

Commission des Communautés Européennes
Centre Commun de Recherche
Etablissement de Karlsruhe
Institut Européen des Transuraniens
Postfach 2340
D-7500 Karlsruhe
République fédérale d'Allemagne

CARACTERISATION DES VERRES A HAUTE ACTIVITE.
ADAPTATION DE L'EQUIPEMENT EXISTANT ET NOUVEAUX
DEVELOPPEMENTS
DANS LE LABORATOIRE ALPHA, GAMMA DE L'INSTITUT DES
TRANSURANIENS

Coquerelle M.

Groupe de travail Euratom "Laboratoires chauds et télémanipulation"

Ispra, 23-24 septembre 1987

1. Introduction

Toute prévision concernant le comportement des verres contenant des déchets nucléaires doit s'appuyer sur des modèles décrivant en particulier leur comportement vis-à-vis de la lixiviation à des échelles de temps dépassant largement et de très loin, celles des expériences réalisables. Pour établir de tels modèles, on a besoin de données de caractérisation des propriétés physico-chimiques et chimiques des verres, après la fabrication et après les tests de lixiviation. La détermination de ces données doit répondre au moins à deux conditions qui sont la représentativité et la reproductibilité des mesures afin de pouvoir comparer des résultats provenant de différents laboratoires.

Une première remarque s'impose. De façon générale, les expériences et les mesures sont effectuées sur des échantillons de verre dont l'état physico-chimique de la couche superficielle, où se situent les phénomènes de diffusion, de dissolution, de désalcalinisation, dépend fortement des méthodes utilisées pour le tronçonnage et le polissage. Cet aspect ne peut être oublié par l'expérimentateur et doit être considéré comme étant la cause principale de l'existence de résultats non reproductibles ou, en tout cas, non comparables d'un laboratoire à l'autre et, a fortiori, inapplicable aux cas pratiques.

Il est donc nécessaire de définir des procédés de caractérisation qui permettent de s'assurer des conditions de représentativité et de reproductibilité les meilleures possibles.

La volonté de vouloir satisfaire ces conditions a fait que des méthodes standardisées de caractérisation ont été élaborées et sont décrites par le Materials Characterization Center de Richland. Elles sont éditées sous forme de glossaire intitulé "Nuclear Waste Materials Handbook Test Methods" et consistent en une description précise, du moins, de la préparation des échantillons servant à la caractérisation, ainsi que des autoclaves utilisés pour les tests de lixiviation.

Notre laboratoire s'est, évidemment, aligné sur les conditions imposées par le Materials Characterization Center.

Une deuxième remarque qui n'a rien à faire avec des considérations scientifiques, mérite d'être mentionnée. Ce travail de caractérisation qui constitue une nouvelle activité pour notre Institut, a pris son départ à une époque où l'austérité budgétaire et les restrictions financières étaient de rigueur. Nous devons donc limiter au maximum nos investissements et utiliser, dans la mesure du possible, les équipements disponibles pour la caractérisation des combustibles que ce soit sur le plan des analyses chimiques, radiochimiques ou de microstructure.

Pour qui travaille dans le domaine des sciences des matériaux, savoir que les techniques de caractérisation des surfaces nécessitent des investissements importants au niveau du laboratoire, est du niveau de la lapalissade.

Il est aussi connu qu'aucune de ces techniques ne présente un caractère universel. Certaines ne peuvent identifier qu'une gamme restreinte d'éléments, d'autres sont limitées à l'analyse superficielle stricto sensu ou trop peu sensibles à une contamination superficielle ou encore limitées à l'analyse qualitative ou semi-quantitative.

Dans ces conditions et tenant compte des restrictions budgétaires actuelles, la sagesse élémentaire était de limiter au maximum les nouveaux investissements, d'utiliser les méthodes bien rodées dans le cadre des programmes combustibles et, dans un premier stade, transférer notre know-how au domaine des verres. Seuls les cas de difficultés majeures ou d'évidence d'insuffisance notoire montrée par notre équipement pourraient conduire à une décision d'investissement complémentaire.

Nous verrons dans la suite de cet exposé, dans quels domaines ceux-ci ont dû être réalisés.

C'est surtout dans le cas des analyses de microstructure que le transfert de know-how et d'infrastructure présentait le plus de difficultés. La raison majeure de cet état de fait tient à deux différences fondamentales liées au design et aux propriétés physico-chimiques des verres et des combustibles, qui sont d'une part, les dimensions respectives (le diamètre des combustibles étant au maximum de 10,5 mm, celui des échantillons de verres à analyser pouvant atteindre 140 mm) et d'autre part, les propriétés mécaniques et de structure totalement différentes, en particulier les verres à haute activité étant soumis à des champs de contraintes thermiques extrêmement importants, pouvant être la cause de la formation de réseaux de microfissures lors de la préparation des échantillons par tronçonnage mécanique.

2. Déchets nucléaires et principes de leur confinement

Les participants de ce meeting ayant dans leur grande majorité leurs activités centrées sur le combustible, il nous est apparu nécessaire de donner des informations d'ordre général sur les déchets nucléaires et les méthodes utilisées pour leur confinement. Il s'agit ici d'un résumé de données obtenues à partir de la littérature spécialisée et qui n'a pas la prétention de présenter un caractère exhaustif.

Les déchets nucléaires de haute activité résultent du retraitement d'éléments combustibles en vue du recyclage et ayant donc fait l'objet d'une séparation des atomes fissiles et fertiles.

A ce stade, ce que nous appelons "déchet" est immobilisé par incorporation dans une matrice inerte qui peut être soit un verre soit une céramique (sinrock).

Dans l'état actuel de la technologie en Europe, la vitrification des déchets dans des verres de type borosilicate est le procédé généralement utilisé, ce qui ne veut pas dire que toute autre solution soit abandonnée; en particulier l'Italie assure,

comme chacun le sait, des développements limités, il est vrai, dans le domaine de l'incorporation des déchets dans une matrice sinrock.

Les nucléides présentant un danger sont d'une part, les produits de fission présentant une haute activité bêta, gamma et d'autre part, les isotopes de l'uranium et des transplutoniens.

Actuellement, le concept de stockage des déchets nucléaires qui rencontre l'acceptance la plus large est le concept dit à barrières multiples. La première barrière est constituée par la matrice qui sert à immobiliser les déchets, par exemple le verre.

La deuxième barrière est le cannister qui sert de creuset dans lequel le verre est coulé mais aussi de support mécanique lors du transport et des opérations de manipulation et d'encapsulation.

La troisième barrière est créée par un cannister supplémentaire qui constitue l'enveloppe des deux premières barrières. Son rôle est de présenter une résistance suffisante à tout mécanisme éventuel de corrosion avec l'environnement de stockage.

Finalement, l'ultime barrière est l'isolation présentée par le gisement rocheux dans lequel sont stockés les cannisters; différents gisements géologiques peuvent être pris en considération. A titre d'information, je citerai les mines de sel, les dépôts granitiques ou argileux.

Il est bien évident que les conditions de corrosion sont déterminées par l'environnement direct, par exemple par la température du gisement rocheux qui peut varier de 100 à 200 degrés C, par la pression hydrostatique ou lithostatique et par le niveau de radiation. Dans le cas spécifique de stockage final dans des mines de sel, les solutions aqueuses de HCl doivent être considérées comme élément agressif supplémentaire. Le choix des matériaux des cannisters doit tenir compte de ces conditions expérimentales.

2.1 Propriétés et caractéristiques des verres à haute activité

Trois propriétés déterminent en première ligne le choix d'un verre en tant que matériau comme "waste form", à savoir:

- une bonne résistance à la lixiviation
- la possibilité de pouvoir incorporer le spectre le plus large possible d'éléments
- une fabrication aisée

Le rôle de ce rapport n'est pas de commenter en détail les propriétés des verres, mais bien de se limiter à une information générale permettant de rendre l'approche du texte plus aisée. Aussi nous nous limiterons à présenter un condensé des propriétés et des caractéristiques des verres, en reprenant un tableau synoptique (tableau I) publié par W.A. Ross¹, qui, sous forme de matrice, explicite l'interaction des différents paramètres sur les principales propriétés des verres.

Dans ce qui suit, nous donnons au lecteur non familier avec les problèmes de waste management des informations sur la composition chimique des verres utilisés dans la technologie de stockage des déchets, ainsi qu'un bref descriptif des principales propriétés telles que la tenue à la lixiviation et certaines propriétés physico-chimiques résumées dans le tableau IV.

2.2 Composition des déchets nucléaires

Les déchets haute activité sont composés d'éléments qui proviennent de quatre sources différentes (tableau II), à savoir:

- les produits de fission, qui représentent 99% de l'activité totale de déchets à haute activité
- l'uranium et le plutonium qui n'ont pas été extraits complètement lors des opérations de retraitement, ainsi que les actinides qui résultent d'un phénomène de capture neutronique (0,5 à 1%)
- des éléments chimiques non radioactifs, tels que le gadolinium, ajoutés lors des opérations de reprocessing en vue de contrôler la criticalité, ainsi que le sodium et le phosphate, qui sont des additifs couramment utilisés pour le nettoyage des solutions d'extraction.
- les éléments constitutifs des matériaux de gainage

L'ensemble de ces éléments est répertorié dans le tableau II et il est évident qu'un waste form doit pouvoir contenir l'ensemble de ces éléments sous forme solide.

2.3 Composition chimique des verres utilisés pour le stockage de déchets nucléaires

Le tableau III permet une comparaison des compositions chimiques du verre courant type pyrex et des verres type borosilicate utilisés pour le stockage de déchets nucléaires que nous caractérisons dans nos laboratoires. Par le fait que le but principal de ces derniers est de pouvoir assurer la fixation maximum d'éléments possible, il en résulte une réduction notable de la teneur en silicium.

L'abaissement du point de fusion pour des raisons de facilité de processing industriel, qui ne peut être obtenu que par l'addition d'alcalins et d'alcalino-terreux, entraîne de facto une deuxième différence de composition chimique par rapport aux verres de type pyrex.

3. Tests de lixiviation

Pour caractériser les verres de type borosilicate, la propriété généralement utilisée est leur durabilité en présence d'eau ou de solutions aqueuses.

Les tests entrepris pour déterminer ces propriétés sont dénommés tests de lixiviation et utilisent les paramètres suivants:

Éléments en grande concentration dans les déchets

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw




-  Principaux produits de fission
-  Actinides
-  Produits chimiques d'élaboration

Tableau III

Composition typique de verres

	Pyrex	Type 1	Type 2	Type 3
SiO ₂ (%)	80,5	36	50,9	43,4
B ₂ O ₃	12,9	9	11,2	17
Al ₂ O ₃	2,2	2	2,13	12,75
Na ₂ O	4,2 (Na ₂ +K ₂ O)	5	13	10,67
Li ₂ O		2	6,7	5
K ₂ O		3		
CaO		1		8,97
TiO ₂		6	0,33	
CuO		3		
WO _x		33	15	15

Tableau III

Caractéristiques physico-chimiques

- densité 3.0-3.7g/cc
- conductivité thermique 0.83-1.2watt/m°K
- viscosité < 200poises
- softening point 550-600°C
- coefficient de dilatation $80-90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$
- conductivité électrique < 1mho

Tableau IV

- composition chimique du solvant; présence ou non de témoin géologique (argile, granite, etc.)
- la température, qui peut varier de 90 à 300 degrés C
- la pression, qui peut varier de 1 à 300 bars
- la durée du test, qui peut varier de 3 à 364 jours et plus
- la géométrie de l'échantillon, qui peut être monolithique ou sous forme de poudre

Ces expériences de lixiviation sont généralement exécutés en autoclave. Les expériences effectuées en présence de verres hautement actifs ont mis en évidence de gros problèmes de corrosion intercrystalline quand les autoclaves étaient construits en acier inoxydable. En vue d'éviter de tels déboires, les tests effectués dans notre laboratoire chaud seront construits en alliage Ti-0,2% Pd. La figure 1 donne la configuration d'un tel autoclave. Leur utilisation à pression atmosphérique ne pose aucun problème; par contre leur utilisation à haute pression nécessite l'autorisation préalable de l'organisme compétent de contrôle (TÜV). La procédure qui doit déboucher sur l'autorisation est en cours.

Dans certains cas apparaît le besoin d'évaluer la tenue à la lixiviation en utilisant des tests de durée beaucoup plus courte. Dans cette optique, les tests sont exécutés en soxhlets (figure 2). Nous effectuons de tels tests sur des verres de l'ENEA, en vue de démontrer nos possibilités de caractérisation en particulier dans le domaine de l'analyse chimique.

Après exécution du test les mesures suivantes sont généralement effectuées:

- pesée de l'échantillon
- analyses chimiques et radiochimiques de l'échantillon
- analyse de la microstructure de l'échantillon
- analyse chimique et radiochimique de l'eau

L'aménagement des soxhlets dans une première étape et des autoclaves par la suite se fera au cours de l'année 1988.

Deux cellules seront consacrées à leur installation. En principe, les soxhlets et les autoclaves seront groupées en batteries de cinq, chaque batterie étant connectée à un système de refroidissement par échange thermique constituant un circuit autonome et fermé.

Chaque soxhlet ou autoclave sera individuellement chauffé par une chaufferette constituée d'un bloc en aluminium muni d'un système de régulation.

4. Caractérisation de la microstructure des verres

La caractérisation dont il est question ici concerne à la fois la surface proprement dite du matériau (waste form) et la surface sous-jacente jusqu'à une profondeur de

Characterization of waste forms

1. Glass

1.1 N.D.T. of glass crucible

- . Radiography
- . gamma-scanning

1.2 Leaching test

- . soxhlet
- . autoclave
- . chemical analysis of the leachant
- . microstructure analysis of the glass

2. Spent fuels

2.1 N.D.T. of the fuel pin

- . Radiography
- . gamma-scanning
- . dimensional measurement
- . eddy current
- . measurement of fission gas retention
- . further physico-chemical measurements are possible, if necessary (annealing test)

2.2 Leaching test

- . soxhlet
- . autoclave
- . chemical analysis of the leachant
- . microstructure of the fuel

Characterization of waste forms

1. Leaching Tests

- . soxhlet
- . autoclave
- . chemical analysis of the leachant
- . microstructure analyses of the specimen (monolith or powder)

2. Chemical analysis of the leachant

- . ICP-OES
- . AAS
- . mass spectrometry
- . ICP-MS
- . P_H , E_H

3. Microstructure analysis of the specimen

- . optical microscopy
- . image analysis
- . SEM
- . EDAX
- . LAMMA
- . EXAFS

Tableau VII

quelques dizaines de microns, une profondeur représentative pour les phénomènes qui se développent lors de la lixiviation.

Notre rôle n'est pas de donner ici une bibliographie exhaustive des méthodes théoriquement utilisables dans ce domaine, mais bien de montrer dans quelle mesure il nous a été possible de faire le transfert de notre know-how acquis dans le domaine de la caractérisation du combustible vers celui des verres. En effet, si le "waste form" peut aussi prendre l'aspect de céramique (combustibles usés ou sinrock), pour des raisons évidentes d'actualité nous nous limiterons dans ce rapport à ce qui est présentement la forme la plus usuelle d'immobilisation des déchets nucléaires, les verres.

Les figures VI et VII résument nos possibilités actuelles de caractérisation.

4.1 Elaboration des surfaces des échantillons

La surface de l'échantillon que l'on désire analyser devra remplir les conditions suivantes:

- du point de vue physique, plane, polie, exempte de perturbations mécaniques ou électrostatiques, de poussières et d'incrustations
- du point de vue chimique, exempte de couches appauvries ou enrichies par rapport à la composition chimique initiale ou hydratées ou polluées.

La maîtrise absolue de tous ces facteurs reste, certes, du domaine de l'idéal, mais il apparaît possible, avec les moyens du laboratoire, d'obtenir des surfaces s'approchant, et pour le moins d'une manière reproductible, d'un état satisfaisant l'ensemble de ces exigences.

Il est bon, cependant, de se rappeler que les matériaux analysés sont des matériaux de production obtenus à l'échelle semi-industrielle et qui ne peuvent pas toujours présenter l'homogénéité chimique telle que la souhaite l'expérimentateur. En vue de se rapprocher des conditions réelles des produits industriels, les coulées ne sont pas toujours réalisées de façon à éviter un refroidissement brutal générateur de tensions internes et de gradients thermiques susceptibles d'engendrer des inhomogénéités de composition.

De même des recuits d'homogénéisation ne sont pas toujours effectués après la coulée.

Il est donc évident qu'un travail de caractérisation devra prendre en considération les commentaires qui précèdent et réaliser des conditions de prélèvement qui puissent assurer aux mesures effectuées le niveau maximum de confiance.

4.2 Découpe et polissage des échantillons

Nous avons à résoudre deux problèmes, d'une part, nous devons préparer des échantillons pour examen de microstructure (microscopie optique, microscopie

électronique à balayage), et d'autre part, des échantillons pour les tests de lixiviation.

Dans le premier cas, il convenait de reprendre les techniques utilisées pour les examens de combustibles et de les adapter à un matériau présentant d'autres propriétés mécaniques et physico-chimiques.

Dans le deuxième cas, nous étions assujettis aux conditions de standardisation définies par le Materials Characterization Center et il s'agissait d'usiner des monolithes de surface extérieure bien déterminée ou encore des échantillons sous forme de poudre à granulométrie imposée.

Dès le début du travail, nous étions obligés de constater l'impossibilité d'utiliser notre installation de tronçonnage de combustibles, qui travaille sans lubrifiant, alors que le tronçonnage des verres nécessite absolument l'utilisation d'un lubrifiant. Une autre difficulté à surmonter était le diamètre extérieur des canisters (70 mm), alors que la tronçonneuse à notre disposition avait une profondeur de coupe de 35 mm. Une solution transitoire dont la qualité principale était d'offrir une possibilité de dépannage rapide fut d'introduire en cellule une tronçonneuse STRUERS de faible encombrement et pouvant travailler sous lubrifiant avec profondeur de coupe de 45 mm.

Finalement, le haut niveau de contraintes thermiques et leur relaxation entraînaient la formation de microfissures durant le tronçonnage et c'était l'évidence même d'admettre la nécessité d'une autre technique de découpe.

Notre choix s'est porté sur la technique de découpe à ultra-son et nous avons fait l'acquisition d'une machine Diatron CS 1Kw de la firme KLN Ultraschall GmbH qui utilise comme abrasif du carborundum de granulométrie 230 μm .

Les limitations qui viennent d'être décrites au niveau de nos possibilités techniques de tronçonnage nous ont finalement amené à décider le remplacement de notre installation actuelle et de rééquiper un caisson contenant à la fois une tronçonneuse STRUERS, type EXOTON, travaillant avec disques diamantés sous lubrifiant et ayant une profondeur maximum de coupe de 110 mm, et de la machine DIATRON CS à découpe à ultra-son. La mise en service de ces équipements peut être prévue pour mai 1988.

Le polissage des échantillons répond à différents impératifs:

- a. l'élimination des couches perturbées par les opérations de tronçonnage et des particules provenant des disques diamantés et des lubrifiants incrustées dans les couches superficielles
- b. préparation d'un état de surface approprié pour les examens de microscopie quantitative
- c. rectification d'échantillons pour la lixiviation par amincissement progressif

L'ensemble des opérations de polissage utilise l'installation constituée de polisseuses Buehler en fonctionnement pour la caractérisation des combustibles.

En vue d'éviter toute possibilité d'hydratation superficielle ou de dissolution d'éléments durant ces opérations, l'eau devra être exclue comme lubrifiant et l'ensemble de ces opérations se fera sous huile.

L'opportunité d'un recuit sous atmosphère inerte ou sous vide ne s'est pas encore posée, mais en cas de besoin n'impliquerait aucun problème.

La préparation des échantillons type monolithe pour la lixiviation se présente en deux stades: en premier lieu, la découpe par ultra-son du monolithe à partir d'une coupe transversale effectuée sur le cannister, et ensuite la mise aux dimensions voulues par polissage pour respecter les normes de standardisation.

Dans le cas d'échantillon sous forme de poudre, l'échantillon préalablement préparé sous forme de monolithe sera broyé en utilisant des broyeurs IKA en acier inox, muni de couteaux type acier rapide.

La préparation de surfaces bien caractérisées et reproductibles ne peut porter ses fruits lors des mesures et tests que si les propriétés de surfaces sont maintenues au cours du temps. Les deux évolutions à court terme les plus à craindre sont l'hydratation de surface et l'accumulation de charges électriques en surface. Cette dernière résulte soit de la fixation de poussières chargées, soit comme conséquence des radiations. Dans le cas de verre à haute activité, le dernier effet ne peut être évité, quant au dépôt dû aux aérosols présents dans les caissons, son impact peut être limité en plaçant les échantillons sous container.

L'hydratation des surfaces extérieures est beaucoup plus difficile à traiter et le seul moyen d'en atténuer les effets est d'utiliser une atmosphère très sèche. Nous avons heureusement la chance de disposer de caissons à atmosphère azote avec un taux de contamination en eau de l'ordre de 5 à 10 ppm, ce qui nous permet de limiter l'impact de ce type de contamination.

Un autre type de dégradation qui peut se présenter en cours de stockage des échantillons est dû à l'existence de contraintes internes pouvant se relaxer et créer des déformations locales. Si celles-ci prenaient un caractère inacceptable, ce serait le rôle du recuit d'homogénéisation d'éliminer de telles contraintes avant les opérations de polissage ou encore de tronçonnage.

4.3 Microscopie optique

Il est bien connu que la microscopie optique s'adapte mal à l'étude des verres, qu'elle soit employée en lumière transmise ou en lumière réfléchie. En effet, même en lumière polarisée ou rasante, il est difficile d'obtenir un contraste suffisant sur la surface polie d'un matériau transparent. L'examen de verres à haute activité, qui de ce fait sont opaques, ne nécessite pas l'emploi d'un fond noir pour améliorer le contraste. De plus, comme un des buts de la microscopie optique est de mettre en évidence les phases insolubles, présentant généralement une autre réflectivité, cette caractéristique facilite de façon sensible ce type d'examen.

Le microscope Reichert Telatom, ainsi que son installation en caisson, que nous utilisons pour ce travail ont déjà été décrits et nous ne reviendrons pas sur ce point./2/

De même l'analyse d'images TAS de la firme Leitz, que nous utilisons pour la quantification des phases secondaires précipitées dans les verres, a déjà fait l'objet d'une communication lors d'une réunion plénière de ce comité et nous prions le lecteur de bien vouloir s'y référer./3/

A titre d'illustration nous donnons quelques résultats obtenus sur des verres borosilicate appartenent à l'expérience ESTER; en Italie, ce travail a été effectué en collaboration étroite avec l'ENEA qui est responsable des développements en matière waste management. (figures 3 à 8)

4.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage présente par rapport à la microscopie optique un avantage évident est de pouvoir révéler sans problèmes de contraste la présence de phases secondaires et simultanément la corrélation éventuelle de leur présence avec l'initiation de microfissures.

L'inconvénient majeur de la microscopie à balayage appliquée aux verres est certainement la nécessité de métalliser l'échantillon pour éviter l'accumulation des charges électrostatiques sous l'impact du faisceau. Cette accumulation de charges rend toute observation impossible après un court temps en déviant le faisceau hors de l'objet. La métallisation de l'échantillon de verre élimine cet inconvénient; notre expérience basée sur l'emploi d'un dépôt d'or peut être considérée comme très positive et recommandable.

Un autre intérêt du microscope à balayage est certainement présenté par les possibilités d'analyse qui peuvent lui être associées. Notre installation, qui a déjà été décrite dans une réunion précédente /3,4/, a été complétée par la possibilité d'examen par image obtenue à partir d'électrons rétrodiffusés.

Nous terminons actuellement l'installation par la mise au point d'un détecteur TRACOR pour permettre l'analyse qualitative d'éléments dont la masse est supérieure à 13. Nous avons illustré l'utilisation de ces techniques par les figures 9 à 14. Il s'agit de résultats obtenus sur des verres de l'expérience ESTER (ENEA). Le désavantage évident de cette méthode est, évidemment, son impossibilité d'effectuer la détermination d'éléments tels que l'hydrogène, le carbone, l'oxygène et le bore.

4.5 Mesure de diffusivité thermique des verres

De nombreuses méthodes ont été imaginées et développées pour mesurer la diffusivité thermique et calculer la conductibilité thermique.

Le lecteur pourra trouver dans la monographie de TOULOUKIAN /5/ une revue détaillée de ces méthodes. Actuellement, la méthode dénommée "flash method" a

acquis une position dominante dans ce domaine, et selon TAYLOR 75% des mesures seraient obtenues à partir de cette technique /6/. Nous avons fixé notre choix sur cette méthode. Nous décrivons dans ce qui suit quels sont les éléments de base de notre future installation; les premiers achats se feront dans le meilleur des cas fin 1987 et seront complétés lors de l'exercice suivant.

1. nous nous proposons d'effectuer les mesures sur des échantillons sous la forme de disque de 3 mm de diamètre et 0,3 mm d'épaisseur
2. nous utiliserons la méthode décrite par PARKER /7/; dans ce cas, une surface de l'échantillon est bombardée par un laser et la variation de température est mesurée sur la face opposée; cette mesure est enregistrée
3. les composants de base du système de mesure sont:
 - une source pulsée de chaleur
 - l'échantillon
 - la mesure de température
 - l'enregistrement de la variation de température

Un schéma de principe du dispositif expérimental installé en cellule chaude est illustré par le tableau V.

- a. la source de chaleur pulsée sera fournie par un laser pulsé Nd-YAg et la durée d'impulsion sera déterminée par les caractéristiques de l'échantillon ainsi que par le critère de Taylor et Cape /8/.

Sur le plan technique, en fonction de la puissance fournie par le laser, il sera décidé si la durée d'impulsion du laser sera réduite par l'utilisation d'un shutter ou si l'énergie de l'impulsion sera concentrée par Q-switch sur un temps très court.

Etant donné l'opacité des échantillons des verres actifs, ceux-ci pourront être utilisés tels quels sans dépôt de carbone; suivant la dimension du faisceau du laser celui-ci sera focalisé ou défocalisé au moyen de lentilles en germanium. L'alignement du faisceau du laser se fera en utilisant un laser d'appoint de type He-Ne à onde continue. Un circuit optique parallèle pour lumière visible permet l'examen de l'échantillon et l'alignement du faisceau.

Le support d'échantillon sera usiné en matériau présentant une basse conductivité thermique de type silicate d'aluminium.

Il sera construit de façon que l'échantillon soit en position horizontale perpendiculaire au faisceau du laser.

- b. l'échantillon sera préparé en deux étapes: en premier lieu, un cylindre usiné par découpe par ultra-son et, ensuite, rectifié par polissage progressif, en s'efforçant de s'assurer du parallélisme des faces.

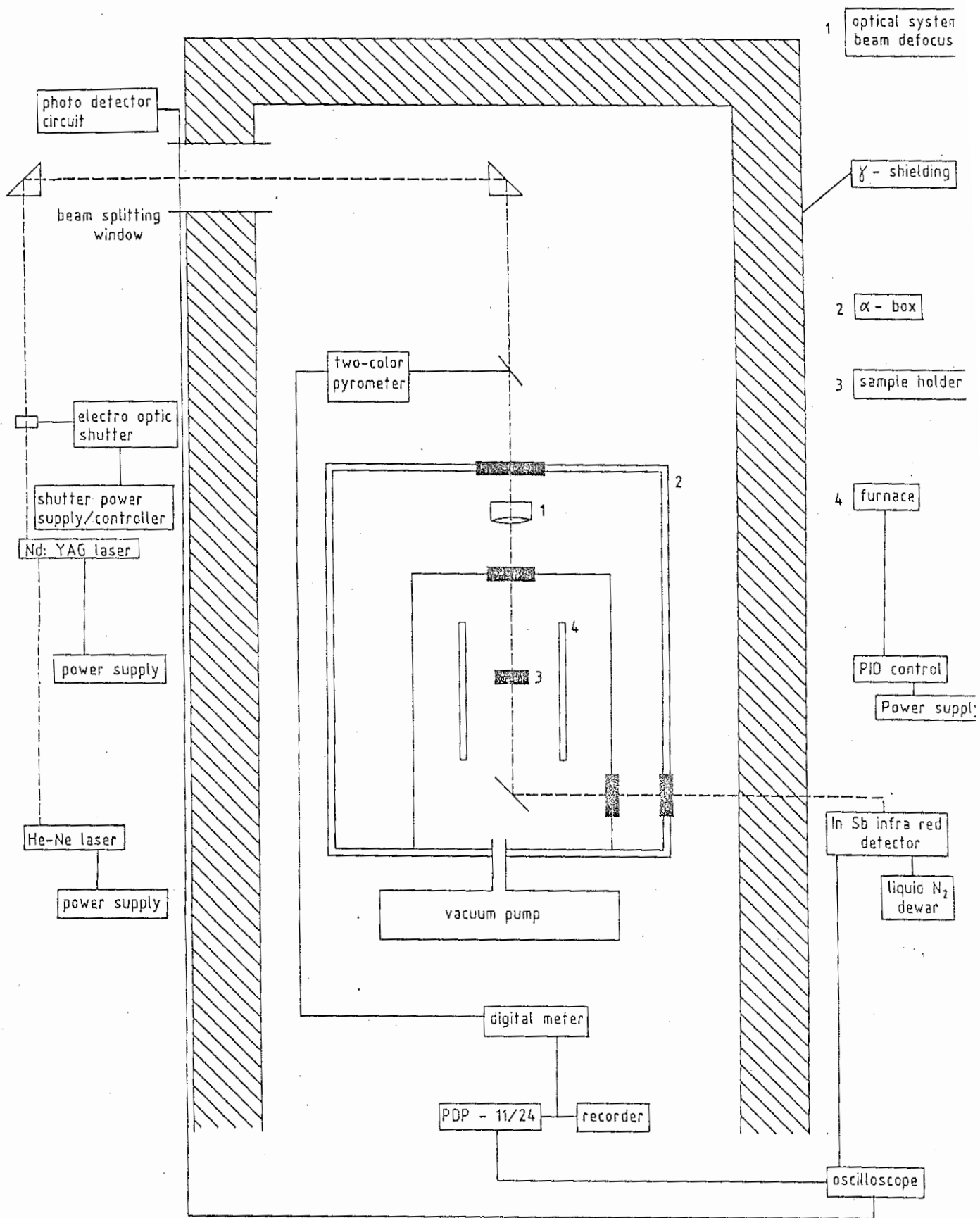


Tableau V

- c. la mesure de variation de température peut se faire en utilisant un thermocouple placé sur la face non chauffée de l'échantillon. En dehors des difficultés inhérentes à la manipulation, ce choix présente un autre point faible qui est le caractère ponctuel de la mesure. Bien qu'aucune décision finale ne soit prise, il semble bien que l'on s'achemine vers une solution d'un autre type, constituée par un détecteur infra-rouge de type antimonure d'indium.

La difficulté présentée par ce genre de détecteur est qu'il nécessite un refroidissement à azote liquide.

La propagation de l'impulsion d'un laser qui se trouve en zone de travail vers le caisson alpha, où est installé le porte-échantillon et le four, se fera en utilisant un banc optique comportant des miroirs métalliques.

- d. L'enregistrement de température se fera sur oscilloscope, de façon à pouvoir suivre l'évolution de la température tous les millisecondes. Le système doit avoir deux entrées, l'une pour le détecteur d'impulsion du laser, et l'autre pour le détecteur infra-rouge.

4.6 Caractérisation chimique et radiochimique des verres borosilicate

Lors des tests de lixiviation effectués dans des milieux aqueux représentatifs des conditions géologiques du site de dépôt final, l'accent est mis sur la tenue des verres de type borosilicate. L'information la plus importante dans ce cas est, évidemment, donnée par la détermination des vitesses de dissolution des radionucléides et des éléments constitutifs des verres en question.

Les éléments dont l'analyse est généralement souhaitée sont les suivants:

Si, B, U, Na, Sr, Cs, Li, Mo, Al, Fe

Les méthodes analytiques dont nous disposons sont reprises dans le tableau VII.

A ces tests analytiques, il faut encore citer la mesure du p_H de la solution aqueuse juste avant l'introduction de l'échantillon de verre et immédiatement après le test de lixiviation. De même la mesure du potentiel redox effectuée dans les mêmes conditions est parfois souhaitée.

Pour exécuter ces mesures soit sur des verres hautement actifs, soit sur des solutions de lixiviation, les méthodes utilisées pour l'analyse des combustibles ont été dans la mesure du possible reprises et adaptées aux conditions imposées par le problème actuel.

Bien que nous soyons obligés de maintenir les investissements nouveaux à un niveau minimum, l'éventualité de solutions de lixiviation ou de verres par trop actives a nécessité l'aménagement de deux cellules alpha, gamma, l'une pour les opérations de dissolution, l'autre pour les méthodes analytiques.

Le transfert du know-how acquis sur le plan de la chimie analytique des combustibles au domaine des verres ne pose aucun problème fondamental; une différence importante mérite, cependant, d'être notée et concerne la mise en solution des verres qui doit se faire en milieu HF.

Dans le cas du caisson réservé à l'analyse chimique, ne seront implantés en caisson que les cellules contenant les solutions à analyser, en particulier celles nécessaires à l'obtention des plasmas. Signalons, encore, que dans le cas de la spectrométrie d'émission, le transfert des spectres vers le spectromètre se fera en utilisant les méthodes optiques classiques et non par fibre optique.

5. Conclusions

Dans le cadre du programme "Déchets radioactifs" de la Commission, l'Institut des Transuraniens est chargé de la caractérisation des matrices utilisées pour la fixation des déchets nucléaires, en particulier des verres. L'idée de base était de profiter du know how acquis par l'Institut dans le domaine de la caractérisation des combustibles, d'utiliser les investissements de ces 20 dernières années et, de ce fait, de préserver temps et argent. L'accent étant mis sur l'analyse de verres hautement actifs, il est évident que les développements expérimentaux associés à ce programme devaient être exécutés, dans leur grande majorité, dans le laboratoire alpha, gamma.

A ce jour, nous pouvons résumer notre concept, les développements qui y sont associés et les réalisations de la façon suivante:

a) la caractérisation de verres hautement actifs comprendra deux étapes, l'une avant le test de lixiviation, l'autre après, et mettra en oeuvre les techniques de lixiviation, d'examen de microstructure, d'analyse chimique et radiochimique

b) sur le plan du laboratoire deux caissons seront aménagés pour les tests de lixiviation soit en soxhlets soit en autoclaves. Les examens de microstructure feront appel aux techniques de microscopie optique, d'analyseur d'image, de microscopie électronique à balayage, d'analyse EDAX.

L'analyse des radioéléments et des éléments constitutifs des verres se fera en utilisant une gamme très large de possibilités analytiques offertes par la radiochimie (comptage alpha, beta, gamma, spectrométrie de masse) ainsi que par la chimie analytique moderne (ICP ES, ICP MS, AAS).

La dissolution des verres se fera dans le caisson réservé pour la dissolution des combustibles; la nécessité d'effectuer des analyses sur des solutions trop actives implique l'utilisation d'une cellule alpha, gamma pour ces opérations.

La préparation des échantillons de verres à large diamètre nous a amené aussi à rééquiper notre caisson de tronçonnage avec une tronconneuse à grande profondeur de coupe et une machine à découpe à ultra-son.

- c) actuellement nous avons démontré nos possibilités de caractériser la microstructure des verres actifs (activité maximum: $2,10^{13}$ Bq/kg). Un spectre très étendu de techniques a été mis en oeuvre qui va de la microscopie optique à la microscopie électronique à balayage en électrons secondaires ou rétrodiffusés, en passant par l'analyse d'images et l'analyse EDAX.
- d) les soxhlets et autoclaves pour tests de lixiviation sont en cours de réalisation et seront installés début 1988. Les analyses chimiques et radiochimiques avant et après lixiviation sont prévues pour le dernier trimestre de 1988. Au vu des résultats acquis dans le domaine de la chimie analytique sur des verres non actifs, dans le cadre du programme Round Robin Test géré par la Commission, nous sommes en mesure de pouvoir entrevoir le même travail sur les verres actifs avec des résultats de qualité identique.
- e) la détermination de la diffusivité thermique des verres actifs nécessite de nouveaux développements expérimentaux. Cette mesure est, dans notre concept, basée sur l'utilisation de la méthode appelée "laser flash method". Les travaux de mise au point et l'installation en cellule alpha, gamma s'étendront sur les années 1988 et 1989.

Références

- /1/ - Ross W.A., CONF - 77102, 49 (1982)
- /2/ - Coquerelle M., Proc. of 15th Conference on Remote Systems Technology, 246, (1967)
- /3/ - Coquerelle M., Knappik P., Lebrun F., Perrier Cl., 24^{ème} réunion du groupe de travail "Laboratoires chauds et télémanipulation", Cadarache, (1985)
- /4/ - Coquerelle M., Knappik P., Perrier Cl., Journal de Physique, 10^{ème} Congrès Internatinal d'Optique des Rayons X et de Microanalyse, C2-845 (1984)
- /5/ - Touloukian Y.S., Powell R.W., Ho C.Y., Nicolau M.C., (1973), (New York:IFI/Plenum)
- /6/ - Taylor R.E., High Temperatures - High Pressures, (1979), 11, 43-58
- /7/ - Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., Jour. of Applied Phys. (1961), 32,9, 1679
- /8/ - Taylor R.E., Cape J.A., Applied Physics Letters, vol.5, n_o 10, (1964), 212-213

Liste des tableaux et figures

- Tableau I - Matrice de référence pour la caractérisation des verres
Tableau II - Eléments contenus dans les verres haute activité
Tableau III - Composition chimique des verres utilisés pour le stockage de déchets nucléaires
Tableau IV - Propriétés physico-chimiques des verres
Tableau V - Schéma de principe de mesure de diffusivité thermique sur verres hautement actifs
Tableau VI - Schéma de principe de la caractérisation des waste forms (verres ou spent fuels)
Tableau VII - Caractérisation des verres - Possibilités de l'Institut des Transuraniens

- Fig. 1 - Autoclave pour test de lixiviation
Fig. 2 - Soxhlet pour test de lixiviation
Fig. 3 - Macroscopie de verre de type a
Fig. 4 - Microscopie de verre de type a
Fig. 5 - Macroscopie de verre de type b
Fig. 6 - Microscopie de verre de type b
Fig. 7 - Macroscopie de verre de type c
Fig. 8 - Distribution des phases secondaires dans le verre de type a
Fig. 9 - Microscopie électronique par balayage de verre de type a. Morphologie des fissures
Fig. 10 - Microscopie électronique par balayage de verre de type a. Analyse de phases secondaires par électrons secondaires.
Fig. 11 - Microscopie électronique par balayage de verre de type a. Analyse de phases secondaires par électrons rétrodiffusés.
Fig. 12 - Microscopie électronique par balayage de verre de type a. Analyse de phases secondaires par électrons rétrodiffusés.
Fig. 13 - Analyse par EDAX de la matrice du verre de type a
Fig. 14 - Analyse par EDAX d'une phase secondaire du verre de type a