

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES ET TECHNIQUES NUCLÉAIRES

26. Colloquium of metallurgy.
Saclay (FRANCE)
1983, 20-22 June.
CEA-CONF-- 6761

6761

FR8303372

VERRES UTILISES POUR LE STOCKAGE DES DECHETS HAUTEMENT RADIOACTIFS

C. SOMBRET

Service des Déchets de Haute Activité, Centre VALRH0, Boite Postale 171
30205 Bagnols sur Cèze.

Summary : Glasses used for the high level radioactive wastes storage. High level radioactive wastes generated by the reprocessing of spent fuels is an important concern in the conditioning of radioactive wastes. This paper deals with the status of the knowledge about glasses used for the treatment of these liquids.

Résumé : Les effluents liquides de haute activité provenant du retraitement des combustibles irradiés, occupent une place importante dans le traitement des déchets radioactifs. Cet article résume l'état des connaissances sur les verres utilisés pour le conditionnement de ces liquides.

1. INTRODUCTION

Les déchets très radioactifs sont constitués par les solutions de produits de fission qui proviennent du retraitement des combustibles irradiés dans divers types de réacteurs. Après concentration, leur radioactivité spécifique peut atteindre plusieurs milliers de curies par litre. Elles sont en général constituées par de l'acide nitrique dont la normalité varie entre 1 et 7, et contiennent en solution, outre les produits de fission, des éléments divers.

Ces solutions sont entreposées sur les sites de retraitement dans des cuves métalliques, généralement en acier inoxydable munies d'un dispositif de refroidissement.

Les risques inhérents à ce mode de stockage et les impératifs d'un contrôle sévère permanent ont conduit à envisager de faire passer ces déchets de l'état liquide à l'état solide.

La solidification de ces liquides est étudiée depuis une trentaine d'années. L'idée de les transformer en verre ou en céramique a découlé initialement des essais d'absorption des produits de fission sur argile (1) (2). Ces essais furent en effet suivis de tentatives de fixation définitive conduisant, par chauffage, à l'obtention de produits à phase vitreuse plus ou moins importante. Parallèlement, des recherches orientées sur la solidification des solutions par précipitation (3)(4)(5)(6), ou sur la fabrication de matériaux synthétiques (7) ont également été entreprises.

Il est apparu par la suite que la simple calcination qui produisait des matériaux dont les propriétés n'étaient pas compatibles avec un stockage à long et même à moyen terme était à proscrire pour les solutions concentrées. En fait, actuellement ce traitement n'est appliqué qu'aux solutions de radioactivité spécifique relativement faible, produites aux USA par l'usine de retraitement d'Idaho, encore convient-il de souligner que le produit obtenu est désormais considéré comme un matériau intermédiaire appelé à être ultérieurement transformé.

En ce qui concerne les minéraux synthétiques, deux difficultés avaient été mise en évidence à l'époque : la nécessité de mise en oeuvre d'une technologie complexe et le manque de souplesse quant à l'adaptation à la variation de la composition chimique des solutions à traiter.

C'est pourquoi, bien que d'autres matériaux composites ou non aient fait depuis l'objet d'études ayant connu des développements variables, le verre a pris une place prépondérante à un niveau tel que la plupart des pays concernés ont déjà entrepris ou vont prochainement entreprendre la vitrification industrielle des solutions de produits de fission.

2. COMPOSITION DES SOLUTIONS A TRAITER

Les solutions ont une composition chimique très variable. Cette diversité est due à différents facteurs qui sont principalement :

- la nature du combustible,
- la nature de la gaine du combustible,
- le mode et l'efficacité du dégainage,
- le taux de combustion,
- les réactifs utilisés au cours du retraitement,
- l'efficacité de séparation de U et Pu,
- l'utilisation éventuelle de poisons neutroniques,
- la concentration finale,
- l'âge des solutions.

Il n'est pas exclu par ailleurs que pour des commodités d'exploitation, des mélanges puissent se faire d'une cuve à l'autre dans les installations de stockage. Le tableau 1 donne quelques exemples de compositions de solutions.

TABLEAU 1 - Caractéristiques de quelques solutions françaises de produits de fission.

réac- teur	combus- tible	taux comb. t ₁₉₈₀ -1	taux concen- tration des solutions	acidité (II)	COMPOSITION CHIMIQUE APPROXIMATIVE (g.l-1)							
					Al	Na	Hg	Fe	Mn	Cr	F	Produits Actinides
ORR	UAl-PuAl	500 (10 ⁶ W.kg-1)	12 m ³ .t-1	1,9	80	2/3		0/2	0/1	0/1	5/12	0
ORR de production	SICRAL	1500	20 l.t-1	1,5/2	5/10	12/23	5/5	15/17	1/2	1/2	5/8	15/25
ORR	SICRAL	5000	100 l.t-1	1,5	20/25	5/8	1/3	5/8	0/1	0/1	2/6	40/45
ORR	UO ₂	33000	300/500 l.t-1	1,5		5/20		1/15	1/2	1/2		60/70
ORR	UO ₂ -PuO ₂	40000	1200/2000 l.t-1	1/1,5		10/15		10/15	1/2	1/2		20/26

3. COMPOSITION DES VERRES

Les verres réalisés avec les produits de fission doivent être considérés comme des produits spécifiques ayant un caractère propre qui est fonction de la composition. Cette dernière dépend notamment de la nature et de la quantité de produits de fission utilisés lors de l'élaboration.

Rappelons quelques notions relatives au milieu vitreux.

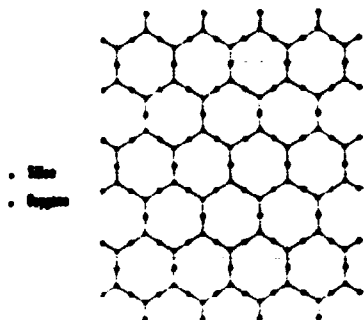


FIG. 1 - Représentation plane de la structure de la silice cristalline.

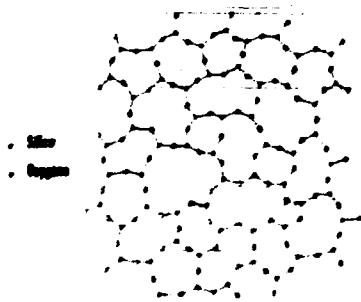


FIG. 2 - Représentation plane d'un verre de silice

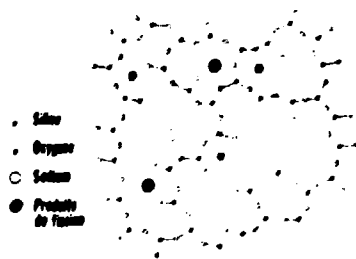


FIG. 3 - Représentation d'un verre de silicate de sodium et de produits de fission

Si l'on considère la structure de la silice cristallisée, figure 1, on remarque qu'un ordre déterminé est établi dans la structure entre les atomes de silicium et ceux d'oxygène. Si l'on modifie cette structure, notamment par apport de chaleur, on peut provoquer une dislocation qui rompt l'ordre préétabli, figure 2, on obtient alors un verre. Le réseau cristallin a fait place à un réseau vitreux. Dans le cas présent le formateur de réseau vitreux est la silice.

Les oxydes pouvant jouer ce même rôle sont peu nombreux. Outre la silice, on peut citer l'anhydride phosphorique et surtout l'anhydride borique, d'où les termes de verres silicatés, phosphatés ou boratés. Les autres oxydes par contre, dont font partie les oxydes de produits de fission peuvent s'intercaler dans le réseau et modifier certaines propriétés. figure 3.

Les verres destinés à vitrifier les produits de fission doivent répondre à des conditions impératives qui sont :

- Avoir une composition compatible avec les éléments contenus dans la solution à vitrifier.
- Présenter des propriétés chimiques satisfaisantes notamment une grande résistance à l'attaque par les solutions aqueuses.
- Etre relativement stables dans des conditions de stockage définitif donc être le moins possible sensibles à l'effet conjugué de la chaleur, de l'autoirradiation β et des phénomènes provoqués par les émetteurs α .
- Pouvoir s'élaborer relativement facilement à l'aide d'un procédé industriel, ce qui implique des propriétés physiques déterminées (conductivité électrique ou viscosité par exemple), ou certaines propriétés chimiques (phénomène de corrosion).

- Permettre un facteur de réduction de volume important.

Dans la pratique, un verre idéal remplissant au maximum ces conditions n'existe pas, aussi est-il nécessaire de réaliser des compromis. Par ailleurs étant donné la diversité des solutions, un seul type de verre ne peut être adapté à l'ensemble des liquides à traiter. C'est ce qui explique l'éventail important couvert par les compositions étudiées jusqu'à présent.

Les verres mis au point dans les pays concernés sont en général des borosilicates. Ces verres contiennent, outre la silice, l'anhydride borique et les éléments présents dans la solution initiale :

- des oxydes alcalins,
- éventuellement de l'alumine et des oxydes alcalino-terreux.

La silice, formateur de réseau principal, exerce un effet favorable sur la résistance chimique mais élève le point de fusion. L'anhydride borique est aussi un formateur de réseau, mais ce réseau est plus lâche, ce qui permet d'y inclure plus de modificateurs mais par contre la résistance chimique s'en trouve altérée. Le bore est également un agent fondant.

Les oxydes alcalins exercent eux aussi un pouvoir fondant et leur présence permet de pouvoir diminuer la teneur en bore. Les oxydes alcalino-terreux ont à un degré moindre, la même propriété. L'alumine élève le point de fusion et la viscosité des verres mais augmente la résistance chimique. Lorsque sa teneur est relativement importante (au delà de 15 % en poids), la coordinance de l'aluminium dans le verre change et le produit devient un aluminoborosilicate (cas des verres français pour les solutions très alumineuses). Le tableau 2 montre quelques exemples de compositions.

TABLEAU 2 - EXEMPLES DE COMPOSITIONS DE VERRE (pourcentage pondéral)

TYPE	MILITAIRE	MTR	MIXTE MILITAIRE ET COMMERCIAL	COMMERCIAL LWR	COMMERCIAL FBR
SiO ₂	38,1	37,0	38,4	45,5	40,7
Na ₂ O	17,9	19,4	17,1	9,9	18,2
K ₂ O	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃	16,4	15,4	17,3	14,0	18,2
Al ₂ O ₃	12,3	23,2	11,0	4,9	13,9
Fe ₂ O ₃	4,2	1,7	3,2	2,9	0,9
MgO	4,1	-	5,1	-	-
CaO	-	-	-	4,0	-
NiO+Cr ₂ O ₃	1,0	0,2	0,8	0,9	0,3
Li ₂ O	-	-	-	2,0	-
MnO ₂	-	-	-	-	-
F	2,0	-	1,4	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	2,5	-
Oxydes Prod. fiss. et ac- tinides	4,0	1,3	5,6	12,1	7,8

Tous les produits étudiés sont des verres purs ou des produits contenant dans la phase vitreuse une phase microcristallisée en suspension.

4. PROPRIETES DES VERRES DE PRODUITS DE FISSION

4.1. Propriété des verres relatives à leur fabrication

Les principales propriétés étudiées sont :

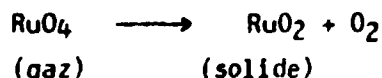
- la nature corrosive du verre fondu,
- la viscosité du verre fondu (lorsque un procédé nécessitant un transfert du verre liquide est utilisé).
- la volatilité intervenant au cours de la fabrication.

Pour évaluer le taux de corrosion de différents matériaux (métalliques ou céramiques) par le verre en fusion, des mesures sont réalisées sur de petits échantillons ou parfois sur des matériels à l'échelle 1. De telles études sont nécessaires pour déterminer les meilleurs matériaux et évaluer la durée de vie des équipements.

La viscosité varie en sens inverse de la température d'une façon continue. La valeur maximale généralement admise pour permettre le transfert du verre fondu est de l'ordre de 300/400 poises.

La volatilité de certains éléments est prise en considération car un départ trop important de matière pourrait poser des problèmes technologiques par suite de bouchage de canalisation.

Parmi les éléments concernés se trouvent le bore qui part sous forme de métaborate et surtout le ruthénium. Ce dernier est particulièrement quantitativement important dans les solutions lorsque les combustibles, origines des déchets ont été très irradiés et peu "refroidis". Il se volatilise sous forme de RuO_4 qui se décompose suivant la réaction :



Pour remédier à ce problème, 3 possibilités peuvent être utilisées :

- vitrifier le liquide tel qu'il se présente et mettre en oeuvre un piège à ruthénium le plus près possible de l'appareillage d'où il s'échappe.
- détruire l'acide nitrique (au formol ou à l'aldéhyde formique), le taux de la volatilisation croissant avec l'acidité.
- engendrer une atmosphère réductrice.

4.2. Propriétés des verres relatives au stockage à moyen et à long terme

4.2.1. Chaleur - irradiation $\beta\gamma$: Ces propriétés sont de tous ordres mais une attention toute particulière est en général donnée aux effets thermiques, à la stabilité sous irradiation et à la résistance chimique aux agents naturels.

Au cours de la période de stockage à moyen terme (quelques dizaines d'années) les verres doivent subir une autoirradiation $\beta\gamma$ qui engendre de la chaleur.

Jusqu'à présent, d'après les études qui ont été faites en utilisant un accélérateur (9)(10), un générateur Van de Graaf (11), des combustibles irradiés (12), ou un microscope à haute tension (13), il ne semble pas que cette irradiation ait (11) un effet important sur la qualité des verres radioactifs.

En tant que liquide surfondu, le milieu vitreux se trouve dans un état métastable qui a tendance à provoquer une cristallisation. Aussi, bien que les sites de stockage intermédiaire (moyen terme) soient équipés d'un système de refroidissement; une attention toute particulière doit être portée aux conditions de développement de cette cristallisation et à ses conséquences. Ceci peut se faire par établissement du taux de croissance des cristaux en fonction de la température, en identifiant les phases cristallines survenues après traitement thermique, en mesurant leur qualité relative.

Les types de cristaux dépendent de 2 facteurs : le traitement thermique (temps, température) et la composition du verre. Ainsi, par exemple, dans un verre type MTR, de la néphéline peut apparaître.

4.2.2. Stabilité chimique : L'altérabilité des verres sous l'effet des agents naturels, particulièrement les eaux souterraines, est une propriété très importante qu'il convient d'étudier particulièrement en raison de son rôle dans le calcul du risque associé à un stockage à long terme.

Le processus du passage dans l'eau généralement appelé lixiviation, recouvre en fait un ensemble de réactions se produisant à la surface du verre et dues à des mécanismes très différents.

On distingue 2 types d'attaque des verres selon que le pH du milieu est acide ou basique.

En milieu acide se développe une attaque électrophile par H^+ d'un oxygène non pontant lié à un alcalin, ce dernier passant en solution. L'appauvrissement en alcalin qui en résulte entraîne la diffusion de ce type d'élément.

Ces phénomènes d'échange-diffusion, ont donc une cinétique en \sqrt{t} régie par des lois de diffusion. Ces mécanismes pourraient s'accompagner d'une interdiffusion de molécule d'eau de l'extérieur vers l'intérieur du verre à moins que la présence d'eau ne soit que le résultat d'une polycondensation des groupes silanol formés.

En milieu basique, l'attaque nucléophile des ions $(OH)^-$ entraîne la rupture des liaisons Si - O avec formation d'anions silicatés solubles.

L'attaque par l'eau met en jeu ces 2 mécanismes ; elle débute toujours par l'échange ionique laissant s'établir un pH alcalin, mais la vitesse du processus diminue au fur et à mesure que la couche desalcalinisée devient plus épaisse et que la dissolution de la silice, sous l'action du pH basique, commence à contrôler la vitesse d'attaque. La valeur du pH d'équilibre qui suit une loi d'Arrhénius, du moins à température inférieure à $100^\circ C$, est élevée pour les verres silico sodocalciques et atteint des valeurs de 10,5 à 12,5 selon la composition.

Les borosilicates de produits de fission présentent deux particularités importantes :

- Ils donnent lieu à la formation d'un système à pH tamponne. La valeur d'équilibre est d'autant plus forte que la teneur en silice est faible. Les proportions de SiO_2 , B_2O_3 et d'oxyde d'alcalins correspondant

à celle des verres de PF donnent des pH de l'ordre de 8 à 10.

Ces valeurs sont suffisamment basses pour limiter la solubilité de la silice à sa valeur minimale (cette solubilité dépend de la température et passe pour la silice vitreuse de quelques dizaines de mg.l^{-1} à 25°C à quelques centaines de mg.l^{-1} à 100°C). En outre le pH d'équilibre ne paraît pas augmenter quand le volume d'eau en contact avec le verre diminue.

- Certains ions polyvalents inactifs et les produits de fission à valence multiple -éléments de transition, terres rares, actinides- jouent un rôle déterminant. En effet, la plupart de ces éléments participent à la formation de la couche d'interface hydrolysée car leurs oxydes ou leurs produits d'hydrolyse sont réputés insolubles dans les milieux légèrement basiques : c'est particulièrement le cas des terres rares et des actinides.

Cette aptitude à rester dans la couche d'interface serait également liée au potentiel ionique élevé des ions (potentiel ionique = charge/rayon ionique). Cette présence d'éléments lourds densifie le gel d'interface et peut lui faire jouer un rôle efficace de barrière à la diffusion pour les espèces sortant du verre ou pour l'eau y pénétrant. Les phosphates toujours présents en petites quantités dans de tels verres peuvent également contribuer à la formation à la surface du verre, de composés fortement insolubles comme les hydroxyapatites. On conçoit cependant, que l'existence de cette couche dépendra du pH résultant de l'action du milieu extérieur sur le verre et de la présence d'ions hexogènes pouvant entraîner la formation de composés solubles.

De nombreux tests ont été mis au point dans ce domaine (10)(11) (13)(14) (15)(16)(17)(18)(19)(20)(21)(22)(23)(24)(25) mettant en oeuvre des systèmes soit dynamiques, soit statiques, afin de déterminer des valeurs utilisables et d'estimer l'influence de différents paramètres comme :

- la composition du verre,
- la température,
- le pH
- le débit du fluide,
- la pression,
- les conditions géométriques,
- la présence de certains anions et de bactéries.

Il a été mis en évidence que :

- la composition du verre intervient directement sur son altérabilité.

Plus la teneur en silice augmente, plus la matrice est résistante : les compositions de verre peuvent avoir des altérabilités variant de 1 à 100.

L'alumine même en faible quantité renforce considérablement la résistance à la lixiviation, la zircone joue un rôle analogue dans les milieux basiques.

- La température est probablement le paramètre qui est le plus important à prendre en compte au stockage à court et à moyen terme car la plupart des éléments -silice comprise- y sont sensibles. Les taux de lixiviation (altérabilité et pouvoir de confinement) suivent une loi d'Arrhenius dont l'énergie apparente d'activation varie selon les éléments, la composition du verre, la durée du test, le débit et la nature de l'eau, de 40 à 80 kJ.mole^{-1} .

: A 25°C dans l'eau industrielle, seules les espèces radioactives sont dosables étant donné les faibles valeurs des concentrations à mesurer.

Les valeurs trouvées sont d'environ

1 à $5 \cdot 10^{-7}$ g.cm⁻².j⁻¹ pour Cs, Sr et la moyenne des éléments β .

1 à $5 \cdot 10^{-8}$ g.cm⁻².j⁻¹ pour Ce et Ru.

Les taux de lixiviation des actinides (Am, Pu, Cm) sont compris entre 10^{-8} et 10^{-7} g.cm⁻².j⁻¹. Pour tous ces éléments un équilibre apparent de la fraction lixiviée est rapidement atteint (quelques dizaines de jours). Les premières mesures effectuées à l'étranger sur des verres dopés au Neptunium semblent confirmer les valeurs obtenues pour les autres actinides.

. Le passage de la température ambiante à 100°C s'accompagne d'une augmentation des taux de lixiviation des éléments d'un facteur 30 à 70. L'influence concomitante du pH (entre 4 et 10) ne modifie pas l'effet observé. Cependant les taux de lixiviation de certains éléments -comme Al, Fe, Zr, les terres rares, les actinides- ne sont pratiquement pas sensibles à l'augmentation de la température ; on peut penser que leurs produits d'hydrolyse polymérisent immédiatement sous forme insoluble ou restent peu solubles malgré l'élévation de température.

- Contrairement aux verres industriels classiques (verre à vitre silico-sodocalcique), les tests effectués avec les borosilicates nucléaires indiquent une sensibilité près de 100 fois plus grande aux pH acides qu'aux pH basiques.

A température ambiante, l'augmentation est de l'ordre de 10 quand on passe d'un pH imposé de 7 à un pH imposé de 11 ; elle est au moins de 1000 en dessous d'un pH 4 pour le césium et le plutonium par exemple.

Dans certaines limites, plus le débit est faible, plus les taux de lixiviation diminuent ; il est généralement admis qu'un test avec un renouvellement accéléré de l'eau au contact du verre est beaucoup plus sévère qu'un test statique ; en effet, le gradient de concentration des espèces mobiles reste maximum et le flux de liquide peut perturber mécaniquement la couche d'interface gélifiée en voie de constitution.

- La pression, du moins jusqu'à 200 bars, ne semble pas modifier les taux de lixiviation.

- Dans des conditions hydrothermales ($t < 200^\circ\text{C}$ avec $P < 150$ bars), les taux de lixiviation augmentent moins que prévu à partir de l'énergie d'activation. L'interprétation des résultats est difficile car des phénomènes secondaires peuvent apparaître comme la reprecipitation sous forme combinée d'espèces dissoutes, ou la cristallisation de la couche d'interface.

Tous les tests effectués en statiques montrent un effet de saturation pour les espèces peu solubles d'autant plus rapide que la température est élevée.

- L'augmentation du rapport $\frac{S}{V}$ (surface de verre lixiviée sur volume de lixiviant) ne paraît pas augmenter de façon significative les taux de lixiviation et le pH d'équilibre ; par contre il accélère les cinétiques d'attaque. Toutefois, l'évaluation de ce rapport $\frac{S}{V}$ est délicate dans un milieu infini-

ment grand et hydrauliquement continu que peut constituer un stockage géologique envahi par l'eau.

2.3. Irradiation α

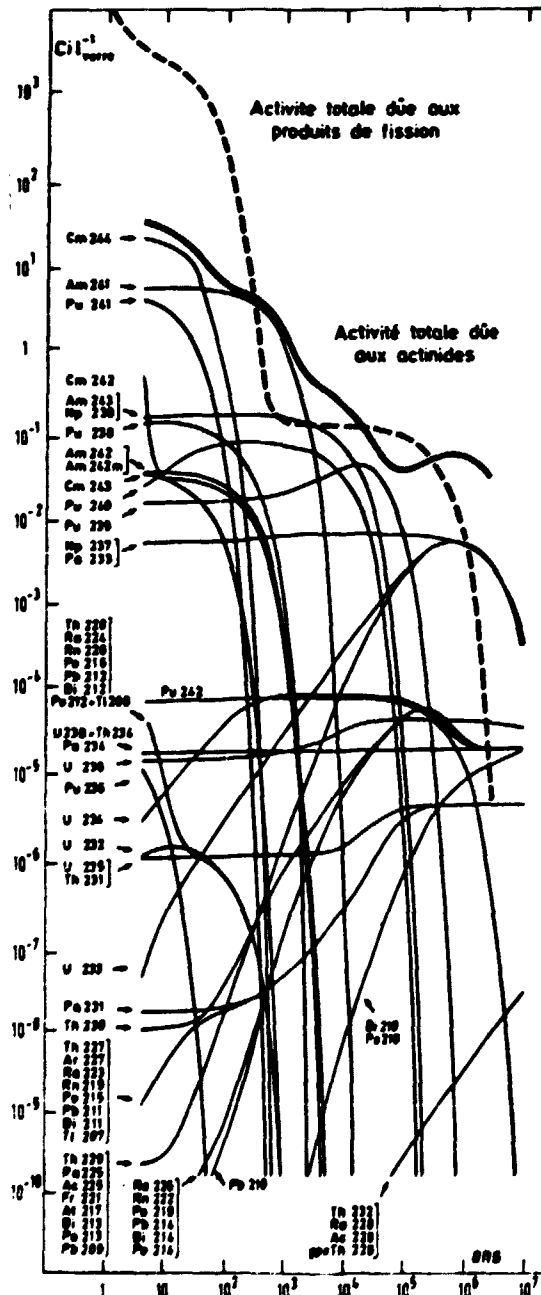


FIG. 4 - EVOLUTION DU VERRE EN FONCTION DU TEMPS

Au cours du stockage à long terme, l'émission α devient prépondérante (figure 4). Lorsqu'une désintégration α se produit dans le verre, trois événements ont lieu :

- Un noyau de recul est produit.

La plus grande partie de son énergie (0,1 Mev) est dissipée par collision élastique sur les atomes environnants. Les nombreux déplacements atomiques (environ 1500) créés en cascade à partir du noyau de recul se produisent sur une distance limitée (30 nanomètres) mais l'ensemble des zones éventuellement perturbées se répartissent de façon isotrope ; le verre ayant une structure quasi amorphe, aucune modification structurale n'a jusqu'à présent pu être mise en évidence, à l'exception de l'amorphisation de quelques phases cristallines. (26).

- Une particule α est émise.

La plupart de son énergie (4 à 6 Mev) est dissipée par ionisation, mais quelques centaines de déplacement atomiques sont aussi créés. Les dommages produits dans le verre par l'énergie déposée sous forme d'ionisation sont mal connus. Il semble toutefois que, pour une même énergie déposée, ils soient beaucoup plus faibles que ceux induits par collisions. C'est donc probablement les déplacements atomiques produits en fin de parcours qui vont être le dommage prépondérant. Compte tenu de la portée d'environ 20 μm des particules α , ces défauts vont être répartis de façon isotrope dans le verre.

- Un atome d'hélium est généré.

En effet, la capture en fin de parcours de deux électrons par la particule α donne naissance à un atome d'hélium. Une quantité non négligeable de ce gaz va être générée à l'intérieur du verre (60 mm³ ITPN.g-1 en 1000 ans).

Scénario de vieillissement

L'altération du verre sous l'action des désintégrations α peut être due aux effets suivants :

- L'énergie totale dégagée par les désintégrations α à long terme (1463 kJ.g⁻¹ en 1000 ans) peut paraître élevée devant l'énergie totale des liaisons dans le verre (14,6 kJ.g⁻¹). En fait, la quasi-totalité de cette énergie sera dissipée au fur et à mesure de sa production sous forme de chaleur et ne sert pas à rompre les liaisons.

La puissance thermique produite par les émetteurs α est faible en comparaison de celle des émetteurs β durant les premières années de stockage. Après 1000 ans les émetteurs α qui sont l'unique source de chaleur dissipent une puissance de 50 mW.l⁻¹ (5 mW.l⁻¹ à 10000 ans). L'élévation de la température qui en résulte dépend cependant des conditions de stockage. Les effets éventuels d'un maintien à une certaine température pendant une longue période peuvent être :

- . une dévitrification partielle si la température atteinte est suffisante,
- . une réparation des dégâts d'irradiation, s'il y en a.

- Une petite partie de l'énergie dégagée va cependant rester stockée dans le verre sous forme d'un accroissement du désordre structural. Si, par suite d'une élévation de température, ou d'une autre cause, les atomes déplacés revenaient à leur position initiale plus stable, cette énergie latente serait restituée sous forme de chaleur. Si cette énergie était brutalement restituée au verre, l'élévation de température qui en résulterait pourrait poser des problèmes d'ordre mécanique, chimique ou structural.

- Des modifications structurales peuvent intervenir sous forme d'une modification de densité en fonction de la dose α intégrée, ce qui peut mettre en contrainte le conteneur.

De plus si le verre contient de gros cristaux le gonflement sous irradiation de certains d'entre eux peut éventuellement conduire à une mise en tension et une microfissuration du verre.

Une mise en contrainte de réseau vitreux par les atomes déplacés et une dévitrification peuvent également se produire.

- Une accumulation importante d'hélium à l'intérieur du verre peut développer une certaine pression interne, pouvant éventuellement conduire à une fragilisation voire même une microfissuration de celui-ci. La concentration maximale d'hélium atteinte pour une activité spécifique α donnée dépend des dimensions du bloc de verre et du coefficient de diffusion de l'hélium dans celui-ci.

- Une radiolyse de l'eau éventuellement en contact avec les blocs de verre stockés peut accélérer le processus d'altération du verre et entraîner la formation d'une quantité non négligeable d'oxygène et d'hydrogène.

Une méthode de simulation permettant d'étudier les effets des désintégrations α à long terme en un temps suffisamment court (quelques années) est donc nécessaire.

Selon la méthode employée pour simuler les dégâts α , on peut regrouper les différentes techniques en trois classes :

. Irradiation par des neutrons.

Une première méthode consiste à irradier le matériau avec des neutrons rapides. Les déplacements générés par les collisions élastiques en cascades simulent ceux produits par désintégration α .

Une autre méthode consiste à doper le matériau avec de ^{235}U puis à l'irradier avec des neutrons (thermiques ou rapides) créant ainsi la fission de ^{235}U . Les fragments de fissions de haute énergie produisent alors des déplacements atomiques.

Une troisième méthode met en jeu la réaction $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ par irradiation du verre (contenant normalement du bore) avec des neutrons thermiques. Les α de faible énergie (1,8 Mev) produits simulent mal l'effet des désintégrations α . Par contre, de l'hélium est créé et cette méthode peut s'avérer très utile pour étudier l'effet spécifique de la génération d'hélium dans les verres (27).

. Irradiation par des ions lourds.

L'irradiation par des ions lourds offre une technique simple de simulation de l'effet des noyaux de recul, sans avoir à manipuler d'échantillon radioactif. Cette méthode ne prend cependant en compte ni l'effet des particules α ni celui de l'hélium généré. De plus, les résultats sont difficiles à interpréter car les effets sont concentrés dans une très petite couche à la surface du verre (quelques centaines d'Angström).

. Verres dopés aux actinides.

La réalisation de verres dopés avec de petites quantités d'actinides, d'activité spécifique élevée (^{241}Am , ^{238}Pu , ^{244}Cm , ^{242}Cm) permet d'obtenir des verres qui subiront en quelques années le même nombre de désintégrations α par gramme de verre que le verre réel en plusieurs milliers d'années. Cette méthode de simulation paraît être celle qui représente le plus fidèlement l'effet à long terme des désintégrations α dans les verres. Les émetteurs α répartis à l'intérieur du verre font partie du matériau vitreux ; de ce fait, les particules α , les noyaux de recul et l'hélium généré agissent à l'intérieur du verre exactement de la même façon qu'ils le feraient dans un verre réel.

De plus, cette simulation s'étalant sur plusieurs années, est beaucoup plus douce que celles effectuées en quelques jours, voire quelques minutes.

La validité de cette simulation nécessite cependant que la distribution du dopant dans le verre reflète fidèlement celle des émetteurs α dans le verre réel.

Jusqu'à présent, les études en cours ont permis d'établir certains résultats :

- Energie stockée.

L'ensemble des mesures effectuées (28)(29)(30) montre que cette énergie atteint une valeur limite indiquant une saturation des dégâts produits pour une dose α cumulée comprise entre 1 et 2.10^{18} $\alpha.g^{-1}$; cette valeur à sa saturation est donnée selon les auteurs entre 54 et 393 $J.g^{-1}$ ce qui est inférieur au $3/10000$ de l'énergie produite en 1000 ans. Si cette énergie était brutalement restituée au verre, l'élévation de température qui en résulterait serait comprise entre 50 et 400°C. En fait, un relâchement brutal de cette énergie n'a jamais été observé ; au contraire on assiste à une libération progressive de l'énergie stockée, suffisamment étalée dans le temps et en température pour

qu'elle n'entraîne aucune conséquence notable sur le matériau.

- Accumulation d'hélium.

Des mesures d'hélium occlus et diffusé dans les verres dopés ont permis de calculer des coefficients de diffusion à différentes températures. Une loi d'Arrhénius est généralement observée. Remarquons cependant qu'une variation du coefficient de diffusion avec la dose α cumulée a aussi été rapportée (28) (29)(30)(31).

Les mesures effectuées à température ambiante sur les verres français ont donné les résultats suivants :

- . Pour des verres dopés au plutonium et à l'américium, après 4 ans de stockage, environ 10 % de la quantité d'hélium formé par jour diffuse à l'extérieur du verre. Cette valeur permet de calculer un coefficient de diffusion de l'hélium dans ces verres à température ambiante, de l'ordre de 2.10^{-11} cm².s⁻¹.
- . pour des verres dosés au curium qui cumule 3.10^{18} α .g⁻¹, un régime d'équilibre est atteint : tout l'hélium formé par jour diffuse tandis que la quantité d'hélium occlus n'augmente plus. Cependant la concentration en hélium atteinte à l'équilibre (34 mm³ g⁻¹) dépend de la géométrie de l'échantillon et de l'activité spécifique α . Ce n'est donc pas celle qui sera obligatoirement atteinte avec un verre industriel.

- Lixiviation

L'influence de l'irradiation α semble faible. Des tests français sur des verres dopés ont montré que l'augmentation du taux de lixiviation est inférieure à un facteur 3 et les essais effectués à l'étranger ne montrent aucune modification importante, ni de l'altérabilité, ni du pouvoir de confinement pour des doses α cumulées allant jusqu'à 3.10^{18} α .g⁻¹. La plus grande augmentation rapportée ne dépasse pas un facteur 3 et elle est en général inférieure à un facteur 2.

- Radiolyse.

Du fait de l'activité spécifique élevée du verre au curium, on observe une radiolyse non négligeable de l'eau ; environ 1,2 cm³ de gaz est produit par cm² de surface et par jour pour une activité spécifique de 0,42 curie/gramme de verre. On retrouve aux erreurs d'expérience près, la proportion de 1 oxygène pour 2 hydrogènes, ainsi que tout l'hélium diffusé par l'échantillon. Il n'est pas exclu que cette radiolyse joue un rôle sur la lixiviation du curium ; ce rôle est pris en compte dans les résultats précédents.

Notons toutefois que l'activité spécifique α déterminant la radiolyse est 250 fois plus élevée que celle prévue dans un verre au bout de 100 ans et qu'en conséquence son effet sera encore moins significatif.

5. FABRICATION

Bien que les procédés de fabrication sortent du cadre de cet article, il est intéressant de savoir que de nombreuses techniques de vitrification utilisant des procédés continus ou discontinus ont été étudiées en RFA, France, Royaume Uni, Japon, URSS, Inde, Italie et aux Etats Unis (32). L'une d'entre elles a été développée jusqu'au stade industriel ; il s'agit d'une vitrification continue avec une calcination préalable en four tournant mise en oeuvre dans l'AMV (Atelier de Vitrification Marcoule) en France qui fonctionne depuis fin 1975.

6. BIBLIOGRAPHIE

- (1) HATCH L. "Ultimate disposal of radioactive wastes" American Scientist 41 1953
- (2) GINEL W., MARTIN J., HATCH L. "Ultimate disposal of radioactive wastes" Nucleonics 12 1954 14
- (3) GLUECKAUF E., HEALY TV. "Traitement chimique des solutions contenant des produits de fission" CONF P/415 Actes de la conférence internationale sur "l'utilisation de l'Energie Nucléaire à des fins pacifiques 1955 Vol 9 725 Edition française Nations Unies Genève 1956.
- (4) AMPHLETT GB., WARREN DT., "Fixation of activity in solid form by absorption in soils" Part 1 : Firing and leaching tests. Rapport AERE - C/R 1686 (C.B) June 1956
- (5) REGAN W., "Ball kiln calcination of alloy fuel element waste" TID 7750 1958 48
- (6) CRIMMET E., "Calcination of aqueous reactor fuel wastes in a fluidized bed" TID 7750 1958 38
- (7) PATRICK W., "Use of artificial clays in removal and fixation of radioactive nuclides" TID 75 17 1955 Part 1 369.
- (8) BONHIAUD R., COHEN P., SOMBRET C. "Essais d'incorporation de solutions concentrées de produits de fission dans les verres et les micas" 2ème conf. des Nations Unies sur l'utilisation pacifique de l'Energie Atomique Conf. 1176 Genève 1955.
- (9) F. LAUDE et al. Management of Radioactive Waste from the Nuclear Fuel cycle symposium IAEA, Vienna 1976 37
- (10) TASHIRO S. "Present Status on evaluation of solidified high level waste products in Japan" Impublished communication at IAEA Coordinated Research Programme Meeting, Richland Washington, June 1977
- (11) HALL AR et Al Management of Radioactive Wastes from the Nuclear fuel cycle Symposium IAEA Vienna 1976 3
- (12) GROVER JR Management of Radioactive Wastes from Fuel reprocessing OECD Symposium Paris 1982
- (13) MENDEL JE. Report BNWL 1425 1970 USA
- (14) RASTOGI RC et al Report BARC 400 (1969) India
- (15) MENDEL JE Report BNWL 2252 (1977) USA
- (16) DE AK et al Ceram bull 55 (1976) 500
- (17) VAN GEEL J. Communication at IAEA Co-ordinated Research programme meeting Richland Washington 1977
- (18) MENDEL JE. Report BNWL 1765 (1973) USA
- (19) Commission of the European Communities - Nuclear Science and technology Report EUR 6213 EN 1978

- (20) KELLY JA., WALLACE RH. Nucl. Technology 30 (1976) 47
- (21) ELLIOT MH., AUTY DB. Report AERE R5151 (1967) UK
- (22) KAWAHOTO T. et al Bull. Govt. Industrial Res. Inst. Japan 27 (1976) 75
- (23) Commission of the European communities Nuclear Science and technology Report to be published.
- (24) BONNIAUD R., REDON A., SOMBRET C. "Application of borate glasses and various boron bearing glasses to the management of french radioactive wastes Boron Conf. Alfred University New York 1977
- (25) MCC Workshop on leaching of Radioactive waste form. Report PHIL 3315 UC 70 1980 USA
- (26) WEBER W., TURCOTTE RP., BUNNELL LR., ROBERTS FP., WESTSIK JH "Radiation Effects in vitreous and devitrified simulated glass" In Ceramic in Nuclear Waste Management TD Chikalla and J.E Mendel ed CONF 790420 NTIS 294-299 Springfield Virginia.
- (27) HALOW G., ANDRESEN H., "Helium Formation from α Decay and its Significance for Radioactive Waste Glasses" . In Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Vol 1 G.J. Mc Carthy ed 109-115 press New-York 1979
- (28) HALL WR., DALTON JT., HUDSON B., MARPLES AC. "Development and radiation Stability of glasses for Highly Radioactive Wastes" In Proceedings of symposium on management of radioactive Waste from the Nuclear Fuel Cycle Vol. 2 3-13 IMA Vienna 1976.
- (29) HALOW GJ., MARPLES AC., SOMBRET C. "Thermal and radiation Effects on properties of high level waste products" In radioactive Management and Disposal R. Simon and S. Orlovski ed 341-359 Harwood Academic Publishers Chur. Switzerland. 1980
- (30) SCHUELER G., RIBBE H., Investigation on the long term Radiation Stability of borosilicate Glasses Against Alpha Emitters KFK 2422 Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Germany 1977.
- (31) TURCOTTE RP. Radiation Effects In Solidified High Level Wastes, Part 2. Helium Behaviour BBNL 2051, Pacific Northwest Laboratory, Richland Washington 1976.
- (32) SOMBRET C. "Etat d'avancement des differents procedés de vitrification des solutions concentrées de produits de fission". Conf. Internationale sur la Gestion des Dechets Radioactifs. Seville mai 1983.