

Introduction:

Les déchets de haute activité à vie longue qui requièrent d'être immobilisés dans une matrice durable sont :

- Des produits de fission
- Des actinides
- Des produits de corrosion (fer, nickel, chrome)
- Des produits d'addition (aluminium, sodium...)
- Des éléments provenant des matériaux de gainage (aluminium, magnésium, zirconium...)

La solution actuellement mise en œuvre est la vitrification de ces produits, préalablement mis sous forme d'oxydes, dans une matrice alumino-borosilicatée. Dans ce procédé, les oxydes introduits font partie intégrante du réseau vitreux.

Les limites actuelles de l'immobilisation des déchets HAVL dans une matrice alumino-borosilicatée (verre R7/T7) sont :

- La faible solubilité des actinides
- La faible solubilité du Molybdène
- Le pourcentage massique de déchets reste en dessous des 20 %

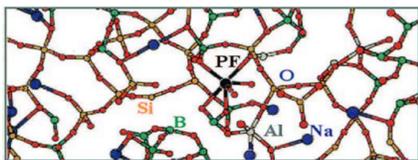
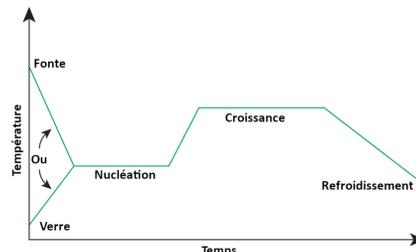


schéma du réseau vitreux contenant des produits de fission [1]

Deux procédés sont actuellement utilisés pour la réalisation de vitrocéramique en laboratoire:

• Traitement thermique d'un verre parent

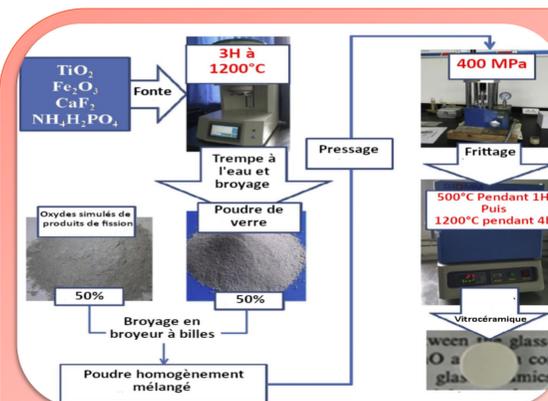
Un verre parent est fabriqué par la méthode classique de mise en œuvre du verre, puis celui-ci subit une réchauffe ou un refroidissement contrôlé, la faisant passer par trois phases:



1. La nucléation (formation de cristaux dans le verre)
2. La croissance (minimisation de la formation de nouveaux cristaux et croissance de ceux déjà créés pendant la nucléation)
3. Refroidissement contrôlé

Exemple de traitement thermique possible pour réaliser une vitrocéramique. [2]

• Frittage



Procédé de frittage utilisé pour la fabrication de la vitrocéramique à base de phosphate de fer dopé au titane / monazite [4]

Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système.

Etat des connaissances

Les vitrocéramiques sont des matériaux innovants constitués de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse. Leur élaboration est réalisée par cristallisation partielle et contrôlée d'un verre. Dans le cas de la gestion des déchets nucléaires, trois pistes sont envisagées. [2]

Type 1

Vitrocéramique classique dans lequel les produits de fission et les actinides sont juste présents dans la matrice vitreuse. Les avantages principaux de ce type de matériaux sont ses caractéristiques mécaniques qui sont plus intéressantes que celles des verres actuellement utilisés (stabilité thermique, résistance à la lixiviation)

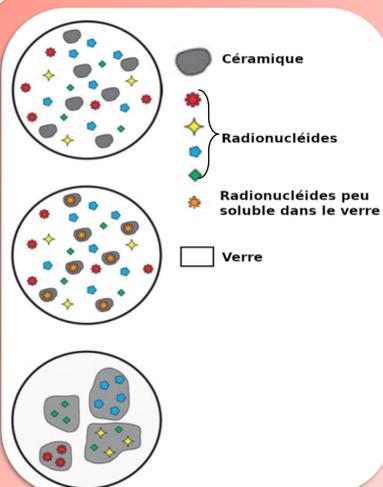
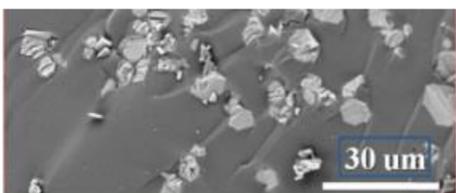


Illustration de l'incorporation de radionucléides dans divers matériaux considérés comme des vitrocéramiques [2]

Type 2

(illustré par la vitrocéramique à base de phosphate / monazite) Vitrocéramique contenant des produits de fission et des actinides dans la phase vitreuse et dans la phase céramique. Certains radionucléides peu solubles dans la phase vitreuse peuvent y être incorporés dans la phase céramique.

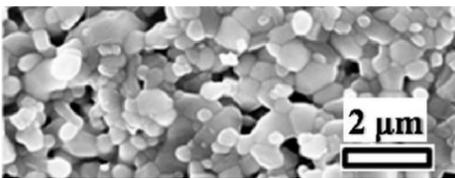


Micrographie de la vitrocéramique à base de phosphate / monazite [3]

Type 3 « Glass-bonded ceramics »

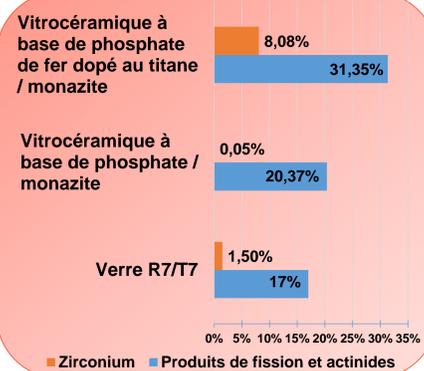
(illustré par la vitrocéramique à base de phosphate de fer dopé au titane / monazite)

Les produits de fissions ou les actinides composent la partie céramique du vitrocéramique et le verre n'a qu'une utilité de matrice mécanique entre ces cristaux.

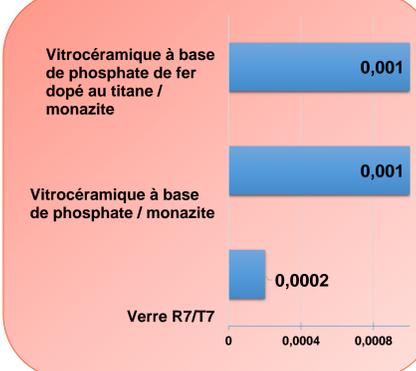


Micrographie de la vitrocéramique à base de phosphate de fer dopé au titane / monazite [4]

Taux d'incorporation et résistance à la lixiviation



Pourcentage massique d'incorporation des produits de fission, des actinides et du zirconium dans les différentes matrices. (radionucléides simulé dans le cas des deux vitrocéramiques) [1] [3] [4]



Taux de lixiviation résiduelle dans de l'eau ultra-pure à 90°C en g.m⁻².j⁻¹ [1] [4] [5]

Conclusion:

Les technologies vitrocéramiques appliquées au domaine du confinement des déchets HAVL sont encore loin d'être matures. Malgré les résultats encourageants de certaines études concernant le taux d'incorporation de radionucléides et la résistance à la lixiviation, l'industrialisation des procédés de mise en œuvre de ces matériaux appliqués aux déchets de haute activité ne sont pas encore étudiées.

Bibliographie:

1. CEA, 2008, rapport « Le conditionnement des déchets nucléaires »
2. McCloy, J.S., Goel, A., 2017. Glass-ceramics for nuclear-waste immobilization. MRS Bulletin 42, 233-240. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.8>
3. Wang, F., 2020. Immobilization of a simulated HLW in phosphate based glasses/glass-ceramics by melt-quenching process. Journal of Non-Crystalline Solids 545.
4. Wang, F., Lu, M., Liao, Q., Wang, Y., Zhu, H., Xiang, G., Li, L., Zhu, Y., 2020. Titanium-doped iron phosphate based glass ceramic waste forms containing 50 wt% simulated nuclear waste. Materials Chemistry and Physics 239, 122314. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122314>
5. Frugier, P., Gin, S., Lartigue, J.E., Deloule, E., 2006. Son68 Glass Dissolution Kinetics at High Reaction Progress: Mechanisms Accounting for ----The Residual Alteration Rate. MRS Online Proceedings Library (OPL) 932. <https://doi.org/10.1557/PROC-932-94.1>
6. Vance, E.R., Ball, C.J., Day, R.A., Smith, K.L., Blackford, M.G., Begg, B.D., Angel, P.J., 1994. Actinide and rare earth incorporation into zirconolite. Journal of Alloys and Compounds, International Conference on Actinides 213-214, 406-409. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90945-8](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90945-8)