainsi constitué, dit « CSD-C<sup>3</sup> », ne comporte aucun matériau de blocage. Chaque conteneur contient cinq à dix galettes (en moyenne sept) selon qu'il y a ou non des embouts dans le colis. Dans un souci de standardisation, ces conteneurs sont de même géométrie externe (D= 0,43 m, h = 1,3 m, Volume = 180 L) que le conteneur standard de déchets vitrifiés (CSD-V). La seule différence visible est que la fermeture par soudure se fait au niveau du haut du fût cylindrique et non de la virole supérieure (fig.99).

Ce colis, dont l'activité initiale est de l'ordre de quelques centaines de TBq  $\beta\gamma$ , contient également des émetteurs alpha.

3. Pour « Colis Standard de Déchets Compactés », la standardisation des colis destinés au stockage profond facilitant la manutention ultérieure.

Comme le colis cimenté c'est donc un déchet de moyenne activité à vie longue, (MA-VL, dit déchet B).

Il contient trois types de radionucléides :

- Des produits d'**activation**\* liés aux impuretés de l'ensemble des matériaux de structures ;
- des produits de fission : environ 0,2 % des produits de fission contenus dans le combustible utilisé se retrouvent dans les gaines ;
- des actinides : environ 0,03 % des actinides contenus dans le combustible utilisé se retrouvent dans les gaines.

La totalité des produits d'activation des structures est répartie dans l'épaisseur du métal.

Les produits de fission et les actinides sont, soit inclus dans le métal des gaines (zircaloy), soit dans sa couche d'oxyde en surface (zircone) d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

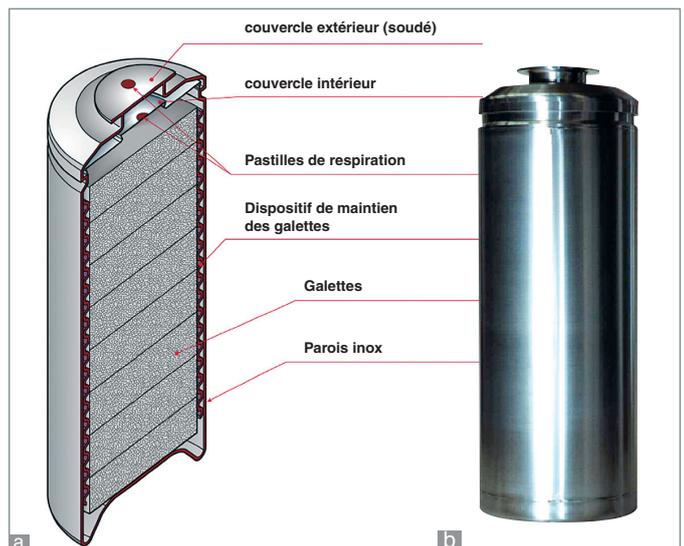


Fig. 99. a. Empilement des galettes dans leur conteneur ; b. Le Colis Standard de Déchets Compactés (CSD-C)

## Le comportement à long terme des colis de déchets métalliques compactés

Les colis standard de déchets compactés sont des colis hétérogènes. Leurs performances potentielles de confinement des radionucléides sont liées à la durabilité des matériaux porteurs des radionucléides au sein du colis (métal, oxyde, hydrures...).

Pendant les premières décennies (jusqu'à 300 ans environ), le colis reste intègre.

Ultérieurement le relâchement des radionucléides est conditionné par leur localisation au sein du colis.

Dans une approche de sûreté, les radionucléides qui ne sont pas inclus au sein d'un matériau massif ou qui sont inclus dans un matériau dont l'altération n'est pas suffisamment comprise ou suffisamment lente, sont considérés comme **labiles\*** c'est-à-dire susceptibles de passer immédiatement en solution lors de l'arrivée de l'eau au contact du colis. Leur relâchement ne dépend ainsi que de leur état physico-chimique et des conditions extérieures (nature et renouvellement de l'eau). Il en sera ainsi pour les radionucléides présents dans les fines et dépôts à la surface des gaines ou pour ceux contenus dans les déchets technologiques qui pourraient être éventuellement conditionnés avec les gaines compactées.

En revanche, le relâchement des radionucléides incorporés dans la masse de matériaux durables est tributaire de la dégradation de ces matériaux, qui jouent le rôle de matrice de confinement ; cette dégradation dépend elle-même de l'environnement extérieur.

Les mécanismes d'altération prépondérants sont la dissolution de la zirconie et la corrosion du Zircaloy (90 % en masse de l'assemblage est constitué aujourd'hui de gaines en Zircaloy 4) et de l'alliage base nickel.

Le modèle de relâchement des radionucléides proposé par le CEA est donc basé sur la localisation de l'inventaire radiologique avec, d'une part, une fraction considérée comme labile et, d'autre part, une fraction confinée dont le relâchement est contrôlé par l'altération du matériau jouant le rôle de matrice.

À ce jour, seuls le Zircaloy, l'acier inoxydable et l'alliage base nickel ont été considérés comme pouvant jouer un rôle de confinement, ce qui confère à ce modèle un caractère très majoritaire.

C'est ce modèle qu'a retenu l'ANDRA pour les analyses de sûreté du stockage géologique profond.

Le relâchement peut alors être calculé, radionucléide par radionucléide, en fonction de la localisation du radionucléide considéré et de la vitesse de corrosion du matériau confinant éventuellement ce radionucléide. Les durées typiques de confinement sont d'environ 10 000 ans pour le Zircaloy, 100 000 ans pour l'Inox et 1 000 ans pour l'alliage base nickel, avec toutefois pour ce dernier matériau la prise en compte d'une vitesse de corrosion vraisemblablement supérieure à la valeur réelle.

Les premières évaluations de performance et les études de sensibilité permettront d'évaluer s'il est nécessaire de compléter ce modèle par la prise en compte du confinement par d'autres matériaux présents dans le colis, notamment la zirconie, afin de le rendre plus réaliste et moins pénalisant.

## Une recherche prospective sur la fusion des déchets de gainage

Dans les années 80 la fusion des déchets de gainage a été étudiée en vue d'une application aux déchets métalliques résultant du traitement des combustibles usés des réacteurs RNR [1, 2].

Les objectifs du traitement des gaines par fusion sont les suivants :

- réduire le volume au maximum en élaborant par fusion et tirage en continu un lingot massif ; le tableau 15 ci-après explicite les réductions de volume maximales accessibles ;
- décontaminer le lingot en transférant les émetteurs  $\alpha$ , le Cs et le Sr vers un laitier (mélange d'oxydes et/ou de fluorures) facile à séparer du lingot et qui puisse être vitrifié ;
- élaborer un alliage dont la résistance à la corrosion soit la plus élevée possible ;

Tableau 15.

Réduction de volume maximale envisageable par fusion des déchets de gainage			
	Masse volumique apparente des tronçons de gaine	Masse volumique des lingots	Réduction de volume
Gainés RNR (Phénix)	1 500 kg/m <sup>3</sup>	8 000 kg/m <sup>3</sup>	5,3

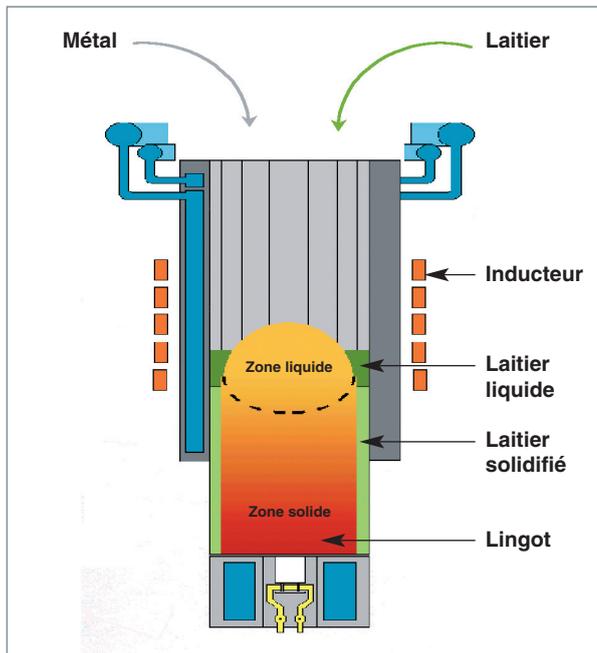


Fig. 100. Principe de la fusion du métal des gaines par induction en creuset froid.

- homogénéiser l'activité résiduelle dans tout le volume du lingot ;
- réduire au maximum la surface de déchet éventuellement exposée à la lixiviation.

Pour atteindre ces objectifs le CEA a développé un procédé de fusion par induction en creuset froid associé à un tirage en continu du lingot par le bas du creuset (figures 100 et 101). Le procédé est comparable à celui classiquement mis en œuvre dans l'industrie métallurgique pour purifier les métaux par fusion de zone.

La fusion du métal des gaines par induction en creuset froid permet de fondre sous atmosphère contrôlée sans limitation de température, sans corrosion du creuset, et, de plus, avec un fort brassage électro-magnétique du métal qui favorise le transfert des oxydes vers le laitier.

Le tirage en continu du lingot évite les problèmes générés par la coulée en lingotière : remélange métal-laitier, présence d'une retassure, difficultés de maintien de l'atmosphère contrôlée. Le laitier enrobe le lingot, il peut donc être séparé mécaniquement ou chimiquement. Le tirage en continu permet aussi de minimiser la masse de métal fondu dans le creuset (par exemple il n'y a que 20 kg de métal liquide pour un lingot de 250 kg).



Fig. 101. Principe de la fusion du métal des gaines par induction en creuset froid.

### La R&D sur la fusion des déchets de gainage a été menée selon quatre axes.

- Modélisation électromagnétique, hydraulique et thermique du four. Ce modèle a été utilisé pour définir les fours à l'échelle du laboratoire et à l'échelle technologique, ainsi que les générateurs haute fréquence associés.
- Développement du procédé et de la technologie à l'échelle 1 en inactif.

Un prototype inactif permettant de tirer des lingots de 200 mm de diamètre et de 1 m de longueur, équipé d'un traitement des gaz, a été réalisé et exploité.

Il a permis de vérifier la faisabilité technologique puisque 100 lingots ont été élaborés à partir de gaines en acier inoxydable simulant les déchets de gainage des RNR. La capacité de fusion est de l'ordre de 60 kg/h. Le laitier est un mélange de fluorures ( $\text{CaF}_2$  (75 %) –  $\text{MgF}_2$  (25 %)) ou d'oxydes ( $\text{BaO}$ (75 %) –  $\text{B}_2\text{O}_3$ (25 %)), sa teneur varie de 0,3 à 3 % de la masse de métal.

Des essais préliminaires encourageants de vitrification spécifique de ces laitiers ont été effectués, la caractérisation complète n'a pas été effectuée en raison de l'arrêt du programme.

- Vérification de la sûreté du procédé

Pour évaluer le risque d'interaction entre l'eau et le métal fondu, des tests de mise en contact eau-métal fondu ont montré qu'à l'échelle de 4 kg de métal fondu aucune explosion ni ébullition violente n'est mise en évidence.

- Étude de la répartition des radioéléments dans les gaines de combustible RNR usé.

Pour évaluer la répartition des radioéléments dans le procédé, un appareillage de fusion a été construit autour d'un creuset froid de 60 mm de diamètre, placé dans une cellule blindée. Cet appareillage a permis de fondre 20 kg de gaines réelles et de tirer huit lingots d'environ 3,4 kg de gaines RNR.

Ces essais ont montré que :

- l'activité initiale des gaines se répartit entre les poussières récupérées dans le traitement des gaz, le flux de fusion et le lingot ;
- le facteur de décontamination du lingot atteint 2 000 pour les émetteurs  $\alpha$ , et au moins 100 pour le Sr et Cs ;
- les produits d'activation restent bloqués dans le lingot ;
- le tritium reste en majorité bloqué dans le lingot ;
- la matrice métallique résultant de la fusion est compacte et homogène.

L'application de ce procédé aux déchets de gainage provenant des réacteurs à neutrons rapides du futur est prometteuse en raison de ses avantages : la réduction de volume par fusion est maximale, et les facteurs de décontamination en émetteurs  $\alpha$  obtenus laissent penser qu'un éventuel déclassé du déchet n'est pas inatteignable.

## ► Références

- [1] P. BERTHIER, J.P. RUTY, C. LADIRAT, R. PICCINATO,  
« Compactage par fusion haute température de déchets de gaines actives en creuset froid. Rapport final. Contrat CCE FI 2W-CT 90052 », (1993).
- [2] R. PICCINATO, J.P. RUTY, R. CARABALLO, N. JACQUET-FRANCILLON,  
« Compactage par fusion haute température des déchets de gaines actives des creusets froids – Rapport final CCE – Contrat n° FI 1W 00 14 F », (1991).

**Roger BoËN et Étienne VERNAZ,**

*Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets*

**Guy BRUNEL,**

*Communication et action pédagogique*

## Apport du plasma pour le traitement des déchets par incinération / vitrification. Le procédé Shiva

Le chauffage par plasma permet d'atteindre localement et très rapidement des températures extrêmes. Le plasma est d'un haut intérêt pour le traitement des déchets, car il permet de décomposer la quasi-totalité d'entre eux, qu'ils soient solides, liquides, organiques ou minéraux. D'une manière générale, des procédés de traitement et conditionnement de déchets utilisant le plasma ont été étudiés de par le monde et parfois même industrialisés comme c'est par exemple le cas de l'installation Zwiilag sur le centre de Würenlingen, en Suisse.

Le plasma est pour le physicien le prolongement de l'état gazeux ; il existe au-delà de cet état lorsque l'énergie contenue dans la matière est suffisante pour ioniser une grande partie des atomes qui la constituent. Le plasma est donc un mélange de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons avec des propriétés physiques particulières. Généré à la pression atmosphérique, on peut facilement faire atteindre au plasma des températures supérieures à 6 000 K. C'est ce plasma, à la fois très chaud et très réactif chimiquement en raison de la présence d'atomes et d'ions très excités ou de molécules inhabituelles dans la chimie classique, que l'ingénieur peut utiliser pour le traitement de certaines catégories de déchets particulièrement « délicates ». Les déchets visés sont, par exemple, les résines échangeuses d'ions ou, plus généralement, les déchets technologiques comportant une fraction organique qui rendrait impossible leur vitrification directe ou hasardeux leur enrobage dans une matrice cimentaire.

Il existe différentes techniques pour générer un plasma thermique ; cela dépend de la manière dont est apportée l'énergie pour transformer le gaz en plasma. L'énergie peut être apportée par un champ électromagnétique, par des micro ondes ou encore, et c'est la manière la plus utilisée, par éclatement d'un arc électrique dans un flux gazeux, ce dernier pouvant être de nature très varié : argon, oxygène, vapeur d'eau... C'est le procédé chimique envisagé qui va entraîner le choix d'un gaz en particulier. La densité de courant dans une colonne d'arc peut atteindre des valeurs de  $10^6$  A/m<sup>2</sup> et plus ; elle est encore plus élevée au niveau des électrodes, où la densité de courant peut même dépasser  $10^{10}$  A/m<sup>2</sup>. Les densités de flux thermique associées sont de l'ordre de  $10^{10}$  à  $10^{11}$  W/m<sup>2</sup>, ce qui exige des conceptions particulières des électrodes si l'on veut garantir une durée de vie compatible avec un usage industriel. On comprend ainsi que l'on peut obtenir à peu près n'importe quelle composition chimique à

très haute température, ce qui peut être utile pour de la synthèse en milieu réducteur, par exemple, ou pour de la destruction rapide de molécules en milieu très oxydant... application principale du plasma dans le domaine du traitement des déchets.

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local dans la colonne d'arc, est en général, vérifiée. On considère donc le plasma comme un mélange de gaz parfaits en équilibre thermodynamique ; on peut ainsi calculer sa composition chimique en fonction de la température ou de la pression. On utilise pour cela une méthode de minimisation de l'enthalpie libre du système, sous contrainte du bilan massique et de la neutralité électrique. La figure 102 présente, à titre d'exemple, la composition chimique, exprimée en nombre de mole, d'un plasma d'argon et de vapeur d'eau à la pression de 1 bar, situation rencontrée en incinération de déchets organiques. On remarquera la présence d'atomes, de radicaux libres, O, par exemple, ainsi que d'espèces ionisées et d'électrons. Les réactions chimiques mises en jeu et leur cinétique sont considérablement influencées par la présence de ces espèces et les efficacités des procédés sont considérablement accrues. Parce que les mélanges sont très réactifs, les débits de gaz utilisés peuvent être faibles, les réacteurs plasmas sont donc de petite taille, et les dimensions des unités aval de traitement des gaz sont réduites. Cela est un atout majeur pour certaines applications, notamment dans le domaine des déchets radio-

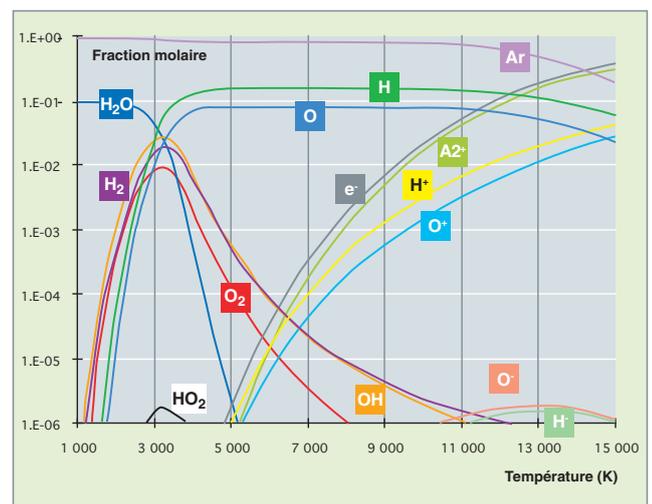


Fig. 102. Évolution de la composition d'un plasma Ar/H<sub>2</sub>O en fonction de la température à la pression de 1 bar.

actifs où les tailles des installations doivent être minimales. La petite taille des réacteurs diminue également leur inertie thermique. Pour ces raisons, les débits traités, rapportés à la taille des réacteurs plasma, peuvent être importants.

Ces particularités physiques confèrent aux procédés plasmas une grande souplesse d'utilisation. Le spectre des déchets qui peuvent être concernés par un traitement plasma est très large. De plus, plusieurs étapes du traitement des déchets peuvent être envisagées dans un unique réacteur contrairement aux procédés conventionnels. C'est, par exemple, le cas de l'incinération / vitrification de déchets technologiques organiques dans un réacteur à plasma sur un bain de verre où la combustion complète et l'incorporation des cendres peuvent être réalisés dans un même appareil.

Afin d'assurer le traitement de déchets solides, le CEA a entrepris des recherches visant à proposer un procédé qui permette à la fois d'éliminer les fractions organiques des déchets tout en stabilisant et en confinant leurs fractions minérales. Ce type de traitement nommé « **incinération-vitrification** » doit produire un déchet ultime de type vitrifié ayant les qualités requises pour pouvoir être dirigé vers un site de stockage. Fort de son expérience dans le domaine de l'incinération de la chimie des hautes températures et des technologies associées, mais également de la vitrification mettant en œuvre des techniques de pointe telles que la fusion par induction directe en creuset froid, le CEA a entrepris de coupler l'ensemble de ses

connaissances sur la filière plasma pour proposer des procédés nouveaux tels que SHIVA (Système Hybride d'Incinération Vitrification Avancé). La figure 103 schématise le procédé SHIVA comme étant à la convergence des connaissances issues des voies de l'incinération, de la vitrification et de la recherche sur les matériaux pouvant être à la base de matrices de confinement. Le procédé IRIS (Installation de Recherche en Incinération des Solides) a été développé pour l'incinération de déchets organiques fortement chargés en chlore ayant pour but de produire une cendre sans carbone (voir *supra* « Les procédés de décontamination et de traitement des effluents et déchets technologiques », p. 13-26). Son développement a nécessité d'y associer un traitement des gaz extrêmement performant mettant en œuvre des filtres sans média. Le FID ou Fusion par Induction Directe est, quant à lui, un procédé de vitrification en creuset froid qui a été développé pour assurer une sauvegarde des pots de fusion et limiter ainsi la production de déchets secondaires. La nécessité d'augmenter les capacités de traitement a fait évoluer le procédé vers le Creuset Froid Avancé (voir *supra* « La vitrification en creuset froid », p. 67-70) utilisant des inducteurs plans en lieu et place de spires ceinturantes. Les connaissances acquises sur l'ensemble de ces technologies ont permis d'envisager de lier incinération et vitrification en alimentant des matières organiques sur un bain de verre en fusion. L'utilisation du seul moyen de chauffage inductif s'étant révélé insuffisant pour oxyder efficacement la matière organique, la mise en place de torches à plasma a été étudiée pour aboutir à la proposition d'un procédé hybride.

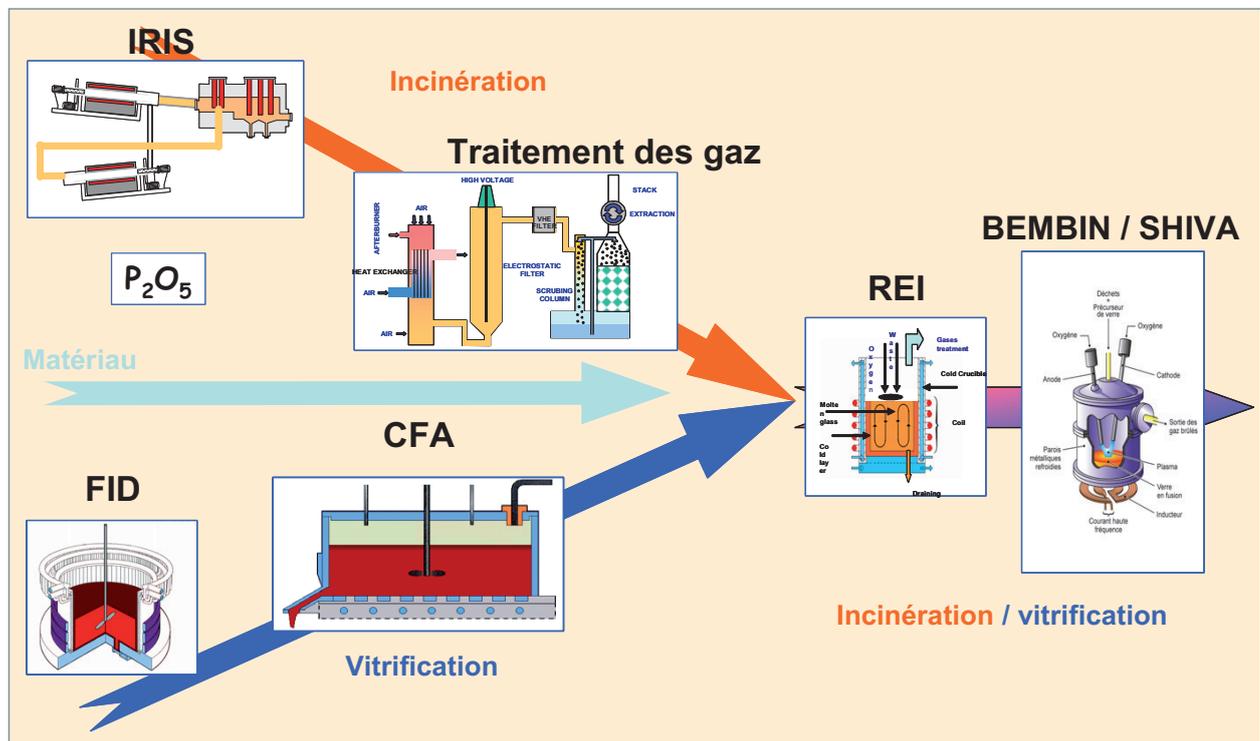


Fig. 103. SHIVA, un procédé de traitement des déchets issu de la convergence de plusieurs voies de recherches menées au CEA.

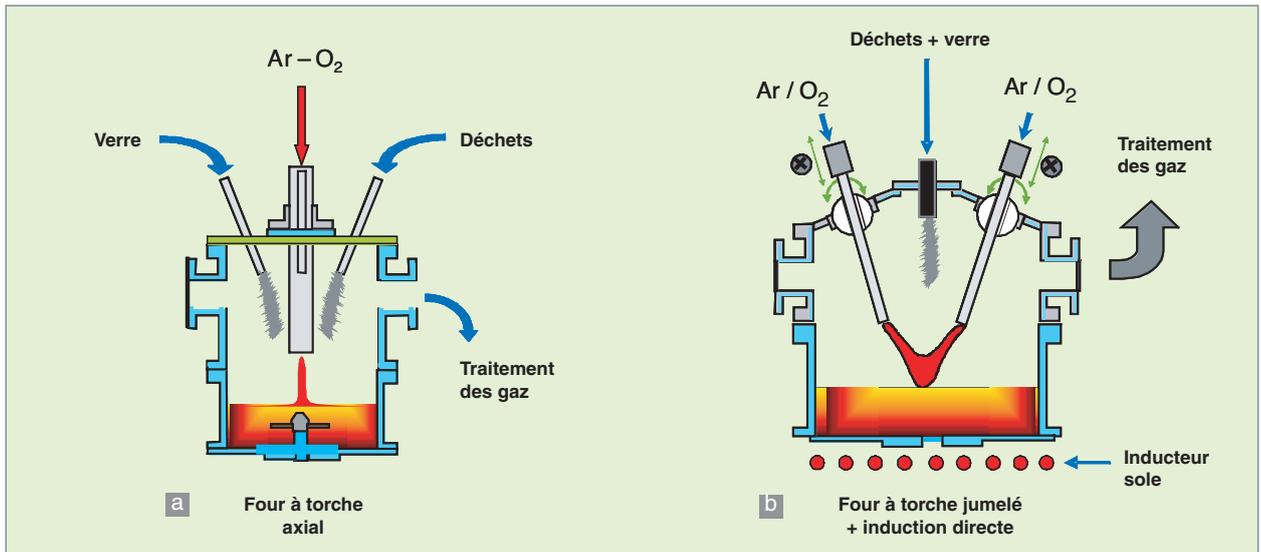


Fig. 104. Procédé d'incinération/vitrification dans : a. Sa forme initiale. b. Sa forme actuelle SHIVA.

La convergence des différentes voies de recherches mentionnées ci-dessus a permis de proposer un procédé très compact, puisqu'il permet dans un même réacteur de combiner la combustion des déchets, la postcombustion des gaz (élément de procédé souvent très volumineux) et la vitrification de la charge minérale qui contient la majeure partie de l'activité radiologique [1].

Le réacteur actuellement mis en place est lui-même issu de plusieurs étapes évolutives ayant eu pour but d'associer progressivement les deux moyens de chauffage que sont les torches à plasma et les techniques inductives. Initialement équipé d'une torche à arc transféré à anode immergée dans le verre en fusion, le réacteur a muté vers un creuset froid équipé d'une sole inductive surmontée de deux torches à plasma jumelées bipolaires. La figure 104 donne très schématiquement une représentation de cette évolution.

Actuellement et tel que représenté sur la figure 99, le procédé SHIVA dispose d'un creuset entièrement refroidi par circulation d'eau, ce qui évite une corrosion importante des parois internes et d'un dôme lui-même refroidi sur lequel sont implantées les deux torches à plasma. Un inducteur de géométrie plane est mis en place sous la sole réalisée en carbure de silicium. Le principe du procédé consiste à alimenter les déchets directement sur le bain de verre et sous le panache de plasma qui assure la combustion de la fraction organique des déchets, mais également la postcombustion des gaz dans la zone située au-dessus du bain de verre. La charge minérale, quant à elle, est progressivement intégrée dans le verre, après avoir été stabilisée à haute température. Si le plasma est utile à l'apport de l'énergie nécessaire aux différentes réactions chimiques impliquées, il est également utilisé pour l'initiation de la fusion du verre, évitant ainsi l'ajout d'éléments métalliques susceptibles nécessaires au démarrage de la fusion du verre.

Le principe du procédé repose sur l'alimentation continue de déchets fragmentés sur un bain de verre en fusion. Arrivées à la surface, les matières constitutives des déchets sont soumises à une très haute température ayant pour effet de produire, d'une part, un phénomène de combustion directe entre l'oxygène présent et la surface de matière organique, et, d'autre part, une pyrolyse pour les matières non exposées aux oxydants. Cette pyrolyse est responsable de la production de gaz combustibles ( $\text{CO}$ , hydrocarbures divers) ayant un fort pouvoir calorifique. Les composés volatils émis dans ou directement à proximité du panache de plasma sont oxydés très rapidement en étant soumis à des températures extrêmes ainsi qu'à des espèces fortement réactives telles que celles décrites dans la figure 102. En ce qui concerne la charge minérale des déchets, une partie est vaporisée sous l'effet des hautes températures et une autre est intégrée dans la matrice vitreuse par un processus de digestion au niveau de l'interface. Les trois grandes fonctions de l'incinération-vitrification sont ainsi rassemblées au sein d'un seul et même réacteur connecté à un système de traitement des gaz ayant pour mission de refroidir, de filtrer et de neutraliser les espèces réactives à froid. Tel que cela apparaît sur la figure 105, les déchets finaux issus du procédé sont de diverses natures. Il ressort des gaz inertes totalement décontaminés et essentiellement composés de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}$ . Le déchet ultime est un vitrifiat comportant la quasi-totalité des radioéléments présents dans les déchets. C'est ce dernier qui sera dirigé vers un stockage ultime. Enfin, l'épuration des gaz produit également un effluent de lavage qui peut être liquide ou solide selon la technique utilisée mais qui est dépourvue de contamination puisque produit en aval d'un filtre de très haute efficacité.

Une partie des études réalisées sur le sujet ont démontré l'importance des conditions de traitement vis-à-vis de l'intégration des composés minéraux au sein de la matrice vitreuse. Par

exemple, si les conditions d'oxydation sont optimales, ils pourront être introduits sous forme d'oxydes solubles dans le bain de verre. Dans le cas inverse, certains insolubles peuvent se former à l'interface et produire des inclusions dans le bain de verre. C'est par exemple le cas du soufre qui peut selon le cas être vaporisé sous forme de SOx ou alors être à la base de sulfures pénétrant sous forme de billes à l'intérieur du verre. L'utilisation des torches à plasma est dans ce cas fondamentale puisqu'elle conditionne les niveaux de température de l'interface. La figure 106 montre que dans le cas du traitement de résines échangeuses d'ions dont certaines présentent des groupements sulfonés, le chauffage par torche à plasma limite très sensiblement la formation des billes de sulfure qui se trouvent en quantité lors d'un traitement sans plasma.

La technologie SHIVA a été développée afin de traiter des types très différents de déchets. Il est possible de citer, à ce jour, les résines échangeuses d'ions, des enrobés bitumineux des déchets technologiques chlorés, des boues de traitement des combustibles usés, ces deux derniers cas pouvant être pris à titre d'exemple {2}.

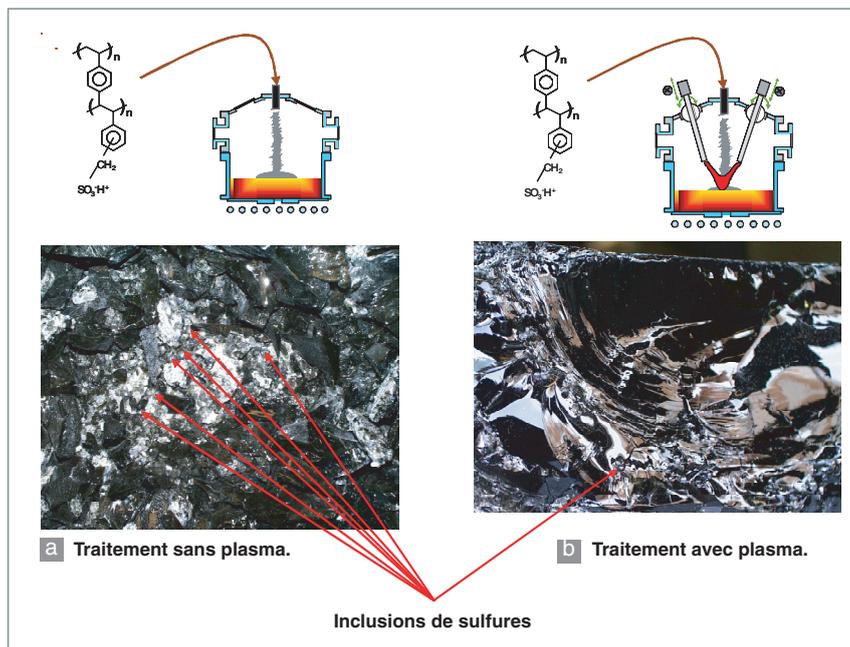


Fig. 106. Visualisation des destins différents des minéraux suivant les conditions de traitement. À gauche, sans plasma, le traitement de résines échangeuses d'ions cationiques sulfonées est à l'origine de la formation de billes de sulfures. À droite, leur traitement sous plasma diminue sensiblement leur apparition.

## L'incinération de déchets chlorés

Les déchets technologiques sont constitués de cellulose, de plastiques et de polymères variés. Leur densité moyenne est faible : 0,16. Le chlore qu'il contiennent provient de la large utilisation de divers types de PVC. Ces déchets, comme tout autre, présentent une charge minérale relativement importante.

L'étude du traitement des déchets organiques chlorés a été initiée par l'incinération décrite dans un paragraphe précédent (voir *supra* « Les procédés de décontamination et de traitement des effluents et déchets technologiques », p. 13-26). Elle a démontré que l'existence dans la charge minérale d'éléments tels que le chlore induit la formation de composés volatils pouvant avoir des effets dévastateurs sur les installations, si certaines précautions ne sont pas prises. Les résultats acquis ont démontré qu'il pouvait être très avantageux d'opérer sur certains chlorures volatils une substitution du chlore par du phosphore, afin de produire des poussières stables et compatibles avec un confinement dans une matrice vitreuse. Étant donné que le composé le plus pénalisant est le chlorure de zinc ZnCl<sub>2</sub>, la quantité de phosphore introduite est adaptée à la quantité de zinc présent dans les déchets. Actuellement, il semble qu'un ratio Zn/P = 1 ± 0,1 garantisse une stabilité suffisante des poussières vis-à-vis d'une réhydratation pouvant conduire à la production de composés corrosifs (chlorures hydratés ou composés polyphosphatiques). L'adjonction du phosphore peut être réalisée de différentes façons. Soit sous forme solide à travers du PVC rose (polymère ignifugé

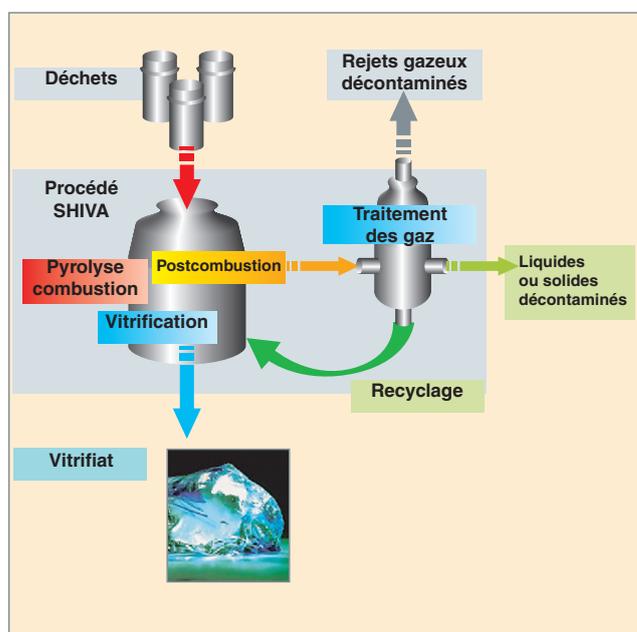


Fig. 105. SHIVA : un procédé intégré pour le traitement des déchets.

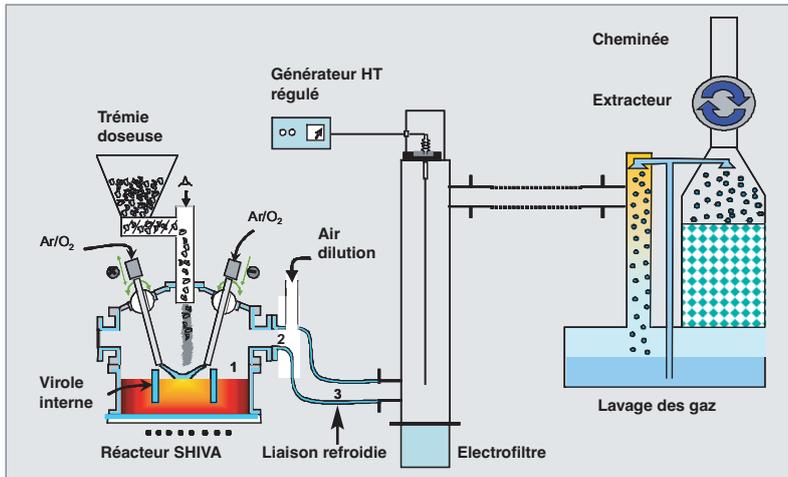


Fig. 107. Procédé SHIVA complet. Il comporte une trémie doseuse de déchets, le réacteur SHIVA, une trempe à l'air, un électrofiltre et une colonne de lavage.

par une molécule de type tri aryle phosphate), ce qui induit une augmentation de la charge thermique du déchet, soit par du TBP (phosphate de tri-n-butyle), molécule couramment utilisée pour le traitement du combustible usé. Cette dernière possibilité est attrayante, car elle fournit un nouvel exutoire pour le traitement de solvants.

Dans le cadre des études de faisabilité et de mise au point, les essais de traitement se réalisent dans le réacteur SHIVA tel que décrit sur la figure 107. Il est couplé à son système de

Tableau 16.

Répartition de la charge minérale entre le verre du réacteur SHIVA et le filtre				
Élément	Réacteur	Filtre	Composé	Verre (% massique)
C	1,55	1	SiO <sub>2</sub>	51,69
Cl	18,4	26	Na <sub>2</sub> O	9,60
S	1,4	0,62	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,45
P	4,6	11,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,60
Na	6	9,5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,40
K	2	3,25	K <sub>2</sub> O	0,39
Mg	1,25	0,25	CaO	4,80
Ca	6,2	1,25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34
Zn	18,5	20	ZrO <sub>2</sub>	2,11
Al	16,5	1,9	BaO	0,16
Si	4,3	1,9	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67
Sb	0,9	1,5	ZnO	2,80
Ni	1,3	0,1	TiO <sub>2</sub>	0,15
Fe	6,4	1,1	MgO	0,66
Cr	1,6	0,15	Li <sub>2</sub> O	2,18
Ba	1,6	0,25	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
B	1,45	3,1	-	-
O	4,8	15,7	-	-

traitement des gaz comportant une trempe à l'air, un électrofiltre et une colonne de lavage.

Alimenté par un débit de déchets moyen d'environ 3kg/h dans un premier temps, le couplage plasma (50kW) – induction (283kz – 100kW) permet un traitement très satisfaisant. Dans une première approche, les résultats montrent que les éléments présents dans les déchets se répartissent entre le verre du réacteur et les filtres comme indiqué dans le tableau 16.

Si le chlore se répartit entre le réacteur et le verre, il est visible que le phosphore, initialement gazeux car sous forme d'anhydride P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, est essentiellement présent dans les poussières, ce qui souligne l'efficacité de la phosphatation des chlorures dans une structure de type SHIVA.

## L'incinération de déchets soufrés

Les boues issues du traitement des combustibles usés contiennent beaucoup de sulfates, ce qui rend délicat leur conditionnement par les voies classiques (cimentation, bitumes), d'où l'intérêt de les vitrifier dans un procédé de type SHIVA qui, par ses deux moyens de chauffage, apporte suffisamment d'énergie pour les sécher et les inclure dans un verre liquide. Sans compter l'eau présente, ces boues qui proviennent des stations de traitement des effluents liquides radioactifs sont essentiellement composées de sulfate de baryum, comme le montre le tableau 17.

L'essentiel du problème posé par le traitement de ces boues est d'assurer la décomposition des sulfates, tout en permettant l'incorporation du baryum dans le verre. Les essais réalisés jusqu'à ce jour ont permis de démontrer la faisabilité d'un tel processus, à la condition que la boue soit entièrement soumise aux hautes températures imposées par le plasma. Dans le cas où une partie de la boue se trouve déportée hors de la zone plasma, il apparaît que le sulfate n'est que partiellement

Tableau 17.

Composition moyenne des boues de type STE2	
Composé	% massique
BaSO <sub>4</sub>	62,00
Ni <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	6,74
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	5,26
CoS	8,00
NaNO <sub>3</sub>	9,00
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,00

décomposé. Cette observation est directement liée à la stabilité des espèces comme le montre la figure 108 qui représente l'évolution de la composition d'un système  $H_2O/BaSO_4$  équimolaire entre 1 200 °C et 2 000 °C. Le positionnement des torches à plasma étant central, le point le plus chaud est celui correspondant au centre du creuset, la température décroissant ensuite progressivement du centre vers le bord de la virole. Ainsi, l'évolution technologique naturelle du procédé est la mise en place d'un système de virole interne imposant aux matières à traiter de rester sous les torches, dans le panache plasma. Ce type de virole est représenté sur la figure 108.

En ce qui concerne le comportement des espèces minérales, des analyses réalisées sur des prélèvements de verre dans la partie centrale du creuset montrent un accord très satisfaisant, avec une composition calculée sur la base de l'intégration de la composition du tableau 18 dans un verre de type R7T7 de composition connue. Le tableau 18 confronte ces résultats et montre qu'à l'heure actuelle le taux d'incorporation du baryum est supérieur à 70 %. Ce résultat sera amélioré par la détermination d'une formulation verrière adéquate.

D'une manière générale, la mise en association du plasma et de l'induction dans une technologie de creuset froid permet, à l'échelle semi industrielle, le traitement d'une très grande variété de déchets. La question du tri à la base se pose cependant toujours dans le cas où les matières à traiter comportent une fraction importante de métaux. Afin d'éviter cette étape préliminaire parfois difficile à mener selon l'âge des déchets et leur niveau d'activité, une étude est actuellement en cours pour proposer de nouvelles pistes permettant d'envisager un procédé sûr et efficace pour traiter ces déchets qualifiés de mixtes.

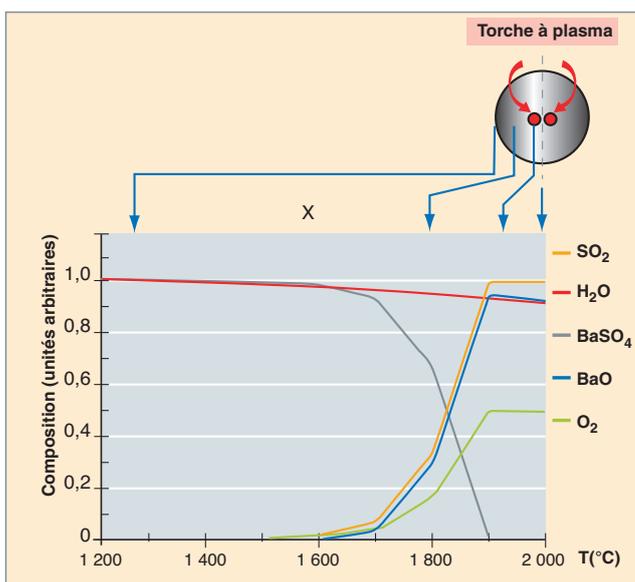


Fig. 108. Évolution de la composition d'un mélange  $BaSO_4 + H_2O$  en fonction de la température. Cette dernière peut être reliée à un positionnement par rapport au centre du creuset.

Tableau 18.

Résultat d'analyse de la composition du verre issu du traitement des boues STE2 sous le plasma de SHIVA		
Composé	Composition calculée	Analyse
$SiO_2$	48,5	49,3
$Na_2O$	12,0	13,8
$B_2O_3$	16,8	15,5
$Al_2O_3$	7,3	6,7
ZnO	1,6	1,3
$ZrO_2$	0,3	0,4
CaO	2,5	2,3
$Li_2O$	1,2	1,1
CoO	0,9	1,0
$Fe_2O_3$	2,7	2,3
NiO	0,4	0,4
$K_2O$	0,4	0,6
BaO	5,6	3,9

#### ► Références

- [1] F. LEMORT, C. GIROLD, O. PINET, « *The SHIVA Process: A Tool for the Incineration Vitrification of Hazardous Organic Wastes* » IT3'03 Conference, May 9-14, 2005, Galveston, Texas.
- [2] C. GIROLD, O. PINET, F. LEMORT, « *Mixed Organic and Mineral Waste Processing by Incineration-Vitrification: Case of Bituminous Media* » MRS 2005, September 12-16th 2005, Gand, Belgique.

**Florent LEMONT et Christophe GIROLD,**  
 Département d'études du traitement  
 et du conditionnement des déchets

## Matrices de confinement alternatives

### Des céramiques sur mesure pour confiner des radionucléides spécifiques

La vitrification constitue aujourd'hui la solution de référence pour le conditionnement des déchets de haute activité.

Toutefois le conditionnement de certains radionucléides dans une matrice vitreuse peut s'avérer délicat pour des raisons de faible solubilité dans le réseau vitreux ou de forte volatilité lors de l'élaboration à haute température. Dans ce cas, les matrices céramiques peuvent présenter une solution alternative intéressante à la vitrification.

Bien que ne présentant pas la flexibilité chimique d'une matrice vitreuse (capacité à intégrer dans la structure un grand nombre d'éléments), les céramiques peuvent être optimisées pour le radionucléide concerné, offrant ainsi des propriétés de confinement maximisées.

Un premier exercice de formulation de matrices céramiques et de qualification de leurs propriétés intrinsèques a été réalisé dans le cadre de la loi sur les déchets de 1991. Il s'agissait d'étudier une voie alternative à la séparation poussée-transmutation des actinides mineurs (Np, Am, Cm) et du césium, et une solution pour le conditionnement de radionucléides non transmutables tel que l'iode.

Développées en collaboration avec le milieu académique dans le cadre d'un groupement de recherche (GDR Nomade), l'étude de ces matrices s'appuie sur une méthodologie couplant une approche expérimentale et de la modélisation atomistique, afin de déterminer les formulations à la fois capables d'un bon comportement à long terme (résistance à l'auto-irradiation et à la lixiviation) et adaptées à chaque radionucléide à confiner.

Le choix de la matrice a été guidé par une analyse bibliographique et l'étude des analogues naturels en visant un taux d'incorporation du radionucléide élevé et compatible avec la stabilité de la matrice :

- pour les actinides mineurs : zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ), britholite ( $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ ), monazite / brabantite ( $\text{LaPO}_4/\text{La}_{0,825}\text{Ca}_{0,088}\text{Th}_{0,088}\text{PO}_4$ ), le phosphate diphosphate de thorium ( $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). Taux d'incorporation visé 10 % massiques.

- pour le césium : hollandite ( $\text{BaCs}_{0,28}(\text{Fe}_{0,82}\text{Al}_{1,46})\text{Ti}_{5,72}\text{O}_{16}$ ). Taux d'incorporation visé 5 % massiques.

- pour l'iode : l'apatite vanadophosphoplombeuse ( $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$ ). Taux d'incorporation visé 7 % massiques.

Pour toutes ces phases minérales (à l'exception de l'iode), la synthèse est effectuée par un procédé en quatre étapes :

1. synthèse des précurseurs par voie sèche, voie humide ou procédé sol-gel ;
2. calcination ;
3. broyage des poudres puis pastillage ;
4. **frittage\*** naturel sous air.

#### Le confinement de l'iode dans les apatites

Le caractère volatil de l'iode a nécessité le développement de procédés mettant en œuvre un frittage réactif qui permet de minimiser le nombre d'opérations à haute température (synthèse et frittage en une seule étape).

Le frittage sous charge uniaxiale HUP (630 °C-90 min-25MPa) initialement développé [1] aboutit à des céramiques composites constituées d'un cœur d'iodoapatite entouré d'une gangue de phosphovanadate de plomb (PbVP) par réaction entre de l'iodure de plomb et un excès de PbVP (fig. 109). L'étanchéité du système (évitant la perte en iode) est assurée par la densification du PbVP à une température suffisamment basse et avec une cinétique plus rapide que la libération de l'iode.

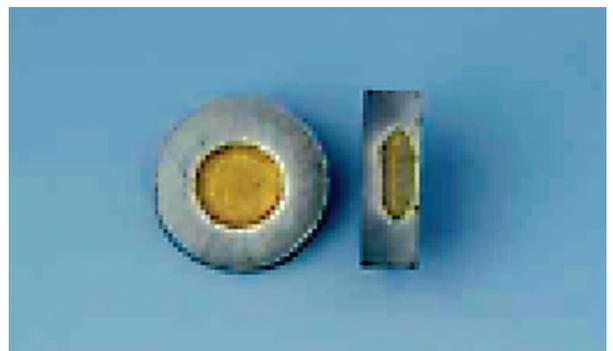


Fig. 109. Photo de pastilles tronçonnées ( $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$ , en jaune, et  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PO}_4)_{0,4}$ , en gris) pour le confinement de l'iode.



Fig. 110. Pastilles d'iodoapatite obtenues par compression isostatique à chaud, avec leur enveloppe de cuivre.

Cependant, ce procédé conduit au mieux à une densification de 88.5 % du cœur en iodoapatite et un taux d'incorporation en iode dans le composite de 3 %.

Deux autres procédés permettant de s'affranchir de la gangue de PbVP sont en cours d'évaluation :

- La compression isostatique à chaud (CIC) permet la conversion directe de l'iodure de plomb en iodoapatite dense à plus de 90 % (fig. 110). Après la mise en forme des réactifs par compression isostatique à froid, les pastilles sont insérées dans un double conteneur : cuivre (enveloppe interne) et acier 304L (enveloppe externe destinée à assurer l'étanchéité après soudure) avant de subir le cycle de CIC.
- le frittage flash par *Spark Plasma Sintering* permet de densifier des objets centimétriques en faisant passer un courant continu pulsé au travers du matériau [2]. Le courant (400A environ) en créneaux (pulse de 12 ms suivi d'un arrêt de 2 ms) est appliqué entre deux électrodes qui appuient sur l'échantillon au sein d'une matrice cylindrique en graphite. La densification de l'iodoapatite est obtenue pour des températures de 400 ° à 500 °C, avec un palier en température de 5 à 20 minutes (vitesse de chauffe 50 °C/min, pression externe 40MPa) avec un taux de densification supérieur à 97 %.

L'évaluation du comportement sous eau des céramiques passe par une description fine des mécanismes et cinétiques d'altération. Les données acquises pour toutes ces matrices en eau pure permettent de décrire le comportement intrinsèque de la céramique (voir, à ce sujet, le § de J.-E. Lartigue dans la monographie « Corrosion », à paraître).

Toutefois, dans les conditions de stockage, ces matrices vont subir des irradiations internes dues à l'émission de particules lors de la désintégration des radionucléides incorporés pouvant conduire à une **amorphisation\*** de la structure cristalline (cas des  $\alpha$ ) et entraîner une modification potentielle de sa durabilité chimique dans l'eau.

De même, l'eau interstitielle pourrait être irradiée par les particules *alpha* émises lors de la désintégration des radionucléides stockés : elle serait alors **radiolysée\***, ce qui induirait la formation d'espèces radicalaires instables et réactives ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{e}^-_{\text{aq}}$  ...), ainsi que la formation d'espèces moléculaires stables ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ).

### Influence de l'auto-irradiation sur la lixiviation de la zirconolite [3]

Des zirconolites synthétiques amorphisées par bombardement aux ions lourds ( $\text{Pb}^{3+}$ , 360keV) ainsi que de zirconolites naturelles **métamictes\*** (Phalabowra carbonatite complexe, Afrique du Sud) riches en U et Th âgées de  $2,10^9$  ans ont été lixiviées de façon à évaluer leur durabilité chimique.

Malgré l'amorphisation de la structure, la durabilité chimique n'est pas notablement modifiée : la vitesse initiale d'altération varie de moins d'un facteur 1,5 par rapport aux résultats obtenus sur la céramique non irradiée. Après quelques jours, la vitesse diminue de plus de quatre ordres de grandeur, de la même façon que pour la céramique saine (fig 111).

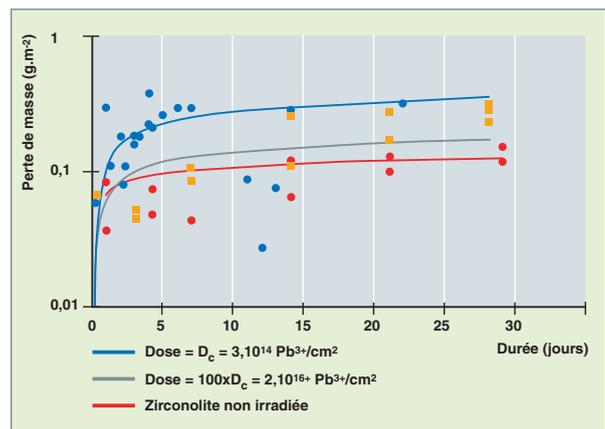


Fig. 111. Altération par l'eau de zirconolites dopées au Nd, lixiviées en mode Soxhlet, à 100 °C, dans l'eau initialement pure, avant et après leur irradiation par des ions lourds. Les pertes de masse normalisées en Ca (notées PMN(Ca)) sont en rouge pour la zirconolite non irradiée, en bleu après irradiation aux ions Pb (dose =  $3 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>) et en gris après irradiation aux ions Pb (dose =  $2 \times 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>).

### Influence de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite [4]

La radiolyse de l'eau a été générée de façon externe, par des faisceaux de particules alpha ou de protons, avec un flux supérieur de 5 ordres de grandeurs environ à ce qui est prévu en condition de stockage, de façon à exacerber les effets de la radiolyse de l'eau.

Les relâchements en titane, néodyme et zirconium augmentent d'un à deux ordres de grandeur en condition radiolytique par rapport aux relâchements mesurés hors radiolyse, quels que soient la température (20 ° et 50 °C), l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe) et les conditions expérimentales (avec ou sans irradiation du solide) (fig.112). Cet effet ne peut pas être attribué seulement à des réactions redox entre les espèces radiolytiques oxydantes et les éléments constitutifs de la zirconolite car ceux-ci se trouvent dans leur degré d'oxydation le plus élevé. On pense cependant que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> joue un rôle via des réactions de **complexation\***. Par ailleurs, les relâchements en aluminium et calcium ne sont pas significativement modifiés en condition radiolytique : ils sont donc supérieurs de 1 à 3 ordres de grandeurs à ceux du titane, zirconium et néodyme, la dissolution demeurant ainsi incongruente.

Au niveau de l'évolution des relâchements, on observe d'abord une phase cinétiquement contrôlée. Durant cette phase, la vitesse de dissolution, basée sur les relâchements en néodyme, est supérieure de cinq ordres de grandeurs à la vitesse déterminée hors radiolyse. Cette étape est cependant très courte en condition radiolytique, de l'ordre de quelques heures. Lorsque le lixiviat arrive à saturation par rapport aux phases hydroxydes de zirconium et de titane, les relâchements deviennent constants : on passe alors à une dissolution thermodynamiquement contrôlée. Au cours de cette étape thermodynamique, les concentrations en Ti, Zr et Nd sont contrôlées par la solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium, très faible dans l'eau (de l'ordre de 10<sup>-8</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Sur la base d'une dissolution homogène, ces concentrations cor-

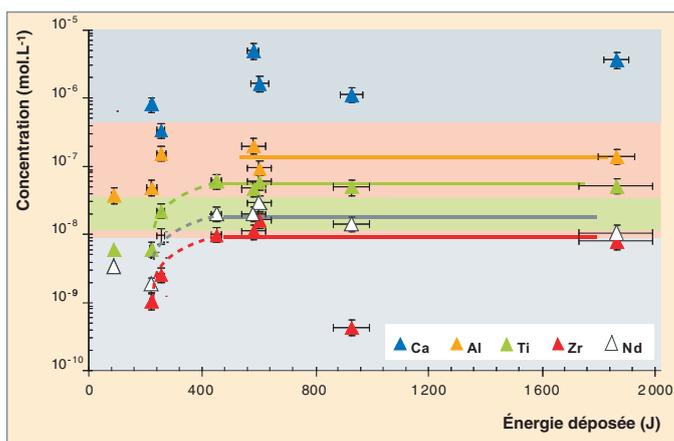


Fig. 112. Teneurs élémentaires totales relâchées pour de la zirconolite en équilibre dans l'eau en conditions radiolytiques en fonction de l'énergie déposée. L'énergie déposée est une grandeur fonction de la durée d'irradiation : 1 heure correspond à 115 J. Les zones en couleurs vert et rouge représentent les limites de solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium issues de la littérature [5, 6].

respondent à une épaisseur altérée de l'ordre de quelques nanomètres. Cette couche d'altération, très fine, n'a cependant pas pu être observée sur le solide.

Par ailleurs, en conditions radiolytiques, la présence d'un complexant des ions titane et zirconium (ions fluorure) entraîne une augmentation des relâchements de ces éléments en solution. La dissolution devient alors congruente pour tous les éléments sauf le néodyme, pour lequel les relâchements ne sont pas affectés par la présence de l'espèce complexante. Les analyses du solide ont montré que l'altération se produisait de façon préférentielle aux joints de grains. Tous ces résultats sont en accord avec les expériences réalisées hors radiolyse.

Ainsi, même dans des conditions très agressives (radiolyse de l'eau, présence de complexants), la zirconolite présente d'excellentes propriétés de durabilité chimique.

### La lixiviation des apatites

Les minéraux apatitiques naturels sont reconnus pour leur stabilité et leur faible solubilité sur de très longues périodes.

Une étude comparative de l'évolution des vitesses d'altération en fonction du pH (à 90 °C), réalisée entre une britholite Ca<sub>9</sub>Nd(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>, une fluoroapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> et une iodoapatite de composition Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,2</sub>I<sub>2</sub>, montre que les trois matrices apatitiques présentent un comportement très semblable dans la gamme de pH étudiée. Les vitesses d'altération sont faibles, comprises entre 10<sup>-3</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> pour un pH de 5,5 – 6,5 et 1 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> pour le pH les plus acides. Dans les trois cas, la vitesse augmente de façon linéaire avec la diminution du pH, avec des pentes très proches. L'anion (I ou F) semble donc avoir une influence limitée sur le mécanisme d'altération de la matrice. Il est ainsi possible d'envisager un comportement assez similaire pour la chloroapatite.

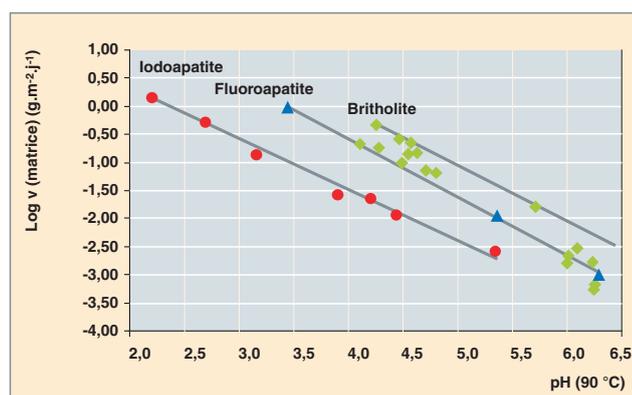


Fig. 113. Évolution de la vitesse d'altération (log) en fonction du pH à 90 °C pour la fluoroapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (FAP), l'iodoapatite Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,2</sub>I<sub>2</sub> (IAP) et la britholite Ca<sub>9</sub>Nd<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>. Le traceur de l'altération est Ca, dans le cas de la FAP et de la britholite, et I dans le cas de l'iodoapatite.

## Effets d'irradiation sur les céramiques de confinement

Les actinides mineurs Np, Am, Cm se désactivent principalement selon un mode de désintégration  $\alpha$ . La désintégration *alpha* provoque un noyau de recul ayant une énergie comprise entre 70 et 100 KeV, et une particule *alpha* d'énergie comprise entre 4 et 5,5 MeV, qui, par capture de deux électrons, produit un atome d'hélium dans la structure. Ces deux particules perdent leur énergie cinétique par interactions élastiques, (ou nucléaires) et inélastiques (ou électroniques) avec les atomes de la matrice hôte. Plus précisément, le noyau de recul transfère environ les deux tiers de son énergie par interaction élastique ce qui a pour conséquence la production de déplacements d'atomes (environ 1 500 par événement) sur une très courte distance (10 à 40 nanomètres), alors que plus de 99 % de l'énergie de la particule *alpha* est transférée sous forme d'interaction inélastique, sur quelques dizaines de micromètres. La part restante de l'énergie de cette particule produit en fin de parcours environ 100 déplacements atomiques dans la matrice hôte [7].

Afin d'étudier les conséquences de ces événements sur la structure des céramiques envisagées pour le conditionnement des actinides mineurs (zirconolite, monazite-brabantite, britholite et phosphate disphosphate de thorium), deux techniques ont été utilisées. La première consiste à réaliser des matériaux dopés avec des radionucléides à vie courte (Pu 238, de période\* 87 ans) qui permettent d'accumuler rapidement une dose intégrée significative, comme cela est représenté sur la figure 114. La seconde consiste à irradier par des ions les céramiques. Les ions hélium ont été utilisés pour simuler, d'une part, le dépôt d'énergie électronique, et, d'autre part, la production d'hélium dans les structures étudiées, alors que les irradiations en mode multi-énergie d'ions lourds (Au, Si)

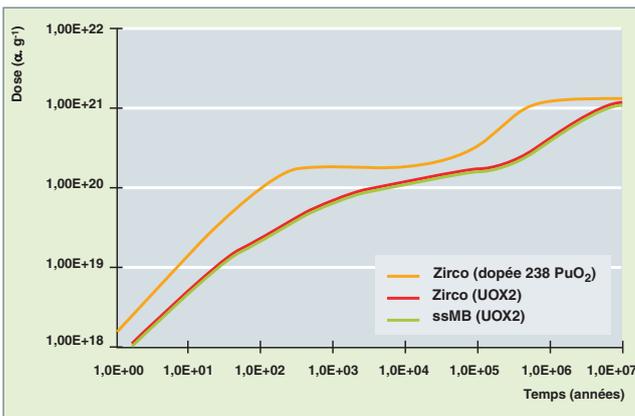


Fig. 114. Évolution de la dose *alpha* intégrée obtenue en fonction de la durée de stockage pour des pastilles de zirconolite dopées avec 10 % mass.  $^{238}\text{PuO}_2$  (dopée  $^{238}\text{PuO}_2$ ) et pour des pastilles de zirconolite et de solution solide monazite brabantite (ss MB) contenant 10 % massiques d'oxydes d'actinides mineurs incorporés dans les proportions correspondant aux quantités annuelles de radionucléides produites à l'issue du traitement d'un combustible UOX<sub>2</sub>.

ont permis de simuler les dommages produits par le noyau de recul. Précisons que le degré d'avancement des études sur les matériaux dopés n'est pas identique, ce qui a rendu difficile la comparaison entre les matériaux envisagés, alors que les études par irradiation externe ont permis d'obtenir des premiers éléments dans ce domaine.

## Évolution sous irradiation des propriétés des matériaux

La dose critique d'**amorphisation\*** mesurée sur la zirconolite dopée au Pu 238 est voisine de  $4 \cdot 10^{18} \alpha \cdot \text{g}^{-1}$ , ce qui est en bon accord avec les résultats publiés [7]. La recristallisation de la structure monoclinique-2M de la zirconolite s'effectue en plusieurs étapes : réarrangement des atomes à partir de 500 °C, transition vers une structure rhomboédrique et enfin recristallisation de la phase monoclinique-2M à partir de 850 °C. Bien que le processus d'amorphisation n'ait jamais été observé sur des monazites naturelles [7], il l'a été pour des monazites irradiées de façon externe, ainsi que sur les échantillons dopés à l'américium. La dose critique d'amorphisation mesurée pour ce matériau est de  $2,2 \cdot 10^{18} \alpha \cdot \text{g}^{-1}$  [8].

Le gonflement macroscopique mesuré sur les zirconolites dopées au Pu 238 atteint à saturation environ 6 % (fig. 115). Ce phénomène de saturation intervient pour une dose intégrée correspondant à la dose critique d'amorphisation de la structure, ce qui indique comme l'a fait remarquer CLINARD [9], que les deux phénomènes sont liés. Il en déduit que les dommages d'irradiation causés à la structure par le noyau de recul sont à l'origine de ces évolutions. Les résultats obtenus par irradiation externe de cette céramique par des ions or en mode multi-énergie montrent également une saturation du

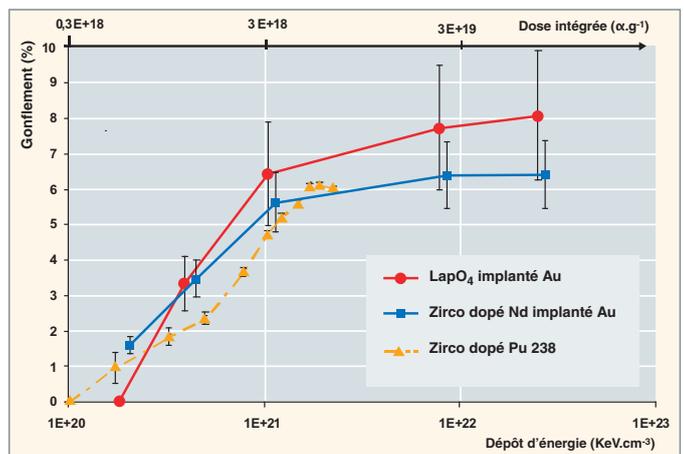


Fig. 115. Gonflement macroscopique exprimé en fonction du dépôt d'énergie nucléaire des particules incidentes : noyau de recul pour la zirconolite dopée au Pu 238 et ion Au dans les autres cas. Le dépôt d'énergie nucléaire par unité de volume a été calculé avec le programme SRIM ; la correspondance avec la dose *alpha* intégrée est indiquée. Le gonflement est mesuré par pesée hydrostatique sur les échantillons dopés en Pu 238, par interférométrie optique sur les échantillons irradiés par faisceau d'ions.

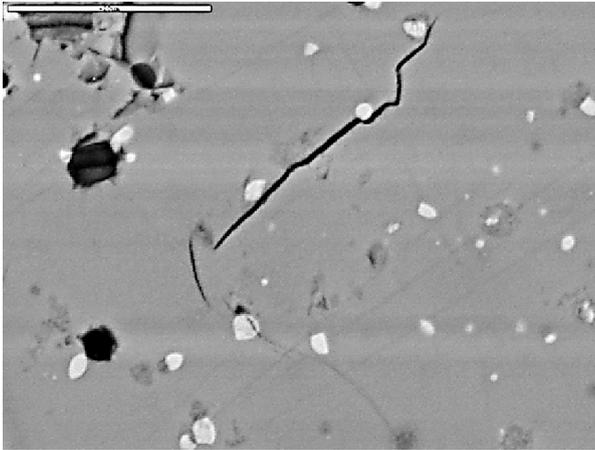


Fig. 116. Microstructure montrant la présence d'une microfissure dans une pastille de zirconolite dopée au Pu 238 ayant reçu une dose de  $2,1 \times 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ .

gonflement pour une valeur d'environ 6 % (fig. 110), ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle le dépôt d'énergie nucléaire (i.e les dommages d'irradiation) est à l'origine du gonflement observé. Sur cette même figure on observe que le gonflement mesuré sur la solution solide monazite est légèrement supérieur à celui de la zirconolite, puisqu'il atteint 8 % environ à saturation. Précisons, enfin, que le gonflement macroscopique est plus important que le gonflement microscopique (environ 2 % pour la zirconolite [10]) mesuré par diffraction X avant amorphisation des structures. Cette différence s'explique selon WEBER [7] par le fait que le gonflement macroscopique est la somme de trois contributions : expansion de la maille cristalline, gonflement des zones amorphes et gonflement provoqué par la formation de défauts étendus (bulles, microfissures, dislocations...). La microfissuration a été observée dans le cas de la zirconolite dopée au Pu 238 (fig. 116), alors que l'observation par microscopie électronique en transmission sur des échantillons de zirconolite dans lesquels de l'hélium a été implanté n'a pas permis de mettre en évidence de bulles.

Les profils d'hélium 3 implantés dans différentes pastilles ont été mesurés par la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$  et ont permis d'obtenir des coefficients de diffusion de cet élément dans les céramiques étudiées (britholite, zirconolite et monazite). Sur la base de ces résultats, à la température du stockage géologique (50 °C), la migration de l'hélium sur une distance de 10 micromètres ; distance qui correspond approximativement à la taille d'un grain, durerait 100 000 ans pour la britholite et 10 millions d'années pour la zirconolite, ce qui indique qu'une quantité importante d'hélium serait retenue dans ces structures. Toutefois, les données relatives à la diffusion thermique doivent être complétées pour un matériau réel car sous irradiation le processus de diffusion peut être fortement accéléré, notamment aux basses températures. Des travaux sont en cours pour évaluer l'impact de l'irradiation sur ce paramètre

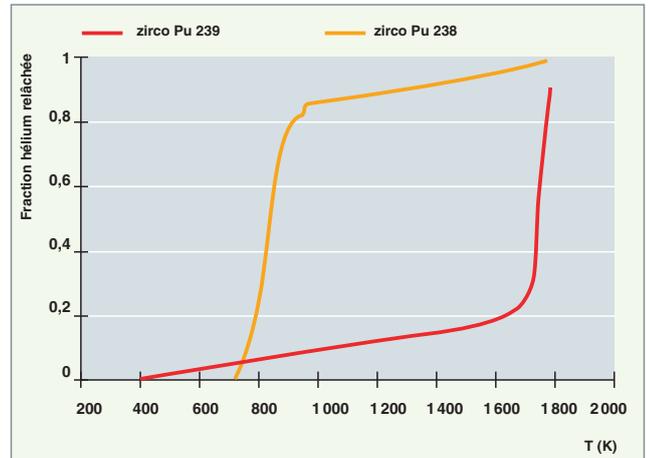


Fig. 117. Fraction d'hélium relâchée au cours du recuit de la zirconolite jusqu'à sa température de fusion. La courbe en rouge a été obtenue sur une zirconolite présentant une structure cristallisée (dose intégrée :  $4 \cdot 10^{16} \alpha \cdot g^{-1}$ ), la courbe en orange sur une zirconolite présentant une structure métamictique (dose intégrée :  $4 \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ ).

dans la zirconolite. Des mesures préliminaires de relâchement d'hélium ont été réalisées à ITU Karlsruhe sur des zirconolite dopées au plutonium (fig. 117). Les résultats obtenus confirment la rétention importante de l'hélium dans cette structure, et montrent le rôle important de l'état structural du matériau sur le relâchement :

- pour des matériaux cristallisés (dopage au Pu 239) le relâchement est observé à une température proche de la température de fusion de la zirconolite ( $T > 1600 \text{ K}$ ) ;
- pour des matériaux métamictes (dopage au Pu 238) une fraction importante d'hélium ( $\approx 85 \%$ ) est relâchée au cours de la recristallisation ( $500 < T < 700 \text{ °C}$ ) de la structure.

En conclusion, dans une phase initiale (dose intégrée inférieure  $5 \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ ), le gonflement et l'amorphisation des céramiques étudiées (zirconolite, monazite-brabantite) sont principalement dus aux dommages d'irradiation et, en particulier, aux effets balistiques occasionnés par le noyau de recul. Dans cette phase, l'hélium produit par la désintégration  $\alpha$  est en trop faible concentration ( $< 500 \text{ ppm}$ ) pour avoir un rôle important sur le gonflement. Cependant, pour des doses intégrées plus élevées qui pourraient être atteintes dans un scénario de stockage ( $10^{20}$  à  $10^{21} \alpha \cdot g^{-1}$ ), le comportement de cet élément devra être précisé.

## Les apports de la modélisation atomistique

Il est d'usage de regrouper sous le terme de modélisation atomistique deux types de méthodes : une modélisation de chimie quantique dite *ab initio* et une simulation de dynamique moléculaire. Les études de modélisation atomistique apportent des informations de deux types. D'une part, la modélisation permet de calculer des grandeurs accessibles à l'expé-

rience comme des grandeurs thermodynamiques, sans avoir besoin de synthétiser le solide potentiellement intéressant pour une application donnée. D'autre part, elle permet une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux gouvernant les relations structure/ réactivité (il faut entendre par réactivité aussi bien la stabilité chimique que la plus ou moins grande aptitude au gonflement, ainsi que la tenue aux irradiations et à la lixiviation).

La modélisation atomistique *ab initio* donne un accès direct aux géométries des structures cristallines et permet donc de savoir si une composition donnée peut être stable ou non. Ainsi, le conditionnement du césium dans une matrice apatitique s'est révélé impossible car la taille de l'ion césium ne permet pas de construire un empilement cristallographique stable [12]. En revanche, par des calculs similaires, il a été possible de considérer la totalité des composés de la solution solide de l'apatite vanadoplombeuse et de montrer l'existence d'une solution solide continue du pôle phosphaté au pôle vanadate. La figure 119 donne un aperçu de la maille de l'apatite vana-doplombeuse de composition  $Pb_{10}(VO_4)_6I_2$ .

Une fois connue la structure cristalline d'une matrice potentielle, il est possible par la modélisation atomistique de calculer certaines grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie de formation, l'énergie de cohésion ou bien encore des capacités calorifiques [13]. L'accord avec l'expérience est tel que la modélisation peut désormais être utilisée à des fins prédictives. La figure 120 donne un aperçu des valeurs de capacités calorifiques en fonction de la température obtenues pour la fluorapatite, ainsi que la prédiction faite pour la vanadoplombeuse ci-dessus.

### Des méthodes *ab initio* pour le calcul de la structure des céramiques

Les méthodes dites *ab initio* sont des méthodes de calcul ne faisant appel à aucune donnée expérimentale, elles ne nécessitent que la connaissance de la nature des atomes composant la structure. Pour décrire l'interaction de ces atomes entre eux, on écrit un opérateur composé de toutes les interactions physiques de base agissant entre particules de matière (forces électrostatiques) [11].

Ainsi, pour l'apatite la plus simple, la fluorapatite de formule  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ , la connaissance de départ est indiquée dans la figure 118.

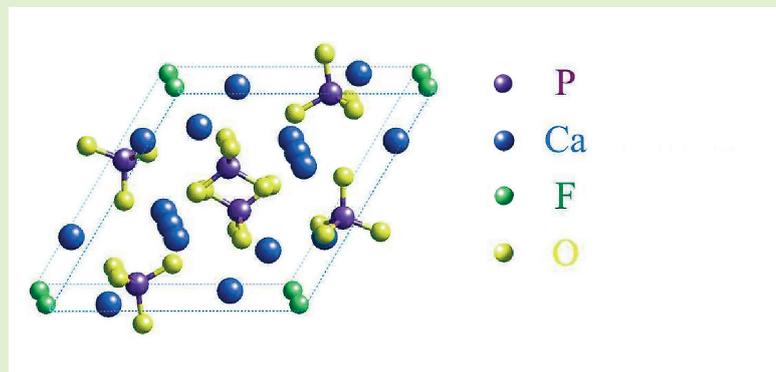


Fig. 118. Structure de la fluoroapatite.

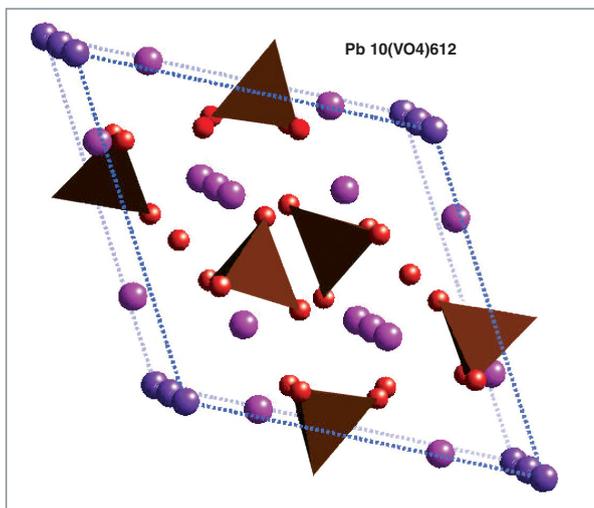


Fig. 119. Maille de l'apatite  $Pb_{10}(VO_4)_6I_2$  (les triangles marrons représentent les ions phosphates, les sphères roses sont les ions plomb et les sphères violettes les ions iodure).

L'incorporation d'actinides (RN) dans les apatites a aussi été étudiée, tant du point de vue macroscopique (géométrie et énergie de formation) que du point de vue mécanistique pour savoir quels paramètres favorisent la stabilité d'un RN dans la matrice hôte [14,15]. En remplaçant les ions divalents par des ions tri- ou tétravalents, par compensation de charge on a  $Ca^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow RN^{3+} + SiO_4^{4-}$  ou bien  $Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow RN^{4+} + 2SiO_4^{4-}$  qui conduisent respectivement aux apatites de formule  $Ca_9RN(PO_4)_5SiO_4F_2$  et  $Ca_9RN(PO_4)_4(SiO_2)_2F_2$ . Au niveau énergétique, on observe une stabilisation de la structure par rapport à la fluorapatite quelque soit l'ion incorporé. Cette stabilisation est cependant plus importante pour les ions tétravalents que pour les ions trivalents, les radionucléides sont donc incorporés préférentiellement dans l'apatite comme tétravalents. L'analyse de la densité électronique montre que les liaisons formées ne sont pas purement ioniques (fig. 121). La diminution des charges des RN et de leurs voisins, en particulier F, montre que les liaisons formées par les RN sont partiellement covalentes, et que le transfert de charge est plus important d'une part pour les actinides (U par exemple) que pour les lanthanides (par exemple Ce), d'autre part pour les ions 4+ que pour les ions 3+, ce qui est directement corrélé aux stabilités relatives observées. La relation entre la covalence des liaisons et la stabilité de la structure semble être établie.

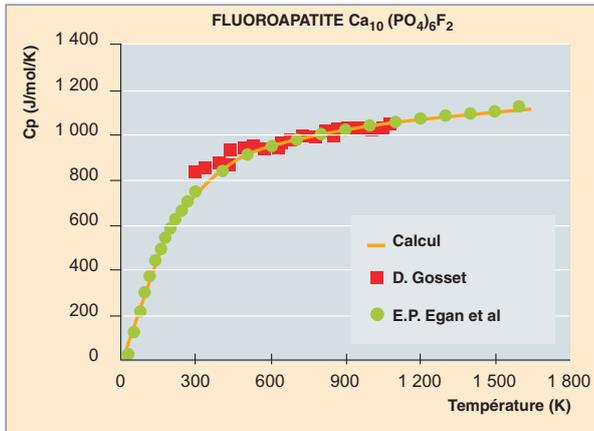


Fig. 120. Capacité calorifique  $C_p$  de la fluoroapatite en fonction de la température [3].

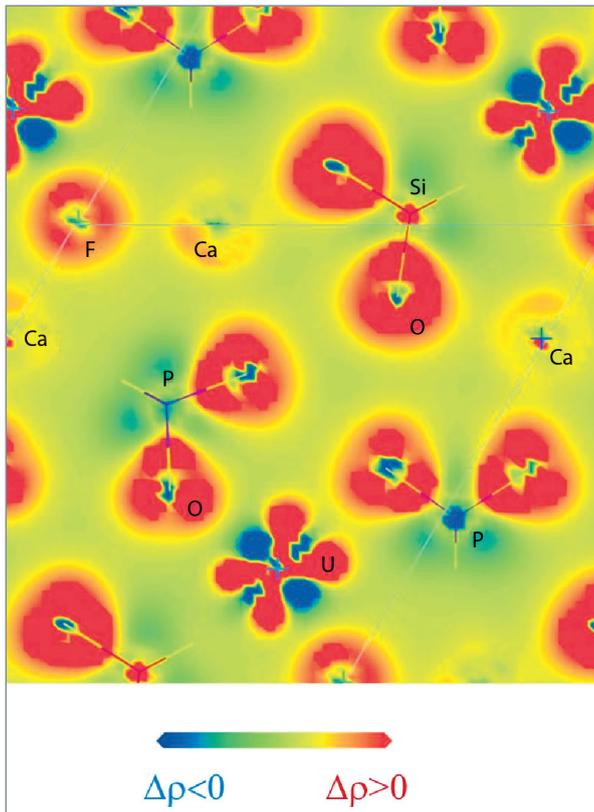


Fig. 121. Carte de déformation de densité de charges dans un plan (001) de la configuration la plus stable de l'apatite contenant  $U^{4+}$ .

Diverses études de dynamique moléculaire (voir « Les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée », p. 27-70) permettent de simuler les effets des irradiations aux ions lourds sur les matrices cristallines. Un calcul sur une structure de pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ) après relaxation à pression constante montre que la structure cristalline du pyrochlore se conserve, ce qui est en accord avec les observations expérimentales [16] (fig. 122).

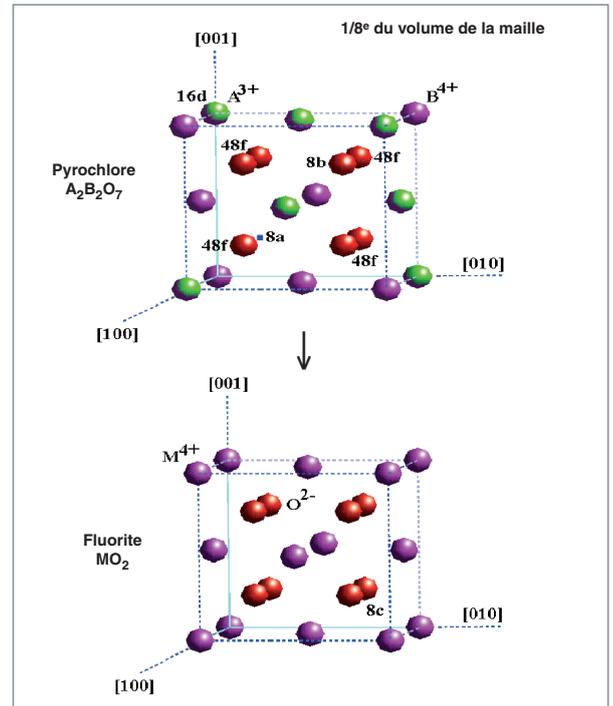


Fig. 122. Dégâts d'irradiation dans une structure de type fluorite.

La modélisation et la simulation couplées aux méthodes d'étude expérimentales permettent ainsi d'avoir une connaissance fine des mécanismes et des propriétés utiles pour un usage donné.

## Une recherche prospective ouverte pour les conditionnements de demain

Les matrices de conditionnement alternatives sont encore très loin d'une mise en œuvre industrielle. Il n'est pas évident que les bénéfices qu'elles apportent en terme de sûreté compensent le surcoût lié à leur fabrication et à l'ensemble des déchets secondaires induits. Cependant, elles pourraient s'avérer intéressantes pour la gestion des déchets associés à certains combustibles du futur.

### ► Références

- [1] F. AUDUBERT, « Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129 », 1995, thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse.
- [2] Z.A.MUNIR, U. ANSELMINI-TAMBURINI, M. OHYANAGI, « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : a review of the spark plasma sintering method », 2006, *J. Mat. Sci.*, 41, 763-777.
- [3] C. FILLET, T. ADVOCAT, F. BART *et al.*, « Titanate-based ceramics for separated long-lived radionuclides », *C. R. Chimie* 7, (2004), p.1165-1172.

- [4] M. TRIBET, « Étude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite », thèse Université Claude-Bernard, Lyon 1 (2007).
- [5] K. G. KNAUSS, M. J. DIBLEY, W. L. BOURCIER *et al.*, « *Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300 °C* », *Applied Geochemistry* **16**, (2001), p. 1115.
- [6] P. L. BROWN, E. CURTI, B. GRAMBOW, « *Chemical thermodynamics of zirconium* », *Elsevier, Chemical thermodynamics* **8** (2005).
- [7] WEBER W.J., EWING *and al.* *J. Mat. Res.*, **13**(6), 1998, p1434-1484.
- [8] BREGIROUX, BELIN *et al.*, *J.N.M.* **366**, 2007, p. 52-57.
- [9] F.W. CLINARD, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **65**(8), 1986, p1181-1187.
- [10] X. DESCHANELS *et coll*, *rapport DTCD/2005/02*, 2005;
- [11] M.C. PAYNE, M.P. TETER, P. ALLAN, J.D. JOANNOPOULOS, « *Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations : Molecular Dynamics and Conjugate Gradients* », *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045-1097 (1992).
- [12] A. CHARTIER, C. MEIS, J. D. GALE, « *A computational study of Cs immobilization in the apatites: in  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ,  $Ca_4La_6(SiO_4)_6F_2$  and  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$*  », *Phys. Rev. B* **64** (2001) 85110.
- [13] J.L. FLECHE, « *Thermodynamical functions for crystals with large unit cells such as zircon, coffinite, fluorapatite and iodoapatite from ab initio calculations* », *Phys. Rev. B*, **65**, (2002) 245116.
- [14] M. BERTOLUS, M. DEFRANCESCHI, « *Towards the comparison of Rare Earth Elements and actinide behavior in materials: a computational study of Ce and U-bearing britholites* », *J. Phys. Chem. B* **110**, 19226 (2006).
- [15] Id., « *Optimizing the formula of Rare Earth-bearing materials: a computational chemistry investigation of Nd-bearing apatite* », *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 712 (2007).
- [16] J.-P. CROCOMBETTE, A. CHARTIER, « *Molecular dynamics studies of radiation induced phase transitions in LZ pyrochlore* », *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255** (2007) 158.

**Catherine FILLET, Magaly TRIBET et Sylvain PEUGET,**  
*Département d'études du traitement  
 et du conditionnement des déchets*

**Xavier DESCHANELS,**  
*Institut de chimie séparative de Marcoule*

**Mireille DEFRANCESCHI,**  
*Direction de la simulation et des outils expérimentaux*

## Recherches sur le confinement des déchets issus des procédés pyrochimiques

Le traitement par voie pyrométallurgique consiste à traiter le combustible usé après l'avoir dissous dans un sel fondu adapté, en général constitué d'un mélange eutectique de chlorures ou de fluorures.

La plupart des techniques **pyrochimiques\*** n'ont été développées qu'à l'échelle du laboratoire. Seuls deux procédés ont vu le jour à l'échelle pilote, pour le traitement de combustibles métalliques à ANL (*Argonne National Laboratory USA*) et pour le traitement de combustibles oxydes (UOX puis MOX) au RIAR (*Research Institute of Atomic Reactors, Russie*). Dans les deux cas, on fait appel à une étape électrolytique dans un milieu de chlorures fondus à une température comprise entre 500 et 700 °C.

Le procédé vise à séparer le combustible usé en deux composants :

1. la matière valorisable : il s'agit de l'uranium, du plutonium et des actinides mineurs récupérés sous forme métallique. Ces éléments sont destinés à être recyclés dans un nouveau combustible ;
2. les déchets : il s'agit, d'une part, du sel contaminé, hautement réactif, contenant les produits de fission de type alcalin, alcalino-terreux et lanthanide, et, d'autre part, d'un déchet métallique contenant les produits de fission dits « réductibles ».

Ces procédés suscitent un regain d'intérêt dans le cadre du développement des systèmes nucléaires du futur, notamment en Russie et aux USA. Cependant, du fait de leur composition chimique et de la faible solubilité du chlore dans les verres, les déchets salins de haute activité ne pourront être vitrifiés selon le procédé actuel de vitrification en creuset métallique. En outre, leur conditionnement direct, par vitrification ou par tout autre procédé comparable, accroîtrait très nettement le volume de déchets de haute activité du fait de la présence du solvant.

En France, le CEA développe un procédé d'extraction réductrice en milieu fluorures fondus. La vitrification par un procédé de vitrification avancé en « creuset froid » du déchet salin fluoré de haute activité pourrait produire un matériau vitrocéramique compatible avec des taux d'incorporation de l'ordre de 15 % du déchet initial. (voir *infra* encadré « La vitrification des fluorures »).

Comme nous avons vu précédemment, les USA ont, quant à eux, mis au point un procédé de traitement d'un combustible métallique en milieu chlorures fondus (mélange LiCl/KCl). Ce procédé est actuellement développé à l'échelle du pilote industriel aux USA, car il est retenu par ANL pour retraiter les combustibles usés du réacteur EBRII (réacteur à neutrons rapides et à caloporteur sodium). Comme pour le confinement des sels fluorés, un nouveau procédé de vitrification pourrait être envisagé. Toutefois, il apparaît que la solubilité du chlore dans les verres est fortement limitée, et c'est pourquoi d'autres matrices, de type céramique, doivent être développées.

Le procédé étudié par ANL pour conditionner ces déchets salins consiste à réaliser le frittage réactif de zéolites auxquelles ont été additionnés le sel contenant les produits de fission, ainsi qu'un liant vitreux. Le matériau obtenu est un composite verre/sodalite (cf encadré sur le composite verre-sodalite) qui contient quelques pourcents massiques de produits de fission. Ces éléments radioactifs sont distribués selon leur nature chimique : alcalins et alcalino-terreux s'intègrent dans la phase vitreuse borosilicatée tandis que les lanthanides se trouvent sous la forme de cristaux distribués en périphérie des grains de sodalite. Le chlore est quant à lui intégré dans la sodalite.

D'autres voies sont envisagées pour conditionner les chlorures, qui sont à des stades moins avancés. Il s'agit d'une part de développer des céramiques apatitiques chlorées, par analogie avec les études menées sur les phases apatitiques pour le conditionnement d'un autre halogène, l'iode. Le point fort de ces matrices est leur grande résistance à la lixiviation (p. 111-118).

Parallèlement à ces études, des travaux plus innovants sont également en cours dans une optique de recyclage du sel, corrélé au conditionnement sélectif des produits de fission. Des réactions de précipitation sélective des produits de fission sont ainsi étudiées, dans un objectif de décontamination du sel permettant sa réutilisation. Les familles chimiques à considérer sont, dans un ordre de difficulté croissante les lanthanides, les alcalino-terreux et les alcalins. L'objectif visé est de former, avec des rendements de réaction proches de 100%, des phases minérales intrinsèquement durables, par addition de réactifs judicieusement choisis (voir *infra* encadré « La précipitation sélective de produits de fission dans les sels fondus »).

Les produits de fission réductibles constituent un groupe dont la composition dépend de la nature du combustible, de son taux de combustion, de la gaine et du procédé pyrométallurgique lui-même. Les principaux éléments à considérer sont Ru, Rh, Pd, Mo, Tc, Ag, Sb et Nb. La vitrification d'un tel mélange est envisageable, mais, outre qu'elle requiert l'oxydation de la plupart de ces éléments, le taux d'incorporation d'un tel flux est sévèrement limité par le fait que la plupart des éléments qui le constituent se trouve sous la forme de cristaux au sein de la fonte de verre. La présence de ces cristaux (aiguilles de RuO<sub>2</sub>, billes de Pd en particulier) est à l'origine de

### La vitrification des fluorures

Les verres borosilicatés ont la capacité d'incorporer du fluor et les produits de fission dans leur réseau, par la formation de liaisons Si — F engendrant une dépolymérisation progressive du verre (fig. 123). Cette dépolymérisation induit potentiellement une dégradation de durabilité chimique. Pour limiter cet effet, les compositions de verre ont été choisies de manière à provoquer la cristallisation du fluor sous la forme de fluorure de calcium, ce qui « piège » le fluor dans une phase cristalline de bonne durabilité intrinsèque (fig. 124), et permet au réseau vitreux de conserver ses propriétés de confinement.

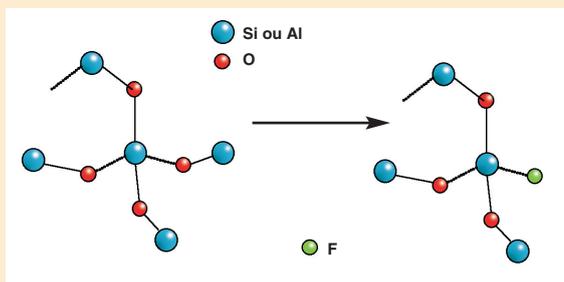


Fig. 123. Représentation schématique de la structure d'un réseau vitreux silicaté.

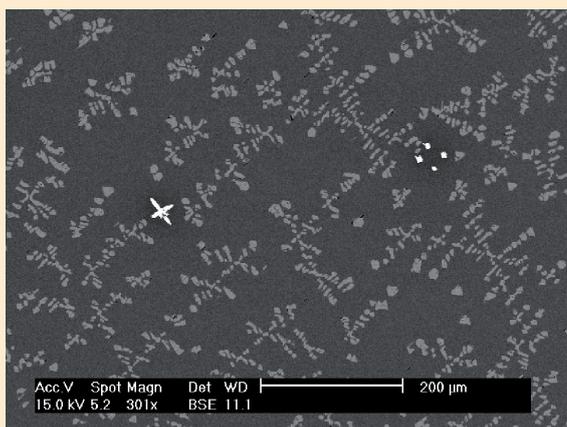


Fig. 124. Vue en microscopie électronique à balayage d'une vitrocéramique contenant 15 % massiques de sel fluoré. Les cristaux apparaissant en gris clair sont de la fluorine CaF<sub>2</sub>.

### Le composite verre-sodalite

Le développement du composite sodalite/verre par A. N. L. pour un sel chloré contaminé repose sur les propriétés d'échange ionique des composés de la famille des zéolites, minéraux naturels de la famille des silicates.

Leur structure résulte de l'enchaînement des polyèdres de coordination [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> et [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> reliés uniquement par leurs sommets, formant ainsi un réseau ouvert, chargé négativement, présentant des tunnels et des cavités (cf figure 125). La charge négative de ce réseau est compensée par la présence de cations, généralement Ca, Na et K pour ce qui est des minéraux naturels.

De ce fait, certains cations ou petites molécules peuvent être mobiles dans le réseau cristallin, sans conduire à sa destruction, ce qui confère à ces minéraux des propriétés d'échangeurs ioniques et d'absorbants moléculaires.

Il était initialement prévu d'utiliser les zéolites comme tamis moléculaire, dans le but de séparer les chlorures de produits de fission (à conditionner) des chlorures de sel (à recycler). Ce procédé a ensuite été abandonné au profit du conditionnement direct de l'intégralité du sel.

Chargées en sel, ces zéolites sont mélangées à un liant vitreux, puis frittées par compression isostatique à chaud à 850°C environ, pour produire, par transformation de la zéolite en sodalite une céramique dense de type « glass-bonded sodalite ».

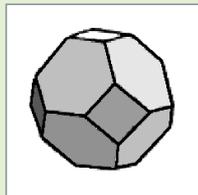


Fig. 125. a. Octaèdre tronqué, figure de base des zéolites, analogue à la cage β de la sodalite (chaque trait représente une liaison Si-O-Si ou Si-O-Al).

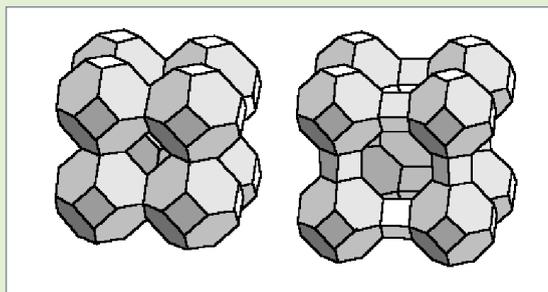


Fig. 125. b. À gauche : structure de la sodalite, formée par l'association des octaèdres tronqués par leur faces carrées. À droite : structure de la zéolite A ; on note que la cage centrale est agrandie du fait de la présence de prismes entre les octaèdres tronqués.

### La précipitation sélective de produits de fission dans les sels fondus

La précipitation sélective des lanthanides contenus dans un mélange eutectique LiCl/KCl sous forme de minéraux de type monazite  $\text{LnPO}_4$  a été étudiée par des expériences de laboratoire, à l'échelle de la dizaine de grammes. Le principe consiste à ajouter un précurseur phosphaté dans le sel fondu à 500 °C, en l'occurrence  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , ce qui provoque la précipitation de monazite (fig. 126 et 127).

Les études relatives aux alcalino-terreux et aux alcalins se poursuivent, dans l'objectif final de recycler le solvant.

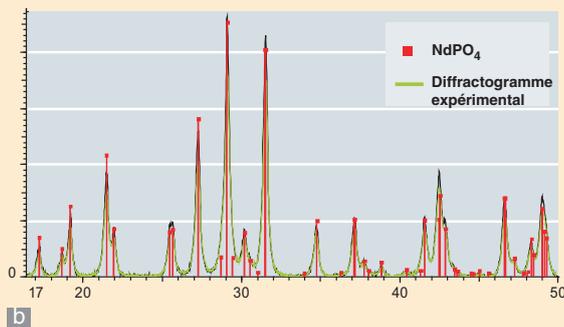


Fig. 126 a. Aspect d'un bloc de sel après refroidissement (a) : on observe en fond de creuset la présence de  $\text{NdPO}_4$ , de structure monazite comme le confirme le diffractogramme de rayons X (b).

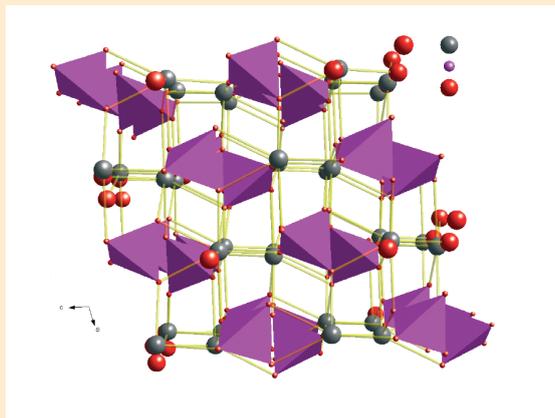


Fig. 127. Structure cristallographique de la phase monazite, projection sur le plan (010).

problèmes potentiels comme des chutes de résistivité électrique ou des décantations massives de phases métalliques en fond de creuset. Le développement d'une matrice métallique se justifie pour ces raisons, et plusieurs alliages de type cupro-nickel, adaptés à ce flux, sont actuellement à l'étude au CEA. L'évaluation de la corrosion électrochimique de ces phases en milieu aqueux sous irradiation en fonction du métal (nature, état de surface, microstructure,...) et du milieu (composition chimique des eaux variable) devra également être entreprise.

**Florence BART, Isabelle BARDEZ, Agnès GRANDJEAN et Damien HUDRY,**

*Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets*

## Le combustible usé peut-il être une matrice de confinement ?

**A** sa sortie du réacteur, le combustible usé peut être considéré de deux manières radicalement différentes selon la politique suivie en matière de cycle du combustible :

Si le cycle fermé est choisi, le combustible usé est avant tout considéré comme une ressource : outre 1,5 % de matière **fis-sile\***, soit deux fois plus que l'uranium naturel, il contient également 94 % de matière **fertile\*** qui possède un potentiel énergétique de 2 tonnes d'équivalent pétrole par gramme. Le combustible usé est alors en sursis : il est **entreposé\*** (temporairement, par définition), dans l'attente de son traitement.

Si le cycle ouvert est retenu, le combustible usé est considéré comme un déchet. Il aura alors à subir non seulement un entreposage, mais encore un **stockage\*** (définitif par définition, avec cependant une option de réversibilité) en formation géologique. Bien que le choix du cycle ouvert ne soit pas celui fait par la France<sup>4</sup>, il est intéressant de voir où il mène du point de vue de la gestion des déchets, ne serait-ce qu'à titre de comparaison avec l'option française de traitement-recyclage.

Quelle que soit l'option retenue, le combustible usé aura donc à subir une période d'entreposage, d'une durée comprise entre cinq ans (durée minimum pour laisser le combustible « refroidir » avant les opérations de traitement) et une centaine d'années. Même dans l'option « cycle fermé », le temps d'entreposage peut être aussi long que cela : par exemple, les combustibles MOX usés, difficilement recyclables dans les réacteurs à eau actuels, devront être entreposés jusqu'à ce qu'il y ait dans le parc des réacteurs à neutrons rapides capables d'utiliser efficacement leur plutonium.

Cet entreposage peut se faire à sec ou sous eau, mais dans tous les cas la gaine du combustible usé doit jouer son rôle et éviter la dissémination des radionucléides produits pendant le séjour du combustible en réacteur. En entreposage à sec, le combustible usé est enfermé dans un conteneur qui le protège, permet sa manutention et joue le rôle de barrière de confinement. Se pose alors la question de la corrosion sèche et du comportement mécanique de crayons combustibles usés qui vont s'échauffer et subir la pression des gaz produits

par les désintégrations radioactives des actinides du combustible (voir *infra* « Caractéristiques initiales du combustible usé », p. 125). Les modes de dégradation de ce conteneur doivent également être étudiés.

En entreposage sous eau, la température atteinte par le combustible est moins importante. Les problèmes thermo-mécaniques susceptibles d'affecter le combustible usé sont moins aigus, mais il faut faire attention aux problèmes de corrosion aqueuse, éventuellement favorisés par la radiolyse (voir *infra* « Évolution du combustible usé en entreposage à sec », p. 129-132).

Dans l'option « cycle ouvert », le combustible usé sera ensuite placé en situation de stockage. Entouré de son conteneur, il devra assurer la rétention des radionucléides pendant une période de temps beaucoup plus longue encore. Plusieurs centaines de milliers d'années seront nécessaires pour que la décroissance radioactive ramène la radiotoxicité du combustible usé au niveau de celle du minerai d'uranium initial. Il sera probablement impossible d'éviter le contact direct de la céramique combustible avec l'eau du milieu souterrain, car les enveloppes métalliques entourant cette dernière ne sauraient résister à la corrosion sur des durées aussi longues. Le problème à étudier dans ce cas est celui de la **lixiviation\*** de la céramique.

Contrairement aux verres, qui ont une microstructure homogène et amorphe, la céramique combustible est hétérogène et polycristalline. Elle est de plus très morcelée, du fait des gradients de température auxquels elle est soumise en réacteur et de l'accumulation de gaz en son sein. Lors du contact de la céramique combustible avec l'eau du milieu souterrain, une partie des radionucléides, localisée aux interfaces et aux joints de grain, sera libérée très rapidement. Cette fraction **labile\*** fait également l'objet d'études approfondies, car c'est elle qui domine le « **terme source\*** » d'un stockage profond de combustibles usés. L'ensemble des phénomènes décrits ci-dessus ont été modélisés au CEA, avec pour finalité l'analyse de la sûreté d'un entreposage et d'un stockage de combustible usé (voir *infra* « Modélisation du comportement à long terme du combustible usé », p. 133-135).

Enfin, des concepts d'étuis et de conteneurs de combustible usé ont été développés au CEA. Ils sont succinctement décrits plus avant (voir *infra* « Les conteneurs de combustibles usés dans les concepts d'entreposage de longue durée et de stockage direct », p. 137-139).

4. La loi française du 13 juillet 1992 définit comme déchet ultime 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 ». De façon générale, le combustible usé n'est pas un déchet ultime au regard de cette loi.

## Caractéristiques initiales du combustible utilisé

Le combustible nucléaire des REP\* (réacteur à eau pressurisée) consiste en un assemblage de 264 crayons\* combustibles de 9,5 mm de diamètre externe, d'une hauteur de 4 m environ, tenus entre eux par 8 grilles solidaires de 24 tubes guides (fig. 128). Chaque crayon est constitué d'une gaine en alliage de zirconium de 570 µm d'épaisseur dans laquelle sont empilées les pastilles\* d'oxyde d'uranium  $UO_2$  pour le combustible UOX\* ou d'oxyde mixte (U,Pu) $O_2$  dans le cas des combustibles MOX. Chaque pastille est obtenue par frittage de poudres d'oxydes d'uranium (ou d'oxyde mixte dans le cas des MOX) et est constituée de grains de diamètre moyen de l'ordre de 8µm soudés entre eux (joints de grains). Le combustible MOX\* se caractérise en outre par la présence de zones enrichies en plutonium, appelées amas plutonifères, de quelques µm à quelques dizaines de µm de diamètre, réparties uniformément dans la pastille.

Le crayon de combustible subit de nombreuses transformations lors de son passage en réacteur. Son état, à l'issue de l'irradiation, constitue l'état initial du combustible utilisé avant transport puis entreposage ou stockage éventuels et conditionne son évolution à long terme. L'objet de ce chapitre est ainsi de décrire l'état physico-chimique des pastilles de combustible utilisé et des gaines en sortie de réacteur.

### Composition chimique de la pastille de combustible utilisé en sortie de réacteur

La composition chimique du combustible nucléaire est modifiée au cours de l'irradiation par la formation de produits de fission à la place des éléments fissiles et par la production d'autres isotopes de U et de Pu et des actinides supplémentaires par capture\* neutronique. Les éléments présents dans un combustible utilisé recouvrent une large partie du tableau de Mendeleïev (fig. 129). Ils peuvent être classés selon leur forme chimique dans le crayon :

- Les éléments solubles dans le réseau fluorine de la matrice comme les actinides (Pu, Np, Am, Cm) – classe d'éléments la plus abondante en fraction massique dans le combustible irradié, les lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, etc.), ainsi que des éléments solubles sous forme d'oxydes (Zr, Nb, Sr) ;
- les éléments formant des précipités d'oxydes : Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te ;

- les produits de fission formant des précipités métalliques : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te ;
- les gaz de fission –Kr, Xe, He -, l'hélium de décroissance *alpha* et les PF volatils en réacteur – I, Br, Rb, Cs, Se, Te.

Malgré ces différentes transformations, le potentiel d'oxygène du combustible évolue peu sous irradiation.

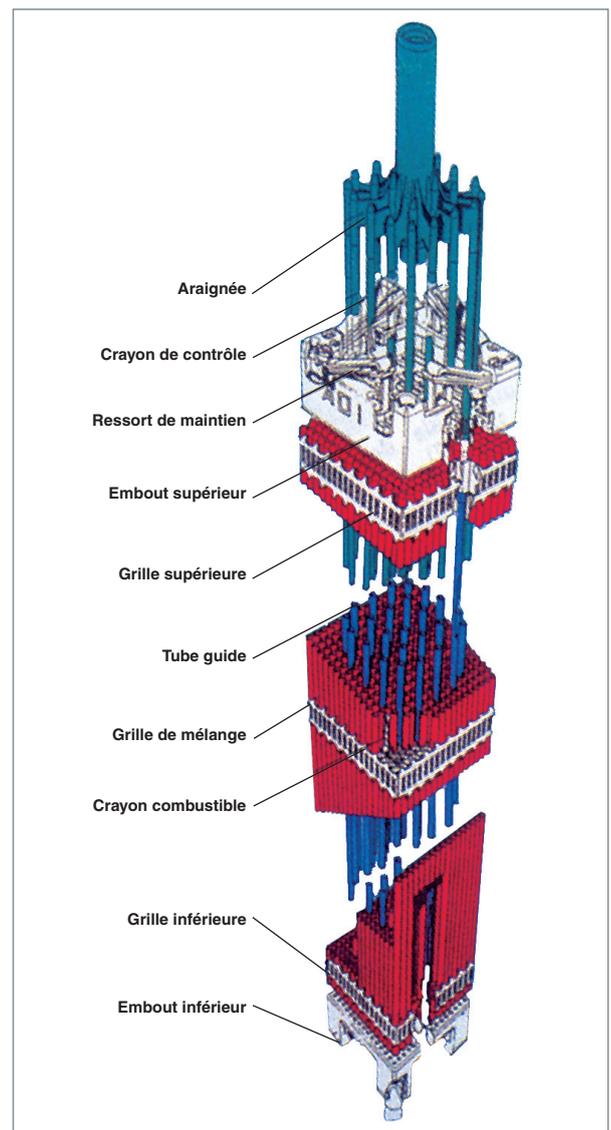


Fig. 128. L'assemblage combustible des REP.

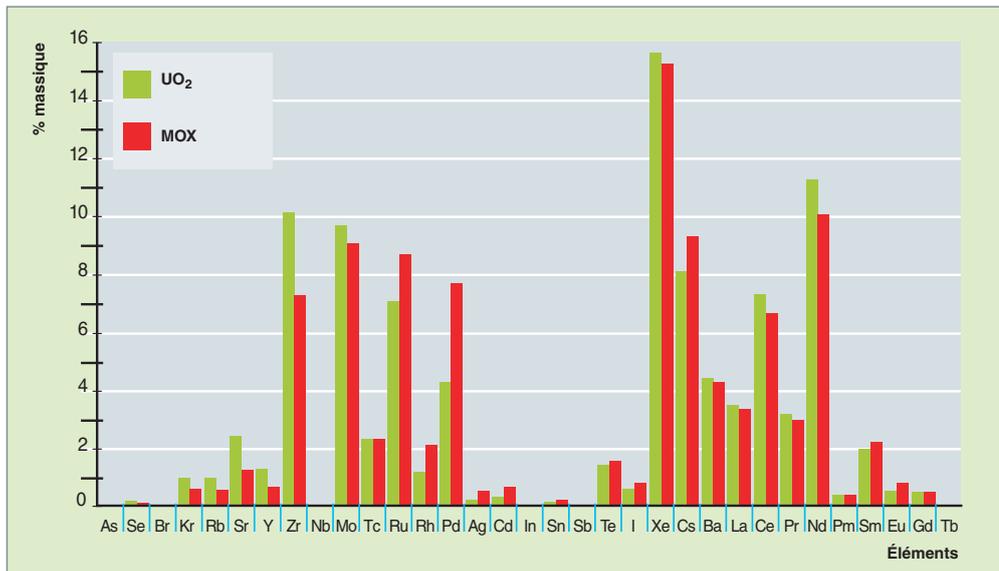


Fig. 129. Abondance relative des produits de fission pour des combustibles UO<sub>2</sub> en MOX irradiés à 60 GWj/t

## État physique de la pastille de combustible utilisé en sortie de réacteur

Le développement d'un fort gradient radial de température dans la pastille pendant son passage en réacteur crée des contraintes mécaniques importantes conduisant à la fissuration de la pastille. Quel que soit le taux de combustion atteint, la pastille de combustible utilisé en sortie de réacteur peut être considérée comme fragmentée en une quinzaine de morceaux en moyenne (fig. 130). Le gonflement macro-

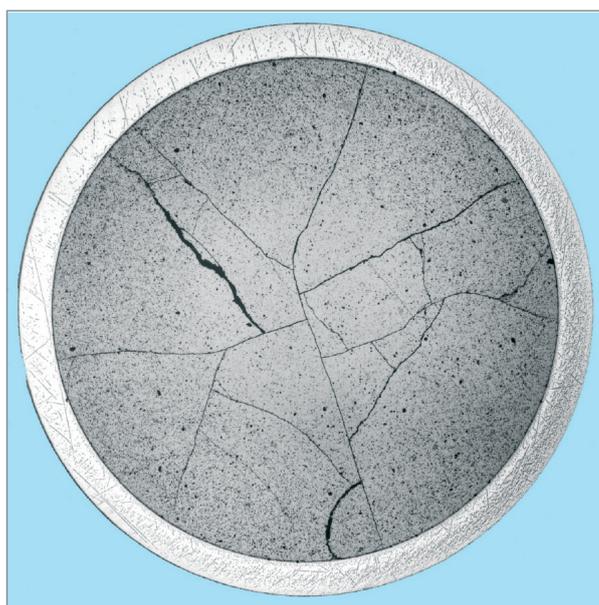


Fig. 130. Macrographie radiale d'une pastille de combustible utilisé.

scopique observé au cours de l'irradiation est dû à la formation des produits de fission, aux défauts d'irradiation et à l'apparition de bulles de gaz de fission dans les grains de UO<sub>2</sub>.

L'irradiation en réacteur modifie fortement la microstructure de la pastille de combustible, notamment dans les deux zones suivantes :

- Les joints de grains dans lesquels s'accumulent des précipités métalliques ainsi que des bulles de gaz de fission (fig. 131). Même si les joints de grains résistent à des niveaux de contraintes élevés, ils sont fragilisés par le passage en réacteur. Pour les taux de combustion et les températures d'irradiation considérés ici, les fractographies de pastille de combustible utilisé en sortie de REP révèlent des ruptures essentiellement inter-granulaires, excepté en zone centrale de la pastille, alors qu'elles sont de type transgranulaire dans le combustible vierge ;
- les zones restructurées, en périphérie de pastille (*rim*) dans les combustibles UOX dont le taux de combustion est supérieur à 40 GWj.t<sup>-1</sup> et dans les gros amas riches en Pu (de taille supérieure à 10 μm) situés en zone externe de la pastille de combustible MOX. Ces zones restructurées se caractérisent par une porosité de taille micrométrique de l'ordre de 10 % (fermée en sortie de réacteur) et des grains de petite taille (0,1 à 0,2 μm) [fig. 132].

## État des gaines irradiées

Au cours de l'irradiation en réacteur, la microstructure des matériaux de gaine et de structure évolue à la fois du fait de l'irradiation (modification de la structure des dislocations) et du fait de la corrosion (oxydation et formation d'hydrures). Le passage en réacteur se traduit alors par un durcissement important des matériaux.

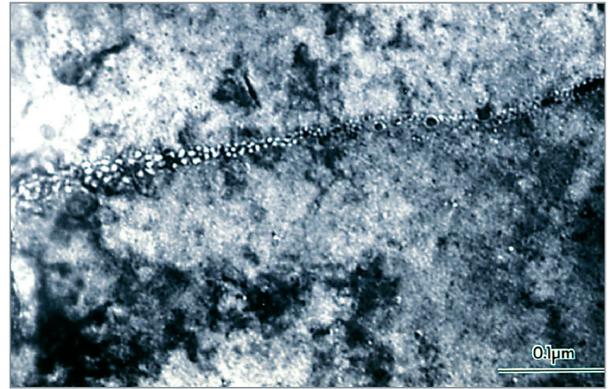
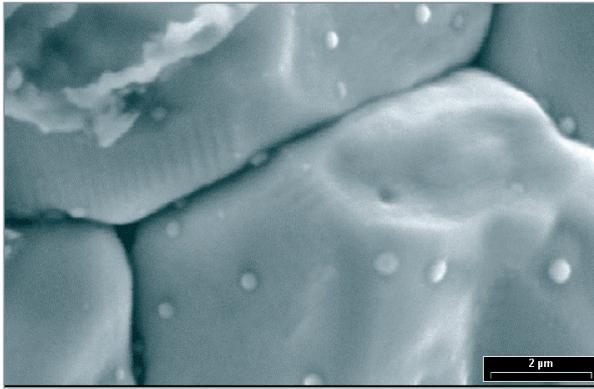


Fig. 131. Microphotographies de la céramique après irradiation prises au microscope électronique à balayage (à gauche) et au microscope électronique à transmission (à droite). On distingue l'accumulation de précipités métalliques (à gauche) et de bulles de gaz aux joints de grain (à droite).

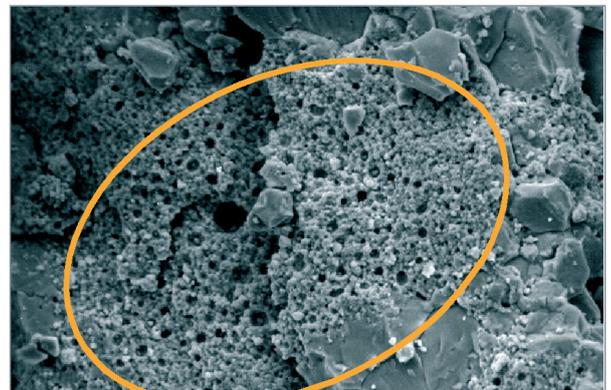
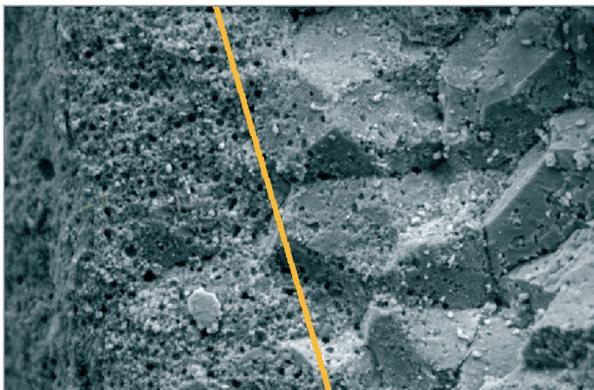


Fig. 132. Microphotographies des zones restructurées en périphérie de pastille dans un combustible UOX (à gauche) et dans un amas plutonifère d'un combustible MOX (à droite).

L'épaisseur de la couche oxydée dépend du profil axial de température durant l'irradiation et du type d'alliage utilisé. L'oxydation interne reste faible, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . L'oxydation externe des gaines par l'eau est plus importante : elle est maximale dans la zone la plus chaude et reste généralement inférieure à 100  $\mu\text{m}$  dans l'alliage de gaine Zircaloy-4 (elle est réduite à 25  $\mu\text{m}$  après 6 cycles d'irradiation dans le nouvel alliage M5™ développé par AREVA NP, ce qui représente un progrès notable).

Par ailleurs, l'oxydation de la gaine par l'eau libre de l'hydrogène, dont une partie se trouve absorbée dans le métal. Cet hydrogène forme des plaquettes d'hydrures qui fragilisent la gaine.

En outre, suite au relâchement des gaz de fission dans les volumes libres du crayon, au gonflement de la pastille et au fluage de la gaine sous la pression externe du caloporteur lors du passage en réacteur, la pression interne du crayon après irradiation est supérieure à la pression de remplissage. Pour les crayons de combustible UOX gainés en Zircaloy-4, elle est en moyenne de 40 bars (à froid) pour une pression initiale d'hélium de 26 bars et un taux de combustion de 60 GWj.t<sup>-1</sup>.

Dans les mêmes conditions, elle est légèrement supérieure pour un combustible MOX (50 bars).

C'est à une telle gaine, à la fois fragilisée et mise sous contrainte lors de son passage en réacteur qu'on demandera d'être encore capable de confiner la radioactivité dans le combustible utilisé en situation d'entreposage. La conception des conteneurs et des entreposages doit tenir compte de ces faiblesses.

#### ► Bibliographie

CEA, « Les déchets radioactifs à haute activité et à vie longue/ Recherche et Résultats ». Axe 3. Rapport final. Décembre 2005.

**Cécile FERRY,**  
Département de physicochimie

## Évolution du combustible usé en entreposage à sec

**E**n entreposage à sec, tel que pratiqué aux États-Unis, ou lors de la phase de confinement d'un stockage géologique profond, avant l'arrivée de l'eau dans le colis, les assemblages de combustible usé n'échangent que de l'énergie avec l'extérieur, que ce soit sous forme de chaleur (impact thermique des combustibles irradiés), ou sous forme de radioactivité (radioactivité résiduelle  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  des combustibles irradiés). Nous qualifions ces conditions aux limites de « système fermé », car il n'y a pas d'échanges de matière entre le système et l'environnement extérieur. Ces conditions correspondent aux conditions nominales de fonctionnement en entreposage.

Par opposition au système fermé, le système est dit « ouvert » en cas de perte de confinement par dégradation des conteneurs et rupture de la gaine des crayons de combustible usé. L'échange de matière avec l'extérieur est alors possible en plus des échanges d'énergie. L'altération de la céramique de dioxyde d'uranium se fait en phase gazeuse insaturée en vapeur d'eau et en présence d'espèces oxydantes (oxygène, oxydes d'azote générés par radiolyse...). Il s'agit là de conditions dégradées d'un entreposage à sec.

### Évolution du combustible en système fermé

La décroissance radioactive des radionucléides est à l'origine des phénomènes physico-chimiques qui caractérisent l'évolution intrinsèque à long terme du combustible usé. D'une part, elle conduit à la formation d'éléments ayant des états d'oxydation différents qui pourraient affecter le potentiel d'oxygène du combustible, d'autre part, les désintégrations *alpha* produisent des atomes d'hélium au sein du cristal et sont également responsables de dommages d'auto-irradiation sous l'effet du recul de noyaux lourds sur une distance très courte, de l'ordre de quelques nanomètres. Une conséquence importante de cette évolution pourrait être un endommagement des joints de grain de l'oxyde irradié et, potentiellement, l'accroissement de l'inventaire en radionucléides labiles, qui pourraient être disséminés lors de l'arrivée de l'eau dans le colis d'assemblages de combustibles usés, au cours d'un stockage.

La décroissance *bêta* des produits de fission, tel le Cs 137 devenant du Ba 137, et des actinides, tel le Pu 241 décroissant en Am 241 modifie la composition chimique de l'oxyde irradié. On a pu montrer à l'aide de calculs d'équilibre thermochimique prolongés jusqu'à 300 ans, que cette évolution de la composition chimique n'est pas suffisante pour affecter l'état d'oxydation du combustible irradié après la fin de l'irradiation en réacteur. Le molybdène, produit de fission abondant, et le zirconium de la gaine constituent un tampon qui permet d'accommoder les variations de l'état d'oxydation des produits de fission.

La génération d'hélium par décroissance *alpha* des actinides soulève une question majeure pour la tenue à long terme du combustible usé. On présente sur la figure 133 un calcul type de l'activité résiduelle à l'échelle de dix mille ans pour un combustible de dioxyde d'uranium irradié à un taux de combustion de 47,5 GWj/tU. La concentration en hélium atteindra 0,7% atomique par atome de métal lourd en 10 000 ans ; pour un combustible MOX au même taux d'épuisement, elle atteindrait 4%. Au cas où l'hélium peut être relâché dans les volumes libres du crayon de combustible, cela entraînerait une augmentation significative de la pression interne dans le crayon, et, par conséquent, de la contrainte tangentielle de la gaine.

Dans l'hypothèse contraire de rétention de l'hélium dans la pastille de combustible, l'hélium pourrait précipiter sous forme de bulles de taille nanométrique ou s'accumuler aux joints de grain (piégeage dans les bulles de gaz de fission pré-existante), en cas de mobilité réduite dans le réseau cristallin. Les recherches

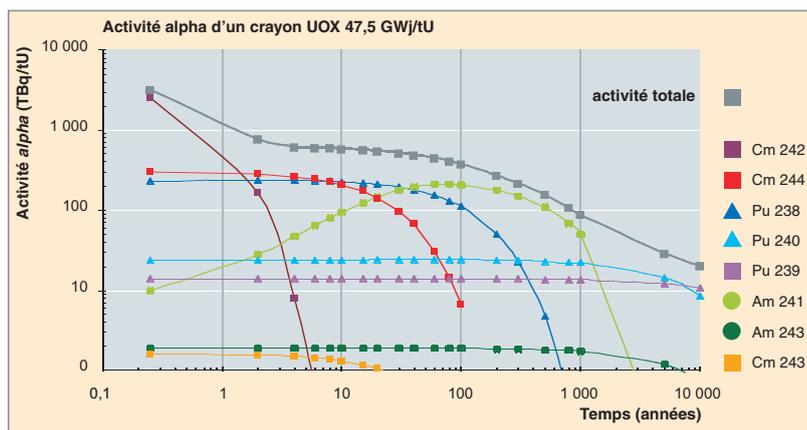


Fig. 133. Évolution dans le temps de l'activité *alpha* d'un combustible UOX irradié.

se sont concentrées sur la mobilité de l'hélium dans l' $\text{UO}_2$  et sur les conséquences d'une accumulation aux joints de grain du solide polycristallin.

Un coefficient de diffusion apparent a été évalué expérimentalement par des expériences d'implantations d'hélium dans des échantillons d' $\text{UO}_2$ , suivies de traitements thermiques en atmosphère contrôlée pour éviter une oxydation en cours d'essai. En parallèle, des mesures de désorption d'hélium ont été menées à l'Institut des Transuraniens de Karlsruhe sur des combustibles dopés au plutonium 238 dont la période de décroissance radioactive est de 87,7 ans. En extrapolant les résultats aux températures inférieures aux températures des

expériences, on observe, sur la figure 134, que la mobilité de l'hélium est supérieure à la diffusion du xénon et qu'elle varie sensiblement avec le niveau d'endommagement du combustible. En examinant de plus près le rôle des joints de grain et du dommage produit par l'implantation ionique, on a pu montrer que, dans un domaine de température compris entre 750 et 1 300 °C, la mobilité de l'hélium est accélérée au voisinage des joints de grain, tandis qu'elle était nettement plus faible au cœur des grains, l'hélium étant vraisemblablement piégé dans les défauts du cristal ou précipité sous forme de nanobulles (fig. 135, [1]). Ces recherches ont été réalisées en collaboration avec le CNRS/CERI d'Orléans et le LPS de Saclay. Au stade actuel, nous en concluons que l'extrapolation aux températures d'un entreposage à sec

conduit à une mobilité limitée de l'hélium dans le combustible, au moins pour le dommage d'un entreposage centenaire. La décroissance  $\alpha$  des actinides est également à la source du dommage d'irradiation causé par les cascades de déplacements des atomes du réseau cristallin. Une étude atomistique en dynamique moléculaire est en cours pour simuler les effets des dégâts d'irradiation sur le cristal d' $\text{UO}_2$  et ses joints de grains. Des travaux expérimentaux portent également sur la caractérisation physique d'analogues naturels du combustible : uraninites et anciens combustibles dopés en actinides. Un exemple est présenté sur la figure 136 [2] : on observe sur cette photo prise au microscope électronique à balayage la microstructure atteinte en

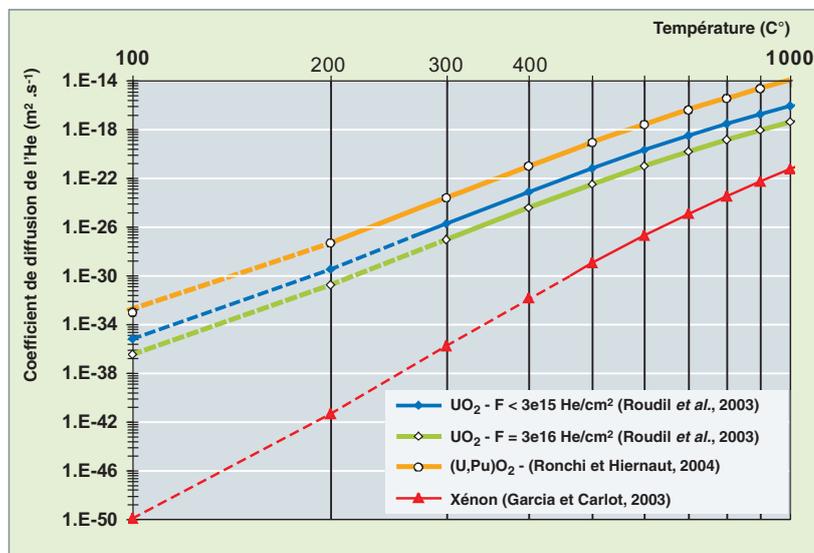


Fig. 134. Coefficients de diffusion apparents de l'hélium dans des combustibles nucléaires. Comparaison avec le coefficient de diffusion du xénon dans l' $\text{UO}_2$ .

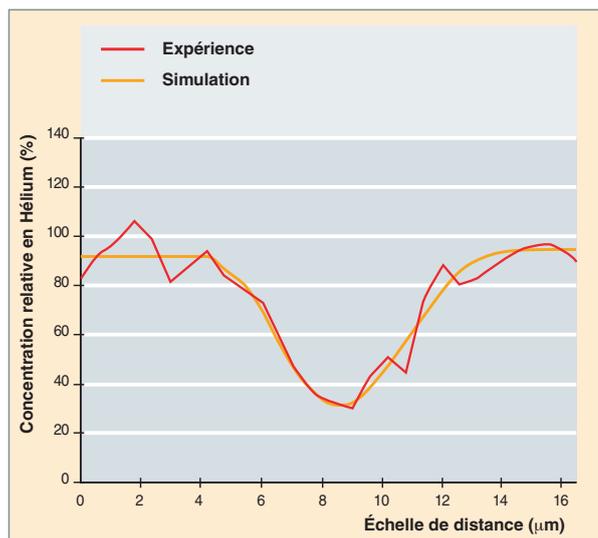


Fig. 135. Profil de concentration d'hélium autour d'un joint de grain d' $\text{UO}_2$ . Échantillon polycristallin implanté en hélium et recuit à 1 300 °C [1].

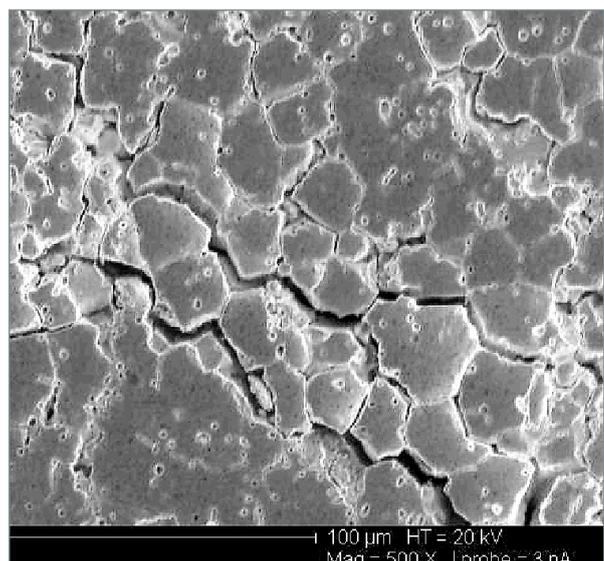


Fig. 136. Image au microscope électronique à balayage d'une pile de  $^{238}\text{PuO}_2$  âgée de 30 ans [2].

trente ans par une pile de  $^{238}\text{PuO}_2$  dont 21 % du plutonium a décré à cet âge. De petites bulles et des fissures autour de quelques joints de grains sont apparues à un niveau de dommage supérieur de plusieurs ordres de grandeur à la dose que peut atteindre un combustible irradié en dix mille ans. Cette étude se poursuit sur des combustibles dopés qui atteignent des doses d'irradiation intermédiaires.

## Évolution du combustible en système ouvert insaturé

En conditions incidentelles d'un entreposage à sec, le combustible irradié risque de se trouver au contact de l'air ou d'une atmosphère gazeuse oxydante. La transformation de l' $\text{UO}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$ , un oxyde pulvérulent de masse volumique beaucoup plus faible que celle de l' $\text{UO}_2$ , constitue un risque majeur de dégradation du crayon combustible en entreposage.

Une étude de base des mécanismes d'oxydation a été engagée, avec pour objectif de comprendre toutes les étapes de l'insertion d'atomes d'oxygène dans le réseau cristallin de l' $\text{UO}_2$  afin de justifier les équations cinétiques d'oxydation et leur extrapolation à des temps inaccessibles à l'expérience de laboratoire. En particulier, on a réalisé une étude par diffraction de neutrons qui a permis de suivre la localisation des atomes d'oxygène insérés dans le réseau pour des compositions comprises entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  (fig. 137, [3]).

En parallèle, une étude de la cinétique d'oxydation de combustibles irradiés à un taux de combustion élevé est menée dans la durée. On a représenté sur la figure 138 le schéma type d'une telle cinétique. Le plateau intermédiaire correspond à la formation des espèces de type  $\text{U}_4\text{O}_9$  et  $\text{U}_3\text{O}_7$ , légèrement plus

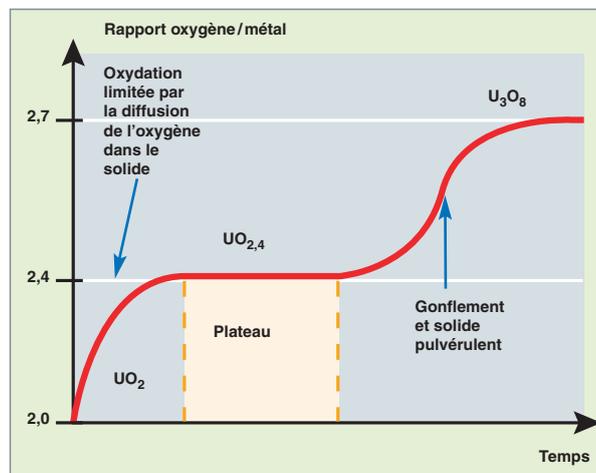


Fig. 138. Schéma de la prise de masse en oxygène d'un combustible irradié en fonction du temps, durant l'oxydation sous air.

denses que l'oxyde initial. On en trouve une illustration sur la figure 139, où nous avons reproduit une coupe observée en microscopie optique, d'un fragment de combustible irradié et oxydé à 200 °C durant 5 000 heures. À cette température, nous nous situons sur le plateau de prise de masse : on observe l'apparition de fissures consécutives à la formation des composés intermédiaires. Ce plateau est d'autant plus long que la température est basse.

Les données acquises lors de ces expériences et leur interprétation serviront à l'élaboration d'un modèle opérationnel de tenue du combustible utilisé au cas où il serait mis en présence d'une atmosphère oxydante.

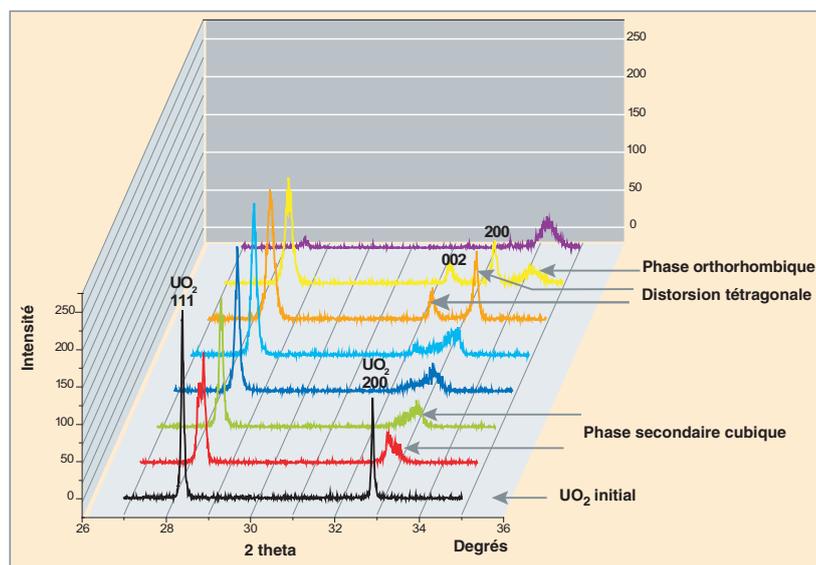


Fig. 137. Spectre de diffraction au rayons X d'un échantillon d'oxyde d'uranium montrant l'évolution structurale durant l'oxydation de l' $\text{UO}_2$  (cubique) en  $\text{U}_3\text{O}_8$  (orthorhombique) à 250 °C sous une pression partielle d'oxygène de 0,2 atm. [3].

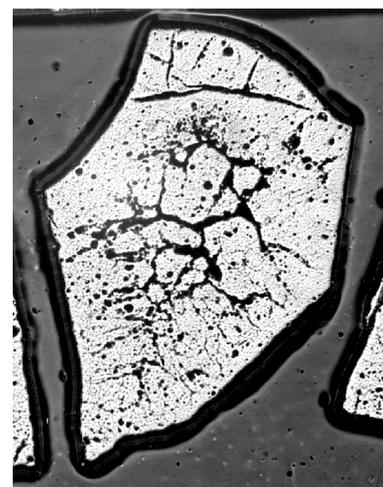


Fig. 139. Observation en microscopie optique d'une coupe d'un fragment de combustible irradié et oxydé durant 5 000 heures à 200 °C.

► **Références :**

- [1] G. MARTIN *et al.*, « A quantitative  $\mu$ NRA study of helium intergranular and volume diffusion in sintered  $UO_2$  », *NIMB*, **249** (2006), 509-512.
- [2] D. ROUDIL *et al.*, « Effects of a self-irradiation on actinide doped spent fuel surrogate matrix », *M.R.S. Symp.*, **Vol. 932 (2006)**, 529-536.
- [3] G. ROUSSEAU *et al.*, « A detailed study of  $UO_2$  to  $U_3O_8$  oxidation phases and the associated rate-limiting steps », *J. Nucl. Mat.* **355** (2006), 10-20.

**Jean-Paul PIRON,**  
*Département d'études des combustibles*

## Modélisation du comportement à long terme du combustible usé

Les études de compréhension sur le comportement du combustible usé à sec et sous eau permettent de construire des modèles de comportement à long terme des combustibles usés dans ces différents contextes. L'objectif de ces modèles est de prédire le relâchement des radionucléides lors d'un incident en entreposage ou à l'arrivée de l'eau dans les conteneurs lors d'un stockage direct. Afin de garantir la robustesse des évaluations, les modèles de comportement développés par le CEA [1] représentent une vision simplifiée de l'évolution des combustibles usés. Des hypothèses pessimistes y sont intégrées pour gérer les incertitudes existant sur le comportement à long-terme des combustibles usés.

### Le modèle de comportement de la pastille de combustible usé

La pastille de combustible irradié évolue essentiellement à cause de la décroissance radioactive des noyaux présents en son sein qui conduit à une accumulation de dégâts d'irradiation, à une modification des inventaires chimiques et à une production significative d'hélium par décroissance  $\alpha$ . L'évolution des inventaires chimiques n'a pas d'impact significatif sur l'état d'oxydation de la pastille combustible. En revanche, la décroissance entraîne l'accumulation d'une quantité importante d'hélium dans la pastille, surtout pour les combustibles riches en émetteurs  $\alpha$  comme les combustibles MOX (fig. 140 ; voir également, *supra*, « Évolution du combustible usé en entreposage à sec », p. 129-132). La question qui se pose est celle du

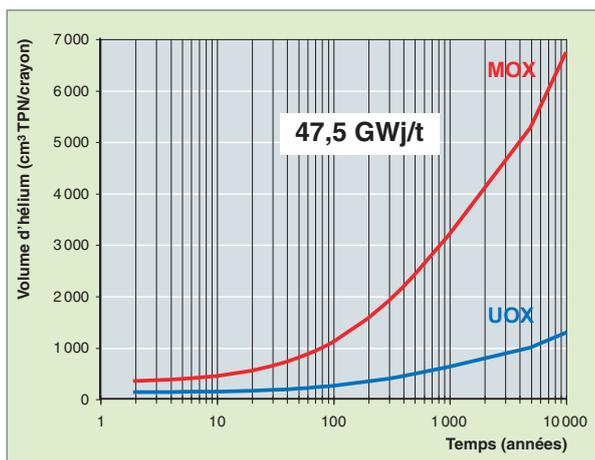


Fig. 140. Quantité d'hélium accumulée dans les crayons de combustibles UOX et MOX au cours du temps.

devenir de ce gaz, produit principalement au sein des grains des pastilles combustibles et de ses conséquences sur la tenue mécanique des joints de grains, fragilisés par l'irradiation.

Sur la base des connaissances acquises sur le comportement de l'hélium dans le combustible et sur les propriétés mécaniques de la pastille de combustible usé, une modélisation macroscopique conclut que la quantité d'hélium formée pendant 10 000 ans dans les combustibles UOX est insuffisante pour modifier la microstructure initiale de la pastille de combustible usé [2]. L'hélium devrait rester piégé dans les grains et les pores du rim\*.

Cependant, ce résultat récent doit encore être validé par des modèles et expériences à l'échelle microscopique et le cas des combustibles MOX reste encore à évaluer.

### Le modèle de relâchement des radionucléides par un combustible usé en stockage

Le stockage géologique profond conduit inévitablement à la rupture progressive des différentes enveloppes du colis (par corrosion essentiellement) et à l'arrivée de l'eau souterraine au contact du combustible. Schématiquement, le combustible évolue durant la période de corrosion des enveloppes métalliques à l'abri de toute altération par les eaux du site. Comme en entreposage, il évolue de manière intrinsèque sous l'influence de ses déséquilibres internes et des réactions de décroissance radioactive. L'évolution du combustible pendant cette première phase détermine l'état du combustible lors de l'arrivée ultérieure de l'eau. Dans une seconde période, le combustible s'altère en présence d'eau et relâche progressivement autour du colis une partie des radionucléides qu'il contient.

#### Le relâchement instantané des radionucléides à l'arrivée de l'eau

Entrant en contact du combustible usé, l'eau solubilise l'ensemble des radionucléides présents dans les vides et sur les surfaces accessibles du combustible. Il en résulte un relâchement instantané de cette fraction **labile\***. La quantité de radionucléides ainsi relâchés dépend de leur localisation dans le crayon à l'arrivée de l'eau au contact du combustible. Tenant compte de l'évolution intrinsèque attendue sur le long-terme, un modèle de relâchement conservatif a été développé : il

considère que 8% des produits de fission les plus mobiles (I, Cs) sont directement disponibles lors de l'arrivée de l'eau à 10 000 ans. Cette estimation est faite pour un combustible UOX ayant un taux de combustion moyen de 60 GWj/t.

### Le relâchement des radionucléides avec l'altération de la matrice combustible

L' $\text{UO}_2$  est relativement stable en milieu géologique profond du fait du caractère réducteur du milieu d'accueil (solubilité de  $\text{UO}_2$  extrêmement faible  $\sim 10^{-9}$  mol/L). Cependant, la radioactivité résiduelle d'un combustible usé (notamment, la radioactivité *alpha* prépondérante à long terme) conduit à la radiolyse des molécules d'eau à l'interface combustible/eau. Les oxydants ainsi produits oxydent la surface du combustible (de U(IV) en U(VI)) ce qui entraîne sa dissolution et le relâchement des radionucléides occlus. La figure 141 représente de manière schématique l'ensemble des mécanismes d'altération en présence de radiolyse.

La modélisation de ces phénomènes est extrêmement complexe, dans la mesure où les réactions radiolytiques sont nombreuses (plus de 150 réactions dans les modèles couramment utilisés), de cinétiques rapides mais variées et dépendent largement du milieu environnant.

La prédiction de l'évolution à très long terme nécessite de simplifier la phénoménologie en ne retenant que les réactions prépondérantes. Dans cet esprit, le CEA a développé un modèle pour décrire le relâchement des radionucléides par dissolution radiolytique. Ce modèle permet d'évaluer le taux d'altération du combustible dans le temps comme l'indique la figure 142. Il s'agit là d'une estimation très majorante intégrant l'ensemble des incertitudes actuelles tant sur les modèles que sur les paramètres intervenant dans l'altération du combustible.

En effet, les études réalisées par les équipes européennes [4] ont montré que les effets de la radiolyse devraient être très limités dans le temps (pendant 5 000 à 15 000 ans pour un UOX de 60 GWj/t). Au-delà, la dissolution de la matrice sera contrôlée par la solubilité du combustible, et donc notamment par la concentration en uranium dissous. De ce fait, l'altération sera plus sensible aux conditions d'environnement imposées par le champ proche du colis (hydrogène, barrière ouvragée, roche).

En outre, il est probable qu'une partie des éléments relâchés par dissolution du combustible (uranium, actinides mineurs et produits de fissions) précipitent près du combustible sous forme de nouveaux minéraux dits secondaires. Ces derniers peuvent influencer l'altération du combustible s'ils sont capables de maintenir une concentration en uranium inférieure à celle du combustible. Ils peuvent également contribuer au confinement en stockage s'ils sont susceptibles de retenir une partie des radionucléides présents dans le combustible.

En conclusion, les mécanismes d'évolution à long terme des colis de combustible nucléaire usé sont clairement identifiés, même si certains points de leur évolution restent encore méconnus.

Une approche macroscopique de l'évolution intrinsèque de la microstructure de la pastille a permis de réduire une partie des conservatismes introduits dans les premières estimations de la fraction labile. Cette dernière est estimée à 8% de l'inventaire à l'arrivée de l'eau pour un combustible UOX ayant un taux de combustion moyen de 60 GWj/t. Un effort de recherche significatif est porté sur la compréhension de l'évolution des joints de grains à l'échelle microscopique afin de valider le modèle proposé.

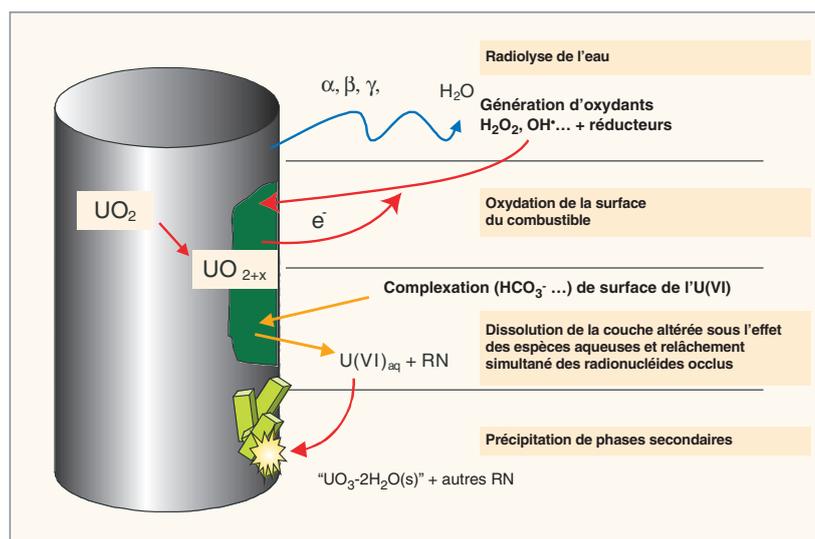


Fig. 141. Mécanismes génériques d'altération d'un combustible usé en présence d'eau.

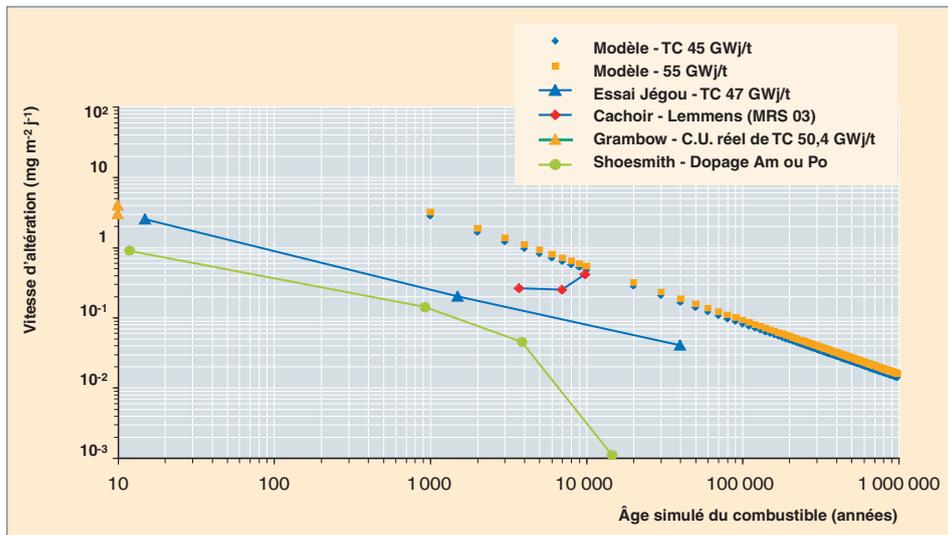


Fig. 142. Comparaison entre vitesse d'altération du combustible utilisé calculée en fonction du temps et données expérimentales [3].

En ce qui concerne l'évolution de la pastille de combustible usé sous eau, les études se poursuivent afin de prendre en compte le couplage avec l'environnement. Elles permettront de réduire les marges introduites dans le modèle actuel de dissolution purement radiolytique.

#### ► Références

- [1] CEA, « Les déchets radioactifs à hautes activités et à vie longue/ Recherche et Résultats ». Axe 3. Rapport final. Décembre 2005.
- [2] C. FERRY, J-P. PIRON, A. POULESQUEN and C. POINSSOT, « *Radionuclides Release from the Spent Fuel under Disposal Conditions: Re-evaluation of the Instant Release Fraction, Basis for Nuclear Waste Management XXX* », *Mat. Res. Soc. Vol 985*, p. 65.
- [3] C. POINSSOT, C. FERRY, P. LOVERA, C. JÉGOU, J.M. GRAS (2005), « *Spent fuel source-term model for assessing spent fuel performance in geological disposal. Part II: Matrix alteration model and global performance* », *J. Nucl. Mat.* 346, 66-77.
- [4] « *Final Report of the European project spent fuel stability under repository conditions* », rapport CEA-R-6093 (2005), ouvrage collectif.

**Cécile FERRY,**  
Département de physico-chimie

## Les conteneurs de combustibles usés dans les concepts d'entreposage de longue durée et de stockage direct

Dans le cadre de l'examen des différents modes de gestion possibles des combustibles nucléaires usés, le CEA a été amené à étudier une option : la mise en stockage des assemblages, suite à une phase préalable d'entreposage de longue durée. À l'issue de la phase d'entreposage, les combustibles seraient transférés, sans réouverture, du conteneur d'entreposage au conteneur de stockage. Ce sont ces deux types de colis que nous allons décrire.

### L'entreposage de longue durée et le conteneur associé

Le but de l'entreposage de longue durée est de fournir une solution temporaire dans la filière de la gestion des déchets en garantissant des conditions d'entreposage permettant :

- de conserver l'intégrité des colis primaires pendant une durée comprise entre cent ans et trois cents ans, afin de permettre leur reprise pour un devenir ultérieur ;
- d'assurer la sécurité des travailleurs, du public et de l'environnement pendant toutes ces opérations.

Les principes généraux de conception des conteneurs d'entreposage sont les mêmes pour les combustibles usés UOX, ou MOX, ou encore pour les colis de déchets vitrifiés.

Le conteneur décrit ici est destiné à accueillir les combustibles usés de type UOX pour un entreposage à sec de durée séculaire.

Il n'est affecté au conteneur que deux fonctions principales :

- fonction « confinement » ;
- fonction « aptitude à la reprise ».

Des fonctions secondaires découlent de ces fonctions principales :

- fonction « aptitude à l'évacuation de la chaleur résiduelle des combustibles »
- fonction « garantie de sous-criticité »
- fonction « aptitude à la manutention ».

Les autres fonctions sont reportées sur l'entrepôt (protection biologique, protection physique, refroidissement externe).

Le respect de ces fonctions a conduit à concevoir un conteneur à double barrière de confinement (fig.143) :

- la première barrière est constituée par un étui accueillant un seul assemblage : outre sa fonction confinement, cet étui constitue l'élément de base compatible avec un traitement ultérieur ou avec la mise en conteneur spécifique pour un éventuel stockage géologique ;

- la deuxième barrière est constituée par un conteneur de capacité de sept étuis.

L'étui est un cylindre de diamètre extérieur 330mm, de hauteur 4893mm et d'épaisseur 4mm, dont la capacité est de 1 assemblage. Il est élaboré en acier 304L, fermé grâce à une soudure TIG\*.

Il a été dimensionné pour respecter en particulier, une tenue à la chute de l'ordre de 9m et pour permettre une extractibilité après une durée de trois cents ans (fig. 144).

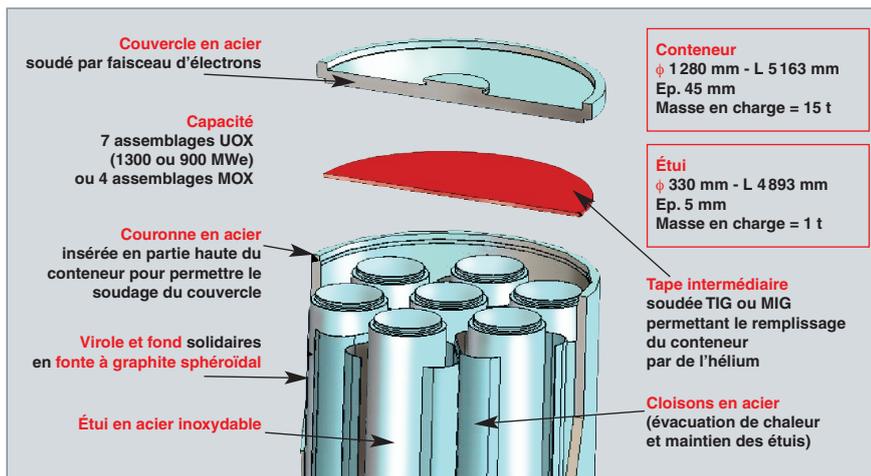


Fig.143. Le colis d'entreposage de longue durée de combustible.



Fig. 144. Démonstrateur « échelle 1 » de l'étui individuel.

Le conteneur qui constitue la seconde barrière de confinement, est un cylindre de diamètre extérieur de 1 280 mm, de hauteur 5 168 mm et d'épaisseur 45 mm, pour une capacité de 7 étuis pour combustibles usés UOX.

Il est constitué d'un corps en fonte à graphite sphéroïdal 400-15, avec une couronne en acier pour des raisons de soudabilité, et d'un couvercle en acier S235, soudé par faisceau d'électrons sur 45mm (fig. 145).



Fig. 145. Démonstrateur « échelle 1 » du conteneur d'entreposage.

### Un conteneur en fonte

La corrosion peut être une cause de défaillance du conteneur d'entreposage. Les matériaux métalliques ont été envisagés selon leur comportement en corrosion.

Les matériaux « passivables » (aciers inoxydables, Hastelloy, Inconel) semblent séduisants pour l'entreposage. Cependant, en fonction du milieu et des contraintes mécaniques locales appliquées au matériau, des phénomènes de corrosion localisée (corrosion sous contraintes, piqûres) peuvent apparaître.

Les autres métaux passivables ou thermodynamiquement stables dans les conditions d'un entrepôt (titane, cuivre, tantale, or,...) ont été écartés pour des raisons de coûts et / ou de disponibilité.

À la différence de la corrosion localisée, l'évolution de la corrosion homogène est plus facilement prévisible. Deux familles de métaux industriels courants ont été finalement envisagées : les aciers non ou faiblement alliés et certaines fontes. Par rapport à l'acier, la fonte présente la possibilité de réaliser le corps du conteneur en une seule partie, sans soudures, une meilleure résistance à la corrosion, un coût deux fois plus faible. L'option « fonte à graphite sphéroïdal » permet d'obtenir une résistance à rupture en traction comparable à celle d'un acier de construction mécanique. L'allongement à la rupture reste légèrement inférieur à celui d'un acier mais est compatible avec les critères de dimensionnement mécaniques retenus.

L'inconvénient relatif au soudage « en forte épaisseur » de la fonte a pu être contourné en insérant une couronne en acier en partie haute du conteneur lors de la coulée. La présence de cette couronne permet de réaliser une soudure acier / acier entre le couvercle et le conteneur lors de la fermeture finale après chargement. La faisabilité de cette liaison entre la fonte et la couronne en acier a été validée à différentes échelles.

### Un point délicat : la fermeture du conteneur

Plusieurs systèmes de fermeture du conteneur ont été étudiés, qui, tous, nécessitaient une optimisation de leur mise en œuvre dans le cadre de la longue durée.

Trois techniques de soudage « pleine épaisseur » ont été évaluées : soudage TIG, soudage par faisceau d'électrons, soudage par laser YAG. Pour le soudage TIG, la faisabilité de la technique a été démontrée, cependant les retraits mesurés (comparaison avant et après soudure) sont importants et engendrent probablement des contraintes résiduelles non négligeables. Concernant le soudage par laser YAG, des contrôles effectués après soudage ont mis en évidence des défauts de soudure. Ce procédé ne présente pas de difficulté de déploiement en milieu hostile et est très prometteur, mais il serait souhaitable de poursuivre son optimisation.

La technique de soudage par faisceau d'électrons se caractérise par le fait que le soudage se fait en une seule passe. Les vitesses de soudage sont très élevées puisque le soudage complet d'un conteneur devrait se faire en moins de deux heures. Les essais de qualification ont aussi permis de vérifier le maintien de la qualité du cordon en début et en fin d'opération de soudage.

Le programme de démonstration a intégré la fabrication à l'échelle 1 d'un conteneur d'entreposage, mais également des tests de chute sur objets à échelle réduite.

## Le conteneur de stockage

Comme il est décrit dans l'introduction, à l'issue de la phase d'entreposage, les étuis étanches doivent pouvoir être transférés, sans réouverture, dans le conteneur de stockage, assurant la continuité entre l'entreposage et le stockage.

Les contraintes spécifiques en termes de thermiques et de criticité ont conduit à retenir un conditionnement par quatre assemblages UOX.

Ce colis est composé de trois parties (fig. 146) :

- une virole ; il s'agit d'une pièce forgée, en acier non allié, d'épaisseur 110 mm.
- un insert ; cette pièce est coulée directement dans le conteneur, et comprend quatre alvéoles dans le cas du combustible UOX. Seul le procédé par coulée permet de garantir des jeux suffisamment faibles entre le conteneur et l'insert pour que le conteneur ne subisse pas, du fait de la pression externe du milieu, lors du stockage, de déformation supérieure à la limite élastique de l'acier qui le constitue.
- un couvercle ; il est soudé en pleine épaisseur par faisceau d'électrons en cellule après mise en place des assemblages. Ce procédé a été retenu pour les mêmes raisons que précédemment.

En conclusion, grâce aux développements menés au CEA, les composants techniques nécessaires à l'entreposage longue durée et au stockage du combustible usé existent désormais. Ces options de gestion du combustible usé sont donc disponibles, au cas où les industriels et les pouvoirs publics souhaiteraient les mettre en œuvre, en lieu et place de la stratégie de traitement-recyclage actuellement retenue.



Fig. 146. Le conteneur de stockage.

## ► Bibliographie

CEA, « Les déchets radioactifs à hautes activités et à vie longue/ Recherche et Résultats ». Axe 3. Rapport final. Décembre 2005.

**Nicolas MOULIN,**

*Département de technologie du cycle du combustible*

## Conclusion sur l'entreposage et le stockage direct de combustibles usés

Ce qui précède montre que le combustible usé n'est pas une matrice de confinement. À sa sortie du réacteur, le crayon combustible est certes encore étanche, mais son état ne permet pas de garantir le confinement à long terme des radionucléides. La matrice céramique est endommagée par l'irradiation ; le crayon est sous pression à cause de l'accumulation des produits de fission et de l'hélium en son sein ; la gaine est fragilisée par l'irradiation ; elle est corrodée intérieurement par les produits de fission, et extérieurement par l'eau sous pression du réacteur. Malgré cela, les études sur la cinétique de corrosion indiquent que le combustible usé sera capable de confiner les radionucléides en situation d'entreposage, c'est-à-dire à l'abri des agressions extérieures et pendant une période de temps restreinte. L'entreposage à sec comme l'entreposage sous eau sont faisables, car les phénomènes d'oxydation à sec et de corrosion sous eau sont lents. Il conviendra toutefois de s'assurer que ledit entreposage est bien

conçu, et maintient le combustible dans des conditions de température acceptables. Mais en situation de stockage, la corrosion des enveloppes métalliques et de la gaine accomplira son œuvre à long terme et mettra la céramique au contact de l'eau souterraine. La fraction « labile » (quelques pourcents de l'inventaire radioactif) sera alors relâchée. Les pays qui ont choisi le stockage direct du combustible usé (Suède, Finlande, États-Unis) sont confrontés à cette difficulté. Pour la résoudre, tous font reposer la sûreté du stockage sur des barrières ouvragées sophistiquées, qui assureront le confinement à long terme des radionucléides. De loin le plus avancé, le concept suédois emploie des conteneurs acier-cuivre capables de résister très longtemps à la corrosion. Le soin apporté par les Suédois à l'élaboration de ces conteneurs, en particulier au niveau du contrôle des impuretés métalliques et des soudures, montre clairement la difficulté de l'entreprise. Décidément, l'option du cycle fermé et de la vitrification des déchets permet une gestion des déchets plus rationnelle...

**Bernard BONIN,**  
*Direction scientifique*

## Le conditionnement : un point fort pour la gestion des déchets nucléaires

Les déchets nucléaires sont souvent présentés par les médias et vus par le public comme un problème non résolu qui hypothèquerait gravement l'avenir de cette source d'énergie.

Pourtant, cette industrie a été la première à se préoccuper de l'avenir de ses déchets et à mettre en œuvre des solutions techniques éprouvées.

Depuis le printemps 1957, où les premiers verres de confinement étaient élaborés à Saclay, jusqu'aux recherches les plus avancées réalisées actuellement à Marcoule sur l'incinération/vitrification assistée par plasma, le CEA est riche d'une longue tradition de recherche dans le domaine du conditionnement des déchets nucléaires. Cette politique de recherche a permis d'améliorer en permanence la pratique industrielle de traitement-recyclage choisie par la France dès son premier programme électronucléaire.

Aujourd'hui, la France possède une industrie mature pour le conditionnement de ses déchets nucléaires, adossée à une forte recherche à la fois de base et technologique. La recherche de base a permis une bonne compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de l'élaboration ou du vieillissement des matrices. Sur cette base de connaissance a été développée une véritable science du comportement à long terme des matériaux sur laquelle peut s'appuyer la démonstration de sûreté pour chaque type de colis. La recherche technologique, de son côté, garantit le bon fonctionnement des installations, l'amélioration continue des procédés et leur adaptation aux problèmes nouveaux.

Des conditionnements adaptés existent pour tous les déchets actuels :

- les solutions de produits de fission et d'actinides mineurs, qui présentent de loin la plus forte radiotoxicité, sont vitrifiées. Depuis 1978, des ateliers industriels de vitrification fonctionnent de manière quasi continue, démontrant la fiabilité de la technologie. La qualité des verres obtenus est aussi largement démontrée. Notons, par exemple que le verre dit « R7T7 » développé pour confiner les produits de fission issus du traitement des combustibles des réacteurs à « eau légère » est devenu une référence mondiale en la matière. Il y a probablement plus d'articles scientifiques dans des revues internationales sur l'altération de ce verre que sur aucun autre verre industriel (verre à vitre, Pyrex...);

- les déchets de structure des assemblages de combustibles usés sont compactés et introduits dans des conteneurs en acier identiques à ceux utilisés pour couler les verres. L'impact de ces déchets compactés sur l'activité éventuellement relâchée par un stockage géologique reste négligeable;

- les déchets technologiques liés à l'exploitation des installations nucléaires sont, pour la plupart, cimentés. La majorité de ces colis de béton sont des déchets de faible et moyenne activité à vie courte qui sont stockés de façon définitive au centre de stockage de l'Aube, à Soullaines. Une large gamme de liants hydrauliques a été développée pour s'adapter à la diversité de ces déchets, solides ou liquides. Ces colis de béton sont bien caractérisés, et une connaissance suffisante de leurs mécanismes d'altération permet de garantir les performances de confinement requises.

Un travail important est en cours pour reprendre les déchets anciens.

La majeure partie de ces déchets se trouve sur Marcoule, site qui a été le berceau de l'industrie nucléaire française. Si certains confinements, réalisés il y a plus de quarante ans, peuvent paraître à juste titre obsolètes aujourd'hui (déchets en vrac dans des fosses, fûts en acier noir corrodés, etc.) il faut se rendre compte qu'ils étaient performants pour l'époque (bon nombre de pays mettaient alors leurs déchets technologiques en mer...) et ont bien rempli leur fonction de confinement jusqu'à ce jour. Deux fonds dédiés, l'un civil l'autre militaire, permettent de garantir le financement des opérations de re-conditionnement de ces déchets, jusqu'à ce que tous aient rejoints les filières actuelles.

De plus, la recherche de fond entreprise par le CEA dans le domaine du traitement recyclage des combustibles usés et du conditionnement des déchets ouvre de larges perspectives de progrès qui permettront, si besoin est, de diminuer encore la fraction de déchets ultimes et d'améliorer la sûreté de leur confinement.

Cette recherche de base n'a pas fait l'économie d'étudier des solutions alternatives telles que le stockage direct des combustibles usés ou le conditionnement spécifique des actinides séparés. C'est donc en toute connaissance de cause que la France a pu choisir un recyclage optimal des combustibles usés et la vitrification des résidus ultimes après séparation des matières valorisables.

Cette large base de connaissance, qui va de l'atome au prototype industriel échelle 1, permet aussi d'aborder avec une vision globale le problème des déchets nucléaires du futur. Contrairement aux parcs de réacteurs de génération I et II, où la gestion des déchets a dû s'adapter aux combustibles produits, les réacteurs de génération IV prendront en compte, dès leur conception, la minimisation des déchets ultimes et l'optimisation de leur conditionnement.

Le conditionnement des déchets n'est qu'un maillon dans la chaîne de la gestion des déchets, depuis leur production jusqu'à leur destination finale : les procédés de cimentation des déchets de moyenne activité, de compactage des coques et de vitrification des solutions d'actinides mineurs et de produits de fission, sont souples, simples et faciles à mettre en œuvre. Les deux premiers maillons de la chaîne : traitement des combustibles usés et conditionnement des déchets, mis en œuvre conjointement à l'usine de La Hague, se « marient » donc assez harmonieusement. Une fois conditionnés sous forme de colis, il reste encore à savoir quoi faire desdits colis. Grâce à leur excellente stabilité chimique, et à leur forme compacte et robuste, les conditionnements actuels (ciments, déchets métalliques compactés, verres), se prêtent bien soit à leur stockage en surface pour les colis de déchets à vie courte, soit à un entreposage temporaire puis à un stockage en couche géologique profonde, solution de référence retenue par la loi du 28 juin 2006 pour les colis de déchets à vie longue. La cohérence d'ensemble entre les maillons de la chaîne de gestion des déchets mérite d'être soulignée.

Précisons que ces conditionnements « *high-tech* », développés et optimisés pour chaque catégorie de déchets, sont aujourd'hui disponibles à un coût abordable pour la société ; ce coût est pris en compte dans le prix du kWh et provisionné par EDF.

Enfin, toutes les études nationales et internationales démontrent qu'avec des traitements adaptés, l'impact environnemental des déchets nucléaires restera négligeable, y compris à long terme.

Aujourd'hui, même si la majorité de l'opinion publique pense le contraire, on peut donc conclure : « Les déchets nucléaires, on sait quoi en faire ! »

Au moment où une reprise mondiale du nucléaire semble inéluctable, compte tenu des besoins énergétiques de la planète et de la nécessaire limitation de la part des énergies fossiles, le rôle de leader de la France dans le domaine du conditionnement des déchets nucléaires est un atout fort qu'il conviendra de valoriser non seulement sur le plan industriel international, mais aussi en termes d'acceptation sociale, en montrant au public qu'on peut être exemplaire dans la gestion des déchets nucléaires. Puisse cet ouvrage y contribuer !

**Étienne VERNAZ,**

*Département d'études du traitement  
et du conditionnement des déchets*

# Glossaire – index

**Actinides** : éléments terres rares de numéro atomique compris entre 89 et 103. Ce groupe correspond au remplissage de la sous-couche électronique 5f et 6d. Les actinides sont dotés de propriétés chimiques très voisines entre elles. **7, 10, 44-47, 100, 111-117, 123.**

**Actinides majeurs** : noyaux lourds d'uranium et de plutonium présents ou formés dans le combustible nucléaire. **7.**

**Actinides mineurs** : noyaux lourds formés dans un réacteur par capture successive de neutrons à partir des noyaux du combustible. Ces **isotopes\*** sont principalement le neptunium (237), l'américium (241, 243) et le curium (243, 244, 245). **7, 33.**

**Activation** (radioactivation) : action tendant à rendre **radioactifs\*** certains **nucléides\***, en particulier au sein des matériaux de structure des réacteurs, par bombardement par des **neutrons\*** ou d'autres particules. **99, 100, 103.**

**Activité** : 1) Pour une substance radioactive : nombre de transitions nucléaires spontanées par unité de temps au sein d'un radionucléide ou d'un mélange de radionucléides. Elle est exprimée en **becquerels\*** (Bq). Un becquerel correspond à une désintégration par seconde. **7, 8, 129.**

2) Dans une réaction chimique : l'activité chimique d'une espèce correspond à la concentration active de cette espèce. Au sein d'une solution, les interactions d'ordre électrostatique entre les différentes espèces amoindrissent leur potentiel de réactivité. Il faut donc corriger le terme de concentration par un coefficient inférieur à l'unité, appelé « coefficient d'activité ». L'activité, substituée à la concentration de l'espèce chimique, permet l'application de la loi d'action de masses. **41, 42, 96.**

**Alpha** : voir **Radioactivité\***.

**Amorphe** : se dit d'un solide dont la structure cristalline est désordonnée. **11, 36, 51, 52, 81, 113, 115, 123.**

**ANDRA** (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs). **7, 8, 77, 78, 87, 101.**

**Assainissement radioactif** : ensemble d'opérations visant à réduire la radioactivité d'une installation ou d'un site, notamment par décontamination ou par évacuation de matériels. **7.**

**Assemblage** : dans le cœur d'un réacteur à eau, les **crayons\*** combustibles sont groupés en faisceaux dotés d'une bonne rigidité et positionnés avec précision dans le cœur du réacteur. C'est l'ensemble de cette structure, regroupant une à quelques centaines de crayons et chargée d'un seul tenant dans le réacteur, qui est appelée assemblage. **13, 99, 101, 125, 129, 137, 139, 143.**

**ATALANTE** : installation nucléaire du CEA Marcoule dédiée à la R&D sur le traitement des combustibles usés, depuis la dissolution du combustible jusqu'à la vitrification des déchets, avec la mise en œuvre de produits radioactifs réels. Des équipements scientifiques performants d'analyse et de procédés implantés dans un environnement d'enceintes de confinement (boîte à gants et chaîne blindée) permettent d'étudier les procédés de traitement (hydrométallurgie et pyrométallurgie) et de fabriquer des composés pour les tests de recyclage des actinides. **24.**

**Barrière de confinement** : dispositif capable d'empêcher ou de limiter la dispersion des matières radioactives. **7, 10, 11, 51, 86, 123, 137, 138.**

**Becquerel** (Bq) : unité de désintégration radioactive égale à une désintégration par seconde; 37 milliards de becquerels égalent 1 curie (Ci); 30 000 désintégrations par seconde se produisent dans un détecteur de fumée domestique. Le becquerel étant une unité très petite, on utilise fréquemment ses multiples, méga, giga, téra becquerel (MBq, GBq, TBq respectivement). **27.**

**Blocage de déchets radioactifs** : immobilisation par prise en masse au sein d'un matériau, de façon à obtenir un produit solide, compact et stable, physiquement non dispersable. **71, 72, 88, 99, 100.**

**Boîte à gants** : enceinte dans laquelle du matériel peut être manipulé tout en étant isolé de l'opérateur. La manipulation se fait au moyen de gants fixés de façon étanche à des ouvertures disposées dans la paroi de l'enceinte. L'enceinte est, en général, mise sous faible dépression pour confiner les substances radioactives. **24.**

**Burn-up** (voir **Combustion massique\*** et **Taux de combustion\***). **27, 33, 44, 59, 120, 126, 127, 129, 131, 134.**

**Capture** : capture d'un neutron par un noyau. La capture est dite « radiative » si elle est suivie par l'émission immédiate d'un rayonnement *gamma*. Elle est dite « **fertile\*** » si elle donne naissance à un noyau fissile. **125.**

**Cellule chaude** : cellule fortement blindée disposée dans un laboratoire de haute activité dans laquelle des substances de forte activité sont manipulées à l'aide de télémanipulateurs. **17, 30, 103, 139.**

**Cendres volantes** : résidus pulvérulents résultant d'une combustion. On distingue les cendres volantes calciques, issues de la combustion de certains lignites recueillis dans les dépoussiéreurs des centrales thermiques et les cendres volantes de houille issues de la combustion de la houille pulvérisée, contenant en majeure partie, sous forme vitreuse, de la silice et de l'alumine. Les cendres volantes peuvent être utilisées comme additifs dans les bétons. **71, 72, 78.**

**Colis** : ensemble constitué par un emballage de transport, d'entreposage ou de stockage et par un contenu de matières **radioactives\*** bien défini. **8-11, 27-31, 48, 49, 73, 78-85, 91, 100-102.**

**Combustible** : substance constitutive du cœur d'un réacteur nucléaire, contenant les éléments **fissiles\*** qui entretiennent la **réaction en chaîne\*** en son sein. **7.**

**Combustible usé** : assemblages combustibles extraits d'un réacteur nucléaire après une période de production utile d'énergie. On dit aussi « combustible irradié ». **7, 125-141.**

**Combustion massique** (ou « **burn-up\*** » ou encore « **taux de combustion\*** ») : énergie totale libérée par unité de masse dans un combustible nucléaire. Généralement exprimée en mégawatts x jours par tonne (MW.j/t). **27, 33, 44, 59.**

**Complexation** : capacité d'une espèce chimique à former des groupes stables avec un ou plusieurs ligands par interaction électrostatique. **113, 134.**

**Conditionnement** (des déchets radioactifs) : ensemble des opérations successives à réaliser pour mettre le déchet sous une forme stable, sûre, et qui permette sa gestion ultérieure, qu'il s'agisse d'**entreposage\***, de **transmutation\*** ou de **stockage\***. Ces opérations peuvent comprendre notamment le compactage, l'**enrobage\***, la **vitriification\***, la mise en conteneur. **8**.

**Contamination radioactive** : présence indésirable d'une substance radioactive à la surface ou à l'intérieur d'un milieu. **13**.

**Crayon** : tube de faible diamètre, fermé à ses deux extrémités, constituant du cœur d'un réacteur nucléaire quand il contient une matière fissile, fertile ou absorbante. Lorsqu'il contient de la matière fissile, le crayon est un **élément combustible\***. **11, 123, 125, 127, 131, 133, 141**.

**Criticité** : configuration caractéristique d'une masse de matière qui contient des éléments fissiles et éventuellement d'autres éléments, dans une composition, des proportions et une géométrie telles qu'une **réaction de fission en chaîne\*** peut y être auto-entretenue. **18**.

**CSDV** (Colis Standard de Déchets Vitriifiés) : colis de verre de 200 litres et 400 kg coulé dans une enveloppe d'acier inox, retenu comme forme standardisée de déchets par l'ANDRA. **30**.

**Cycle du combustible** : opérations industrielles auxquelles sont soumises les matières **fissiles\***. Le cycle comprend l'extraction du minerai, la concentration de la matière fissile, l'enrichissement, la fabrication des éléments combustibles, leur utilisation dans le réacteur, leur traitement et le conditionnement, et le stockage des déchets **radioactifs** qui en résultent. **7, 123**.

**Débit de dose** : intensité d'irradiation (énergie absorbée par la matière par unité de masse et de temps). L'unité légale est le gray par seconde (Gy/s). **60, 83-85, 94, 99**.

**Déchet nucléaire** : résidu inutilisable, issu de l'exploitation de l'énergie nucléaire. **7**.

**Déchet radioactif** : substance radioactive pour laquelle aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée. Les déchets radioactifs ultimes sont des déchets radioactifs 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. **7**.

**Décontamination radioactive** : élimination partielle ou totale d'une **contamination radioactive\*** par des moyens permettant la récupération contrôlée des substances contaminantes. **13-18, 91, 99, 119**.

**Décroissance radioactive** : transformation d'un radionucléide en un nucléide différent par l'émission spontanée de rayonnements *alpha*, *bêta* ou *gamma* ou par capture électronique. Le produit final est un noyau d'énergie moindre et plus stable. Chaque processus de décroissance radioactive a une période bien définie. **8, 129**.

**Dose** : terme général indiquant la quantité de rayonnement ou d'énergie absorbé dans une masse spécifique. **59-65, 82-84, 94, 95, 99, 114, 115, 131**.

**Effluents : déchets\*** sous forme liquide ou gazeuse, résidus d'un traitement chimique. Dans certains cas, ces résidus indésirables sont rejetés dans l'environnement ; une autre option largement pratiquée dans l'industrie nucléaire est d'en séparer la fraction toxique et de la conditionner dans une matrice adaptée pour pouvoir rejeter le reste sans nuisance significative pour l'environnement. Les rejets d'effluents radioactifs dans l'environnement sont soumis à autorisation et à contrôle. **7, 9, 13, 15-19, 21-26**.

**Entreposage** (de matières ou de déchets radioactifs) : opération consistant à placer ces substances à titre temporaire dans une installation spécialement aménagée à cet effet, en surface ou à faible profondeur, dans l'attente de les récupérer. Ce terme désigne aussi l'installation dans laquelle les déchets sont placés, avec le projet de les reprendre ultérieurement (voir aussi **Stockage\***). **7, 8, 10, 11, 29-31, 78, 123, 127-141**.

**Espèces radiolytiques** : produits issus de la **radiolyse\*** de l'eau par les rayonnements ionisants. Ils se décomposent en deux catégories, les espèces radicalaires ( $e^-_{aq}$ ,  $^{\bullet}OH$  ...) et les espèces moléculaires ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$  ...). Les rendements radiolytiques associés à la production des différentes espèces dépendent de la nature du rayonnement par le biais des transferts d'énergie linéique. **64, 113**.

**EXAFS** (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [voir **XAS\***] : **35, 38, 39, 47**.

**Facteur de structure** : fonction caractérisant l'interférence des ondes diffusées par les atomes d'un matériau dans une expérience de diffraction, par exemple par des neutrons ou des rayons X. Cette fonction contient l'information sur l'organisation de la matière à l'échelle atomique. **38, 39**.

**Fertile** : se dit d'une matière dont les noyaux, lorsqu'ils absorbent des neutrons, donnent des noyaux fissiles. C'est le cas de l'uranium 238 qui conduit au plutonium 239. Une matière est dite « stérile », dans le cas contraire. **123**.

**Fissile** : se dit d'un noyau pouvant subir la **fission\*** par absorption de **neutrons**. En toute rigueur, ce n'est pas le noyau appelé « fissile » qui subit la fission mais le noyau composé formé suite à la capture d'un neutron. **123, 125**.

**Fission** : division d'un noyau lourd en deux fragments dont les masses sont du même ordre de grandeur. Cette transformation, qui est un cas particulier de désintégration radioactive de certains noyaux lourds, dégage une quantité importante d'énergie et est accompagnée par l'émission de neutrons et de rayonnement *gamma*. La fission des noyaux lourds dits « **fissiles\*** » peut être induite par une collision avec un neutron. **7**.

**Frittage** : opération consistant à souder les grains d'une poudre compactée de métal ou de céramique, en chauffant cette poudre au-dessous de la température de fusion du matériau. **111, 112, 119, 125**.

**Fugacité** (pour une substance gazeuse) : homologue de l'**activité\*** (acceptation[2]). La fugacité d'un gaz est égale à sa pression partielle, pondérée par son coefficient d'activité. C'est aussi la pression qu'aurait le gaz réel s'il se comportait comme un gaz parfait. **42, 43**.

**Fumées de silice** : constituées de particules (diamètre moyen de l'ordre de 0,1  $\mu m$ ) environ 100 fois plus petites que les grains de ciment, elles présentent des propriétés pouzzolaniques en raison de leur forte teneur en silice amorphe et permettent également de compléter la granulométrie des ciments dans le domaine des grains ultra-fins. **72, 79**.

**Gaine** : enveloppe entourant la matière combustible, destinée à assurer son isolation et sa tenue mécanique dans le cœur du réacteur. **84, 99-103, 123-126**.

**Inventaire en radionucléides :** quantités de produits de fission et d'actinides contenus dans un combustible irradié exprimées généralement en Bq/gMLi ou en g/tMLi. Ces quantités et les spectres isotopiques associés dépendent de plusieurs paramètres tels que la nature du combustible et les conditions d'irradiation (taux de combustion). Les inventaires moyens sont calculés à une date donnée à l'aide de code de calcul, alors que la répartition des inventaires, qui dépend des conditions d'irradiation et de la thermicité du combustible, nécessite la mise en œuvre de moyens de caractérisation (microsonde électronique). **83, 101, 129, 133, 141.**

**Isotope :** formes différentes d'atomes du même élément. Ils ont le même nombre de protons dans leur noyau, mais un nombre différent de neutrons (de même numéro atomique, mais de masses atomiques différentes). L'uranium 238 et l'uranium 235 sont des isotopes de l'uranium. Les isotopes peuvent être stables (ne pas se désintégrer spontanément) ou instables (se désintégrer spontanément en émettant un rayonnement ionisant). **84, 125.**

**Labile :** qualifie la fraction des radionucléides susceptible d'être relâchée très rapidement lors du contact d'un déchet avec de l'eau. **18, 101, 123, 133, 134, 141.**

**Lanthanides :** éléments terres rares de numéro atomique compris entre 57 et 71. Ce groupe correspond au remplissage de la sous-couche électronique 4f. Les lanthanides sont dotés de propriétés chimiques très voisines entre elles, et très voisines de celles des actinides. La séparation actinides/lanthanides dans le combustible nucléaire usé est un enjeu important. **36, 45, 47, 119, 121, 125.**

**Lixiviation :** mise en contact d'un corps solide avec un liquide, avec l'idée d'en extraire certains éléments. Par extension, on parle de lixiviation pour toute expérience portant sur l'altération d'un solide dans un liquide. **54, 56, 73, 77, 87, 88, 93, 96, 111-113, 116, 119, 123.**

**Métamicté :** se dit d'une roche amorphisée par l'auto-irradiation liée à son contenu en éléments radioactifs. **112.**

**Micelle :** particule colloïdale formée de l'agrégation de petites molécules ou d'ions. **18.**

**MOX (Mixed Oxides) :** combustible nucléaire à base d'un Mélange d'Oxydes d'uranium (naturel ou appauvri) et de plutonium. **7, 119, 123-127, 129, 133, 137.**

**Nucléide :** espèce nucléaire caractérisée par son nombre de masse, son numéro atomique et son état d'énergie nucléaire. **27.**

**Pastille (de combustible) :** petit cylindre de céramique à base d'uranium, de plutonium ou d'autres actinides servant de **combustible nucléaire\*** et empilé dans une **gaine\*** pour constituer un **crayon\***. **125-127, 133-135.**

**Période :** durée au bout de laquelle la moitié des atomes **radioactifs\*** initialement présents dans un échantillon du **nucléide\*** radioactif a disparu en se désintégrant naturellement. **59, 61, 114, 130.**

**Produits de fission : nucléides\*** produits soit directement par la **fission\*** nucléaire, soit indirectement par la désintégration des fragments de la fission. **7.**

**Pyrochimie :** chimie à haute température (plusieurs centaines de °C). La pyrochimie ne fait pas intervenir d'eau ni de molécules organiques, mais des métaux liquides et des sels fondus. **119.**

**Radioactivité :** propriété que possèdent certains **isotopes\*** dont le noyau est instable d'émettre spontanément des particules **alpha**, **bêta** ou un **rayonnement gamma\***. Est plus généralement désignée sous ce terme l'émission de rayonnements accompagnant la désintégration d'un élément instable. **7.**

**Radiolyse :** dissociation de molécules par des rayonnements ionisants. **11, 51, 64, 79-85, 92-97, 112, 113, 123, 134-135.**

**Radionucléide : nucléide\*** instable d'un élément qui décroît ou se désintègre spontanément en émettant un rayonnement. **27, 49, 51, 73, 87, 88, 101, 111, 114, 123, 133, 134.**

**Radiotoxicité potentielle :** (d'une certaine quantité de radionucléides, par exemple dans des déchets) : la radiotoxicité potentielle, définie comme étant le produit de l'inventaire en radionucléides par le facteur d'« ingestion » desdits radionucléides, est un indicateur du pouvoir de nocivité de cette quantité de radionucléides en situation accidentelle. **7, 8, 123, 143.**

**Rayonnement alpha :** particule chargée positivement constituée de deux neutrons et de deux protons. C'est la moins pénétrante des trois formes de rayonnement les plus communes, et le rayonnement peut être bloqué par une simple feuille de papier. **7.**

**Rayonnement bêta :** électron (ou particule de masse égale à un électron mais de charge électrique positive) émis par un radionucléide. Il est moins dommageable que la même dose de rayonnement **alpha**, mais plus pénétrant. Le rayonnement **bêta** peut être bloqué par une mince feuille de métal ou de plastique. **7.**

**Rayonnement gamma :** rayonnement électromagnétique de courte longueur d'onde fortement pénétrant émis par les noyaux d'atomes. Il est arrêté par une épaisseur suffisante de plomb, de béton ou d'autres matériaux. **7.**

**Rayonnement ionisant :** rayonnement capable de produire des ions lors de son passage à travers la matière. **7.**

**Réaction en chaîne :** suite de **fissions\*** nucléaires au cours desquelles les **neutrons\*** libérés provoquent de nouvelles fissions, à leur tour génératrices de nouveaux neutrons provoquant de nouvelles fissions, et ainsi de suite.

**Recyclage :** réutilisation en réacteur de matières nucléaires issues du **traitement\*** du combustible usé. **123, 139, 143.**

**Relâchement labile :** fraction de l'inventaire en radionucléides susceptible d'être relâchée instantanément lorsque l'eau arrive au contact du combustible irradié. Il concerne essentiellement les produits de fission solubles en solution et ne dépend pas des propriétés de confinement des différentes couches du combustible irradié. Il dépend essentiellement de l'accessibilité de l'eau et des quantités de PF ségréguées ou sorbées à l'extérieur du combustible. **18, 101, 123, 133, 134, 141.**

**REP (Réacteur à Eau sous Pression).** **7.**

**Rhéologie :** science de la déformation et de l'écoulement des matériaux. La rhéologie inclut l'étude de la viscosité, de l'élasticité et de la plasticité. **33.**

**Rim :** zone restructurée sous l'effet de l'irradiation et du gradient thermique en périphérie de la pastille combustible. **133.**

**RMN-MAS :** résonance magnétique nucléaire à l'angle magique. Technique d'analyse qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique d'un élément dans un solide. **35, 38, 39, 45, 47, 54, 62.**

**RNR (Réacteur à Neutrons Rapides).** **29, 101, 103.**

**Séparation :** procédé chimique faisant partie des opérations de **traitement\***, par lequel les différents éléments constituant le combustible usé sont séparés. Le procédé PUREX isole l'uranium et le plutonium ; d'autres procédés chimiques plus avancés (DIAMEX, SANEX, GANEX) sont à l'étude pour séparer les actinides des lanthanides, ou les actinides entre eux. **8, 111, 143.**

**Simulant** : la complexité de la logistique du travail en environnement radioactif entraîne fréquemment l'utilisation d'isotopes stables du même élément ou d'éléments qui présentent des caractéristiques chimiques (degré d'oxydation, rayon ionique, configuration électronique) comparables à celle des radionucléides étudiés. Ces éléments sont appelés « simulants ». **28, 30, 45, 46, 60.**

**Sorbé** : voir **Sorption\*** **15, 127.**

**Sorption** : fixation faible et réversible d'un atome ou d'une molécule sur une surface solide. **73-75, 88.**

**STEL** (Station de Traitement d'Effluents Liquides). **13, 15, 26.**

**Stockage** (de déchets radioactifs) : opération consistant à placer ces substances dans une installation spécialement aménagée pour les conserver de façon potentiellement définitive. Ce terme désigne aussi l'installation dans laquelle les déchets sont placés, sans projet de reprise ultérieure. La reprise serait néanmoins possible dans le cas d'un stockage réversible (voir aussi **Entreposage\***). Le stockage en couche géologique profonde des déchets radioactifs est le stockage de ces substances dans une installation souterraine spécialement aménagée à cet effet. **8-11, 57-61, 137-141.**

**Stockage direct** : le stockage direct consiste à envoyer en **stockage\*** le combustible usé, sans passer par les étapes de traitement et de recyclage. **11, 133, 137, 141.**

**Taux de combustion** : au sens propre, il correspond au pourcentage d'atomes lourds (uranium et plutonium) ayant subi la **fission\*** pendant une période donnée. Couramment utilisé pour évaluer la quantité d'énergie thermique par unité de masse de matière **fis-sile\*** obtenue en réacteur entre le chargement et le déchargement du combustible, il s'exprime en mégawatts-jour par tonne (MW-j/t). Le **taux de combustion\*** de rejet est le taux auquel l'assemblage combustible, après plusieurs cycles d'irradiation, doit être définitivement déchargé (voir **Burn-up\*** et **Combustion massique\***). **27, 33, 44, 59.**

**Terme source** (dans le contexte de la gestion des déchets radioactifs) : nature et quantité de produits radioactifs rejetés ou susceptibles de l'être, par une installation nucléaire ou par un colis de matières radioactives. Le « terme source », utilisé dans les modèles de calcul, sert notamment à évaluer les conséquences d'un rejet radioactif accidentel dans l'environnement. **83-85, 93, 123.**

**TIG** : procédé de soudage à l'arc à électrode réfractaire sous atmosphère inerte, utilisé lorsque l'on doit obtenir une très haute qualité de soudage (appareils à pression). **137.**

**Traitement** (du combustible usé) : opération consistant à séparer dans le combustible usé les matières valorisables du reste, qui est alors considéré comme un déchet et reçoit un conditionnement approprié. **7-10.**

**Transmutation** : transformation d'un nucléide en un autre par une réaction nucléaire. La transmutation envisagée pour la gestion des déchets radioactifs vise à transformer un nucléide à période longue en un nucléide à période plus courte ou en un nucléide stable. **8, 111.**

**UOX** : combustible standard des réacteurs à eau légère constitué d'oxyde d'uranium **enrichi\*** en uranium 235. **41, 48, 114, 119, 125-127, 129, 133, 134, 137-139.**

**Uranium** : élément naturel le plus lourd, de numéro atomique 92. **7.**

**Vitrification** : opération consistant à incorporer les déchets radioactifs dans du verre pour leur donner un **conditionnement\*** stable, sous forme de colis susceptibles d'être **entrepasés\*** ou **stockés\***. **9, 27-70, 105-107, 119, 141, 143, 144.**

**XANES** (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) [voir **XAS\***]. **38, 43, 46.**

**XAS (ou SAX)** : spectroscopie d'absorption des rayons X qui permet de mesurer les variations du coefficient d'absorption des rayons X dans un domaine d'énergie de quelques centaines d'électronvolts au-delà du seuil d'ionisation d'un élément chimique. Cette analyse renseigne sur les caractéristiques électroniques (degré d'oxydation) de l'élément analysé (XANES), ainsi que sur son environnement atomique : nature, distance et nombre d'atomes situés à proximité de l'élément analysé (EXAFS). **38.**

**Zircaloy** : alliage de zirconium et d'un ou plusieurs autres métaux (étain, fer, chrome, nickel), qui est particulièrement résistant du point de vue mécanique et chimique. Il est utilisé pour les **gainés\*** de combustible de réacteurs à eau. **99-101, 127.**

**Zirconium** : le zirconium est un élément métallique de numéro atomique 40. Les alliages de zirconium sont très utilisés pour les gaines de combustible de réacteurs à eau. **27, 125, 129.**

# Table des matières

Préface	5
Introduction	7
Volumes et flux de déchets	7
Une stratégie et des étapes pour la gestion des déchets	7
Conditionnement des déchets : des progrès continus	8
Déchets et effluents	9
Procédés de conditionnement	9
Des conditionnements qui doivent résister à l'épreuve du temps	10

## Les procédés de décontamination et de traitement des effluents et déchets technologiques

Pour des déchets et des effluents plus propres	13
Les procédés de décontamination	15
Décontamination des effluents liquides	15
Décontamination des solides	16
Le traitement des déchets organiques	19
Les procédés d'incinération des déchets technologiques organiques	19
Oxydation chimique et thermique de déchets organiques en phase eau supercritique (OHT)	23

## Les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée

Le colis de verre et les procédés d'élaboration	27
Le verre comme matériau de confinement	27
Le procédé de confinement	28
Le colis de verre et son devenir	30
La vitrification des déchets dans le monde	31
L'avenir de la vitrification	31
Formulation, structure et propriétés des verres nucléaires	33
Des verres adaptés à différents types de déchets	33
Définition des compositions de verres	33
La réactivité chimique lors de l'élaboration	34
La structure des verres	35
Modélisation atomistique des verres : structure, propriétés physiques et effets de trempe	36
Propriétés physico-chimiques à optimiser pour les verres nucléaires	40
Les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres	41
La solubilité des oxydes particuliers	43
La solubilité des actinides dans le verre	44
Dévitrification et stabilité thermique des verres	48
Le comportement à long terme des verres	51
Altération par l'eau des verres nucléaires en situation de stockage	51
La résistance des verres à l'auto-irradiation	58
La vitrification en creuset froid	67
Le creuset froid : une technologie d'avenir	67

## Les conditionnements actuels pour les déchets de faible et moyenne activité

Les ciments comme matériaux de confinement	71
Les matériaux cimentaires	71
Mise au point de formulations d'enrobages cimentaires adaptés à différents types de déchets	72

Les conteneurs béton	78
Effets d'irradiation dans les matrices cimentaires	82
Le comportement à long terme des matériaux cimentaires	86
Les matériaux cimentaires : une bonne matrice de confinement pour les déchets de faible ou moyenne activité	88
<b>Les bitumes</b>	<b>91</b>
La fabrication des colis de bitume	91
Évolution des colis de bitume sous auto-irradiation	93
Altération des bitumes par l'eau	95
<b>Le conditionnement des déchets de structure métalliques</b>	<b>99</b>
Le procédé de compactage des gaines de combustible	100
Le colis standard de déchets compactés	100
Le comportement à long terme des colis de déchets métalliques compactés	101
Une recherche prospective sur la fusion des déchets de gainage	101

### Recherche de matrices et de procédés alternatifs pour le traitement-conditionnement des déchets

Apport du plasma pour le traitement des déchets par incinération / vitrification.	
<b>Le procédé Shiva</b>	<b>105</b>
L'incinération de déchets chlorés	108
L'incinération de déchets soufrés	109
<b>Matrices de confinement alternatives</b>	<b>111</b>
Des céramiques sur mesure pour confiner des radionucléides spécifiques	111
Effets d'irradiation sur les céramiques de confinement	114
Les apports de la modélisation atomistique	115
Une recherche prospective ouverte pour les conditionnements de demain	117
<b>Recherches sur le confinement des déchets issus des procédés pyrochimiques</b>	<b>119</b>

### Le combustible utilisé peut-il être une matrice de confinement ?

<b>Le combustible utilisé peut-il être une matrice de confinement ?</b>	<b>123</b>
<b>Caractéristiques initiales du combustible utilisé</b>	<b>125</b>
Composition chimique de la pastille de combustible utilisé en sortie de réacteur	125
État physique de la pastille de combustible utilisé en sortie de réacteur	126
État des gaines irradiées	126
<b>Évolution du combustible utilisé en entreposage à sec</b>	<b>129</b>
Évolution du combustible en système fermé	129
Évolution du combustible en système ouvert insaturé	131
<b>Modélisation du comportement à long terme du combustible utilisé</b>	<b>133</b>
Le modèle de comportement de la pastille de combustible utilisé	133
Le modèle de relâchement des radionucléides par un combustible utilisé en stockage	133
<b>Les conteneurs de combustibles utilisés dans les concepts d'entreposage de longue durée et de stockage direct</b>	<b>137</b>
L'entreposage de longue durée et le conteneur associé	137
Le conteneur de stockage	139
<b>Conclusion sur l'entreposage et le stockage direct de combustibles utilisés</b>	<b>141</b>

### Conclusion

<b>Le conditionnement : un point fort pour la gestion des déchets nucléaires</b>	<b>143</b>
<b>Glossaire-index</b>	<b>145</b>

---

Ont collaboré à cet ouvrage :

Thierry Advocat  
Catherine Andrieux  
Isabelle Bardez  
Florence Bart  
Roger Boën  
Pascal Bouniol  
Guy Brunel  
David Chartier  
Céline Cau dit Coumes  
Jean-Marc Delaye  
Xavier Deschanel  
Sylvain Faure  
Cécile Ferry  
Catherine Fillet  
Bruno Fournel  
Fabien Frizon  
Christophe Gallé  
Stéphane Gin  
Christophe Girold  
Agnès Grandjean  
Damien Hudry  
Christophe Jousot-Dubien  
David Lambertin  
Aurélien Ledieu  
Florent Lemont  
Nicolas Moulin  
Sylvain Peugeot  
Olivier Pinet  
Jean-Paul Piron  
Guillaume Ranc  
Isabelle Ribet  
Stéphane Sarrade  
Magaly Tribet  
Étienne Vernaz (responsable de thème)

... et, bien sûr, l'ensemble des membres du Comité éditorial  
des monographies DEN :

Bernard Bonin (Rédacteur en chef), Alain Forestier (Centre CEA  
de Saclay), Martine Dozol (Centre CEA de Cadarache),  
Michaël Lecomte (Centre CEA de Marcoule),  
Bernard Bouquin (Direction de la Communication), Michel Beauvy,  
Georges Berthoud, Mireille Defranceschi, Gérard Ducros,  
Yannick Guérin, Christian Latgé, Yves Limoge, Charles Madic †,  
Philippe Moisy, Gérard Santarini, Jean-Marie Seiler, Pierre  
Sollogoub, Étienne Vernaz.