

# INTRODUCTION A LA PROBLÉMATIQUE : ORIGINES ET CONSÉQUENCES DE LA CRISTALLISATION.

Noël JACQUET FRANCILLON

CEA/DCC/DRRV/SCD - Centre de la vallée de Rhône  
BP.171 - 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex - France

## ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES VERRES DE CONFINEMENT DANS LE DOMAINE DES HAUTES TEMPÉRATURES



FR0203179

2MS-FR-1468

### ABSTRACT

*Crystallization is a subject for concern because of its potentially detrimental effects on the technological feasibility of high-temperature melting, and on the chemical durability of the material at intermediate and low temperatures during interim storage or after disposal.*

*The tendency of glass to crystallize depends to a large extent on the composition of the frit and/or of the waste to be solidified. It depends too of the thermal history of the glass generally, the knowledge is mainly upon determination of the time-temperature-transition (TTT) curves, crystal identification and quantification techniques, and their effects on the durability of the glass matrix. French experience is presented. Only a few authors addressed the long-term development of crystalline phases, notably at temperatures below the vitreous transition temperature  $T_g$ .*

*Some recommendations for glass crystallization studies are made but glass crystallization after disposal is acceptable provided some conditions are met.*

### DÉFINITIONS

La stabilité thermique peut être définie comme la capacité intrinsèque du verre à conserver sa structure désordonnée quand il est soumis à un chauffage prolongé.

La dévitrification (ou la cristallisation) est la transformation structurale, partielle ou totale, d'un matériau vitreux en un matériau cristallisé sous l'effet combiné de deux phénomènes, la nucléation et la croissance des hétérogénéités par diffusion. Ces notions théoriques seront traitées dans un autre exposé.

### CONSÉQUENCES DE LA CRISTALLISATION

La cristallisation est un sujet de préoccupation à cause de ces effets potentiellement nuisibles sur la faisabilité technologique de l'élaboration du verre à haute température et sur la qualité du matériau, plus particulièrement sa résistance à l'altération par l'eau, à température moyenne ou basse au cours des phases d'entreposage et de stockage.

En effet, la faisabilité technologique peut être gênée par l'existence d'hétérogénéités insolubles dans le bain de verre fondu ; la présence de ces particules est susceptible d'entraîner une modification du comportement rhéologique du verre en fusion (sa viscosité augmente), modification qui nuit à la qualité des transferts thermiques - paroi du pot, cœur de la masse de verre à affiner - d'où la nécessité de disposer d'une bonne agitation. De plus, selon leur densité relative par rapport au bain fondu, ces hétérogénéités peuvent sédimenter au fond du pot et contrarier considérablement la coulée dans le conteneur (ou la vidange du pot si la coulée est effectuée par le haut) sans parler, pour les procédés utilisant un chauffage par effet joule, du véritable shunt (électrique et thermique) auquel elles peuvent aboutir.

Pour ce qui concerne la résistance à l'altération par l'eau, plusieurs événements sont à craindre. La formation de phases cristallines riches en formateur de réseau, et dans lesquelles les éléments à confiner (PF, actinides) seraient insolubles, entraînerait la formation d'une nouvelle phase vitreuse aux performances considérablement amoindries si le pourcentage de ces phases cristallines était important.

L'existence d'un solide formé d'une phase vitreuse résiduelle et de phases cristallines dispersées pourrait également être la source de graves dommages mécaniques si les coefficients de dilatation respectifs des phases en présence étaient trop différents et si les dimensions et le nombre d'inclusions étaient trop grands.

Enfin, dans le cas où les éléments à confiner seraient bloqués dans des structures cristallines, il faudrait que les dimensions de ces dernières évoluent peu sous l'effet de l'auto-irradiation sous peine de provoquer, là aussi, des contraintes mécaniques dans le bloc aboutissant à sa fracturation et à une augmentation de la dispersabilité du produit et de la surface potentiellement lixiviable.

## **ORIGINE DE LA CRISTALLISATION**

Trois paramètres peuvent contrôler séparément ou ensemble le degré de cristallisation d'un verre.

Par ordre d'importance décroissante nous citerons :

- La composition chimique du verre final,
- L'histoire thermique du verre,
- Le potentiel d'oxydoréduction.

### **La composition chimique du verre final**

Très généralement, les verres utilisés pour confiner les solutions de haute activité, sont des aluminoborosilicates de sodium, à teneur moyenne en silice (40-50 %), car ils sont élaborés à des températures ne dépassant pas 1100-1200°C, selon le procédé employé.

Leur composition dépend de la composition physico-chimique de la solution, elle-même étroitement dépendante de son origine : nature du combustible, taux de combustion, nature du réacteur, procédé de retraitement.

Le tableau ci-après présente de manière simplifiée quelques compositions types de solutions de haute activité française ou américaine (Hanford).

### Exemples de solutions de haute activité

	France		Etats Unis
	La Hague	Marcoule	Hanford (type C 106)
Oxyde (g/l)	75-160	90-100	140
Fe	13	6	45
Al	0 - 2	43	25
Cr	2,3	1,5	0,2
Ni	1,9	1,3	0,5
Na	20	23	22
Mg	-	22	0,5
Zn	0 - 1	-	-
P	1,3	-	-
F	-	5,0	0,7
Oxydes PF (g/l)	52,2	15,0	20,0
Oxydes d'actinides	3,8	7,0	/

Elle dépend également du facteur de réduction de volume et du compromis retenu entre faisabilité technologique et qualité du matériau.

Certains constituants, notamment les platinoïdes et les spinelles, jouent le rôle de catalyseurs de cristallisation. D'autres phases (comme les molybdates ou l'acmite, un silicate de fer) se développent à leurs contacts. De même, nous savons que certains oxydes ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  par exemple) favorisent la cristallisation alors que d'autres ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ont l'effet opposé.

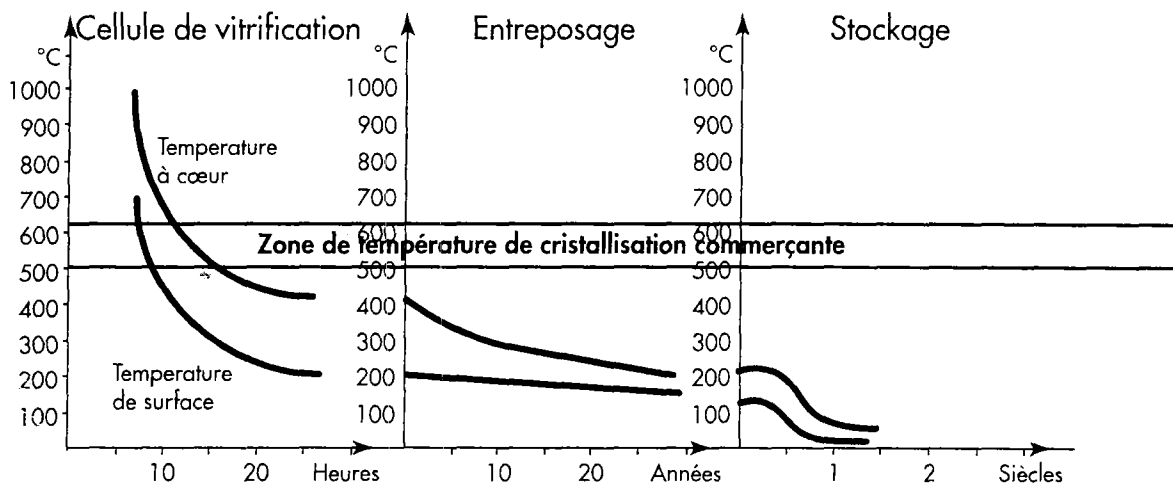
### L'histoire thermique

L'histoire thermique du verre peut également jouer un rôle important : plus vite le verre en se refroidissant franchit la zone de dévitrification potentielle, moins il aura tendance à cristalliser. Pour les verres actuellement utilisés, cette zone se situe entre 600 et 850°C, la limite basse étant environ 100°C au-dessus de la température moyenne de transformation du verre. Cette dernière qui marque la transition de l'état du matériau

entre le domaine viscoplastique et le domaine solide élastique apparaît, à court terme, comme une véritable barrière à la diffusion limitant les possibilités de cristallisation.

Afin d'évaluer les risques de dévitrification il est intéressant d'examiner l'histoire thermique d'un bloc de verre, représenté schématiquement ci-dessous.

### Evolution schématique des températures d'un bloc de verre radioactif (solution type eau légère)



Elle peut être scindée schématiquement en trois phases successives.

- la première phase couvre la période d'élaboration du verre dans le pot de fusion et la coulée du verre fondu dans son conteneur ; l'échelle du temps est mesurée en heures,
- la phase suivante correspond à l'entreposage du conteneur dans des puits ventilés jusqu'à ce que le colis soit refroidi suffisamment pour être admissible en stockage. L'échelle du temps est en dizaines d'années,
- la troisième et dernière phase correspond au stockage définitif des conteneurs ; elle durera des dizaines de milliers d'années.

La durée et le domaine de température de la 2<sup>ème</sup> et de la 3<sup>ème</sup> phase sont étroitement dépendants du facteur de réduction de volume, de l'activité spécifique résiduelle de la solution initiale à confiner et des caractéristiques géométriques du conteneur.

Il apparaît clairement que le risque de cristallisation est avant tout un risque à court terme dans les jours qui suivent la coulée du verre dans son conteneur. On peut noter, au passage que l'écart de température cœur-paroi du conteneur dépend du rayon du conteneur compte tenu de la conductivité thermique faible du verre (1 à 2 watts/m/°c).

Enfin le dernier paramètre pouvant influencer le degré de cristallisation est le potentiel d'oxydoréduction dont les effets seront développés par ailleurs dans une autre communication.

# ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES VERRES DE CONFINEMENT DANS LE DOMAINE DES HAUTES TEMPÉRATURES

## Les techniques d'études

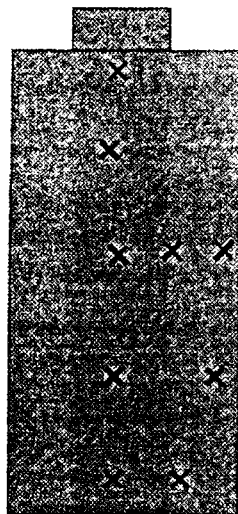
La méthode d'investigation la plus répandue est le maintien d'échantillons de verre en conditions isothermes à différentes températures (par exemple tous les 30, 50 ou 100°C entre 450 et 1150°C) pendant des durées allant de quelques heures à plusieurs mois, voire pendant un an. Les échantillons, ainsi traités thermiquement pour provoquer leur cristallisation, sont ensuite examinés au microscope électronique à balayage équipé d'analyse X élémentaire puis ils sont passés en diffraction X pour déterminer la nature cristallographique des phases et en analyse d'image pour estimer la fraction volumique cristallisée.

Cette méthode de travail permet de tracer les courbes temps-température-transformation pour chaque phase cristalline, tout en donnant le degré de cristallisation maximum qui peut être induit dans le verre, phase par phase.

Les méthodes thermiques comme la calorimétrie différentielle à balayage ou l'analyse thermique différentielle sont quelquefois utilisées pour identifier le domaine de température à l'intérieur du quel la cristallisation peut avoir lieu.

Enfin une bonne méthodologie doit toujours inclure le prélèvement d'échantillon à cœur du bloc de verre après refroidissement pour disposer d'un bilan représentatif en tout point de l'état du matériau.

### Point de prélèvement sur un bloc



Compte tenu des cinétiques lentes de cristallisation, plusieurs dizaines d'heures à haute température, les degrés de cristallisation mesurés de cette façon sur les blocs sont toujours très inférieurs à ceux mesurés sur échantillons. Toutes ces méthodes sont très généralement appliquées sur des verres de simulation non radioactifs, le test sur échantillon étant parfois utilisé pour confirmation avec des verres radioactifs représentatifs.

## Les résultats obtenus

Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de résultats caractéristiques. Il convient de noter la diversité des phases cristallines observées incluant des silicates, des phosphates, des molybdates etc... Elles se forment très généralement au contact des platinoïdes (précipités de RuO<sub>2</sub> ou de Rh-Pd) qui ne sont pas digérés dans le verre et qui servent de germes de cristallisation.

### Exemples de phases cristallines

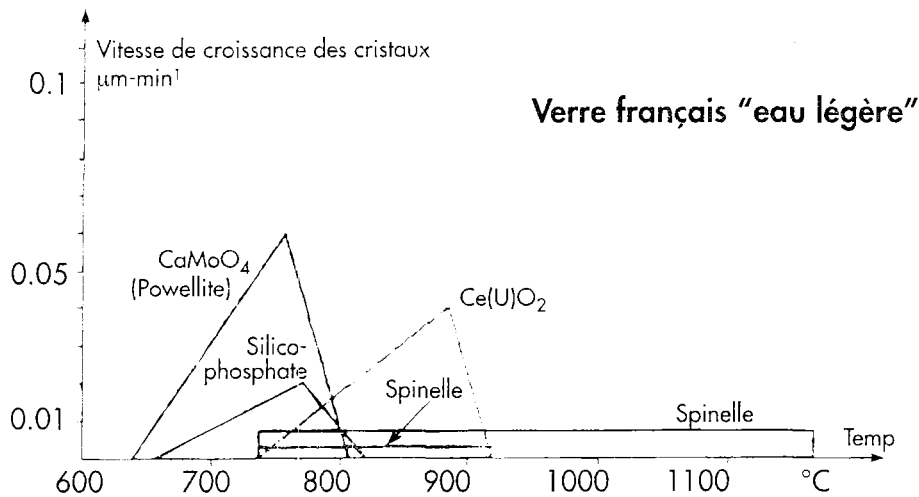
	USA Savannah River	USA West Valley	France La Hague
Hématite		■	
Spinnelle	■	■	■
Molybdate de calcium			■
Phosphate de lithium		■	
Oxyde cerium-uranium			■
Acmite	■		
Nepheline	■		
Métasilicate de lithium	■		
Silicophosphate			■
RuO <sub>2</sub>		■	■
Pd Rh Te		■	■
Domaine en température de cristallisation maximum (°C)	600-800	600-800	650-850
Densité volumique maximum (%) dans les échantillons traités thermiquement	50	4-6*	2,7*
* Dépend des conditions d'oxydoréduction			

Les écarts de densité volumique cristallisée sont très importants ; cette densité peut varier de 1 à 50 % en volume selon la composition des verres(1), (2). Il est intéressant de remarquer que chaque composition paraît avoir un pouvoir de cristallisation maximum qu'il n'est pas possible de dépasser et que souvent ses effets sur le comportement à la lixiviation (tests SOXHLET, MCC, PCT...), des échantillons traités thermiquement sont peu significatifs.

Le domaine de cristallisation maximum est comparable dans tous les cas : typiquement entre 600 et 850°C. Cela reflète probablement le comportement rhéologique très voisin de toutes les compositions qui ont des relations viscosité-température comparables. (Le verre doit couler entre 50 et 100 d.Pas).

Plus particulièrement la stabilité thermique du verre français "Eau légère" développé par le CEA à Marcoule à la fin des années 1970 a été étudiée sur verre non radioactif entre

590 et 1180°C ; le domaine d'existence en température des différentes phases développées est donné dans la figure ci-dessous :



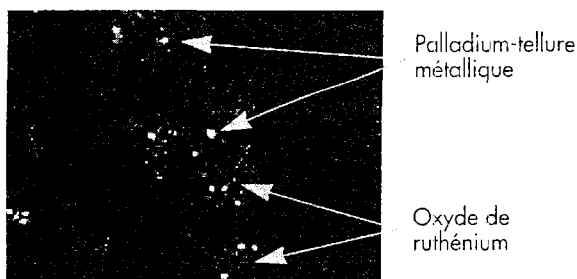
En 1992 un échantillon de 400 g. de verre très radioactif contenant 13 TBq d'activité  $\alpha\beta\gamma$  a été prélevé en fonctionnement de routine dans l'atelier de vitrification industriel R7 de l'usine de retraitement COGEMA UP2-800 à La Hague (3).

La caractérisation, après traitement thermique d'une fraction de cet échantillon, a confirmé les résultats obtenus sur échantillons inactifs :

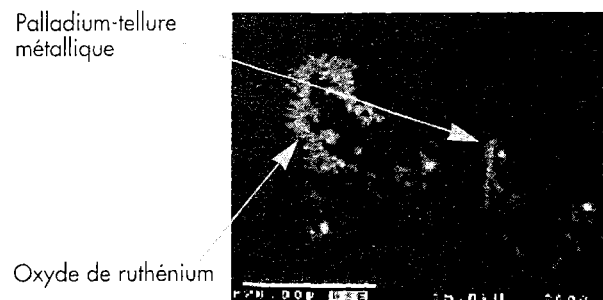
- pas de cristallisation décelable après 30 jours à 510°C,
- développement de 2,7% en volume de phase cristalline (y compris les platinoïdes) après 100 heures à 780°C à la température de cristallisation maximum.

Les photos ci-après montrent bien que la nature et la répartition des différentes phases est très semblable entre échantillon inactif et échantillon actif.

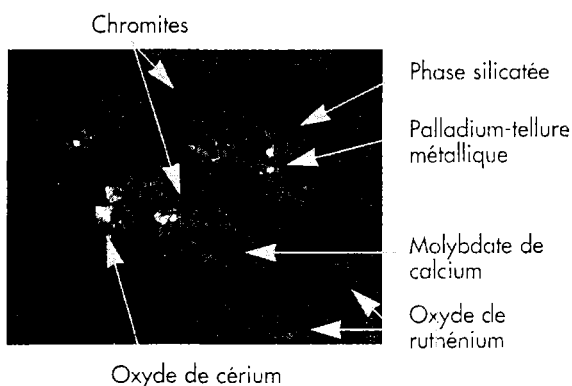
*Verre Eau légère français non radioactif (tel que coulé)*



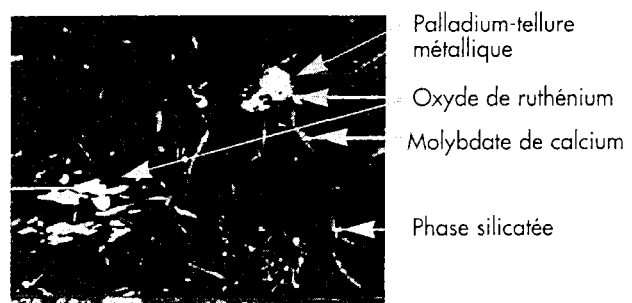
*Verre COGEMA radioactif (tel que coulé)*



*Verre Eau légère français non radioactif (traité thermiquement 100 heures à 780°C)*



*Verre COGEMA radioactif (traité thermiquement 100 heures à 780°C)*



## CONCLUSION

Si l'évolution de la structure vitreuse vers une structure cristalline paraît inéluctable pour les thermodynamiciens, cette transformation peut prendre du temps puisque certains verres naturels ont plusieurs millions, voir plusieurs milliards d'année d'âge.

La cristallisation partielle du verre n'est pas un problème dans la mesure où ses effets sur l'altérabilité par l'eau et sur l'intégrité mécanique sont limités. Il est même remarquable de constater que certaines études cherchent à obtenir de nouveaux matériaux de confinement à caractère vitrocristallin, où le radioélément est confiné dans une phase cristalline soigneusement sélectionnée pour sa durabilité par analogie avec des minéraux naturels de l'uranium ou du thorium, phase elle-même enrobée par un verre durable.

Cependant l'analyse (4) des travaux publiés ces 20 dernières années montre que des études de base relatives à la cristallisation restent à faire particulièrement dans le domaine des basses températures sous  $T_g$  pour connaître la stabilité à long terme de la structure vitreuse.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.L Marra, MK Andrews and CA Cicero,  
"Time-Temperature-Transformation Diagrams for DWPF Projected Glass Compositions", *Ceramic Transactions*, vol. 39, pp. 283-292 (April 1993).
- 2 JC Simpson, D. Oksoy, TC Cleveland, LD Pye and V. Jain,  
"The Statistics of the Time-Temperature-Transformation Diagrams for Oxidized and Reduced West Valley Reference 6 Glass",  
*Ceramic Transactions*, vol. 45, pp. 377-387 (April 1994).
- 3 P. Cheron *et al.*  
"Examination and Testing of an Active Glass Sample Produced by COGEMA",  
Scientific Basis for Nuclear Waste Management,  
*Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol.353, pp.55-62 (1995).
- 4 N. Jacquet-Francillon  
"Thermal Stability of Waste form Glass"  
NRC Workshop on Glass as a Waste form and Vitrification Technology Washington DC - May 13-15/1996.