

2

INFLUENCE DU MODE DE LIXIVIATION SUR L'ALTERABILITE D'UN VERRE DE
CONFINEMENT DE PRODUITS DE FISSION

J.L. NOGUES - A. TERKI

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Congress on glass and water
Brussels (Belgium)
CEA-CONF--7405

14-15 Jun 1984

DIFFUSION

MM. BONNIAUD
BERNIER
BOEN
BOUSQUET
CARTIER
Melle COMPAGNON
MM. FAUGERON
HERY
JACQUET - FRANCILLON
JOUAN
LADIRAT
LAUDE
MAZOYER
MESTRE
MONCOUYOUX
NOGUES
PACAUD
RANGER
SOMBRET
Mme TAVERNAUX
MM. TERKI
VERNAZ

SDHA/DOC (4 ex)
DRDD/CIDN Cadarache (2 ex)

INFLUENCE DU MODE DE LIXIVIATION SUR L'ALTERABILITE D'UN
VERRE DE CONFINEMENT DE PRODUITS DE FISSION

J.L. NOGUES - A. TERKI

Commissariat à l'Energie Atomique, VALRH0 - SDHA/SEMC

BP 171 - 30205 BAGNOLS SUR CEZE CEDEX

Communication présentée à l'occasion du Congrès sur "LE VERRE ET L'EAU"

les 14-15 juin 1984 - BRUXELLES

RESUME

L'altérabilité chimique d'un verre de confinement des produits de fission issus du retraitement des réacteurs nucléaires du type "eau légère", a été étudiée en fonction de trois modes de lixiviation différents : le mode "statique", le mode "soxhlet" et le mode "écoulement continu".

Après une présentation des diverses méthodes utilisées pour la réalisation de ces tests, la comparaison des résultats obtenus par perte de masse des échantillons, analyse des solutions de lixiviation et analyse de la surface des échantillons permet de mettre en évidence l'importance du paramètre étudié envers la durabilité chimique des verres nucléaires.

Dans une dernière partie, les mécanismes de corrosion de ce type de verre sont appréhendés et une explication phénoménologique de l'attaque du matériau par une solution aqueuse est proposée.

ABSTRACT

The chemical durability of a glass containing wastes from light water reactor "eau légère" (LWR) has been studied with three different lixiviation modes : "static" leach test, "soxhlet" test and "continuous flow" test.

After a description of these tests, the leaching mode influence on the glass durability is reported as obtained from weight loss measurements, analyses of the leaching solutions and surface analyses of the samples.

Finally, the corrosion mechanisms of this type of glass are approached and a phenomenological explanation of attack from an aqueous solution is proposed.

I. INTRODUCTION

L'étude de l'altérabilité des verres peut-être réalisée de différentes façons selon l'utilisation et le milieu auquel ils doivent être exposés (eau, vapeur, acide...)(1).

De nombreux systèmes de lixiviation ont été utilisés et développés spécialement pour essayer de caractériser cette altérabilité.

Les principaux modes de lixiviation diffèrent par les points suivants (2) :

- échantillons en poudre ou monolithique,
- eau stagnante (statique), ou circulante (dynamique),
- fréquence de renouvellement fixe ou variable
- renouvellement continu (soxhlet) ou permanent (écoulement continu).

Les résultats très différents obtenus dans des conditions d'expérience identiques mais suivant des modes de lixiviation divers laissent à penser que ce paramètre peut jouer un rôle important sur l'altérabilité des verres.

Pour les verres de produits de fission, les hypothèses de stockage profond en milieu granitique (3), conduisent à envisager une inondation des lieux et une vitesse de circulation des eaux souterraines extrêmement faible ($\sim 2 \text{ l/m}^2/\text{an}$).

La meilleure simulation en laboratoire d'un tel débit paraît être la lixiviation statique. C'est donc dans ces conditions que seront maintenant réalisées la plupart des études de lixiviation liées à la sûreté du stockage.

Cependant pour évaluer les risques qu'entraînerait dans un stockage un renouvellement important de l'eau au contact des blocs de verre, nous nous sommes proposé d'étudier l'influence d'une lixiviation avec écoulement continu sur la résistance à la corrosion d'un verre de produit de fission.

Enfin, nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus en mode soxhlet qui est généralement le mode de lixiviation retenu pour la caractérisation des compositions de verre.

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le verre utilisé pour cette étude est le verre de référence retenu pour la vitrification des solutions de produits de fission du type eau légère, sa composition est donnée tableau n° 1.

Ce verre est élaboré en creuset de platine, à partir de matières très pures, chauffé par effet Joule à 1200°C , coulé dans des moules de graphite préchauffés à 10°C au dessus du TM, puis recuit (4).

Les barreaux obtenus sont découpés en échantillons de 30 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur à l'aide d'une tronçonneuse de laboratoire à faible vitesse de rotation munie d'une scie diamantée de granulométrie $< 80 \mu\text{m}$.

Avant la mise en lixiviation les échantillons sont lavés avec de l'éthanol absolu dans un bain à ultra-sons (5).

II.2 APPAREILLAGE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

- L'appareillage est représenté figure 1.
Il est constitué d'un bouilleur de 500 ml surmonté d'une colonne réfrigérante.
- Les conditions de lixiviation sont les suivantes :
 - . durée 28 jours
 - . lixiviant eau bidistillée (300 cm^3)
 - . pression atmosphérique
 - . température 100°C
- Trois modes de lixiviation différents ont été mis en oeuvre :
 - . mode statique
 - . mode soxhlet
 - . mode écoulement continu

Dans le "mode statique" l'échantillon est placé dans le bouilleur, puis maintenu dans la solution en ébullition pendant toute la durée du test.

Dans le "mode soxhlet" l'échantillon est placé dans une nacelle suspendue sous la colonne réfrigérante, le lixiviant (eau de condensation) est renouvelé toutes les 8 minutes environ par siphonage.

Dans le "mode écoulement continu" l'échantillon est placé dans une nacelle à trop plein qui permet le renouvellement continu de la solution en gardant le volume d'eau au contact du verre constant.

Le débit du renouvellement du lixiviant, dans les nacelles est de $3,25 \text{ cm}^3$ par minute, la température à l'intérieur est de 98° C .

II.3 ANALYSES

Après 28 jours d'expérience, les lixiviats et les échantillons de verre font l'objet d'expertises suivantes :

- Etude de la solution : après mesure du pH, le lixiviat est acidifié, puis une analyse élémentaire est faite par absorption atomique (Perkin-Elmer 5.000) ou par spectrométrie d'émission à source plasma (Durr 8100 - Jobin Yvon JY 38 VHR). Les éléments dosés dans les solutions sont : Si, Al, B, Na, Ca, Li, Zn, Zr, Fe, U, Ce, Mo, Cs, La, Nd, Ni et Sr. Ils représentent 96,48 % en poids d'oxydes de la composition du verre de référence.
- Etude des échantillons : après étuvage à 120° C pendant 1 heure les échantillons lixiviés sont pesés sur une balance de grande précision (Mettler AK 160), la perte de masse est notée.
- Analyses de surface : les pastilles de verre sont alors partagées en plusieurs morceaux dont l'un est enrobé dans de la résine époxy en vue de la réalisation d'une section polie présentant la tranche de l'échantillon. Des études de morphologie ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB-JEOL T 200) sur les échantillons non enrobés et revêtus de carbone par évaporation sous vide. Sur les sections polies, des images en électrons rétrodiffusés (MEB-JEOL T 200) et des analyses élémentaires qualitatives et quantitatives (MEB-CAMECA Q7 + TRACTOR et microsonde CAMEBAX) par dispersion d'énergie et en longueur d'onde ont été réalisées. Des témoins de composition connue ont permis de vérifier les résultats quantitatifs obtenus dans cette étude.

III. RESULTATS

III.1 ETUDE DES SOLUTIONS

Les résultats des analyses des solutions sont reportés dans le tableau 2, ils sont présentés sous forme d'épaisseurs équivalentes de verre altéré.

La figure 2 présente les épaisseurs équivalentes de verre calculées à partir de la concentration des éléments dans le lixiviat pour chacun des modes de lixiviation utilisés. Les éléments analysés peuvent être classés en deux catégories principales selon que l'épaisseur calculée qui leur est associée est importante ou faible. Ainsi, les éléments qui donnent des épaisseurs équivalentes importantes seront qualifiés de mobiles et ceux dont l'épaisseur correspondante est faible seront dits peu mobiles.

Ces épaisseurs calculées ont des significations différentes selon qu'il existe ou non un gradient de concentration de l'élément dans la couche de surface. Pour les éléments mobiles du verre principalement Cs, B, Na, Li les épaisseurs calculées correspondent bien à l'épaisseur réelle affectée par la lixiviation puisque ces éléments ne sont pratiquement jamais détectés dans la couche hydrolysée lors des analyses de surface.

Pour les éléments peu mobiles La, Nd, Ce et Zr, les épaisseurs calculées (très faibles) sont caractéristiques d'accumulation dans les couches de corrosion, ce qui confirmerait des résultats obtenus sur des verres de produits de fission (6).

III.2 ETUDES DES ECHANTILLONS

III.2.1 Perte de masse : les résultats sont donnés dans le tableau 2 et la figure 2.

III.2.2 Analyses des surfaces

Morphologie :

Les examens en microscopie électronique à balayage réalisés sur échantillons fracturés et sur sections polies (figure 3) montrent que les couches hydrolysées qui se sont développées à la surface des échantillons de verre lors de la lixiviation sont constituées de deux couches : une couche externe et une couche interne.

- . La couche externe dont l'épaisseur est d'environ 1 à 2 microns quel que soit le mode de lixiviation, est constituée de l'agglomération de petites particules ou sphérules de l'ordre du micron. Cette couche d'un aspect granuleux est plus ou moins continue suivant le mode de lixiviation et présente en plusieurs endroits des trous. L'échantillon "statique" a une couche particulièrement continue et parsemée d'inclusions d'environ 0,5 micron, claires en signal électrons rétrodiffusés, donc de numéro atomique moyen plus élevé que le reste de la couche. La couche externe de l'échantillon "écoulement continu" est fréquemment fissurée et comporte sur sa face extérieure des excroissances en forme de fragment de voile d'épaisseur inférieure à 1000 Å.
- . La couche interne, située entre le verre et la couche externe, a une épaisseur qui varie en fonction du mode de lixiviation :
 - . Mode statique \approx 3 microns
 - . Mode soxhlet \approx 10 microns
 - . Mode écoulement \approx 15 microns

Cette couche interne à une morphologie comparable quel que soit le mode de lixiviation. Elle est constituée de pavés dont la base est plus ou moins adhérente (suivant le mode) au verre et qui se sont formés lors du séchage de l'échantillon. Cette couche interne qui était probablement continue pendant la lixiviation peut être considérée comme un gel de densité faible qui, lors de séchage, s'est densifié et craquelé suivant un mécanisme comparable à celui observé lors de la déshydratation des gels (7). Il faut toutefois noter que pour l'échantillon "statique" les pavés sont plus adhérents et occupent un pourcentage plus important de l'espace entre le verre et la couche extérieure que pour les deux autres modes utilisés. Cette différence est certainement due à un retrait au séchage moins important pour cet échantillon statique, retrait correspondant à un taux d'hydratation de la couche interne plus faible, consécutif à une corrosion moins prononcée que pour les deux autres modes de lixiviation.

- Sous ces deux couches, le verre présente une surface formée par l'intersection de cupules de dissolution, bien visibles dans les zones où la découpe de l'échantillon a entraîné l'arrachement de la couche hydrolysée (photographie C figure 3).

Les images en électrons rétrodiffusés (photographies b,d,e figure 3), réalisées sur sections polies montrent bien le caractère discontinu de la couche interne (pavés). Sur ces images, le contraste, fonction du Z moyen du matériau, montre un certain enrichissement en atomes lourds de la couche externe et de façon moins importante de la couche interne.

III.2.3 Analyses élémentaires

Des analyses en dispersion d'énergie ont été faites pour les 3 échantillons sur les deux parties de la couche hydrolysée et sur le verre. La figure 4 présente les résultats relatifs à l'échantillon "soxhlet". Les couches externes (repère A) sont principalement formées de Fe, Ni et Zn. Les couches internes (repère B) contiennent du Si, P, Zr, U(Th), La, Ce, Nd, Fe, Zn, Cr, Mn et de faibles traces de Na. Ces résultats sont confirmés par les analyses dispersives en longueur d'onde comme le montrent les images de distribution de la figure 5 relative à l'échantillon écoulement continu.

Cette technique révèle aussi l'absence dans la couche hydrolysée de Na, B, Mo et un très important appauvrissement en Cs, Ca et Al qui ne sont présents qu'à l'état de traces. La teneur en Si de la couche hydrolysée bien qu'importante, est toutefois plus faible que dans la matrice vitreuse. L'analyse des inclusions blanches (en électrons rétrodiffusés) de la couche externe de l'échantillon statique montre qu'elles sont riches en Fe et P. Les images de répartition Al et Ca pour l'échantillon écoulement continu, présentent des inclusions très riches dont on ne peut exclure qu'elles soient dues à une contamination par des poussières.

Les trois échantillons lixiviés dans des conditions différentes présentent des comportements qualitativement semblables quant à la répartition des principaux éléments entrant dans la composition du verre utilisé.

La mesure de l'intensité X émise par les principaux éléments (Na, Al, Zr, Si, Mo, Ca, Mn, Fe, Ni, Zn, U, La) n'a pas permis de mettre en évidence de variation significative de la composition du verre à coeur et au voisinage de la couche hydrolysée. Ces résultats ont été confirmés par des enregistrements du signal X effectués perpendiculairement à l'interface couche-verre.

La comparaison entre les épaisseurs équivalentes (calculées) des éléments les plus mobiles et l'épaisseur des couches de surface (mesurées en MEB) montre que la quantité de verre concernée par l'attaque est plus importante que le volume de la couche observable par microscopie électronique.

IV. DISCUSSION DES RESULTATS

Les expériences et les différentes analyses réalisées dans cette étude permettent de faire les constatations suivantes :

- Il existe une excellente corrélation entre les diverses analyses effectuées dans cette étude : analyses de solution, mesures de perte de masse et analyses de surface.
- On observe une variation très importante de la corrosion du verre en fonction du mode de lixiviation. En statique, le verre est en permanence baigné par la même eau et il se produit un fort ralentissement des mécanismes d'attaque sûrement provoqué par l'augmentation de la quantité d'éléments passés en solution en provenance du verre et par l'élévation concomitante du pH vers une valeur d'équilibre (pH 9,87). Dans les deux autres modes de lixiviation, la solution au contact du verre est en permanence renouvelée et le verre subit une attaque par une eau peu chargée et toujours aussi agressive. Le régime d'équilibre du mode soxhlet présente une agressivité envers le verre moins importante que le régime d'équilibre du mode écoulement continu qui conduit à une corrosion environ 4 fois plus importante que celle provoquée par le mode statique. Il faut noter que cette augmentation du taux de corrosion correspond aux éléments mobiles et que pour ceux qui s'accumulent dans la couche hydrolysée, elle est bien moins importante (8).
- Les mécanismes de corrosion sont quasiment identiques pour les trois modes de lixiviation. L'épaisseur de la couche externe des trois échantillons ne varie pas de façon importante suivant le mode de lixiviation. Les petits points riches en Fe et en Zn présents dans la couche externe de l'échantillon lixivié suivant le mode statique, correspondent sans doute à la genèse de celle-ci et ne peuvent plus être distingués dans les couches équivalentes développées par les deux autres modes de lixiviation. Les couches internes renferment toujours les mêmes éléments ; leur épaisseur augmente de façon importante avec le mode de corrosion et les variations de concentration s'amplifient d'autant plus que l'attaque est plus prononcée.
- L'accroissement de la corrosion se fait par l'augmentation de l'épaisseur de la couche interne qui renferme les éléments dont le comportement simule probablement le mieux celui des actinides (U, Th, Ce, La, Nd). Bien que la quantité de verre affecté par la corrosion ait augmenté de façon importante entre le mode statique et le mode écoulement, il faut noter que le relargage de ces éléments demeure très faible et qu'ils restent fixés dans la couche hydrolysée.
- L'accumulation de certains éléments dans la couche hydrolysée ne peut pas provenir de la reprécipitation de certaines espèces passées en solution, étant donné que ce phénomène se produit aussi bien pour le mode statique que pour les modes soxhlet et renouvellement.
- La présence de cupules de dissolution sur la surface du verre est caractéristique d'une dissolution congruente du matériau (9). La forme en calotte sphérique de ces cupules provient du caractère isotrope de la structure du matériau verre. La corrosion congruente correspond à une vitesse de relargage des différents éléments constituant un matériau égale pour tous. Les analyses de solution montrent pour les trois modes de lixiviation utilisés des diffé-

férences énormes entre les vitesses de dissolution des divers constituants du verre. Il faut donc déduire de cette étude que bien que l'attaque du verre se fasse de manière congruente, le développement à la surface de l'échantillon d'une couche hydrolysée change le mécanisme de lixiviation au niveau de l'échantillon tout entier. En résumé, la lixiviation d'un verre nucléaire dans les conditions utilisées dans cette étude, conduit à la dissolution non congruente du matériau et à la rétention dans la couche hydrolysée des éléments chimiques les plus importants pour la sûreté.

- Pour ce qui est des modèles de lixiviation, le verre de référence R7 T7 utilisé dans cette étude semble appartenir au type IIIB de la classification proposée par L.L. HENCH (10, 11). Ces verres du type IIIB présentent la particularité de développer à leur surface, lors de la lixiviation, une couche hydrolysée composée de deux couches superposées avec fixation de certains éléments constituants le verre et conduisant par ce fait à un mécanisme de lixiviation non congruent .

V. CONCLUSION

Cette étude de l'influence du mode de lixiviation montre une nouvelle fois la complémentarité des analyses de solution, des mesures de perte de masse et des analyses de la surface des échantillons.

L'excellent accord entre les résultats des différentes analyses effectuées permet de tirer les conclusions suivantes :

1. Augmentation importante de la corrosion quand on passe du mode statique à un mode avec renouvellement.
2. Augmentation de la corrosion différente suivant les éléments. Importante pour les mobiles (Cs, B, Na, Li) faible pour ceux qui se fixent dans la couche hydrolysée (Zr, Ce, Nd, La, U).
3. Développement comparable des couches hydrolysées quel que soit le mode de lixiviation. Seules l'amplitude des variations de concentration et l'épaisseur de la couche changent avec le mode.
4. Couche hydrolysée formée essentiellement de deux couches. Une couche externe de faible épaisseur (1 à 2 μm) et une couche interne dont l'épaisseur est fonction du mode de lixiviation.
5. Dissolution non congruente de l'échantillon dans son ensemble, bien que la corrosion de la matrice vitreuse se fasse d'une manière congruente.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré l'importance du paramètre "mode de lixiviation" sur l'altérabilité des verres. Le minimum de corrosion du verre sera donc obtenu dans des conditions d'attaque aqueuse correspondant à un mode statique, c'est à dire sans renouvellement du lixiviat.

Cette étude complète les études de modélisation et d'optimisation du stockage définitif en site géologique citées en introduction. Ces études doivent s'orienter vers des conditions de stockage permettant l'obtention d'un milieu le plus confiné possible dans lequel, après envahissement par les eaux souterraines, l'altération du verre serait minimale.

Il reste à vérifier le domaine de validité dans le temps du type de comportement constaté, la constance du pouvoir de rétention de la couche hydrolysée malgré son enrichissement progressif, sa bonne stabilité mécanique à la surface du verre et surtout sa non déliquescence pour des taux d'hydratation élevés.

REMERCIEMENTS

Nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés dans ce travail. En particulier le personnel du laboratoire de Monsieur J.P. MORLEVAT (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.L. NOGUES - E. VERNAZ - N. JACQUET-FRANCILLON - Etude de la lixiviation des verres nucléaires liée à la sûreté du stockage
Note Programme SSD/GEL n° 82-01 - Révision 1 - Novembre 82. (Doc. CEA)
- (2) S. TYMOCHOWICZ - A collection of results and methods on the leachability of solidified high level radioactive waste forms - HMI -
B 241 April 1977
- (3) J.L. NOGUES - N. JACQUET-FRANCILLON - Maquette Géologique Tests d'Altérabilité des Verres sur Petits Blocs - Note Programme SSD/GEL N° 82-01 (Doc. CEA)
- (4) F. PACAUD - A. TERKI - Mode opératoire de préparation des verres au laboratoire inactif - CR - SSD N° 82-13 (Doc. CEA)
- (5) C. COMPAGNON - A. TERKI - Méthode de mesure de l'altérabilité des verres par l'eau à 100° C en soxhlet - Note Technique SSD N° 82-17 (Doc. CEA)
- (6) J.H. THOMASSIN - J.L. NOGUES - J.C. TOURAY - Etude de la couche développée à la surface d'un verre nucléaire lors de l'altération en milieux aqueux ; comparaison des données de l'analyse de solution et de la microscopie électronique -
C.R Acad. Sciences PARIS, t. 297 - 12 Décembre 1983 - Série II p. 857 - 862
- (7) J. ZARZYCKI - M. PRASSAS - J. PHALIPPOU - Synthesis of glasses from gels ; the problem of monolithic gels - Journal of Materials Science 17 (1982)
3371-3379.
- (8) J.L. NOGUES - Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission - Thèse, Janvier 1984 (Montpellier)
- (9) J.L. NOGUES - E. VERNAZ - N. JACQUET-FRANCILLON - J.P. MESTRE - J.P. MORLEVAT
J. JOLIVET - M. CHAUDET - Altérabilité par l'eau de différentes compositions de verre en mode statique à 90° C - Etude de la couche hydrolysée -
R.T SDHA/SEMC 83-03 (Doc. CEA)
- (10) D.E. CLARK - C.G. PANTANO Jr - L.L. HENCH - Glass corrosion, books for industry - New York (1979).
- (11) L.L. HENCH - Glass Surface - 1982 - Vème Congrès International sur la Physique des Solides non Cristallins - Montpellier 1982.

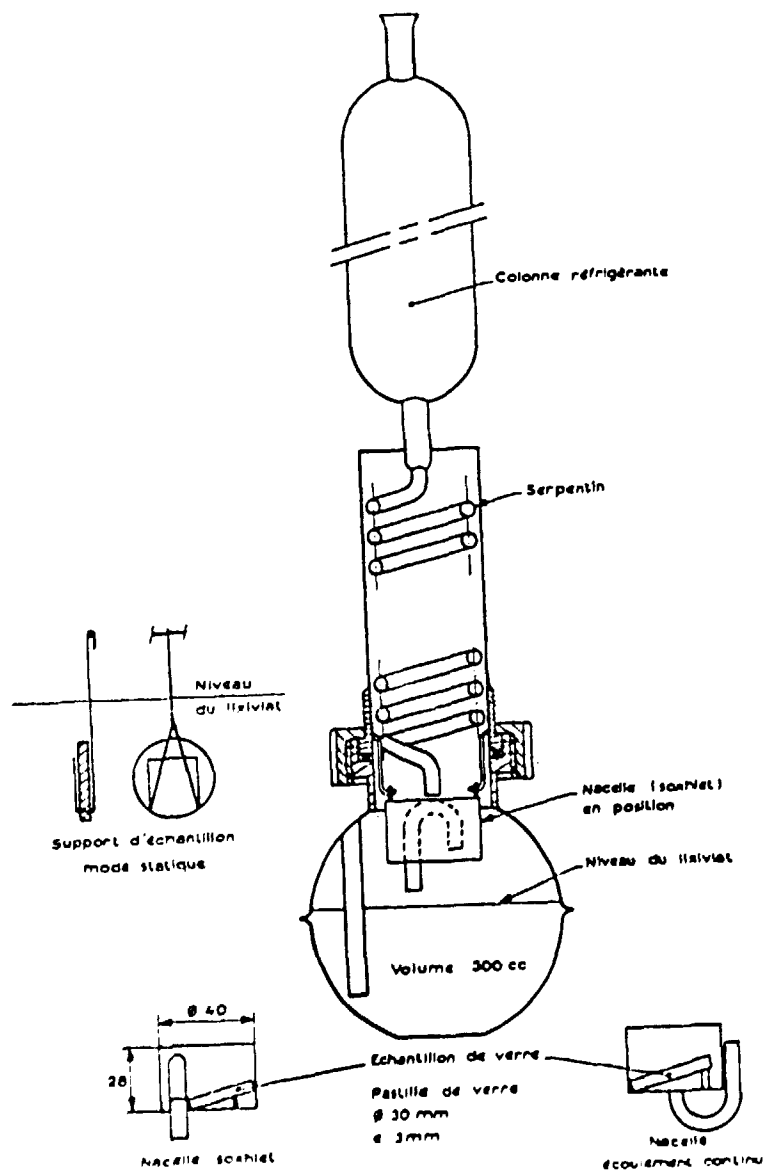
Eléments	Si	Al	B	Na	Ca	Li	Zn	Fe	Zr	Mn	Cs	Autres
%	45,5	4,9	14,0	9,9	4,0	2,0	2,5	2,9	2,7	0,7	1,4	9,5

TABEAU 1 - COMPOSITION DU VERRE (% poids d'oxyde)

Eléments	Si	Al	B	Na	Ca	Li	Zn	Fe	Sr	Mo	Cs	Masse
Statique	7,2	5,9	8,4	8,2	13,7	8,3	3,6	1,8	4,4	7,8	8,7	6,2
Soxhlet	16,7	18,3	19,7	19,2	18,4	18,9	7,3	0,9	16,7	18,4	21,5	14,7
Écoulement	27,1	34,9	31,7	30,0	28,2	37,5	17,1	4,6	26,9	21,6	35,1	25,4

TABEAU 2 : EPAISSEURS EQUIVALENTES CALCULEES A PARTIR DES ANALYSES DE SOLUTIONS ET DE LA PERTE DE MASSE DES ECHANTILLONS (μm)

FIGURE 1 : APPAREIL DE LIXIVIATION



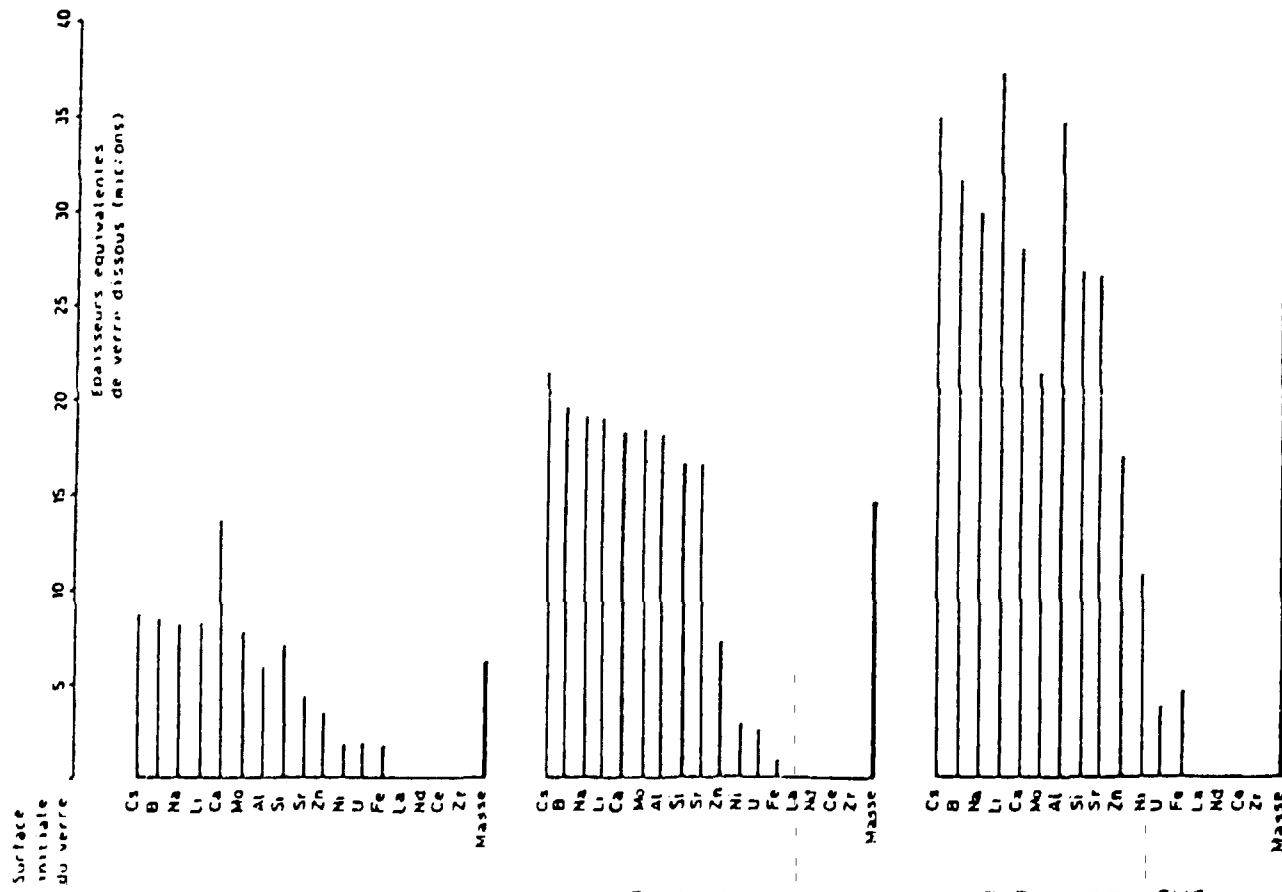


FIGURE 2 : EPAISSEURS EQUIVALENTES (MICRON)

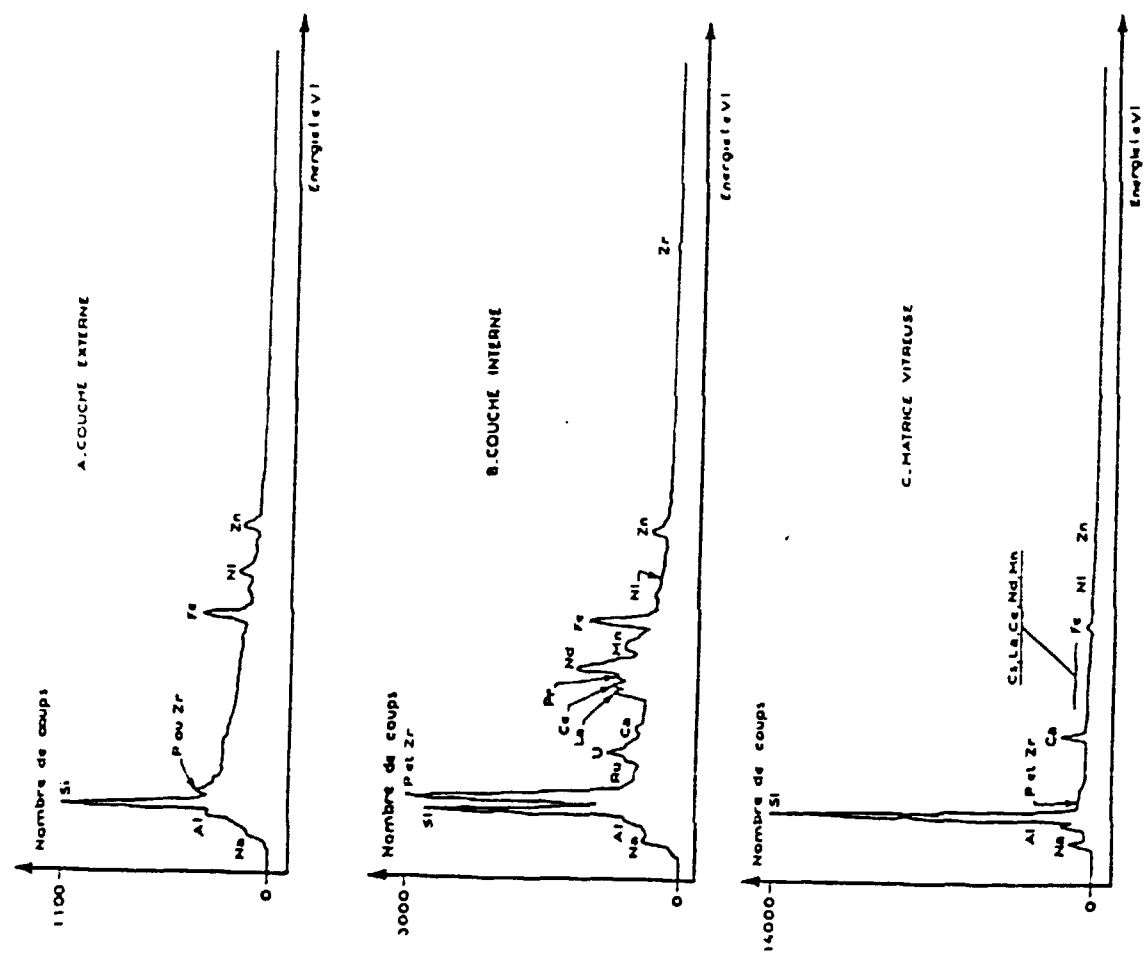
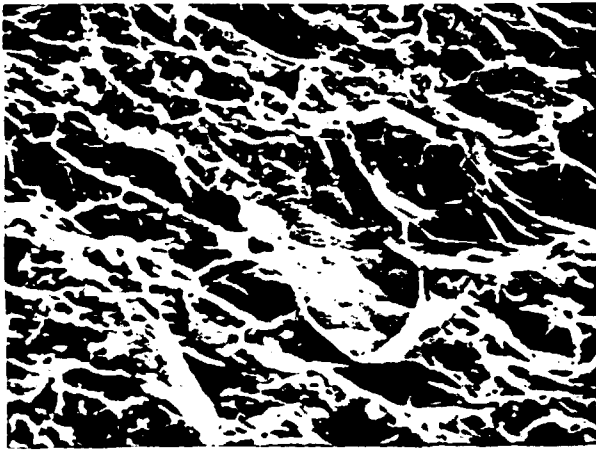


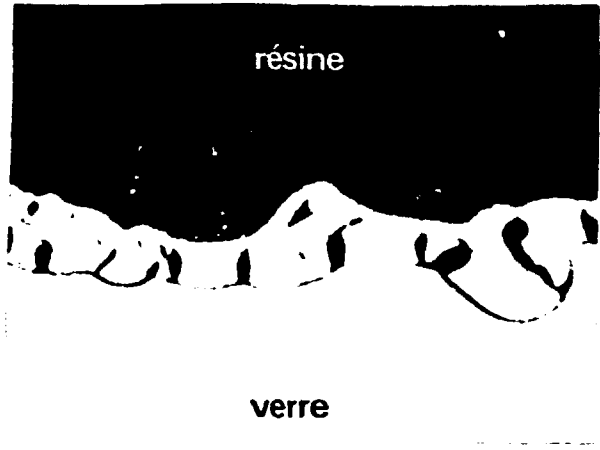
FIGURE 4 : ANALYSE EN DISPERSION D'ENERGIE (EDS) ECHANTILLON SOXHLET

Figure 3



a

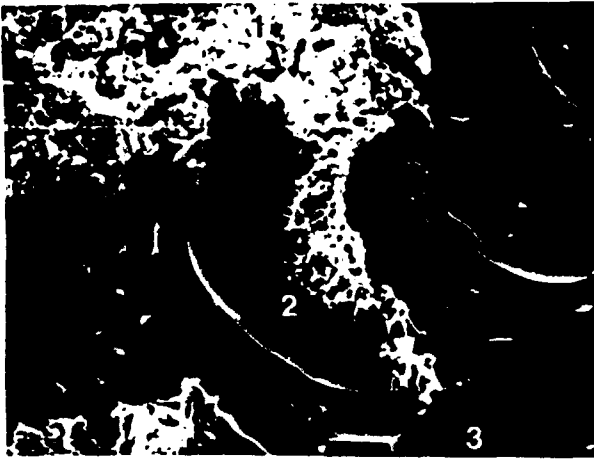
10 μ m



b

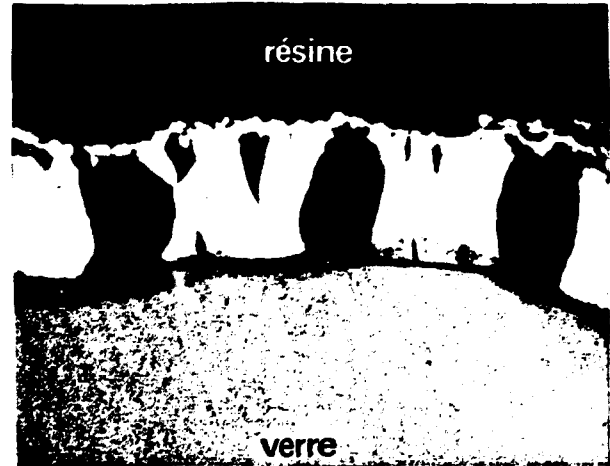
10 μ m

S T A T I Q U E



c

10 μ m



d

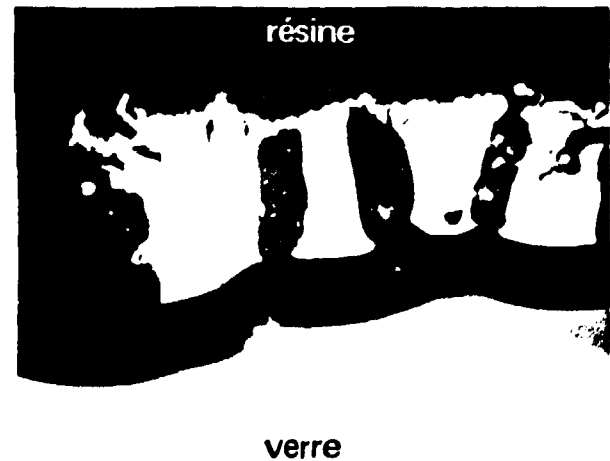
10 μ m

S O X H L E T



e

10 μ m



f

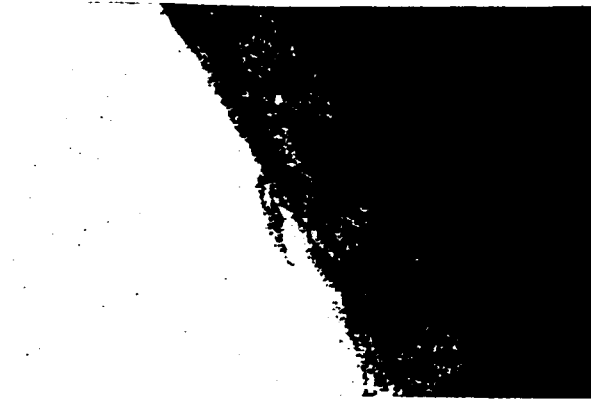
10 μ m

E C O U L E M E N T C O N T I N U



résine

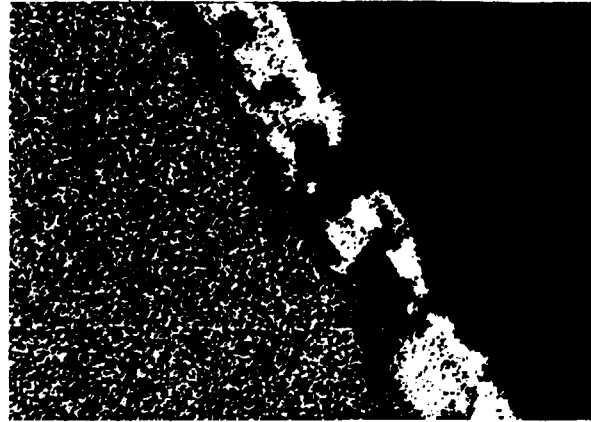
Electrons secondaires



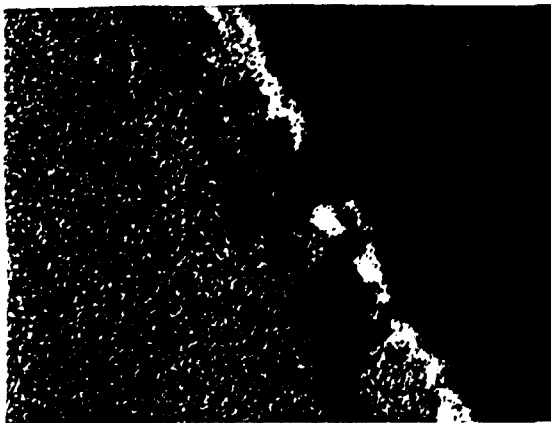
Si ($K\alpha$)



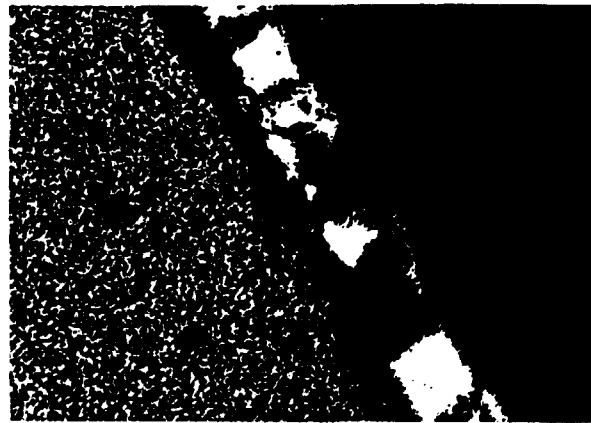
Al ($K\alpha$)



Fe ($K\alpha$)



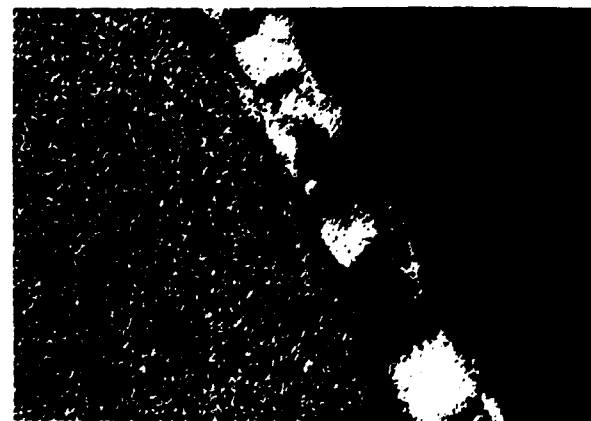
Zn ($K\alpha$)



Zr ($L\alpha$)



Ce ($L\alpha$)



Nd ($L\alpha$)