Behavior of uranium and its surrogates in molten aluminosilicate glasses in contact with liquid metals

Pierrick Chevreux

▶ **To cite this version:**

Pierrick Chevreux. Behavior of uranium and its surrogates in molten aluminosilicate glasses in contact with liquid metals. Material chemistry. Université de Lorraine, 2016. English. NNT : 2016LORR0257 . tel-01654428

HAL Id: tel-01654428
https://theses.hal.science/tel-01654428

Submitted on 3 Dec 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

ÉCOLE DOCTORALE
RESSOURCES PROCÉDÉS PRODUITS ENVIRONNEMENTS

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le grade :

Docteur de l'Université de Lorraine en Géosciences

Discipline : Chimie des matériaux

Présentée par :

Pierrick CHEVREUX

Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus

Soutenue publiquement le 2 décembre 2016 devant le jury composé de :

Xavier DESCHANELS, Ingénieur de recherche, CEA	Rapporteur
Mathieu ROSKOSZ, Professeur, MNHN	Rapporteur
Jean LEHMANN, Expert, ArcelorMittal	Examinateur
Michel VILASI, Professeur, IJL	Examinateur (Président)
Étienne DELOULE, Directeur de recherche CNRS, CRPG	Directeur de thèse
Laurent TISSANDIER, Ingénieur d'étude CNRS, CRPG	Co-directeur de thèse
Sabah BEN LAGHA, Chargée d'affaire, AREVA	Invitée
François FAURE, Professeur, CRPG	Invité
Annabelle LAPLACE, Ingénieur, CEA	Encadrante

CRPG, 54 500 Vandoeuvre les Nancy et CEA, Marcoule, 30 207 Bagnols sur Cèze cedex

Remerciements

Nous y voici à la page de la thèse, sans aucun doute la plus lue (sacrée pression !). Cette partie est écrite au tout dernier instant afin de clôturer ce chapitre conséquent appelé THÈSE et pourtant elle figure en tête de manuscrit.
C'est, à cette occasion, que je souhaite remercier avec sincérité et déférence toutes les personnes qui ont contribuées, de près ou de loin, à l'aboutissement de ces trois années de travaux de recherche incarné par ce présent manuscrit de thèse.

J'adresse mes premiers remerciements aux membres du Jury. Michel Vilasi qui a accepté de présider ce jury. Xavier Deschanels et Matthieu Roskosz pour leur travail de rapporteur. Et également François Faure et Jean Lehmann qui ont pris part à ce jury. Cette thèse a été co-financée par AREVA et je remercie donc Sabbah Ben Lagha pour son suivi ponctuel et discret avec la collaboration de Christophe Girold, chef de projet PIVIC, et Anabela Rodrigues.
Il est temps de remercier à juste titre ceux qui grandement ont participé à la réussite de ces travaux en me consacrant de leur temps et énergie, de leur savoir et réflexion, et enfin en m'apportant une aide très précieuse tout au long du parcours, à savoir mon directeur de thèse, mon co-directeur de thèse et mon encadrante CEA. Étienne, j'ai bien peur d'avoir la réputation d'être ton seul doctorant à ne pas avoir utilisé la sonde ionique (à regret !). Tes remarques pertinentes m'ont beaucoup aidé notamment pour la fluidité de l'écriture. Laurent, merci pour tout. Tu pensais que j'en avais fini avec toi mais je crois bien que tu vas avoir droit à ta petite ligne. Ta bonhomie (d'Homme des cavernes ?!) m'a directement mis à l'aise lors de mes multiples passages à Nancy et je te suis véritablement reconnaissant pour ça mais aussi pour la réalisation des ampoules qui n'a pas été de tout repos (m'enfin pour tout le monde aussi). Annabelle, merci pour ta confiance et ton suivi au quotidien pendant ces trois années à Marcoule en me laissant une grande liberté d'expression dans mon travail.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre plusieurs laboratoires du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergie alternatives de Marcoule (CEA) et le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG). J'aimerais exprimer ma gratitude envers Bruno Lorrain, Chef de Service d'Études et Comportement des Matériaux de Conditionnement (SECM) et Raphaël Pik, directeur du CRPG pour leur accueil au sein de leur unité de recherche respective.

Je voudrais commencer par le Laboratoire de Développement de Matrices de Conditionnement (LDMC) dans lequel j'ai passé à peu près 90 % de mes journées (parfois mes soirées !). Je tiens à tous vous remercier, vous les membres du LDMC. En particulier, Olivier Pinet, un chef de labo sympathique. L'équipe PIVIC : Isabelle Hugon, Damien Perret (j'espère que tu reviendras un jour au foot?!), Théodore Cozzika (l'esprit de la Marcoulienne) et Valérie Debono. Nicolas Massoni pour notre découverte par DRX de la chevreuxmassonite. Lionel Campayo pour ton aide appréciable sur le MEB (fin des petites questions). Ainsi que le reste du corps féminin, Isabelle Giboire, Muriel Neyret, Hélène Nonnet, Sophie Schuller et Élise Régnier pour votre convivialité et vos sourires (Bruno, sors de ce corps ^^).
Bien sûr, je ne vous oublie pas, les ouvriers de l'ombre qui facilitent au quotidien notre tâche par le biais de vos conseils, aides et formations. Bruno Pénélon pour toutes les mesures de

viscosité et ATD mais surtout pour ton côté fédérateur au café. Sylvain Mure, le réparateur de choc (souviens-toi l'appel dernier). Thierry Blisson, le MacGyver du LDMC. Myriam Chartier, la gardienne des produits chimiques et ses nombreux gâteaux appétissants. Jean-Christophe Laugier pour ton ouverture d'esprit sur le monde. Sans oublier, toute l'équipe MEB : Virginie Ansault, Virginie Lemaître, Charlène Vallat et je rajoute Sylvain Vaubaillon. Mais aussi Jennifer Renard qui assure la relève maintenant. Je ne pouvais pas terminer ces remerciements envers le labo sans tirer mon chapeau à Fabienne Delabaudière qui m'a sauvé plus d'une fois la mise dans ce monde impitoyable de la paperasse administrative.

Ensuite, mes remerciements s'adressent au Laboratoire des Technologie Avancées des Procédés du cycle (LTAP) et au Laboratoire de Métallographie et d'Analyses Chimiques (LMAC) qui m'ont gentiment accueilli pour mes expériences en zone contrôlée. J'ai conscience que cela a dû demander une charge de travail supplémentaire au personnel de ces laboratoires afin de m'offrir les meilleures conditions de travail.
Je remercie donc Éric Tronche, chef du LTAP, Fabienne Le Guyadec pour son investissement notamment en ce qui concerne la poudre d'UO_2, Elisabeth Gavilan, Abdel Addadi et Jérôme Cornu pour le soutien dans l'utilisation du four cloche en boîte à gants, Laure Clavel, et Audrey Caleyron pour le transport de la matière radioactive ainsi que l'élaboration des verres dopés en uranium dans le four thermobalance. J'en profite aussi pour dire merci au responsable transport de matière radioactive Arnaud Perrière pour ses informations précieuses sur la démarche à suivre pour ce type d'acheminement.
Un grand merci à toute l'équipe du LMAC qui m'a accompagné dans la préparation des échantillons et leurs caractérisations par MEB. Emmanuel Excoffier, chef du LMAC. Renaud Domenger et Mathilde Pons pour leurs conseils de métallographes expérimentés. Patrick Allegri, Alexis Chocard et Cédric David (dans l'ordre chronologique d'apparition) pour leur appui sur le Merlin. Régine Arnaud et tous les autres pour leur bonne humeur le midi.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement le CRPG pour l'accueil irréprochable et très humain qui m'a été réservé lors de mes diverses venues aussi bien pour des présentations orales (mi-thèse, soutenance) que pour des expérimentations au sous-sol. Il est vrai que j'arrivais, à chaque fois, pile au bon moment (Saint-Nicolas, repas de labo, fête du Cochon, pots de thèse…le pur hasard du calendrier, je jure). Merci à Delphine Lequin pour ta compagnie au sous-sol mais aussi à l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer, même brièvement, à Nancy comme Camille, Martin, Julien, Paul, Lionel, David, Léa, Pricillia, Sébastien, Lydéric, Nordine, et Evelyn… Il en manque sûrement et je m'excuse platement envers les oubliés (seulement sur le papier).

Les expériences XANES ont été réalisées en collaboration avec l'Institut Technologique de Karlsruhe (KIT). Merci à Tonya Vitova, Sebastian Bahl et Ivan Pidchenko de l'Institut de Traitement des Déchets nucléaires (INE) pour leur travail de qualité sur la ligne ANKA. Ce partenariat a pu voir le jour grâce à la participation de Sylvain Peuget. Mes remerciements vont également à Patrick Jollivet pour son savoir-faire sur le logiciel Athena.

Un petit mot aussi pour Pascal Antonucci qui m'a permis d'accéder au granulomètre-laser des ciments.
Je tenais également à remercier Laurent Venault, Béatrice Cames et Fabrice Canto pour leur contribution dans la mise en place d'une caractérisation des verres par spectrométrie d'absorption UV-VIS-NIR, même si les résultats n'ont pas pu aboutir.

C’est le moment où je remercie les jeunes, mes camarades du 438 et d’autres lieux tout aussi fantastiques pour tous les bons moments passés avec vous (discussions, rires, repas du midi, mini-jeux, pauses, délires…). Merci aux anciens docteurs : Antoine, Maxime, Élodie N., Hélène A., Virginie, Hugo, Sarah, Victor, Julie, Fabien. Mais aussi aux futurs docteurs à qui je souhaite bonne chance et bon courage pour la suite : Hélène P., Judith, Dylan, MaThieu, Élodie B., Thomas, Marie, Alexandre LG, Anne, Boris, Anne-Lise… Et également aux post-docs pour leurs expériences appréciables : Jean, Nicolas, Caroline, Axelle B. et Inès. Sans oublier les nombreux stagiaires, alternant(e)s ou CDD qui mettent de l’animation au labo : Jérôme, Axelle, Simon, Romane, Aurélien, Najat, Clément, Géraldine, Alexandre P., Clémentine, Aurélien U., Victoria, Magaye, Naomi, Kasi, Lucille, Gaëlle, Magali, Jessica, Gaétan, Antoine, Charlotte, Florian, Laura, Baptiste, et Marine.

Mention spéciale à mes amis de longue date avec qui, forcément j’avais moins de temps à leur consacrer mais qui sont restés présents : Jcra, JéJé, Florian, Gaétan, Yvonnick, Michel, Camille, Ragnagna, Valentin, Théa, Antoine, Touflo, Chloé, La Téch…

J’en profite aussi pour remercier ma famille proche : ma maman, mon papa, ma sœur Élodie et Valerio pour leur soutien décisif dans la dernière ligne droite ainsi que la famille élargie pour leurs encouragements et félicitations après coup, mes deux grand-mères et la famille d’une certaine personne (qui se reconnaîtra, j’en suis sûr) qui m’est très chère, avec qui je partage ma vie depuis presque deux ans et qui a beaucoup œuvré dans l’ombre grâce à son soutien indéfectible et ses nombreuses relectures chevronnées (bien que sévères ^^).

Sommaire

Introduction générale ____ *1*

Chapitre 1 Étude bibliographique ____ *5*

I. LES VERRES D'OXYDES ____ **7**

I.1. État vitreux ____ 7

I.1.1 Approche structurale ____ 7

I.1.2 Approche thermodynamique et cinétique ____ 9

I.1.3 Rôle structural des oxydes ____ 12

I.1.4 Les verres d'aluminosilicates du système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ et $Na_2O\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ ____ 13

I.2. Mécanismes d'oxydoréduction dans le verre ____ 16

I.2.1 Équilibres redox dans le verre ____ 16

I.2.2 Potentiels redox dans le verre ____ 16

I.2.2.1 Impact de la température ____ 17

I.2.2.2 Impact de la fugacité en oxygène ____ 17

I.2.2.3 Impact de la composition du verre ____ 18

I.2.3 Interaction entre plusieurs éléments multivalents ____ 18

I.2.4 Mesures électrochimiques ____ 19

I.2.4.1 Mesures potentiométriques ____ 19

I.2.4.2 Mesures voltampérométriques ____ 20

II. LES ÉTATS D'OXYDATION DES ACTINIDES DANS UN VERRE FONDU ____ **21**

II.1. Les actinides et leurs simulants ____ 21

II.1.1 Simulants du Pu ____ 22

II.1.2 Simulants de l'U ____ 23

II.2. Caractérisation des valences du plutonium ____ 23

II.3. Caractérisation des valences de l'uranium ____ 24

II.3.1 Généralités sur le redox de l'uranium ____ 24

II.3.2 Techniques de caractérisation des degrés d'oxydation de l'uranium ____ 28

II.3.2.1 Spectroscopie de fluorescence ____ 28

II.3.2.2 Spectrométrie d'absorption UV-VIS-NIR ____ 29

II.3.2.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X ____ 31

II.3.2.3.1 XANES ____ 33

II.3.2.3.2 EXAFS ____ 35

II.3.2.4 Conclusion ____ 37

III. LA SOLUBILITÉ DES ACTINIDES ET DE LEURS SIMULANTS DANS LE VERRE ____ **38**

III.1. Sémantique de la solubilité ____ 38

III.2. Solubilité des simulants des actinides ____ 39

III.2.1 Solubilité du néodyme ____ 39

III.2.2 Solubilité de l'hafnium ____ 40

III.2.3 Solubilité du cérium ____ 41

III.3. Solubilité des actinides ____ 41

III.3.1 Solubilité du plutonium ____ 41

III.3.2 Solubilité de l'uranium ____ 42

III.3.2.1 Synthèse des données de la littérature ____ 42

III.3.2.2 Effet de l'état d'oxydation ____ 44

III.3.2.3 Effet de la composition du verre ____ 45

III.3.2.4 Cristallisation de l'uranium dans le verre ____ 46

III.3.2.5 Conclusion ____ 47

IV. CONCLUSION 48

Chapitre 2 Élaboration et caractérisation des verres d'aluminosilicates *49*

I. CHOIX DES SYSTÈMES 51
I.1. Contraintes liées au procédé d'incinération-vitrification 51
I.2. Choix des verres 52
I.3. Choix des simulants 54
I.3.1 Sélection des simulants de l'uranium 54
I.3.2 Verres étudiés et terminologie 57
I.4. Choix des métaux et des creusets 58
I.4.1 Métaux 58
I.4.2 Creusets 60

II. SYNTHÈSE DES VERRES 61
II.1. Verres de base 61
II.2. Verres simulés 63
II.2.1 Verres dopés en néodyme 64
II.2.2 Verres dopés en hafnium 64
II.3. Verres en uranium 65
II.3.1 Synthèse en conditions réductrices 66
II.3.2 Synthèse en conditions oxydantes 68

III. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION 70
III.1. Caractérisation des poudres de verres 70
III.1.1 Granulométrie-laser 70
III.1.2 Diffractométrie des rayons X 70
III.2. Caractérisation de la microstructure et de la composition des verres 72
III.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 72
III.2.2 Microsonde électronique (WDS) 74
III.3. Mesure des propriétés physico-chimiques des verres 75
III.3.1 Masse volumique 75
III.3.2 Viscosité 75
III.3.3 Transition vitreuse (T_g) 77
III.4. Mesure et contrôle de la fugacité en oxygène (fO_2) 77
III.4.1 Mesure de la fugacité en oxygène 77
III.4.2 Contrôle de la fugacité en oxygène 79
III.5. Spéciation de l'uranium 81
III.5.1 Spectrométrie d'absorption des rayons X, XANES 81

IV. CARACTÉRISATIONS DES VERRES 84
IV.1. Homogénéité 84
IV.1.1 Verres simulés 84
IV.1.2 Verres en uranium 87
IV.1.2.1 Verre élaboré en conditions réductrices 87
IV.1.2.2 Verres élaborés en conditions oxydantes 88
IV.2. Effet de la substitution de Na_2O par CaO sur les propriétés du verre 89
IV.2.1 Masse volumique, transition vitreuse et viscosité 90
IV.2.1.1 Masse volumique 90
IV.2.1.2 Transition vitreuse 90
IV.2.1.3 Viscosité 91
IV.2.2 Rôle de la mobilité des ions 93

IV.2.3 Conclusion 94
IV.3. Effet du simulant sur les propriétés physico-chimiques des verres 94
IV.3.1 Masse volumique, transition vitreuse et viscosité 94
IV.3.1.1 Masse volumique 95
IV.3.1.2 Transition vitreuse 95
IV.3.1.3 Viscosité 96
IV.4. Mesure de la fugacité en oxygène 98

V. CONCLUSION 102

Chapitre 3 Solubilité de l'hafnium et de l'uranium dans les verres d'aluminosilicates 103

I. ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE L'HAFNIUM 105
I.1. Article : Hafnium solubility determination in soda-lime aluminosilicate glass 105
I.2. Résumé de l'article 118
I.3. Solubilité thermodynamique de l'hafnium 119
I.3.1 Description du montage 119
I.3.2 Résultats 120

II. DÉTERMINATION DES DEGRÉS D'OXYDATION DE L'URANIUM 123
II.1. Préparation des échantillons 123
II.1.1 Synthèse des verres 123
II.1.2 Caractérisation des verres 124
II.1.3 Fugacité en oxygène associée 125
II.2. Caractérisation par XANES 126
II.2.1 Description des spectres 126
II.2.2 Quantification des degrés d'oxydation de l'uranium 128
II.3. Conclusion 132

III. ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE L'URANIUM 133
III.1. Solubilité de l'uranium dans le système SiO_2-Al_2O_3-CaO 133
III.2. Solubilité de l'uranium dans le système SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O 136
III.2.1 Protocole expérimental utilisé pour le réacteur thermochimique 137
III.2.1.1 Principe du réacteur thermochimique 137
III.2.1.2 Description du montage expérimental 137
III.2.1.3 Conditions expérimentales 140
III.2.1.3.1 Gamme de températures et durée 140
III.2.1.3.2 Gammes de fugacités en oxygène 140
III.2.1.3.3 Échantillons et source 140
III.2.2 Résultats à 1250°C 141
III.2.2.1.1 Tampons métalliques 141
III.2.2.1.2 Source 142
III.2.2.1.3 Échantillon 142
III.2.3 Résultats à 1400°C 145
III.2.3.1.1 Tampons métalliques 145
III.2.3.1.2 Source 146
III.2.3.1.3 Échantillon 146
III.2.4 Synthèse des résultats 148
III.3. Discussion 148
III.4. Comparaison avec le simulant 151

IV. CONCLUSION 154

Chapitre 4 Mécanismes d'oxydoréduction entre une phase métallique fondue et un liquide aluminosilicaté _____ *155*

I. APPROCHE THERMODYNAMIQUE SIMPLIFIÉE _____ **157**

II. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR L'ÉTUDE DES INTERACTIONS VERRE-MÉTAL _____ **159**

II.1. Description du montage _____ 159
II.2. Conditions expérimentales _____ 160
II.2.1 Composition du verre _____ 160
II.2.2 Composition de la phase métallique _____ 161
II.2.3 Durée des expériences _____ 161
II.2.4 Récapitulatif des essais réalisés _____ 161

III. MÉCANSIMES REDOX _____ **163**

III.1. Effet de la nature de la phase métallique _____ 163
III.1.1 Phase Inox-Cu _____ 164
III.1.2 Phase Inox-Cu-Al _____ 168
III.1.2.1 Verre sans sodium _____ 168
III.1.2.2 Verre avec sodium _____ 170
III.2. Localisation de l'uranium et de ses simulants _____ 172
III.2.1 Phase métallique moyenne (Inox-Cu-Al) _____ 173
III.2.2 Phase métallique Al seul _____ 174
III.2.2.1 Localisation du néodyme _____ 174
III.2.2.2 Localisation de l'hafnium _____ 180
III.2.2.3 Localisation de l'uranium _____ 183
III.3. Bilan _____ 186

IV. PHÉNOMÈNES DE CRISTALLISATION ET DE DISSOLUTION LORS DES INTERACTIONS VERRE-MÉTAL _____ **188**

IV.1. Identification des phases cristallines au cours du temps _____ 188
IV.1.1 Étude du verre CNd6-Al _____ 188
IV.1.2 Étude du verre CNd6-InoxCuAl _____ 190
IV.1.3 Étude du verre NNd6-InoxCuAl _____ 193
IV.2. Mécanismes de formation et de dissolution des phases cristallines _____ 193
IV.2.1 Démarche _____ 193
IV.2.2 Cas simple : verre CNd6-Al _____ 194
IV.2.3 Cas complexes : verres CNd6-InoxCuAl et NNd6-InoxCuAl _____ 196

V. CONCLUSION _____ **199**

Conclusion générale _____ ***201***

Références _____ ***205***

Annexe 1 _____ ***215***

Liste des Figures

Figure 1. Schéma de synthèse du procédé d'incinération-vitrification des déchets. 2
Figure 2. Représentation schématique plane du modèle des cristallites (a) et du réseau aléatoire continu (b) (Zarzycki, 1982a). 8
Figure 3. Représentation schématique plane du modèle du paracristal (a) et du modèle d'Ingram de l'agrégat mixte contraint (b) (Ingram, 1991). 8
Figure 4. (a) Représentation schématique plane du modèle du réseau aléatoire modifié (Greaves, 1985) et (b) imagerie AFM sous ultra vide en mode sans contact d'une surface fracturée d'un verre silicaté de sodium mettant en lumière les canaux riches en oxydes modificateurs de réseau (Frischat et al., 2004). 9
Figure 5. Graphiques de la variation de volume molaire (ou de l'enthalpie) en fonction de la température montrant (a) le phénomène de transition vitreuse et (b) l'influence de la vitesse de refroidissement sur la position de la température de transition vitreuse T_g (Zarzycki, 1982b). 10
Figure 6. Graphique représentant le comportement fragile ou fort d'un verre fondu par le tracé du logarithme de la viscosité en fonction de T_g/T (Angell, 1991). 11
Figure 7. Graphique représentant la variation des vitesses de nucléation I et de croissance cristalline u en fonction de la température. L'intervalle de températures entre T_2 et T_3 correspond à la zone de formation des cristaux où les phénomènes de nucléation et de croissance se produisent de façon concomitante (Zarzycki, 1982b). 12
Figure 8. Schématisation de la création d'oxygènes non-pontants suite à la rupture d'une liaison pontante Si-O-Si du réseau de silice par un oxyde de sodium. 13
Figure 9. Représentation de la connectivité des entités tétraédriques SiO_4 Q^n pouvant exister dans le réseau silicaté. Les Q^n représentent des entités avec n oxygènes pontants. 13
Figure 10. Représentation schématique en deux dimensions du modèle hiérarchique sur l'ordre à moyenne distance. Seuls les tétraèdres formateurs sont représentés ici. Les tétraèdres rouges représentent les unités SiO_4 et les tétraèdres bleus les unités ($^1/_2Ca)AlO_4$ (Moesgaard et al., 2010). 14
Figure 11. Représentation des couples $M^{m+}/M^{(m-n)+}$ et $R^{r+}/R^{(r-s)+}$ sur une échelle de potentiel redox (en V) ou de fugacité en oxygène (en atm). 19
Figure 12. Schéma du dispositif de mesure de la fugacité en oxygène par potentiométrie. 20
Figure 13. Spectres XANES de verres borosilicatés contenant du plutonium (entre 0,85 et 4 % massiques de PuO_2). R représente la masse de l'agent réducteur de Si_3N_4 pour un 1g de Pu et Pu(III) aquo correspond à une référence Pu^{III} en solution aqueuse (Deschanels et al., 2007). 24
Figure 14. Équilibres redox de l'uranium U^{VI}-U^V-U^{IV} pour deux verres aluminosilicatés (a) et (b) élaborés à 1350°C pour une concentration à 1 $\%_{mass.}$ UO_2. R exprime le ratio oxydant/réducteur. Les losanges représentent l'équilibre U^V-U^{IV} et les ronds, l'équilibre U^{VI}-U^V (Schreiber, 1983). 26
Figure 15. Proportions de chaque valence de l'uranium dans un verre aluminosilicaté élaboré à 1500°C selon la fugacité en oxygène (Schreiber, 1983). 26
Figure 16. Diagramme d'existence des différentes valences de l'uranium en fonction de la fugacité en oxygène (en atm) pour un verre aluminosilicaté du système SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O-MgO élaboré à 1250°C (Schreiber, 1983). Les traits pleins délimitent la zone de travail de Schreiber ($10^{-0,7} \leq fO_2 \leq 10^{-12}$ atm) et les traits en pointillés représentent une extrapolation des équilibres redox de l'uranium. 27
Figure 17. Spectres de fluorescence de verres de type $12SiO_2$-xNa_2O-$1/2UO_3$ (avec x variant entre 2 et 16) élaborés sous air entre 1250°C et 1450°C (Carrell and Wilder, 1964). 29
Figure 18. Spectres d'absorption caractéristiques du groupement uranyle pour différents verres de silicates et aluminosilicates (a) dans le visible et (b) le proche infrarouge (Calas, 1979; Carrell and Wilder, 1964). 30
Figure 19. Spectres d'absorption UV-VIS-NIR de verres de silicates de potassium élaborés à différentes fugacités en oxygène à 1450°C (Domine and Velde, 1985). 31
Figure 20. Spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil K du nickel dans un verre (Neuville et al., 2013). 32

Figure 21. Spectres XANES au seuil L_{III} de l'uranium pour des verres de silicates contenant les différentes valences de l'uranium (Farges et al., 1992). 34
Figure 22.Spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium pour les oxydes U_3O_8 et U_4O_9 comparés aux références UO_2 et acétate d'uranyle ($UO_2(acac)_2$) (Kvashnina et al., 2013). 34
Figure 23. Schéma de la structure uranyle $(UO_2)^{2+}$. 35
Figure 24. Schéma en 2D de l'incorporation de l'ion uranyle au sein de la structure d'un verre borosilicaté riche en alcalins (Connelly et al., 2013). 37
Figure 25. Solubilité du néodyme à 1450°C dans le système de type SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-Nd_2O_3 en fonction de la composition du verre (Li et al., 2004). 40
Figure 26. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des hétérogénéités de l'uranium présentes dans le verre (Matyunin et al., 2000). 46
Figure 27. Schéma de synthèse du procédé d'incinération-vitrification des déchets. 51
Figure 28. Schémas des cycles thermiques suivis avec et sans palier de décarbonatation lors de la synthèse des verres de base. 62
Figure 29. Photographie d'une coulée sur plaque d'un verre en fusion. 62
Figure 30. Photographies du four Saint-Gobain et de son creuset à deux oreilles. 63
Figure 31. Schéma du cycle thermique utilisé pour la synthèse du verre dopé en hafnium et photographie du verre NHf après concassage. 65
Figure 32. Clichés MEB en électrons secondaires de la poudre d'UO_2 à différents grandissements. 66
Figure 33. Vue d'ensemble du four cloche en boîte à gants (Marcoule, DTEC, SDTC, LTAP). 67
Figure 34. Schéma du cycle thermique utilisé pour la synthèse du verre NU6-CSiC dopé en uranium en conditions réductrices. 67
Figure 35. Photographie du verre NU6-CSiC après polissage. 68
Figure 36. Schéma de la loi de Bragg, réflexion par deux plans réticulaires. 71
Figure 37. Appareillage de diffractométrie des rayons X. 71
Figure 38. « Poire » d'interactions des électrons émis par l'échantillon ayant reçu un faisceau d'électrons primaires. 72
Figure 39. Schéma du montage utilisé pour les mesures de viscosité du verre fondu. 76
Figure 41. Descriptif de la sonde Rapidox™ pour les mesures électrochimiques. 78
Figure 42. Schémas des montages d'électrochimie utilisés pour la mesure de la fugacité en oxygène en mode statique ou dynamique. 79
Figure 43. Variations de la fugacité en oxygène en fonction de la température pour les différents tampons redox. Les valeurs de fO_2 sont calculées à partir des constantes d'équilibre des différentes réactions issues du logiciel HSC 4.1. 81
Figure 44. Schématisation simplifiée de l'évolution théorique de la configuration électronique lors d'expériences XANES au seuil M_{IV} de l'uranium pour ses différents degrés d'oxydation. 82
Figure 45. Montage utilisé pour l'acquisition des spectres HERFD-XANES. 83
Figure 46. Références au sein de la cellule de mesure en plexiglas utilisée pour le XANES. 83
Figure 47. Diffractogrammes des rayons X des verres inactifs sur une plage angulaire 2θ 10-90°. 84
Figure 48. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) N, (b) NC, (c) C, (d) NNd6, (e) NCNd6, (f) CNd6 et (g) NHf6. 85
Figure 49. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des cristallisations d'UO_2 situées en bas du verre NU6-CSiC. 87
Figure 50. Variation de la concentration en UO_2 dans le verre NU6-CSIC en fonction de la position verticale au sein de l'échantillon (dans les zones non cristallisées). Les concentrations en uranium sont exprimées en pourcentages massiques d'oxydes. 88
Figure 51. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de morceaux des verres (a) NU6, (b) NU15, (c) CU6 et (d) CU15. 88
Figure 52. Évolution des thermogrammes ATD des verres N, NC, et C (vitesse de chauffe : 10°C.min^{-1}). Les indices (A), (B) et (C) représentent respectivement les phénomènes de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion ou de transformation allotropique des cristaux. 91

Figure 53. Viscosités des verres N, NC, et C en fonction de la température. Les symboles représentent les mesures de viscosité expérimentales et de la transition vitreuse (log η_{Tg} = 12) et les courbes correspondent à l'ajustement des données par le modèle Avramov-Milchev (AM). Les tirets signifient que le verre n'est plus newtonien ou représentent une extrapolation des données._____ 92
Figure 54. Viscosité des verres N, NC et C en fonction de T_g/T caractérisant le comportement dit fort ou fragile des verres selon le critère d'Angell (Angell, 1991)._____ 93
Figure 55. Évolution des thermogrammes ATD des verres N, NNd6, NHf6 (vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1})._____ 96
Figure 56. Viscosités des verres N, NNd6, et NHf6 en fonction de la température. Les symboles représentent les mesures de viscosité expérimentales et de la transition vitreuse (log η_{Tg} = 12) et les courbes correspondent à l'ajustement des données par le modèle Avramov-Milchev (AM). Les tirets signifient que le verre n'est plus newtonien ou représentent une extrapolation des données._____ 97
Figure 57. Variation du logarithme de la fugacité du verre I fondu en conditions oxydantes en fonction de l'inverse de la température (mode dynamique). _____ 98
Figure 58. Variation de la fugacité en oxygène à 1250°C en fonction du temps (mode dynamique) du verre I fondu (200 g) en conditions soit oxydantes (creuset Al_2O_3) soit réductrices (creuset C-SiC). _____ 99
Figure 59. Variation du logarithme de la fugacité du verre I préalablement fondu dans diverses conditions réductrices en fonction de l'inverse de la température (mode statique). _____ 100
Figure 60. Récapitulatif de la variation du logarithme de la fugacité du verre I fondu en conditions oxydantes et réductrices en fonction de l'inverse de la température._____ 101
Figure 61. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre (a) CHf25-NNO et (b) CHf25-IW. _____ 121
Figure 62. Concentration en hafnium en pourcentages massiques normalisés de HfO_2 dans les verres CHf25 à différentes fugacités imposées pour une série de pointés WDS. _____ 121
Figure 63. Échantillons conditionnés dans le support de transport et de mesure XANES. _____ 124
Figure 64.Photographies et clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) NU6-Ox et (b) NU6-Ar. ____ 124
Figure 65. Variation de la concentration en UO_2 dans les verres NU6-Ox et NU6-Ar en fonction de la position verticale dans l'échantillon. Les concentrations en uranium sont exprimées en pourcentages massiques d'oxydes. _____ 125
Figure 66. Spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium dans des verres élaborés sous différentes conditions redox en comparaison avec les références. _____ 127
Figure 67. Ajustement des spectres XANES des verres NU6-Ox, NU6-Ar et NU6-CSiC par combinaisons linéaires des références UO_2, U_3O_8 et métastudtite._____ 130
Figure 68. Proportion des valences de l'uranium en fonction de la fugacité en oxygène imposée dans les verres NU6-Ox, NU6-Ar et NU6-CSiC en comparaison avec un verre aluminosilicaté ADA-2 issu de la littérature et élaboré à 1250°C (Schreiber, 1983). _____ 131
Figure 69. Concentration en uranium en pourcentages massiques normalisés d'UO_2 dans les verres pour une série de pointés WDS. _____ 135
Figure 70. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) CU15-NNO, (b) CU15-IW et (c) et (d) CU15-CCO. _____ 136
Figure 71.Schéma et photographie du réacteur thermochimique en utilisant les tampons métalliques. _____ 139
Figure 72. Schéma et photographie du réacteur thermochimique en utilisant le creuset carbone comme tampon redox. _____ 139
Figure 73. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des tampons métalliques (a) Ni/NiO et (b) Fe/FeO après les expériences de solubilité à 1250°C._____ 141
Figure 74. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a), (b) NU15-NNO, (c), (d), (e) NU15-IW, et (f), (g) NU15-CCO pour les expériences de solubilité à 1250°C._____ 144
Figure 75. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des tampons métalliques (a) Ni/NiO et (b) Fe/FeO après les expériences de solubilité à 1400°C._____ 146
Figure 76. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) NU15-NNO, (b) NU15-IW et (c), (d) NU15-CCO pour les expériences de solubilité à 1400°C._____ 147

Figure 77. Solubilité de l'uranium dans les verres NU15 et CU15 en fonction de la fugacité en oxygène et de la température. Les flèches représentent les effets prédominants sur la solubilité de l'uranium dans le verre. __ 149
Figure 78. Comparaison des solubilités de l'hafnium et de l'uranium tétravalents dans les verres N et C en fonction de la température. _____ 152
Figure 79. Échelle redox exprimée en potentiel standard redox ou en fugacité en oxygène des couples présents dans le verre et les métaux, calculée en corps pur et à 1400°C à l'aide du logiciel HSC4.1 (et 7.1 pour le couple du chrome Cr^{II}/Cr^{0}).____ 158
Figure 80. Photographies et schéma du montage utilisé pour l'étude des interactions verre-métal à 1400°C. 160
Figure 81. Photographie d'un échantillon découpé après un essai d'interactions verre-métal.____ 160
Figure 82. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés après IVM du NNd6-InoxCuAl de (a)15 min, (b) 30 min, (c) 60 min et (d) 180 min. _____ 164
Figure 83. Diagramme de phases du système Fe-Cr-Ni modélisé à l'aide du logiciel thermo-calc (S. Gosse, CEA/DPC/SCGME/LM2T). Les phases FCC-Cu, FFC-Fe et BBC-Fe correspondent respectivement à des solides de structure cubique à faces centrée riches en cuivre ou en fer et un solide de structure cubique centrée riche en fer. La composition de la phase métallique considérée est de 73 $\%_{mass.}$ Inox et 27 $\%_{mass.}$ Cu.____ 165
Figure 84. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés après IVM de 1h de l'échantillon NNd6-InoxCu avec (a) la phase vitreuse et (b) la phase métallique. _____ 166
Figure 85. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon CNd6-InoxCuAl (a) après 15 min et (b) après 60 min et (c) la phase métallique après 180 min. _____ 169
Figure 86. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon NNd6-InoxCuAl (a) après 15 min et (b) après 180 min.____ 171
Figure 87. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de la partie verre de l'échantillon NHf6-InoxCuAl après (a) 15 min et (b) 180 min. _____ 173
Figure 88. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons après 15 min (a) et (b) NU6-InoxCuAl et (c) et (d) CU6-InoxCuAl.____ 174
Figure 89. Clichés MEB en électrons rétrodiffusée de l'échantillon NNd6-Al après (a), (b) et (c) 15 min, (d) 30 min et (e) 60 min. _____ 176
Figure 90. Cartographie X par MEB de la zone d'interactions verre-métal de l'échantillon NNd6-Al. _____ 177
Figure 91. Clichés MEB en électrons rétrodiffusée de l'échantillon CNd6-Al2 (a) et (b) après 15 min et (c) et (d) après 60 min. _____ 178
Figure 92. Diagramme ternaire du système Nd-Al-Si à 500°C (Long et al., 2001) dans lequel sont représentés les pointés EDS des phases métalliques contenant le néodyme au sein des verres NNd6-Al et CNd6-Al2. _____ 179
Figure 93. Clichés MEB en électrons rétrodiffusée de l'échantillon NHf6-Al après 15 min. _____ 180
Figure 94. Cartographie X par MEB des billes métalliques présentes dans le verre NHf6-Al.____ 181
Figure 95. Diagramme de phases binaire Hf-Si (Zhao et al., 2000) dans lequel sont représentés les pointés EDS des composés métalliques contenant de l'hafnium au sein de l'échantillon NHf6-Al. _____ 182
Figure 96.Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon NHf6-Al après 180 min (A correspond à l'anorthite). _____ 183
Figure 97. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon NU6-Al après 15 min. _____ 184
Figure 98. Diagramme de phases binaire U-Si (Okamoto, 2013) dans lequel est représenté le pointé EDS du composé complexe contenant l'uranium à l'état métallique dans le verre NU6-Al.____ 185
Figure 99. Échelle redox acquise par l'expérimentation. _____ 187
Figure 100. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre CNd6-Al (a), (b) (c) après 15 min, (d) après 30 min, (e) après 60 min et image de microscopie optique de cet échantillon (f) après 60 min. Les cristaux A et H représentent respectivement les cristaux d'anorthite $Ca_2Al_2SiO_7$ et d'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$.____ 189
Figure 101. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des cristallisations présentes dans le verre CNd6-InoxCuAl comme (a) la gehlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ (G) et l'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$ (H), (b) la gehlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ (G), (c) l'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$ (H), et (d) l'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$ (A).____ 191
Figure 102. Cartographie X par MEB des cristaux d'hibonite de calcium observés dans le verre CNd6-InoxCuAl. _____ 192

Figure 103. Cartographie X par MEB d'un cristal de gehlénite observé dans le verre CNd6-InoxCuAl. _____ *192*
Figure 104. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des cristallisations présentes dans le verre NNd6-InoxCuAl (a) et (b) après 15 min de fusion, et (c) après 3h. H représente les cristaux d'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$. _____ *193*
Figure 105. Diagramme de phases du ternaire $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ *(Mao et al., 2006).* _____ *194*
Figure 106. Zoom du diagramme ternaire $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ *avec les projections des compositions du verre CNd6-Al à différents temps d'interactions.*_____ *196*
Figure 107. Zoom du diagramme ternaire $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ *avec la projection des compositions du verre CNd6-InoxCuAl à différents temps d'interactions.* _____ *198*
Figure 108. Schématisation de l'effet du sodium sur les relations de phases extrapolé à partir du diagramme de ternaire $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. _____ *198*

Liste des Tableaux

Tableau 1. Structure électronique et états d'oxydation des actinides (en vert, les états d'oxydation observés dans un verre et entre parenthèses, les états d'oxydation instables). 21
Tableau 2. Comparaison des degrés d'oxydation et des rayons ioniques de l'uranium et du plutonium avec des simulants potentiels (Haynes, 2010). 22
Tableau 3. Principales bandes d'absorption caractéristiques de chaque valence de l'uranium observées dans un verre. 29
Tableau 4. Valeurs de distances interatomiques obtenues par EXAFS sur des verres contaminés en uranium. 36
Tableau 5. Valeurs de solubilité du plutonium trouvées par quelques auteurs justifiant l'absence d'hétérogénéités dans le verre. 42
Tableau 6. Solubilité de l'uranium dans les verres en milieu oxydant (élaboration en creuset froid).* 43
Tableau 7. Solubilité de l'uranium dans les verres en milieu réducteur (élaboration en creuset froid).* 44
Tableau 8. Composition chimique moyenne du verre R7T7 (Advocat et al., 2008). 52
Tableau 9. Composition chimique du verre de travail en pourcentages massiques d'oxydes. 53
Tableau 10. Composition chimique nominale en pourcentages massiques d'oxydes des verres de base N, NC, et C. 53
Tableau 11. Comparaison des propriétés d'intérêt entre les actinides et les simulants potentiels. Les données thermodynamiques (potentiels standard E_0) sont calculées en corps pur à partir de l'enthalpie libre standard de réaction (ΔG^0) avec le logiciel HSC 4.1. Les astérisques correspondent à des données plus récentes acquises avec la version HSC 7.1 (Gotcu-Freis et al., 2011). 56
Tableau 12. Composition chimique nominale en pourcentages massiques d'oxydes des verres dopés NNd6, NCNd6, CNd6, NHf6 et CHf6. 57
Tableau 13. Terminologie des noms des verres. Exemple du verre CU15-CSiC dopé en uranium à 15 $\%_{mass.}$ UO_2 et élaboré en creuset C-SiC. 58
Tableau 14. Liste des métaux utilisés et leurs compositions massiques pour les essais à petite échelle. 59
Tableau 15. Liste des métaux utilisés et leurs compositions massiques pour les essais à grande échelle. 59
Tableau 16. Composition chimique du creuset C-SiC Salamander Super. 60
Tableau 17. Matières premières utilisées lors de l'élaboration des verres. 61
Tableau 18. Photographies des verres de base coulés sur plaque. 63
Tableau 19. Photographies des verres dopés en néodyme coulés sur plaque. 64
Tableau 20. Composition chimique nominale des verres en uranium élaborés en conditions oxydantes (NU6, NU15, CU6 et CU15) et réductrices (NU6-CSiC). 66
Tableau 21. Photographies des verres dopés uranium élaborés en conditions oxydantes. 69
Tableau 22. Standards utilisés pour les analyses MEB. 74
Tableau 23. Standards utilisés pour les analyses WDS. 75
Tableau 24. Composition chimique du verre I utilisé pour les mesures électrochimiques. 79
Tableau 25. Comparaison des compositions massiques et normalisées des verres inactifs quantifiées par EDS et WDS (7 à 20 pointés EDS/ WDS pour chaque échantillon) 86
*Tableau 26. Compositions massiques et normalisées des verres en U quantifiées par EDS ou WDS. * La quantification par EDS est réalisée à l'aide de témoins virtuels (6 à 12 pointés EDS ou 30 pointés WDS pour chaque échantillon).* 89
Tableau 27. Données sur les propriétés physiques, thermiques et rhéologiques des verres N, NC et C. T_g, T_C, T_E représentent respectivement la température de transition vitreuse, de cristallisation et du phénomène endothermique (C). Les paramètres AM (A et F) sont calculés à partir du modèle AM. Les astérisques indiquent que des cristallisations sont présentes à cette température. 90
Tableau 28. Données sur les propriétés physiques, thermiques et rhéologiques des verres NNd6, NHf6 et CNd6. T_g, T_C, T_E représentent respectivement la température de transition vitreuse, de cristallisation et du phénomène endothermique (C). Les paramètres AM (A et F) sont calculés à partir du modèle AM. 95

Tableau 29. Récapitulatif des verres disponibles pour les expériences de solubilité et d'interactions verre-métal. Pour les essais d'interactions verre-métal, les différents verres possèdent la même teneur en élément Hf, Nd ou U. _____ *102*
Tableau 30. Récapitulatif des valeurs de solubilité de l'hafnium dans les différents verres en pourcentages massiques. Les parenthèses indiquent la dénomination employée pour les verres dans l'article. _____ *119*
Tableau 31. Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour obtenir les différentes fugacités en oxygène imposées au verre CHf25 par le mélange de gaz CO/CO_2 et le creuset C_g. _____ *120*
Tableau 32. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes des verres CHf25-NNO, CHf25-IW et CHf25-CCO après les essais de solubilité à 1400°C (environ 60 pointés WDS par échantillon). _____ *122*
Tableau 33. Estimation de la fugacité en oxygène lors de l'élaboration des différents verres. _____ *126*
*Tableau 34. Positions et déplacements des pics d'absorption au seuil M_{IV} de l'uranium ainsi que les degrés d'oxydation moyens associés des verres dopés en uranium et des références. * La position des pics est déterminée par la déconvolution du spectre par des gaussiennes avec l'aide du logiciel OriginPro. ** Le degré d'oxydation moyen est obtenu par une interpolation linéaire entre les positions des références pures (métastudtite et UO_2).* _____ *128*
Tableau 35. Proportions des degrés d'oxydation, degré d'oxydation moyen de l'uranium et fugacité en oxygène associées pour les différents verres. Les proportions des degrés d'oxydation sont obtenus par combinaisons linéaires à partir des spectres de référence. Les incertitudes données correspondent à des incertitudes calculées par le logiciel Athena suite à l'ajustement des courbes par combinaisons linéaires. Elles ne sont pas nécessairement représentatives de la réalité et sont très probablement sous-estimées. _____ *130*
Tableau 36. Conditions expérimentales pour les essais de solubilité du verre C à 1400°C. _____ *134*
Tableau 37. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes des verres CU15-NNO, CU15-IW et CU15-CCO après les essais de solubilité à 1400°C (environ 30 à 40 pointés WDS par échantillon). _____ *135*
Tableau 38. Fugacités en oxygène imposées par les tampons redox selon la température à partir des données thermodynamiques en corps pur et des mesures électrochimiques. _____ *140*
Tableau 39. Conditions expérimentales des essais en réacteur thermochimique à 1250°C pour le verre NU15. *141*
Tableau 40. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes des verres CU15-NNO, CU15-IW et CU15-CCO après les essais de solubilité en réacteur thermochimique à 1250°C (7 à 9 pointés EDS par échantillon). _____ *142*
Tableau 41. Conditions expérimentales des essais en réacteur thermochimique à 1400°C pour le verre NU15. *145*
Tableau 42. Compositions chimiques des verres NU15-NNO, NU15-IW et NU15-CCO acquises par EDS après les essais de solubilité en réacteur thermochimique à 1400°C (6 à 16 pointés EDS par échantillon). _____ *147*
Tableau 43. Solubilité de l'uranium dans le verre en fonction de la fugacité en oxygène, de la température et de la composition du verre. Le degré d'oxydation majoritaire est estimé à partir des études XANES. Le second degré d'oxydation majeur est indiqué entre parenthèses. _____ *148*
Tableau 44. Comparaison des propriétés de solubilisation de l'uranium et de ses simulants, l'hafnium et le néodyme. Les données sur le néodyme proviennent de la littérature (Li et al., 2004). _____ *153*
Tableau 45. Liste des essais d'interactions verre-métal réalisés à 1400°C. _____ *162*
Tableau 46. Compositions chimiques en pourcentages massiques de l'échantillon CNd6-InoxCu après 1h de fusion (5 à 8 pointés EDS par phase). _____ *167*
Tableau 47. Compositions chimiques en pourcentages massiques d'éléments de l'échantillon CNd6-InoxCuAl après 3h de fusion (3 à 11 pointés EDS par phase). _____ *170*
Tableau 48. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes du verre NNd6-InoxCuAl après 3h de fusion (7 pointés EDS). _____ *171*
Tableau 49. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes des verres dopés en néodyme, en hafnium et en uranium après 3h de fusion en présence d'une phase métallique (5 à 12 pointés EDS). _____ *172*
Tableau 50. Composition chimique en pourcentages atomiques des éléments, acquise par EDS, des phases complexes contenant du néodyme à l'état métallique, observées dans l'échantillon NNd6-Al. _____ *175*
Tableau 51. Composition chimique en pourcentages atomiques des éléments, acquise par EDS, des phases complexes contenant du néodyme à l'état métallique, observées dans l'échantillon CNd6-Al2. _____ *178*

Tableau 52. Composition chimique en pourcentages atomiques des éléments, acquise par EDS, des phases complexes contenant de l'hafnium à l'état métallique, observées dans l'échantillon NHf6-Al._____ 181
Tableau 53. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes de deux zones caractéristiques de l'échantillon NU6-Al après 15 min de fusion (6 à 7 pointés EDS par zone)._____ 184
Tableau 54. Composition chimique en pourcentages atomiques, acquise par EDS, d'une phase complexe contenant de l'uranium à l'état métallique, observée dans l'échantillon NU6-Al. _____ 185
Tableau 55. Composition chimique en pourcentages atomiques, acquise par EDS, des éléments des cristallisations présentes dans les verres dopés au néodyme. _____ 190
Tableau 56. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes de la matrice vitreuse en différents zones de l'échantillon CNd6-Al en fonction de la durée de l'interaction (6 à 8 pointés EDS par zone). _____ 195
Tableau 57. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes de la matrice vitreuse en différents zones de l'échantillon CNd6-InoxCuAl en fonction de la durée de l'interaction (6 à 12 pointés EDS). _____ 197
Tableau 58. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres de bases et des verres dopés avec les simulants en pourcentages massiques et molaires d'oxydes. _____ 215
Tableau 59. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés en uranium élaborés à différentes fugacité en pourcentages massiques et molaires d'oxydes. Les chiffres 1,2,3 représentent, respectivement, la partie haute, intermédiaire et basse de l'échantillon et la lettre a correspond à une zone où un halo contrasté blanc est présent. _____ 216
Tableau 60. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée du verre N dopés en uranium et élaborés à différentes fugacités en oxygène en pourcentages massiques et molaires d'oxydes pour les essais de solubilité à 1250°C._____ 217
*Tableau 61. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres N et C dopés en uranium et élaborés à différentes fugacités en oxygène en pourcentages massiques et molaires d'oxydes pour les essais de solubilité à 1400°C. * Les astérisques correspondent à des quantifications obtenues par WDS. _ 218*

Introduction générale

Afin de conditionner de manière pérenne les déchets nucléaires de Haute Activité et à Vie Longue (HAVL), la France a choisi un procédé de vitrification. Il consiste à immobiliser les solutions de produits de fission dans une matrice vitreuse borosilicatée. En tant que matrice de conditionnement, le verre présente de multiples avantages. Il peut incorporer, à l'échelle atomique, un grand nombre d'éléments chimiques au sein de sa structure et possède de bonnes propriétés de stabilité thermique, de résistance à l'auto-irradiation et de durabilité chimique. Pour toutes ces raisons, d'autres procédés de vitrification sont actuellement à l'étude afin de conditionner de nouveaux types de déchets. En particulier, un procédé d'incinération-vitrification est développé dans le but de traiter des déchets de type alpha contenant principalement des oxydes et des métaux contaminés exclusivement en actinides, essentiellement en oxydes d'uranium de plutonium (UO_2 et PuO_2). Son principe repose sur l'incorporation des actinides dans un bain de verre en contact avec les métaux fondus issus du déchet (Figure 1). Après refroidissement de cet ensemble au sein du creuset d'élaboration, le colis final est constitué de deux phases :

- une phase verrière incorporant à la fois la fraction minérale issue du déchet et *a priori* la totalité des actinides,
- une phase métallique, plus dense, provenant de la fraction métallique du déchet et se composant d'acier inoxydable, de cuivre et d'aluminium.

Le verre de confinement dans le cadre de ce procédé est un verre aluminosilicaté.

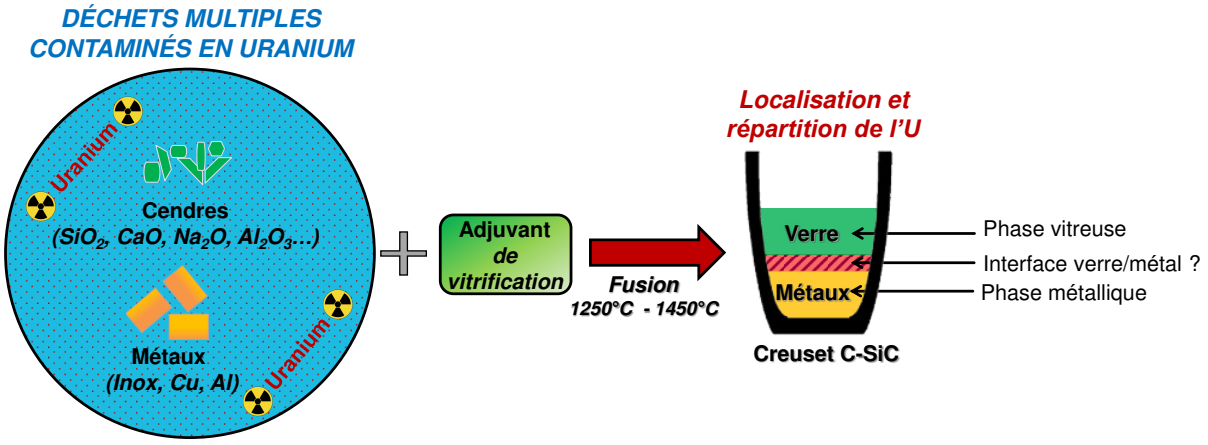

Figure 1. Schéma de synthèse du procédé d'incinération-vitrification des déchets.

Lors de ce procédé, plusieurs contraintes sont imposées à la fonte verrière. La température d'élaboration de la matrice de conditionnement est élevée par rapport à celle du procédé de vitrification des solutions de produits de fission (environ 1100°C). Elle est comprise entre 1250°C et 1400°C afin d'assurer la fusion de la fraction métallique. De fortes concentrations en actinides sont également attendues dans le verre, à savoir une quantité maximale allant jusqu'à 1 $\%_{mass.}$ de PuO_2 et 13 $\%_{mass.}$ d'UO_2. Enfin, un milieu très réducteur est imposé au bain de verre par le creuset et les métaux fondus.

Cet environnement réducteur induit des phénomènes d'oxydoréduction au sein du verre qui modifient les états d'oxydation des actinides et par conséquent, leurs propriétés comme leur solubilité dans le verre.
Au sein du système mixte verre-métal, il s'agit alors de savoir où vont se localiser les actinides, dans quelles proportions et sous quelles formes. Pour répondre à ces questions, il est nécessaire d'étudier la solubilisation et les limites d'incorporation des actinides dans le verre fondu en conditions réductrices. D'autre part, une étude sur les phénomènes d'oxydoréduction mis en jeu entre le verre et le métal doit être menée afin de connaître l'évolution de la composition de ces deux phases au cours de la réaction et de savoir si la réduction à l'état métallique des actinides peut se produire.

Dans ce travail, nous considérons le cas de l'uranium et de ses simulants potentiels, l'hafnium et le néodyme. Il est indispensable de disposer de simulants non radioactifs et représentatifs du comportement de l'uranium pour les problématiques considérées car ces simulants seront utilisés pour les essais préparatifs à l'échelle 1 sur prototype.
Le premier objectif de cette thèse est d'acquérir des données sur la solubilité et le degré d'oxydation de l'uranium dans des verres aluminosilicatés élaborés en conditions réductrices. Dans un second temps, la localisation et la répartition de l'uranium sont étudiées au sein du système mixte verre-métal afin de savoir s'il est à l'état métallique en présence des métaux fondus. En parallèle, ces résultats sont comparés à ceux obtenus à l'aide des simulants de l'uranium afin d'évaluer leur représentativité.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Après le rappel de différentes notions sur l'état vitreux et les phénomènes d'oxydoréduction, le chapitre 1 comporte un état de l'art sur les degrés d'oxydation et les solubilités des actinides (U, Pu) et de leurs simulants respectifs dans les verres. L'intérêt porté à l'uranium est alors justifié. Le chapitre 2 présente le choix des systèmes, les protocoles d'élaboration et les techniques de caractérisation des verres utilisés dans ce travail. Les propriétés physico-chimiques et redox du verre sont également examinées. Une étude comparative des solubilités de l'uranium et de l'hafnium dans les verres est ensuite menée dans le chapitre 3. Pour cela, plusieurs montages spécifiques ont été mis en œuvre afin de contrôler les conditions redox imposées au verre. Les degrés d'oxydation de l'uranium au sein de la matrice vitreuse sont également caractérisés. Enfin, le chapitre 4 traite des mécanismes d'interactions verre-métal d'un point de vue thermodynamique et cinétique. L'impact de la phase métallique sur le verre ainsi que sur la localisation de l'uranium et de ses simulants est étudié. La formation et la dissolution de phases cristallines lors des interactions sont expliquées à partir des diagrammes de phases.

Chapitre 1 Étude bibliographique

Dans cette étude bibliographique sont abordées des notions sur la structure et la chimie des verres d'oxydes, en particulier les phénomènes d'oxydoréduction mis en jeu lors de leur élaboration. Les verres d'aluminosilicates correspondant à nos verres d'étude (CaO-Al_2O_3-SiO_2 et Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2) sont examinés de manière approfondie. Ensuite, les états d'oxydation des actinides sont précisés dans le verre en fonction des conditions d'élaboration. Plusieurs techniques de caractérisation du degré d'oxydation sont détaillées en ce qui concerne l'uranium. Enfin, une synthèse des données existantes sur les solubilités respectives des actinides (U, Pu) et de leurs simulants inactifs dans le verre est réalisée. L'ensemble de ces informations est utile au choix des simulants. Par ailleurs, cette bibliographie met en évidence les données nécessaires à prendre en considération afin de répondre à nos objectifs.

I. LES VERRES D'OXYDES

I.1. État vitreux

I.1.1 Approche structurale

Le premier modèle décrivant la structure des verres a été proposé par Frankenheim en 1835 et repris par Lebedev en 1921 (Poraikoshits, 1990). Il repose sur l'hypothèse selon laquelle le verre serait constitué d'assemblages de petits cristaux, appelés cristallites (Figure 2, a). Ces derniers seraient de taille suffisamment faible pour nepas donner lieu à un diffractogramme des rayons X composé de pics bien définis. Cependant, cette théorie est largement remise en question avec les moyens technologiques actuels.

La théorie du réseau aléatoire continu, développée par Zachariasen, propose une autre vision du réseau vitreux (Zachariasen, 1932). Elle est fondée sur les similitudes qui existent entre le verre et le cristal au niveau des liaisons et du motif structural. Ce modèle, appuyé expérimentalement par Warren (Warren, 1942) décrit le verre comme un enchaînement désordonné et continu de polyèdres tétraédriques liés par leurs sommets formant ainsi un réseau tridimensionnel (Figure 2, b). Zachariasen énonce 4 règles que doivent satisfaire les formateurs de réseau :

- La coordinence du cation doit être faible (3 ou 4),
- Aucun ion oxygène ne doit être lié à plus de deux cations,
- Les polyèdres formés par les atomes d'oxygène doivent uniquement avoir en commun leurs sommets, et non leurs arêtes ou leurs faces,
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

À partir de ce modèle, il a été possible de décrire la structure des verres silicatés. Dans ces verres, les motifs structuraux de base sont des tétraèdres SiO_4.
Les modificateurs de réseau tels que le sodium ou le calcium s'insèrent aléatoirement dans les interstices du réseau continu formé par les atomes des formateurs.

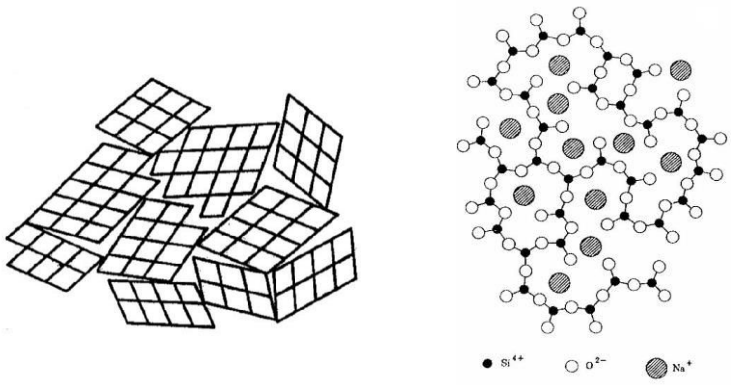

Figure 2. Représentation schématique plane du modèle des cristallites (a) et du réseau aléatoire continu (b) (Zarzycki, 1982a).

Bien que ce modèle fut l'un des plus utilisés pour conceptualiser le réseau vitreux, il n'est applicable que pour des verres d'oxydes. Les verres de titanates montrent les limites de ce modèle. Dans ce type de verre, la première règle de Zachariasen n'est pas respectée. Le titane, formateur de réseau, est relié à huit autres atomes au sein de cette structure (coordinence octaédrique).

Zarzycki (Zarzycki, 1982a) considère ces deux modèles comme des cas extrêmes et estime que la réalité doit occuper une position intermédiaire, plus complexe et variable selon la nature du verre en question. En effet, des modèles modernes de la structure des verres remettent en cause ou affinent les précédents.

Plus récemment, le modèle du paracristal (Poraikoshits, 1990) décrit une structure paracristalline dans laquelle la maille est déformée aléatoirement (Figure 3, a).

Le modèle d'Ingram de l'agrégat mixte contraint (Ingram, 1991) conçoit le verre comme une agglomération aléatoire de domaines très ordonnés (clusters ou pseudo phases) entourés d'un tissu de connexion continu très désordonné (Figure 3, b).

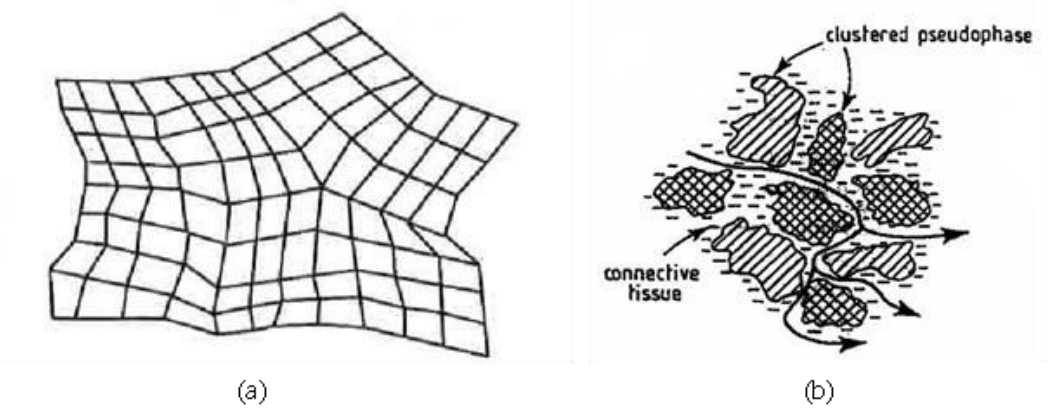

Figure 3. Représentation schématique plane du modèle du paracristal (a) et du modèle d'Ingram de l'agrégat mixte contraint (b) (Ingram, 1991).

Le modèle du réseau aléatoire modifié (Greaves, 1985) affine le modèle de Zachariasen. À partir d'études spectroscopiques des rayons X, Greaves considère que l'ajout de modificateurs de réseau, tels que Na_2O à des formateurs de réseau comme SiO_2, entraîne la formation de deux domaines interconnectés riches en l'un ou l'autre de ces deux types d'oxydes (Figure 4, a). Les zones de ségrégation des cations modificateurs établissent des canaux offrant des chemins pour la diffusion de ces ions. Ces chemins de percolation sont mis en évidence grâce à de l'imagerie AFM (« Atomic Force Microscopy ») sous ultra vide effectuée sur des verres de silicates de sodium (Frischat et al., 2004) (Figure 4,b).

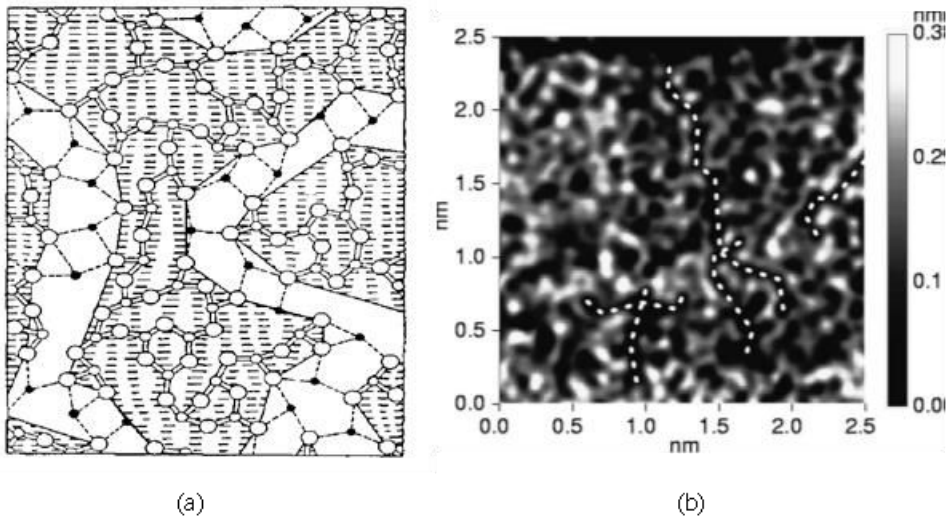

Figure 4. (a) Représentation schématique plane du modèle du réseau aléatoire modifié (Greaves, 1985) et (b) imagerie AFM sous ultra vide en mode sans contact d'une surface fracturée d'un verre silicaté de sodium mettant en lumière les canaux riches en oxydes modificateurs de réseau (Frischat et al., 2004).

I.1.2 Approche thermodynamique et cinétique

Le verre possède la particularité de présenter un phénomène de transition vitreuse mis en évidence par l'évolution de propriétés thermodynamiques avec la température telles que le volume spécifique ou l'enthalpie. Une continuité du premier ordre de ces variables thermodynamiques marque le passage progressif entre les états liquide et vitreux.

Dans la littérature, une analogie est souvent faite entre les propriétés thermodynamiques d'un verre et d'un cristal (Figure 5, a). La diminution de la température jusqu'à la température de fusion T_f contracte le liquide. On parle d'état stable. Deux possibilités se présentent alors :

- Soit le liquide subit une variation du volume spécifique conduisant à la cristallisation du matériau. Le solide cristallin continue à se contracter, plus légèrement, avec la diminution de la température.
- Soit le liquide passe par un état métastable, appelé liquide surfondu, avec une contraction de volume identique à celle du liquide primitif (pas de changement de pente). Une diminution prolongée de la température amène le liquide surfondu dans le domaine de transition vitreuse. Un coude dans la courbe de refroidissement se forme. La viscosité du liquide métastable augmente fortement, entravant peu à peu les mouvements des atomes, jusqu'à une valeur de 10^{12} Pa.s pour la température de transition vitreuse T_g. Le système se fige pour former un verre.

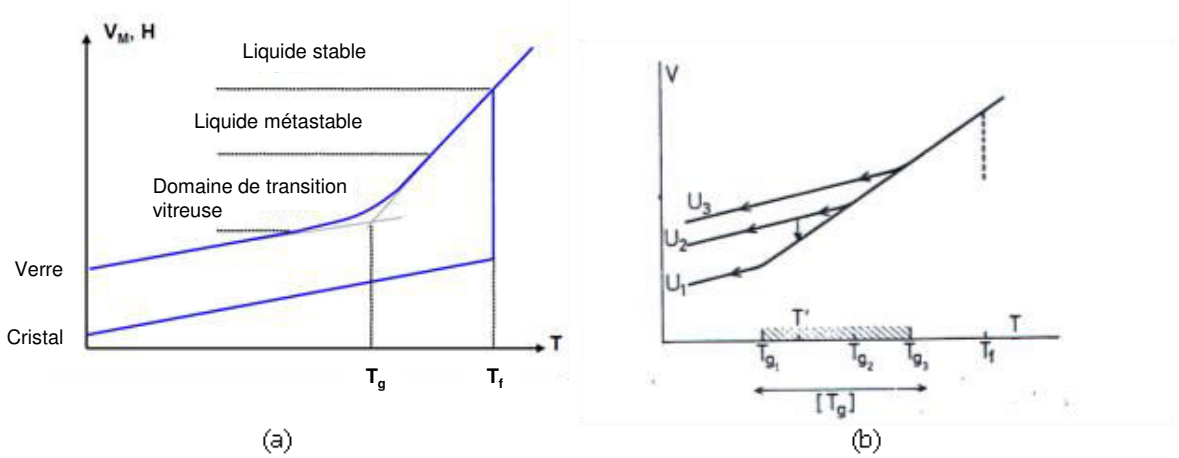

Figure 5. Graphiques de la variation de volume molaire (ou de l'enthalpie) en fonction de la température montrant (a) le phénomène de transition vitreuse et (b) l'influence de la vitesse de refroidissement sur la position de la température de transition vitreuse T_g (Zarzycki, 1982b).

On parle plutôt d'un intervalle de transition vitreuse que d'une température de transition vitreuse car la T_g varie en fonction de la vitesse de refroidissement (Figure 5, b). Plus le refroidissement est rapide, plus la T_g est décalée vers les hautes températures. Selon la cinétique de refroidissement, le verre final possède des états thermodynamiques différents.
Pour déterminer la température de transition vitreuse T_g d'un verre, les techniques expérimentales les plus fréquemment utilisées sont la dilatométrie et l'analyse thermique différentielle (ATD).

Angell (Angell, 1991) classifie les liquides selon leur caractère fort ou fragile en utilisant une température où la viscosité est très importante, classiquement à la température de transition vitreuse. Un verre fondu est dit « fort » lorsqu'il possède un comportement Arrhénien ce qui signifie que le logarithme de sa viscosité est linéaire par rapport à l'inverse de la température. C'est le cas de la silice pure. Dans le cas contraire, l'écart à un comportement Arrhénien traduit un comportement dit « fragile ». La notion de fragilité cinétique m est définie comme la pente de la courbe du logarithme de la viscosité en fonction de T_g/T à la température de transition vitreuse (Figure 6). Pour la silice pure, m est égale à 100. Cette fragilité reflète le degré d'ordre à courte distance. Un verre fort possède un fort degré d'ordre à courte distance alors qu'un verre faible ne dispose pas d'un ordre à courte distance totalement bien défini.

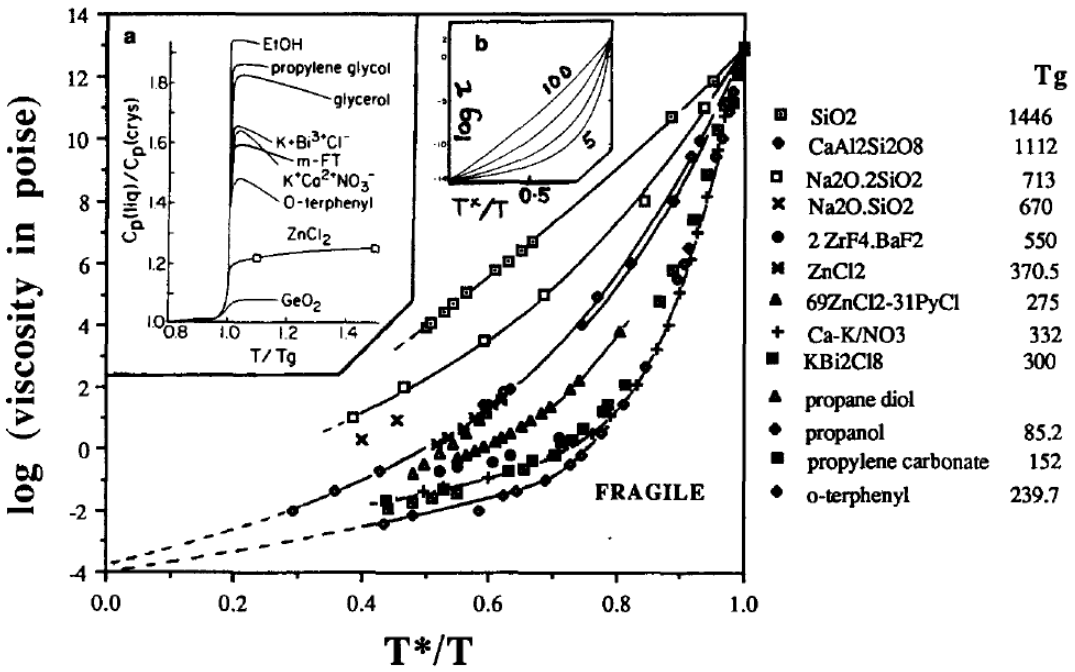

Figure 6. Graphique représentant le comportement fragile ou fort d'un verre fondu par le tracé du logarithme de la viscosité en fonction de T_g/T (Angell, 1991).

L'approche cinétique consiste à dire qu'un verre se forme quand la cristallisation n'a pas lieu. La cristallisation se décompose en deux étapes : la nucléation et la croissance cristalline. La nucléation ou germination est l'apparition de germes, c'est-à-dire d'amas hétérogènes aléatoires possédant une taille critique suffisante pour devenir un point de départ pour une nouvelle phase cristalline. On parle de nucléation homogène. Par opposition, la nucléation hétérogène correspond à l'apparition de germes sur des sites préférentiels. Les imperfections de la surface, les défauts ainsi que les impuretés favorisent la germination en abaissant l'énergie de surface nécessaire à la formation de germes. La vitesse de germination est le nombre de germes par unité de volume et de temps. Ces germes croissent avec une certaine vitesse, appelée vitesse de croissance jusqu'à former une phase cristalline. C'est la croissance cristalline. Ces vitesses sont toutes deux des fonctions de la température (Figure 7).

Un verre sera obtenu soit par absence de germes soit par une vitesse de croissance trop faible. Cette approche ne tient pas compte de la vitesse de trempe. Des diagrammes TTT (Temps-Température-Taux de transformation) soulignent l'effet de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation.

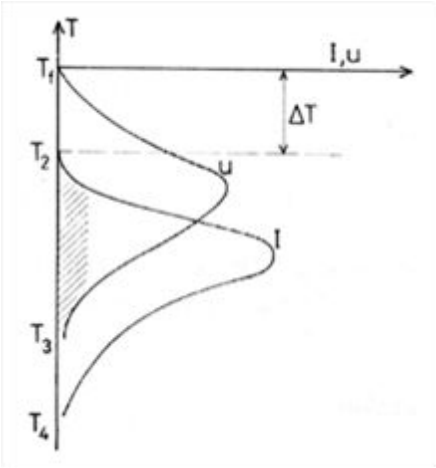

Figure 7. Graphique représentant la variation des vitesses de nucléation I et de croissance cristalline u en fonction de la température. L'intervalle de températures entre T_2 et T_3 correspond à la zone de formation des cristaux où les phénomènes de nucléation et de croissance se produisent de façon concomitante (Zarzycki, 1982b).

I.1.3 Rôle structural des oxydes

Les différents cations du réseau vitreux peuvent être classés en trois catégories selon leur rôle structural et leur aptitude à la vitrification. On distingue les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires. Le critère de Dietzel (Scholze, 1991) indique que les ions modificateurs de réseau ont une force de champ inférieure à 0,35, les intermédiaires entre 0,5 et 1 et les formateurs de réseau entre 1 et 2. La force de champ est définie par le rapport Z/a^2, où Z est la charge du cation, et a la distance moyenne cation-oxygène ou le rayon ionique du cation. Elle traduit le pouvoir polarisant du cation.

Les formateurs de réseau sont les oxydes qui peuvent, à eux seuls, former un verre. Les principaux oxydes concernés sont SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2 et As_2O_3.

Les modificateurs de réseau ne peuvent pas former le verre seuls. Les alcalins (Na_2O, K_2O…) et alcalino-terreux (CaO, MgO…) ainsi que certains éléments de transition et terres rares font partie de ce groupe. Ils sont divisés en deux sous-groupes : les modificateurs de réseau vrais et les compensateurs de charges. Les modificateurs de réseau vrais dépolymérisent le réseau par la création d'oxygènes non-pontants NBO (« Non-Bridging Oxygen ») en cassant les liaisons formateur-oxygène (Figure 8). Les NBO relient les atomes du réseau avec des liaisons plus faibles que celles mises en jeu avec les oxygènes pontants. Plus le nombre d'oxygènes non-pontants est grand, plus le verre est dépolymérisé.
La présence de modificateurs de réseau vrais s'accompagne, à l'échelle macroscopique, d'une diminution de la viscosité et d'un abaissement de la température de transition vitreuse. Les compensateurs de charge assurent l'électroneutralité de la structure en compensant les charges négatives des polyèdres formateurs de réseau comme les entités AlO_4^- et BO_4^-.

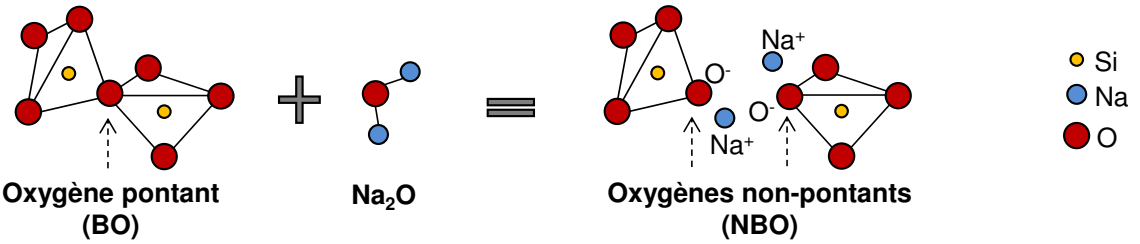

Figure 8. Schématisation de la création d'oxygènes non-pontants suite à la rupture d'une liaison pontante Si-O-Si du réseau de silice par un oxyde de sodium.

Les intermédiaires se comportent de deux façons.

- Soit ils peuvent devenir à la fois formateurs ou modificateurs de réseau selon la composition du verre. Si la charge du cation est compensée alors le cation deviendra formateur de réseau et, dans le cas contraire, modificateur de réseau.
- Soit ils sont considérés comme des intermédiaires vrais. Les cations se positionnent dans les espaces créés par les modificateurs et assurent la connectivité entre les chaînes formés par les formateurs. Dans une certaine mesure, ils participent à la polymérisation du réseau vitreux.

Le degré de polymérisation $\mathbf{NBO/T}$, correspondant au nombre d'oxygènes non-pontants par unité tétraédrique, est calculé directement à partir de la composition du verre (Mysen et al., 1985):

$$NBO/T = \sum_i n \frac{M_i^{n+}}{T} \qquad \textit{(Équation 1)}$$

Avec $\mathbf{M_i^{n+}}$ le nombre de cations modificateurs, $\mathbf{n}$ la charge du cation, et $\mathbf{T}$ le nombre de cations en coordinence tétraédrique. Ce paramètre semble contrôler les propriétés du verre. Selon le degré de polymérisation, différentes entités tétraédriques Q^n (à titre d'exemple, SiO_4) peuvent exister au sein du réseau vitreux (Figure 9).

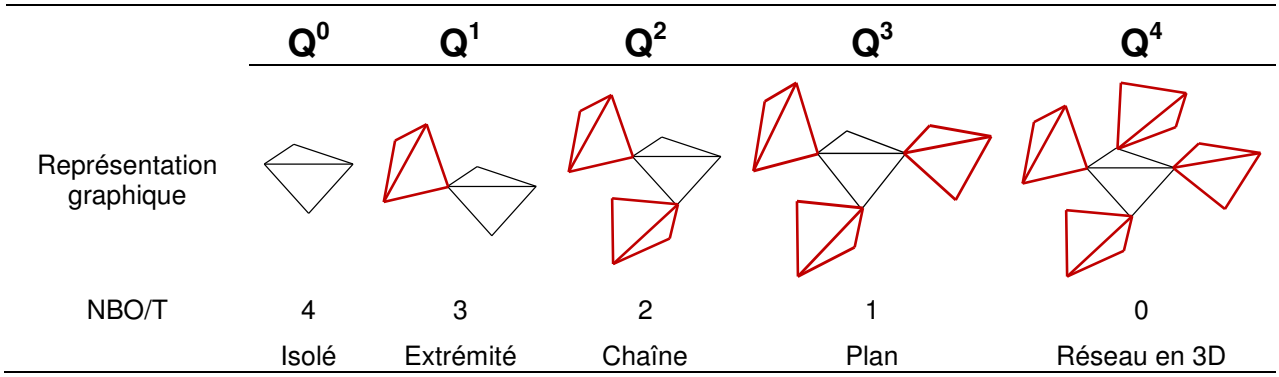

Figure 9. Représentation de la connectivité des entités tétraédriques SiO_4 Q^n pouvant exister dans le réseau silicaté. Les Q^n représentent des entités avec n oxygènes pontants.

I.1.4 Les verres d'aluminosilicates du système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ et $Na_2O\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$

La structure des verres d'aluminosilicates a été largement étudiée à l'aide de diverses techniques comme les spectroscopies Raman, infrarouge et d'absorption des rayons X, la résonnance magnétique nucléaire (RMN) et la dynamique moléculaire (DM).

La structure d'un verre aluminosilicaté dépend du ratio M* défini selon la formule suivante (Davis et al., 2003; Toplis and Dingwell, 2004) :

$$M^* = \frac{x(CaO)+x(Na_2O)}{x(CaO)+x(Na_2O)+x(Al_2O_3)} \qquad \textit{(Équation 2)}$$

Avec $\mathbf{x(i)}$, la fraction molaire de l'oxyde i.

Lorsque $\mathbf{M}^*$ > 0,5, le verre est dit peralcalin, c'est-à-dire qu'il présente un excès d'ions modificateurs par rapport aux ions Al^{3+}. L'aluminium joue un rôle de formateur de réseau et se trouve sous la forme majoritaire AlO_4^- (coordinence 4), même si une faible quantité d'AlO_5^{2-} (coordinence 5), inférieure à 8 %, a été observée par RMN ^{27}Al MQMAS (Neuville et al., 2006; Neuville et al., 2007). De plus, l'aluminium est préférentiellement en configuration Q^4 pour un ratio Al/Si > 1 (Cormier et al., 2003; Lee and Stebbins, 2006; Mysen, 1990; Neuville et al., 2006; Neuville et al., 2007) ce qui signifie qu'il n'est pas directement relié à des oxygènes non-pontants. Des liaisons Al-O-Ca ont été mises en évidence par RMN ^{17}O (Allwardt et al., 2003) et par X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) au seuil K de l'aluminium (Neuville et al., 2004) pour des verres à faibles teneurs en SiO_2. Les ions modificateurs en excès, qui ne sont pas impliqués dans la compensation de charge des tétraèdres AlO_4^-, créent des oxygènes non-pontants en coupant les liaisons Si-O. La nature de l'ion modificateur a aussi une incidence sur la structure. Dans le cas du système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2, les sites des NBO sont partagés de préférence avec des atomes de Ca plutôt qu'avec des atomes de Na (Cormier and Neuville, 2004). Le calcium et le sodium se présentent dans un polyèdre distordu avec respectivement 7 et 6 atomes voisins d'oxygène. La taille et la force de champ de l'ion modificateur considéré modifient aussi son mode d'insertion dans le réseau et peuvent notamment impacter sur les proportions de AlO_5^- présents dans le verre (Neuville et al., 2008).
À l'inverse de la description du modèle aléatoire sur l'ordre à moyenne distance, des auteurs ont mis en évidence qu'une hiérarchie structurale était présente dans le verre (Moesgaard et al., 2010). Cette hiérarchie organise la structure en régions dépolymérisées riches en cations modificateurs (Ca et/ou Na) et en régions fortement polymérisées alternant des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 (Figure 10).

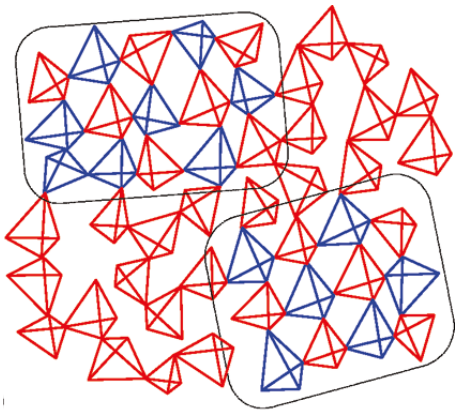

Figure 10. Représentation schématique en deux dimensions du modèle hiérarchique sur l'ordre à moyenne distance. Seuls les tétraèdres formateurs sont représentés ici. Les tétraèdres rouges représentent les unités SiO_4 et les tétraèdres bleus les unités ($^1/_2$Ca)AlO_4 (Moesgaard et al., 2010).

Lorsque $\mathbf{M}^*$ = 0,5, le verre possède une composition dite tectosilicate. Autrement dit, tous les ions modificateurs sont théoriquement engagés dans leur rôle de compensateur de charge.

Le verre est alors totalement polymérisé sans la présence d'oxygènes non-pontants au sein du réseau. Pourtant, des études de viscosité (Toplis and Dingwell, 2004; Toplis et al., 1997) et RMN ^{17}O (Stebbins and Xu, 1997) ont montré qu'expérimentalement une quantité non négligeable d'oxygènes non-pontants est présente dans ce type de système.

Lorsque $\mathbf{M}^* < 0,5$, le verre est dit peralumineux, il existe un défaut d'ions modificateurs par rapport aux entités AlO_4^-. Pour compenser cet excès, un réarrangement structural du réseau se produit. Une forte augmentation des unités AlO_5^{2-} et une légère présence d'unité AlO_6^{3-} sont remarquées (Neuville et al., 2006; Takahashi et al., 2015). Ces mécanismes de réarrangement restent encore à clarifier.

I.2. Mécanismes d'oxydoréduction dans le verre

I.2.1 Équilibres redox dans le verre

Dans un silicate fondu, des transferts d'électrons se produisent d'une espèce multivalente à une autre. Dans la majorité des cas, l'oxygène participe à ces réactions d'oxydoréduction (redox).

Dans le cas d'une seule espèce multivalente $\mathbf{M^{(x+n)+}/M^{x+}}$ dans le verre, l'équilibre redox peut s'écrire de manière générale avec le couple de l'oxygène $\mathbf{O_2/O^{2-}}$ (Johnston, 1965; Schreiber, 1986):

$$M^{(x+n)+} + \frac{n}{2}\, O^{2-} \leftrightarrows M^{x+} + \frac{n}{4} O_2 \qquad \textit{(Équation 3)}$$

avec $\mathbf{n}$ le nombre d'électrons échangés et $\mathbf{M^{(x+n)+}}$ et $\mathbf{M^{x+}}$ les espèces respectivement oxydante et réductrice du couple multivalent.

La constante d'équilibre $\mathbf{K(T)}$ de cette réaction est décrite par les activités des différents éléments (Pye et al., 2005) :

$$K(T) = \frac{a(M^{x+})\, a(O_2)^{n/4}}{a(M^{(x+n)+})\, a(O^{2-})^{n/2}} \qquad \textit{(Équation 4)}$$

L'activité des ions O^{2-} n'est généralement pas une grandeur connue. Comme la quantité des ions O^{2-} est très importante (solvant) par rapport aux espèces multivalentes, l'activité des ions O^{2-} (basicité) est considérée comme constante pendant les réactions redox pour un verre de composition donnée.
Par ailleurs, l'activité d'une espèce correspond à :

$$a(M) = \gamma(M)[M] \qquad \textit{(Équation 5)}$$

avec $\boldsymbol{\gamma(M)}$, le coefficient d'activité de l'espèce $\mathbf{M}$ dans le verre et $[\mathbf{M}]$ sa concentration dans le verre. Pour une concentration en ions multivalents faible, le rapport des coefficients d'activité est supposé constant pour une température et une composition de verre données. La constante d'équilibre se simplifie en :

$$K'(T) = \frac{[M^{x+}]{fO_2}^{n/4}}{[M^{(x+n)+}]} \qquad \textit{(Équation 6)}$$

La fugacité en oxygène $\boldsymbol{fO_2}$ est définie comme l'activité en oxygène moléculaire O_2 dissout dans le verre fondu.

En conclusion, les équilibres redox dépendent de la température, de la fugacité en oxygène et de la composition du verre.

I.2.2 Potentiels redox dans le verre

Les équilibres redox sont usuellement caractérisés par des potentiels d'oxydoréduction (redox) d'équilibre.

Soit les demi-équations suivantes :

$$(a)\ M^{(x+n)+} + ne^- \rightarrow M^{x+} \qquad \textit{(Équation 7)}$$

$$(b)\ O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \qquad \textit{(Équation 8)}$$

En appliquant la relation de Nernst (Sasahira and Yokokawa, 1985), il est possible de calculer les potentiels redox d'équilibre associés à chaque couple :

$$E_{éq,a} = E^0_{M^{(x+n)+}/M^{+}} + \frac{RT}{nF} ln \frac{a(M^{(x+n)+})}{a(M^{x+})} \qquad \textit{(Équation 9)}$$

$$E_{éq,b} = E^0_{O_2/O^{2-}} + \frac{RT}{4F} ln \frac{a(O_2)}{a(O^{2-})^2} \qquad \textit{(Équation 10)}$$

Par convention, le potentiel standard redox du couple de l'oxygène est nul ($\mathbf{E^0_{O_2/O^{2-}}} = 0\ V$).
À l'équilibre, ces potentiels s'égalisent ($\Delta E = \mathbf{E_{éq,a}} - \mathbf{E_{éq,b}} = 0$ V) d'où l'égalité suivante :

$$log \frac{[M^{x+}]}{[M^{(x+n)+}]} = \frac{nF}{2{,}3RT} E^0_{M^{(x+n)+}/M^{+}} + \frac{n}{2} log\, a\left(O^{2-}\right) - \frac{n}{4} log\, fO_2 - log \frac{\gamma(M^{x+})}{\gamma(M^{(x+n)+})} \qquad \textit{(Équation 11)}$$

Sachant que (Pye et al., 2005) :

$$E^0_{M^{(x+n)+}/M^{+}} = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{\Delta H^0}{nF} + T\frac{\Delta S^0}{nF} \qquad \textbf{(Équation 12)}$$

avec respectivement ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0, l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction du couple $\mathbf{M^{(x+n)+}/M^{x+}}$ avec l'oxygène.
L'égalité du rapport entre les espèces réductrices et oxydantes se réécrit de la façon suivante :

$$log \frac{[Red]}{[Ox]} = log \frac{[M^{x+}]}{[M^{(x+n)+}]} = -\frac{\Delta H^0}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S^0}{2{,}3R} + \frac{n}{2} log\, a\left(O^{2-}\right) - \frac{n}{4} log\, fO_2 - log \frac{\gamma(M^{x+})}{\gamma(M^{(x+n)+})} \qquad \textit{(Équation 13)}$$

L'Équation 11 est parfois simplifiée en :

$$log \frac{[M^{x+}]}{[M^{(x+n)+}]} = \frac{nF}{2{,}3RT} E'^0_{M^{(x+n)+}/M^{+}} - \frac{n}{4} log\, fO_2 \qquad \textit{(Équation 14)}$$

avec $\mathbf{E'^0_{M^{(x+n)+}/M^{+}}}$, le potentiel redox apparent du couple en incluant les coefficients d'activité et la basicité

D'après ces équations, les principaux paramètres influençant le redox sont aussi mis en évidence et sont détaillés à partir de l'Équation 13 (température, fugacité en oxygène et composition du verre).

I.2.2.1 Impact de la température

Expérimentalement, il est observé que l'augmentation de la température favorise les espèces réduites (Schreiber, 1986). Cette observation semble en accord avec le signe négatif de l'inverse de la température. En effet, la réduction d'un élément est une réaction endothermique ($\Delta H^0 > 0$).

I.2.2.2 Impact de la fugacité en oxygène

Pour une température donnée, la diminution de la fugacité en oxygène favorise les espèces réduites. Une variation linéaire de pente -n/4 est attendue entre le logarithme du ratio

réducteur/oxydant et celui de la fugacité en oxygène. Notons que cette relation est observée dans le cas de l'uranium pour un verre aluminosilicaté (Schreiber, 1983).

I.2.2.3 Impact de la composition du verre

Les effets de la composition sont moins évidents à interpréter. La composition du verre joue sur les valeurs des coefficients d'activité du couple multivalent et la basicité du verre, liée à l'activité des ions O^{2-}. Difficile à mesurer expérimentalement, la basicité est généralement corrélée à une propriété optique. Dans ce cas-là, on parle d'une basicité optique (Duffy, 1996; Duffy, 2003; Duffy and Ingram, 1976). Elle se calcule à partir de la composition du verre selon la relation suivante :

$$\Lambda = \sum_i x_i \Lambda_i \qquad \textit{(Équation 15)}$$

avec $\mathbf{x_i}$ la fracion molaire de l'oxyde i et $\mathbf{\Lambda_i}$ la basicité optique de l'oxyde i.
Le caractère acido-basique d'un silicate est lié à la formation d'oxygènes non-pontants et à la dépolymérisation du réseau par auto-ionisation. L'ajout de modificateurs comme les alcalins et les alcalino-terreux provoque un affaiblissement du réseau et tend à rendre le verre plus basique.
D'une façon générale, il est admis que l'augmentation de la basicité du verre favorise les espèces oxydantes (Pinet et al., 2006; Schreiber, 1986).

I.2.3 Interaction entre plusieurs éléments multivalents

Si deux ou plusieurs éléments multivalents sont simultanément introduits dans le verre fondu, les couples redox peuvent interagir entre eux par des échanges d'électrons :

$$sM^{m+} + nR^{(r-s)+} \leftrightarrows sM^{(m-n)+} + nR^{r+} \qquad \textit{(Équation 16)}$$

avec $\mathbf{M}$ et $\mathbf{R}$, deux éléments redox susceptibles d'interagir.
Dans cette équation, $\mathbf{M^{m+}}$ est réduit en $\mathbf{M^{(m-n)+}}$ alors que $\mathbf{R^{(r-s)+}}$ est oxydé en $\mathbf{R^{r+}}$.

En première approche, le sens de la réaction peut être prédit à l'aide d'une échelle redox en utilisant les potentiels redox des couples à température fixée ou d'une échelle exprimée en fugacité en oxygène (Figure 11). L'oxydant du couple de plus fort potentiel réagit avec le réducteur du couple de plus bas potentiel.

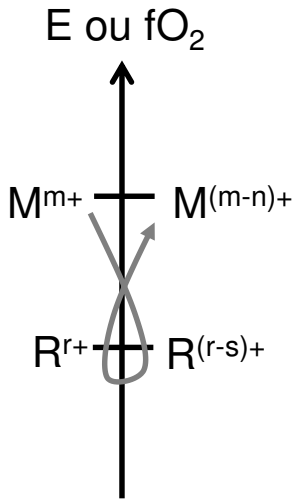

Figure 11. Représentation des couples $M^{m+}/M^{(m-n)+}$ et $R^{r+}/R^{(r-s)+}$ sur une échelle de potentiel redox (en V) ou de fugacité en oxygène (en atm).

I.2.4 Mesures électrochimiques

I.2.4.1 Mesures potentiométriques

La fugacité en oxygène d'un verre fondu (fO_2) est mesurée par potentiométrie à courant nul. Divers montages électrochimiques existent (Baucke, 1996; Di Martino et al., 2004; Montel et al., 1988; Pinet et al., 2006; Plessers et al., 1998; Schaeffer et al., 1982). Tous reposent sur le même principe qui consiste à mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans un bain de verre, une électrode de mesure et une électrode de référence (Figure 12). Ces deux électrodes sont séparées par un électrolyte solide conducteur des ions O^{2-}. Cet électrolyte est constitué de zircone partiellement stabilisée par de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) ou de magnésium (MgO). L'électrode de mesure, constituée d'un fil de platine ou d'iridium, est sans contact avec l'atmosphère au-dessus du bain de verre. Une pression en oxygène de référence connue ($\mathbf{pO_{2\ réf}}$) est imposée par un gaz (généralement de l'air avec $\mathbf{pO_{2\ réf}}$ = 0,21 atm) ou des tampons métalliques à l'électrode de référence.
La différence de potentiel entre les deux électrodes est donnée par la relation (Baucke, 1996) :

$$\boldsymbol{\Delta E = \frac{RT}{4F} ln \frac{fO_{2\ verre}}{pO_{2\ réf}}} \qquad \textbf{(Équation 17)}$$

Cette égalité, liée à l'équilibre redox du couple O_2/O^{2-}, permet de déduire la valeur de la fugacité en oxygène dans le bain de verre. L'utilisation de la fugacité en oxygène en tant qu'échelle redox permet de s'affranchir du choix de la référence utilisée lors des mesures potentiométriques.

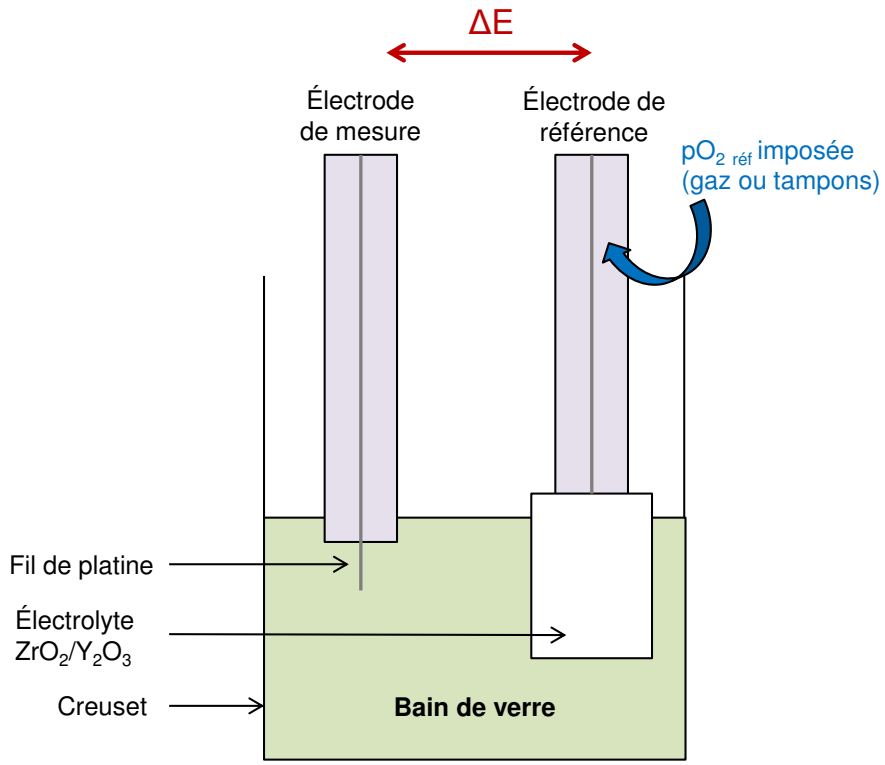

Figure 12. Schéma du dispositif de mesure de la fugacité en oxygène par potentiométrie.

I.2.4.2 Mesures voltampérométriques

Pour les mesures voltampérométriques, une troisième électrode, constituée d'une plaque en platine, est ajoutée. Cette contre-électrode assure la conduction des électrons (courant électrique). Les expériences consistent à appliquer un potentiel qui varie avec le temps entre les électrodes de référence et de mesure, puis à mesurer l'intensité du courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les courbes montrant l'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel appliqué présentent des maxima caractéristiques des mécanismes redox du transfert des électrons. Cette méthode permet de connaître le potentiel standard apparent redox d'un couple dans un verre fondu et de déduire des concentrations en éléments multivalents. La méthode dite « à vague carrée » (Square Wave Voltammetry) présente la meilleure sensibilité et résolution des pics de potentiel. Elle est ainsi très utilisée pour les verres qui sont peu conducteurs (Freude and Russel, 1987; Pinet et al., 2006; Russel, 1990; Wiedenroth and Russel, 2003).

Par cette méthode, les potentiels standard apparents des couples Ni^{II}/Ni^0, Fe^{II}/Fe^0 et Cr^{II}/Cr^0 ont été déterminés dans un verre borosilicaté à 1050°C (Petitjean et al., 2014). En utilisant l'Équation 17, la fugacité en oxygène associée à ces couples est calculée. Les couples Ni^{II}/Ni^0, Fe^{II}/Fe^0 et Cr^{II}/Cr^0 sont ainsi positionnés à une fugacité en oxygène respective de $10^{-12,9}$, $10^{-15,9}$ et $10^{-19,7}$ atm.

II. LES ÉTATS D'OXYDATION DES ACTINIDES DANS UN VERRE FONDU

Les degrés d'oxydation des éléments sont généralement déterminés à partir d'un verre refroidi à température ambiante. L'hypothèse implicite est qu'il n'y a pas de changement du redox entre un verre en fusion et un verre refroidi (Medlin et al., 1998; Russel et al., 1988). Pour les verres nucléaires, les concentrations massiques en espèces multivalentes sont suffisamment importantes pour qu'aucun changement significatif de degré d'oxydation ne se produise par réaction avec l'oxygène physiquement dissout lors du refroidissement. Par ailleurs, dans le cas où plusieurs espèces multivalentes cohabitent comme c'est le cas pour l'uranium et le plutonium, l'ordre des positions des couples sur l'échelle redox est peu modifié avec la température et le réarrangement des charges au refroidissement est considéré comme limité. Pour ces raisons, tous les degrés d'oxydation considérés par la suite ont été caractérisés dans un verre refroidi.

II.1. Les actinides et leurs simulants

La série des actinides est constituée de 15 éléments dont les principaux sont présentés dans le Tableau 1. Ils se caractérisent par un remplissage progressif des orbitales internes 5f. Les actinides présentent le phénomène de « contraction des actinides ». Pour une valence donnée, le rayon ionique diminue lorsque le numéro atomique Z augmente. Cela se traduit par une multiplicité de valences possibles pour les actinides les plus légers (de Th à Am). Les électrons de ces éléments sont ainsi plus disponibles que pour ceux des éléments lourds de cette série. Ces nombreux états d'oxydation donnent une richesse chimique et une complexité aux actinides, d'où l'intérêt de leur étude.

Z	Symbole	Nom	Configuration électronique	État d'oxydation
92	U	Uranium	$5f^3\ 6d^1\ 7s^2$	3 4 5 6
93	Np	Neptunium	$5f^4\ 6d^1\ 7s^2$ ou $5f^5\ 7s^2$	3 4 5 6 7
94	Pu	Plutonium	$5f^6\ 7s^2$	3 4 5 6 7
95	Am	Américium	$5f^7\ 7s^2$	(2) 2 3 4 5 6

Tableau 1. Structure électronique et états d'oxydation des actinides (en vert, les états d'oxydation observés dans un verre et entre parenthèses, les états d'oxydation instables).

Les propriétés chimiques d'un élément dépendent en partie de sa valence, de son électronégativité et de son rayon ionique. Une forte analogie est possible entre les actinides et la série de transition 4f des lanthanides. Les actinides sont des éléments radioactifs délicats à utiliser et nécessitant des installations particulières afin de les manipuler sans risque, il est donc commode de les remplacer par des éléments non radioactifs, nommés simulants. Le Tableau 2 présente une comparaison des degrés d'oxydation et des rayons ioniques associés pour une coordinence donnée de l'uranium, du plutonium et de leurs simulants potentiels. Les meilleurs simulants des actinides sont les lanthanides même s'ils ne correspondent pas parfaitement à l'élément simulé en termes de propriétés physico-chimiques (Ramsey et al., 1995).

	Rayon ionique (coordinence) (Å)				
Valence	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*
Pu		0,86 (6) 0,96 (8)	1,00 (6)	/	/
U	/	1,03 (6)	0,89 (6) 1,00 (8)	0,76 (6)	0,73 (6) 0,80 (8)
Ce	/	1,01 (6) 1,14 (8)	0,87 (6) 0,97 (8)	/	/
Nd	/	0,98 (6) 1,12 (8) 1,16 (9)		/	
Hf	/		0,71 (6) 0,83 (8)	/	
Zr	/		0,73 (6) 0,84 (8) 0,89 (9)	/	
Eu	1,17 (6) 1,25 (8)	0,95 (6) 1,07 (8)		/	
Gd	/	0 ,94 (6) 1,06 (8)		/	
La	/	1,04 (6) 1,18 (8)		/	

Tableau 2. Comparaison des degrés d'oxydation et des rayons ioniques de l'uranium et du plutonium avec des simulants potentiels (Haynes, 2010).

Cette comparaison n'est pas exclusive. Selon la grandeur ou le phénomène que l'on cherche à simuler, un simulant sera plus ou moins adapté. Ce dernier doit correspondre à certaines propriétés sélectionnées ou à un mécanisme similaire à celui du phénomène observé.

II.1.1 Simulants du Pu

Dans la littérature, le plutonium est majoritairement simulé par des lanthanides ou de l'hafnium.

Les espèces possédant un seul degré d'oxydation permettent de simuler un des états d'oxydation du plutonium. Le gadolinium, le lanthane et le néodyme qui sont des espèces trivalentes sont employées en tant que simulant du Pu^{III} alors que les espèces tétravalentes comme le hafnium simulent le Pu^{IV}.
Dans ce contexte, des études de solubilité du gadolinium (Feng et al., 1999), du néodyme (Lopez et al., 2003) et de l'hafnium, (Davis et al., 2003; Ellison and Hess, 1986; Feng et al.,

1999; Fox et al., 2008) ont été menées dans des verres borosilicatés en fonction de la température et de leur composition.

Des espèces multivalentes comme le cérium peuvent également être utilisées comme simulants du plutonium. Bien que le couple Ce^{III}/Ce^{IV} soit plus oxydant que le couple Pu^{III}/Pu^{IV} (Deschanels et al., 2007), le cérium tient compte du changement de la valence du plutonium selon les conditions redox. La solubilité du cérium dans le verre (Cachia et al., 2006; Lopez et al., 2003) ainsi que la caractérisation de ses degrés d'oxydation par XANES au seuil L_{III} du cérium (Darab et al., 1998; Hyatt et al., 2014; Lopez et al., 2005) et par spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS) (Fortner et al., 1997) ont été largement étudiées dans les verres de type alumino-borosilicates.

II.1.2 Simulants de l'U

Moins émissif que le plutonium donc moins contraignant à manipuler, l'uranium est rarement simulé. Il est même parfois utilisé en tant que simulant d'autres actinides (Jung et al., 2011). De plus, il demeure difficile à simuler en raison de la multiplicité de ses valences dans le verre. Les degrés d'oxydation de l'uranium en fonction des conditions redox seront développés par la suite (paragraphe II.3.1)

II.2. Caractérisation des valences du plutonium

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer sous quel degré d'oxydation se trouve le plutonium dans le verre et non d'étudier, de manière exhaustive, l'équilibre redox du plutonium.
Les degrés d'oxydation du plutonium dans le verre sont III et IV. Les espèces Pu^{IV} ont été mises en évidence dans le verre par spectrométrie d'absorption UV-visible-proche infrarouge (Eller et al., 1985; Karraker, 1982), par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) (Lam et al., 1983; Maslakov et al., 2009) et par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) (Cachia et al., 2006; Deschanels et al., 2007; Lopez et al., 2005). Dans ces études, les verres de silicates de sodium ou de borosilicates sont synthétisés entre 1100°C et 1500°C en conditions oxydantes (creusets platine ou céramique et sous air). Dans ces conditions, le plutonium est principalement sous forme Pu^{IV} dans le verre.

Afin d'obtenir des conditions d'élaboration réductrices où les espèces réduites Pu^{III} sont prédominantes, un agent réducteur est ajouté au verre, soit du nitrure d'aluminium AlN (Lopez et al., 2005) ou de silicium Si_3N_4 (Cachia et al., 2006; Deschanels et al., 2007), soit de la poudre de graphite C_g (Feng et al., 1999). Les espèces Pu^{III} sont caractérisées par des spectres XANES au seuil L_{III} du plutonium (Figure 13). Sous de telles conditions, les espèces Pu^{III} sont clairement majoritaires dans le verre. La proportion de chaque valence du plutonium n'a pas été estimée.

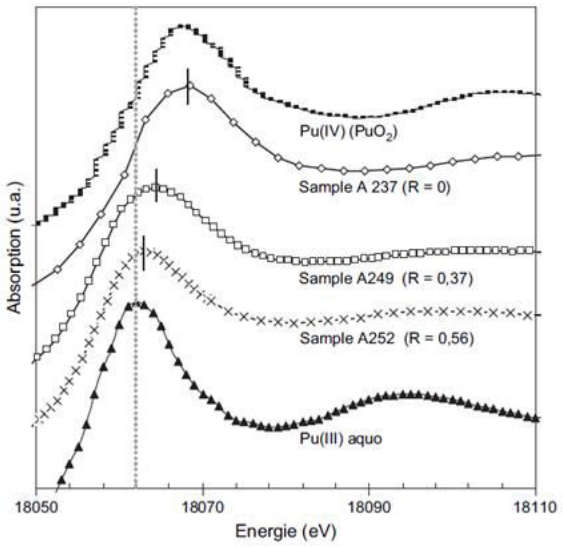

Figure 13. Spectres XANES de verres borosilicatés contenant du plutonium (entre 0,85 et 4 % massiques de PuO_2). R représente la masse de l'agent réducteur de Si_3N_4 pour un 1g de Pu et Pu(III) aquo correspond à une référence Pu^{III} en solution aqueuse (Deschanels et al., 2007).

En conclusion, le plutonium se trouve sous un état d'oxydation préférentiel selon les conditions d'élaboration du verre :

- En conditions oxydantes, Pu^{IV} est la forme majoritaire dans le verre.
- En conditions réductrices, Pu^{III} est la forme majoritaire dans le verre.

Par conséquent, les espèces du plutonium à considérer dans le procédé d'incinération vitrification sont les espèces trivalentes.

II.3. Caractérisation des valences de l'uranium

Les états d'oxydation possibles de l'uranium dans le verre et les techniques expérimentales permettant leur détermination sont abordés dans ce paragraphe.

II.3.1 Généralités sur le redox de l'uranium

L'uranium est un élément plus complexe que le plutonium car il présente trois degrés d'oxydation : U^{VI}, U^{V} et U^{IV}. L'équilibre redox U^{VI}-U^{V}-U^{IV} dans un silicate fondu a été largement étudié par Schreiber (Schreiber, 1982; Schreiber, 1983; Schreiber, 1986; Schreiber and Balazs, 1982; Schreiber et al., 1980; Schreiber, 1981). Il a montré que ces trois valences peuvent coexister au sein d'un verre fondu selon les réactions d'oxydo-réduction suivantes :

$$4U^{VI} + 2O^{2-} \leftrightarrow 4U^{V} + O_{2\,(g)} \qquad \textit{(Équation 18)}$$

$$4U^{V} + 2O^{2-} \leftrightarrow 4U^{IV} + O_{2\,(g)} \qquad \textit{(Équation 19)}$$

Pour une température et une composition données, les constantes d'équilibre associées à ces équations sont respectivement :

$$K_1 = \frac{a(U^V)^4 fO_2}{a(U^{VI})^4 a(O^{2-})^2} \qquad \textit{(Équation 20)}$$

$$K_2 = \frac{a(U^{IV})^4 fO_2}{a(U^V)^4 a(O^{2-})^2} \qquad \textit{(Équation 21)}$$

Ces égalités peuvent être réécrites sous la forme suivante :

$$-\log fO_2 = 4 \log\left(\frac{[U^V]}{[U^{VI}]}\right) + b_1 \qquad \textit{(Équation 22)}$$

$$-\log fO_2 = 4 \log\left(\frac{[U^{IV}]}{[U^V]}\right) + b_2 \qquad \textit{(Équation 23)}$$

avec b_1 et b_2, des constantes regroupant l'activité des ions oxygène dans le verre fondu, la constante d'équilibre et les coefficients d'activités des cations de l'uranium.

Ces deux équations permettent de déterminer le domaine de stabilité des différentes valences de l'uranium sur une large gamme de fugacités en oxygène. Tout d'abord, les concentrations de chaque valence sont déterminées par titration chimique ou par spectrométrie UV-VIS-NIR. Pour cette dernière méthode, un ensemble de verres étalons dopés en uranium est nécessaire à la calibration du spectrophotomètre (Schreiber, 1983). Soit R, le rapport des concentrations des couples de l'uranium U^V/U^{VI} et U^{IV}/U^V. En traçant $-\log fO_2$ en fonction du logarithme de ce rapport, des droites parallèles de pente 4 et d'ordonnées à l'origine $\mathbf{b_1}$ ou $\mathbf{b_2}$ sont obtenues (Figure 14). Une fois ces deux constantes déterminées, il est possible de connaître l'évolution de la proportion de chaque valence de l'uranium en fonction de la fugacité en oxygène. Un diagramme peut être représenté délimitant les domaines de stabilité des degrés d'oxydation de l'uranium (Figure 15).

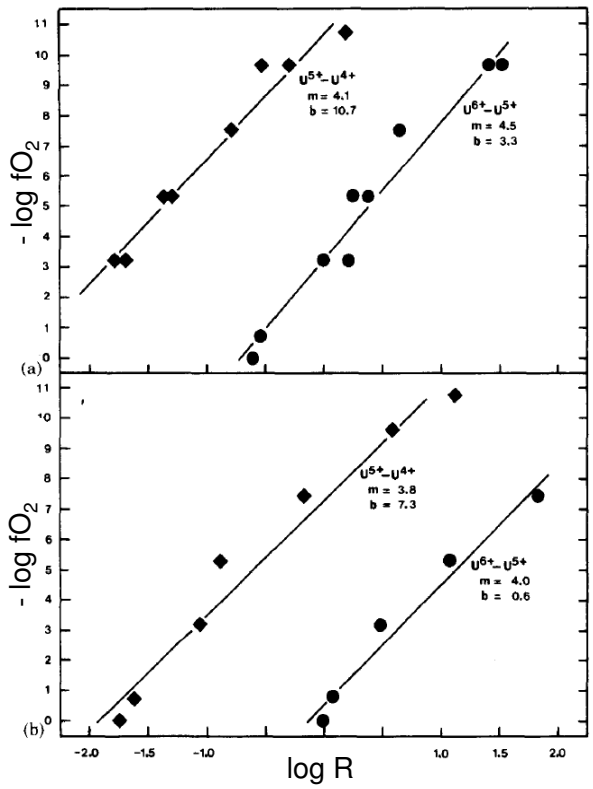

Figure 14. Équilibres redox de l'uranium U^{VI}-U^{V}-U^{IV} pour deux verres aluminosilicatés (a) et (b) élaborés à 1350°C pour une concentration à 1 $\%_{mass.}$ UO_2. R exprime le ratio oxydant/réducteur. Les losanges représentent l'équilibre U^{V}-U^{IV} et les ronds, l'équilibre U^{VI}-U^{V} (Schreiber, 1983).

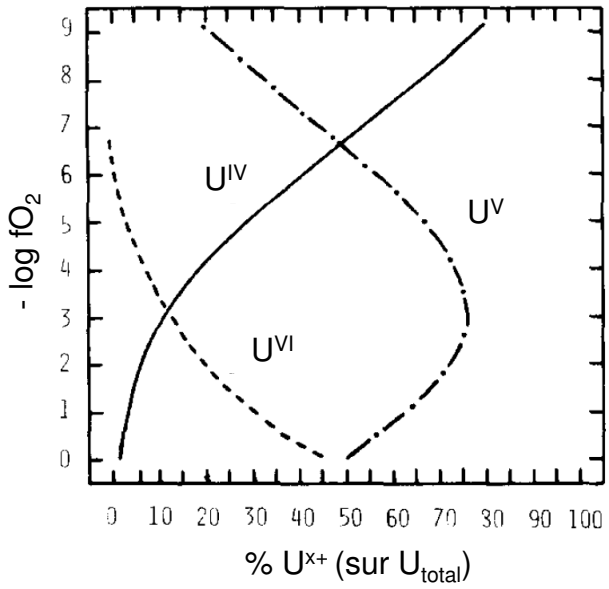

Figure 15. Proportions de chaque valence de l'uranium dans un verre aluminosilicaté élaboré à 1500°C selon la fugacité en oxygène (Schreiber, 1983).

Les équilibres redox de l'uranium ont été étudiés pour des verres borosilicatés (Schreiber and Balazs, 1982) et aluminosilicatés (Schreiber, 1983). Ils dépendent principalement de la fugacité en oxygène, de la température du verre fondu et de sa composition.

La fugacité en oxygène est le paramètre qui influence le plus la répartition des degrés d'oxydation de l'uranium. Son contrôle est assuré par un balayage d'un mélange de gaz CO_2/CO lors de l'élaboration du verre. Plus la quantité de CO est importante dans le mélange, plus la fugacité en oxygène est faible. Un diagramme d'existence de chaque valence de l'uranium (> à 10 % de l'uranium total) est présenté dans un verre aluminosilicaté contenant 7 $\%_{mass.}$ Na_2O élaboré à 1250°C (Figure 16). La forme U^{VI} est majoritairement présente pour des fugacités en oxygène élevées (de 0,21 atm) alors que l'U^{IV} est présent pour des fugacités en oxygène très basses (< 10^{-10} atm). L'apparition d'U^{V} correspond à des fugacités en oxygène intermédiaires. Il est toujours accompagné d'au moins un autre degré d'oxydation. Son domaine d'existence est très large en comparaison à son faible domaine de stabilité observé dans un solvant aqueux ou organique (Sapsford et al., 2012; Selbin and Ortego, 1969).

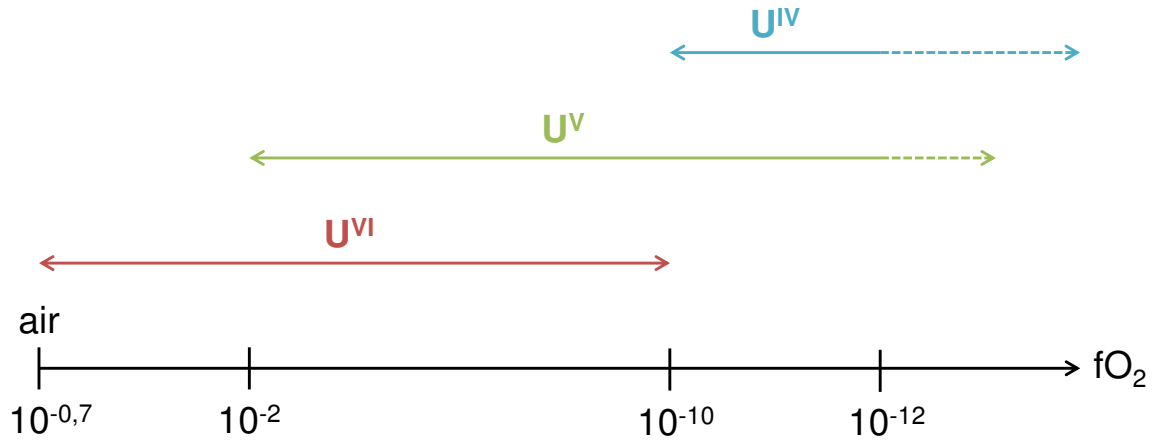

Figure 16. Diagramme d'existence des différentes valences de l'uranium en fonction de la fugacité en oxygène (en atm) pour un verre aluminosilicaté du système SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O-MgO élaboré à 1250°C (Schreiber, 1983). Les traits pleins délimitent la zone de travail de Schreiber ($10^{-0,7} \leq fO_2 \leq 10^{-12}$ atm) et les traits en pointillés représentent une extrapolation des équilibres redox de l'uranium.

Précisons que la stabilité de l'U^{III} dans le verre est un sujet assez discuté et n'a pas été clairement démontrée. Pour des expérimentations où la fugacité en oxygène varie de 0,21 à 10^{-16} atm, la présence d'U^{III} n'a pas été détectée dans des verres borosilicatés ou aluminosilicatés entre 1200°C et 1550°C. Néanmoins, la présence d'U^{III} a été observée dans un cas particulier (Schreiber and Balazs, 1982). Un spectre d'absorption UV-VIS-NIR correspondant à la forme U^{III} a été obtenu, de manière in-situ en température, suite à l'ajout d'aluminium métal à un verre borosilicaté lors de son élaboration.
Dans les sels fondus (chlorures ou fluorures), les valences U^{III} et U^0 ont largement été étudiées en présence d'agents réducteurs tels que l'aluminium et l'uranium métal (Gruen and McBeth, 1959; Hamel et al., 2007; Rault et al., 2002).

La température de la fonte verrière influence également les équilibres redox de l'uranium en favorisant les espèces réduites à haute température.
La composition du verre a un effet moins prononcé mais déplace aussi légèrement les équilibres dans un sens ou dans l'autre. L'augmentation de la basicité du verre semble

favoriser les espèces oxydées de l'uranium. La quantité totale d'uranium dans le verre (entre 1 et 10 $\%_{mass.}$ UO_2) a un effet plutôt négligeable.

Ces données redox de l'uranium dans les verres aluminosilicatés synthétisés entre 1250°C et 1550°C donnent une première approximation des valences possibles de l'uranium dans le verre élaboré en conditions réductrices. Les formes U^{V} et U^{IV} sont donc attendues dans le procédé d'incinération-vitrification mais leurs proportions relatives restent variables selon la fugacité en oxygène, la température et la composition du verre. Il est donc nécessaire de trouver un moyen de caractériser et de quantifier les degrés d'oxydation de l'uranium dans le verre.

II.3.2 Techniques de caractérisation des degrés d'oxydation de l'uranium

Dans cette partie, trois techniques d'analyse permettant d'identifier les valences de l'uranium sont présentées, à savoir la spectroscopie de fluorescence, la spectrométrie d'absorption ultraviolet, visible et proche infrarouge (UV-VIS-NIR) et la spectroscopie d'absorption des rayons X. Toutes ces méthodes présentent l'avantage d'être non-destructives.

II.3.2.1 Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence permet de caractériser uniquement le degré d'oxydation VI de l'uranium.

Dans la communauté scientifique, il est largement admis que l'U^{VI} est présent sous forme d'un groupement uranyle $U^{VI}O_2^{2+}$ dans le verre (Farges et al., 1992). Ce groupement présente la particularité de pouvoir se trouver dans un état dit « excité » par l'absorption d'un photon et d'émettre spontanément un rayonnement pour revenir à son état fondamental. La mesure de cette fluorescence par des moyens spectroscopiques est donc un moyen de caractériser l'U^{VI} dans le verre. Une fluorescence verte caractéristique pour des verres naturels de silicates de couleur jaune est observée (Calas, 1979). L'U^{VI} se caractérise par un pic d'émission de fluorescence centré à 540 nm dans un verre de type SiO_2-K_2O, élaboré à 1450°C sous air (Domine and Velde, 1985). Un léger décalage du pic de fluorescence de l'uranyle vers les longueurs d'onde croissantes (de 536 à 595 nm) est constaté lors de l'augmentation de la quantité de sodium dans des verres type SiO_2-Na_2O pour une même quantité d'uranium (Figure 17) (Carrell and Wilder, 1964).

Cette méthode a l'avantage d'être sensible aux faibles concentrations en U^{VI} (< 1% d'U^{VI} par rapport à la quantité d'uranium totale). Cependant, les autres degrés d'oxydation de l'uranium (U^{V} et U^{IV}) ne présentent pas ce phénomène de fluorescence et ne peuvent donc pas être caractérisés par cette technique.

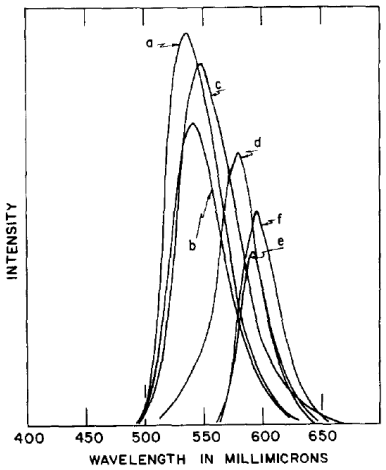

Figure 17. Spectres de fluorescence de verres de type $12SiO_2$-xNa_2O-$1/2UO_3$ (avec x variant entre 2 et 16) élaborés sous air entre 1250°C et 1450°C (Carrell and Wilder, 1964).

II.3.2.2 Spectrométrie d'absorption UV-VIS-NIR

La mesure de l'absorbance d'un échantillon, traversé par un faisceau lumineux à différentes longueurs d'onde, est un moyen d'identifier les différentes valences de l'uranium à l'aide d'un spectrophotomètre. L'échantillon se présente sous la forme d'une lame de verre de quelques mm d'épaisseur et polie sur les deux faces. Les trois états d'oxydation de l'uranium présentent des pics d'absorption caractéristiques (Tableau 3).

U^{VI}		U^{V}		U^{IV}	
Longueur d'onde λ	*Caractéristique de l'absorption*	*Longueur d'onde λ*	*Caractéristique de l'absorption*	*Longueur d'onde λ*	*Caractéristique de l'absorption*
400-425 nm	*Pic intense/large*	*800-835 nm*	*Pic intense (ou absent)*	*500-700 nm*	*Série de pics de moyenne intensité*
		900-990 nm	*Pic intense (ou absent)*		
		1345-1370 nm	*Épaulement*	*1000-1050 nm*	*Pic dédoublé intense*
490 nm	*Épaulement*	*1400-1440 nm*	*Pic intense ou très intense*		
		1560-1650 nm	*Pic intense (ou absent)*	*1740-1900 nm*	*Pic intense ou large*

Tableau 3. Principales bandes d'absorption caractéristiques de chaque valence de l'uranium observées dans un verre.

L'U^{VI} sous forme uranyle possède une bande d'absorption caractéristique entre 400 et 425 nm, un épaulement vers les 490 nm et une transmission totale entre 700 et 1900 nm (Figure 18). Ce spectre d'absorption est peu sensible à la composition du verre car il est identique pour des verres de silicates (Calas, 1979; Carrell and Wilder, 1964), de borosilicates (Karraker, 1982; Petit-Maire, 1988; Poirot, 1986), et d'aluminosilicates (Farges

et al., 1992; Schreiber and Balazs, 1982). Cela peut s'expliquer par la forte stabilité du groupement UO_2^{2+}.

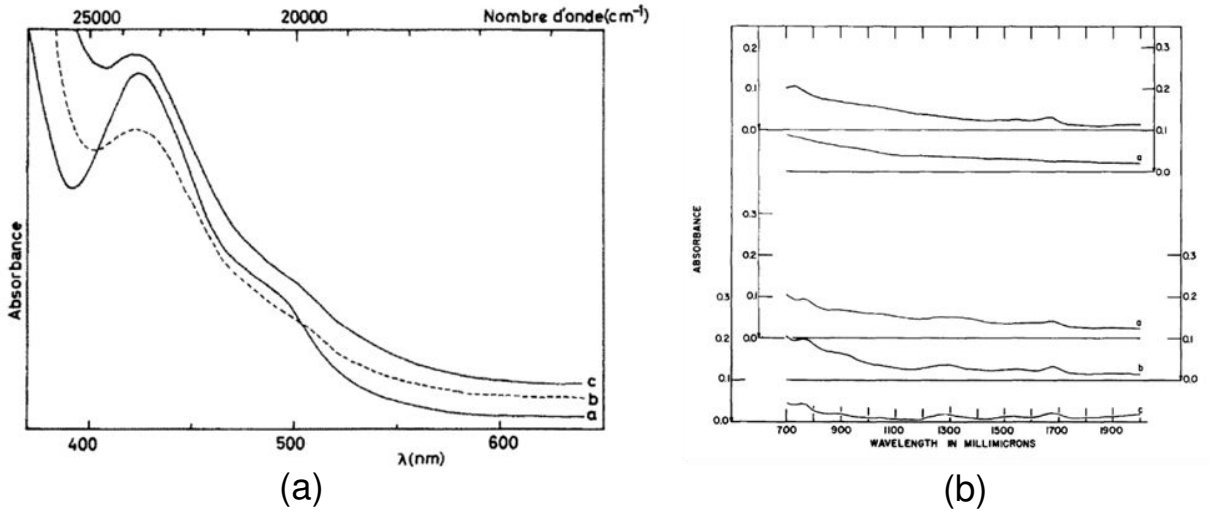

Figure 18. Spectres d'absorption caractéristiques du groupement uranyle pour différents verres de silicates et aluminosilicates (a) dans le visible et (b) le proche infrarouge (Calas, 1979; Carrell and Wilder, 1964).

Le degré d'oxydation V de l'uranium est, sans doute, le plus délicat à caractériser. Il est présent sur une large gamme de fugacités en oxygène selon la composition du verre et la température de travail (fO_2 comprises entre $10^{-0,2}$ et 10^{-12} pour la gamme de températures 1150°C-1560°C). Par conséquent, l'U^V est toujours en présence soit d'U^{VI} soit d'U^{IV}, ce qui ne facilite pas l'interprétation des spectres d'absorption.
De façon générale, le spectre d'absorption caractéristique de l'U^V dans un verre est constitué de quatre pics situés à des longueurs d'onde de 820-840 nm, 900-995 nm, 1400-1440 nm et 1550-1655 nm et d'un épaulement vers les 1350 nm (Figure 19) (Domine and Velde, 1985; Poirot, 1986). Des variations du spectre d'absorption en fonction de la composition du verre soulignent que l'U^V semble plutôt sensible à son environnement local. Par exemple, l'absorption vers 830 nm n'est pas observée pour des verres aluminosilicatés (Calas, 1979; Schreiber and Balazs, 1982). Ces variations sont directement liées à la structure du verre, autrement dit à son degré de polymérisation (Calas, 1979; Carrell and Wilder, 1964; Petit-Maire, 1988). Les verres fortement polymérisés ont tendance à ne présenter plus qu'un seul pic caractéristique vers les 1400 nm.

Le spectre d'absorption caractéristique de l'U^{IV} est composé d'une série de pics de faibles ou moyennes intensités entre 430 et 670 nm, d'un pic large ou dédoublé intense entre 1000 et 1070 nm et d'un pic intense ou large entre 1740 et 1900 nm pour des verres d'oxydes (Calas, 1979; Carrell and Wilder, 1964; Domine and Velde, 1985; Farges et al., 1992; Petit-Maire, 1988; Poirot, 1986; Schreiber and Balazs, 1982).
Afin d'obtenir la valence IV, le verre doit être élaboré dans des conditions très réductrices, c'est-à-dire à des fugacités très basses ($fO_2 \leq 10^{-8}$ atm entre 1150°C et 1500°C). Une diminution de la fugacité en oxygène provoque une augmentation de l'intensité des pics d'absorption caractéristiques de l'U^{IV} au détriment de ceux de l'U^V (Figure 19).

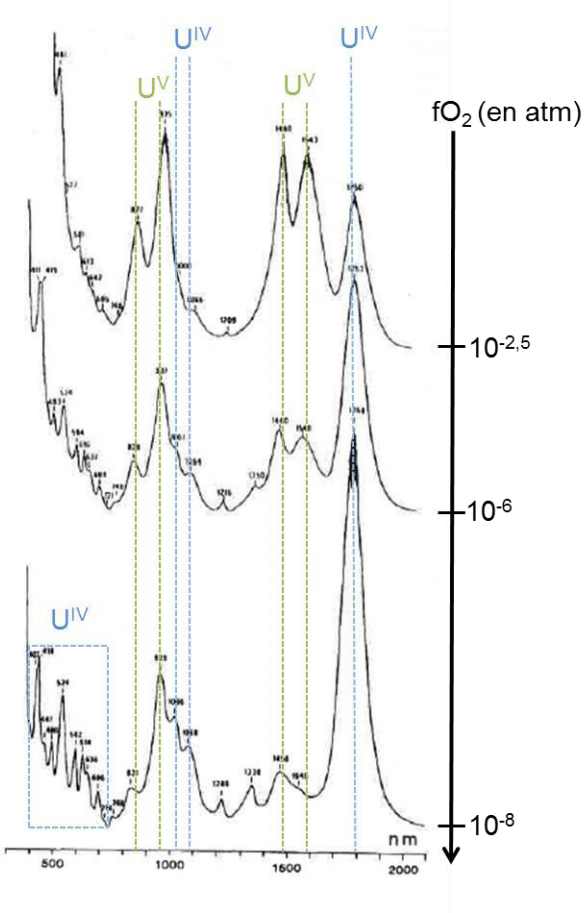

Figure 19. Spectres d'absorption UV-VIS-NIR de verres de silicates de potassium élaborés à différentes fugacités en oxygène à 1450°C (Domine and Velde, 1985).

L'avantage de la spectrométrie d'absorption UV-VIS-NIR est de pouvoir caractériser tous les degrés d'oxydation de l'uranium, de manière indépendante les uns par rapport aux autres. À partir des spectres expérimentaux, les proportions des différentes valences de l'uranium dans l'échantillon peuvent être estimées au moyen d'une calibration préalable du spectrophotomètre à partir de verres étalons (Schreiber, 1983). Toutefois, cette méthode de quantification reste assez délicate à mettre en place.

II.3.2.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) est un outil qui permet d'acquérir les paramètres cristallochimiques des échantillons sondés tels que les distances interatomiques, la nature des espèces chimiques proches, la coordinence, la valence et le facteur de Debye-Waller. Cette technique sonde l'ordre local autour de l'atome absorbeur.

Le principe repose sur l'éjection d'un électron (photoélectron) depuis un niveau de cœur de l'atome sondé par rayonnement X. Le signal XAS est obtenu par la mesure du coefficient d'absorption des rayons X, $\boldsymbol{\mu}$, dans la gamme d'énergies où le phénomène photoélectrique est prépondérant (600 eV à 40 keV). Il s'écrit selon la relation suivante :

$$\boldsymbol{I = I_0 exp(-\mu x)} \qquad \textbf{(Équation 24)}$$

avec $\boldsymbol{I_0}$ et $\boldsymbol{I}$, les intensités des faisceaux incidents et transmis et x, l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption présente des discontinuités, appelées seuils d'absorption E_0. La position en énergie des seuils E_0 est liée aux transitions électroniques caractéristiques de l'atome absorbeur. Si l'énergie des photons incidents est plus petite que celle du seuil ($E < E_0$), alors il ne se produit pas de transition électronique et $\boldsymbol{\mu}$ décroît de façon monotone. À l'inverse, lorsque l'énergie des photons est supérieure à E_0 ($E > E_0$), l'énergie est suffisante pour éjecter un électron de cœur ce qui se traduit par une forte augmentation de μ. Le spectre XAS se décompose en trois parties : le pré-seuil, la région XANES et la région EXAFS (Figure 20).

Le **pré-seuil** se traduit par une transition électronique localisée vers des niveaux atomiques non remplis ou partiellement remplis en dessous du niveau d'énergie de Fermi (Ef). L'intensité du pré-seuil est un indicateur de la coordinence de l'atome absorbeur.

La région **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure) s'étale sur 50 à 100 eV et permet d'accéder à des propriétés électroniques et à l'arrangement structural. Le pic d'absorption est provoqué par une transition électronique vers un état électronique situé au-delà de Ef. La position en énergie du seuil dépend de l'atome absorbeur et de son environnement structural (voisins) et électronique (valence). Dans cette région, le photoélectron est soumis à la diffusion simple et multiple.

La région **EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est dominée par la rétrodiffusion simple du photoélectron par rapport à sa diffusion multiple. La propagation du photoélectron peut être perçue comme une onde sortante de l'atome absorbeur qui est rétrodiffusée par les atomes voisins à leur contact. Ces interférences entre les ondes modulent le coefficient d'absorption sous la forme d'oscillations du spectre qui renseignent sur la nature des atomes environnants, les distances entre l'atome absorbeur et ses voisins, et le caractère désordonné du matériau.

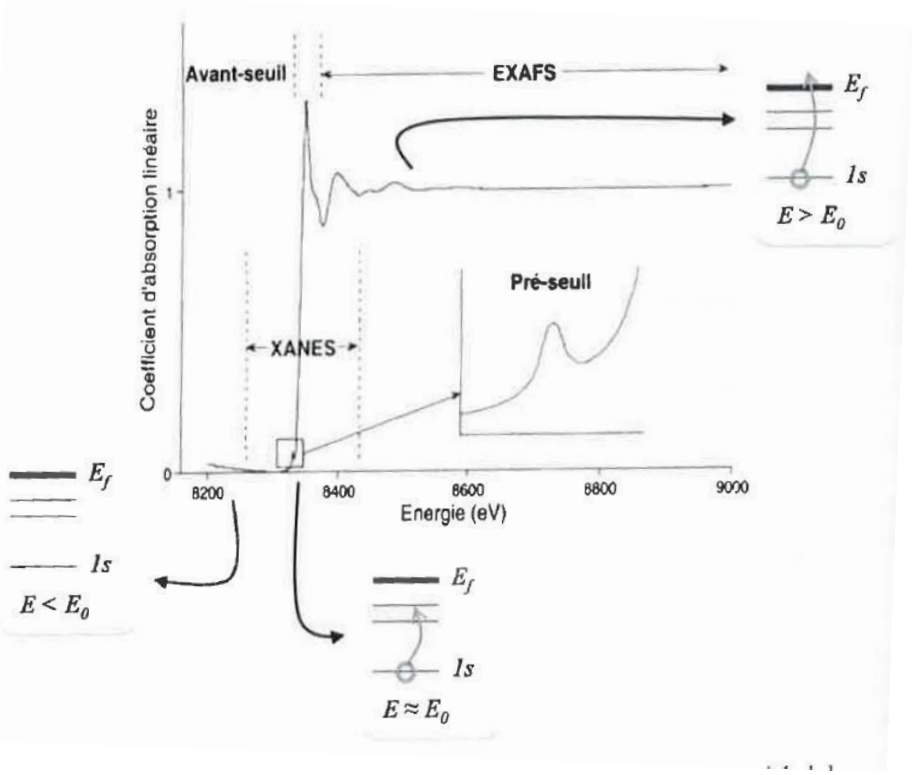

Figure 20. Spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil K du nickel dans un verre (Neuville et al., 2013).

Trois seuils d'absorption pour l'atome de l'uranium, à savoir L_{III} (17166 eV), M_{IV} (3728 eV) et M_V (3552 eV), ont été étudiés dans la littérature pour déterminer ses degrés d'oxydation et son l'environnement local. Le seuil L_{III} correspond à une transition électronique d'un niveau $2p^{3/2}$ vers un niveau 6d alors que les seuils M_{IV} et M_V représentent respectivement une transition $3d^{3/2}$ et $3d^{5/2}$ vers une orbitale 5f.

II.3.2.3.1 XANES

Le XANES est un moyen de caractériser les degrés d'oxydation de l'uranium mais également sa configuration géométrique au sein du matériau.

De nombreux spectres XANES au seuil L_{III} de l'uranium ont été réalisés sur des oxydes d'uranium (Caisso et al., 2015; Conradson et al., 2004b; Kvashnina et al., 2013; Kvashnina et al., 2014; Smith et al., 2014; Vitova et al., 2015) ou sur des verres borosilicatés dopés en uranium (Eller et al., 1985; Greaves et al., 1989; Hess et al., 1998; Pacold et al., 2016; Petit-Maire et al., 1986; Stefanovsky et al., 2009). À notre connaissance, une seule étude porte sur des verres non borosilicatés (Farges et al., 1992).

Les degrés d'oxydation U^{VI} et U^{IV} sont repérables par un déplacement chimique de quelques eV du seuil d'absorption. Le seuil est déplacé vers les basses énergies lorsque la valence de l'uranium diminue. La structure uranyle $(U^{VI}O_2)^{2+}$ est également révélée par l'apparition de deux résonnances supplémentaires A et B, où A représente un épaulement du pic d'absorption et B, un second pic peu intense et aplati (Figure 21). Cependant, ces études mettent en évidence la difficulté à caractériser le degré d'oxydation U^V. D'une part, cette valence n'existe pas de façon unique dans un composé simple d'oxyde d'uranium de type UO_x puisqu'elle est généralement accompagnée d'une valence supérieure ($U^{V/VI}{}_3O_8$) ou inférieure ($U^{IV/V}{}_4O_9$). D'autre part, la résolution spectrale du seuil L_{III} demeure assez faible comme l'atteste la largeur des spectres d'absorption (Figure 21). Cet élargissement est interprété comme une conséquence de l'effet du champ cristallin sur les orbitales 6d et de la diffusion multiple (Den Auwer et al., 2000). Des spectres simulés plus intenses et fins au seuil M_V de l'uranium sont obtenus mais le décalage entre les différents degrés d'oxydation apparaît plus restreint qu'au seuil L_{III}. L'acquisition de spectres XANES au seuil M_V de l'U sur des verres borosilicatés semble confirmer cette théorie (Petit-Maire, 1988).

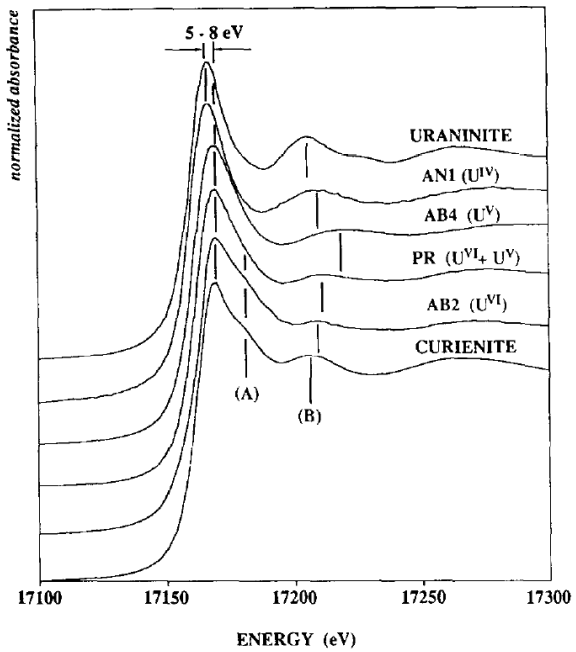

Figure 21. Spectres XANES au seuil L_{III} de l'uranium pour des verres de silicates contenant les différentes valences de l'uranium (Farges et al., 1992).

L'utilisation d'une détection par fluorescence à haute résolution d'énergie (HERFD, High Energy Resolution Fluorescence Detection) permet d'augmenter la résolution des spectres XANES au seuil L_{III} et M_{IV} de l'uranium (Vitova et al., 2013; Vitova et al., 2015). Cette technologie de pointe a permis l'acquisition de spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} mettant en évidence le degré d'oxydation U^V sur des matériaux oxydés (Bes et al., 2016; Kvashnina et al., 2013; Kvashnina et al., 2014). Le spectre de l'oxyde $U^{IV/V}{}_4O_9$ se décompose en deux pics chacun caractérisant une valence propre de l'uranium (Figure 22). L'acquisition de ces spectres demeure plus délicate à cause de la forte absorption des rayons X par l'air à ces basses énergies.

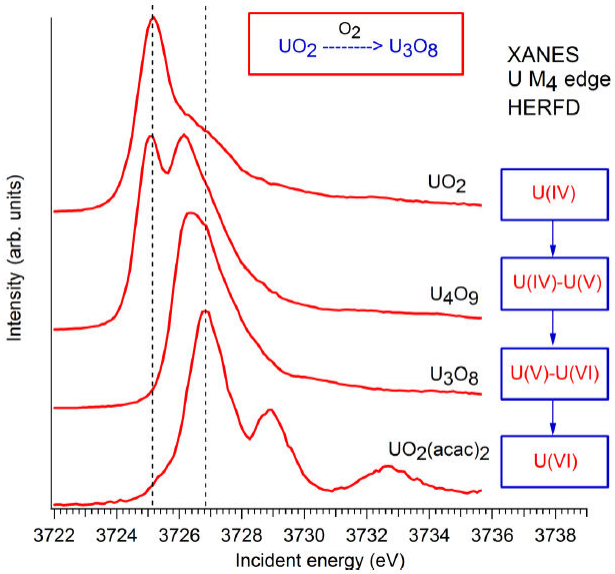

Figure 22.Spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium pour les oxydes U_3O_8 et U_4O_9 comparés aux références UO_2 et acétate d'uranyle ($UO_2(acac)_2$) (Kvashnina et al., 2013).

Les spectres XANES au seuil M_{IV} de l'uranium présentent une meilleure résolution que ceux au seuil L_{III} ou M_V. Ils permettent ainsi de différencier les degrés d'oxydation V et IV de l'uranium. De plus, la proportion des différentes valences peut être estimée par des combinaisons linéaires des spectres de référence (Bes et al., 2016; Smith et al., 2015). En contrepartie, les oscillations EXAFS à ce seuil à basse énergie sont très faibles. Contrairement au seuil L_{III}, elles ne sont pas exploitables pour caractériser la structure autour de l'environnement local de l'uranium.

II.3.2.3.2 EXAFS

Les spectres EXAFS donnent des informations sur la structure du verre notamment les distances atomiques entre l'atome sondé et ses proches voisins ainsi que sa coordinence. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'environnement local de l'uranium au sein du réseau vitreux par cette méthode. Le Tableau 4 rassemble les différentes données EXAFS acquises principalement au seuil L_{III} de l'uranium. Ces données traitent essentiellement de l'environnement local de l'ion U^{VI} dans le verre.

D'après la majorité des études EXAFS (Farges et al., 1992; Knapp et al., 1984; Petit-Maire et al., 1986; Stefanovsky et al., 2009), la structure uranyle $(UO_2)^{2+}$ dans le verre est composée d'un atome d'uranium sous forme d'U^{VI}, de 2 oxygènes axiaux de distance atomique U-O courte, typiquement 1,8 Å et de 4 à 5 oxygènes équatoriaux de plus longues distances U-O d'environ 2,3 Å (Figure 23). Cette structure uranyle a été caractérisée pour de nombreux composés de structure complexe contenant l'uranium hexavalent (Burns et al., 1997). Dans ces composés, la distance moyenne entre l'uranium et l'oxygène axial est de 1,78-1,79 Å (indépendamment de l'agencement des atomes d'oxygène équatoriaux) et la distance entre l'uranium et l'oxygène équatorial est dépendante de la coordinence de l'atome d'uranium et varie de 2,28 à 2,47 Å. La structure quasi plane des groupements uranyles et son agencement en feuillets peut expliquer la grande solubilité d'U^{VI} vis-à-vis des autres degrés d'oxydation de l'uranium.

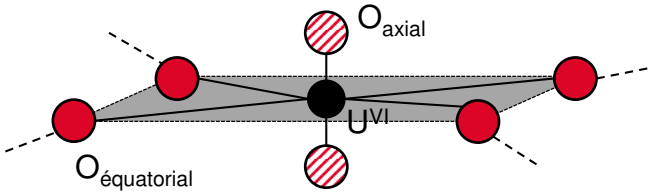

Figure 23. Schéma de la structure uranyle $(UO_2)^{2+}$.

Les distances U-O sont allongées avec la diminution de la valence de l'uranium (Farges et al., 1992; Petit-Maire et al., 1986; Stefanovsky et al., 2009). L'apparition d'U^{V} dans le verre augmente ainsi la distorsion du groupement uranium.
Bien que peu de données existent, l'environnement local de l'U^{IV} semble correspondre à celui d'un polyèdre ($U^{IV}O_6$) d'après les données EXAFS (Farges et al., 1992).

Type de verre	**Distance U-O_I (Å) [Coordinence]**	**Distance U-O_{II} (Å) [Coordinence]**	**Distance U-U (Å) [Coordinence]**	**Forme uranium majoritaire**	**Auteurs**
Trisilicates de sodium	1,85 ± 0,05 [2]	2,3 ± 0,05 [4/5]	3,3 ± 0,05 [4]	U^{VI}	*(Knapp et al., 1984)*
Borosilicates	1,9 [2]	2,2 [5]	3,3 – 5	U^{VI}	*(Greaves et al., 1989)*
	1,70-1,80 [2]	2,25 [4,5]	/	U^{VI}	*(Petit-Maire et al., 1986)*
	2,09	/	/	U^{VI}	*(Eller et al., 1985)*
	1,80 ± 0,05 [2]	2,20 ± 0,05 [3,5/4]	/	U^{VI}	*(Stefanovsky et al., 2009)*
Silicates et aluminosilcates	1,82 ± 0,03 [2]	2,23 ± 0,03 [4/5]	Aucune	U^{VI}	*(Farges et al., 1992)*
	2,19 ± 0,03 [6]	/		U^{V}	
	2,28 ± 0,03 [6]	/		U^{IV}	

Tableau 4. Valeurs de distances interatomiques obtenues par EXAFS sur des verres contaminés en uranium.

La structure uranyle a été bien décrite dans la littérature mais son mode d'incorporation au sein du verre est un sujet encore discuté. Deux mécanismes sont susceptibles de décrire le rôle structural de l'uranium hexavalent au sein du réseau vitreux, soit il est modificateur de réseau soit il est intermédiaire vrai (Domine and Velde, 1985). Des données XAS mettent en avant des similitudes structurales entre l'U^{VI} avec des composés tels que Na_2UO_4 et $Na_2U_2O_7$ indiquant une position de l'uranium dans les sites des modificateurs de réseau (Greaves et al., 1989). À travers des études de diffraction des neutrons (Badyal et al., 1999), RMN MAS (Connelly et al., 2013) et XAS (Farges et al., 1992) sur différents type de verre (borosilicates, aluminosilicates, phosphates), ces auteurs mettent en avant que l'ion uranyle s'incorpore très probablement à l'intérieur des canaux créés par les alcalins en tant qu'intermédiaire vrai (Figure 24). Les alcalins jouent, ici, un rôle de compensateur de charge de la structure uranyle. Cet ajout d'uranium ne semble pas modifier la structure du réseau, seule la masse volumique du verre augmente linéairement (Connelly et al., 2013).
Peu de données existent, en revanche, sur le rôle des espèces réduites U^{V} et U^{IV} sur la structure du verre. Ces espèces réduites semblent préférentiellement liées à des oxygènes non-pontants ou à des oxygènes non liés à un formateur de réseau (« Non-forming oxygen », NFO) dans un polyèdre de coordinence 6 (Farges et al., 1992).

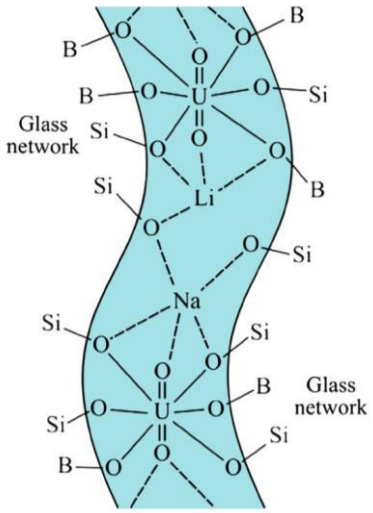

Figure 24. Schéma en 2D de l'incorporation de l'ion uranyle au sein de la structure d'un verre borosilicaté riche en alcalins (Connelly et al., 2013).

II.3.2.4 Conclusion

Parmi l'ensemble de ces techniques capables de déterminer les valences de l'uranium, la spectrométrie d'absorption UV-VIS-NIR et la spectroscopie d'absorption des rayons X apparaissent comme des méthodes pertinentes pour l'étude des verres dopés en uranium et élaborés dans des conditions très réductrices. Contrairement à la spectrométrie de fluorescence, ces deux techniques permettent de caractériser les degrés d'oxydation V et IV de l'uranium.

Dans ce travail, l'utilisation d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR a été envisagée, dans un premier temps, avec la préparation de fines lames de verre. Cependant, aucun résultat n'a pu être exploité en raison de l'indisponibilité de l'appareillage.

Par conséquent, les valences de l'uranium ont été caractérisées par des moyens spectroscopiques d'absorption des rayons X. Le XANES au seuil M_{IV} de l'uranium est préféré au seuil L_{III} afin d'évaluer, en priorité, la valence de l'uranium plutôt que son environnement local dans le but de distinguer les degrés d'oxydation IV et V de l'uranium attendus dans le procédé d'incinération-vitrification.

III. LA SOLUBILITÉ DES ACTINIDES ET DE LEURS SIMULANTS DANS LE VERRE

III.1. Sémantique de la solubilité

Par définition, la solubilité est la propriété que possède une substance à se dissoudre dans un solvant. Une dimension quantitative apparaît implicitement à travers cette définition, ainsi la solubilité désignera une valeur de limite de solubilité dans ce travail. La solubilité thermodynamique d'un élément (un actinide, par exemple) dans un verre est la quantité maximale de cet élément que l'on peut incorporer dans le réseau vitreux pour une température donnée à l'équilibre. En raison de la difficulté à déterminer cette grandeur à haute température, la solubilité est caractérisée à la température ambiante sur un verre trempé afin de figer le système.
Deux méthodes sont couramment utilisées pour la mesurer expérimentalement. La première technique dite par incrémentation consiste à incorporer progressivement l'élément à solubiliser dans le verre homogène jusqu'à l'apparition de phases hétérogènes (cristallisation ou/et démixtion). La limite basse de la solubilité représente la valeur pour laquelle le verre est homogène alors que la limite haute correspond à l'apparition des premières hétérogénéités. La deuxième méthode par saturation consiste à introduire un excès de l'élément considéré dans le verre et à mesurer sa teneur dissoute dans l'échantillon après fusion. Dans ce cas-là, des hétérogénéités sont présentes au sein du verre fondu.
Pour ces deux méthodes (par incrémentation et par saturation), la question de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique entre l'espèce à dissoudre et le verre fondu se pose. Le verre fondu étant un matériau visqueux, la durée pour atteindre l'état d'équilibre peut s'avérer parfois assez longue. L'état d'équilibre peut être approché en vérifiant plusieurs hypothèses telles que (Dickenson and Hess, 1981) :

- la solubilité ne varie pas en fonction du temps (ou après refusion à la même température),
- la solubilité est indépendante de la forme du précurseur de l'élément à incorporer,
- aucun gradient de composition n'est observé au sein du verre,
- pour une quantité légèrement inférieure à la solubilité, le verre est homogène et pour une quantité légèrement supérieure, le verre contient des hétérogénéités (méthode par incrémentation),
- la solubilité ne change pas selon la quantité introduite en excès de l'élément désiré (méthode par saturation).

Dans certains cas, ces hypothèses sont difficiles à vérifier. Une notion de solubilité conditionnelle ou apparente a donc été introduite pour laquelle le système n'est pas nécessairement à l'équilibre. Cette limite de solubilité, généralement mesurée par la méthode d'incrémentation, dépend des conditions expérimentales dans lesquelles les tests de solubilité ont été réalisés. Autrement dit, cette solubilité conditionnelle dépend des aspects cinétiques de la dissolution de l'élément considéré dans le verre (granulométrie, temps de fusion, protocole expérimental, précurseurs, agitation…). Dans le cadre de la vitrification des actinides, cette solubilité a été très utilisée dans le but de comparer les limites d'incorporation entre les actinides et leurs simulants pour un protocole donné. En revanche, la solubilité conditionnelle ne correspond donc pas nécessairement à la quantité

maximale de l'élément qu'il est possible à incorporer dans le verre. Par la suite, une attention particulière sera prêtée sur la notion d'atteinte de l'équilibre.

À travers ces deux méthodes, il apparaît que déterminer la solubilité des actinides dans le verre consiste à caractériser l'homogénéité du verre et à déterminer sa composition chimique. Les principales méthodes d'analyse employées sont :

- les techniques microscopiques (microscopie optique, MEB/EDS, MET, sonde électronique WDS) permettant de déterminer la répartition et la distribution des actinides de manière quantitative et de mettre en évidence la présence d'hétérogénéités par l'identification chimiques de ces phases,
- la diffraction des rayons X identifiant les phases cristallines des hétérogénéités.

III.2. Solubilité des simulants des actinides

Les données sur la solubilité du néodyme, de l'hafnium et du cérium dans le verre sont détaillées dans cette partie. Elles concernent essentiellement des verres alumino-borosilicatés.

III.2.1 Solubilité du néodyme

Les formes trivalentes des actinides ont pu être simulées par des éléments de degré d'oxydation III comme le lanthane, le gadolinium et le néodyme (Gasnier et al., 2014; Kidari et al., 2012; Li et al., 2001a; Li et al., 2001b).
Dans ce contexte, la solubilité du néodyme a été principalement étudiée dans des verres borosilicatés élaborés en conditions oxydantes. Ces études montrent une forte solubilité de cet élément dans le verre.

La solubilité conditionnelle du néodyme dans un verre boro-aluminosilicaté augmente avec la température jusqu'à 1200°C (Lopez et al., 2003). Au-delà, la solubilité mesurée tend à se stabiliser et se situe entre 4 et 5 $\%_{mol.}$ Nd_2O_3 pour des températures maximales de 1400°C.
Pour des verres à l'équilibre, des valeurs de solubilité supérieures ont été remarquées. Dans un verre boro-aluminosilicaté, la composition du verre et plus précisément le ratio M* (ici $M^* = Na_2O/(Na_2O+Al_2O_3)$) modifie la solubilité du néodyme à 1450°C (Li et al., 2004). Dans le domaine peralumineux ($M^* < 0,5$), la solubilité du néodyme diminue avec M* alors que, dans le domaine peralcalin ($M^* > 0,5$), la solubilité du néodyme augmente avec M* (Figure 25). Elle atteint une valeur de 11 $\%_{mol.}$ Nd_2O_3 (soit 40 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3) pour un M* supérieur à 0,8. Li et ses collaborateurs déterminent la solubilité du néodyme par la méthode d'incrémentation sur des échantillons de verre trempés et ils estiment que l'équilibre se produit très rapidement pour ces compositions de verre. En revanche, l'environnement local autour du Nd n'est pas beaucoup affecté par le domaine de composition du verre (Bardez et al., 2005; Kidari et al., 2012; Li et al., 2004). Au-dessus de la limite de solubilité, plusieurs hétérogénéités peuvent exister. Des cristaux de silicates de néodyme de type $Nd_3Si_2BO_{10}$ (Gasnier et al., 2014) ou sous la forme apatite $Na_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ (Li et al., 2004; Lopez et al., 2003) ont été obsevés. Des démixtions sont également susceptibles de se produire pour des fortes concentrations en Nd, de l'ordre de 30 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3 (Gasnier et al., 2014; Lopez et al., 2003).

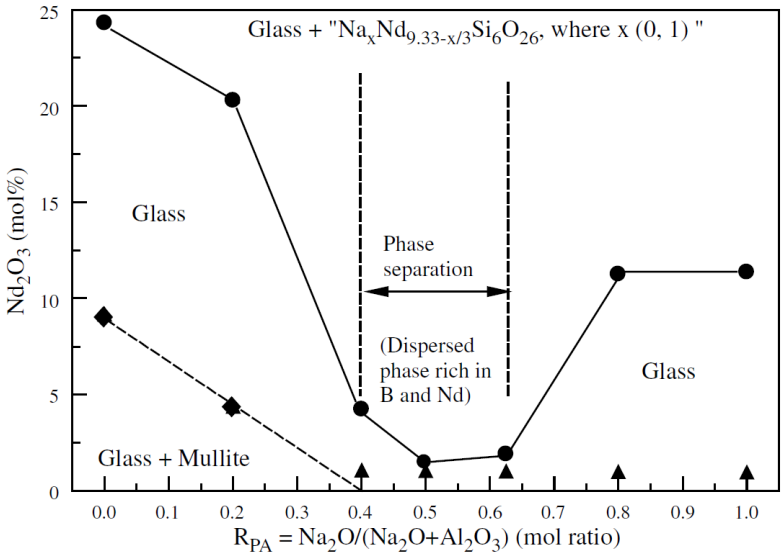

Figure 25. Solubilité du néodyme à 1450°C dans le système de type SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-Nd_2O_3 en fonction de la composition du verre (Li et al., 2004).

Dans un verre boro-aluminosilicaté, le rôle de modificateur de réseau joué par le néodyme semble largement admis (Bardez, 2004; Cachia, 2005; Gasnier, 2013; Kidari et al., 2012; Quintas, 2007). Le néodyme s'insère préférentiellement dans les zones dépolymérisées en s'entourant d'un maximum de NBO.

Ces études soulignent la solubilité élevée du néodyme dans un verre boro-aluminosilicaté sur une large gamme de compositions de verre sans poser de réel problème d'incorporation.

III.2.2 Solubilité de l'hafnium

Les éléments tétravalents des actinides sont parfois simulés par l'hafnium (Hf^{IV}). La plupart des études portant sur sa solubilité sont menées sur des verres boro-aluminosilicatés élaborés en conditions oxydantes (sous air et en creuset alumine, zircone ou platine rhodié). Les études de Cachia et Lopez soulignent que la solubilité de l'hafnium augmente avec la température entre 1100°C et 1400°C (Cachia, 2005; Lopez et al., 2003). Ces auteurs mesurent des solubilités conditionnelles relativement basses, de l'ordre 2 $\%_{mol.}$ HfO_2 à 1400°C par rapport à d'autres études de la littérature (> à 10 $\%_{mol.}$ HfO_2). Ces dernières montrent que la solubilité thermodynamique de l'hafnium est positivement corrélée à l'excès d'alcalins par rapport à la quantité des unités tétraédriques AlO_4^- à compenser au sein du réseau vitreux (Davis et al., 2003; Feng et al., 1999; Res et al., 1986). Pour des teneurs élevées en sodium, une solubilité maximale de 14 à 16 $\%_{mol.}$ HfO_2 est déterminée à 1450°C dans les verres peralcalins.
Par rapport aux verres peralcalins, la solubilité de l'hafnium est plus faible dans les verres peralumineux et le mécanisme semble différent (Davis et al., 2003; Ellison and Hess, 1986). À l'inverse de la silice, les éléments comme le bore et l'alumine tendent à améliorer la solubilité qui est inférieure à 3 $\%_{mol.}$ HfO_2 dans ce type de verre.
Au-dessus de la limite de solubilité, les hétérogénéités présentes sont généralement des cristaux de HfO_2 (Davis et al., 2003; Feng et al., 1999; Res et al., 1986) et occasionnellement des cristaux de $HfSiO_4$ (Ellison and Hess, 1986; Lopez et al., 2003).

III.2.3 Solubilité du cérium

La solubilité du cérium en tant que simulant du plutonium dans un verre borosilicaté a été largement étudiée dans la littérature (Cachia et al., 2006; Lopez et al., 2003). Ces auteurs observent une importante augmentation de la solubilité conditionnelle du cérium avec la température d'élaboration allant de 0,05 $\%_{mol.}$ à 1100°C jusqu'à 3,5 $\%_{mol.}$ Ce_2O_3 à 1400°C. Cette hausse de la solubilité est expliquée par la réduction des espèces Ce^{IV} en Ce^{III} avec la température (Pinet et al., 2006). L'ajout d'un agent réducteur, comme du nitrure d'aluminium AlN (Lopez et al., 2003) ou du nitrure de silicium Si_3N_4 (Cachia et al., 2006), permettant d'obtenir 99% du cérium sous forme Ce^{III}, augmente fortement sa solubilité à une température donnée. À 1400°C, la solubilité conditionnelle du cérium (Ce^{III}) se situe entre 3 et 4 $\%_{mol.}$ Ce_2O_3. Les éléments trivalents du cérium sont ainsi plus solubles dans un verre borosilicaté que les éléments tétravalents.

Dans ces verres, les hétérogénéités observables au-dessus de la limite de solubilité conditionnelle sont de deux types selon les conditions de synthèse. En atmosphère oxydante, la présence d'amas clairs, d'une centaine de microns, composés de petits cristaux cubiques de CeO_2 (cérine) de l'ordre du micromètre est signalée. Avec l'ajout d'un agent réducteur, les hétérogénéités se présentent sous la forme d'aiguilles et de couronnes de silicates de cérium. Lors de la mise en solution de fortes concentrations de cérium (10 $\%_{mass.}$ Ce_2O_3), des séparations de phases peuvent également se produire avec des zones enrichies en cérium dispersées dans une matrice vitreuse appauvrie en cérium.

En conclusion, peu d'études existent sur la solubilité des simulants potentiels des actinides dans des verres aluminosilicatés. Pour l'hafnium, de fortes variations sont constatées entre les solubilités conditionnelles et à l'équilibre dans le verre. Cette différence témoigne sans doute d'une incorporation difficile de l'oxyde d'hafnium dans le verre contrairement au cérium et au néodyme.

III.3. Solubilité des actinides

III.3.1 Solubilité du plutonium

Dans cette partie, une sélection de quelques données pertinentes à notre sujet a été réalisée. L'objectif premier n'est pas de faire un état de l'art de toutes les études portant sur la solubilité du plutonium dans un verre, ce travail a déjà été publié dans une étude récente (Marra et al., 2011).
La solubilité du plutonium, en raison de sa manipulation délicate, n'a pas été étudiée de manière approfondie dans la littérature. Les valeurs indiquées dans le Tableau 5 ne représentent pas des limites de solubilité mais des teneurs en PuO_2 où aucune hétérogénéité n'a été détectée dans le verre pour ces taux d'incorporation. On peut donc conclure que la solubilité du plutonium dans le verre de type borosilicate est généralement égale ou supérieure à 1 $\%_{mass.}$ PuO_2. Dans un verre borosilicaté simplifié, Cachia montre que les concentrations incorporées dans le verre sont quasiment multipliées par deux avec l'ajout d'un agent réducteur, passant de 2,5 à 4 $\%_{mass.}$ PuO_2 (Cachia et al., 2006). Les conditions réductrices entraînent une réduction des espèces Pu^{IV}, initialement majoritaires, en espèces Pu^{III}. Ces dernières deviennent alors très majoritaires d'après les spectres XANES au seuil L_{III} du Pu. À l'image des lanthanides, les espèces réduites Pu^{III} sont plus solubles que les espèces oxydées Pu^{IV}. La variation de la température de fusion du verre entre 1200°C et

1400°C modifie légèrement la solubilité du Pu indiquant une faible modification des proportions de Pu^{III} et Pu^{IV} au sein du verre pour ces températures.

Des auteurs observent la présence d'inclusions dans le verre contenant de fortes concentrations en plutonium sous forme de cristaux de PuO_2 (Cachia, 2005; Lopez, 2003; Marra et al., 2011). Ces cristaux d'une masse volumique quatre fois supérieure à celle du verre ont tendance à sédimenter au fond du creuset (Matyunin et al., 1995).

Incorporation homogène ($\%_{mass.}$ PuO_2)	**Type de verre**	**Température d'élaboration (°C)**	**Remarques**	**Auteurs**
1 %	Borosilicates	1175	Répartition homogène du Pu	(Scheffler et al., 1978)
2 %		1150	Incorporation du Pu sous forme de nitrates	(Bates et al., 1995)
5 %		1500	Verre riche en terres rares	(Marra et al., 2011)
2,5 %		1400	Pu^{IV} forme majoritaire	(Cachia et al., 2006)
4 %		1400	Pu^{III} forme majoritaire	

Tableau 5. Valeurs de solubilité du plutonium trouvées par quelques auteurs justifiant l'absence d'hétérogénéités dans le verre.

La concentration maximale en plutonium attendue dans le procédé d'incinération-vitrification est de 1 $\%_{mass.}$ PuO_2 dans le verre. Dans les verres borosilicatés, la solubilisation du plutonium à cette teneur est atteinte dans des conditions d'élaboration oxydantes. Les conditions réductrices du procédé favorisent les espèces réduites Pu^{III}, plus solubles dans le verre que les espèces oxydantes Pu^{IV}. Même si le manque de données sur la solubilité du plutonium dans les verres aluminosilicatés ne permet pas de conclure de façon catégorique, nous pouvons avancer que l'incorporation d'1 $\%_{mass.}$ PuO_2 dans un verre aluminosilicaté n'est, a priori, pas problématique dans les conditions du procédé.

III.3.2 Solubilité de l'uranium

III.3.2.1 Synthèse des données de la littérature

Les données brutes de la littérature portant sur la solubilité de l'uranium dans les verres sont complexes à interpréter. La forte dépendance de la solubilité de l'uranium à ses degrés d'oxydation impose de connaître les valences de l'uranium lors des essais expérimentaux. De plus, les expérimentateurs ne précisent pas toujours si les données acquises représentent une solubilité à l'équilibre. Le Tableau 6 regroupe les données où les conditions d'élaboration oxydantes permettent de justifier que la forme U^{VI} est majoritaire. Le Tableau 7 récapitule les données en conditions réductrices où U^{IV} est l'espèce majoritaire. Une attention particulière est portée sur les conditions d'élaboration et les moyens de caractérisation des échantillons.

Ces études montrent que la solubilité de l'uranium est dépendante, en premier lieu, de l'état d'oxydation dans lequel il est présent dans le verre. Notons que les données concernant la solubilité de l'U^{IV} sont moins abondantes que celles sur l'U^{VI}. Dans un second temps, la composition du verre en lien avec la structure du réseau vitreux accueillant l'uranium joue un rôle prépondérant. Ces effets sont détaillés dans les paragraphes suivants.

Forme majoritaire	Conditions d'élaboration	Type de verre	Solubilité ($\%_{mass.}$ UO_2)	Cristallisation (Caractérisations)	Auteurs
U^{VI}	1200°C, 12h, air	Borosilicates	10 %	Absence cristaux (DRX)	*(Eller et al., 1985)*
	1000°C,12h , air*		20 %	Absence cristaux (DRX, MEB)	*(Connelly et al., 2013)*
	1200-1300°C, air		28 %	UO_2 ?	*(Matyunin and Yudintsev, 1998)*
	1150°C, 24h, $fO_2=10^{-0,7}$ atm (air)		43 %	Absence cristaux (MEB)	*(Schreiber and Balazs, 1982)*
	1250°C, 12h, air	Silicates de sodium	41 %	Absence cristaux (DRX)	*(Wirkus and Wilder, 1962)*
	1374°C, 24h, air		67 %	U_3O_8, UO_2, $Na_4U_5O_{17}$?	*(Domine and Velde, 1985)*
	1430°C, 24h, air	Silicates de potassium	65 %	U_3O_8, UO_2 ?	
	1250°C, quelques heures, air	Tri-silicates de sodium	53 %	Absence cristaux (MEB)	*(Lam et al., 1983)*
	1374°C, 24h, air	Aluminosilicates de sodium	5 - 62 %	U_3O_8, UO_2, $Na_4U_5O_{17}$?	*(Domine and Velde, 1985)*
	1433°C, 24h, air	Aluminosilicates de potassium	6 - 52 %	U_3O_8, UO_2 ?	
	1500°C, 2h, air	Silicates de sodium et calcium	40 %	Absence cristaux (DRX)	*(Feng et al., 1999)*
	1250°C, 12h, air	Phosphates	30 %	Absence cristaux (DRX)	*(Wirkus and Wilder, 1962)*

Tableau 6. Solubilité de l'uranium dans les verres en milieu oxydant (élaboration en creuset froid).*

Forme majoritaire	Conditions d'élaboration	Type de verre	Solubilité ($\%_{mass.}$ UO_2)	Cristallisation (Caractérisations)	Auteurs
U^{IV}	1150°C, 24h, $fO_2=10^{-12,8}$ atm	Borosilicates	9%	Absence cristaux (MEB)	*(Schreiber and Balazs, 1982)*
	1200-1300°C, air* (80% U^{IV})		15%	UO_2 ?	*(Matyunin et al., 2000)*
	1250°C, quelques heures, air,	Tri-silicates de sodium	19%	Absence cristaux (DRX)	*(Lam et al., 1983)*
	1450°C, 22h, $fO_2=10^{-8}$ atm	Silicates de potassium	35 %	U_3O_8, UO_2 ?	*(Domine and Velde, 1985)*
	1450°C, 22h, $fO_2=10^{-8}$ atm	Aluminosilicates de potassium	1 - 26 %	U_3O_8, UO_2 ?	
	1450°C, 6h, $fO_2=10^{-8}$-10^{-12} atm	Aluminosilicates	> 3%	Absence cristaux (MEB)	*(Farges et al., 1992)*
	1150°C, 24h, $fO_2=10^{-12,8}$ atm		5%	Absence cristaux (MEB)	*(Schreiber and Balazs, 1982)*

Tableau 7. Solubilité de l'uranium dans les verres en milieu réducteur (élaboration en creuset froid).*

III.3.2.2 Effet de l'état d'oxydation

Pour un verre boro-aluminosilicaté, la solubilité de l'uranium à 1150°C passe de 43 $\%_{mass.}$ UO_2 pour une fugacité en oxygène égale à $10^{-0,7}$ atm (conditions oxydantes) à 9 $\%_{mass.}$ UO_2 pour une fugacité en oxygène égale à $10^{-12,8}$ atm (conditions réductrices) (Schreiber and Balazs, 1982). De la même manière, en conditions réductrices, une baisse importante de la solubilité de l'uranium est remarquée dans le système SiO_2-Na_2O-CaO-MgO par rapport à celle obtenue en conditions oxydantes (Feng et al., 1999). Pour un verre peralcalin du système SiO_2-Al_2O_3-K_2O, la solubilité de l'uranium passe de 52 % à 21 $\%_{mass.}$ UO_2 en abaissant la fugacité en oxygène (Domine and Velde, 1985). Notons que les valeurs de Domine et Velde paraissent étonnamment élevées au regard des autres données de la littérature.

Dans des conditions d'élaboration oxydantes, c'est-à-dire sous air ($fO_2 = 10^{-0,7}$ atm), la forme U^{VI} prédomine alors qu'en conditions réductrices ($fO_2 \leq 10^{-8}$ atm à 1450°C), l'espèce majoritaire est U^{IV}. Les formes réduites U^{IV} apparaissent beaucoup moins solubles que la forme oxydée U^{VI}. Approximativement, l'U^{IV} est quatre fois moins soluble qu'U^{VI} dans un verre fondu.

Cette différence de solubilité entre U^{VI} et U^{IV} peut s'expliquer par la structure uranyle dans laquelle est stabilisée la forme U^{VI}. Cette structure uranyle est plane et très stable. Elle s'incorpore facilement dans le réseau vitreux sans le déformer, grâce à ses deux oxygènes axiaux de courte distance U-O.

En revanche, la différence de solubilité entre l'U^{V} et l'U^{IV} n'est pas clairement établie en raison de la difficulté à déterminer les proportions de ces deux valences et de l'impossibilité d'avoir dans le verre la seule présence d'U^{V} en forte quantité (paragraphe II.3.2 et Figure 15). Des auteurs estiment que la solubilité de la forme U^{V} est plus proche de celle d'U^{VI} que d'U^{IV} (Schreiber, 1983).

Remarquons que l'impact de la température sur la solubilité de l'uranium dans le verre est rarement étudié dans la mesure où elle modifie les équilibres redox de l'uranium et donc ses états d'oxydation. Par conséquent, l'effet de la température est difficile à interpréter sans la connaissance de la proportion des valences de l'uranium pour chaque température.

III.3.2.3 Effet de la composition du verre

La solubilité de l'uranium varie fortement selon la composition du verre. Dans des conditions d'élaboration identiques, les verres de silicate semblent incorporer plus d'uranium (41 $\%_{mass.}$ UO_2) que les verres de phosphate (30 $\%_{mass.}$ UO_2) (Wirkus and Wilder, 1962). Pour des fugacités en oxygène équivalentes, la solubilité de l'U^{IV} chute à 5 $\%_{mass.}$ UO_2 dans un verre aluminosilicaté, ce qui est deux fois moins important que pour un verre borosilicaté (9 $\%_{mass.}$ UO_2) (Schreiber and Balazs, 1982). La présence d'un plus grand nombre de sites octaédriques dans le réseau borosilicaté peut expliquer sa capacité à accueillir un plus grand nombre d'ions U^{IV}.

La présence d'ions modificateurs comme le sodium au sein de la structure du verre a également une influence sur la solubilité de l'uranium.
Dans un verre sodocalcique, la substitution du SiO_2 par Na_2O augmente la solubilité de l'uranium qui passe de 10 à 40 $\%_{mass.}$ UO_2 (Feng et al., 1999). Notons que l'augmentation de la basicité du verre favorise les états oxydés de l'uranium qui sont plus solubles (paragraphe I.2.2.3). Dans des verres de silicates alcalins, la solubilité de l'uranium est linéairement et positivement corrélée à l'excès d'alcalins par rapport à la teneur en alumine (Domine and Velde, 1985). Ce résultat est valable pour des conditions d'élaboration à la fois oxydantes et réductrices. À l'inverse, l'ajout progressif d'Al_2O_3 dans un verre de silicate de potassium ($fO_2 = 10^{-8}$ atm) diminue la solubilité de l'uranium de 26 à 3 $\%_{mass.}$ UO_2. L'apport d'Al_2O_3 entraîne un réarrangement structural du réseau qui devient de plus en plus polymérisé. En effet, une partie des ions alcalins, initialement modificateurs de réseau, deviennent compensateurs de charge des tétraèdres AlO_4^-. Pour un verre d'albite $NaAlSi_3O_8$ avec un NBO/T proche de zéro (verre fortement polymérisé), la solubilité d'U^{IV} est inférieure à 1 $\%_{mass.}$ UO_2 (Farges et al., 1992) alors que pour un verre tri-silicate de sodium Na_2O-$3SiO_2$ (NBO/T = 0,67), la solubilité d'U^{IV} est de 19 $\%_{mass.}$ UO_2 (Lam et al., 1983). L'ensemble de ces études montre que la structure du verre joue un rôle dans l'incorporation de l'uranium au sein du réseau vitreux. Un verre riche en alcalins présentant de multiples oxygènes non-pontants (c'est-à-dire un verre très dépolymérisé) pourra incorporer une quantité plus grande d'uranium au sein de sa structure.

La nature de l'alcalin (agent dépolymérisant) a aussi une influence sur la solubilité de l'uranium. Par exemple, les espèces U^{VI} sont plus solubles dans les verres sodiques que dans les verres potassiques (Domine and Velde, 1985). L'hypothèse qui permet d'expliquer ce résultat est que les ions potassium possèdent un rayon ionique plus important que les ions sodium et prennent plus de place au sein de la structure (en accord avec leurs forces de champ respectives). Par conséquent, l'incorporation de l'uranium est plus faible.

III.3.2.4 Cristallisation de l'uranium dans le verre

Lorsque la limite de solubilité de l'uranium est atteinte ou que les conditions d'élaboration du verre ne permettent pas une bonne homogénéisation du mélange, des cristaux d'UO_2 apparaissent. Ces cristaux sont identifiés par DRX (Domine and Velde, 1985; Feng et al., 1999; Matyunin et al., 2000; Schreiber, 1983; Schreiber and Balazs, 1982) et peuvent présenter une légère sur-stœchiométrie par rapport à UO_2. Ils se présentent alors sous les formes cristallines $UO_{2,25}$ (Matyunin et al., 2000), $UO_{2,33}$ (Feng et al., 1999) et $UO_{2,66}$ (Domine and Velde, 1985). Dans le cas des aluminosilicates de sodium, des cristaux $Na_4U_5O_{17}$ ont également été observés (Domine and Velde, 1985).

Deux types de morphologie sont constatés lors de l'observation au MEB de ces cristaux d'UO_2 :

- des cristaux allongés de type dendritique avec une taille de l'ordre de la dizaine de micromètres (Figure 26, c).
- de fins cristaux isométriques de petites tailles (15 µm de diamètre au maximum) formant des amas ovales (Figure 26, a et d).

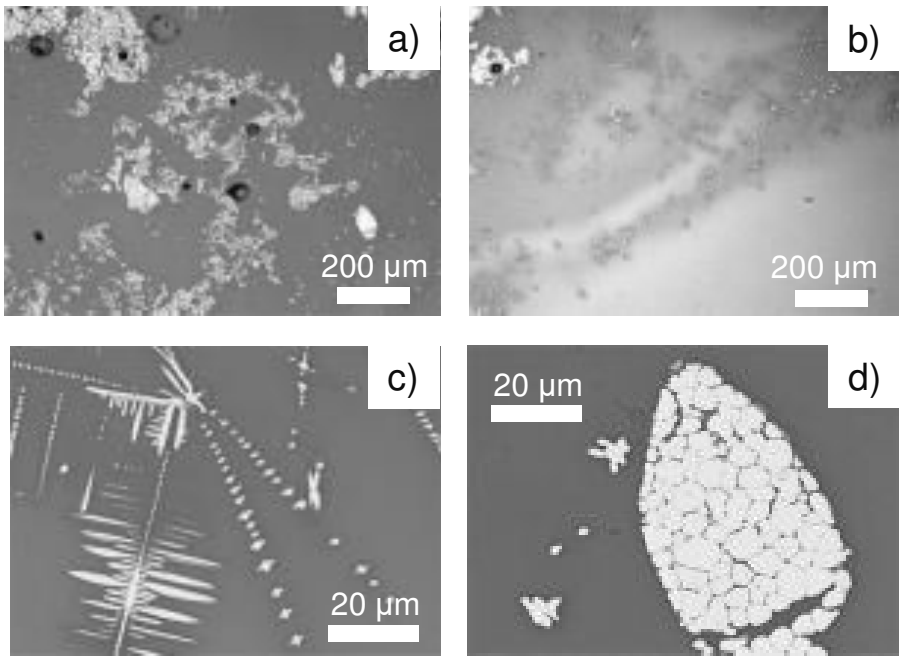

Figure 26. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des hétérogénéités de l'uranium présentes dans le verre (Matyunin et al., 2000).

L'origine de ces cristaux n'est pas clairement établie. La forme des cristaux dendritiques, très énergétiquement favorable dans un milieu sursaturé, laisse supposer un processus de cristallisation de l'uranium dans le verre fondu. L'observation de zones appauvries en

uranium dans le verre au contact de ce type de cristaux est en faveur d'un phénomène de recristallisation lors du refroidissement (Figure 26, b). À l'inverse, les particules isométriques d'UO_2 agglomérées ne présentent pas un appauvrissement en UO_2 autour d'elles. Ce type de cristaux correspond probablement à des traces d'UO_2 non-dissous introduits au départ. Il est aussi probable que ces cristaux aient subi un processus de recristallisation à partir de des phases hétérogènes de départ (cristaux d'UO_2).

III.3.2.5 Conclusion

La solubilité de l'uranium est une donnée complexe à traiter. Elle dépend en grande partie de son degré d'oxydation. Les espèces oxydées U^{VI} sont beaucoup plus solubles que les espèces réduites U^{V} et U^{IV} (3 à 4 fois plus). Comme la répartition des valences de l'uranium est fonction de la fugacité en oxygène, de la composition du verre et de la température, il est nécessaire de contrôler tous ces paramètres d'élaboration afin d'interpréter les valeurs de solubilité de l'uranium dans le verre.
Par ailleurs, la solubilité de l'uranium dépend aussi de la composition du verre d'un point de vue structural. Le degré de polymérisation, lié à la place disponible pour l'insertion de l'uranium au sein du réseau vitreux, semble jouer un rôle prépondérant.

D'après les données de la littérature, la solubilité de la forme majoritaire U^{IV} varie entre 1 et 26 $\%_{mass.}$ UO_2 dans un verre aluminosilicaté élaboré en conditions réductrices. Cet écart important des solubilités met en avant que les données actuelles sont insuffisantes pour répondre à la question de la solubilisation de 6,5 à 13 $\%_{mass.}$ UO_2 dans un verre élaboré dans le cadre du procédé d'incinération-vitrification.

IV. CONCLUSION

Les études antérieures ont montré que les actinides tels que le plutonium et l'uranium sont présents sous différentes valences dans un verre d'oxydes fondu. Les valences des actinides ont été déterminées par des moyens spectroscopiques comme la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) et la spectrophotométrie d'absorption UV-VIS-NIR. Il a été ainsi montré que le plutonium peut se trouver sous les formes Pu^{IV} et Pu^{III} et l'uranium, sous les formes U^{VI}, U^{V} et U^{IV}. Dans des conditions d'élaboration très réductrices, les espèces majoritaires attendues dans le verre sont Pu^{III} et U^{IV}. Dans le cas de l'uranium, des espèces intermédiaires comme U^{V} peuvent être également présentes de manière non négligeable. Selon la valence des actinides, leur insertion au sein du réseau vitreux et donc leur forme structurale diffèrent ce qui a pour conséquence une modification de leur solubilité dans le verre.
Dans le cas du plutonium, les espèces trivalentes à l'image des lanthanides sont plus solubles dans le verre que les espèces tétravalentes. Les données de la littérature mettent en évidence que la solubilité du plutonium, indépendamment de son degré d'oxydation, est supérieure ou égale à 1 $\%_{mass.}$ PuO_2 dans un verre alumino-borosilicaté pour une gamme de températures entre 1250°C et 1400°C.
Concernant l'uranium, les espèces oxydantes U^{VI} sont beaucoup plus solubles dans le verre (en moyenne 3 à 4 fois plus) que les espèces réduites U^{V} et U^{IV}. Cette solubilité élevée de l'uranium hexavalent s'explique par la stabilité et la structure linéaire de l'ion uranyle $(U^{VI}O_2)^{2+}$. À 1150°C, la solubilité de l'uranium tétravalent (U^{IV}) est estimée à 9 $\%_{mass.}$ UO_2 dans un borosilicaté et à 5 $\%_{mass.}$ UO_2 dans un verre aluminosilicaté. Selon le degré de polymérisation lié à la quantité d'ions modificateurs de réseau dans le verre, la solubilité de l'uranium est également susceptible d'être largement modifiée. Un verre dépolymérisé semble capable d'incorporer une quantité d'uranium plus importante au sein de sa structure.

Cette étude bibliographique met donc en évidence le besoin d'acquérir de nouvelles données sur la solubilité de l'uranium dans les verres élaborés en milieu réducteur. Premièrement, il n'existe pas de réel simulant de l'uranium en raison de la difficulté à prendre en compte ses multiples degrés d'oxydation. Deuxièmement, les données actuelles sur le comportement de l'uranium à des fugacités en oxygène inférieures à 10^{-13} atm ce qui représente un milieu réducteur assimilable à celui imposé par un métal (inox et aluminium) sont insuffisantes. Troisièmement, les degrés d'oxydation et la composition du verre ayant un fort impact sur la solubilité de l'uranium dans le verre, il est nécessaire d'être capable de déterminer et de quantifier les degrés d'oxydation de l'uranium dans le verre en fonction de la fugacité en oxygène pour ce type d'étude.

Chapitre 2 Élaboration et caractérisation des verres d'aluminosilicates

Dans la première partie de ce chapitre, le choix des systèmes est explicité et justifié à partir des contraintes liées au procédé d'incinération-vitrification. Les verres retenus sont des aluminosilicates à différentes teneurs en sodium dans lesquels sont incorporés l'uranium ou ses simulants, à savoir l'hafnium et le néodyme. Les critères de sélection des simulants sont présentés. Les protocoles de synthèses des verres simulés et dopés en uranium ainsi que les techniques de caractérisation utilisées sont également détaillés.
Dans une seconde partie, l'homogénéité et les propriétés physico-chimiques des verres sont caractérisées en fonction de la composition du verre. L'effet de la substitution du sodium par du calcium et l'influence du simulant sont étudiés. Enfin, la fugacité en oxygène est mesurée dans le verre afin d'évaluer le caractère réducteur du creuset C-SiC et des métaux.

I. CHOIX DES SYSTÈMES

I.1. Contraintes liées au procédé d'incinération-vitrification

Le procédé d'incinération-vitrification des déchets organiques et métalliques est actuellement en phase de développement (Boen et al., 2015). Ce procédé a pour but de vitrifier des déchets technologiques variés contaminés alpha ne contenant que des actinides tels que l'uranium et le plutonium ainsi qu'une quantité très faible d'américium de décroissance (absence de produits de fission).
Ces déchets de Moyenne Activité et à Vie Longue (MAVL), sont introduits au niveau de la partie haute du réacteur. Enveloppés dans un sac de fibre de verre, ils sont d'abord brulés par des torches plasma afin d'éliminer les organiques, puis descendus dans un bain de verre au sein d'un creuset C-SiC. Le métal issu du déchet et le verre sont fondus simultanément à haute température par un four puis refroidis dans le creuset. Le colis final est donc constitué de deux phases (Figure 27):

- une phase verrière incorporant à la fois les cendres issues de l'incinération de la fraction organique du déchet et *a priori* les actinides,
- une phase métallique, plus dense, provenant de la fraction métallique du déchet. Cette dernière se compose essentiellement de cuivre (80 $\%_{mass.}$), d'acier inoxydable (15 $\%_{mass.}$) et d'aluminium (5 $\%_{mass.}$).

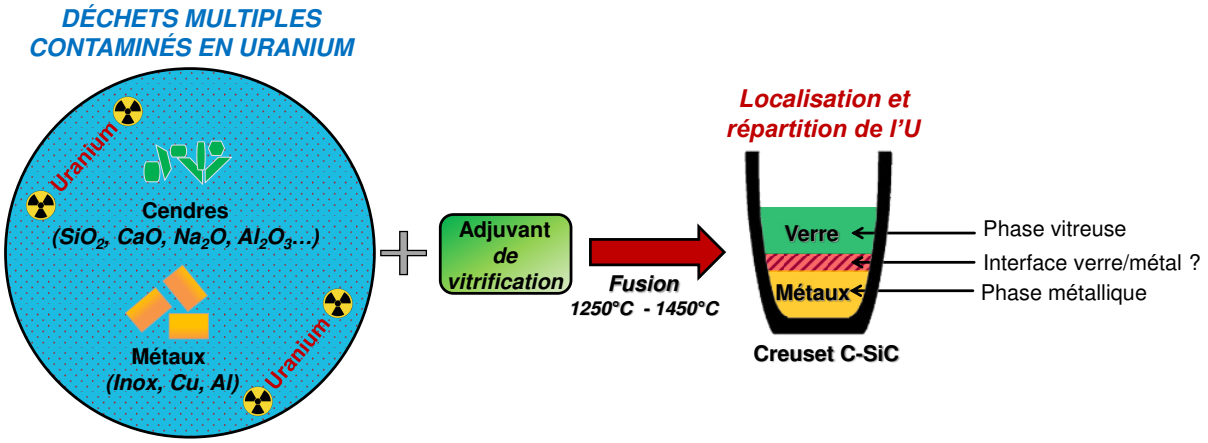

Figure 27. Schéma de synthèse du procédé d'incinération-vitrification des déchets.

De multiples contraintes sont imposées à la fonte verrière lors de de ce procédé :

- Une **température d'élaboration** de la matrice de conditionnement **élevée** afin d'assurer une bonne fusion de la fraction métallique (environ 1400°C). Un gradient thermique vertical au sein de la fonte verrière est attendu entre 1250°C (haut du bain de verre) et 1400°C (proche du métal).
- Un **milieu très réducteur** est imposé au verre en fusion par le creuset C-SiC et les métaux fondus notamment l'acier inoxydable et l'aluminium.
- **De fortes concentrations en actinides** sont attendues dans le verre, à savoir une quantité maximale allant jusqu'à 1 $\%_{mass.}$ de PuO_2 et 13 $\%_{mass.}$ d'UO_2. Une teneur moyenne de 6,5 $\%_{mass.}$ UO_2 est considérée dans ce travail.

Ces contraintes sont nouvelles par rapport au procédé de vitrification usuel des solutions de produits de fission dans lequel le verre de confinement R7T7 est élaboré dans des conditions oxydantes et à une température maximale de 1150°C. Le verre R7T7 borosilicaté contient seulement 0,9 $\%_{mass.}$ d'oxydes d'actinides dont une teneur en uranium de l'ordre de 0,2 $\%_{mass.}$ UO_2 (Tableau 8).

Oxydes	$\%_{mass.}$
SiO_2	45,1
B_2O_3	13,9
Al_2O_3	4,9
Na_2O	9,8
CaO	4,0
Fe_2O_3	1,1
NiO	0,4
Cr_2O_3	0,5
P_2O_5	0,3
Li_2O	2,0
ZnO	2,5
Produits de fission + Zr + suspensions fines	12,8
Oxydes d'actinides	0,9

Tableau 8. Composition chimique moyenne du verre R7T7 (Advocat et al., 2008).

I.2. Choix des verres

La matrice vitreuse retenue pour conditionner l'uranium est un verre aluminosilicaté. Habituellement utilisés, les verres borosilicatés sont peu adaptés ici en raison de la forte volatilisation du bore sous forme de borates à haute température (Cable, 1978). Cette volatilisation modifie les propriétés physico-chimiques du verre (composition du verre) et n'est pas souhaitable pour le procédé (gestion du traitement des gaz). Par ailleurs, d'après des études préliminaires, les verres aluminosilicatés apparaissent comme de bons candidats pour ce type de procédé. Dans ce travail, trois compositions de verre sont étudiées dans lesquelles l'uranium ou ses simulants seront ajoutés par la suite. Elles sont définies à partir du verre de travail dont la composition chimique est donnée au Tableau 9.

Oxydes	$\%_{mass.}$
SiO_2	51,0
Al_2O_3	9,5
CaO	11,0
Na_2O	20,0
B_2O_3	1,0
K_2O	0,5
MgO	1
PuO_2	0,5
UO_2	5,5

Tableau 9. Composition chimique du verre de travail en pourcentages massiques d'oxydes.

Le verre N est légèrement simplifié par rapport au verre de travail dans le but de faciliter les analyses et la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les quatre oxydes majeurs du verre de travail ont été gardés (SiO_2, Al_2O_3, CaO et Na_2O). Les autres éléments présents en faible quantité (< 1 % massique) ont soit été enlevés (B_2O_3) soit été substitués (K_2O et MgO) par un des éléments majeurs possédant des caractéristiques similaires. K_2O a été substitué par Na_2O, et MgO par CaO.
Le verre **N** possède une forte teneur en alcalins (environ 22$\%_{mol.}$ **N**a_2O). Deux autres compositions de verres, nommées **NC** et **C**, sont définies par substitution molaire progressive du **N**a_2O par du **C**aO. Le verre NC contient 10 $\%_{mol.}$ Na_2O et le verre C est exempt de Na_2O. Ces compositions de verre ont été choisies car le Na_2O peut se réduire à l'état métallique (Na^0) sous des conditions de fusion réductrices (Walter and Giutroni.Je, 1967) et se volatiliser à une température supérieure à sa température d'ébullition (883°C). Cependant cette substitution modifie peu la structure du verre sachant que le rapport NBO/T reste constant pour les verres étudiés (NBO/T = 0,67).
De plus, la nature de l'ion modificateur de réseau (alcalin ou alcalino-terreux) peut influencer la solubilité de l'uranium dans le verre (Domine and Velde, 1985).

Nom des verres	Composition en oxydes ($\%_{mass.}$)			
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O
N	55,15	10,19	12,54	22,12
NC	55,80	10,31	23,81	10,09
C	56,34	10,41	33,25	0

Tableau 10. Composition chimique nominale en pourcentages massiques d'oxydes des verres de base N, NC, et C.

Ces trois verres (N, NC, et C) constituent les verres de base dans lesquels l'uranium et ses simulants vont être incorporés. Précisons que les verres N et C seront principalement étudiés dans ce travail. Le verre NC constitue un cas intermédiaire entre ces deux verres.

I.3. Choix des simulants

I.3.1 Sélection des simulants de l'uranium

Dans ce travail, des expériences avec des simulants sont réalisées en complément de celles effectuées en uranium. Ces expériences en inactif ont un double objectif. D'une part, elles permettent d'assurer un plus grand nombre d'expériences afin de mettre en place des protocoles et d'approfondir la compréhension de certains mécanismes. D'autre part, elles ont pour but d'évaluer la représentativité du simulant par comparaison avec l'uranium. La question du « bon » simulant est essentielle. Avant la mise en place du procédé d'incinération-vitrification, des essais technologiques à l'échelle 1 valideront le procédé en utilisant un simulant de l'uranium.

La chimie de l'uranium est complexe, par conséquent cet élément est difficile à simuler. Ses multiples degrés d'oxydation possibles dans le verre influencent fortement son comportement notamment du point de vue de sa solubilité dans le verre. Par ailleurs, l'uranium est faiblement radioactif en comparaison à d'autres actinides (Pu, Am, Cm). Pour toutes ces raisons, l'utilisation d'un simulant de l'uranium est peu référencée dans la littérature.

Dans notre cas, le choix d'un simulant unique de l'uranium s'avère compliqué dans la mesure où il doit répondre à plusieurs problématiques. D'une part, il doit répondre à la question de la limite d'incorporation de l'uranium dans le verre (solubilité) ce qui va dépendre en partie de son degré d'oxydation et de son rayon ionique. Ces critères de sélection sont corrélés au mode d'insertion de l'élément au sein du réseau vitreux. D'autre part, il doit répondre à des problématiques liées à la localisation de l'uranium au sein du colis verre-métal. Par exemple, il est nécessaire de savoir si l'uranium peut être réduit à l'état métallique et ainsi être présent dans la phase métallique. Dans ce cas-là, les critères de sélection prioritaires sont le potentiel standard d'oxydoréduction (appelé aussi potentiel standard redox) et le degré d'oxydation. Pour rappel, le potentiel standard d'oxydoréduction E^0 des couples M^{n+}/M^0 est associé à la réaction :

$$\boldsymbol{MO_x \leftrightarrows M^0 + \frac{x}{2} O_2} \qquad \textit{(Équation 25)}$$

Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$\boldsymbol{E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}} \qquad \textit{(Équation 26)}$$

Avec ΔG^0 l'enthalpie libre standard de réaction, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday.

Le potentiel standard est calculé pour les éléments en corps purs à partir du logiciel de thermodynamique HSC et ne tient pas compte des coefficients d'activité des éléments du couple considéré respectivement dans le verre et la phase métallique. Par conséquent, cette approche simplifiée ne prend pas en considération la formation éventuelle d'alliages ou de composés intermétalliques des éléments. Une comparaison des points de fusion des espèces métalliques a été effectuée à la place (Tableau 11).

Dans une première approche, le néodyme est sélectionné en tant que simulant de l'uranium afin d'étudier sa répartition et sa localisation dans le verre et dans le métal. Dans le cas où le

passage de l'uranium à l'état métallique se fait par un état transitoire U^{III}, le néodyme apparaît comme un bon candidat. Il est au degré d'oxydation III et son potentiel standard redox se situe un peu plus bas que celui du couple U^{IV}/U^0 dans la gamme de températures 1250°C-1400°C (Tableau 11). Sachant qu'il n'existe pas d'oxyde simple avec U^{III}, aucune donnée thermodynamique n'a pu être calculée pour le couple U^{III}/U^0, toutefois son potentiel redox standard devrait être logiquement placé en dessous de celui du couple U^{IV}/U^0. De plus, les potentiels redox standard des différents lanthanides trivalents (La, Gd, Nd, Ce) sont très proches les uns des autres.
Par ailleurs, le néodyme n'est pas contraignant sur le plan de l'incorporation dans le verre dans les teneurs considérées (Li et al., 2004). Sa solubilité élevée dans le verre permet de s'affranchir des problèmes liés à la limite d'incorporation.

Dans une deuxième approche, le hafnium est également choisi en tant que simulant de l'uranium. Il est essentiellement utilisé pour simuler l'incorporation et la solubilité de l'uranium dans le verre dans la mesure où le néodyme, très soluble dans le verre, n'est pas représentatif des phénomènes d'incorporation de l'uranium dans le verre. Comme vu au chapitre précédent, dans un verre élaboré dans des conditions très réductrices, l'uranium est attendu sous la forme majoritaire U^{IV}. Le hafnium est un élément tétravalent et son rayon ionique est assez proche de celui de l'uranium. Par rapport au zirconium, le hafnium est un élément plus lourd et susceptible d'avoir des mécanismes d'incorporation similaires à l'uranium tels que les phénomènes de sédimentation.
Par ailleurs, dans l'hypothèse où l'uranium se réduit à l'état métallique sans passer par le degré d'oxydation III, un élément tétravalent avec un potentiel redox plus proche simulerait mieux le comportement de l'uranium. C'est le cas du hafnium. Il sera donc aussi utilisé pour les essais d'interactions verre-métal dans une moindre mesure.

Dans ce travail, le plutonium (simulé ou non) n'est pas considéré.

	Rayon ionique (coordinence) (Å)				Point de fusion (°C)	$E^0(M^{n+}/M^0)$ (V vs $O_{2(1atm)}/O_{2-}$)	
Valence	*III*	*IV*	*V*	*VI*		*1250°C*	*1400°C*
Pu	0,86 (6) 0,96 (8)	1,00 (6)			640	$Pu^{III/}Pu^0$ -2,21* -2,46	 -2,14* -2,40
U	1,03 (6)	0,89 (6) 1,00 (8)	0,76 (6)	0,73 (6) 0,80 (8)	1135	U^{IV}/U^0 -2,13	 -2,07
Ce	1,01 (6) 1,14 (8)	0,87 (6) 0,97 (8)			798	Ce^{III}/Ce^0 -2,36	 -2,29
Nd	0,98 (6) 1,12 (8) 1,16 (9)				1016	Nd^{III}/Nd^0 -2,38	 -2,31
Gd	0 ,94 (6) 1,06 (8)				1313	Gd^{III}/Gd^0 -2,39	 -2,31
La	1,04 (6) 1,18 (8)				918	La^{III}/La^0 -2,35	 -2,37
Hf		0,71 (6) 0,83 (8)			2233	Hf^{IV}/Hf^0 -2,26	 -2,19
Zr		0,73 (6) 0,84 (8) 0,89 (9)			1855	Zr^{IV}/Zr^0 -2,10	 -2,04

Tableau 11. Comparaison des propriétés d'intérêt entre les actinides et les simulants potentiels. Les données thermodynamiques (potentiels standard E_0) sont calculées en corps pur à partir de l'enthalpie libre standard de réaction (ΔG^0) avec le logiciel HSC 4.1. Les astérisques correspondent à des données plus récentes acquises avec la version HSC 7.1 (Gotcu-Freis et al., 2011).

I.3.2 Verres étudiés et terminologie

Dans ce travail, une teneur moyenne de 6,5 $\%_{mass.}$ UO_2 est considérée. L'élément uranium est substitué mole à mole par le simulant sélectionné. En effet, une mole UO_2 est substituée par une mole HfO_2 ou une demi mole Nd_2O_3. Les verres sont ainsi dopés en néodyme à une teneur de 4,05 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3 et en hafnium à 5,07 $\%_{mass.}$ HfO_2.

Les essais d'interaction verre-métal sont réalisés avec les verres de bases (N, NC, et C) contenant l'uranium ou son simulant (hafnium ou néodyme) à la teneur moyenne. Les compositions nominales des verres sont données dans le Tableau 12.

Nom des verres	Composition en oxydes ($\%_{mass.}$)					
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Nd_2O_3	HfO_2
NNd6	52,91	9,78	12,03	21,23	4,05	0
NCNd6	53,54	9,68	22,84	9,89	4,05	0
CNd6	54,06	9,99	31,91	0	4,05	0
NHf6	52,35	9,67	11,91	21,00	0	5,07
CHf6	53,48	9,88	31,57	0	0	5,07

Tableau 12. Composition chimique nominale en pourcentages massiques d'oxydes des verres dopés NNd6, NCNd6, CNd6, NHf6 et CHf6.

Pour la terminologie des noms des verres, les premières lettres représentent le verre de base dans lequel le simulant (indiqué par les deux autres lettres suivantes) a été ajouté, le chiffre de fin représentant le pourcentage massique d'UO_2 simulé. Selon le type des expériences réalisées, des suffixes seront ajoutés par la suite à cette dénomination des échantillons.

Pour les essais d'interactions verre-métal, le suffixe ajouté correspond à la phase métallique au contact du verre. Nous verrons qu'il pourra s'agir d'une phase aluminium seul (Al), d'un mélange d'acier inoxydable et de cuivre (InoxCu) ou d'un mélange d'acier inoxydable, de cuivre et d'aluminium. Par exemple, le verre CNd6-InoxCuAl correspond au verre sans sodium C dans lequel la teneur moyenne en néodyme a été ajoutée et qui a subi un essai d'interactions avec une phase métallique Inox-Cu-Al.

Pour les essais de solubilité, les concentrations en uranium ou des simulants sont plus importantes et le suffixe correspond aux conditions redox d'élaborations du verre. Les conditions redox peuvent être imposées par diverses méthodes (gaz, creuset, tampons métal/oxyde) qui seront explicitées par la suite.
Par exemple, le verre NU15-CSiC représente le verre riche en sodium N dans lequel une concentration de 15 $\%_{mass.}$ UO_2 a été incorporée au sein d'un creuset C-SiC.

La terminologie des noms des échantillons est expliquée dans le Tableau 13.

Exemple	Verre CU15-CSiC			
	CU15-CSiC	C**U**15-CSiC	CU**15**-CSiC	CU15-**CSiC**
Signification	Verre de base	Dopant	$\%_{mass.}$ UO_2 correspondant	Conditions redox d'élaboration
Détail	N, NC ou C	Nd, Hf ou U	6 ou 15	Ox (ou rien), CSiC, CCO, NNO, IW, ou Al, InoxCu, InoxCuAl

Tableau 13. Terminologie des noms des verres. Exemple du verre CU15-CSiC dopé en uranium à 15 $\%_{mass.}$ UO_2 et élaboré en creuset C-SiC.

I.4. Choix des métaux et des creusets

I.4.1 Métaux

La fraction métallique du colis mixte est directement issue du métal du déchet. Ses principaux constituants sont de l'acier inoxydable, du cuivre et de l'aluminium. Une composition moyenne de la fraction métallique du déchet a été évaluée et se compose de :

- 80 $\%_{mass.}$ d'acier inoxydable (Fe, Cr et Ni en majorité),
- 15 $\%_{mass.}$ de Cu,
- 5 $\%_{mass.}$ d'Al.

Dans ce travail, nous considérons une phase métallique dans les mêmes proportions massiques (80 Inox-15 Cu-5 Al). Un ratio R_{Al}, correspondant la masse d'aluminium métal sur la masse du verre, est fixé à 0,12. La quantité des autres métaux est déduite en respectant les proportions de chaque métal.
Expérimentalement, le rapport volumique entre la partie verre et la phase métallique est de un.

Pour les expériences en petites quantités (< 1 g) c'est-à-dire pour les essais d'interactions verre-métal, les métaux sont introduits sous forme de poudres mélangées en respectant ces proportions et ces ratios (Tableau 14). L'utilisation de poudres augmente la réactivité des éléments et facilite ainsi la formation de l'alliage. Des copeaux en acier inoxydable, obtenus après avoir limé un cylindre en acier, peuvent être utilisés à la place de la poudre d'acier. De légères différences de compositions chimiques entre la poudre et la limaille sont remarquées.

Métal	Forme	Pureté	Fournisseur
Cu	Poudre	99,9 %	Alfa Aesar
Al	Poudre	99,5 %	Alfa Aesar
Acier inoxydable 304 L	Poudre	/	Alfa Aesar
Acier inoxydable 302	Copeaux	/	/

	Composition chimique ($\%_{mass.}$)					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
Acier inoxydable 304 L (référence fournisseur)	70	19	11	/	/	/
Acier inoxydable 302 (analyse EDS)	68,89	17,78	7,87	2,96	1,22	0,44

Tableau 14. Liste des métaux utilisés et leurs compositions massiques pour les essais à petite échelle.

Pour des expériences à plus grande échelle (> 100 g), les métaux se présentent sous forme de billes de cuivre (Ø= 2 mm), de granulats d'aluminium (Ø < 10 mm) et d'écrous en acier inoxydable (Ø < 10 mm), notamment pour les mesures de fugacité en oxygène (Tableau 15).

Métal	Forme	Pureté	Fournisseur
Cu	Billes	99,8 %	Sigma Aldrich
Al	Granulats	99,0 %	Merck
Acier inoxydable 304	Écrous	/	Emile Maurin

	Composition chimique ($\%_{mass.}$)						
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Impuretés
Acier inoxydable 304 (analyse EDS)	62-68	17-19	8-10	<2	0,5	1	< 0,3

Tableau 15. Liste des métaux utilisés et leurs compositions massiques pour les essais à grande échelle.

I.4.2 Creusets

Au cours de ce travail, divers creusets cylindriques ou coniques sont utilisés :

- les creusets en platine rhodié (Pt-10%Rh),
- les creusets en alumine (Al_2O_3),
- les creusets en carbone-carbure de silicium (C-SiC),
- les creusets en carbone pur (C_g).

Selon les creusets sélectionnés, les conditions sont soit oxydantes (creusets Al_2O_3 et Pt-10%Rh sous air) soit réductrices (creusets C-SiC et C_g sous air ou sous atmosphère contrôlée).

Pour les hautes températures (> 1000°C), les creusets Pt-10%Rh sont inertes chimiquement contrairement aux creusets Al_2O_3. Ils sont ainsi préférentiellement utilisés pour les élaborations et les traitements thermiques des verres. Les creusets Al_2O_3 (Ceraquest) sont parfois utilisés lorsque les interactions du creuset avec le verre sont négligeables (mesures ATD et électrochimiques)

Le creuset C-SiC (Salamander Super, Morgan MMS) est beaucoup utilisé en métallurgie et il est considéré comme le matériau de référence pour le procédé d'incinération-vitrification. Ce matériau se compose essentiellement de graphite C, de carbure de silicium SiC, d'un liant mullite $3Al_2O_3$-$2SiO_2$ et de quelques nodules de fers Fe_3Si (Tableau 16). Ces creusets se déclinent sous différentes formes et tailles (A5/0, A0.5, E468 et A3). Afin de s'affranchir d'une éventuelle pollution liée au creuset C-SiC, des creusets C_g (Graphitec) sont également utilisés. Ces creusets sont utilisés pour imposer une fugacité basse en oxygène et pour la fusion de la phase métallique.

$\%_{mass.}$	C	SiC	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O, K_2O, Fe_2O_3	B_2O_3
Creuset C-SiC	35-41	9-16	31-37	12-17	2-5	<1

Tableau 16. Composition chimique du creuset C-SiC Salamander Super.

II. SYNTHÈSE DES VERRES

II.1. Verres de base

Nous rappelons que les verres de base serviront de verres de départ pour le dopage en uranium ou avec ses simulants.
Les trois verres N, NC et C (Tableau 8) appartenant au système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 ou CaO-Al_2O_3-SiO_2 sont élaborés selon le même protocole. Les verres sont préparés à partir des précurseurs oxydes sous forme de poudre et référencés dans le Tableau 17.

Poudre	Pureté	Fournisseur
SiO_2	99,4 %	Sifraco
Al_2O_3	100 %	Sigma-Aldrich
CaO	99,9 %	Aldrich
Na_2CO_3	100 %	Sigma-Aldrich
Nd_2O_3	99,9 %	Aldrich
HfO_2	99,9 %	Alfa Aesar

Tableau 17. Matières premières utilisées lors de l'élaboration des verres.

Ces précurseurs sont d'abord pesés au mg près. Ensuite, les poudres sont mélangées à l'aide d'un agitateur mécanique (Turbulat) pendant environ 15 à 20 min afin d'homogénéiser le mélange vitrifiable. Des creusets Pt-10%Rh pouvant contenir jusqu'à 200 g de poudre sont utilisés lors de la fusion du verre. Ce type de creuset possède une bonne résistance à la corrosion par le verre et par l'air ainsi qu'une grande rigidité à haute température. La fusion du verre est effectuée en fours à moufle sous air à 1400°C selon un des deux cycles thermiques décrits à la Figure 28. Lorsque le précurseur carbonaté (Na_2CO_3) est présent, un palier de décarbonatation à 850°C pendant 6h est réalisé afin d'éliminer progressivement le dioxyde de carbone selon l'équation :

$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2 \qquad \textit{(Équation 27)}$$

Après un temps d'affinage de 3h, le verre est coulé à l'aide d'une pince dans un bac en acier réfractaire (Figure 29). Cette trempe à l'air est suffisamment rapide pour éviter des phénomènes éventuels de recristallisation lors d'un refroidissement lent. Le verre n'est pas recuit mais il est directement cassé en morceaux avec un marteau pour éliminer les contraintes accumulées lors du traitement thermique.

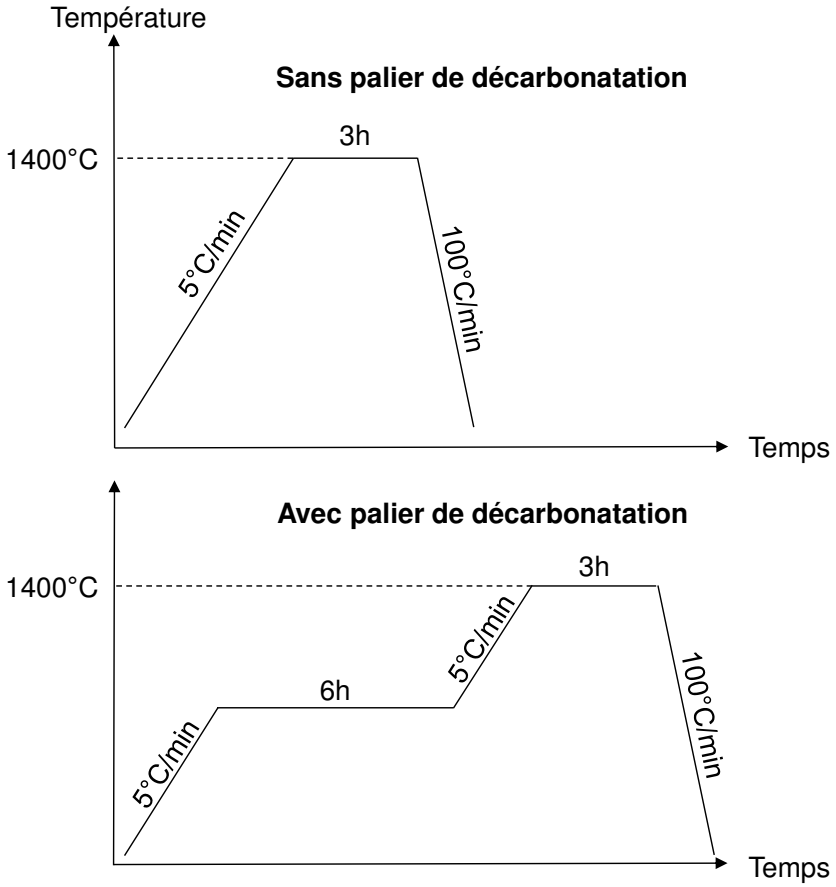

Figure 28. Schémas des cycles thermiques suivis avec et sans palier de décarbonatation lors de la synthèse des verres de base.

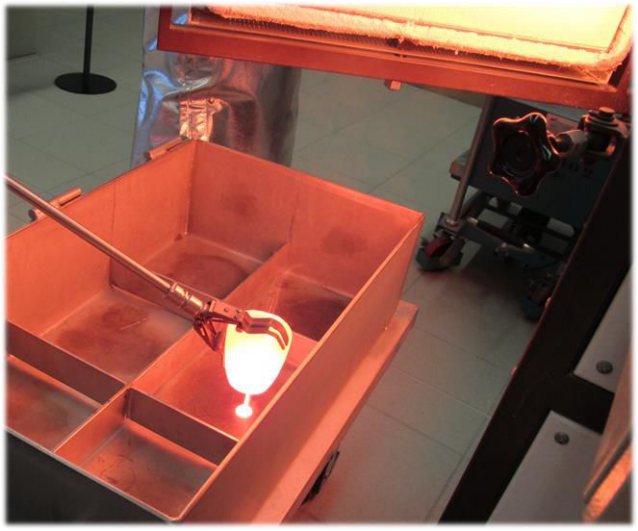

Figure 29. Photographie d'une coulée sur plaque d'un verre en fusion.

Pour l'obtention de grandes quantités de verre (environ 600 g), les verres sont aussi synthétisés grâce à un dispositif appelé four Saint-Gobain (Figure 30). Pour cela, des creusets en platine rhodié possédant deux « oreilles » sur les côtés sont utilisés. Un courant électrique est appliqué au niveau de ces oreilles produisant de la chaleur au sein du creuset par effet Joule. Par conduction thermique, le verre est chauffé au contact du creuset. Un

thermocouple gainé platine est placé à l'intérieur du bain de verre afin de contrôler sa température. Le mélange vitrifiable est ajouté progressivement lors de la montée en température. Un agitateur mécanique homogénéise le bain de verre pendant 3h à 1400°C. Un système de bascule du creuset permet de couler le verre en fusion sur une plaque en inox.

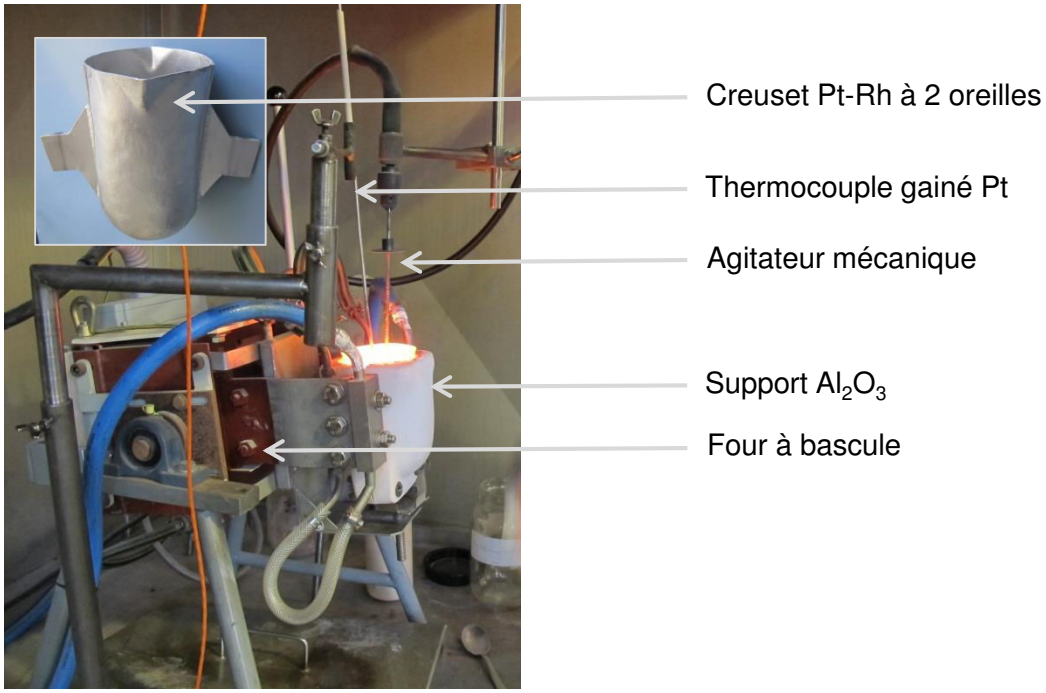

Figure 30. Photographies du four Saint-Gobain et de son creuset à deux oreilles.

Visuellement, ces verres sont transparents et incolores (Tableau 18). Une légère teinte jaune est généralement observée lors de l'élaboration en four Saint-Gobain due très certainement à la présence d'impuretés. Les effets de ces impuretés sont négligés dans cette étude dans la mesure où elles ne sont pas détectées par les analyses MEB-EDS (paragraphe IV.1.1). Certains des verres sont porphyrisés à l'aide d'un broyeur planétaire à billes (billes en carbure de tungstène WC) dans un pot en carbure de tungstène et tamisés à 400 µm.

	N	**NC**	**C**
Verres			
Type de four	Four Saint-Gobain	Four à moufle	Four Saint-Gobain

Tableau 18. Photographies des verres de base coulés sur plaque.

II.2. Verres simulés

L'ensemble des verres présentés dans cette partie seront utilisés pour les expériences d'interactions entre le verre et une phase métallique (Tableau 12). Les verres sont ainsi

dopés en néodyme (4,05 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3) et en hafnium (5,07 $\%_{mass.}$ HfO_2). Ces teneurs en simulants correspondent par substitution molaire à la teneur moyenne en uranium considérée dans le verre (6,5 $\%_{mass.}$ UO_2).

II.2.1 Verres dopés en néodyme

Le néodyme est incorporé sous la forme de poudre d'oxyde Nd_2O_3 (Tableau 17). Les verres dopés en néodyme sont élaborés :

- soit à partir de précurseurs en suivant le protocole précédent (paragraphe II.1)
- soit par refusion d'un mélange de poudres entre le verre de base broyé et l'oxyde de néodyme. Dans ce cas-là, les poudres sont mélangées pendant 15 à 20 min (Turbulat), puis introduites dans le four à 1400°C et laissées pendant 1 à 2 heures avant de couler le verre en fusion.

Les verres dopés à 4,05 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3 (NNd, NCNd, CNd) sont transparents et présentent une coloration violette à la lumière naturelle (Tableau 19). L'inconvénient principal de la synthèse du verre par la deuxième méthode (refusion des poudres) est la possibilité d'avoir un certain nombre de bulles dans l'échantillon si le temps d'affinage n'est pas suffisamment long comme c'est le cas pour le verre sans sodium CNd (Tableau 19).

	NNd	**NCNd**	**CNd**
Verres			
Type de four	Four à moufle	Four à moufle	Four à moufle

Tableau 19. Photographies des verres dopés en néodyme coulés sur plaque.

II.2.2 Verres dopés en hafnium

Contrairement au néodyme, l'élément hafnium est plus difficile à incorporer dans le verre. L'incorporation de HfO_2 dans le verre sera étudiée spécifiquement au Chapitre 3. Le verre CHf est élaboré à partir d'un mélange de poudres entre le verre C et l'oxyde d'hafnium HfO_2 (Tableau 17) par fusions successives à 1400°C pendant 3h (Figure 31). Ce verre, contenant 5,07 $\%_{mass.}$ HfO_2, est transparent et possède une légère teinte bleutée.

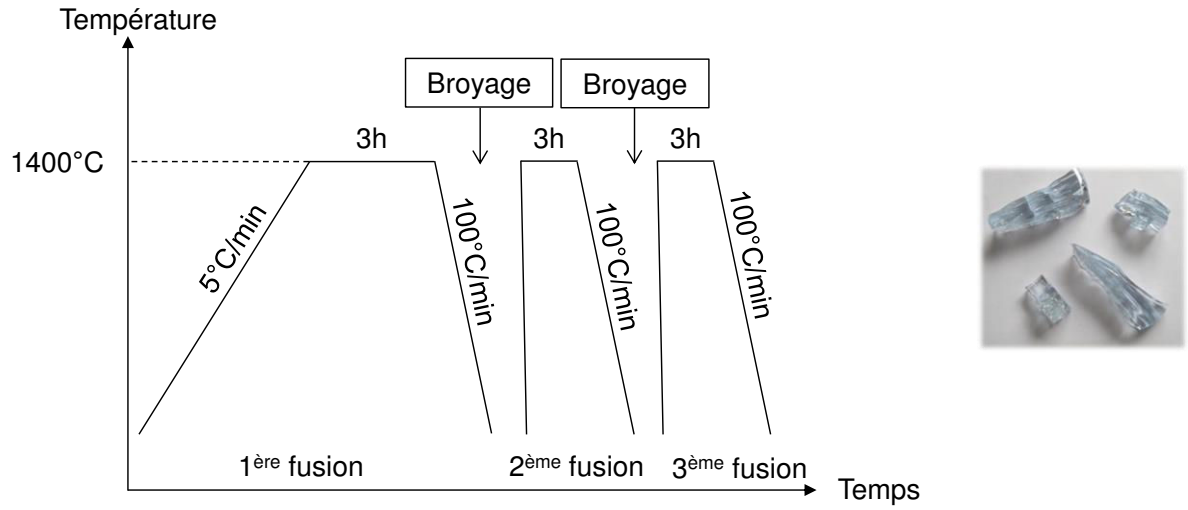

Figure 31. Schéma du cycle thermique utilisé pour la synthèse du verre dopé en hafnium et photographie du verre NHf après concassage.

II.3. Verres en uranium

La solubilisation de l'uranium dans le verre est très dépendante de son degré d'oxydation et donc des conditions redox d'élaboration du verre. Pour rappel, en conditions oxydantes, la forme U^{VI} est l'espèce majoritaire et demeure très soluble dans le verre. En revanche, en conditions réductrices, les espèces réduites U^{V} et U^{IV} sont censés être beaucoup moins solubles. Dans un premier temps, une synthèse d'un verre dopé en uranium en conditions réductrices a été réalisée afin d'évaluer le comportement de l'uranium dans de telles conditions. Dans un second temps, la stratégie a consisté à élaborer les verres en uranium en conditions oxydantes afin de favoriser l'incorporation de l'uranium dans le verre. Au total, cinq verres sont ainsi élaborés (Tableau 20). Des conditions réductrices seront ensuite imposées à ces verres soit pour les études de solubilité (CU15, NU15) soit pour l'étude des interactions verre-métal (NU6 et CU6).

Les verres en uranium sont synthétisés à partir des verres de base N ou C en ajoutant de l'oxyde d'uranium incorporé sous forme d'une poudre noire d'UO_2. Cette poudre fine, de granulométrie 30 µm (d_{50}), est élaborée par atomisation en voie sèche. Des clichés MEB en électrons secondaires mettent en évidence des cristaux d'UO_2, de taille inférieure au micromètre, s'agglomérant en grains de 10 à 40 µm (Figure 32). Notons que la composition de verre intermédiaire NC n'a pas été considérée pour les élaborations des verres dopés en uranium.

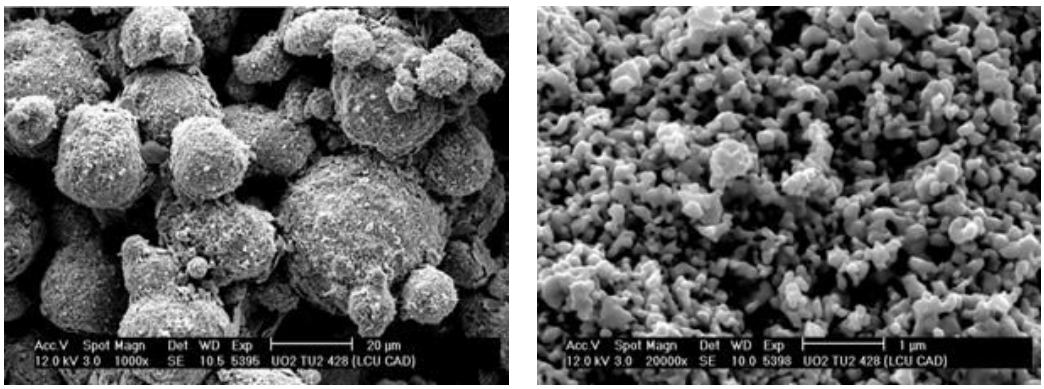

Figure 32. Clichés MEB en électrons secondaires de la poudre d'UO_2 à différents grandissements.

Nom des verres	Composition en oxydes (%$_{mass.}$)				
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	UO_2
NU6 ou NU6-CSiC	51,56	9,53	11,73	20,69	6,5
NU15	46,87	8,66	10,66	18,81	≈15
CU6	52,67	9,73	31,09	0	6,5
CU15	47,89	8,85	28,27	0	≈15

Tableau 20. Composition chimique nominale des verres en uranium élaborés en conditions oxydantes (NU6, NU15, CU6 et CU15) et réductrices (NU6-CSiC).

II.3.1 Synthèse en conditions réductrices

Une quantité de 50 g du verre NU6-CSiC dopé à 6,5 %$_{mass.}$ UO_2 est élaborée dans des conditions réductrices, à savoir dans un creuset C-SiC sous une atmosphère d'argon.
Pour cela, un four cloche (Figure 33), situé au-dessus d'une boîte à gants, est utilisé dans l'installation HEC (Marcoule, DTEC, SDTD, LTAP). La sole du four descend à l'intérieur de la boîte à gants permettant une manipulation en toute sécurité de la matière radioactive. L'UO_2 est mélangé manuellement (avec une spatule) au verre broyé N dans un creuset C-SiC (A0.5) afin d'obtenir un échantillon le plus homogène possible. L'échantillon est placé au centre du four sur un trépied en tungstène. Grâce aux écrans en tungstène, le gradient thermique est de ± 5°C. Après un pompage réalisé par plusieurs pompes, un vide secondaire est atteint (de l'ordre de 5.10^{-6} mbar) dans le but d'éliminer l'oxygène. Le four est ensuite balayé avec de l'argon à un débit de 2,7 $L.min^{-1}$ afin d'éviter l'oxydation des écrans en tungstène lors de la chauffe. Le cycle thermique utilisé est présenté à la Figure 34. Après un affinage de 3h, un refroidissement de 20°C.min^{-1} est appliqué correspondant au refroidissement le plus rapide possible imposé par le four. La température suit la consigne du refroidissement jusqu'à environ 650°C.

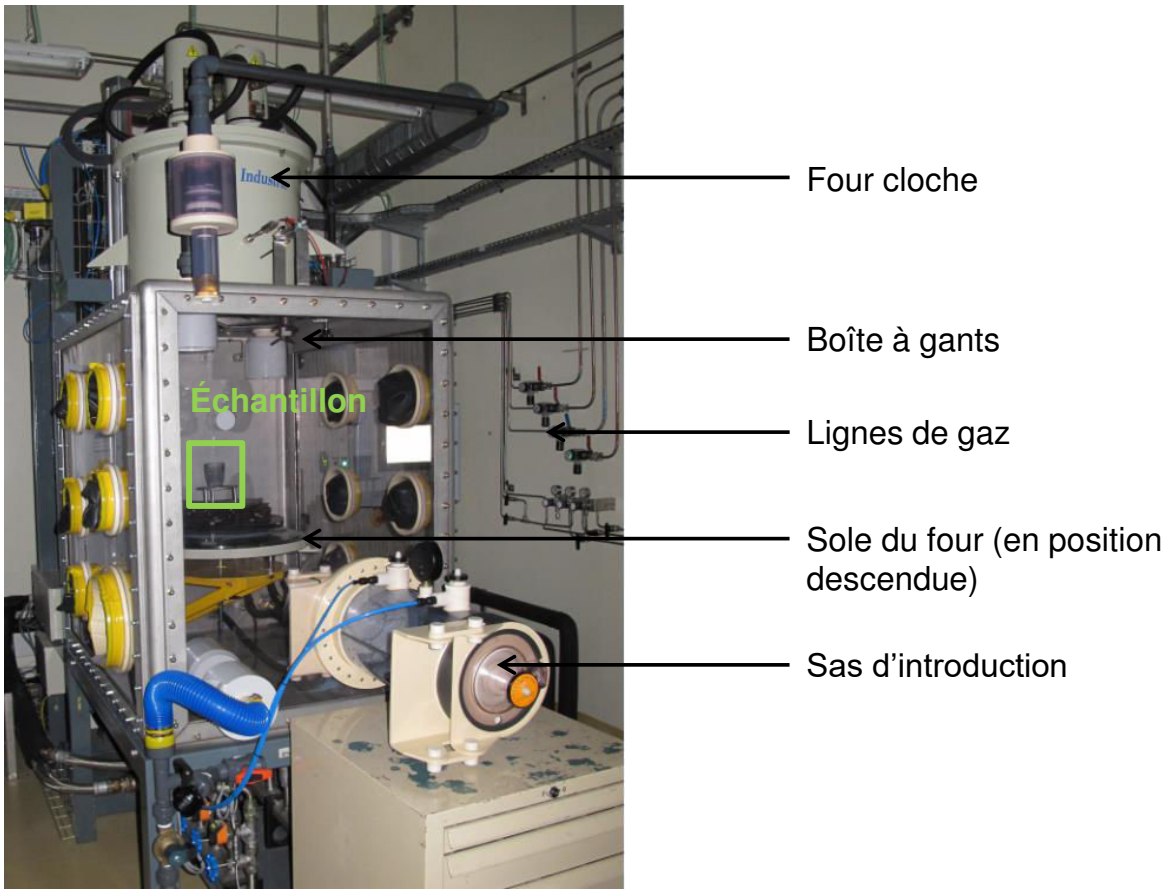

Figure 33. Vue d'ensemble du four cloche en boîte à gants (Marcoule, DTEC, SDTC, LTAP).

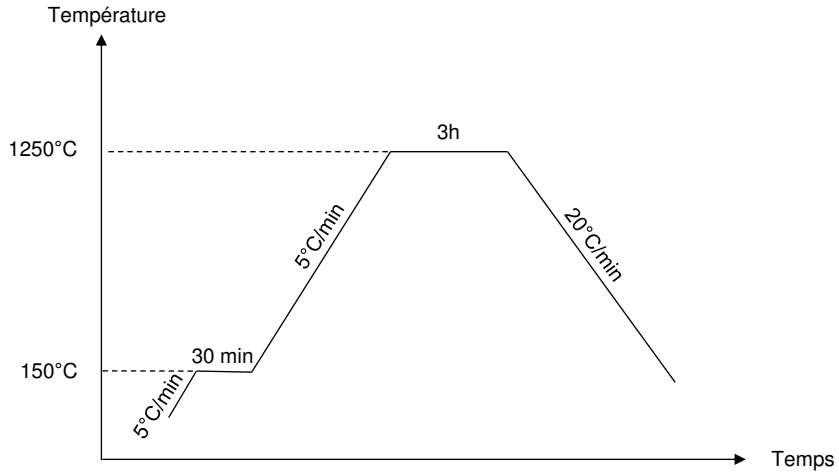

Figure 34. Schéma du cycle thermique utilisé pour la synthèse du verre NU6-CSiC dopé en uranium en conditions réductrices.

Suite à l'élaboration en creuset C-SiC, le verre NU6-CSiC possède une teinte sombre grise-verte. Après découpe de l'échantillon, le verre présente une couche de cristaux (blancs) sédimentés et visibles à l'œil nu dans la partie basse du verre (Figure 35) ce qui montre que l'UO_2 n'a pas été totalement dissout dans le verre.

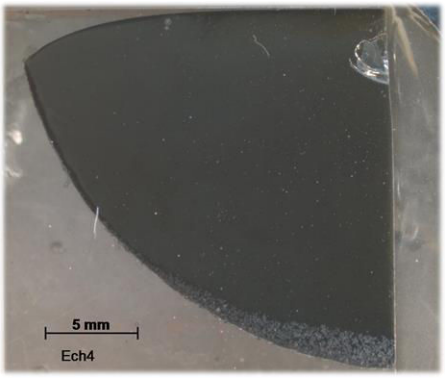

Figure 35. Photographie du verre NU6-CSiC après polissage.

En raison d'un problème technique survenu sur le four cloche, le verre NU6-CSiC est le seul verre élaboré par ce protocole. De plus, d'après les données bibliographiques, les conditions oxydantes permettent d'incorporer des quantités d'uranium plus importantes dans le verre en raison de la forte solubilité de l'U^{VI}. C'est pourquoi les verres en uranium sont principalement élaborés en conditions oxydantes dans ce travail. Puis, les conditions réductrices seront imposées à l'aide d'un mélange de gaz, de tampons métalliques ou du creuset C_g.

II.3.2 Synthèse en conditions oxydantes

Des verres dopés en uranium sont élaborés en conditions oxydantes, à la fois pour des expériences d'interactions verre-métal et de solubilité. Concernant les expériences d'interactions verre-métal, les verres NU6 et CU6 sont dopés à la teneur moyenne en uranium attendue (6,5 $\%_{mass.}$ UO_2) comme pour les verres simulés. Pour les expériences de solubilité, les verres NU15 et CU15 sont fortement concentrés en uranium soit environ 15$\%_{mass.}$ UO_2.

De petites quantités de ces verres (quelques centaines de mg) sont synthétisées dans des petits creusets en platine rhodié (Ø = 10 mm et h = 10 mm) afin d'atteindre rapidement l'équilibre au sein du système. Sous sorbonne, la poudre d'UO_2 est mélangée intimement à la poudre broyée du verre N (pour NU6 et NU15) ou du verre C (pour CU6 et CU15) à l'aide d'un pilon dans mortier en agathe. L'échantillon est introduit à chaud à 1400°C dans un four à moufle sous air pendant 18 à 22h puis trempé à l'air. Compte tenu des petites quantités, cette trempe est très rapide. Le verre refroidi est ensuite broyé manuellement avec un pilon dans de l'éthanol, puis séché à l'étuve (120°C).

Ces verres sont transparents et présentent une teinte orange qui vire au brun en augmentant la quantité d'uranium dans le verre (Tableau 21). Cette teinte des verres semble attester de la présence d'U^{VI} dans le verre. Des couleurs allant du jaune au brun selon la quantité d'uranium introduite ont déjà été observées pour des verres aluminosilicatés dopés principalement en U^{VI} (Schreiber, 1983).

	NU6	**NU15**	**CU6**	**CU15**
Verres				
Type de four	Four à moufle	Four à moufle	Four à moufle	Four à moufle

Tableau 21. Photographies des verres dopés uranium élaborés en conditions oxydantes.

III. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Les différentes techniques employées pour la caractérisation des échantillons de verre sont détaillées dans cette partie. Elles permettent d'analyser la microstructure et la composition du verre ainsi que ses propriétés physico-chimiques (masse volumique, transition vitreuse, viscosité) et redox (fugacité en oxygène, spéciation de l'uranium).

III.1. Caractérisation des poudres de verres

III.1.1 Granulométrie-laser

La granulométrie-laser donne une information sur les distributions granulométriques des poudres, c'est-à-dire sur la taille des particules.

Cette technique est fondée sur la différence de diffusion de la lumière entre les grosses et les petites particules. Lorsqu'un faisceau laser traverse une population de particules, la mesure de la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée permet de calculer la taille des particules grâce à la théorie de Mie. Dans cette approche, les particules sont considérées sphériques.

Dans ces travaux, la granulométrie des poudres a été mesurée avec un granulomètre-laser Malvern Mastersizer 3000 et s'exprime par le diamètre médian d_{50} obtenu à partir des distributions volumiques des particules. Quelques dizaines de mg de poudre sont introduits dans la cuve de mesure contenant le dispersant (eau pure ou éthanol pur pour les espèces hydrophiles). Après la mesure du bruit de fond, une séquence de mesure est lancée. Des ultrasons au sein de la cuve sont utilisés pour éviter l'agglomération des particules de la poudre.

III.1.2 Diffractométrie des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour identifier la nature et la structure des phases cristallines présentes au sein du verre ainsi que pour les quantifier.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique interagit avec l'échantillon, une partie du faisceau est diffusée par les atomes ordonnés du cristal autrement dit réémise sous la forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde dans une direction particulière vérifiant la loi de Bragg (Figure 36) :

$$2dsin\theta = n\lambda \qquad \textit{(Équation 28)}$$

Avec $\mathbf{d}$ la distance interréticulaire séparant deux plans atomiques de la même famille, $\boldsymbol{\theta}$ l'angle de Bragg, $\mathbf{n}$ l'ordre de la diffraction (nombre entier) et $\boldsymbol{\lambda}$ la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

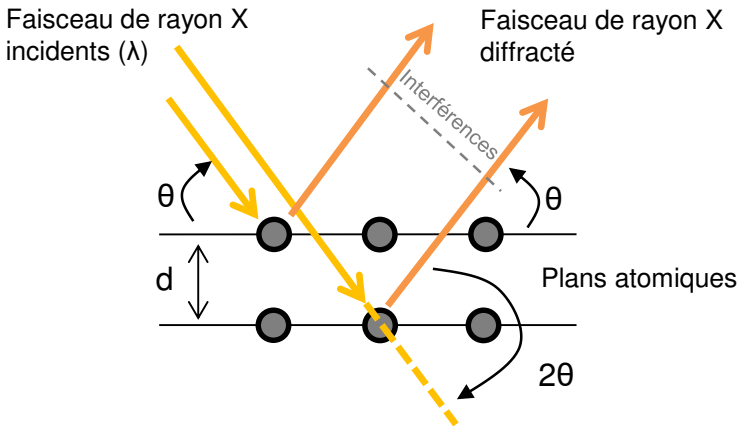

Figure 36. Schéma de la loi de Bragg, réflexion par deux plans réticulaires.

Un appareillage de diffraction est essentiellement composé de trois parties : la source des rayons X (tube à rayons X), un porte-échantillon et un détecteur (Figure 37).

Les diffractogrammes de rayons X sont acquis en géométrie Bragg-Bretano et à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert MPD Pro, équipé d'une source Cu-Kα (λ = 0,1541874 nm) et d'un détecteur 1D de type X'Celerator. L'acquisition est effectuée sur la plage angulaire 2θ allant de 10° à 90° avec un pas de 0,017° pour un temps de comptage allant de 5h à 12h. Les échantillons sont préparés par légère compaction de la poudre dans un support en aluminium dans le but d'assurer la planéité de la surface à analyser. Les phases cristallines sont identifiées par l'intermédiaire du logiciel EVA (Brucker AXS Company) en comparant les diffractogrammes obtenus avec la base de données cristallographiques de l'International Center of Diffraction Data (fiches JCPDS, Joint Commitee on Powder Diffraction Standards). À noter qu'après acquisition, la contribution de la raie Kα2 du cuivre est systématiquement soustraite à chaque diffractogramme. Le bruit de fond est parfois également retiré.

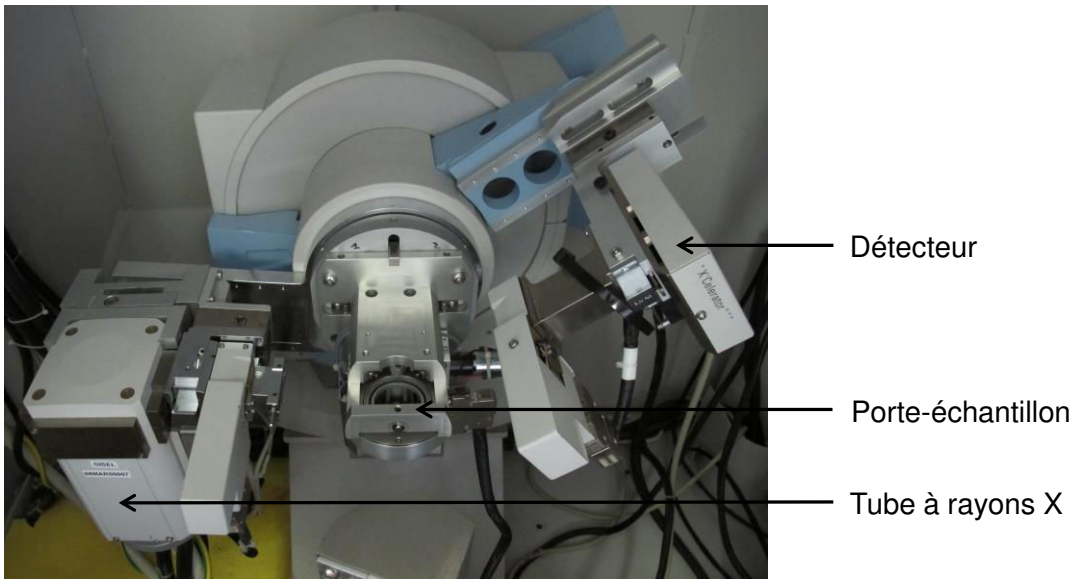

Figure 37. Appareillage de diffractométrie des rayons X.

Pour certains échantillons après indexation des pics, un affinement des paramètres cristallins a été réalisé. Les paramètres de mailles sont d'abord calculés puis la structure est

modélisée par des techniques de Rietveld (Frontera and Rodriguez-Carvajal, 2003). Ces affinements permettent de confirmer ou d'infirmer la présence des phases cristallines indexées. Des informations sur la fraction massique relative de chacune des phases sont également obtenues.

III.2. Caractérisation de la microstructure et de la composition des verres

III.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) permettent l'observation de la microstructure de la surface de l'échantillon. Elles sont couplées à de la spectrométrie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) utilisée pour quantifier de façon semi-quantitative la composition de la matrice vitreuse et des phases cristallines présentes.

Au sein du MEB, des électrons primaires sont émis par une source puis accélérés et focalisés (condensateur, bobines d'alignement, dispositif de balayage) sur l'échantillon placé dans une chambre objet. Les interactions élastiques et inélastiques entre ces électrons et les atomes en surface de l'échantillon provoquent de nouvelles émissions électromagnétiques, d'électrons (électrons secondaires, rétrodiffusés, d'Auger) ou de rayons X (Figure 38). Des détecteurs spécifiques permettent d'analyser et de traiter ces émissions sous forme de spectres, d'images ou de cartographies.

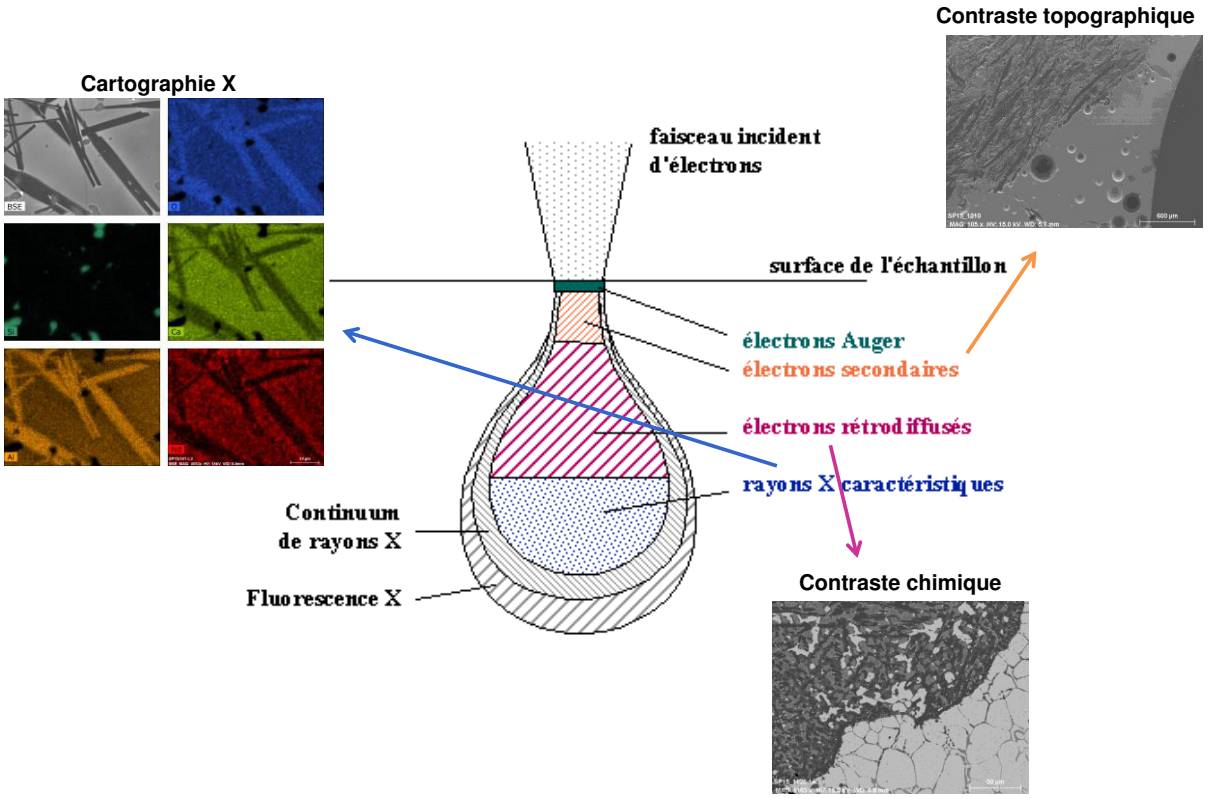

Figure 38. « Poire » d'interactions des électrons émis par l'échantillon ayant reçu un faisceau d'électrons primaires.

Afin de pouvoir observer et analyser les échantillons, ces derniers ont été découpés avec des tronçonneuses à disque diamanté ou une scie à fil, puis mis en résine époxyde dans un

support cylindrique en plastique ou métallique. Une fois la polymérisation terminée, les échantillons sont polis en plusieurs étapes à l'aide de disques abrasifs soit diamantés (125, 75 et 35 µm) soit en carbure de silicium (120, 600, 1200, 2400 grains.cm^{-2}) et puis avec des disques en toile ou feutre imprégnés de pâtes diamantées (9, 3 et 1 µm) afin d'éliminer les rayures et d'obtenir une surface de type miroir. Dans le cas des supports en plastique, les sections polies sont ensuite collées à un support métallique par un scotch carbone. Tous les échantillons sont métallisés par un dépôt carbone d'environ 15 nm et un scotch en aluminium sert à faire le pont entre l'échantillon et le support métallique afin d'évacuer les charges lors de l'observation par MEB.
Les spectres EDS sont réalisés à une tension d'accélération de 15 keV, permettant la quantification de tous les éléments constitutifs du verre, avec un nombre de coups par seconde fixé à 500 000. La quantification utilise la méthode PhiRhoZ avec des standards réels préalablement enregistrés (Tableau 22). Notons que l'oxygène est dosé par stœchiométrie. Avant toute acquisition de spectres, il est nécessaire d'effectuer une calibration en mesurant un facteur système, correspondant à un pseudo-courant de sonde, à l'aide d'un étalon de référence, ici du cuivre métal.

Au cours de ces travaux, deux MEB ont été utilisés principalement pour l'acquisition d'images et de cartographies :

- le XL30-WTMP (Philips) au CEA Marcoule (SECM/LDMC),
- le JSM-6510 (Jeol) avec un détecteur Quantax de chez Brucker (logiciel Esprit 1.9) au CRPG.

Deux autres MEB munis d'un canon à effet de champ ont été également utilisés afin d'améliorer la résolution des clichés MEB et de quantifier précisément par EDS les échantillons :

- le Supra 55 (Zeiss) avec un détecteur Brucker (logiciel Esprit 1.9) au CEA Marcoule (SECM/LDMC),
- le Merlin compact (Zeiss) avec un détecteur Handford (logiciel Azteca) au CEA Marcoule (SGCS/LMAC) pour les analyses en uranium.

Les analyses EDS sont réalisées à l'aide de fenêtres rectangulaires défocalisées notamment pour la matrice vitreuse ou à l'aide de pointés focalisés pour les cristaux ou les éléments métalliques. Les fenêtres délocalisées permettent de limiter la migration des éléments mobiles comme les alcalins. Le bouclage des éléments chimiques se situe généralement entre 98 % et 102 %. Les valeurs de composition données correspondent à une moyenne de plusieurs pointés dont l'incertitude élargie (IE) est calculée à partir de la formule suivante :

$$IE = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - x_m)^2}{(n-1)n}}\, t_{\%} \qquad \textit{(Équation 29)}$$

Avec $\mathbf{n}$ le nombre de pointés, x_i le pourcentage molaire d'un oxyde du pointé i, $\mathbf{x_m}$ la moyenne du pourcentage molaire d'un oxyde de l'ensemble des pointés i, et $\mathbf{t}_{\%}$ le facteur de Student pour un intervalle de confiance à 95%.

Éléments à doser	Standards
Si	$CaSiO_3$ (wollastonite)
Al	Al_2O_3
Ca	$CaSiO_3$ (wollastonite)
Na	$NaAlSi_2O_6$ (jadéite)
Nd	NdF
Hf	Hf métal
U	UO_2
Cu	Cu métal
Ni	Ni métal
Fe	Fe métal
Cr	Cr métal
Mn	Mn métal
Al	Al métal

Tableau 22. Standards utilisés pour les analyses MEB.

III.2.2 Microsonde électronique (WDS)

Pour un dosage des éléments avec une meilleure précision, des analyses quantitatives de la composition chimique du verre ou des phases cristallines ont été réalisées par microsonde électronique.

Fonctionnant avec le même principe qu'un MEB, les échantillons émettent des rayons X lors d'un bombardement électronique. Comme chaque élément chimique est caractérisé par un spectre de rayons X, les rayons X émis sont sélectionnés par des cristaux monochromateurs courbés, puis réfléchis sur des détecteurs. Par l'intermédiaire de standards, il est possible de quantifier les éléments présents dans l'échantillon.

Une microsonde électronique de type SX-100 Cameca équipé de 5 spectromètres à sélection de longueur d'onde (WDS) appartenant au Service Commun de Microscopies Électroniques et Microanalyses X (SCMEM) de l'université de Poincaré à Nancy est utilisée.
Les conditions d'analyses sont une tension d'accélération de 15 keV et une intensité du faisceau d'électrons de 12 nA. Pour les analyses, le faisceau est défocalisé avec une taille de 10 µm et les temps de comptage sur le pic et sur le bruit de fond sont respectivement de 10 s et 5 s pour l'ensemble des éléments considérés. Les références utilisées pour la quantification des éléments sont indiquées dans le Tableau 23. L'oxygène est dosé par stœchiométrie.

Éléments à doser	Standards
Si	$NaAlSi_3O_8$ (albite)
Al	Al_2O_3
Ca	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ (andratite)
Na	$NaAlSi_3O_8$ (albite)
Nd	$NdPO_4$
Hf	Hf métal
U	UO_2

Tableau 23. Standards utilisés pour les analyses WDS.

III.3. Mesure des propriétés physico-chimiques des verres

III.3.1 Masse volumique

La masse volumique des verres est mesurée avec une balance hydrostatique selon le principe de la poussée d'Archimède. En pratique, l'échantillon est pesé d'abord à l'air ($\mathbf{m_{air}}$), puis une fois immergé dans de l'eau distillée ($\mathbf{m_{eau}}$). La masse volumique $\boldsymbol{\rho}$, exprimée en g.cm^{-3}, s'écrit alors :

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{\boldsymbol{m_{air}}}{\boldsymbol{m_{air} - m_{eau}}} * \boldsymbol{a} \qquad \textit{(Équation 30)}$$

avec $\mathbf{a}$, un facteur de correction qui dépend de la température de l'eau (en g.cm^{-3}).

L'échantillon solide de verre doit présenter le moins d'aspérités possible et ne doit pas contenir de bulles afin de ne pas fausser la mesure. Chaque série de mesure est précédée d'une vérification par verre étalon de masse volumique connue. La masse volumique déterminée est une moyenne d'au moins trois mesures effectuées sur un même morceau de verre ou plusieurs morceaux de verre de même composition.

III.3.2 Viscosité

Afin de caractériser le comportement rhéologique du bain de verre, un dispositif combinant un rhéomètre et un four à haute température a été utilisé. Les mesures de viscosité ont été réalisées à vitesse de cisaillement imposée γ' (en s^{-1}) par l'intermédiaire d'un rhéomètre Rheometrics Scientific SR 5000, équipé du logiciel Rheomatic-P. Ce rhéomètre est placé au-dessus du four (Figure 39). Le creuset cylindrique contenant l'échantillon est situé au centre du four où le gradient thermique est inférieur à 2°C. Sous l'action d'un couple mécanique constant C (en N.m), le rotor cylindrique cisaille le bain de verre avec une contrainte τ (en Pa) dans une géométrie, assimilée, de Couette. Le cadran permet de limiter le balancement du rotor lors de la mesure. La viscosité η (Pa.s) est directement déduite de la mesure de vitesse angulaire θ' (en rad.s^{-1}) par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{\boldsymbol{\tau}}{\boldsymbol{\gamma'}} = \frac{\boldsymbol{K_\tau C}}{\boldsymbol{K_{\gamma'}\theta'}} \qquad \textit{(Équation 31)}$$

avec $\mathbf{K_\tau}$ (en Pa.N^{-1}.m^{-1}) et $\mathbf{K_{\gamma'}}$ (en rad^{-1}) des constantes géométriques connues. Ces constantes sont obtenues lors de la réalisation d'une calibration sur un fluide de viscosité connue.
Dans ce dispositif de Couette, les verres fondus doivent posséder un comportement newtonien, autrement dit leur viscosité doit être constante avec la contrainte et la vitesse de cisaillement, afin de pouvoir réaliser la mesure de viscosité.
Les mesures de viscosité des verres dans ce manuscrit sont effectuées sur une gamme de températures entre 1200°C et 1400°C et sont données avec une précision relative de 10 %.

Pour des verres d'oxydes, le modèle d'Avramov et Milchev (AM) décrit la dépendance entre la viscosité et la température selon la relation simplifiée (Avramov, 2005; Avramov and Milchev, 1988; Yue, 2008) :

$$\log \eta = A + (12 - A) * (\frac{T_g}{T})^F \qquad \textit{(Équation 32)}$$

avec $\mathbf{A}$ le logarithme d'une viscosité fictive correspondant à une température infiniment grande, $\mathbf{T_g}$ la température de transition vitreuse pour laquelle $\boldsymbol{\eta}$ est égale à 10^{-12} Pa.s, et $\mathbf{F}$ l'indice de fragilité.
Tout comme d'autres modèles empiriques de viscosité, ce modèle AM présente l'avantage de permettre l'extrapolation des valeurs de viscosité à des températures où les mesures sont impossibles à cause de la tendance à la cristallisation. Les données du modèle sont en très bon accord avec toutes les données expérimentales acquises dans ce manuscrit avec un R^2 > 0,9999, justifiant ainsi son utilisation dans la gamme de températures considérée.

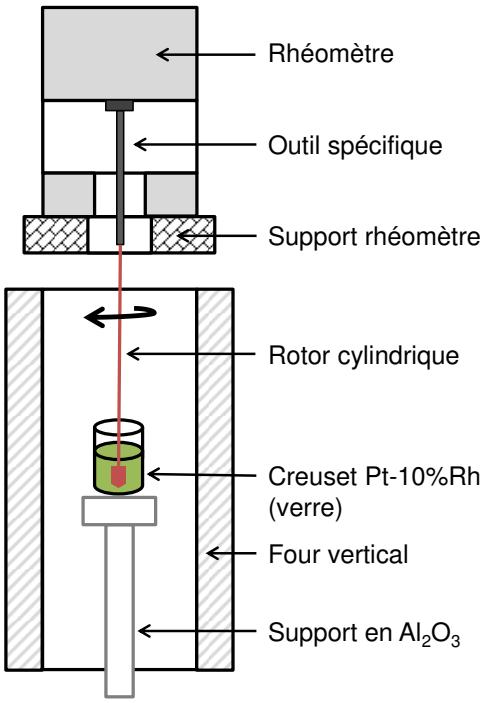

Figure 39. Schéma du montage utilisé pour les mesures de viscosité du verre fondu.

III.3.3 Transition vitreuse (T_g)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est un moyen de déterminer la température de transition vitreuse T_g du verre et de mettre en évidence des phénomènes de changement d'état.
Le principe repose sur la mesure d'un écart de température ΔT en fonction du temps ou de la température entre un échantillon et une référence, inerte thermiquement dans un bloc chauffant. Un montage différentiel de thermocouples situé au niveau des creusets de l'échantillon et de la référence permet la mesure d'une force électromotrice proportionnelle à ΔT. Lors de la montée en température, des phénomènes exothermiques (libération de la chaleur par l'échantillon) tels que la cristallisation, la réticulation et des phénomènes endothermiques (absorption de la chaleur par l'échantillon) comme la transition de phase, la déshydratation et la fusion de phases cristallines sont susceptibles de se produire. Dans le cas de la transition vitreuse, il s'agit d'un phénomène du second d'ordre relatif à une augmentation de la chaleur spécifique de l'échantillon se traduisant par un décalage endothermique par rapport à la ligne de base.

Les analyses ATD ont été réalisées avec un appareil Setsys Evolution (Setaram) équipé du logiciel Calisto. L'échantillon (environ 70 mg de poudre) est placé dans un creuset en alumine de 80 µL dans l'un des supports de la canne ATD tricouple. L'autre support est occupé par un creuset en alumine vide constituant la référence. Une fois l'appareil étalonné (mesure du blanc), une vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1} jusqu'à 1400°C est appliquée sous un flux d'argon de à 0,03 L.min^{-1}. La T_g mesurée correspond au point d'inflexion dans la zone du phénomène de transition vitreuse (c'est-à-dire au point où la dérivée seconde s'annule). Par cette méthode, l'incertitude de mesure sur la T_g est de ± 6°C.

III.4. Mesure et contrôle de la fugacité en oxygène (fO_2)

Dans les mécanismes redox aussi bien au niveau des interactions verre-métal que de la solubilité de l'uranium dans le verre, la fugacité en oxygène est un paramètre prépondérant. Il est indispensable de pouvoir la connaître et la contrôler. Des mesures électrochimiques sont mis en place afin d'évaluer la fugacité en oxygène dans le verre. Divers solutions sont également mises au point dans le but d'imposer au verre une fugacité en oxygène voulue.

III.4.1 Mesure de la fugacité en oxygène

La fugacité en oxygène fO_2 est un moyen de caractériser l'état redox d'un verre à l'état fondu. Plus elle est basse, plus le verre est dans un environnement réducteur. La fugacité en oxygène est mesurée par potentiométrie à courant nul entre une électrode de travail et une électrode de référence à fO_2 fixe et connue, placées dans le bain de verre. La différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes est donnée par la relation (Baucke, 1996).

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} ln \frac{fO_{2\,verre}}{pO_{2\,réf}} \qquad \textit{(Équation 33)}$$

Dans notre cas, une sonde Rapidox™ est utilisée (*Figure 40*). Elle est composée :

- d'une électrode de mesure en iridium recouverte d'une gaine en silice vitreuse,
- et d'une électrode de référence Ni/NiO séparée du verre par une membrane en zircone stabilisée par MgO.

En remplaçant l'expression $pO_{2\ réf(Ni/NiO)}$ en fonction de la température dans l'équation précédente, la fugacité en oxygène (en atm) est déterminée selon la relation suivante :

$$log(fO_2) = \frac{20{,}171 * \Delta E - 24420}{T} - 8.88 \qquad \textit{(Équation 34)}$$

avec ΔE en mV et T en K.

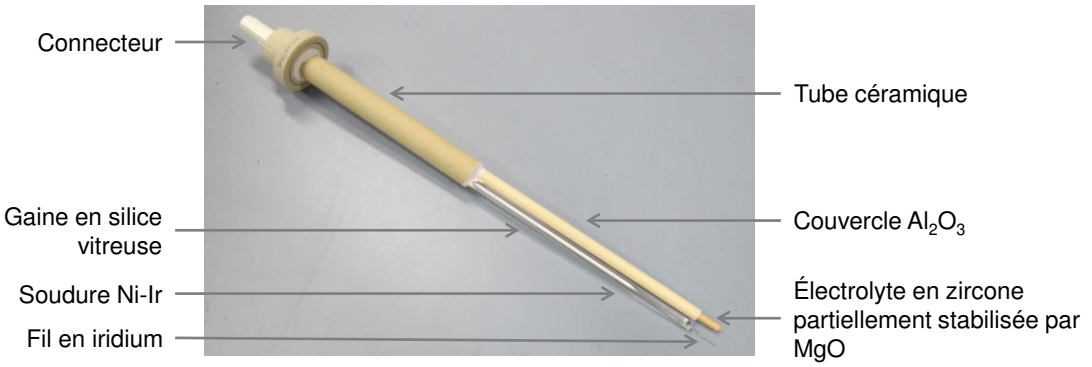

Figure 40. Descriptif de la sonde Rapidox™ pour les mesures électrochimiques.

Deux montages ont été utilisés pour ces mesures électrochimiques, l'un en mode statique et l'autre en mode dynamique avec une rotation du creuset (Figure 41). En mode dynamique, la viscosité du bain de bain ne doit pas excéder 300 Pa.s. Dans les deux cas, la sonde est plongée dans le bain de verre chauffé par un four Rapidox™ ou puits (Pyrox) afin de réaliser la mesure. Dans le four Rapidox™, la rotation du creuset s'effectue par l'intermédiaire d'un contre-creuset en mullite emboîté sur un support rotatif. Les mesures de fugacité en oxygène ont été réalisées avec des creusets cylindriques de natures différentes : des creusets Al_2O_3 (Ceraquest, AC150) ou C-SiC (E468).

Lors des mesures, une quantité importante de verre est nécessaire (environ 150 à 400 g selon le creuset). Par conséquent, le verre I correspondant à une composition proche du verre N dopé en simulants (Tableau 24) a été utilisé pour l'ensemble des mesures car il est disponible en grande quantité. Les mesures ont été réalisées pour différentes températures entre 1250°C et 1400°C avec un pas de 50°C ou en fonction du temps à une température donnée.

La durée de fonctionnement d'une sonde est d'environ 8h dans un bain de verre oxydant à 1200°C et sa précision est de l'ordre de ± 3 mV pour des fugacités en oxygène comprises entre 0 et 10^{-12} atm.

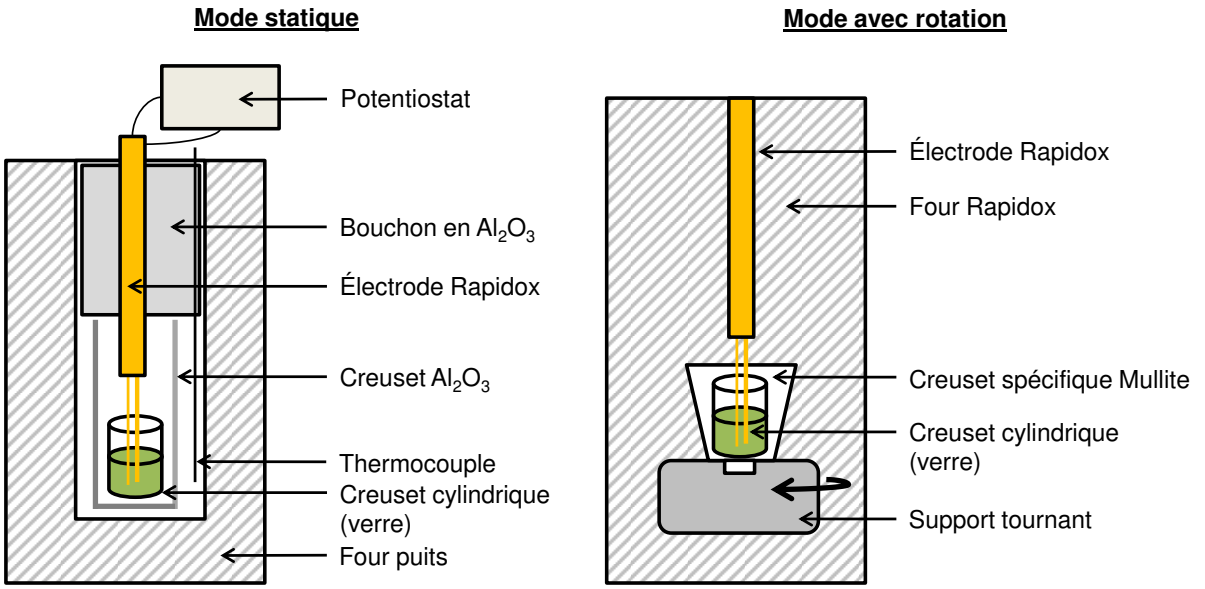

Figure 41. Schémas des montages d'électrochimie utilisés pour la mesure de la fugacité en oxygène en mode statique ou dynamique.

Oxydes	% mass.
SiO_2	52,5
Al_2O_3	9,9
CaO	11,3
Na_2O	19,6
B_2O_3	1,0
MgO	0,4
K_2O	1,3
Ce_2O_3	0,3
Nd_2O_3	3,1
Impuretés (ZrO_2, ZnO, BaO, P_2O_5, TiO_2, Fe_2O_3…)	0,6

Tableau 24. Composition chimique du verre I utilisé pour les mesures électrochimiques.

III.4.2 Contrôle de la fugacité en oxygène

Dans la littérature, la fugacité en oxygène est imposée à un échantillon par plusieurs méthodes notamment par un balayage d'un mélange de gaz (Calas, 1979; Domine and Velde, 1985; Schreiber and Balazs, 1982), par l'ajout d'un agent réducteur (Cachia et al., 2006; Feng et al., 1999; Lopez et al., 2003) et par l'utilisation de tampons métalliques (Farges et al., 1992; Khedim, 2008; Mathieu et al., 2008) ou d'un creuset réducteur (Carrell and Wilder, 1964; Lam et al., 1983; Poirot, 1986).

Les tampons solides de type métal/oxyde (Me/MeO avec Me un élément métallique) permettent d'obtenir des valeurs discrètes de fugacité en oxygène. Ces valeurs sont déduites de la constante d'équilibre de la réaction suivante :

$$2\,Me + O_2 \leftrightarrows 2\,MeO \qquad \textit{(Équation 35)}$$

En considérant les activités des solides a(Me) et a(MeO) comme égales à 1, la constante d'équilibre associée est :

$$K(T) = \frac{1}{fO_2} \qquad \textit{(Équation 36)}$$

Dans cette étude, deux tampons métalliques sont utilisés à savoir Ni/NiO et Fe/FeO. Leur gamme respective de fugacités en oxygène dans l'intervalle de températures considéré (1250°C-1400°C) est représentée à la Figure 42.

Le mélange de gaz $CO_{(g)}/CO_{2(g)}$ permet d'obtenir une large gamme de fugacités en oxygène de manière quasiment continue par l'intermédiaire de l'équation suivante :

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrows CO_{2(g)} \qquad \textit{(Équation 37)}$$

La constante d'équilibre associée est :

$$K(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}fO_2{}^{1/2}} = \frac{\%_{vol}CO_2}{\%_{vol}CO\,(fO_2)^{1/2}} \qquad \textit{(Équation 38)}$$

avec $\%_{vol}CO_2$ et $\%_{vol}CO$ les pourcentages volumiques respectifs des gaz CO_2 et CO.
Afin d'obtenir la fugacité en oxygène voulue, une table est utilisée en indiquant les pourcentages volumiques des gaz $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$ (Deines et al., 1976).
Le mélange de gaz couvre une large gamme de fugacité entre 10^{-4} à 10^{-26} atm (avec un pas de 0,1 en échelle logarithmique) pour un intervalle de température entre 500°C et 2000°C (avec un pas de 5°C). Expérimentalement, lors d'utilisation de platine, la fugacité en oxygène est limitée vers les 10^{-10} atm. En dessous cette valeur, le platine peut former des alliages et se volatiliser à haute température.

Le creuset C-SiC ou C_g impose une fugacité en oxygène de façon ponctuelle. L'équilibre redox associé au creuset C_g s'écrit selon les réactions suivantes :

$$2\,C_g + O_2 \leftrightarrows 2\,CO_{(g)} \qquad \textit{(Équation 39)}$$
$$C_g + O_2 \leftrightarrows CO_{2\,(g)} \qquad \textit{(Équation 40)}$$

Un équilibre de Boudouard se crée entre les gaz selon la réaction suivante :

$$CO_{2\,(g)} + C_g \leftrightarrows 2\,CO_{(g)} \qquad \textit{(Équation 41)}$$

Pour une pression totale du mélange de gaz est égale à 1 atm, le monoxyde de carbone est stable au profit du dioxyde de carbone pour une température supérieure à 800°C (Goncalves E Oliveira, 2010). En supposant un équilibre, la fugacité en oxygène est imposée par les creusets C-SiC et C_g sont données par l'équilibre $C_g/CO_{(g,1atm)}$ pour des températures entre 1250°C et 1400°C (Figure 42). Cette valeur reste approximative en considérant l'hypothèse forte (équilibre) et devra être confirmée.

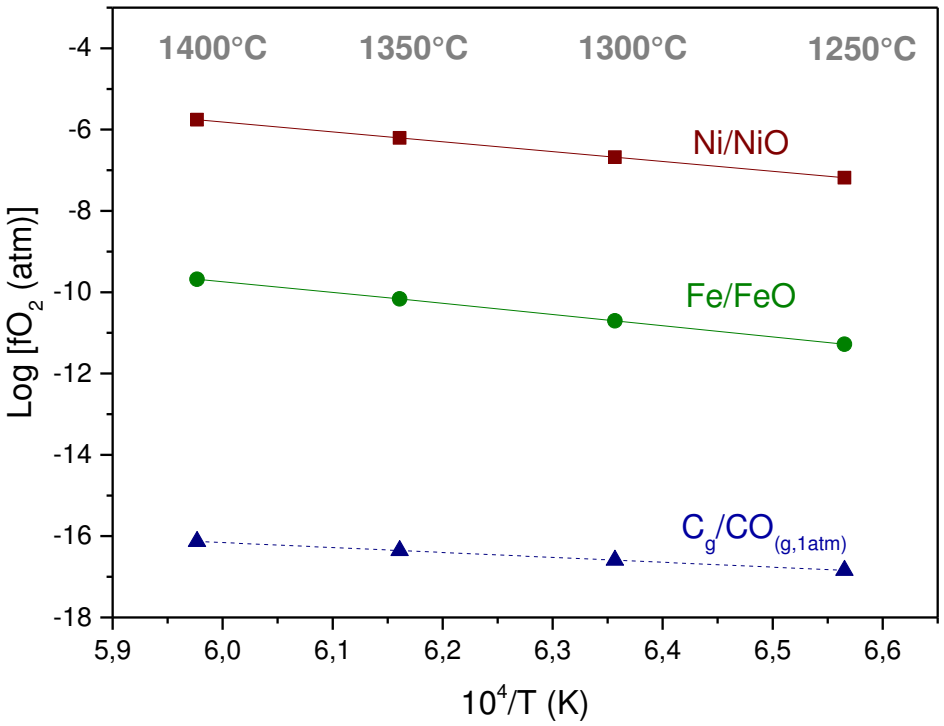

Figure 42. Variations de la fugacité en oxygène en fonction de la température pour les différents tampons redox. Les valeurs de fO_2 sont calculées à partir des constantes d'équilibre des différentes réactions issues du logiciel HSC 4.1.

III.5. Spéciation de l'uranium

III.5.1 Spectrométrie d'absorption des rayons X, XANES

Le XANES permet de caractériser les degrés d'oxydation de l'uranium dans le verre par comparaison à des composés de référence dont le ou les degrés d'oxydation sont connus. Les spectres XANES sont acquis au seuil M_{IV} de l'uranium par fluorescence afin d'obtenir une bonne résolution et ainsi caractériser le degré d'oxydation V de l'uranium dans les verres. Lorsqu'une absorption de rayons X se produit au seuil M_{IV} de l'uranium (éjection d'un électron de l'orbitale $3d_{3/2}$), une fluorescence Mβ est alors émise (transition électronique $3d_{3/2}$ – $4f_{5/2}$). Cette absorption associée à une fluorescence intervient pour une énergie incidente légèrement différente selon le degré d'oxydation de l'uranium (Figure *43*).

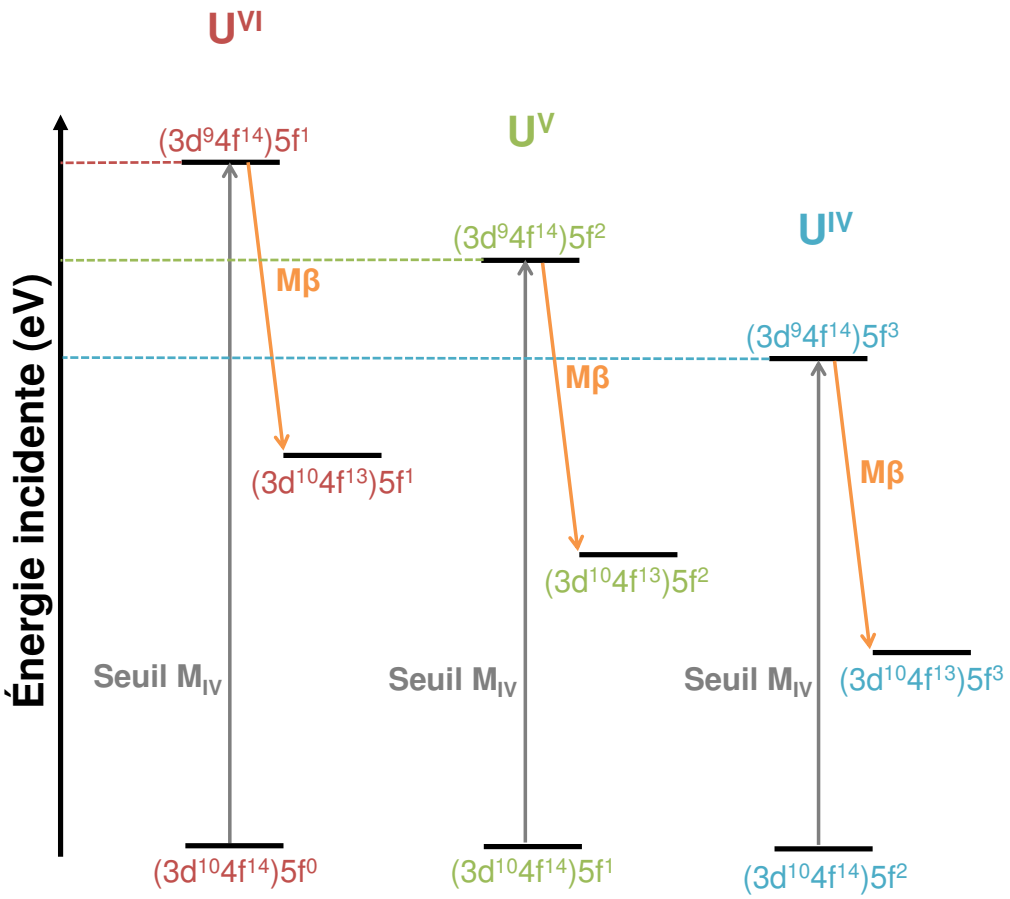

Figure 43. Schématisation simplifiée de l'évolution théorique de la configuration électronique lors d'expériences XANES au seuil M_{IV} de l'uranium pour ses différents degrés d'oxydation.

L'acquisition des spectres HERFD-XANES est réalisée en enregistrant la fluorescence en fonction de l'énergie incidente selon le montage présenté à la Figure 44. L'énergie incidente du seuil M_{IV} de l'uranium (3728 eV), provenant d'une source synchrotron (ligne ANKA-INE, Karlsruhe), est sélectionnée en utilisant un monochromateur à double réflexion de Bragg Si(111) (« double crystal monochromator »), puis est convergée vers l'échantillon. Un spectromètre à rayons X équipé d'un analyseur composé de 5 cristaux courbes Si(220) (« multi-analyser crystal ») et d'un détecteur à dérive au silicium KETEK (« silicon drift detector ») permet de collecter la fluorescence. L'échantillon, l'analyseur et le détecteur sont positionnés dans un cercle de Rowland de rayon 1 m correspondant au rayon de courbure de l'analyseur. Ce dernier sélectionne et focalise la raie d'émission Mβ de l'U (3335 eV) vers le détecteur de haute résolution en énergie. Une calibration préalable et délicate de chaque cristal de l'analyseur est nécessaire afin d'obtenir le maximum d'intensité sur le détecteur. Une bulle en polyéthylène remplie d'hélium (He) recouvrant l'ensemble du dispositif est mise en place afin d'éviter l'absorption par l'air des photons de faible énergie de la fluorescence Mβ.

Chaque spectre XANES présenté est une moyenne de plusieurs spectres acquis (environ trois). Après vérification, les échantillons de verre ne sont pas sensibles à l'effet d'irradiation sous faisceau de rayons X (absence de changement du spectre XANES après une série de pointés sur un même point de l'échantillon). La résolution en énergie des spectres XANES est estimée expérimentalement à 1,0 eV en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic quasi-élastique.

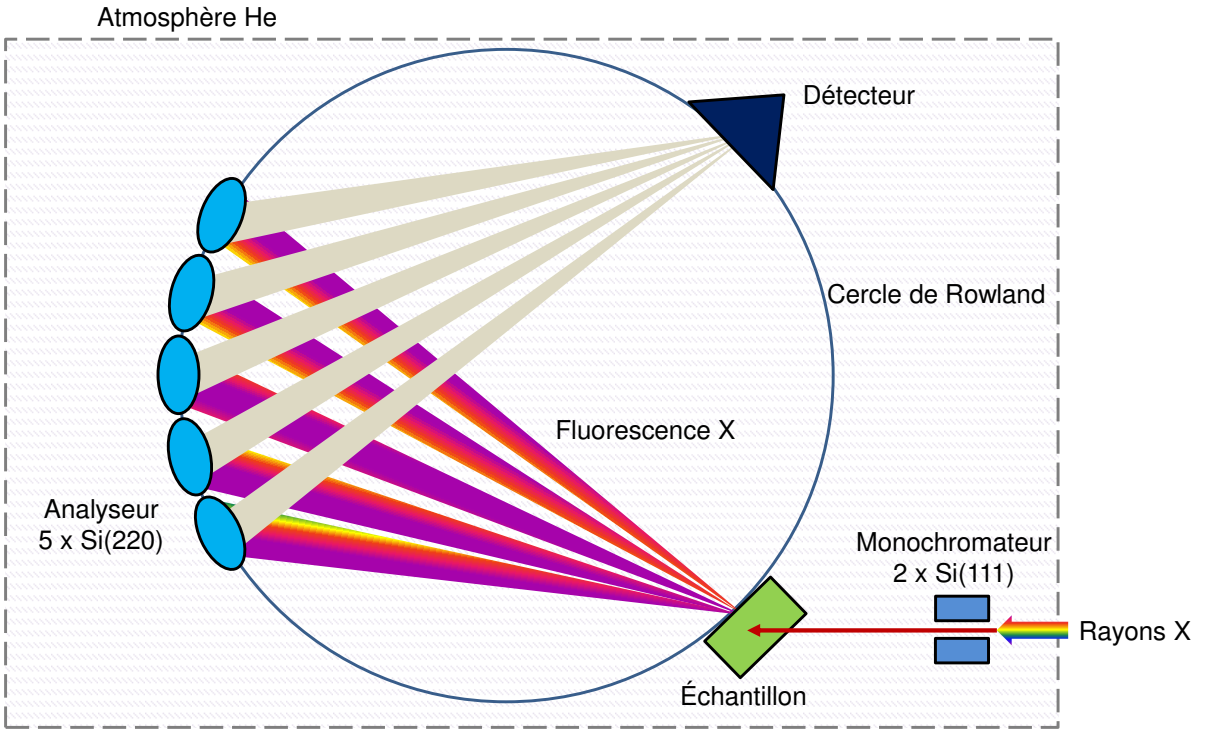

Figure 44. Montage utilisé pour l'acquisition des spectres HERFD-XANES.

Les références utilisées pour l'uranium sont des pastilles d'$U^{IV}O_2$, d'$U^{VI/V}{}_3O_8$ et de métastudtite $(U^{VI}O_2)O_2(H_2O)_2$ (Figure 45). Pour le transport et la manipulation, les verres ainsi que les références sont conditionnés dans une cellule en plexiglas possédant des fenêtres au niveau des échantillons. Un double film en Kapton est collé sur le montant de la cellule afin d'assurer une barrière de confinement.

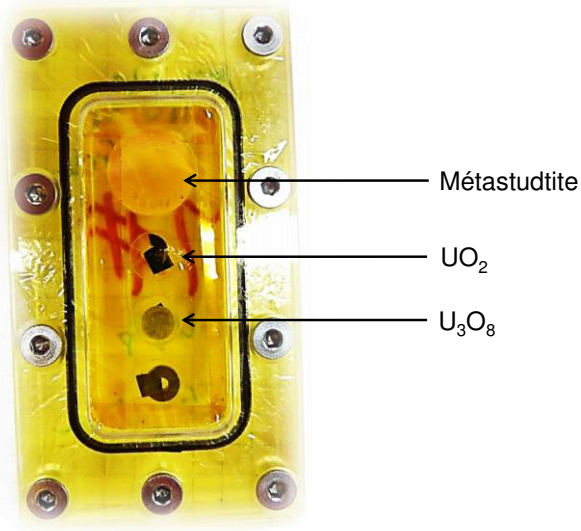

Figure 45. Références au sein de la cellule de mesure en plexiglas utilisée pour le XANES.

IV. CARACTÉRISATIONS DES VERRES

Pour rappel, les verres N, NC et C correspondent à une substitution progressive du sodium par du calcium. Ces verres aluminosilcatés ont été élaborés à haute température puis dopés avec du néodyme, de l'hafnium ou de l'uranium. Ils seront utilisés pour les expériences de solubilité et d'interactions verre-métal dans les chapitres suivants.

IV.1. Homogénéité

IV.1.1 Verres simulés

L'homogénéité des verres de base (N, NC et C) et des verres simulés (NNd6, NCNd6, CNd6 et NHf6) est vérifiée par des analyses DRX et MEB. Les diffractogrammes des rayons X de l'ensemble des verres inactifs ne révèlent aucune présence de phases cristallisées au sein du verre (Figure 46). Seule une bosse est observée aux petits angles (pour 2θ situé entre 20 et 40°) témoignant de la structure amorphe du verre.

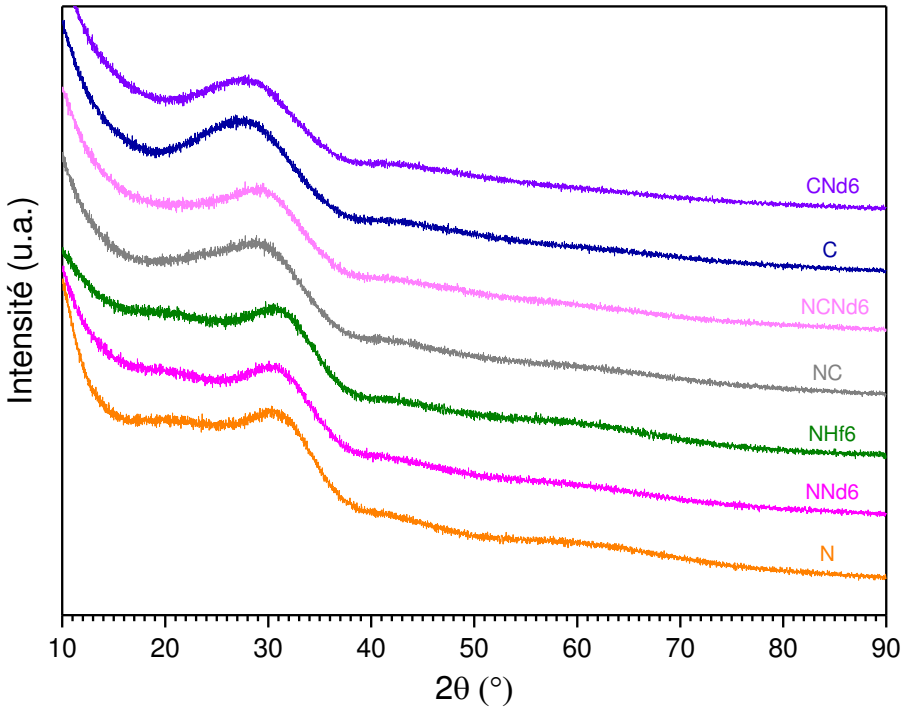

Figure 46. Diffractogrammes des rayons X des verres inactifs sur une plage angulaire 2θ 10-90°.

Cette absence d'hétérogénéité (cristallisation ou démixtion) est confirmée par l'analyse microstructurale d'échantillons de ces verres effectuée par MEB (Figure 47). Ces clichés MEB en électrons rétrodiffusés sont représentatifs de l'ensemble de l'échantillon observé. L'absence de contraste chimique souligne l'homogénéité des verres à l'échelle micrométrique.
Ces verres n'ont pas été caractérisés à l'échelle nanométrique, notamment par microscopie électronique en transmission (MET).

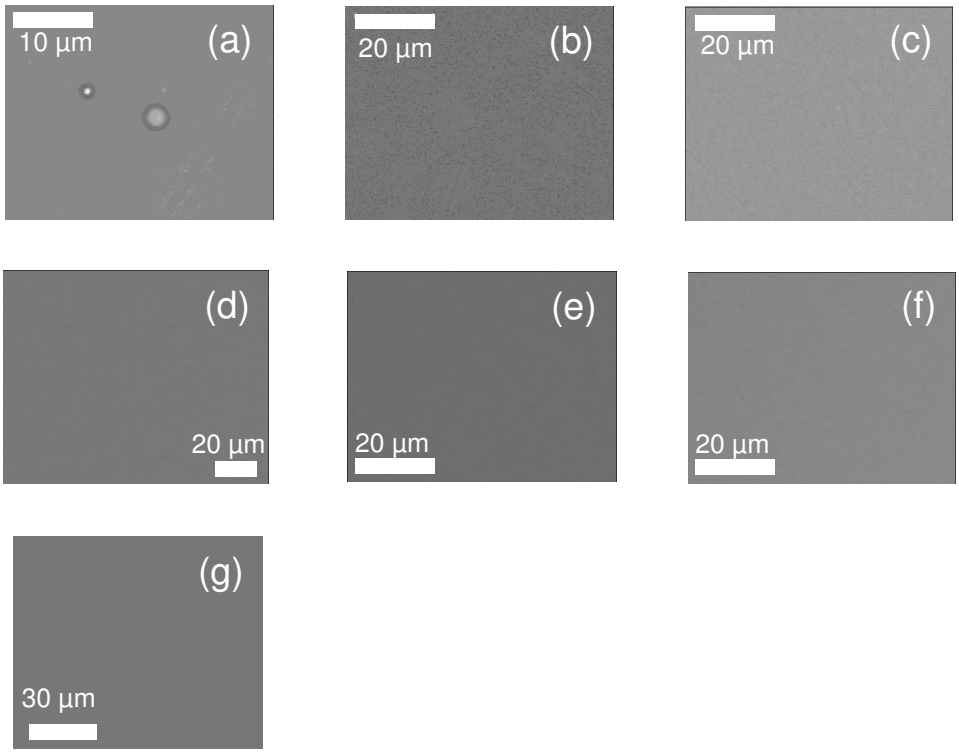

Figure 47. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) N, (b) NC, (c) C, (d) NNd6, (e) NCNd6, (f) CNd6 et (g) NHf6.

La composition chimique des verres observés est déterminée par semi-quantification des spectres EDS (Tableau 25). Pour chaque verre, une dizaine de pointés EDS est réalisée sur l'ensemble de la partie observable de l'échantillon avec un bouclage élémentaire se situant entre 94 et 102 %. Après normalisation, les compositions de verres acquises par EDS sont en accord avec les compositions nominales (Tableau 10, et Tableau 12). Pour l'ensemble des oxydes excepté Na_2O, de faibles différences, inférieures à 1 $\%_{mass.}$, sont constatées. En revanche, Na_2O est sous-estimé pour l'ensemble des verres. Cette sous-estimation du Na_2O peut s'expliquer par une migration des atomes de sodium sous le faisceau d'électrons lors de l'acquisition des spectres EDS malgré les précautions prises (défocalisation). Il est également possible qu'une faible volatilisation du sodium se produise lors de l'élaboration du verre à haute température (Tsuchiyama et al., 1981). Les verres de base sont également quantifiés par WDS qui s'avère être une technique plus précise que l'EDS (Tableau 25). Les résultats WDS sont en adéquation avec les résultats EDS. Notons la présence de l'impureté MgO (< 0,2 $\%_{mass.}$ MgO) provenant sûrement du précurseur CaO dans la mesure où sa concentration dans le verre augmente proportionnellement avec celle du CaO.

Dans ces conditions, la semi-quantification par EDS fournit des résultats satisfaisants permettant une bonne caractérisation de la composition chimique du verre. Cette technique disponible au laboratoire est préférentiellement utilisée pour les verres inactifs.

		Oxydes (‰$_{mass.}$)						
	Composition	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	Nd_2O_3	HfO_2
N	*Nominale*	*55,15*	*10,19*	*12,54*	*22,12*	*0*	*0*	*0*
	EDS	56,10 ± 0,13	11,26 ± 0,11	12,59 ± 0,11	20,05 ± 0,07	/	/	/
	WDS	55,12 ± 0,34	11,07 ± 0,21	12,42 ± 0,10	21,31 ± 0,08	0,08 ± 0,01	/	/
NNd6	*Nominale*	*52,91*	*9,78*	*12,03*	*21,23*	0	*4,05*	*0*
	EDS	53,51 ± 0,15	10,38 ± 0,05	12,65 ± 0,04	19,57 ± 0,11	/	4,29 ± 0,07	/
NHf6	*Nominale*	*52,35*	*9,67*	*11,91*	*21,00*	*0*	*0*	*5,07*
	EDS	53,11 ± 0,10	9,96 ± 0,06	11,68 ± 0,07	19,98 ± 0,08	/	/	5,27 ± 0,15
NC	*Nominale*	*55,80*	*10,31*	*23,81*	*10,09*	*0*	*0*	*0*
	EDS	56,42 ± 0,07	10,83 ± 0,09	23,40 ± 0,07	9,35 ± 0,06	/	/	/
	WDS	55,78 ± 0,39	10,34 ± 0,14	23,74 ± 0,14	10,01 ± 0,15	0,13 ± 0,02	/	/
NCNd6	*Nominale*	*53,54*	*9,68*	*22,84*	*9,89*	*0*	*4,05*	*0*
	EDS	53,20 ± 0,10	10,44 ± 0,04	22,74 ± 0,07	9,36 ± 0,03	/	4,26 ± 0,09	/
C	*Nominale*	*56,34*	*10,41*	*33,25*	*0*	*0*	*0*	*0*
	EDS	55,92 ± 0,12	10,73 ± 0,03	33,35 ± 0,13	/	/	/	/
	WDS	55,85 ± 0,19	10,25 ± 0,11	33,68 ± 0,26	0,03 +/- 0,01	0,19 +/- 0,01	/	/
CNd6	*Nominale*	*54,06*	*9,99*	*31,91*	*0*	*0*	*4,05*	*0*
	EDS	53,91 ± 0,10	10,53 ± 0,06	31,44 ± 0,12	/	/	4,12 ± 0,05	/

Tableau 25. Comparaison des compositions massiques et normalisées des verres inactifs quantifiées par EDS et WDS (7 à 20 pointés EDS/ WDS pour chaque échantillon)

IV.1.2 Verres en uranium

IV.1.2.1 Verre élaboré en conditions réductrices

Les analyses MEB-EDS confirment les hétérogénéités du verre NU6-CSiC, élaboré avec 6,5 $\%_{mass.}$ UO_2 en creuset C-SiC. Ce verre se décompose en deux parties. Dans la partie supérieure, l'échantillon est homogène à l'échelle micrométrique sans présence de cristallisation. Au fond du creuset, un lit de cristaux d'UO_2 est observé sur une hauteur maximale d'environ 2 mm. Ces cristaux de taille micrométrique (1 à 2 µm) forment des agglomérats d'environ 30 à 50 µm correspondant à la granulométrie des grains de la poudre d'UO_2 introduite avant la fusion du verre (Figure 48). D'après les analyses EDS (Figure 27), un gradient vertical de concentration en uranium, de 3 à 6,5 $\%_{mass.}$ UO_2, est remarqué dans la zone homogène de l'échantillon (Figure 49). Autour des zones de cristallisation, des concentrations locales en uranium de l'ordre de 9 $\%_{mass.}$ UO_2 sont atteintes. Tout ceci montre que le système n'est pas à l'équilibre.

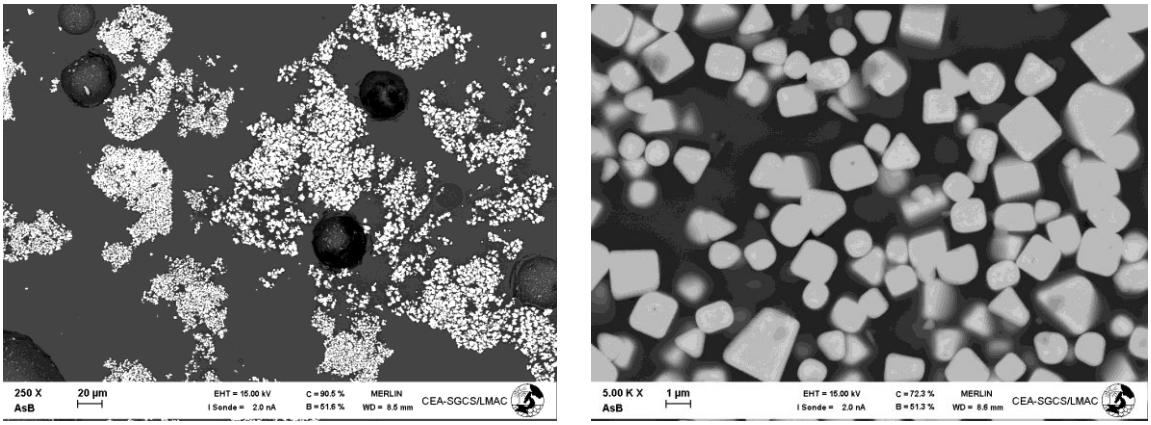

Figure 48. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des cristallisations d'UO_2 situées en bas du verre NU6-CSiC.

La sédimentation des cristaux d'UO_2 au fond du creuset s'explique par la forte différence de masse volumique entre l'oxyde d'uranium (10,9 $g.cm^{-3}$) et le verre (environ 2,6 $g.cm^{-3}$ pour le verre N sans uranium) ce qui empêche une bonne homogénéisation du système. Les cristaux d'UO_2 se retrouvent rapidement piégés au fond du creuset dans un milieu de plus en plus riche en uranium limitant alors leur cinétique de dissolution dans le verre. Un tel phénomène est couramment observé pour les actinides (Bates et al., 1996; Matyunin et al., 1995; Matyunin and Yudintsev, 1998; Vienna et al., 1996). Afin d'éviter cette sédimentation, les conditions d'élaboration des verres dopés en uranium en conditions réductrices doivent être modifiées. Ces paramètres d'élaboration seront discutés dans le Chapitre 3 avec l'utilisation d'un simulant (HfO_2).

Des mécanismes de recristallisation à partir des cristaux d'UO_2 non-dissouts peuvent se produire en raison de la faible vitesse de refroidissement du four (20°$C.min^{-1}$). Cette hypothèse semble être confirmée par la forme automorphe (Neuville et al., 2013) de certains cristaux cubiques d'UO_2. Ces cristaux possèdent une forme géométrique bien définie et une taille légèrement supérieure à celle des cristaux d'UO_2 introduits initialement avant la fusion suggérant un mûrissement des cristaux (Figure 48).

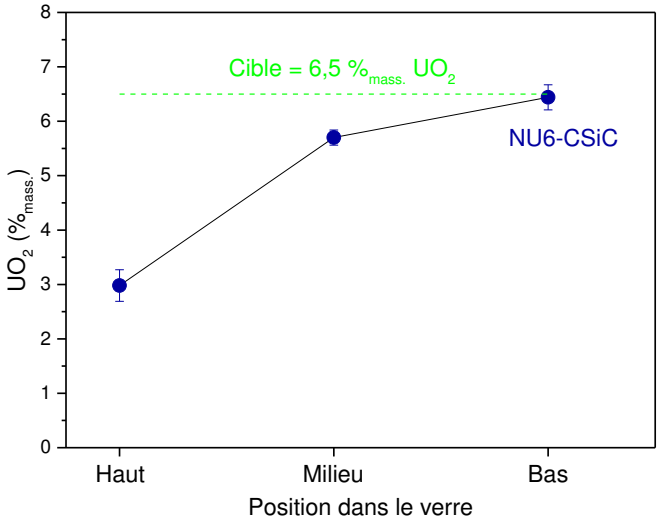

Figure 49. Variation de la concentration en UO_2 dans le verre NU6-CSIC en fonction de la position verticale au sein de l'échantillon (dans les zones non cristallisées). Les concentrations en uranium sont exprimées en pourcentages massiques d'oxydes.

IV.1.2.2 Verres élaborés en conditions oxydantes

D'après les observations MEB (Figure 50), les verres NU6, NU15, CU6 et CU15 sont homogènes à l'échelle micrométrique. La compositions des verres est contrôlée et quantifiée par EDS à l'aide de témoins virtuels ou par WDS (Tableau 26). Par cette méthode, les quantifications sous-évaluent systématiquement la quantité de sodium donnant des écarts assez importants après normalisation.

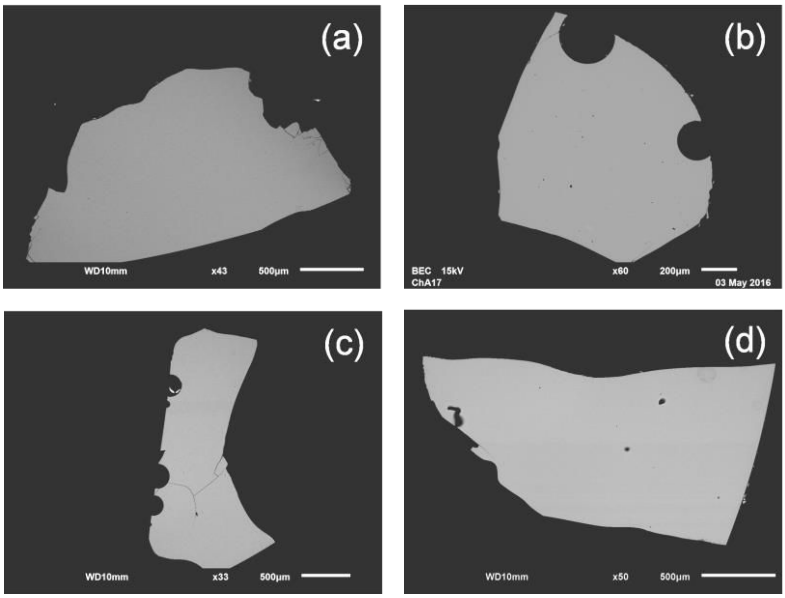

Figure 50. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de morceaux des verres (a) NU6, (b) NU15, (c) CU6 et (d) CU15.

Les conditions oxydantes ainsi que les petites quantités facilitent l'élaboration de verres homogènes dopés en uranium.

		Composition des oxydes (en $\%_{mass.}$)				
	Composition	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	UO_2
NU6	*Nominale*	*51,56*	*9,53*	*11,73*	*20,69*	*6,5*
	*EDS **	54,60 ± 0,38	9,88 ± 0,15	15,20 ± 0,22	12,82 ± 0,31	7,50 ± 0,12
NU6-CSIC	*Haut EDS*	54,89 ± 0,45	10,38 ± 0,11	12,44 ± 0,59	19,31 ± 0,61	2,98 ± 0,29
	Milieu EDS	52,15 ± 0,11	9,95 ± 0,06	12,60 ± 0,30	19,59 ± 0,35	5,70 ± 0,15
	Bas EDS	54,09 ± 0,29	10,17 ± 0,11	12,95 ± 0,12	18,42 ± 0,14	6,37 ± 0,23
NU15	*Nominale*	*46,87*	*8,66*	*10,66*	*18,81*	*≈15*
	*EDS **	50,69 ± 2,50	9,81 ± 0,30	7,75 ± 0,56	14,73 ± 4,63	17,02 ± 1,57
CU6	*Nominale*	*52,67*	*9,73*	*31,09*	*0*	*6,5*
	*EDS **	51,08 ± 0,44	9,30 ± 0,11	33,90 ± 0,31	/	5,72 ± 0,21
CU15	*Nominale*	*47,89*	*8,85*	*28,27*	*0*	*≈15*
	WDS	47,63 ± 0,21	8,96 ± 0,17	29,68 ± 0,17	/	13,73 ± 0,18

*Tableau 26. Compositions massiques et normalisées des verres en U quantifiées par EDS ou WDS. * La quantification par EDS est réalisée à l'aide de témoins virtuels (6 à 12 pointés EDS ou 30 pointés WDS pour chaque échantillon).*

IV.2. Effet de la substitution de Na_2O par CaO sur les propriétés du verre

La substitution du sodium par du calcium provoque une modification des propriétés physico-chimiques du verre telles que la masse volumique, la température de transition vitreuse et la viscosité. Le rapport NBO/T étant gardé constant pour les verres N, NC, et C (NBO/T = 0,67), cette substitution ne devrait pas s'accompagner d'un changement du degré de polymérisation. L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer l'impact de la substitution de Na_2O par CaO sur les propriétés du verre et ses conséquences sur le réseau vitreux. Ces données permettront de comprendre les effets de la composition du verre sur la solubilité de l'uranium et de l'hafnium.

IV.2.1 Masse volumique, transition vitreuse et viscosité

Le Tableau 27 regroupe l'ensemble des données acquises sur les propriétés des verres de base (N, NC, et C).

		N	NC	C
Masse volumique	ρ (g.cm^{-3})	2,585	2,655	2,738
	V_m (mol.cm^3.g^{-1})	24,200	23,293	22,360
Températures caractéristiques (°C)	T_g	580	684	789
	T_c	848	947	1070
	T_E	1131	1310	1210, 1351
Viscosité (dPa.s)	1250°C	142	231*	400*
	1400°C	42	51	55
Paramètres AM	A	-1,20 ± 0,03	-1,02 ± 0,01	-1,04 ± 0,01
	F	2,25 ± 0,05	2,81 ± 0,03	3,47± 0,02
Fragilité	M	30 ± 1	37 ± 1	45 ± 1

Tableau 27. Données sur les propriétés physiques, thermiques et rhéologiques des verres N, NC et C. T_g, T_C, T_E représentent respectivement la température de transition vitreuse, de cristallisation et du phénomène endothermique (C). Les paramètres AM (A et F) sont calculés à partir du modèle AM. Les astérisques indiquent que des cristallisations sont présentes à cette température.

IV.2.1.1 Masse volumique

La substitution de Na_2O par CaO a pour effet d'augmenter la masse volumique du verre (Tableau 27). Cette augmentation est aussi observée dans des verres borosilicatés (Quintas, 2007) et aluminosilicatés (Cormier and Neuville, 2004). La masse volumique du verre C est cohérente avec des données de la littérature (Takahashi et al., 2015).

Pour s'affranchir des phénomènes liés à la masse, le volume molaire $\mathbf{V_m}$ est calculé et s'exprime par la relation suivante :

$$V_m = \frac{M_n}{\rho} \qquad \textit{(Équation 42)}$$

Avec M_n la masse molaire du verre et ρ la masse volumique du verre.
Dans notre cas, ce volume molaire diminue avec l'augmentation de la quantité de de CaO (Tableau 27).

IV.2.1.2 Transition vitreuse

Les thermogrammes ATD des verres N, NC, et C sont présentés à la Figure 51. Pour chaque verre, trois phénomènes thermiques sont observés. Le premier pic (A) correspond au passage à la température de transition vitreuse (T_g). Le pic exothermique intense (B)

témoigne d'un processus de cristallisation (T_c) au sein du verre. Le dernier pic endothermique (C) représente la fusion ou une transformation de phases des cristaux (T_E). Dans le cas du verre C, un deuxième phénomène endothermique semble se produire successivement. Notons également qu'un léger pré-pic est observé avant le phénomène de transition vitreuse pour les verres N et C, ce dernier reste inexpliqué.
La substitution progressive du Na_2O par CaO décale les phénomènes thermiques vers les hautes températures. En effet, les températures T_g et T_c se produisent à des températures supérieures, respectivement d'environ 100°C et 200°C pour les verres NC et C par rapport à celles du verre N (Tableau 27). Cette tendance est constatée également dans des verres borosilicatés (Quintas, 2007) et aluminosilicatés (Cormier and Neuville, 2004). À titre de comparaison, un verre de composition proche de celle du verre C possède une T_g similaire de 780°C (Takahashi et al., 2015).

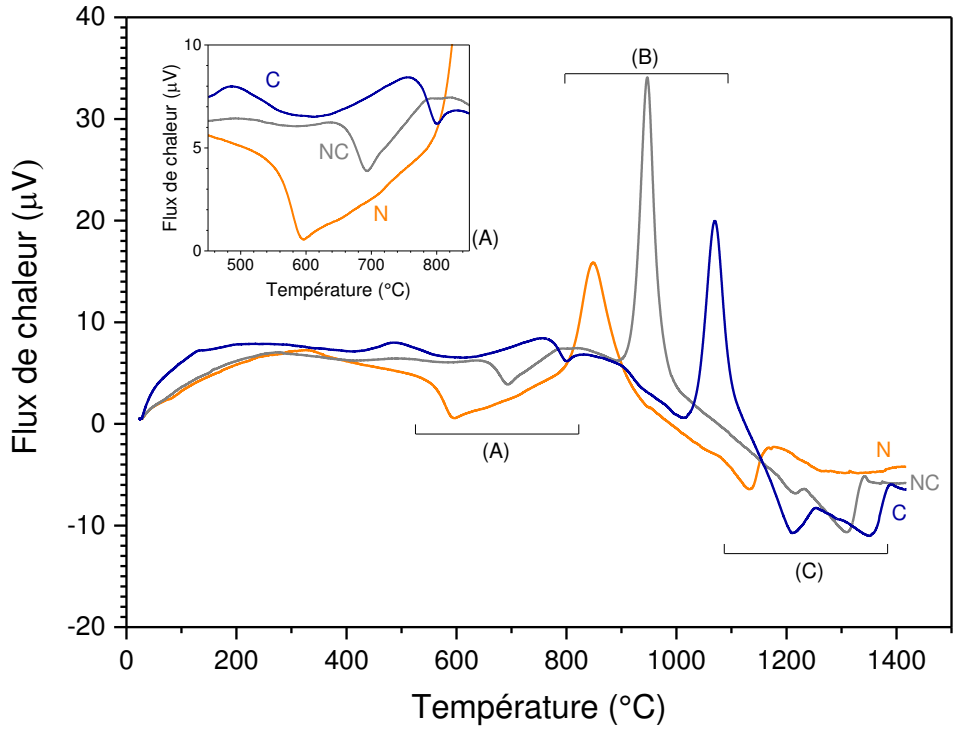

Figure 51. Évolution des thermogrammes ATD des verres N, NC, et C (vitesse de chauffe : 10°C.min^{-1}). Les indices (A), (B) et (C) représentent respectivement les phénomènes de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion ou de transformation allotropique des cristaux.

IV.2.1.3 Viscosité

La viscosité des verres est mesurée sur une gamme de températures entre 1250°C et 1400°C. Pour les verres NC et C, respectivement en dessous de 1278°C et 1327°C, un comportement non-Newtonien est observé expérimentalement ce qui empêche les mesures de viscosité. Ce changement de comportement rhéologique du verre fondu peut s'expliquer par des phénomènes de cristallisation à ces températures. Le refroidissement lent des verres NC et C (1°C.min^{-1} à partir de 1400°C) conduit à la formation de silicates de calcium

(wollastonite $CaSiO_3$) observé par MEB. Par conséquent, les verres NC et C ne seront pas utilisés en dessous de ces températures lors des expériences de solubilité ou d'interactions verre-métal.

D'une façon générale, la viscosité augmente, de manière abrupte, avec la baisse de la température ce qui s'explique par une diminution de la mobilité des éléments au voisinage de T_g (Figure 52).

L'augmentation du CaO dans les verres aluminosilicatés augmente la viscosité des verres. Cette tendance est plus prononcée aux basses températures (< 1400°C) et semble s'atténuer aux hautes températures (> à 1450°C). Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature pour des verres de silicates d'alcalins (Neuville et al., 2006) et d'aluminosilicates (Cormier and Neuville, 2004).

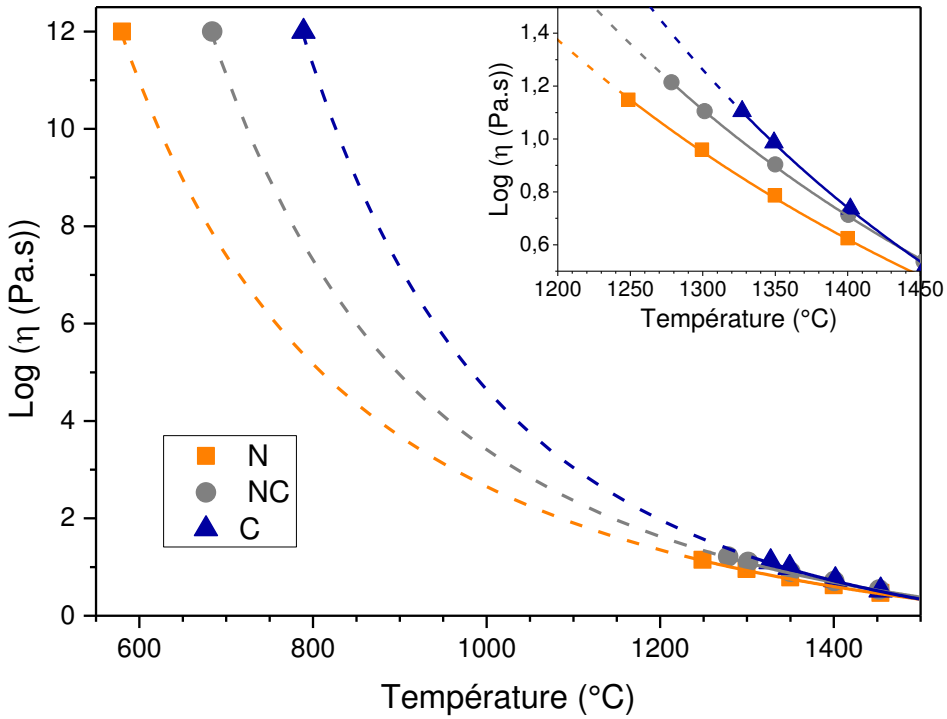

Figure 52. Viscosités des verres N, NC, et C en fonction de la température. Les symboles représentent les mesures de viscosité expérimentales et de la transition vitreuse (log η_{Tg} = 12) et les courbes correspondent à l'ajustement des données par le modèle Avramov-Milchev (AM). Les tirets signifient que le verre n'est plus newtonien ou représentent une extrapolation des données.

Par l'intermédiaire du modèle AM, la fragilité cinétique $\mathbf{m}$ des verres est calculée par la relation suivante (Yue, 2009) :

$$\boldsymbol{m = (12 - A)F} \qquad \textbf{(Équation 43)}$$

Avec $\mathbf{A}$ une variable correspondant à la viscosité hypothétique pour une température tendant vers l'infini et $\mathbf{F}$ l'indice de fragilité (paramètres AM, paragraphe III.3.2)

La fragilité m des verres N, NC et C augmente avec la substitution de Na_2O par CaO (Tableau 27) comme l'atteste la Figure 53. Ce résultat a déjà été mis en évidence dans des

verres aluminosilicatés (Solvang et al., 2004). L'ajout de CaO augmente ainsi le désordre à courte distance dans le verre.

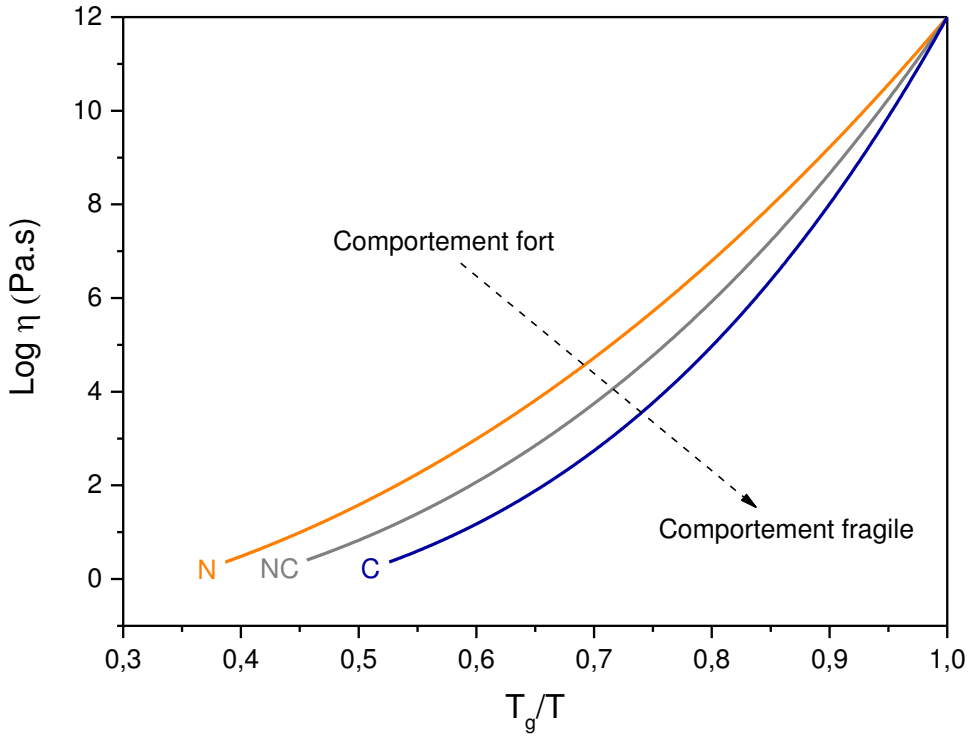

Figure 53. Viscosité des verres N, NC et C en fonction de T_g/T caractérisant le comportement dit fort ou fragile des verres selon le critère d'Angell (Angell, 1991).

IV.2.2 Rôle de la mobilité des ions

La substitution de Na_2O par CaO provoque une modification des propriétés du verre (masse volumique, température de transition vitreuse et viscosité) en lien avec la mobilité des espèces dans le verre.

La viscosité est directement liée à la mobilité des éléments. Plus le verre fondu est fluide, plus les éléments comme les alcalins ou alcalino-terreux sont en mesure de se déplacer au sein du réseau vitreux. La substitution de Na_2O par CaO ralentit la mobilité des atomes en changeant la viscosité du verre. Ce phénomène est d'autant plus important que la température est basse.
Comme vu précédemment, l'augmentation de la masse volumique est associée à une diminution du volume molaire. Ce volume molaire est positivement relié au volume libre, c'est-à-dire à la place disponible pour le mouvement des atomes au sein du réseau vitreux. Plus ce volume libre est faible, plus la mobilité des atomes est réduite. L'ajout de CaO provoque une gêne stérique plus importante dans le réseau vitreux. Ce résultat est en accord avec la distorsion du réseau observée lorsque du CaO est ajouté au verre (Cormack and Cao, 1996; Neuville et al., 2006). La force de champ de l'ion de Ca^{2+} (F = 2 pour r_{Ca2+} = 1,00 Å) étant plus élevée que celle du Na^+ (F = 0,96 pour r_{Na+} = 1,02 Å), les ions calcium

exercent une force d'attraction deux fois plus importante sur les NBO ce qui implique une contraction du réseau.
L'augmentation de la T_g signifie soit une augmentation du degré de polymérisation soit un renforcement des forces de liaisons du réseau (Solvang et al., 2004). Comme le NBO/T n'est pas modifié par la substitution, CaO a pour effet de renforcer la structure du réseau vitreux limitant ainsi le mouvement des atomes alors que le Na_2O tend à ramollir le réseau vitreux.

Comme les ions Na^+ et Ca^{2+} sont les éléments les plus mobiles dans le verre (Frischat, 1969), ces résultats sont en accord avec le fait que les ions Ca^{2+} sont moins mobiles que les ions Na^+ dans le verre (Natrup et al., 2005). Par conséquent, la substitution de Na_2O par CaO provoque une réduction de la mobilité de ces ions dans les verres aluminosilicatés.

IV.2.3 Conclusion

Dans les verres N, NC et C, la substitution de Na_2O par CaO entraîne une augmentation de la masse volumique, de la température de transition vitreuse et de la viscosité du verre. Ces propriétés sont corrélées à la mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux dans le verre fondu.
Le changement de composition des verres peut avoir des répercussions sur la solubilité de l'uranium et de ses simulants. L'augmentation de la quantité de CaO crée une distorsion du réseau vitreux pouvant perturber l'incorporation de l'élément à solubiliser.
Par ailleurs, la basicité du verre (Λ_{Na2O} = 1,15 et Λ_{CaO} = 1,00 (Duffy, 2003)) diminue légèrement ce qui favorise les espèces réduites (Chapitre 1I.2.2.3). Dans le cas de l'uranium, il est rappelé que les espèces réduites (U^{IV} et U^{V}) sont moins solubles dans le verre.

IV.3. Effet du simulant sur les propriétés physico-chimiques des verres

Le verre NC est un cas intermédiaire entre les verres N et C sur le plan des propriétés physico-chimiques (paragraphe IV.2), par conséquent, il ne sera plus considéré par la suite.

IV.3.1 Masse volumique, transition vitreuse et viscosité

Le Tableau 28 regroupe l'ensemble des données acquises sur les propriétés des verres avec les simulants (NNd6, NHf6, et CNd6).

		NNd6	NHf6	CNd6
Masse volumique	ρ (g.cm^{-3})	2,662	2,680	2,826
	V_m (mol.cm^3.g^{-1})	24,305	24,152	22,414
Températures caractéristiques (°C)	T_g	585	593	786
	T_c	858	926	1052
	T_E	1127	1126	1194, 1341
Viscosité (dPa.s)	1250°C	138	180	323
	1400°C	39	49	48
Paramètres AM	A	-1,30 ± 0,02	-1,29 ± 0,02	-0,99 ± 0,02
	F	2,24 ± 0,05	2,22 ± 0,04	3,55 ± 0,02
Fragilité	m	30 ± 1	29 ± 1	46 ± 1

Tableau 28. Données sur les propriétés physiques, thermiques et rhéologiques des verres NNd6, NHf6 et CNd6. T_g, T_C, T_E représentent respectivement la température de transition vitreuse, de cristallisation et du phénomène endothermique (C). Les paramètres AM (A et F) sont calculés à partir du modèle AM.

IV.3.1.1 Masse volumique

La masse volumique des verres NNd6, CNd6 et NHf6 augmente avec l'ajout du dopant (Tableau 28). En revanche, le volume molaire associé reste constant par rapport aux verres non-dopés. L'origine de cette élévation de la masse volumique correspond à l'incorporation d'éléments chimiques possédant une masse molaire élevée au sein du réseau vitreux. Dans le cas des verres dopés au néodyme, des études précédentes confirment ce résultat (Li et al., 2004; Steimacher et al., 2008; Wang et al., 2011).

IV.3.1.2 Transition vitreuse

Les thermogrammes ATD des verres NNd6 et NHf6 sont quasiment superposables à celui du verre N (Figure 54). Pour le verre NHf6, une différence d'intensité et un léger décalage vers les hautes températures du pic exothermique de cristallisation sont remarqués. Les T_g obtenues sont donc du même ordre de grandeur (Tableau 28). De la même manière, le thermogramme ATD du verre CNd6, non représenté ici, est très similaire à celui de C. Pour de faibles concentrations en dopant, l'incorporation de Nd_2O_3 (4,0 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3) et HfO_2 (5,07 $\%_{mass.}$ HfO_2) au sein du verre n'a donc pas d'influence sur la température de transition vitreuse. De la même façon, des données de la littérature montrent que l'incorporation de 5$\%_{mass.}$ Nd_2O_3 dans un verre du système SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO influence peu les propriétés à la fois thermiques, mécaniques et optiques du verre (Steimacher et al., 2008). Une légère augmentation de la T_g (environ 35°C) est tout de même observée lorsqu'une quantité importante de néodyme (30 $\%_{mass.}$ de Nd_2O_3) est ajoutée à un verre borosilicaté (Bardez, 2004).

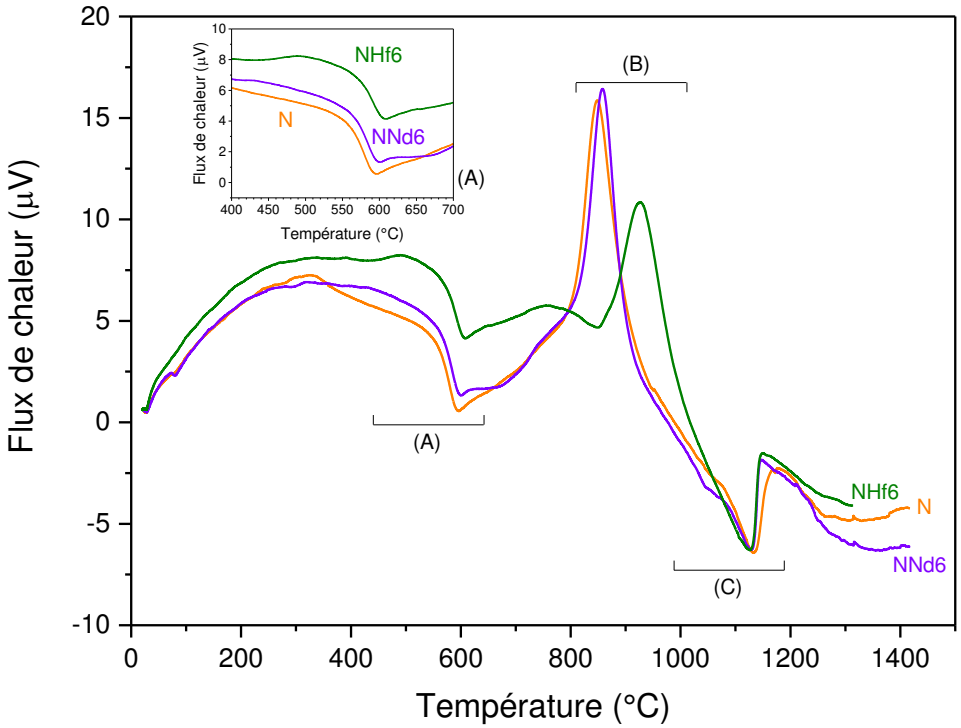

Figure 54. Évolution des thermogrammes ATD des verres N, NNd6, NHf6 (vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1}).

IV.3.1.3 Viscosité

D'après la Figure 55, le verre NNd6 possède la même viscosité que le verre N alors que le verre NHf6 est légèrement plus visqueux. L'ajout de 4,05 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3 ne modifie donc pas la viscosité du verre de manière significative. Des résultats analogues sont signalés pour le verre CNd6 bien qu'une diminution plus prononcée de la viscosité est observée pour la température de 1250°C (Tableau 28). Ces résultats semblent en contradiction avec le rôle modificateur de réseau des terres rares comme le néodyme (Bardez, 2004; Cachia, 2005; Wang et al., 2011). Par des études spectroscopiques infrarouge (Wang et al., 2011), Raman (Bardez, 2004) et RMN ^{29}Si (Cachia, 2005), ces auteurs montrent que le réseau vitreux se dépolymérise par la création d'oxygènes non-pontants à l'ajout de terres rares dans le système. Cette dépolymérisation se traduisant par une baisse de la viscosité des verres intervient néanmoins pour des fortes concentrations en terres rares (> 5 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3). Pour des teneurs plus faibles (< 5 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3), nos résultats suggèrent que le néodyme est capable de s'incorporer au sein du réseau vitreux sans modifier de manière significative sa structure. De la même manière, l'incorporation en faible quantité de néodyme dans le verre (5 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3) ne modifie pas ses propriétés (Steimacher et al., 2008). On peut supposer que le néodyme se comporte comme un compensateur de charge sans former de nouveaux oxygènes non-pontants lorsqu'il est introduit en faible quantité dans le verre. Il est aussi possible que notre mesure de viscosité soit peu sensible à la création d'un petit nombre d'oxygènes non-pontants supplémentaires.

Entre 1250°C et 1400°C, l'ajout d'une faible quantité de néodyme (< 5 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3) semble avoir un faible impact sur la viscosité car le verre est relativement fluide pour les températures considérées.

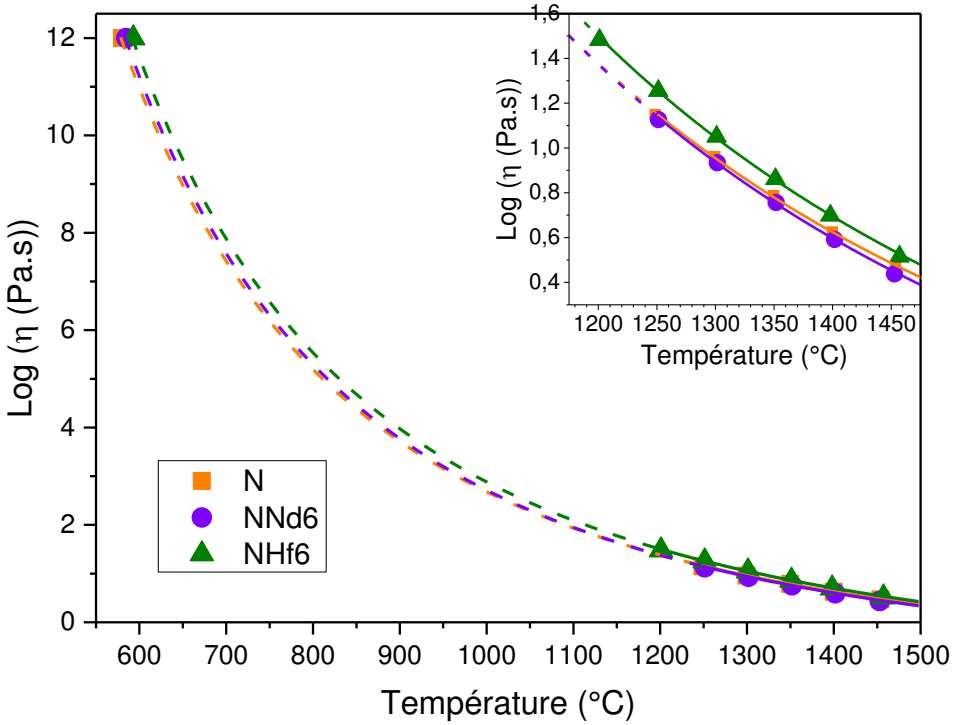

Figure 55. Viscosités des verres N, NNd6, et NHf6 en fonction de la température. Les symboles représentent les mesures de viscosité expérimentales et de la transition vitreuse (log η_{Tg} = 12) et les courbes correspondent à l'ajustement des données par le modèle Avramov-Milchev (AM). Les tirets signifient que le verre n'est plus newtonien ou représentent une extrapolation des données.

En revanche, l'introduction d'un élément tétravalent, à savoir HfO_2, dans le système augmente un peu la viscosité du verre ce qui semble cohérent avec son comportement intermédiaire vrai supposé (Cachia, 2005). Positionné dans les espaces fournis par les modificateurs de réseau, HfO_2 participe, dans une certaine mesure, à la connectivité du réseau vitreux par des liaisons plus fortes que celles des modificateurs. Ce résultat reste à confirmer.

Pour conclure, l'incorporation des dopants aux teneurs considérées ne modifie pas de manière significative les propriétés du verre. Il est probable que la structure des verres dopés soit similaire à celle des verres non-dopés. Néanmoins, l'hafnium et le néodyme ne semblent pas avoir le même rôle au sein du réseau vitreux.

IV.4. Mesure de la fugacité en oxygène

L'objectif de ce paragraphe est de mesurer les fugacités en oxygène mises en jeu dans le verre lorsqu'il est en interaction avec le creuset C-SiC ou une phase métallique.

Au préalable, la fugacité en oxygène est mesurée, entre 1250°C et 1400°C, dans le verre aluminosilicaté I en conditions oxydantes avant toutes interactions (Figure 56). Le logarithme de la fugacité en oxygène en fonction de l'inverse de la température possède un comportement linéaire. Les valeurs de fugacité en oxygène obtenues se situent entre 10^{-1} et 10^{-2} atm pour la gamme de température 1250°C-1400°C. Des mesures en fonction du temps soulignent que l'équilibre est très rapide (inférieur à 10 min) et que la mesure est stable avec le temps (Figure 57).

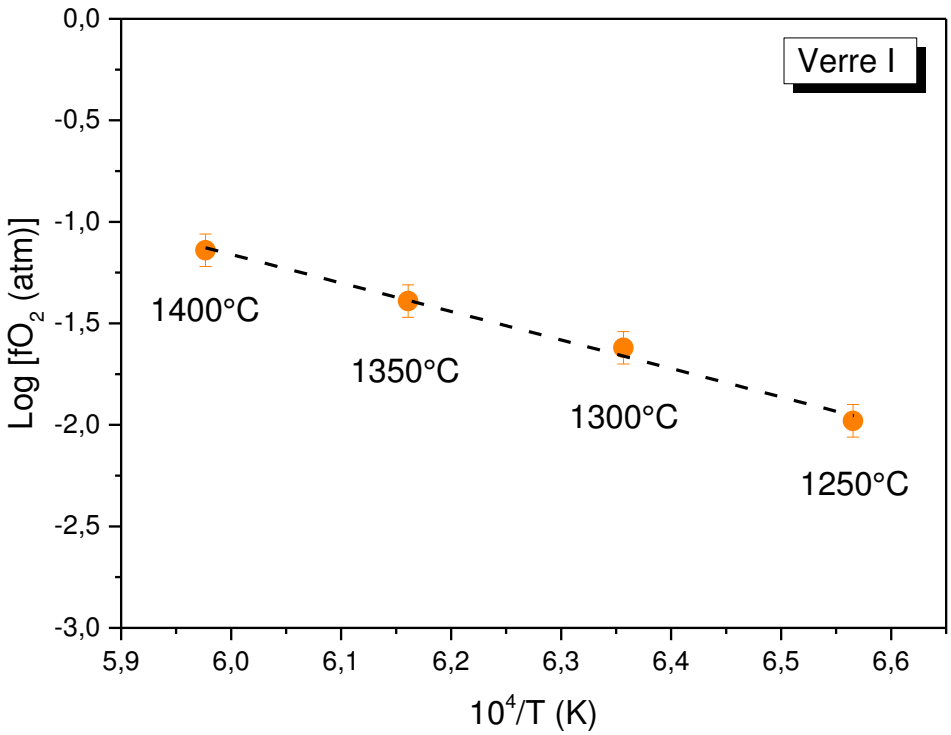

Figure 56. Variation du logarithme de la fugacité du verre I fondu en conditions oxydantes en fonction de l'inverse de la température (mode dynamique).

Les mesures de fugacités en conditions réductrices sont difficiles à réaliser. Après de 3h de mesure, la fugacité en oxygène n'est toujours pas stable à 1250°C (Figure 57) et l'électrode de travail commence à se détériorer. La stratégie a consisté à mesurer, dans un creuset en alumine, la fugacité en oxygène du verre après un prétraitement thermique en conditions réductrices. Les mesures ont été réalisées en mode statique.

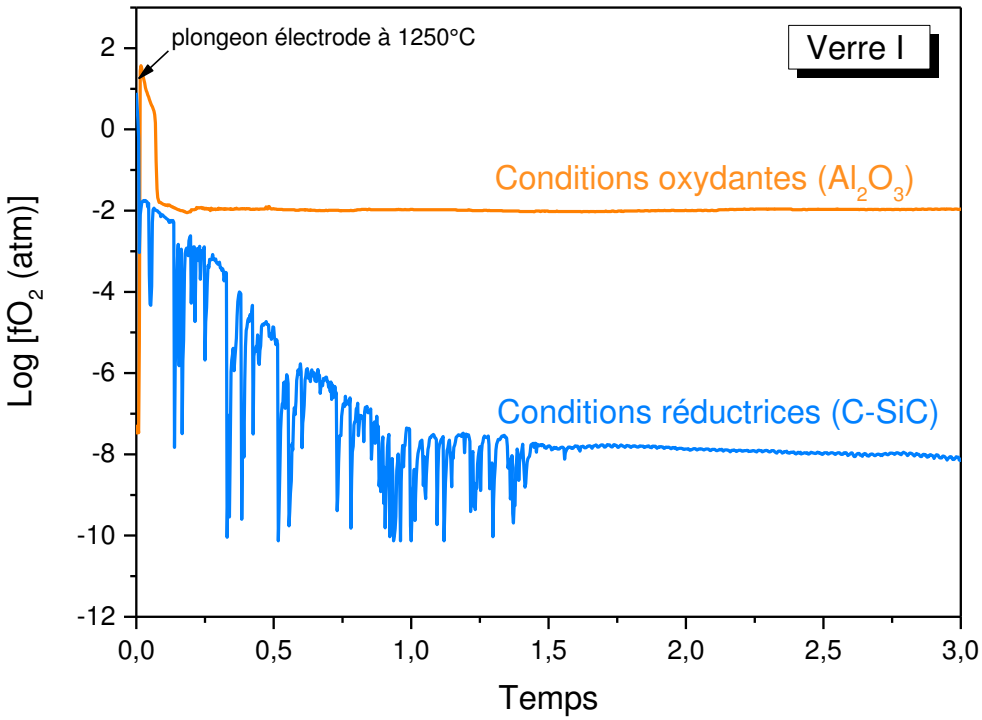

Figure 57. Variation de la fugacité en oxygène à 1250°C en fonction du temps (mode dynamique) du verre I fondu (200 g) en conditions soit oxydantes (creuset Al_2O_3) soit réductrices (creuset C-SiC).

Pour cela, le verre I est fondu à 1400 °C pendant 10h dans un creuset C-SiC en présence ou non d'une phase métallique. Le métal ajouté correspond à un mélange d'acier inoxydable et de cuivre ou d'un mélange d'acier inoxydable, de cuivre et d'aluminium. Les proportions du procédé sont respectées (paragraphe I.4.1). La durée du traitement thermique est volontairement long afin d'assurer un pseudo-état d'équilibre entre le verre et l'agent réducteur (creuset C-SiC et/ou phase métallique).

Pour des températures entre 1250°C et 1350°C, les valeurs de fugacité en oxygène sont situées entre 10^{-13} et 10^{-15} atm à la fois pour l'échantillon élaboré dans le creuset C-SiC seul et celui élaboré en présence de l'alliage Inox-Cu (Figure 58). Les conditions réductrices imposées au verre par le creuset C-SiC et l'alliage métallique Inox-Cu semblent similaires. En revanche, la présence d'aluminium impose des conditions réductrices encore plus importantes que le creuset C-SiC. En présence d'aluminium, les mesures de fugacité en oxygène restent délicates à réaliser. D'une part, les fugacités en oxygène mesurées sont très basses et par conséquent loin du domaine d'électroactivité du verre. D'autre part, comme nous le verrons dans le Chapitre 4, l'ajout d'aluminium provoque un enrichissement en alumine du verre et augmente donc la viscosité du verre (Fluegel, 2007) ce qui peut perturber la mesure. Ainsi, une unique mesure à 1350°C a pu être réalisée avec la phase métallique moyenne Inox-Cu-Al.
Par ailleurs, la fugacité en oxygène n'a également pas pu être mesurée à 1400°C de manière satisfaisante en raison d'une détérioration systématique de la sonde à cette température correspondant à la température maximale d'utilisation de la sonde.

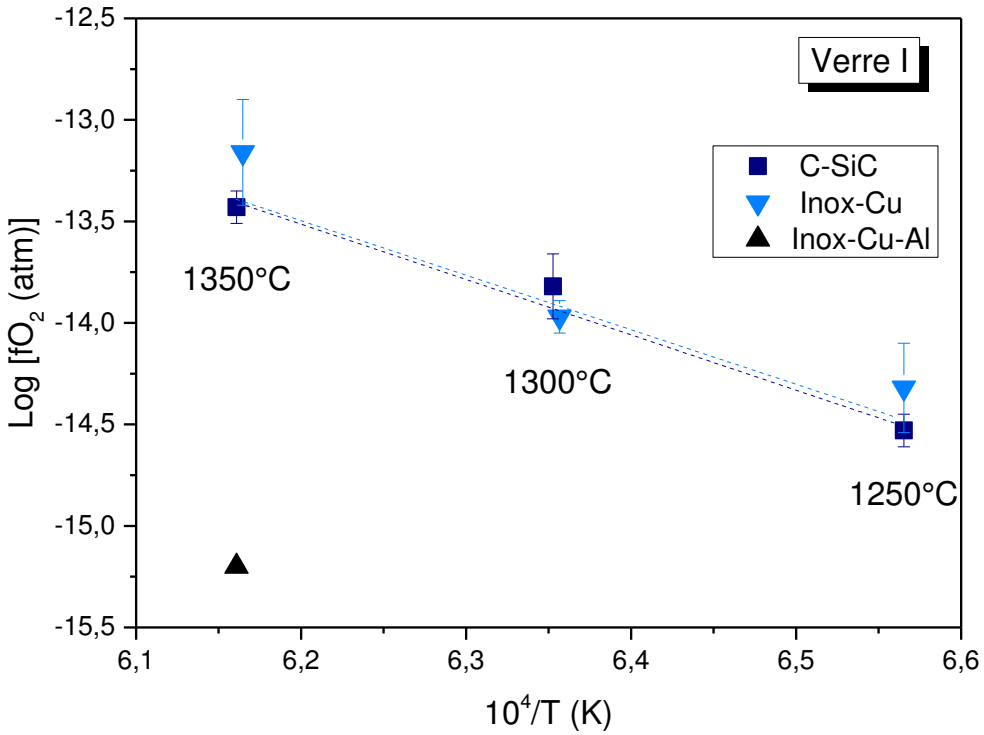

Figure 58. Variation du logarithme de la fugacité du verre I préalablement fondu dans diverses conditions réductrices en fonction de l'inverse de la température (mode statique).

La valeur de la fugacité en oxygène imposée par le creuset C-SiC de $10^{-14,5}$ atm à 1250°C est supérieure à la fugacité en oxygène imposée par l'équilibre redox $C_g/CO_{(g,1atm)}$ mais n'est si éloignée de cette valeur (fO_2 = $10^{-16,8}$ atm à 1250°C). La valeur de fugacité en oxygène mesurée en creuset C-SiC sera utilisée par la suite.

La phase métallique Inox-Cu impose un milieu réducteur principalement par l'intermédiaire des couples Cr^{II}/Cr^0 et Mn^{II}/Mn^0 qui sont relativement proches sur une échelle de potentiel redox, détaillée au Chapitre 4. Le couple du chrome est positionné à une valeur de fugacité en oxygène égale à $10^{-19,2}$ atm à 1050°C pour un verre borosilicaté (Petitjean et al., 2014). En extrapolant la relation du logarithme de la fugacité en oxygène en fonction de l'inverse de la température (Figure 58), la fugacité en oxygène calculée est égale à $10^{-17,2}$ atm pour l'échantillon en présence d'Inox-Cu à 1050°C. Bien que plus faible, cette valeur est du même ordre de grandeur que les résultats de Petitjean et ses collaborateurs. La valeur mesurée de $10^{-14,3}$ atm reste donc cohérente avec les données de la littérature. Signalons que les données d'entrée ne sont exactement pas les mêmes. La composition des verres est différente et le chrome se présente sous la forme d'un alliage liquide (Fe-Cr-Ni-Cu) dans notre cas.

La fugacité en oxygène mesurée à 1350°C avec la phase moyenne (Inox-Cu-Al) est assez éloignée de la fugacité en oxygène théorique dans le cas du couple en corps pur Al^{III}/Al^0 (fO_2 = $10^{-24,8}$ atm à 1350°C). Cela s'explique par le fait que l'aluminium s'oxyde totalement en alumine au contact du verre. Cette partie est développée dans le Chapitre 4.

De plus, les mesures sont effectuées dans un creuset en alumine, il est donc possible qu'une faible ré-oxydation du verre se produise lors de la mesure.

En bilan, nous avons mis en évidence le caractère très réducteur du creuset C-SiC et des métaux à l'état fondu vis-à-vis du verre par des mesures de fugacité en oxygène très basse (Figure 59). Le creuset C-SiC et la phase métallique Inox-Cu semblent imposer une fugacité en oxygène du même ordre de grandeur. Une fugacité en oxygène plus basse est observée en présence d'aluminium au sein de la phase métallique. Ces valeurs ne sont peut-être pas totalement représentatives de la réalité mais donnent une gamme de fugacités en oxygène assez cohérente.

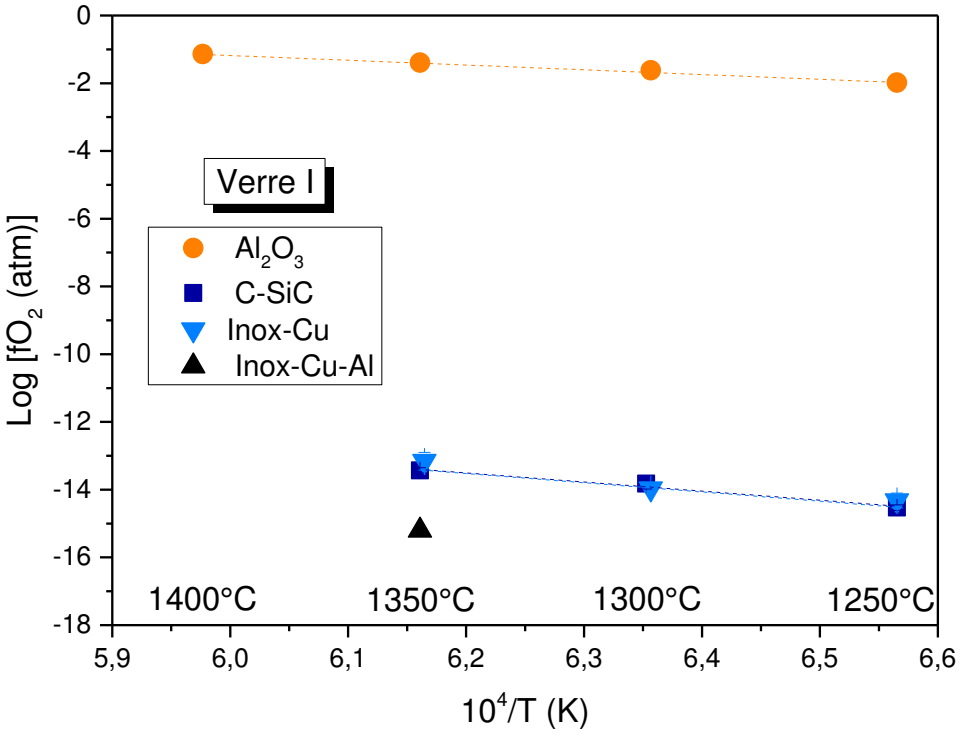

Figure 59. Récapitulatif de la variation du logarithme de la fugacité du verre I fondu en conditions oxydantes et réductrices en fonction de l'inverse de la température.

V. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons élaboré les verres nécessaires à l'étude, c'est-à-dire des verres aluminosilicatés à différentes teneurs en sodium. Ces verres ont été ensuite dopés avec de l'uranium ou ses simulants. Le néodyme et l'hafnium sont choisis en tant que simulant de l'uranium afin d'étudier les mécanismes d'interactions verre-métal. L'hafnium est également utilisé pour les phénomènes de solubilisation au sein du verre. Tous les verres présentés dans le Tableau 29 sont homogènes à l'échelle micrométrique et seront utilisés pour la suite des travaux.
Les propriétés des verres ont également été caractérisées. La substitution du sodium par du calcium dans les verres aluminosilicatés modifie les propriétés physico-chimiques du verre (T_g, viscosité, masse volumique) ayant pour conséquence une distorsion du réseau vitreux. L'ajout de dopant (Nd, Hf) aux teneurs considérées n'a pas d'impact significatif sur les propriétés du verre dans la gamme des températures de travail.
Le caractère réducteur du creuset et des métaux fondus a été mis en évidence par des mesures de fugacité en oxygène très basses. Elles sont inférieures à 10^{-13} atm pour la gamme de températures 1250°C-1350°C.

Nom du verre	Verre avec ou sans sodium	dopant	$\%_{mass.}$ du dopant	Utilisation
NNd6	Avec Na	Néodyme	4,1 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3	Essais d'interactions verre-métal
CNd6	Sans Na	Néodyme	4,1 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3	
NHf6	Avec Na	Hafnium	5,1 $\%_{mass.}$ HfO_2	
CU6	Sans Na	Uranium	6,5 $\%_{mass.}$ UO_2	
NU6	Avec Na	Uranium	6,5 $\%_{mass.}$ UO_2	
CU15	Sans Na	Uranium	≈ 15 $\%_{mass.}$ UO_2	Essais de solubilité
NU15	Avec Na	Uranium	≈ 15 $\%_{mass.}$ UO_2	

Tableau 29. Récapitulatif des verres disponibles pour les expériences de solubilité et d'interactions verre-métal. Pour les essais d'interactions verre-métal, les différents verres possèdent la même teneur en élément Hf, Nd ou U.

Chapitre 3 Solubilité de l'hafnium et de l'uranium dans les verres d'aluminosilicates

Afin de mesurer la solubilité à l'équilibre de l'hafnium dans nos verres aluminosilicates, plusieurs méthodes sont testées dans ce chapitre. Les effets de la température, de la composition du verre et des conditions redox sur la solubilité sont étudiés. La solubilité de l'hafnium est ensuite comparée à celle de l'uranium. Pour cela des verres dopés en uranium dans différentes conditions redox sont caractérisés par XANES au seuil M_{IV} de l'uranium dans le but de déterminer et quantifier ses valences. Puis, par une approche nouvelle, la solubilité de l'uranium est déterminée en fonction de la fugacité en oxygène imposée pour deux compositions de verre à 1250°C et 1400°C. Pour les verres contenant du sodium, un dispositif original a été utilisé afin d'éviter la volatilisation du sodium.

I. ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE L'HAFNIUM

L'étude de la solubilité de l'hafnium dans le verre a un double objectif. D'une part, elle a pour but de comparer la solubilité de l'hafnium à celle de l'uranium. Cette comparaison est un moyen d'évaluer la représentativité du simulant choisi pour l'uranium. D'autre part, plusieurs méthodes ont été mises en place pour déterminer sa solubilité et pour sélectionner la plus adaptée pour l'uranium.

La solubilité de l'hafnium est déterminée par deux méthodes : l'une par saturation et l'autre par incrémentation (Chapitre 1III.1). Elle est déterminée dans le verre N à 1250°C et 1400°C ainsi que dans le verre sans sodium C à 1400°C afin d'examiner à la fois l'effet de la température et de la composition du verre. L'impact des conditions d'élaboration est également étudié en utilisant des creusets Pt-10%Rh pour les conditions oxydantes et des creusets C-SiC ou C_g pour les conditions réductrices.

Les premiers résultats ont fait l'objet d'un article publié dans le « Journal of Non-Crystalline Solids ». Des résultats complémentaires sont exposés par la suite.
Notons que les verres N et C correspondent respectivement aux verres A et B dans l'article.

I.1. Article : Hafnium solubility determination in soda-lime aluminosilicate glass

Journal of Non-Crystalline Solids 457 (2017) 13–24

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Hafnium solubility determination in soda-lime aluminosilicate glass

P. Chevreux [a,b,*], A. Laplace [a], E. Deloule [b], L. Tissandier [b], N. Massoni [a]

[a] CEA, DEN, DTCD, LDMC, Marcoule, F-30207 Bagnols sur Cèze Cedex, France
[b] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, UMR 7358 CNRS, Université de Lorraine, BP 20, F-54501, Vandoeuvre les Nancy Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 July 2016
Received in revised form 4 November 2016
Accepted 11 November 2016
Available online 27 November 2016

Keywords:
Hafnium oxide
Solubility
Aluminosilicate glass melt
Reducing conditions
Crystallization

ABSTRACT

The solubility of hafnium dioxide (HfO_2), used as a surrogate for tetravalent uranium, is measured in glass melts belonging to the CaO-Al_2O_3-SiO_2 and Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 systems, under oxidizing and reducing conditions. Two methods have been carried out to determine it and the kinetic factors controlling the HfO_2 dissolution in glass melt have been investigated in order to approach equilibrium. The solubility ranges from 3 to 6.5 mol% HfO_2 in aluminosilicate glasses at temperature between 1250 °C and 1400 °C, and is not affected by the redox conditions. Conversely, the solubility is modified by the melting temperature and the glass composition. The excess of alkalis or alkaline earths which are not involved in the charge balance of AlO_4 tetrahedrons in the silica network appears to play a significant role. Glass homogeneity is checked by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. HfO_2, $HfSiO_4$, $Ca_2HfSi_4O_{12}$, $Na_4Hf_2(SiO_4)_3$ and $Na_2HfSi_2O_7$ are metastable crystals observed in the glass melts. The stability of those crystalline phases mainly depends on the glass composition.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

1.1. Background

Reprocessing of the spent nuclear fuel generates High Level Waste (HLW) which contains fission products and actinides. To be immobilized, these HLW are incorporated at about 1100 °C in a borosilicate glass matrix. In the same way, Intermediate Level Waste (ILW) including both actinides and metals are planned to be confined by a vitrification process. The metallic fraction is melted with the glass melt at a higher temperature, between 1250 °C and 1400 °C, and the glass melt is expected to incorporate the actinides, uranium and plutonium mainly, in its silicate network. As boron is known to volatilize from borosilicate melts at high temperature [1], aluminosilicate glasses appear as better candidates for that process. Besides, the molten metal phase imposes a strongly reducing environment to the glass melt and thus impacts actinides oxidation state and consequently their solubilities. In highly reducing conditions, U^{IV} and Pu^{III} are the main forms expected in the melt [2,3]. Plutonium is more soluble in glass melted in reducing conditions (Pu^{III}) [2] while uranium is more soluble in oxidizing conditions (U^{VI}) [3]. Moreover, only few data about uranium solubility in glasses melted in reducing conditions are given in the literature [3–7] and fundamental data on uranium behavior in aluminosilicate glasses have to be investigated in such conditions.

This study presents characteristics of soda-lime aluminosilicate glasses containing tetravalent hafnium (Hf^{IV}) which is taken as a uranium surrogate for the reduced U^{IV} species. Hafnium is usually used as a surrogate for tetravalent plutonium (Pu^{IV}) [8–11]. Uranium and hafnium are both heavy elements and display quite similar ionic radii for a given coordination number. At low oxygen fugacities, as looked for in our strongly reductive conditions, tetravalent uranium (U^{IV}) is mainly expected in the melt. Preliminary results with hafnium are shown here, before a further study with uranium. The first objective of this work is to study hafnium incorporation into a glass-forming melt under reducing environment and to optimize the Hf-doped glasses elaboration conditions in order to approach equilibrium. The second objective is to determine hafnium solubility as a function of the melting temperature, the glass composition and the redox conditions. Hafnium crystallization is also investigated.

1.2. State of the art

The thermodynamic solubility of an element in the glass is the maximum concentration of this element that can be loaded in the glass network at a given temperature. To determine it, two methods are commonly used. The first one consists in gradually increasing the amount the element to incorporate in the glass until a heterogeneous phase appears in the system (crystallization or/and demixing) [12]. The second one is embodied in introducing the desired element in excess in the glass and measuring its concentration in the vitreous matrix [13,14]. That means the saturated glass melt shows lots of heterogeneities. To make a difference between the gradation and the saturation methods, we named the last one the saturation solubility (S_S). The

* Corresponding author at: CEA, DEN, DTCD, LDMC, Marcoule, F-30207 Bagnols sur Cèze Cedex, France
E-mail address: pierrick.chevreux@cea.fr (P. Chevreux).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.009
0022-3093/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

issue of reaching the equilibrium is raised in both cases. To approach equilibrium, the system has to verify several conditions [15], and if not, a conditional solubility (S_C) can be introduced notably for the gradation method [2,10]. This solubility depends on the experimental conditions used by the authors and it may be lower than the thermodynamic solubility for the gradation method or higher for the saturation technique [16].

Most hafnium solubility studies are focused on borosilicate glasses. Lopez measured conditional solubilities in a borosilicate glass as function of the melting temperature [10]. At 1400 °C, hafnium conditional solubility was between 1.2 and 1.5 mol% HfO_2. Cachia [17] reported a higher conditional solubility at the same temperature, between 1.8 and 2.2 mol% HfO_2 in the same glass by modifying the experimental protocol. In the Na_2O-B_2O_3 system, Res [18] observed that increasing the Na_2O concentration improved the HfO_2 solubility up to 12 mol% HfO_2 at 1400 °C for a glass containing 18 mol% Na_2O. Nevertheless, droplet-like micro-heterogeneities were revealed by SEM in clear glasses. Feng [19] found that hafnium solubility in a sodium boro-aluminosilicate was positively related to the excess of Na_2O relative to Al_2O_3. At 1450 °C, the highest solubility measured in a Na-rich glass was 14.4 mol% HfO_2. Unfortunately, few information is given about the way of determining that solubility limit. The relationship between hafnium solubility and glass composition was also investigated by Davis [8]. He demonstrated that the solubility limit of HfO_2 in peralkaline glasses (Na_2O mol% > Al_2O_3 mol%) in the system SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O was linearly and positively correlated with the molar $Na_2O/(Na_2O + Al_2O_3)$ ratio. The solubility of HfO_2 in these glasses ranged from 2 to 16 mol% at 1450 °C. This "peralkalinity effect" had been alike observed in B-free glass melts for +4 cations (such as Zr^{IV} and Ti^{IV}) [14,15,20]. In contrast, the mechanism for HfO_2 dissolution seems to be different in peraluminous glasses (Na_2O mol% < Al_2O_3 mol%). In the peraluminous melts, the HfO_2 measured solubility by Davis [8] is lower than 3 mol% and, B_2O_3 and Al_2O_3 may help to solubilize it. Ellison [20] showed that hafnium solubility decreased in B-free peraluminous melts in the system SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O with the SiO_2 content increasing and measured solubility limits lower than 1 mol% HfO_2 in equilibrated liquids at 1400 °C. Above the solubility limit, the Hf-bearing crystallized phases were mainly monoclinic hafnia (HfO_2) [8,9,18] and occasionally hafnon ($HfSiO_4$) [10,20].

All these authors had melted their glasses under oxidizing conditions, namely in air and in Pt-Rh, ZrO_2 or Al_2O_3 crucibles.

2. Experimental and analytical procedures

2.1. General features

Hf solubility was determined in two simplified aluminosilicate glasses based on the industrial glass formulations A and B, A glass containing 22.33 mol% Na_2O while B being sodium free (Table 1) and for two bracketing temperatures (1250 °C and 1400 °C). Redox conditions during the Hf-doped glasses meting were changed using different types of crucibles and atmospheres. Platinum crucible (Pt-5%Au) and air atmosphere were used for oxidizing conditions, while pure graphite (C_g) or graphite and silicon carbide (C-SiC) crucibles and argon (Ar) atmosphere imposed reducing conditions. The C-SiC crucible (A5/0 Salamander Super, Morgan MMS) is a type of crucible frequently used in the metallurgy field. It is mainly composed of C_g, SiC, a mullite binder ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$) and some impurities such as Fe_3Si. Ar atmosphere was used to prevent these crucibles from corrosion.

Table 1
Targeted chemical compositions of main glasses.

	Glass composition (mol%)				
Sample name	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	HfO_2
A	57.43	6.25	13,99	22.33	0
B	57.43	6.25	36.32	0	0
C	56.54	6.15	13.77	21.98	1.56

2.2. Glass fabrication

2.2.1. Starting glasses

The A and B glasses (Table 1) were prepared with the following commercial precursors: SiO_2 (Sifraco, 0.994); Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 1); CaO (Aldrich, 0.999); Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, 1). For the Na-rich A glass, a decarbonation step was previously performed at 850 °C for 6 h. Then, the mixed components (≈150 g) were melted at 1400 °C for 3 h in a platinum crucible (Pt-10%Rh), under air. Glass melts were then poured in stainless steel plate, milled and screened up to 400 μm particle size to be further used as starting glass materials for Hf-doped glasses. Milling was performed in a tungsten carbide (WC) vessel using WC balls (Planetary Ball Mill PM 200).

Hafnium was added as HfO_2 powder (Alfa Aesar, 0.999) and mixed with the former glass powders. Three different types of hafnium particle size were used: 15, 70 and 158 μm.

The particle size, expressed as the median value (d_{50}) and size distribution of powders were determined from the volume distribution measured by a laser granulometer (Malvern Mastersizer 3000) in ethanol.

C glass was formed by adding 1.56 mol% HfO_2 to the Na-rich glass (Table 1). This value of 1.56 mol% HfO_2 is a relevant content for the industrial process. Moreover, the hafnium solubility in glass melt should be higher than this value as referenced in Section 1.2.

2.2.2. Optimized protocol definition for Hf-doped glasses

The influence of different experimental parameters (HfO_2 particle size, fusions number, melting time and temperature) has been checked for the C glass elaboration in order to optimize the process (Table 2). The powder mixture (≈3 g) was melted in a C-SiC crucible under Ar atmosphere. After melting, the molten glass was cooled by shutting off the heat source (cooling rate < 8 °C/min). In case of several meltings, each remelting was preceded by a glass sample milling step (WC vessel and ball, Mixer Mill MM 200) to ensure its homogenization. Final glass samples were removed from the crucible and have roughly a 20 mm diameter and 6 mm height (Fig. 2). An optimized protocol was then defined for Hf solubility measurements. To minimize hafnium sedimentation and its heterogeneities, fine HfO_2 powders were used (15 μm particle size). Remeltings enabled to homogenize the whole glass melt. The 3 h run duration allowed avoiding bubbles and longer run duration did not really impact the HfO_2 dissolution and had the drawback of increasing the Na volatilization. Thus, the experimental procedure followed for solubility measurements comprised three meltings for 3 h at 1250 °C or 1400 °C with two intermediate glass millings (Fig. 1).

A and B glass powders were respectively mixed with different amounts of HfO_2, ranging from 1.56 mol% to 10 mol% HfO_2 in the final glass. The powder mixture was fused either in a Pt-Au crucible and air atmosphere (oxidizing conditions) or in a C-SiC (or C_g) crucible under Ar atmosphere (reducing conditions). Glasses were directly quenched in air (cooling rate about 100 °C/min) and then milled. The milling and remelting steps were done twice. Finally, the crucible was removed

Table 2
Glass elaboration parameters of 1.56 mol% HfO_2-doped glasses melted in C-SiC crucible.

Sample name	Glass elaboration parameters			
	Melting time	Melting temperature	HfO_2 particle size	Fusions number
C0	3 h	1250 °C	70 μm	1
C1	12 h	1250 °C	70 μm	1
C2	3 h	1400 °C	70 μm	1
C3	3 h	1250 °C	158 μm	1
C4	3 h	1250 °C	15 μm	1
C5	3 h + 3 h	1250 °C	70 μm	2
C6	3 h + 3 h + 1 h	1250 °C	70 μm	3

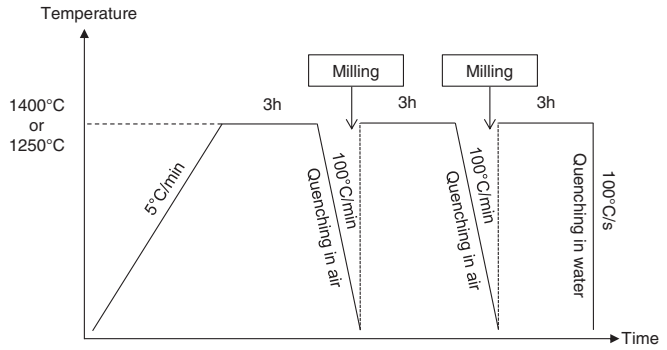

Fig. 1. The general procedure of glass elaboration for Hf solubility measurements.

from the hot furnace and quenched immediately by immersing the bottom of the crucible into a cold water bath to prevent crystallization during cooling (cooling rate about 100 °C/s). Glasses were not annealed.

2.3. Glass characterizations

2.3.1. Homogeneity

Glass sample homogeneity was determined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Secondary phases morphology and size were observed by SEM (Phillips XL30-WTMP and ZEISS Supra 55 FEG) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (Bruker EDS analyser) allowing glass composition semi-quantitative analysis. The conditions for electron microprobe analysis were an acceleration voltage 15 keV, a total of 5.10^5 counts and a Phirho(Z) method with standards. For SEM observations, crucible-shaped glass samples were cut in the middle and mounted in epoxy resin before being polished and carbon coated. Crystalline phases were identified by a PANalytical diffractometer (X'Pert MPD Pro, Bragg-Brentano geometry using a Ni-filtered the Cu Kα radiation, solid detector X'Celerator) using the EVA software from Bruker AXS company. The data acquisition was completed in the step scan mode (10–90° 2θ, step size 0,017° 2θ, total time counting of at least 5 h). XRD measurements were carried out on glass powders. The modelization of the X-ray pattern was performed in two steps using the Fullprof_Suite program [21]. Lattice parameters were first determined by the whole pattern decomposition then the structure was modeled by the Rietveld technique. Rietveld refinement was realized for highly crystallized glasses to assess the phases' inventory previously done and obtain the relative mass fraction of each crystalline phase. For the latter, the amorphous phase is not considered.

2.3.2. Properties

The glass density was measured using a hydrostatic balance; the glass was weighed in air and then, in water according to Archimedes' principle. The reported density represents the mean value of three measurements.

Viscosity measurements were performed by a stress imposed rheometer (Rheometrics Scientific SR 5000) [22]. Basically, the rheometer was located above a vertical tubular furnace and a cylindrical crucible was placed in the furnace center. Rheological measurements were realized with a cylindrical rotor in the Couette geometry. Measurements were performed at several temperatures. For Newtonian melts, a model following a Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) law was applied [23].

3. Results

3.1. Hafnium incorporation

3.1.1. Sedimentation and heterogeneities

The C3 glass sample containing 1.56 mol% HfO_2 (158 μm particle size) and elaborated for 3 h at 1250 °C is firstly observed. The glass is transparent with a slightly yellowish tint, probably, due to minor contamination from the crucible or the grinding vessel (Fig. 2) [8]. Hafnia sedimentation is clearly observed at the bottom (Fig. 2a) and the sample displays two distinct parts. In the top half, glass seems to be homogeneous without any crystalline phases, which is confirmed by SEM images (Fig. 2b). Few bubbles are noticed. Heterogeneities, composed of crystal clusters, are only detected at the bottom (Fig. 2b). According to XRD patterns, the crystalline phases are monoclinic HfO_2, hexagonal $Na_4Hf_2(SiO_4)_3$ and triclinic $Na_2ZrSi_2O_7$ (more details in Section 3.2.2). Graphite C_g is also detected by XRD. After sample melting, its contact surface with the C-SiC crucible is covered by a thin layer belonging to the crucible due to the delamination of the crucible. When the sample

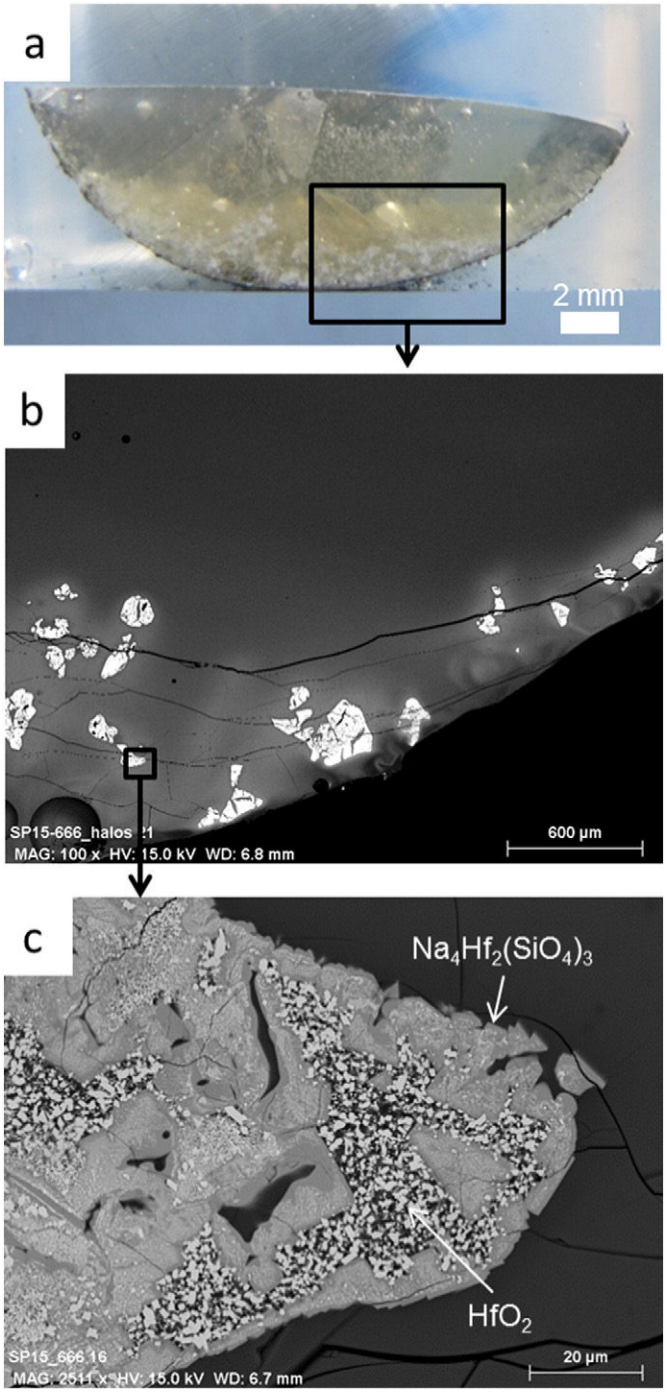

Fig. 2. Picture (a) and scanning electron microscopy images (b) and (c) of heterogeneities observed in Hf-doped glass (C3 sample).

has been milled for XRD preparation, a part of this layer could have been included in the glass powder. Hafnium being a heavy element, it is easily observable using back scattered electrons (BSE). In the analyzed section, $Na_4Hf_2(SiO_4)_3$ and HfO_2 crystals are identified by SEM (Fig. 2c) contrary to the crystalline phase $Na_2ZrSi_2O_7$. White halos surrounding theses crystals are also observed in BSE (Fig. 2b), which demonstrates hafnium enrichment in the vitreous matrix. An hafnium concentration gradient in the glass matrix is observed in the whole sample, a lower concentration at the top and in the middle of sample (between 0.3 and 0.4 mol% HfO_2) than at the bottom (1.3 mol% HfO_2) (Fig. 3a).

To avoid these heterogeneities, several parameters were investigated such as hafnium precursor particle size, run duration, meltings number and temperature (Table 1). The glass samples microstructures were observed by SEM (Fig. 4) and the HfO_2 concentration in glass network was determined by EDS analysis in three specific glass areas and compared to the targeted value, 1.56 mol% HfO_2 (Fig. 3). The absence of HfO_2 compositional gradients in the glass was one of the features consistent with an approach to equilibrium.

3.1.2. Effect of precursor particle size

C0, C3 and C4 glass samples followed identical thermal treatment (1250 °C, 3 h) but were prepared with different hafnium powder particle sizes, namely and respectively 70, 158 and 15 μm. The decrease of the HfO_2 particle size widely limits the HfO_2 sedimentation by decreasing the amount and size of hafnium crystals in the glass (Fig. 4a–c). The size of agglomerated crystals is from 200 to 400 μm sized in the C3 glass compared to 50–100 μm in the C0 glass. In the C4 glass, where hafnium particle size is very fine (15 μm), only a few of those crystals are noticed. Moreover, reactivity between glass and hafnium powders is enhanced using fine powders (increase of the reactive surface for a given volume). As a consequence, hafnium concentration in the glass melt is largely increased and almost reaches the targeted value (Fig. 3a). However, a concentration gradient still remains in the whole sample. In the next parts, the intermediate 70 μm particle size (C0 glass) is selected to study the effect of the other parameters.

3.1.3. Effect of melting time

C0 and C1 glasses were elaborated at 1250 °C for, respectively 3 h and 12 h. Increasing melting time does not change the sample general feature. White halos, hafnium concentration gradient and hafnium crystals at the bottom were still identified in the C1 glass (Figs. 3b and 4d). Nevertheless, hafnium concentration is higher at the bottom and the middle in the C1 glass than in the C0 one (about 40–50% more). On top of the sample, the hafnium concentration remains the same.

3.1.4. Effect of remelting

To achieve good homogenization, glasses are usually milled and melted several times [9,11,20]. A standard remelting procedure was introduced with an intermediate milling step. Glass samples were melted once (C0 glass), twice (C5 glass) or three times (C6 glass) at 1250 °C (Table 2). The hafnium concentration gradient has almost vanished after the second melting (Fig. 3c). Hafnium concentration in the C5 glass is very close to the targeted value. Nevertheless, few hafnium crystals still stay at the bottom. After the third melting, C6 glass is homogeneous in concentration and only one hafnium crystal is found in the whole sample (Fig. 4f). Bubbles are observed in both C5 and C6 glasses because of introduced air by the milling step. The milling step appears to be essential to homogenize the glass. This method (successive milling and remelting steps) is a convenient way of "stirring" the melt, and thus of improving dissolution kinetics, when thermal treatments can only be realized under static conditions [6,24].

3.1.5. Effect of melting temperature

The impact of the melting temperature was briefly studied. Indeed, some authors managed to get equilibrated melts by increasing the temperature up to 1560 °C [8]. In this study, the melting temperature was limited to 1400 °C to minimize Na volatilization. A C2 glass sample was synthetized at 1400 °C for 3 h. Fig. 3d shows that temperature increasing improves hafnium solubilization in the whole glass. Nonetheless, hafnium concentration gradient is also emphasized. At the bottom, a thick and whiter Hf-rich layer, about 0.65–1 mm (versus the 6 mm glass height) is observed (Fig. 4e). This layer contains HfO_2

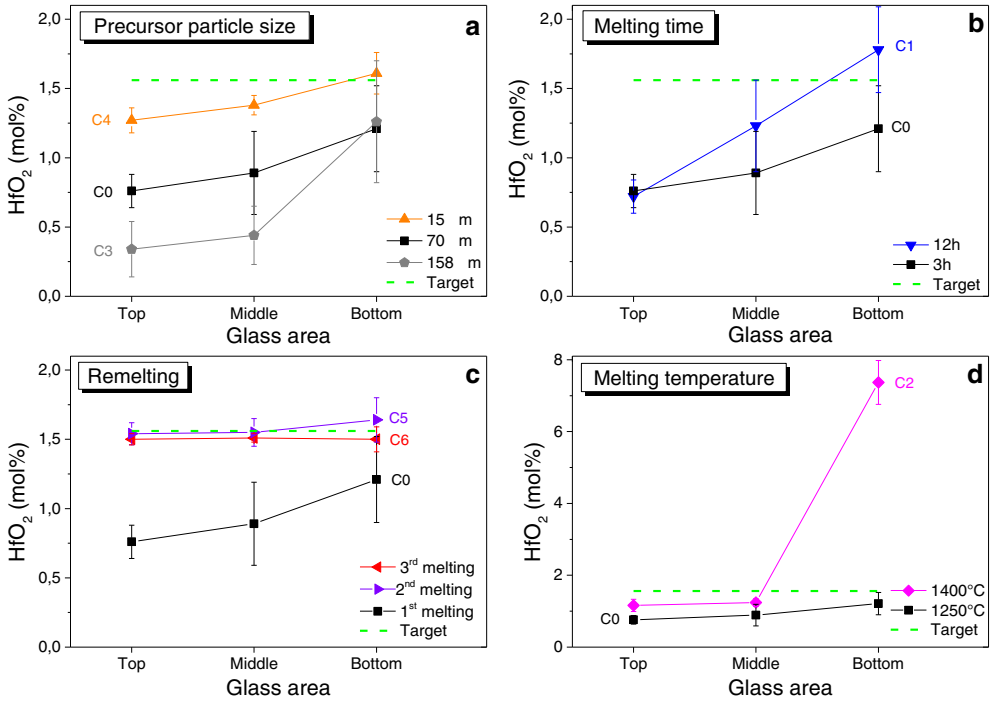

Fig. 3. Variation in HfO_2 concentration as a function of glass area for several glasses elaborated in different conditions. Impact of (a) HfO_2 particle size, (b) melting time, (c) remelting, (d) melting temperature. HfO_2 concentration as related to mole percent. Error bars represent the random standard uncertainty calculated by multiplying the standard deviation of the mean and the student t-factor at the 95% level of confidence.

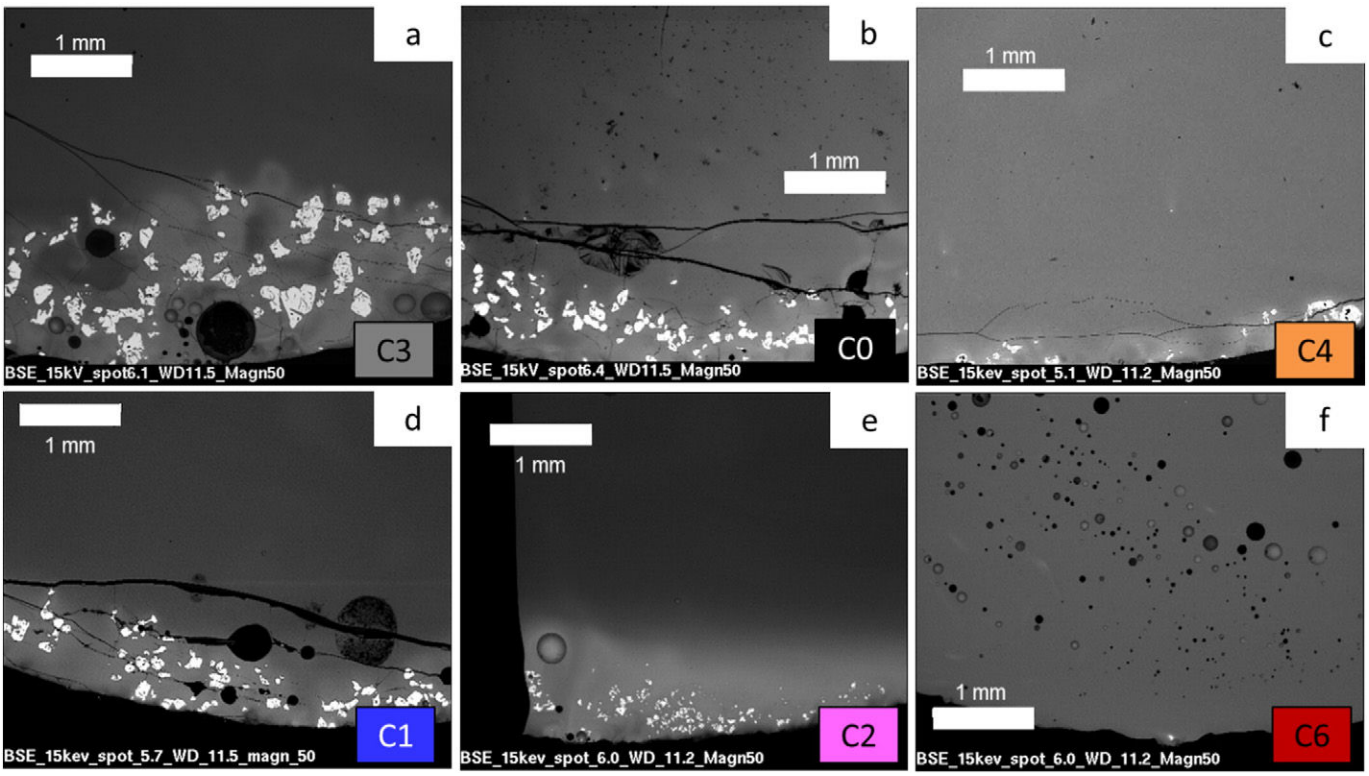

Fig. 4. SEM images of Hf-doped glasses melted in different conditions: effect of (a,b,c) particle size, (b,d) melting time, (b,e) melting temperature, and (b,f) remelting. The name of observed glasses is given at the bottom right corner.

crystals and the surrounding Hf concentration is estimated up to 7.5 mol% HfO_2 in the melt. Above that layer, the Hf concentration is below 1.56 mol%. The crystalline phase $Na_4Hf_2(SiO_4)_3$ seems to be entirely dissolved in the glass at 1400 °C as a reaction intermediate.

As expected, the C-SiC crucible provides a strong reducing environment and seems to be able to reduce part of Na_2O to the metallic form Na^0 at high temperature [25]. In these experiments, the glass lost, respectively, 14% and 28% of Na_2O after 3 h and 12 h at 1250 °C. The Na loss was around 37% after two meltings of 3 h at 1250 °C and 38% after 3 h at 1400 °C.

These first experiments enabled to define an optimized Hf-doped glass elaboration procedure (Fig. 1) allowing to approach the equilibrium and thus to measure solubility limits, while limiting the compositional changes due to alkali loss.

3.2. Solubility study

3.2.1. Hafnium solubility

The HfO_2 solubility in the aluminosilicate glass was determined in oxidizing (Pt-Au crucible) and reducing (C-SiC or C_g crucibles) conditions at 1250 °C and 1400 °C for A glasses and only at 1400 °C for B glasses, because below 1327 °C, B melt starts to crystallize. Both conditional (S_C) and saturation (S_S) solubilities were measured and are indicated in Table 3. The S_C is determined by progressively increasing the amount of added HfO_2 in the glass until the formation of Hf-bearing crystals (Fig. 5a and b). The lower limit corresponds to the maximal quantity of Hf that could be incorporated in the homogeneous glass matrix. And the upper limit refers to the quantity of Hf where the first heterogeneities are observed. The S_S is characterized by HfO_2 concentration measurements in a HfO_2-saturated glass with Hf-bearing crystals (Fig. 5c and d). The main glasses compositions are shown in Table 4. Each Hf concentration value represents an average of several measurements (from 6 to 12 points of EDS analyses).

The measured conditional solubility is either lower or close to the saturation solubility. The S_S limit is higher than the upper S_C limit only for two Hf-bearing glasses: A and B glasses melted in a Pt-Au crucible at 1250 °C and 1400 °C respectively. This suggests that the glass elaboration conditions were well-optimized to reach equilibrium for most glasses. However, the saturation solubility is independent of hafnium dissolution kinetics contrary to the conditional solubility. In the nuclear field, the conditional solubility has been used to compare actinides and surrogates [10,12]. This solubility ensures that the glass sample is totally homogeneous for a given glass-making protocol but does not necessarily correspond to the maximum amount that can be incorporated in the glass. In the following, we will essentially consider the saturation solubility. Indeed, we can consider that saturation experiments provide us hafnium concentrations close to the equilibrium concentration, as no hafnium concentration gradient is observed. Only the A glass with 10 mol% HfO_2 melted in C-SiC crucible at 1250 °C (AS8 sample) showed a concentration gradient, and consequently, the HfO_2 saturation

Table 3
Solubility limits of hafnium determined in A and B aluminosilicate glasses elaborated in oxidizing and reducing conditions at 1250 °C and 1400 °C.

Hf-doped glasses	Melting conditions			Hafnium solubility limits	
Glass series	T (°C)	Crucible	Atmosphere	Conditional solubility (HfO_2 mol%)	Saturation solubility (HfO_2 mol%)
A-series	1250	Pt-Au	Air	$1.5^a < S_C < 2^c$	3
	1250	C-SiC	Air - Ar	$2.5^a < S_C < 3^c$	/
	1400	Pt-Au	Air	$5^a < S_C < 7^c$	6–6.5
	1400	C-SiC	Air - Ar	$3^b < S_C < 5^c$	4.5
B-series	1400	Pt-Au	Air	$3^a < S_C < 4^c$	5.5–6
	1400	C-SiC	Air - Ar	$3.5^a < S_C < 4^c$	3.5–4
	1400	C_g	Air - Ar	/	6

[a] Homogeneous glass.
[b] Glass containing dendritic crystals.
[c] Glass containing crystals.

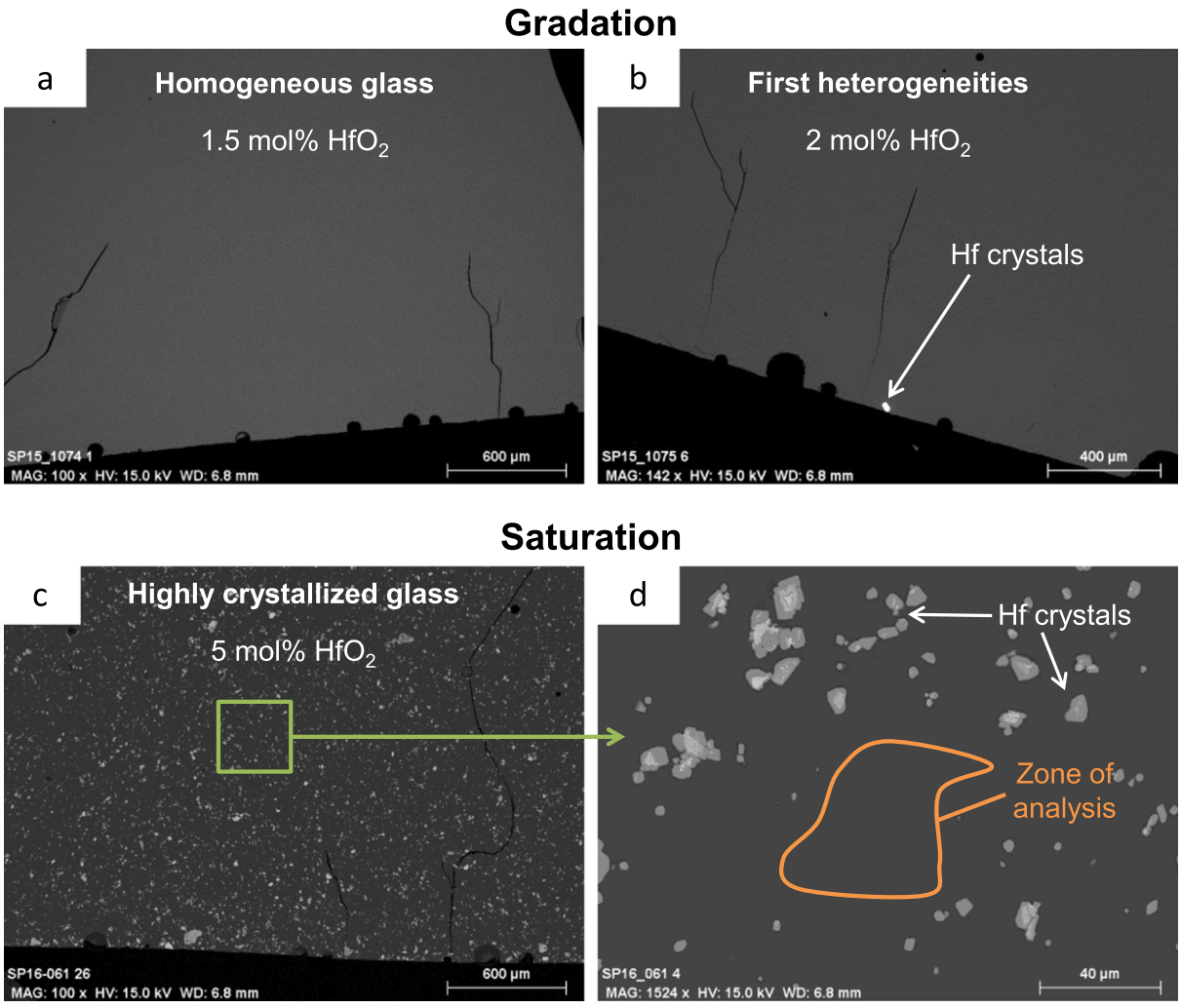

Fig. 5. SEM images of Hf-doped A glasses, elaborated in Pt-Au crucible at 1250 °C, containing (a) 1.5 mol%, (b) 2 mol% and (c,d) 5 mol% HfO_2, showing the two methods for the solubility measurements (gradation and saturation).

solubility limit was not determined for it. Furthermore, an excess of hafnium above the saturation solubility should not significantly change the saturation concentration of HfO_2.

The redox conditions (oxidizing or reducing conditions) do not affect the hafnium solubility. Saturation experiments in C_g and Pt-Au crucibles for the B-series show that BS4 and BS5 glasses exhibit the same saturation concentration about 5.5–6 mol% HfO_2 at 1400 °C.

The hafnium concentration of HfO_2-saturated melts increases with the melting temperature, from 3 mol% HfO_2 at 1250 °C to 6–6.5 mol% HfO_2 at 1400 °C for the As-series melted in a Pt-Au crucible.

The hafnium solubility also depends on the glass composition. At 1400 °C in oxidizing conditions, the Bs-series glasses exhibit a solubility of 5.5–6 mol% and the As-series, a slightly higher of 6–6.5 mol% HfO_2. Furthermore, glasses melted in C-SiC crucibles (AS7 and BS2 glasses) exhibit lower solubilities than glasses elaborated in Pt-Au or C_g crucibles (AS5, BS4 and BS5 glasses): 4.5 mol% HfO_2 for A melts and 3.5–4 mol% HfO_2 for B melts. This can be explained by the use of C-SiC crucible that interacts with the glasses and modifies their compositions. Indeed, at high temperature, the mullite binder ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$) diffuses in the glass as proven by the enrichment of Al_2O_3 and SiO_2 in AS7 and BS2 samples (Table 4).

3.2.2. Hafnium crystallization

The mineralogy of the different crystals-bearing glasses above the HfO_2 solubility limit changes with the glass composition and the redox conditions (Table 4). For the A-series glasses elaborated in oxidizing conditions (1250 °C or 1400 °C), the main crystallized phase is hexagonal $Na_4Hf_2(SiO_3)_4$ as shown in Figs. 6 and 7b. The Rietveld refinement attests that those crystals represent 79 wt% of the whole crystalline phases attended (Table 5). Monoclinic HfO_2 crystals (21 wt%) are also identified by both XRD and SEM/EDS.

In the A-series melted in C-SiC crucible at 1400 °C, the only Hf-bearing crystallized phase is HfO_2. Some cristobalite (SiO_2) is also detected (around 30 wt%). At lower temperature, the other crystalline phase (40 wt%) seems to correspond to the triclinic parakeldyshite $Na_2ZrSi_2O_7$ phase [26]. Because of the possible cross-substitution of Zr and Hf, the formula of the observed crystalline phase in Fig. 7a might correspond to $Na_2HfSi_2O_7$. This stoichiometry is confirmed by EDS analysis of the crystal (Table 6). Na migration under electron beam may explain the slight drop between the analysis and the pure phase stoichiometry. EDS analysis also suggests that a substitution of Na_2O by CaO is also likely to occur in that crystal. Since no XRD pattern of $Na_2HfSi_2O_7$ is referenced in the literature to our knowledge, we have first considered the same space group for $Na_2Hf_2SiO_7$ than for parakeldyshite. The atomic positions of parakeldyshite were used with a complete substitution of Zr by Hf. The Rietveld refinement of the XRD pattern is consistent with this result, as shown by the χ^2 equal to 4.9 (Fig. 8). The cell parameters of the $Na_2HfSi_2O_7$ crystalline phase are extracted from the refinement and given in Table 7. In order to validate the refinement, the sodium hafnium disilicate $Na_2HfSi_2O_7$ was synthetized and its structure

Table 4
Glass compositions (mol%) determined by microprobe (EDS) and crystalline phases observed for different elaboration conditions. The M* ratio is expressed as molar $(CaO + Na_2O)/(CaO + Na_2O + Al_2O_3)$ ratio. The random standard uncertainty is calculated by multiplying the standard deviation of the mean and the student t-factor at the 95% level of confidence.

Glass Name	Starting glass	Temperature (°C)	Redox conditions	Added HfO_2, (mol%)	SiO_2 (mol%)	Al_2O_3 (mol%)	CaO (mol%)	Na_2O (mol%)	HfO_2 (mol%)	Fe_2O_3 (mol%)	Crystalline phases	M*
AS1	A	1250	Pt-Au	1.5	57.30 ± 0.10	6.30 ± 0.03	13.91 ± 0.05	20.82 ± 0.08	1.66 ± 0.05	0	None	0.85
AS2	A	1250	Pt-Au	4.0	57.54 ± 0.30	6.34 ± 0.07	13.78 ± 0.09	19.25 ± 0.24	3.09 ± 0.08	0	$Na_4Hf_2(SiO_4)_3$, HfO_2	0.84
AS3	A	1250	C-SiC	2.5	62.44 ± 0.49	7.72 ± 0.12	13.41 ± 0.49	13.90 ± 0.39	2.53 ± 0.07	0.31 ± 0.03	None	0.78
AS4	A	1400	Pt-Au	5.0	55.60 ± 0.12	6.02 ± 0.04	13.20 ± 0.06	20.01 ± 0.08	5.17 ± 0.09	0	None	0.85
AS5	A	1400	Pt-Au	7.0	55.19 ± 0.09	6.13 ± 0.03	13.28 ± 0.12	19.36 ± 0.16	6.04 ± 0.07	0	$Na_4Hf_2(SiO_4)_3$, HfO_2	0.84
AS6	A	1400	C-SiC	3.0	65.02 ± 0.91	7.95 ± 0.30	13.17 ± 0.92	10.59 ± 0.53	3.02 ± 0.15	0.26 ± 0.04	Dendrites	0.75
AS7	A	1400	C-SiC	7.0	65.77 ± 0.17	8.60 ± 0.09	11.98 ± 0.46	8.93 ± 0.17	4.52 ± 0.08	0.21 ± 0.17	HfO_2	0.71
BS1	B	1400	C-SiC	3.5	61.16 ± 0.24	7.50 ± 0.05	28.27 ± 0.22	0	3.07 ± 0.07	0	None	0.79
BS2	B	1400	C-SiC	7.0	61.77 ± 0.37	8.49 ± 0.23	24.60 ± 0.78	1.07 ± 0.21	3.56 ± 0.14	0.51 ± 0.21	$HfSiO_4$, HfO_2	0.75
BS3	B	1400	Pt-Au	3.0	56.65 ± 0.07	6.23 ± 0.02	34.11 ± 0.11	0	3.02 ± 0.06	0	None	0.85
BS4	B	1400	Pt-Au	7.0	54.92 ± 0.05	6.55 ± 0.03	32.91 ± 0.09	0	5.61 ± 0.06	0	$Ca_2HfSi_4O_{12}$, $HfSiO_4$, HfO_2	0.83
BS5	B	1400	C_g	7.0	55.00 ± 0.11	6.12 ± 0.03	32.89 ± 0.11	0	5.99 ± 0.05	0	$HfSiO_4$, HfO_2	0.84

was refined. The triclinic space group was confirmed and the atomic positions were determined [27].

For the B-series glasses (Na-free) elaborated in oxidizing conditions, monoclinic $Ca_2HfSi_4O_{12}$, tetragonal $HfSiO_4$ and HfO_2 crystals are observed by SEM (Fig. 7d) and detected by XRD (Fig. 6). The main phase is $Ca_2HfSi_4O_{12}$ (89 wt%) and other phases are HfO_2 (6 wt%) and $HfSiO_4$ (5 wt%). In reducing conditions, the crystallized phases are $HfSiO_4$ and HfO_2 according to XRD results (Fig. 6). For glasses melted in C-SiC crucibles, HfO_2 crystals are not detected by XRD (certainly below the device detection limit) but some tiny ones (few hundred of nanometers) are shown up in SEM images (Fig. 7c). However, XRD patterns often show the presence of graphite carbon and silicon carbide. These impurities come from the reaction between glass and C-SiC crucible at the glass/crucible interface. A thin layer belonging to the C-SiC crucible was systematically observed on the sample surface after heating. So a variable part of this layer could be introduced in the sample during the XRD preparation. The C and SiC content are not taken into account in the crystalline phase percentage calculation.

Hf-bearing crystals display different forms (Fig. 7). HfO_2 gets two types of crystal sizes, several hundred nanometers and several microns. Micrometric crystals are located in the glass and have an isometric shape while nanometric HfO_2 are often observed inside the Hf silicate crystals. These silicate crystals have an isometric shape and range in size from 10 μm to 50 μm. Other crystal morphologies are also observed in the A-series fused in C-SiC at 1400 °C (Fig. 9). These hafnium crystals are located at the interface between the glass and the crucible and display several forms such as needle (Fig. 10a), dendrite (Fig. 10b and c) and crown (Fig. 10d) shapes. Surrounding these crystals, a depletion of HfO_2 and CaO and an enrichment of other oxides (SiO_2 and Al_2O_3) are noticed (Table 8). Those crystals are not observed using Pt-Au crucibles.

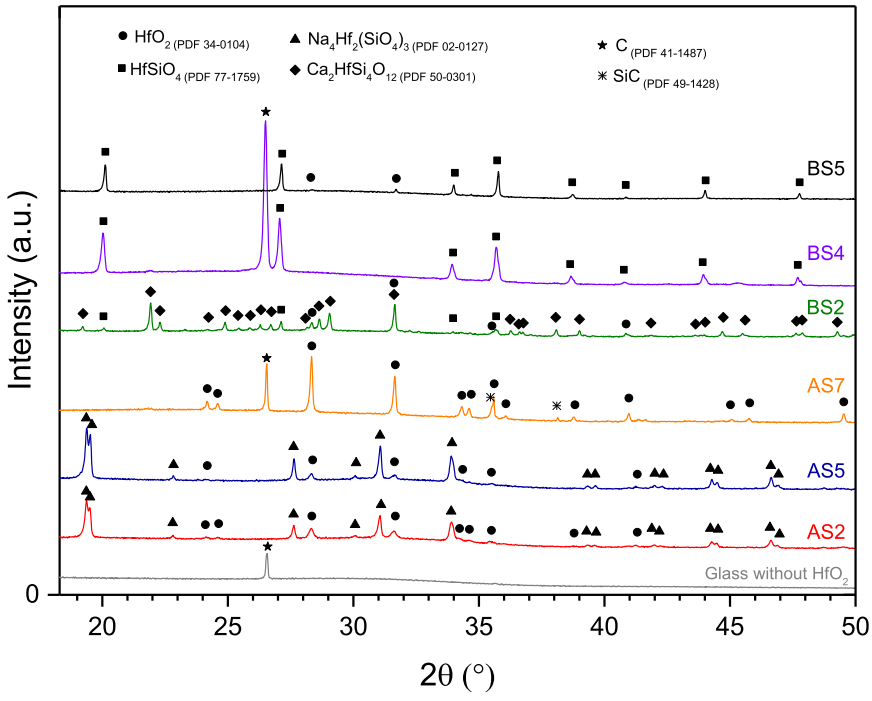

Fig. 6. XRD patterns of Hf-doped glasses elaborated in oxidizing and reducing conditions at 1250 °C or 1400 °C. The glass sample without adding HfO_2 was melted in C-SiC crucible at 1400 °C for 3 h. Note that the enlarge part of patterns between 2θ = 18–50° is shown to get better insight of the diffraction peaks due to the crystallization.

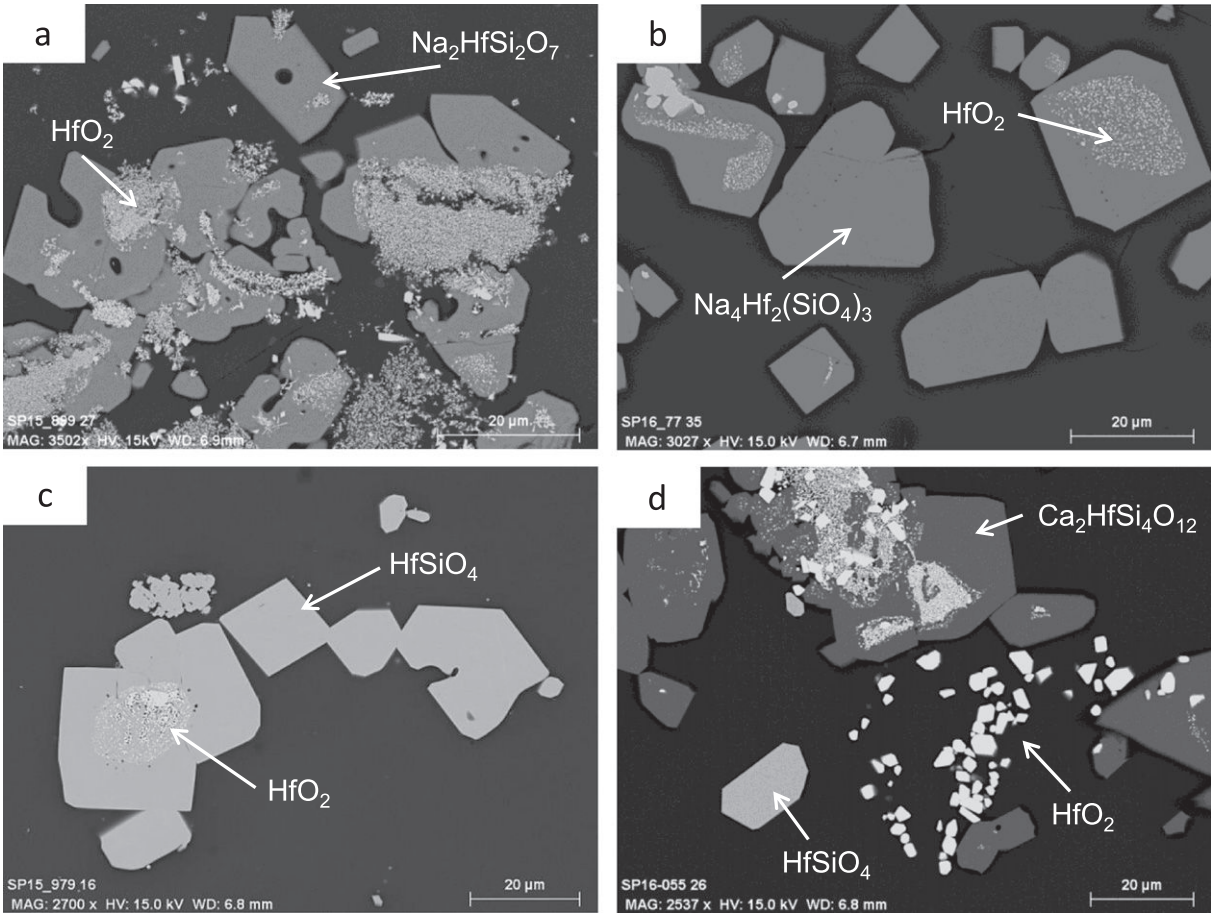

Fig. 7. SEM images of crystals in HfO_2-saturated glasses from A starting glass (a) at 1250 °C in C-SiC crucible, (b) at 1250 °C or 1400 °C in Pt-Au crucible and from B starting glass at 1400 °C (c) in C-SiC or C crucibles, (d) in Pt-Au crucible.

4. Discussion

4.1. Hafnium incorporation

Hafnium sedimentation may be explained by the huge density difference between HfO_2 precursor and the glass. Measured glass densities are respectively, 2.59 $g \cdot cm^{-3}$ and 2.68 $g \cdot cm^{-3}$ for A and C glasses in contrast to 9.68 $g \cdot cm^{-3}$ for HfO_2. Experimental measurements indicate that A and C melt viscosities are below 200 dPa·s at 1250 °C and close to 50 dPa·s at 1400 °C (Fig. 11). Hafnium addition in the glass network increases slightly the melt viscosity but not enough to avoid HfO_2 sedimentation. In a laminar flow, the sedimentation velocity ($m \cdot s^{-1}$) of spherical particles in a melt can be described by the Stokes' law:

$$v = \frac{2r^2 g\left(\rho_{particle} - \rho_{fluid}\right)}{9\eta} \quad (1)$$

with r, the particle radius (m)
g, the standard acceleration ($m \cdot s^{-2}$)
ρ, the density ($kg \cdot cm^{-3}$)
η, the fluid viscosity (Pa·s).

Considering these hypotheses (laminar flow and spherical particles) and Eq. (1), 158 µm diameter HfO_2 particles in A melt fall in about 15 min from the top to the bottom of the glass sample (around 6 mm) at 1250 °C and more rapidly in 5 min at 1400 °C. HfO_2 sedimentation

Table 5
Relative percentage in mass of some crystals in glass, data obtained after the Rietveld refinement of crystallized glass samples. Error for each crystal is ±2 wt%.

Glass	Crystal mass fraction (wt%)						χ^{2a}
	$Ca_2HfSi_4O_{12}$	$Na_4Hf_2Si_3O_{13}$	$Na_2HfSi_2O_7$	$HfSiO_4$	HfO_2	SiO_2	
AS2	–	79%	–	–	21%	–	3.5
AS5	–	93%	–	–	7%	–	4.2
AS8	–	–	40%	–	60%	–	4.9
AS7	–	–	–	–	70%	30%	2.5
BS4	89%	–	–	5%	6%	–	5.2
BS2	–	–	–	100%	–	–	6.4

[a] Reduced chi square is an indicator of the fit goodness as determined in [21].

Table 6
Composition of the observed $Na_2HfSi_2O_7$ crystalline phase determined by microprobe (EDS) in the studied sample (AS8) and compared to the stoichiometric one.

Chemical elements	O (at%)	Si (at%)	Na (at%)	Hf (at%)	Ca (at%)
Theoretical formula of $Na_2HfSi_2O_7$	58.3	16.7	16.7	8.3	0
Measured composition of the $Na_2HfSi_2O_7$crystal	60.1	17.6	11.6	8.4	2.4

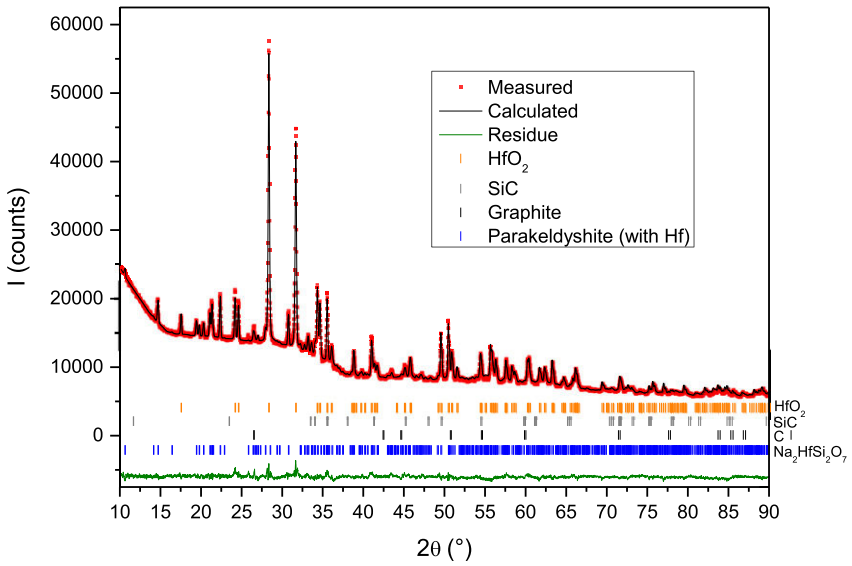

Fig. 8. Rietveld refinement of XRD pattern containing the detected $Na_2HfSi_2O_7$ crystalline phase in the A glass with 10 mol% HfO_2 melted in C-SiC at 1250 °C (AS8).

is accelerated at 1400 °C, while hafnium diffusion into the glass melt is enhanced. Eq. (1) also shows that decreasing HfO_2 particle size drastically slows down the sedimentation velocity. At 1250 °C, 70 μm diameter HfO_2 particles fall in 75 min and 15 μm diameter HfO_2 particles in more than one day. This effect has to be coupled with the increase in Hf precursors' dissolution kinetics for smaller initial particle sizes [28], both leading to a better HfO_2 incorporation.

When equilibrium is not established, HfO_2 sedimentation widely limits its incorporation into the glass matrix. At the bottom of the crucible, the glass melt surrounding crystals is supersaturated in hafnium which largely slows down HfO_2 crystals dissolution into the whole glass sample. Furthermore, increasing duration could make the sedimentation layer denser [6] and thus makes it harder to dissolve crystals. In that case, crystallization is due to the presence of undissolved particles, relicts of hafnium oxide particles introduced into the initial powder mixture or to new formed crystals.

4.2. Hafnium solubility

Our hafnium solubility results may now be compared to other studies. In this work, we show that the redox conditions do not affect the HfO_2 solubility which is consistent with the fact that Hf displays only one oxidation state in the glass, namely Hf^{IV}. Therefore the HfO_2 solubilization mechanism must be the same for reduced or oxidized glass melts.

A higher melting temperature improves the HfO_2 solubility limits as commonly observed by authors [10,20,24]. Since the oxidation state is fixed (Hf^{IV}), the enhancing of the solubility is only controlled by the temperature.

The interpretation of the HfO_2 solubility in aluminosilicate glass as a function of the glass composition is based on previous studies. For peralkaline glass, Davis [8] has demonstrated that the hafnium solubility is strongly and positively related to the excess of alkalis which are not used for charge compensation. We can define the following M* ratio (with the oxide content in mol%):

$$M^* = \frac{M'O + M''_2O}{M'O + M''_2O + Al_2O_3} \quad (2)$$

where M′ and M″ are respectively metal divalent and monovalent cations. According to Davis, for peralkaline glasses ($M^* \geq 0.5$), the hafnium solubility increases with M*. Applied to our case M* is written:

$$M^* = \frac{CaO + Na_2O}{CaO + Na_2O + Al_2O_3} \quad (3)$$

All our glass samples have $M^* > 0.5$ (Table 4) and belong to the peralkaline field. Glass samples melted in C-SiC crucibles present a lower M* (0.71 and 0.74 for AS7 and BS2 samples) than glasses fused in other crucibles (0.84 and 0.83 for AS5, BS4 and BS5 samples). For AS7 glass sample, the lessening of M* is accentuated by Na volatilization. A decrease in HfO_2 solubility is observed as M* decreases (Table 3). Indeed, for AS7 and BS2 glasses, the melt compositions are enriched in Al_2O_3 and SiO_2 because of the mullite binder from the crucible, hence show a lower excess of alkalis or alkaline earths. Nevertheless, a slight solubility difference is observed between AS5 and BS4 glasses although their respective M* are comparable. Therefore, it seems that the nature of cations may play a small role. Some authors [14,15] have shown that, in peralkaline melts, the increase of the $M'O/M''_2O$ ratio smoothly enhances the solubilities of +4 cations (for instance, Ti and Zr). Thus, the substitution of Na_2O by CaO should slightly decrease the hafnium solubility as observed. When M* is higher than 0.5, these cations act both as network modifiers and charge compensators in the aluminosilicate network. Classically, Ca^{2+} serves as a charge balancing for two AlO_4 tetrahedrons or two non-bridging oxygens and Na^+ charge balancing for one AlO_4 tetrahedron or one non-bridging oxygen. Ca

Table 7
Cell parameters (a, b, c, α, β, γ and cell volumes) of the $Na_2HfSi_2O_7$ crystals present in the studied sample, extracted from the whole pattern decomposition, and of the triclinic $Na_2ZrSi_2O_7$ crystals.

Crystalline phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å^3)	Ref
$Na_2HfSi_2O_7$	6.6232 ± 0.0060	8.7881 ± 0.0075	5.4046 ± 0.0047	92.25 ± 0.09	93.88 ± 0.07	71.10 ± 0.06	296.89 ± 0.45	This study
$Na_2ZrSi_2O_7$	6.6364	8.8120	5.4233	92.69	94.20	71.36	299.6	[26]

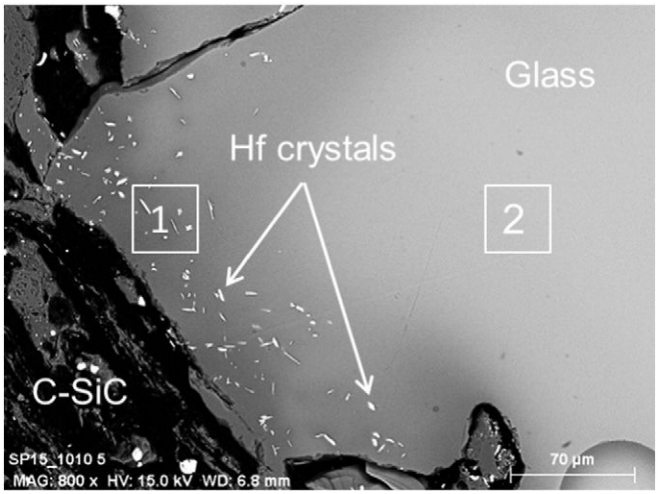

Fig. 9. SEM image of the interface between the C-SiC crucible and the glass in the AS6 sample, showing (1) and (2) different areas.

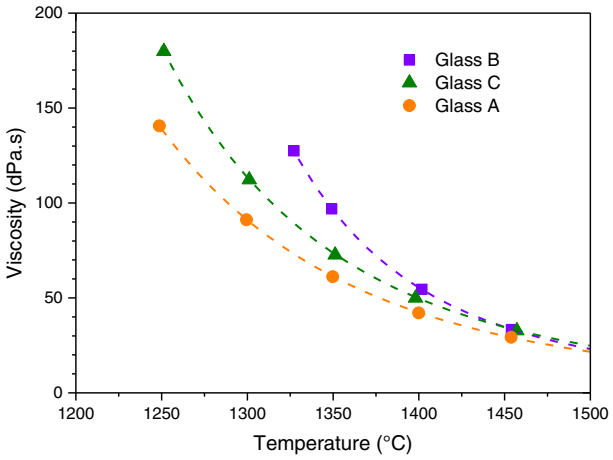

Fig. 11. Steady state viscosity of glass melts for different compositions as a function of the temperature. The dash lines represent the VFT model and the symbols are the measured data. Note that all glasses are totally homogeneous within the measuring range.

Table 8
Glass compositions of two areas; (1) close to the interface between the C-SiC crucible and the glass and (2) far from this interface; determined by microprobe (EDS) in the AS6 sample.

Point of analysis	SiO_2 (mol%)	Al_2O_3 (mol%)	CaO (mol%)	Na_2O (mol%)	HfO_2 (mol%)	Fe_2O_3 (mol%)
1	77.63	9.44	2.71	7.81	2.30	0.11
2	67.85	8.42	10.75	8.39	4.31	0.29

might cause a steric hindrance more significant than Na. This assumption to explain the low HfO_2 solubility difference between AS5 and BS4 melts needs further experiments to confirm it.

Fig. 12 presents our results compared to previous studies, with the HfO_2 solubility plotted as a function of the M* ratio. The HfO_2 solubility is higher in peralkaline glasses than in peraluminous ones and borosilicate glasses tend to exhibit higher hafnium solubilities than aluminosilicate glasses. For the borosilicate glasses, the melting temperature is 50 °C higher than in aluminosilicate glasses. Boron appears to improve the HfO_2 solubility but its role still remains unclear [8].

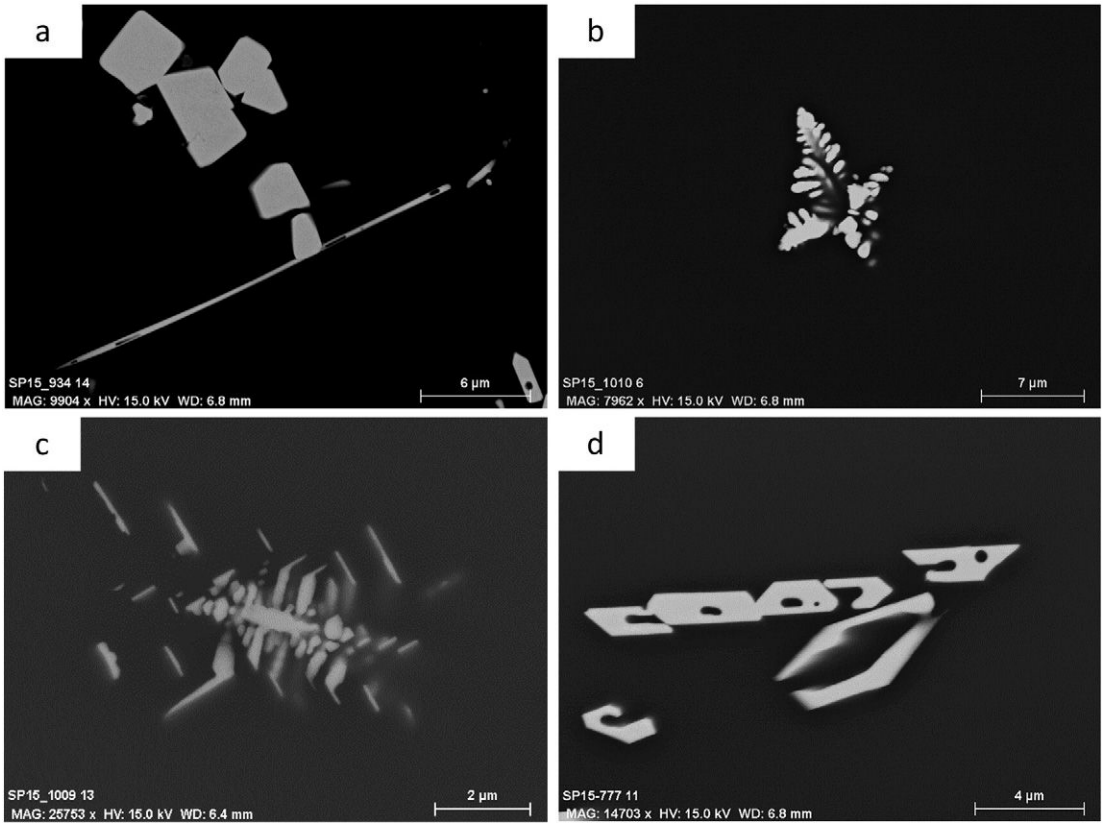

Fig. 10. SEM images of Hf-bearing crystals observed in Hf-doped A glasses melted in C-SiC crucible at 1400 °C with several morphologies (a) needle shaped, (b,c) dendritic shaped and (d) crown shaped.

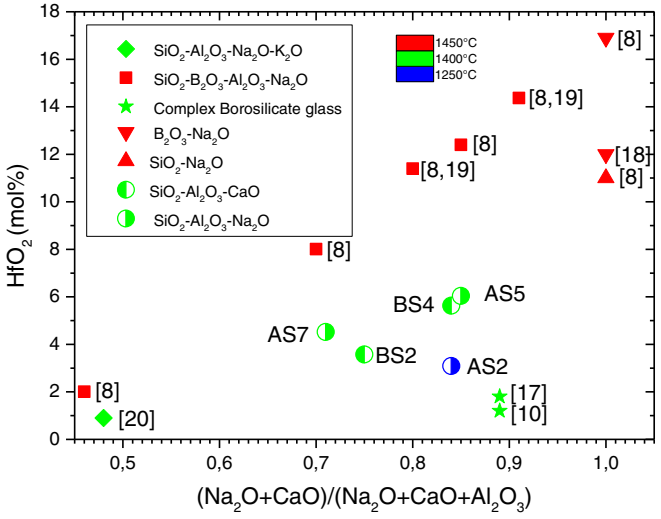

Fig. 12. Comparison of hafnium solubility in A and B glasses to hafnium solubility in several types of glasses from the literature. HfO_2 concentration in mole percent is plotted as the function of the M* ratio $(CaO + Na_2O)/(CaO + Na_2O + Al_2O_3)$ in molar content.

4.3. Hafnium crystallization

The morphology of hafnium silicate crystals suggests that these crystals are quickly formed and quite stable in the melt. The HfO_2 crystals seem to grow following an Oswald ripening process [29,30]. Nanometric HfO_2 are not observed in the melt but as inclusions in the hafnium silicate crystals indicating that they might have been poikilitically enclosed in the silicates before their growth.

Dendritic or needle crystals could be quench crystals [31]. As the temperature decreases during quenching, the glass melt becomes supersaturated with hafnium leading to a quick overgrowth of hafnium crystal along one or two preferential axes. However, those crystals are concentrated at the glass/crucible interface which is not logical for quench crystals. These quench crystals should also be observed in the core of the glass sample where the cooling rate is ordinarily the lowest. Moreover, the crown-shaped crystals do not really look like quench crystals. All this suggests that these crystals result from a reaction between the glass and the C-SiC crucible. The mullite binder might react with the glass melt in this area as shown by the glass enrichment in Al_2O_3 and SiO_2 and depletion in other elements (CaO and HfO_2). All these crystallization mechanisms are not fully understood in this work and need to be deepened.

The $Na_2HfSi_2O_7$ crystalline phase has been detected for the first time. The existence of this phase is confirmed by its synthesis and its crystal structure determination. The Rietveld refinement of the XRD pattern containing this crystalline phase allows us to quantify it. The isomorphic character between the $Na_2HfSi_2O_7$ and the parakeldyshite $Na_2ZrSi_2O_7$ can be explained by close ionic radii for Hf and Zr for the same coordination number [32]. All detail about the structure of $Na_2HfSi_2O_7$ are currently submitted and reviewed for a formal data deposition into XRD databases.

5. Conclusion

In this study, an experimental protocol has been developed in order to measure the hafnium solubility in aluminosilicate glass melted in both oxidizing and reducing conditions. Hf-doped glass elaboration conditions have been optimized to limit the HfO_2 sedimentation and to approach equilibrium. Contrary to the conditional solubility, the saturation solubility readily enables to determine a thermodynamic solubility. As hafnium speciation remains the same in the glass matrix (Hf^{IV}), its solubility is not affected by the redox conditions. In peralkaline glasses (with molar content $(Na_2O + CaO) > Al_2O_3$), the HfO_2 solubility limit is positively correlated with the melting temperature and the excess of network modifier cation (Na_2O and CaO) relatively to Al_2O_3. The hafnium solubility also seems to be slightly impacted by the nature of these cations. These results are in agreement with previous studies of +4 cations in borosilicate or aluminosilicate glasses. The hafnium solubility appears to be higher in borosilicate glasses than in aluminosilicate glasses for a similar excess of alkalis or alkaline earths.

Above the hafnium solubility limit, formations of HfO_2, $HfSiO_4$, $Ca_2HfSi_4O_{12}$, $Na_4Hf_2(SiO_4)_3$ and $Na_2HfSi_2O_7$ crystals have been observed in those glasses. The glass composition and the redox conditions might change the nature of the Hf-bearing crystals. The existence of the $Na_2HfSi_2O_7$ crystalline phase has been evidenced in Na-rich aluminosilicate melts and for temperatures close to 1250 °C. The Rietveld refinement of $Na_2HfSi_2O_7$ has been successfully performed. The $Na_2HfSi_2O_7$ phase structure appears to be very similar than the parakeldyshite $Na_2ZrSi_2O_7$ phase structure.

The optimization of Hf-doped glass elaboration conditions will be further used for the preparation of U-doped glasses. Indeed, the uranium incorporation in the glass melt faces to the same sedimentation issues [6]. Besides, UO_2 solubility is also likely to be related to the excess of alkalis [4]. The uranium behavior however remains more complex than the hafnium one. The chemistry of uranium in glass melt is ruled by the equilibria of U^{VI}-U^{V}-U^{IV} [7]. The uranium behavior in reducing conditions might be similar to that of hafnium, when the tetravalent form U^{IV} is prevalent. The UO_2 solubility in glass melt at very low oxygen fugacity (fO_2) is the subject of ongoing studies and those data will be compared to the HfO_2 solubility.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge B. Pénélon for performing viscosity measurements. This work was financially supported by CEA, AREVA and ANDRA.

References

[1] M. Cable, Kinetics of volatilization of sodium borate melts, in: L.D. Pye, V.D. Fréchette, N.J. Kreidl (Eds.), Borate Glasses: Structure, Properties, Applications, Springer US, Boston, MA 1978, pp. 399–411.
[2] J.N. Cachia, X. Deschanels, C. Den Auwer, O. Pinet, J. Phalippou, C. Hennig, A. Scheinost, Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glass, J. Nucl. Mater. 352 (2006) 182–189.
[3] H.D. Schreiber, G.B. Balazs, The chemistry of uranium in borosilicate glasses. 1. Simple base compositions relevant to the immobilization of nuclear waste, Phys. Chem. Glasses 23 (1982) 139–146.
[4] F. Domine, B. Velde, Preliminary investigation of the processes governing the solubility of uranium in silicate melts, Bull. Mineral. 108 (1985) 755–765.
[5] D.J. Lam, B.W. Veal, A.P. Paulikas, X-ray photoemission spectroscopy (xps) study of uranium, neptunium, and plutonium oxides in silicate-based glasses, ACS Symp. Ser. 216 (1983) 145–154.
[6] Y.I. Matyunin, S.V. Yudintsev, Immobilization of U3O8 in borosilicate glass in an induction melter with a cold crucible, At. Energy 84 (1998) 173–178.
[7] H.D. Schreiber, The chemistry of uranium in glass-forming aluminosilicate melts, J. Less-Common Met. 91 (1983) 129–147.
[8] L.L. Davis, J.G. Darab, M. Qian, D. Zhao, C.S. Palenik, H. Li, D.M. Strachan, L. Li, Hafnium in peralkaline and peraluminous boro-aluminosilicate glass and glass sub-components: a solubility study, J. Non-Cryst. Solids 328 (2003) 102–122.
[9] K.M. Fox, J.C. Marra, T.B. Edwards, E.N. Hoffman, C.L. Crawford, Plutonium feed impurity testing in lanthanide borosilicate (LaBS) glass, in: W.E. Lee, J.W. Roberts, N.C. Hyatt, R.W. Grimes (Eds.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xxxi, Materials Research Society, Warrendale 2008, pp. 397–404.
[10] C. Lopez, X. Deschanels, J.M. Bart, J.M. Boubals, C. Den Auwer, E. Simoni, Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses, J. Nucl. Mater. 312 (2003) 76–80.
[11] Y.H. Zhang, A. Navrotsky, H. Li, L.Y. Li, L.L. Davis, D.M. Strachan, Energetics of dissolution of Gd_2O_3 and HfO_2 in sodium alumino-borosilicate glasses, J. Non-Cryst. Solids 296 (2001) 93–101.
[12] X. Deschanels, S. Peuget, J.N. Cachia, T. Charpentier, Plutonium solubility and self-irradiation effects in borosilicate glass, Prog. Nucl. Energy 49 (2007) 623–634.
[13] H. Khedim, R. Podor, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 2734–2741.

[14] E.B. Watson, Zircon saturation in felsic liquids - experimental results and applications to trace-element geochemistry, Contrib. Mineral. Petrol. 70 (1979) 407–419.
[15] M.P. Dickenson, P.C. Hess, Redox equilibria and the structural role of iron in alumino-silicate melts, Contrib. Mineral. Petrol. 78 (1981) 352–357.
[16] H. Khedim, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, P.J. Panteix, M. Toplis, F. Faure, Kinetic and equilibrium factors affecting saturation of chromium oxide in soda-silicate melts, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 31–42.
[17] J.N. Cachia, Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate(PhD thesis) Université de Monpellier II, 2005 239.
[18] M.A. Res, J. Bednarik, S. Hart, H. Schonberger, Transformation of Na_2O-HfO_2-B_2O_3 glass into a material having interconnected pores, J. Mater. Sci. 21 (1986) 2169–2174.
[19] X. Feng, H. Li, L.L. Davis, L. Li, J.G. Darab, M.J. Schweiger, J.D. Vienna, B.C. Bunker, P.G. Allen, J.J. Bucher, Distribution and solubility of radionuclides in waste forms for disposition of plutonium and spent nuclear fuels: preliminary results, Ceram. Trans. 93 (1999) 409–420.
[20] A.J. Ellison, P.C. Hess, Solution behavior of +4 cations in high silica melts - petrologic and geochemical implications, Contrib. Mineral. Petrol. 94 (1986) 343–351.
[21] C. Frontera, J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF as a new tool for flipping ratio analysis, Physica B 335 (2003) 219–222.
[22] J. Puig, C. Hanotin, M. Neyret, P. Marchal, High temperature rheological study of borosilicate glasses containing platinum group metal particles by means of a mixer-type rheometer, J. Nucl. Mater. 469 (2016) 112–119.
[23] M.I. Ojovan, Viscosity and glass transition in amorphous oxides, Adv. Condens. Matter Phys. (2008) 23.
[24] J.D. Vienna, D.L. Alexander, H. Li, M.J. Schweiger, D.K. Peeler, P.N.N. Laboratory, U.S.D.o. Energy, Plutonium Dioxide Dissolution in Glass, Pacific Northwest National Laboratory, 1996.
[25] L.S. Walter, J. Giutroni, Vapor fractionation of silicate melts at high temperatures and atmospheric pressures, Sol. Energy 11 (1967) 163–169.
[26] P. Ferreira, A. Ferreira, J. Rocha, M.R. Soares, Synthesis and structural characterization of zirconium silicates, Chem. Mater. 13 (2001) 355–363.
[27] N. Massoni, P. Chevreux, Crystal structure of $Na_2HfSi_2O_7$ by Rietveld refinement, Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online 72 (2016) 1434.
[28] C. Lopez, Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires: limites d'incorporation et compréhension des mécanismes(PhD thesis) Université de Paris XI, Orsay, 2003 239.
[29] P.W. Voorhees, The theory of Ostwald ripening, J. Stat. Phys. 38 (1985) 231–252.
[30] J.H. Yao, K.R. Elder, H. Guo, M. Grant, Theory and simulation of Ostwald ripening, Phys. Rev. B 47 (1993) 14110–14125.
[31] Y. Chen, Y.X. Zhang, Olivine dissolution in basaltic melt, Geochim. Cosmochim. Acta 72 (2008) 4756–4777.
[32] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr. A32 (1976) 751–767.

I.2. Résumé de l'article

Au cours de l'élaboration des verres dopés en hafnium, une sédimentation des cristaux d'hafnium, identique à celle des cristaux d'UO_2 (Chapitre 2IV.1.2.1), est observée. Pour éviter ce phénomène, les paramètres d'élaboration des verres ont été optimisés. Une granulométrie fine du précurseur HfO_2 et la mise en place de fusions successives avec un broyage intermédiaire permettent une bonne homogénéisation du système afin d'approcher les conditions d'équilibre à savoir :

- une absence de gradient de concentration au sein du verre,
- une non-dépendance de la solubilité en fonction de la quantité totale du précurseur introduit.

Dans un souci de clarté par rapport aux compositions déjà présentées, les résultats, indiqués en pourcentages molaires dans l'article, sont retranscrits en pourcentages massiques d'oxydes dans le Tableau 30.

Les résultats montrent que la solubilité de l'hafnium (proche de l'équilibre) est indépendante des conditions redox utilisées ce qui est cohérent avec le degré d'oxydation unique de cet élément dans le verre (Hf^{IV}). L'utilisation des creusets C-SiC modifie la composition chimique du verre en raison de l'incorporation dans le verre du liant mullite ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$) issu du creuset, en plus de la forte volatilisation du sodium en milieu réducteur. Ce changement de composition entraîne une baisse de la solubilité de l'hafnium dans le verre, en accord avec le fait que la teneur en alcalins influence sa solubilité (Davis et al., 2003). Les verres N et C présentent des solubilités en hafnium du même ordre de grandeur à 1400°C (verres NHf-Ox, CHf-Ox et CHf-CCO). Toutefois, les faibles différences de solubilité entre les verres NHf-Ox et CHf-Ox soulignent que la nature de l'ion modificateur de réseau (Na ou Ca) semble avoir un léger effet sur la solubilité de l'hafnium. Cela semble cohérent avec la structure plus distordue du verre C par rapport à celle du verre N qui laisse moins de place à l'insertion du hafnium au sein du réseau vitreux (Chapitre 2IV.2.3).

Pour le verre N, nous pouvons aussi remarquer que la solubilité de l'hafnium augmente d'un facteur deux entre 1250°C et 1400°C.

Au-delà de la limite de solubilité, des cristaux de hafnium sont observés dans le verre. Les cristaux de $Na_4Hf_2(SiO_4)_3$ et de HfO_2 sont présents dans le verre N tandis que les cristaux de HfO_2, de $HfSiO_4$ et de $Ca_2HfSi_4O_{12}$ sont observés dans le verre C.

Nom des verres		Température (°C)	Creuset	Solubilité Hafnium ($\%_{mass.}$ HfO_2)
NHf-Ox	*(AS2)*	1250	Pt-10%Rh	9,7
NHf-Ox	*(AS5)*	1400	Pt-10%Rh	17,8-18,8
NHf-CSiC	*(AS7)*	1400	C-SiC	13,5
CHf-Ox	*(BS4)*	1400	Pt-10%Rh	16,8
CHf-CCO	*(BS5)*	1400	C_g	17,9
CHf-CSiC	*(BS2)*	1400	C-SiC	11,5

Tableau 30. Récapitulatif des valeurs de solubilité de l'hafnium dans les différents verres en pourcentages massiques. Les parenthèses indiquent la dénomination employée pour les verres dans l'article.

Des expériences complémentaires sont réalisées afin de confirmer l'approche de l'équilibre par le protocole des fusions successives. Pour cela, un verre sursaturé en HfO_2 est mis à l'équilibre à haute température afin de mesurer la concentration en hafnium de la matrice vitreuse en équilibre avec des cristaux d'hafnium.

I.3. Solubilité thermodynamique de l'hafnium

Afin de garantir que le système est à l'équilibre, les quantités de verre utilisées sont largement réduites (quelques dizaines de mg) et les temps de fusion sont allongés (1 jour). La solubilité de l'hafnium est déterminée par la méthode par saturation en contrôlant la fugacité en oxygène par un mélange de gaz.

I.3.1 Description du montage

Pour cette étude, le verre C est choisi car il ne possède pas d'espèces volatiles susceptibles de modifier sa composition chimique avec le temps et la température. Ce verre est, au préalable, fortement dopé en hafnium (> 25 $\%_{mass.}$ HfO_2) par un mélange de poudres. Des billes de verre sont ensuite fabriquées en mélangeant 20 à 40 mg de poudre de verre avec de l'alcool polyvinylique afin d'obtenir une pâte qui est fixée sur une boucle en platine elle-même maintenue par un support en platine (Donaldson et al., 1975; Presnall and Brenner, 1974). Ce support est accroché à une canne en alumine afin d'être introduit dans un four puits balayé par un flux de gaz et préchauffé à la température de travail. Différents mélanges de $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$ sont utilisés pour contrôler la fugacité en oxygène (Tableau 31). Pour obtenir des fugacités en oxygène très basses, la poudre de verre est directement déposée dans un creuset C_g (Ø = 10 mm et h = 10 mm) fermé d'un couvercle en carbone et placé dans un contre-creuset en alumine suspendu à une canne en alumine. Après l'introduction de la canne dans le four puits à la température souhaitée, un flux d'argon (0,3 $L.min^{-1}$) est appliqué pour éviter la corrosion du creuset C_g à haute température. Cette protection est renforcée par l'ajout de poudre de carbone sur le couvercle et autour du creuset C_g.

Après 24h de fusion, la canne est retirée du four pour tremper les billes de verre à l'air.

Trois billes de verres CHf25-NNO, CHf25-IW et CHf25-CCO ont été mises à l'équilibre à 1400°C et à des fugacités en oxygène respectives de $10^{-5,6}$, $10^{-9,7}$ et $10^{-12,9}$ atm (Tableau 31). La valeur de la fugacité en oxygène imposée par le creuset C_g est estimée à partir des mesures électrochimiques réalisées précédemment sur creuset C-SiC (Chapitre 2IV.4).

Nom des verres	Température	Mélange de gaz	fO_2 correspondantes
CHf25-NNO	1400°C	2,8 $\%_{vol.}$ $CO_{(g)}$ 97,2 $\%_{vol.}$ $CO_{2(g)}$	$10^{-5,6}$ atm
CHf25-IW	1400°C	78,3 $\%_{vol.}$ $CO_{(g)}$ 21,2 $\%_{vol.}$ $CO_{2(g)}$	$10^{-9,7}$ atm
CHf25-CCO	1400°C	Argon (Creuset C_g)	$10^{-12,9}$ atm

Tableau 31. Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour obtenir les différentes fugacités en oxygène imposées au verre CHf25 par le mélange de gaz CO/CO_2 et le creuset C_g.

I.3.2 Résultats

La microstructure des verres CHf25-NNO, CHf25-IW et CHf25-CCO est observée par MEB et leur composition chimique est analysée par WDS.
L'ensemble des échantillons contient des cristaux de HfO_2 (Figure 60,a). Le verre CHf25-IW présente également quelques cristaux de $Ca_2HfSi_4O_{12}$ (Figure 60,b). Ces cristaux sont essentiellement regroupés à la surface de la bille de verre et autour des bulles ou du fil de platine. L'absence de gradients de concentration en hafnium dans les échantillons montre que les verres sont homogènes et à l'équilibre avec les cristaux d'hafnium (Figure 61). Une composition moyenne de ces verres a été mesurée en dehors des zones de cristallisation (Tableau 32). L'absence de cristaux de $HfSiO_4$ dans les échantillons souligne que ces cristaux observés dans l'étude précédente (paragraphe I.2) sont des intermédiaires réactionnels. De la même manière, la faible proportion de cristaux de $Ca_2HfSi_4O_{12}$ laisse penser que ces cristaux sont des intermédiaires réactionnels bien qu'ils semblent plus difficiles à dissoudre.

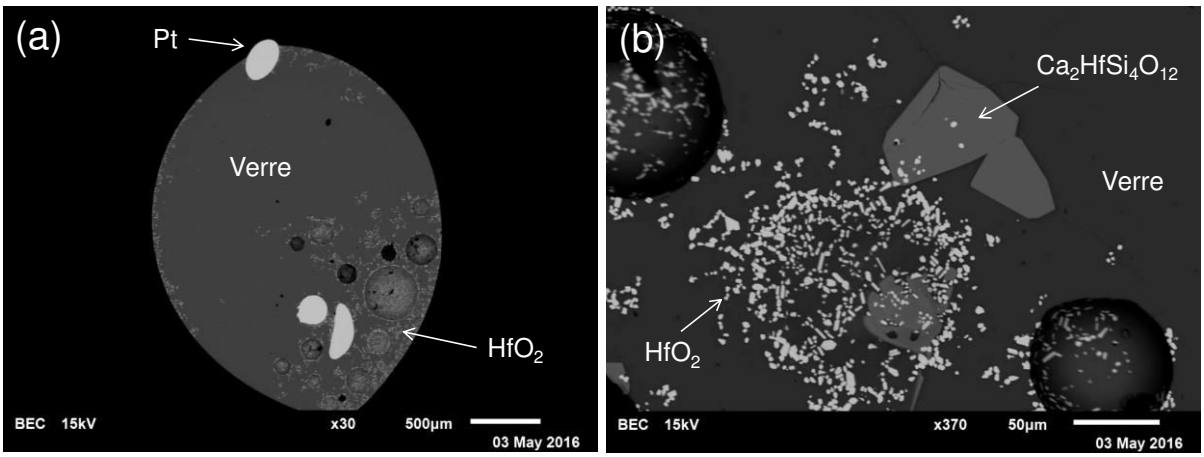

Figure 60. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre (a) CHf25-NNO et (b) CHf25-IW.

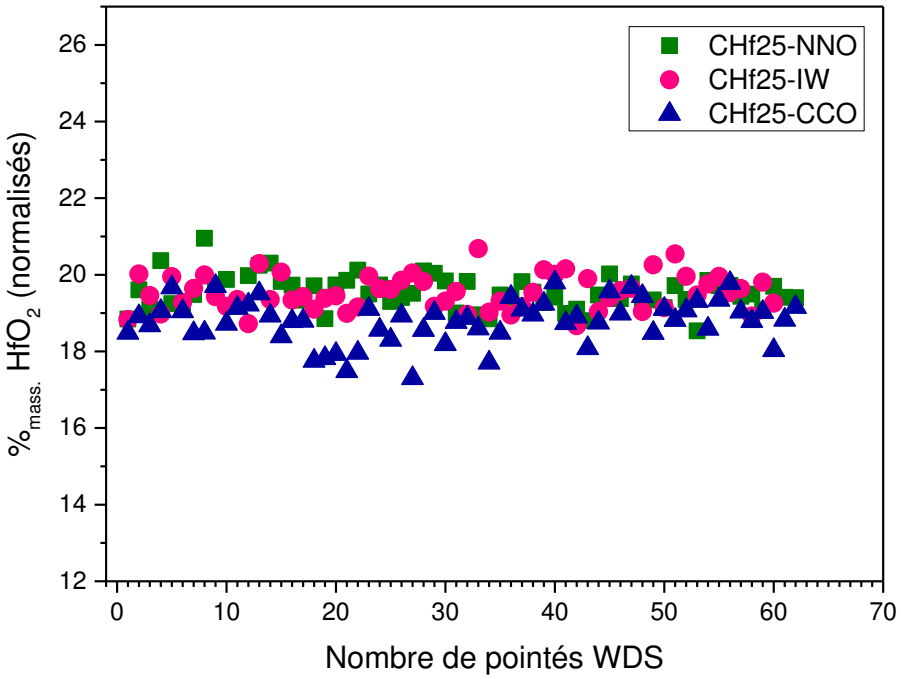

Figure 61. Concentration en hafnium en pourcentages massiques normalisés de HfO_2 dans les verres CHf25 à différentes fugacités imposées pour une série de pointés WDS.

	Oxydes ($\%_{mass.}$)			
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	HfO_2
CHf25-NNO	45,44 ± 0,30	8,25 ± 0,13	26,75 ± 0,25	**19,57** ± 0,44
CHf25-IW	45,28 ± 0,41	8,41 ± 0,19	26,73 ± 0,29	**19,58** ± 0,54
CHf25-CCO	44,57 ± 0,36	8,57 ± 0,15	28,06 ± 0,24	**18,80** ± 0,57

Tableau 32. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes des verres CHf25-NNO, CHf25-IW et CHf25-CCO après les essais de solubilité à 1400°C (environ 60 pointés WDS par échantillon).

Les analyses de composition permettent de dire que la solubilité de l'hafnium dans les verres à 1400°C est de 19 à 20 $\%_{mass.}$ HfO_2 (Tableau 32), sans variation significative avec la fugacité en oxygène. Ce résultat confirme que la solubilité de l'hafnium est indépendante de ce paramètre.
Remarquons que les valeurs de solubilité sont légèrement supérieures à celles trouvées précédemment (17-18 $\%_{mass.}$ HfO_2) mais restent du même ordre de grandeur avec un écart relatif d'environ 11 %. Ces variations peuvent s'expliquer par des calibrations différentes entre les mesures EDS et WDS ou être liées à des écarts de températures dans les deux fours utilisés.
Par conséquent, les échantillons du paragraphe I.2 sont proches de l'état d'équilibre.

En conclusion, l'utilisation de billes de verre (quelques dizaines de mg) permet d'éviter les cycles de fusion et de broyage contraignants des protocoles précédents et de tremper rapidement les échantillons. Ce protocole est particulièrement adapté pour le cas de l'uranium. De plus, il permet de contrôler la fugacité en oxygène et ainsi de maîtriser le redox de l'uranium. En revanche, la volatilisation du sodium constitue un point dur à résoudre. L'utilisation d'un réacteur thermochimique pourra être alors envisagée.

II. DÉTERMINATION DES DEGRÉS D'OXYDATION DE L'URANIUM

La solubilité de l'uranium dans un verre varie fortement avec sa valence (Chapitre 1III.3.2.2). La maîtrise et la connaissance du degré d'oxydation de l'uranium sont donc indispensables pour interpréter les données de solubilité. Cette partie a pour but de déterminer les degrés d'oxydation de l'uranium ainsi que leurs proportions au sein du verre par une méthode spectroscopique d'absorption des rayons X, à savoir le XANES.

II.1. Préparation des échantillons

Trois verres NU6-Ox, NU6-Ar et NU6-CSiC sont élaborés dans différentes conditions redox, puis caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES). Pour les verres NU6-Ox et NU6-Ar, les conditions redox sont imposées par l'atmosphère, respectivement l'air et l'argon. Ces conditions sont donc oxydantes pour le verre NU6-Ox et intermédiaires pour le verre NU6-Ar. Le verre NU6-CSiC est quant à lui élaboré en conditions très réductrices dans un creuset C-SiC.
Ces verres ont été synthétisés et caractérisés dans deux laboratoires du CEA Marcoule, au DTEC/LTAP et au DTEC/LMAC.

II.1.1 Synthèse des verres

Le verre NU6-CSiC a été élaboré à partir d'un mélange de poudres du verre N et d'UO_2 dans un creuset C-SiC (Chapitre 2II.3.1). Un échantillon de surface carrée de côté inférieur à 10 mm et d'épaisseur 2 mm environ est découpé dans la partie centrale de l'échantillon. Dans cette zone, il est vérifié que le verre est homogène avec une concentration en uranium proche de 6 $\%_{mass.}$ UO_2 (Chapitre 2IV.1.2.1). L'échantillon est ensuite poli pour obtenir une surface plane et propre.

Les verres NU6-O et NU6-Ar sont élaborés à partir d'un mélange de poudres du verre N et d'UO_2 (6,5 $\%_{mass.}$ UO_2 au total). Pour ces deux verres, la poudre d'UO_2 présente des impuretés d'U_3O_8 (environ 8 $\%_{mass.}$ U_3O_8). 80 mg de poudre sont placés dans un creuset Pt-10%Rh (Ø = 8 mm et h = 5 mm), puis sont chauffés à 1250°C (à 5°C.min^{-1}) pendant 6h. L'élaboration est effectuée sous air pour le verre NU6-O et sous un flux d'argon (0,2 L.min^{-1}) pour le verre NU6-Ar. Les faibles quantités de verre permettent, a priori, un équilibre avec l'atmosphère.
Après élaboration, les échantillons sont coupés en deux parties égales dans le sens de la hauteur. La première moitié permet la caractérisation de la microstructure de l'échantillon par MEB (Figure 63). La seconde moitié est polie puis préparée pour l'acquisition des spectres XANES (Figure 62).

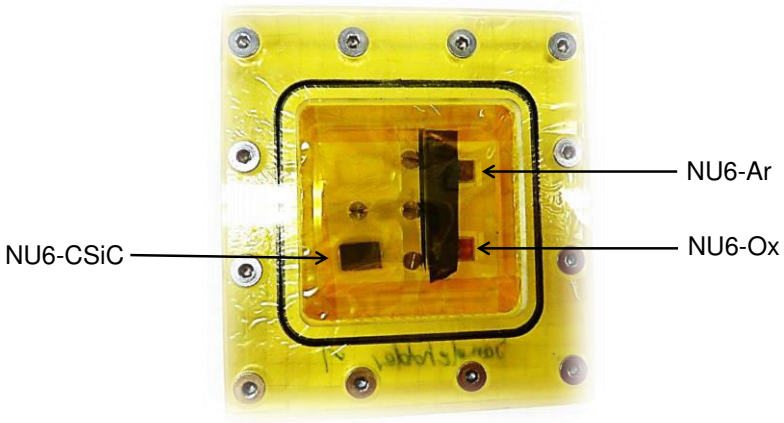

Figure 62. Échantillons conditionnés dans le support de transport et de mesure XANES.

II.1.2 Caractérisation des verres

Le verre NU6-Ox présente une vive coloration orange et le verre NU6-Ar possède une teinte nuancée orange et verte, signe que les états d'oxydation de l'uranium ne sont pas identiques dans ces verres (Figure 63). D'après les analyses MEB réalisées, ces verres ne sont pas cristallisés. Le verre NU6-Ox présente néanmoins un léger gradient de concentration vertical en uranium de 6 % à 7 $\%_{mass.}$ UO_2, encadrant la concentration en uranium visée de 6,5 $\%_{mass.}$ UO_2 (Figure 64). De la même manière, un gradient de concentration ainsi que des zones contrastées plus claires (halos) sont observés dans le verre NU6-Ar, principalement au fond de l'échantillon et autour des bulles, (Figure 63). Ces halos témoignent de zones enrichies en uranium (jusqu'à 9-10 $\%_{mass.}$ UO_2). L'échantillon NU6-Ox est quasiment à l'équilibre alors que l'échantillon NU6-Ar n'est pas totalement équilibré. Dans ce dernier, la solubilisation des cristaux d'UO_2 est sans doute plus longue en raison d'une plus faible solubilité de l'uranium en milieu réducteur.

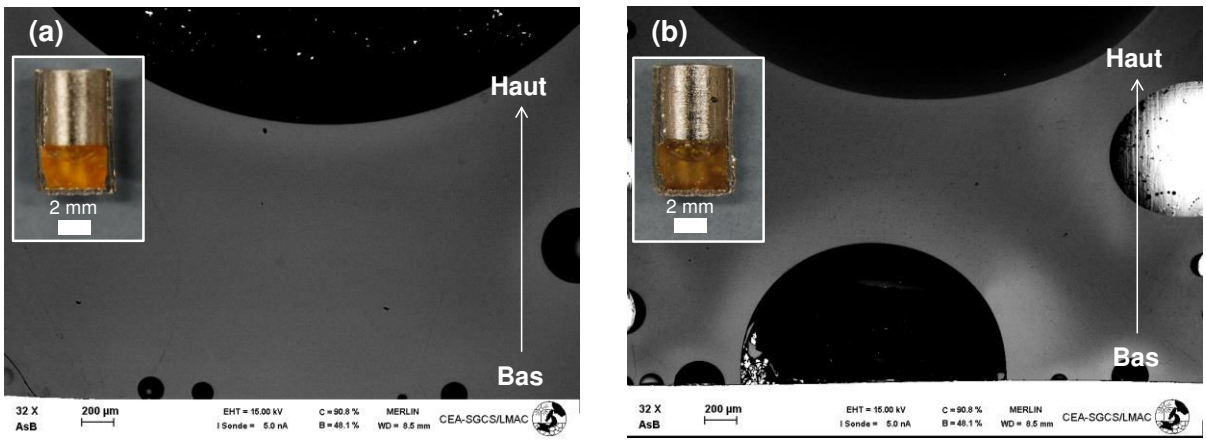

Figure 63.Photographies et clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) NU6-Ox et (b) NU6-Ar.

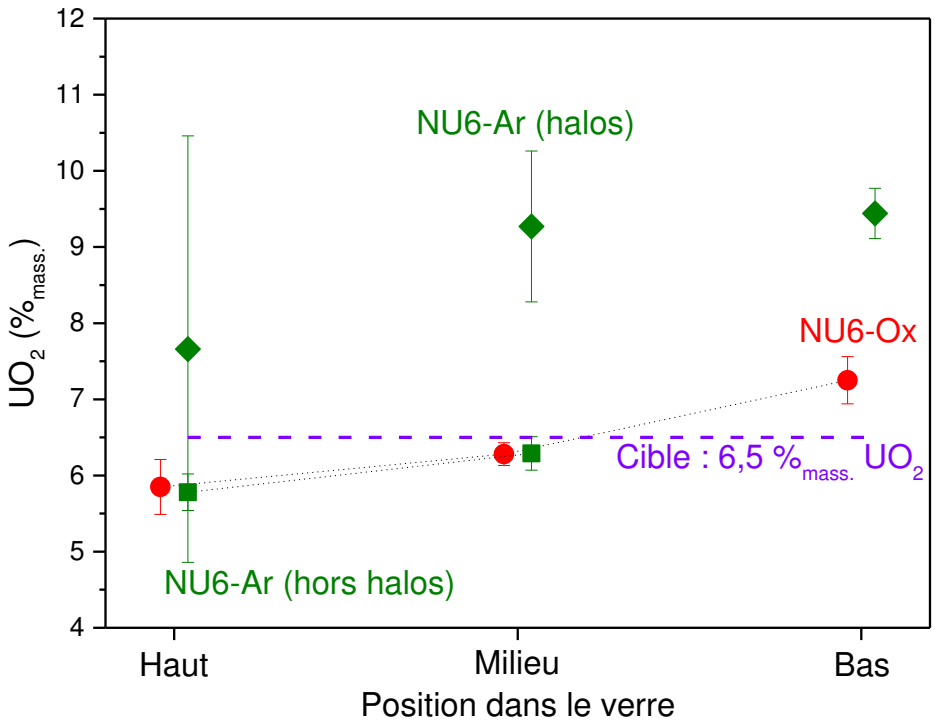

Figure 64. Variation de la concentration en UO_2 dans les verres NU6-Ox et NU6-Ar en fonction de la position verticale dans l'échantillon. Les concentrations en uranium sont exprimées en pourcentages massiques d'oxydes.

Selon la littérature, les effets de la concentration en uranium sur la répartition de ses différents degrés d'oxydation sont négligeables pour des verres dopés entre 1 et 9 $\%_{mass.}$ UO_2 (Schreiber, 1983; Schreiber and Balazs, 1982). Par conséquent, nous pouvons considérer que, dans nos verres, la répartition des degrés d'oxydation de l'uranium est identique sur l'ensemble du verre même si des variations de concentration en uranium existent.

II.1.3 Fugacité en oxygène associée

La fugacité en oxygène imposée aux différents verres est estimée (Tableau 33). Dans le cas du verre NU6-Ox, l'air ambiant impose une fugacité en oxygène de $10^{-0,7}$ atm. La pureté de l'argon utilisé pour le verre NU-Ar est de 99,9999 % et contient donc moins de 1 ppm d'oxygène. La fugacité en oxygène imposée dans ce verre, assimilée à la pression de l'oxygène dans l'argon, est estimée à 10^{-6} atm pour une pression totale de gaz égale à 1 atm. Dans le verre NU6-CSiC, la fugacité est imposée par le creuset C-SiC et elle est évaluée expérimentalement à $10^{-14,5}$ atm à partir des mesures électrochimiques (Chapitre 2IV.4).

Nom des Verres	fO_2 (atm) à 1250°C
NU6-Ox	$10^{-0,7}$
NU6-Ar	$\approx 10^{-6}$
NU6-CSiC	$\approx 10^{-14,5}$

Tableau 33. Estimation de la fugacité en oxygène lors de l'élaboration des différents verres.

II.2. Caractérisation par XANES

II.2.1 Description des spectres

Les spectres XANES des verres NU6-Ox, NU6-Ar et NU6-CSiC ont été acquis sur la ligne ANKA (KIT, Karlsruhe) par fluorescence au seuil M_{IV} de l'uranium dans les mêmes conditions que les spectres des références (Figure 65). Pour rappel, les références utilisées sont la métastudtite $(UO_2)O_2(H_2O)_2$ (U^{VI} pur), U_3O_8 (mélange U^{VI} et U^{V}) et UO_2 (U^{IV} pur).

Les spectres d'absorption se caractérisent par une forte résonance appelée la ligne blanche. Sa position est déterminée à partir d'une déconvolution du spectre en plusieurs gaussiennes. Elle représente le centre de la première gaussienne (la plus basse en énergie) et est reportée pour chaque spectre dans le Tableau 34. Pour rappel, un déplacement de la ligne blanche vers les hautes énergies traduit une élévation du degré d'oxydation de l'uranium liée à l'augmentation de l'énergie de liaison avec la charge du cation (Conradson et al., 2004a; Conradson et al., 2004b).
Un déplacement chimique de 1,8 eV est constaté entre la ligne blanche de l'U^{IV} pur (UO_2 à 3724,7 eV) et celle d'U^{VI} pur (métastudtite à 3726,5 eV). Leurs positions sont similaires à celles rencontrées dans la littérature pour le seuil M_{IV} de l'uranium (Bes et al., 2016; Kvashnina et al., 2013; Smith et al., 2015).

Le spectre XANES du verre NU6-Ox, élaboré sous air, est quasiment superposable à celui de la métastudtite. Il présente un faible décalage de 0,1 eV de la ligne blanche et un épaulement moins intense à 3728,4 eV (résonance A), caractéristique de la présence de l'ion uranyle ($U^{VI}O_2^{2+}$) au sein de la structure (Kvashnina et al., 2013). Une deuxième résonance B, également caractéristique de la forme UO_2^{2+} (Vitova et al., 2015), est constatée à une énergie de 3731,0 eV, plus basse que celle de la métastudtite (3731,6 eV). Ces légères différences dans les résonances A et B peuvent s'expliquer par des changements de la géométrie locale autour de l'ion uranyle comme une distorsion de sa structure ou la nature de ses liaisons. Ces résultats montrent que l'uranium est principalement sous forme U^{VI} dans le verre NU6-Ox. Une faible teneur en U^{V} n'est pas totalement à exclure.

Le spectre XANES du verre NU6-Ar, élaboré sous argon, présente une ligne blanche à 3726,2 eV identique à celle d'U_3O_8. Les résonances A et B sont présentes mais restent faibles. Notons que ces résonances sont absentes pour la référence U_3O_8 dans laquelle

l'uranium est composé de 33 % d'U^{VI} et 67 % d'U^{V} (Kvashnina et al., 2013). Typiquement, l'espèce U^{VI} n'est pas sous forme uranyle dans ce composé. Dans le verre NU6-Ar, plusieurs degrés d'oxydation de l'uranium coexistent. La forme U^{V} est prédominante par rapport à la forme U^{VI}. La largeur du pic d'absorption laisse également supposer une faible quantité d'U^{IV} dans ce verre.

Le spectre XANES du verre NU6-CSiC, élaboré en creuset C-SiC, présente une ligne blanche à 3725,0 eV correspondant à un faible déplacement chimique de 0,3 eV par rapport à celle de la référence UO_2 en comparaison avec les autres verres. Par conséquent, l'espèce U^{IV} est majoritaire dans ce verre. L'absence des résonances A et B laisse supposer que la forme U^{IV} coexiste principalement avec l'espèce U^{V}.

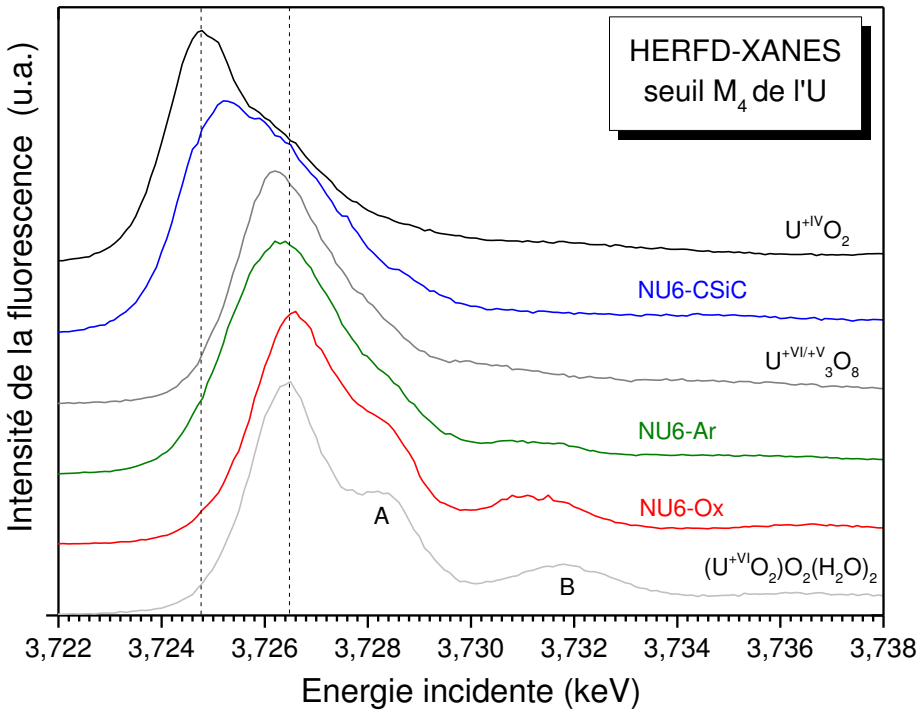

Figure 65. Spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium dans des verres élaborés sous différentes conditions redox en comparaison avec les références.

Échantillon	Ligne blanche (eV)	Déplacement chimique* (eV)	Degré d'oxydation moyen**
UO_2	3724,7	0,0	4
U_3O_8	3726,2	1,5	5,7
Métastudtite	3276,5	1,8	6
NU6-Ox	3726,6	1,9	6,1
NU6-Ar	3726,2	1,5	5,7
NU6-CSiC	3725,0	0,3	4,3

*Tableau 34. Positions et déplacements des pics d'absorption au seuil M_{IV} de l'uranium ainsi que les degrés d'oxydation moyens associés des verres dopés en uranium et des références. * La position des pics est déterminée par la déconvolution du spectre par des gaussiennes avec l'aide du logiciel OriginPro. ** Le degré d'oxydation moyen est obtenu par une interpolation linéaire entre les positions des références pures (métastudtite et UO_2).*

II.2.2 Quantification des degrés d'oxydation de l'uranium

En première approche, un degré d'oxydation moyen des verres est calculé par interpolation linéaire du déplacement chimique entre les références UO_2 et métastudtite (Pacold et al., 2016) contenant la valence pure de l'uranium, respectivement U^{IV} et U^{VI} (Tableau 34). Ce degré d'oxydation moyen est cohérent pour les verres NU6-Ox et NU6-CSiC dans lesquels les degrés d'oxydation VI et IV sont respectivement majoritaires. En revanche, cette approche ne tient pas compte de la valence V en l'absence d'une référence U^V pur. Lorsque le degré d'oxydation U^V est majoritaire (cas du verre NU6-Ar et de la référence U_3O_8), le degré d'oxydation moyen calculé est erroné. Pour U_3O_8, le degré d'oxydation moyen est surévalué à 5,7 (au lieu de la valeur théorique de 5,3).
Le calcul du degré d'oxydation moyen par interpolation n'apparaît donc pas comme un outil fiable pour estimer les valences de l'uranium dans le cas de notre étude.

Dans le but de quantifier la proportion de chaque valence de l'uranium dans le verre, une deuxième méthode consiste à ajuster le spectre XANES par des combinaisons linéaires (Linear Combinaison Fitting, LCF) des spectres de référence à partir du logiciel Athena (Bes et al., 2016; Smith et al., 2015). Ces ajustements sont présentés à la Figure 66 et les proportions déduites de chaque valence de l'uranium sont indiquées au Tableau 35.

Le spectre du verre NU6-Ox est une combinaison linéaire de la métastudtite et d'U_3O_8 en l'absence d'U^{IV} dans le verre. La meilleure simulation correspond à un poids de 100 % de la métastudtite (Figure 66, a). Les principales différences observées sont dues aux variations de la largeur et de la position des résonances A et B. Par conséquent, l'uranium est composé de 100 % d'U^{VI} dans le verre NU6-Ox avec une géométrie locale uranyle légèrement différente par rapport à celle de la métastudtite.

Le spectre du verre NU6-Ar est une combinaison linéaire des trois références (Figure 66, b). La simulation est en bon accord avec le spectre XANES et estime la proportion d'U^{VI} à 32 %, d'U^{V} à 57 % et d'U^{IV} à 11 % dans le verre NU6-Ar. Une faible surestimation de l'intensité de la ligne blanche est constatée. À partir des proportions de chaque valence, un degré d'oxydation moyen du verre NU6-Ar peut être recalculé (Tableau 35). Ce dernier est proche du degré d'oxydation moyen théorique d'U_3O_8 en accord avec les positions identiques de leur ligne blanche respective.

La meilleure simulation du spectre du verre NU6-CSiC est donnée par combinaison linéaire d'U_3O_8 et d'UO_2 (Figure 66, c). Elle confirme que l'uranium est principalement au degré d'oxydation IV dans ce verre (74 % U^{IV}) avec des teneurs assez faibles en U^{VI} (9 %) et U^{V} (17 %). Son degré d'oxydation moyen associé reste peu changé en raison de la faible proportion en U^{V} dans le verre (Tableau 35). Cependant, la qualité de la simulation reste moyenne ce qui pourrait conduire à surestimer la proportion d'U^{VI} dans le verre. L'absence des résonances A et B suppose une présence très minoritaire d'U^{VI} dans le verre. La référence U_3O_8 n'apparaît pas suffisamment adaptée et l'utilisation d'une référence U_4O_9 (50 % d'U^{IV} et 50 % d'U^{V}) serait plus pertinente afin d'améliorer la simulation du spectre XANES. Cette référence demeure complexe à synthétiser en raison de sa stœchiométrie difficile à maîtriser.

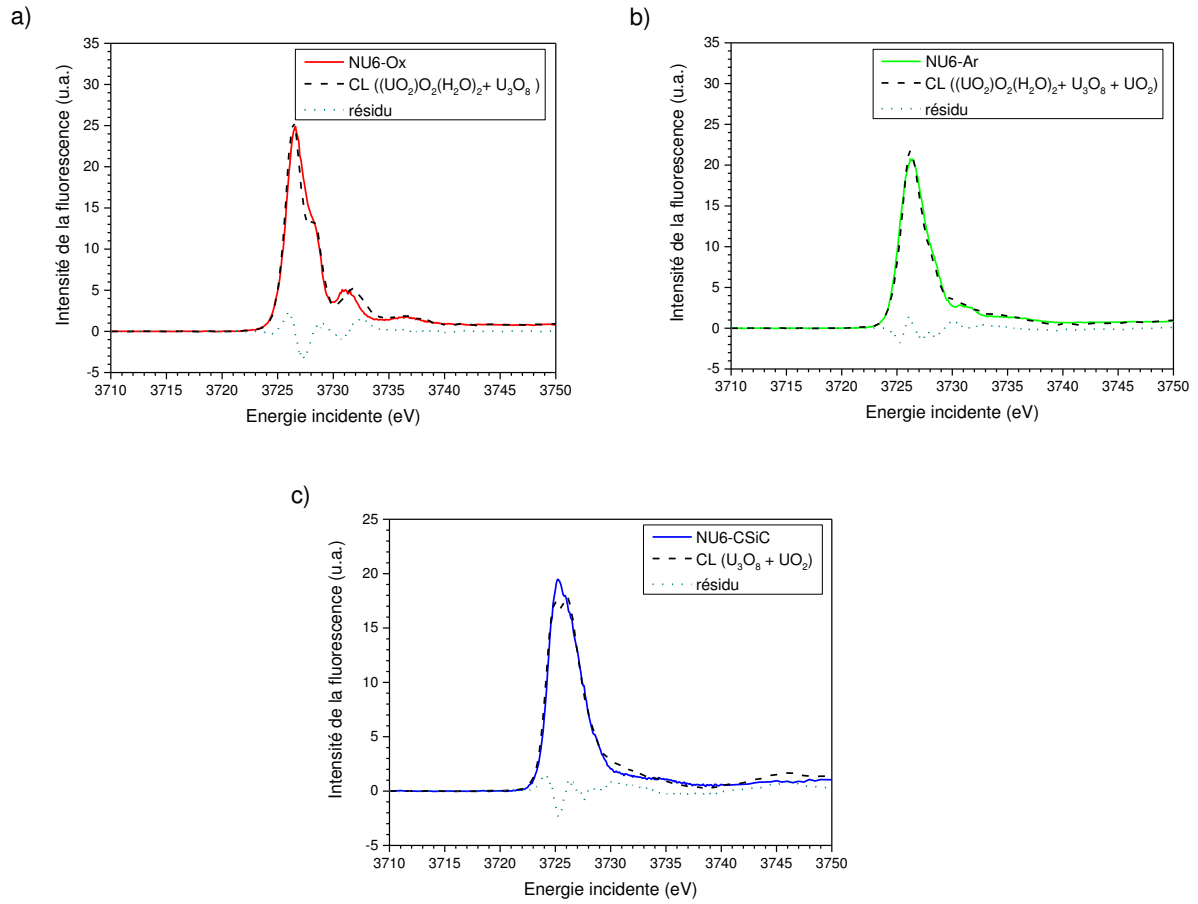

Figure 66. Ajustement des spectres XANES des verres NU6-Ox, NU6-Ar et NU6-CSiC par combinaisons linéaires des références UO_2, U_3O_8 et métastudtite.

Nom des Verres	Proportion des valences de l'uranium (%)			Degré d'oxydation moyen	fO_2 (atm) à 1250°C
	U^{VI}	U^{V}	U^{IV}		
NU6-Ox	100 ± 5	0 ± 1	/	6	$10^{-0,7}$
NU6-Ar	32 ± 4	57 ± 2	11 ± 4	5,4	≈ 10^{-6}
NU6-CSiC	9 ± 1	17 ± 1	74 ± 1	4,4	≈ $10^{-14,5}$

Tableau 35. Proportions des degrés d'oxydation, degré d'oxydation moyen de l'uranium et fugacité en oxygène associées pour les différents verres. Les proportions des degrés d'oxydation sont obtenus par combinaisons linéaires à partir des spectres de référence. Les incertitudes données correspondent à des incertitudes calculées par le logiciel Athena suite à l'ajustement des courbes par combinaisons linéaires. Elles ne sont pas nécessairement représentatives de la réalité et sont très probablement sous-estimées.

Les proportions des différents degrés d'oxydation de l'uranium déterminées dans nos verres en fonction de la fugacité en oxygène sont comparées à des données de la littérature

(Figure 67). Le verre ADA-2, de composition 63,1 $\%_{mass.}$ SiO_2, 17,6 $\%_{mass.}$ Al_2O_3, 9,5 $\%_{mass.}$ CaO, 7,1 $\%_{mass.}$ Na_2O et 4,5 $\%_{mass.}$ MgO, est aussi élaboré à 1250°C (Schreiber, 1983). La répartition des valences de l'uranium obtenue par XANES dans cette étude est cohérente avec les données de Schreiber obtenues par spectroscopie UV-VIS-NIR.
Pour le verre NU6-Ox, la répartition d'U^{VI} et d'U^{V} est en très bon accord avec le verre ADA-2. Pour le verre NU6-Ar, un décalage vers la droite est observé par rapport aux données de Schreiber. Sachant que les équilibres redox de l'uranium sont déplacés selon la composition du verre, les différences de composition entre le verre NU6-Ar et ADA-2 peuvent expliquer en partie ce décalage. Par ailleurs, l'estimation de la fugacité en oxygène du verre NU6-Ar reste approximative. Selon la pureté de l'argon et l'atteinte ou non de l'équilibre entre l'échantillon et l'atmosphère, la fugacité en oxygène est susceptible d'être légèrement différente.
Les données de la littérature sont limitées à des fugacités en oxygène à 10^{-12} atm. Pour le verre NU6-CSiC, la répartition des degrés d'oxydation de l'uranium ne semble pas trop éloignée des extrapolations des données de la littérature. En effet, pour des fugacités en oxygènes très basses ($fO_2 < 10^{-13}$ atm), une chute de la quantité d'ions U^{V} au profit d'une augmentation de la quantité d'ions U^{IV} est attendue à 1250°C. Cette comparaison confirme aussi la probable surestimation des ions U^{VI} dans le verre NU6-CSiC.

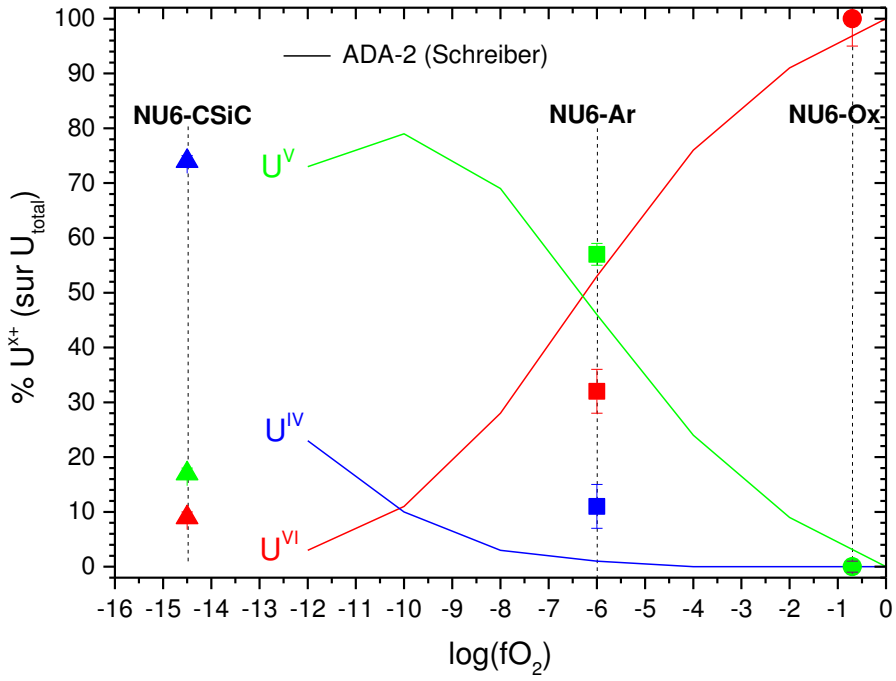

Figure 67. Proportion des valences de l'uranium en fonction de la fugacité en oxygène imposée dans les verres NU6-Ox, NU6-Ar et NU6-CSiC en comparaison avec un verre aluminosilicaté ADA-2 issu de la littérature et élaboré à 1250°C (Schreiber, 1983).

II.3. Conclusion

Nous avons donc déterminé la répartition les différents états de valence de l'uranium dans nos verres en fonction de la fugacité en oxygène. Ces verres ont été caractérisés par HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium. Les spectres obtenus ont été ajustés par combinaison linéaire des références (UO_2, U_3O_8 et métastudtite).
En conditions d'élaboration oxydantes (fO_2 proche de $10^{-0,7}$ atm), l'uranium est principalement sous la forme oxydante U^{VI} dans le verre à 1250°C. Dans des conditions intermédiaires (fO_2 entre 10^{-5} et 10^{-7} atm), le verre contient un mélange de valences de l'uranium. L'espèce majoritaire est U^{V}, accompagnée d'U^{VI} essentiellement. En conditions très réductrices (fO_2 de l'ordre de $10^{-14,5}$ atm), l'uranium est majoritairement sous forme U^{IV} avec de l'U^{V}.
L'utilisation d'une référence U^{V} pur comme $NaUO_3$ (Smith et al., 2014) ou une référence contenant un mélange d'U^{IV} et d'U^{V} telle que U_4O_9 pourrait améliorer la précision des estimations des valences de l'uranium dans le verre.

Ces données confirment l'hypothèse initiale que l'uranium est sous la forme majoritaire U^{IV} dans le procédé d'incinération-vitrification. Une présence non-négligeable d'U^{V} est toutefois à prendre en compte.
Ces résultats seront utiles à la compréhension de la solubilité de l'uranium dans le verre et mettent en avant l'importance de maîtriser la fugacité en oxygène imposée.

III. ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE L'URANIUM

Pour étudier la solubilité de l'uranium dans le verre, il est important de contrôler son redox en imposant une fugacité en oxygène voulue. Cela suppose de connaître la répartition des valences de l'uranium associée à la fugacité en oxygène imposée afin d'interpréter sa solubilité. La solubilité de l'uranium est étudiée dans deux systèmes de verre : SiO_2-Al_2O_3-CaO (verre C) et SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O (verre N).

L'incorporation de l'oxyde d'uranium dans un verre aluminosilicaté de 50 g, élaboré en conditions réductrices, pose des problèmes d'homogénéisation du verre fondu en raison de la sédimentation des cristaux d'UO_2 (Chapitre 2IV.1.2.1). Pour pallier cette inhomogénéité, les quantités de verre sont fortement réduites (< 50 mg) afin de favoriser l'atteinte de l'équilibre. Sachant que l'uranium est beaucoup plus soluble sous la forme U^{VI} que sous ses formes réduites, la stratégie consiste, dans un premier temps, à élaborer le verre en conditions oxydantes où l'espèce U^{VI} est majoritaire (paragraphe II.3). Les verres CU15 et NU15, élaborés en conditions oxydantes sont homogènes à l'échelle micrométrique (Chapitre 2IV.1.2.2). Dans les verres N et C, la solubilité de l'uranium est donc d'au moins 15 $\%_{mass.}$ UO_2 à 1400°C. Dans un second temps, le verre est soumis à une fugacité en oxygène plus basse qui lui impose un environnement réducteur. La fugacité en oxygène est imposée par l'intermédiaire d'un creuset, d'un mélange de gaz ($CO_{(g)}/CO_{2(g)}$) ou de tampons métalliques. Pour cela, des billes de verre dopées en uranium sont préparées. Leurs petites tailles permettent d'équilibrer la fugacité en oxygène rapidement et d'éviter les phénomènes de recristallisation lors de la trempe à l'air après essais.
La solubilité de l'uranium dans le verre est déterminée par la méthode de saturation en réalisant des analyses de composition des verres par EDS ou WDS. Les résultats sont d'abord présentés, puis discutés.
Ces expériences ainsi que les analyses associées ont été réalisées au sein du CRPG à Nancy.

III.1. Solubilité de l'uranium dans le système SiO_2-Al_2O_3-CaO

Afin d'étudier la solubilité de l'uranium dans le système SiO_2-Al_2O_3-CaO à 1400°C, des billes de verres sont préparées à partir du verre CU15 correspondant au verre homogène C contenant environ 15 $\%_{mass.}$ UO_2. Ces billes sont ensuite mises à l'équilibre sous différentes fugacités en oxygène en suivant la même méthodologie que pour le verre CHf25 (paragraphe I.3.1). La fugacité en oxygène est imposée soit par un flux de gaz $CO_{(g)}/CO_{2(g)}$ soit par un creuset C_g (sous argon). Les essais sont réalisés à 1400°C pendant 24h pour des fugacités en oxygène de $10^{-5,6}$, $10^{-9,7}$ et $10^{-12,9}$ atm (Tableau 36). La valeur de la fugacité en oxygène imposée par le creuset C_g est estimée en considérant les mesures de fugacité en oxygène réalisées en creuset C-SiC (Chapitre 2IV.4).

Nom des verres	Mélange de gaz	fO_2 correspondantes (à 1400°C)
CU15-NNO	2,8 $\%_{vol.}$ $CO_{(g)}$ 97,2 $\%_{vol.}$ $CO_{2(g)}$	$10^{-5,6}$ atm
CU15-IW	78,3 $\%_{vol.}$ $CO_{(g)}$ 21,2 $\%_{vol.}$ $CO_{2(g)}$	$10^{-9,7}$ atm
CU15-CCO	Argon (Creuset C_g)	$10^{-12,9}$ atm

Tableau 36. Conditions expérimentales pour les essais de solubilité du verre C à 1400°C.

D'après les analyses WDS, la composition chimique du verre est homogène pour l'ensemble des échantillons (Tableau 37). En effet, les concentrations en uranium dans chaque verre sont très stables (Figure 68). Les verres sont donc considérés à l'équilibre.
D'après les observations MEB, les verres CU15-IW ($fO_2 = 10^{-9,7}$ atm) et CU15-CCO ($fO_2 = 10^{-12,9}$ atm) présentent des cristallisations (Figure 69). Ces cristaux d'UO_2 possèdent une forme cubique ou arrondie et une taille entre 5 et 10 µm. Ils sont préférentiellement localisés autour du platine et dans des zones de sédimentation. Des inclusions en calcium jusqu'à 3 $\%_{mass.}$ CaO sont parfois détectées par WDS au sein des cristaux d'UO_2. La stœchiométrie de ces cristaux d'uranium n'est pas véritablement connue. Dans l'ensemble de ce travail, nous nommons « cristaux d'UO_2 » l'ensemble des cristaux d'uranium observés mais ils peuvent se présenter sous des formes UO_{2+x} et UO_{2-x} selon les conditions expérimentales. Une analyse fine de la stœchiométrie de ces cristaux n'a pas été entreprise dans cette étude.
Dans la partie observable du verre CU15-NNO ($fO_2 = 10^{-5,8}$ atm), aucun cristal d'UO_2 n'est détecté. Les concentrations en uranium dans le verre CU15-NNO étant légèrement inférieures à celles du verre CU15, quelques cristaux d'UO_2 sont nécessairement présents au sein de l'échantillon (non visibles dans cette section observée).
Les cristaux d'uranium sont le résultat de la sursaturation en uranium dans le verre lorsque la fugacité en oxygène diminue. Cette cristallisation abaisse la concentration en uranium dans le verre jusqu'à un état d'équilibre entre le verre et les cristaux d'UO_2. La concentration en uranium mesurée dans le verre correspond alors à la solubilité de l'uranium.

	Oxydes (%$_{mass.}$)			
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	UO_2
CU15-NNO	49,24 ± 0,25	9,17 ± 0,12	30,14 ± 0,17	**11,45** ± 0,18
CU15-IW	51,26 ± 0,25	9,55 ± 0,13	31,18 ± 0,22	**8,01** ± 0,19
CU15-CCO	50,10 ± 0,22	10,07 ± 0,10	32,76 ± 0,25	**7,07** ± 0,18

Tableau 37. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes des verres CU15-NNO, CU15-IW et CU15-CCO après les essais de solubilité à 1400°C (environ 30 à 40 pointés WDS par échantillon).

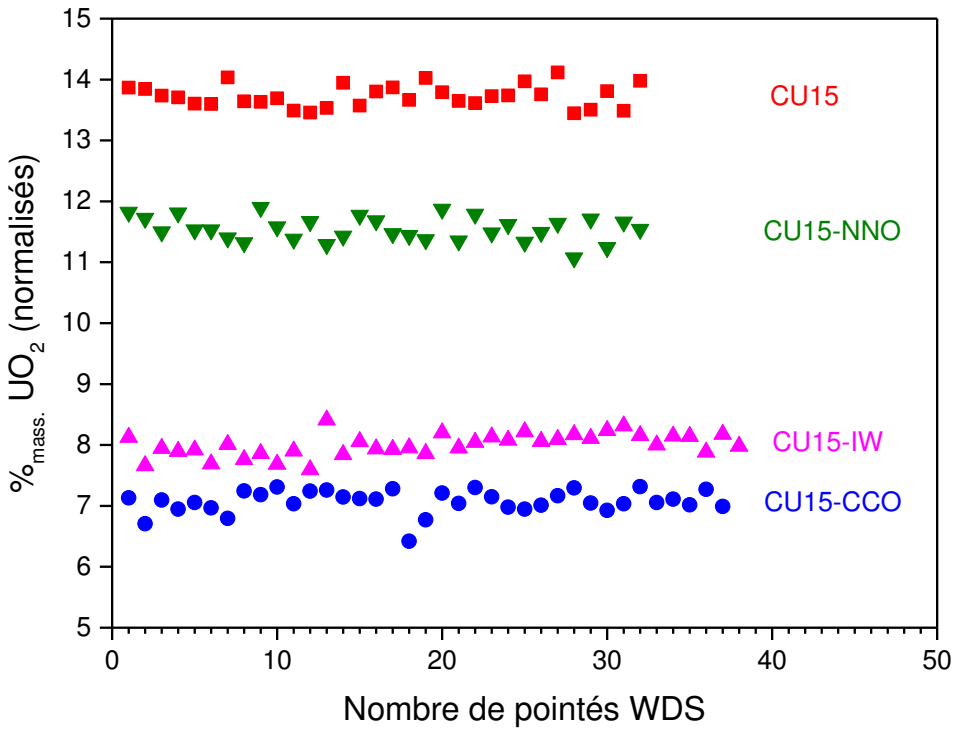

Figure 68. Concentration en uranium en pourcentages massiques normalisés d'UO_2 dans les verres pour une série de pointés WDS.

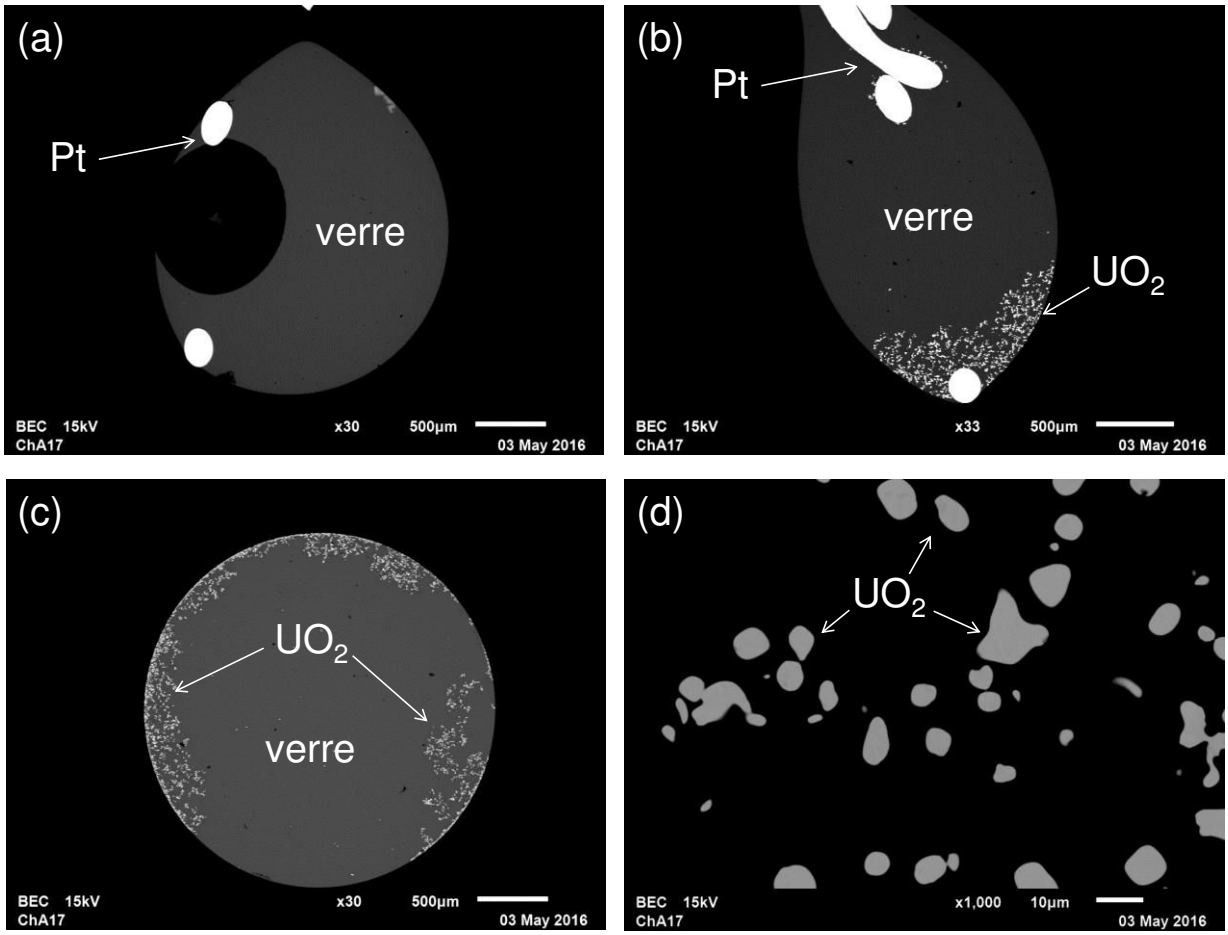

Figure 69. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) CU15-NNO, (b) CU15-IW et (c) et (d) CU15-CCO.

La solubilité de l'uranium dans le verre CU15 décroît effectivement avec la diminution de la fugacité en oxygène. Elle est de 11,5 $\%_{mass.}$ UO_2 pour une fugacité en oxygène de $10^{-5,8}$ atm à 1400°C et elle chute à 8,0 et 7,1 $\%_{mass.}$ UO_2 pour des fugacités en oxygène respectives de $10^{-9,7}$ et $10^{-12,9}$ atm.

III.2. Solubilité de l'uranium dans le système SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O

La détermination de la solubilité de l'uranium dans le verre riche en sodium NU15 par le protocole précédent n'est pas possible en raison de la forte volatilisation du sodium sous des fugacités en oxygène basses (paragraphe I.1).
Cette volatilisation est accentuée par la petite taille des billes de verre (augmentation du rapport surface sur volume) et les temps longs utilisées afin de garantir l'équilibre au sein du système (Khedim, 2008). Pour contourner cette difficulté, des expériences en réacteur thermochimique sont réalisées.
Dans les paragraphes suivants, le principe, le montage et les conditions expérimentales utilisés pour le réacteur thermochimique sont décrits. Dans un second temps, la solubilité de l'uranium dans le verre riche en sodium N est déterminée à 1250°C et 1400°C en fonction de la fugacité en oxygène imposée.

III.2.1 Protocole expérimental utilisé pour le réacteur thermochimique

Le réacteur thermochimique utilisé a déjà été employé à plusieurs reprises pour des éléments volatils comme le soufre (Bronson and Stpierre, 1979; Bronson and Stpierre, 1981), le potassium (Karsrud, 1984) et le sodium (Khedim et al., 2008; Mathieu et al., 2008; Mathieu et al., 2011). Il présente l'avantage de pouvoir contrôler à la fois la température, la fugacité en oxygène et la composition chimique de l'échantillon.

III.2.1.1 Principe du réacteur thermochimique

Le réacteur est constitué d'une ampoule scellée, placée dans un four à la température de travail. Au sein de l'ampoule fermée, la fugacité en oxygène est imposée par des tampons métalliques. Une source de composition chimique connue est également introduite afin de contrôler la concentration en l'élément dans l'échantillon.
Le principe du réacteur thermochimique repose sur la mise en équilibre d'un échantillon fondu contenant l'élément volatil avec la pression de vapeur saturante de cet élément volatil dans un système fermé à température et fugacité en oxygène fixées.

En considérant l'échange du sodium dans un système gaz-silicate fondu :

$$\boldsymbol{Na_2O_{liquide}} \leftrightarrows \mathbf{2}\,\boldsymbol{Na_{(g)}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\boldsymbol{O_{2\,(g)}} \qquad \textbf{\textit{(Équation 44)}}$$

Sa constante d'équilibre est :

$$\boldsymbol{K(T)_{éq}} = \frac{\boldsymbol{P_{Na}^2 fO_2^{1/2}}}{\boldsymbol{a(Na_2O)_{liquide}}} \qquad \textbf{\textit{(Équation 45)}}$$

D'après cette constante d'équilibre, à une température et une fugacité en oxygène données, l'activité en sodium dans le verre ($\mathbf{a(Na_2O)_{liquide}}$) est contrôlée par la pression partielle en sodium ($\mathbf{P_{Na}}$). Au sein de l'ampoule fermée, la pression partielle en $Na_{(g)}$ est imposée par la source correspondant à un réservoir de sodium de composition identique à celle de l'échantillon. Si la source est suffisamment grande par rapport au volume de l'ampoule, la volatilisation du sodium de la source n'a pas d'impact significatif sur la composition chimique de cette dernière. À l'équilibre thermodynamique, l'activité en Na_2O dans l'échantillon est égale à celle dans la source :

$$\boldsymbol{a(Na_2O)_{source}} = \boldsymbol{a(Na_2O)_{échantillon}} \qquad \textbf{\textit{(Équation 46)}}$$

III.2.1.2 Description du montage expérimental

Le montage expérimental est réalisé au CRPG et s'inspire de montages utilisés dans des études antérieurs (Khedim, 2008; Mathieu, 2009).

L'ampoule du réacteur thermochimique est un tube de quartz (Ø = 22 mm et h = 100 mm) scellé sous vide (à environ 10^{-2} mbar) dans lequel sont introduits au préalable l'échantillon, la source et les tampons métalliques (Figure 70).
Dans la partie haute de l'ampoule de silice, un creuset en platine contient la source avec un minimum de 3,5 g de verre. Le creuset en platine est recouvert d'un couvercle en platine sur lequel est suspendu, de manière stable, l'échantillon par des fils de platine (Figure 70).

L'échantillon correspond à une bille de verre d'environ 20 à 30 mg préalablement préparée (paragraphe I.3.1). La bille ne doit ni toucher la source ni les bords de l'ampoule afin d'éviter une modification de la composition chimique du verre. Dans la partie basse de l'ampoule, un creuset de quartz ou d'alumine de diamètre inférieur à l'ampoule contient un tampon solide de type métal/oxyde (Me/MeO avec Me un élément métallique) de composition stœchiométrique (Chapitre 2III.4.2). Un mélange de poudres de 2 g est utilisé afin de contrôler la fugacité en oxygène au sein du réacteur. Lorsque la fugacité en oxygène est imposée par le creuset C_g, le montage est un peu différent. La bille de verre est préparée au préalable dans un creuset C_g (Ø= 10 mm et h = 10 mm) à partir de la poudre de verre. Une bille parfaitement ronde (Figure 71) se forme en raison de la faible mouillabilité du verre avec le carbone (Khedim et al., 2010). Ce creuset est ensuite introduit dans un deuxième creuset C_g (Ø= 20 mm et h = 20 mm) au contact de la source et recouvert d'un couvercle en carbone (Figure 71).

Une fois préparée, l'ampoule est introduite à la verticale sur un support en alumine dans un four à moufle à la température de travail. L'ensemble est laissé à cette température plusieurs jours pour équilibrer le système. L'ampoule est ensuite sortie du four et trempée à l'air. Au vu des faibles quantités de matière, la vitesse de trempe est suffisamment rapide pour figer le système à haute température et éviter des recristallisations de l'uranium dissout.

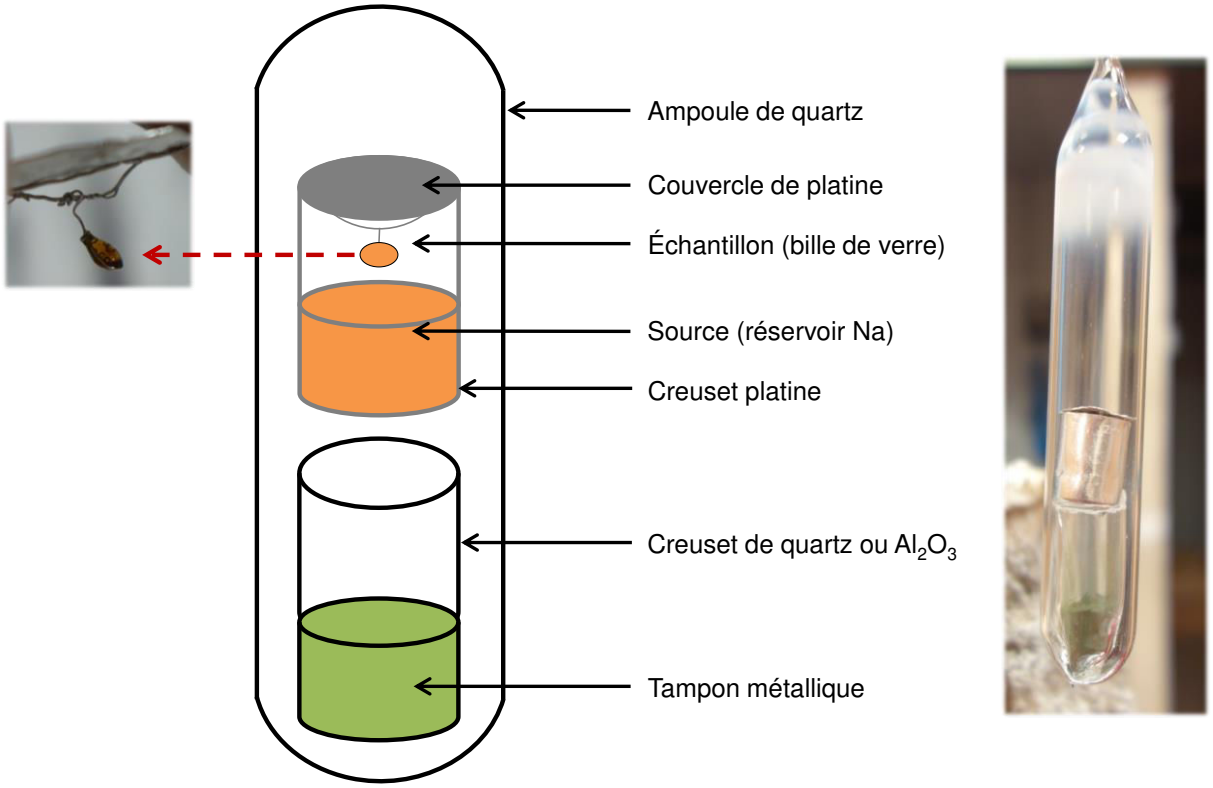

Figure 70.Schéma et photographie du réacteur thermochimique en utilisant les tampons métalliques.

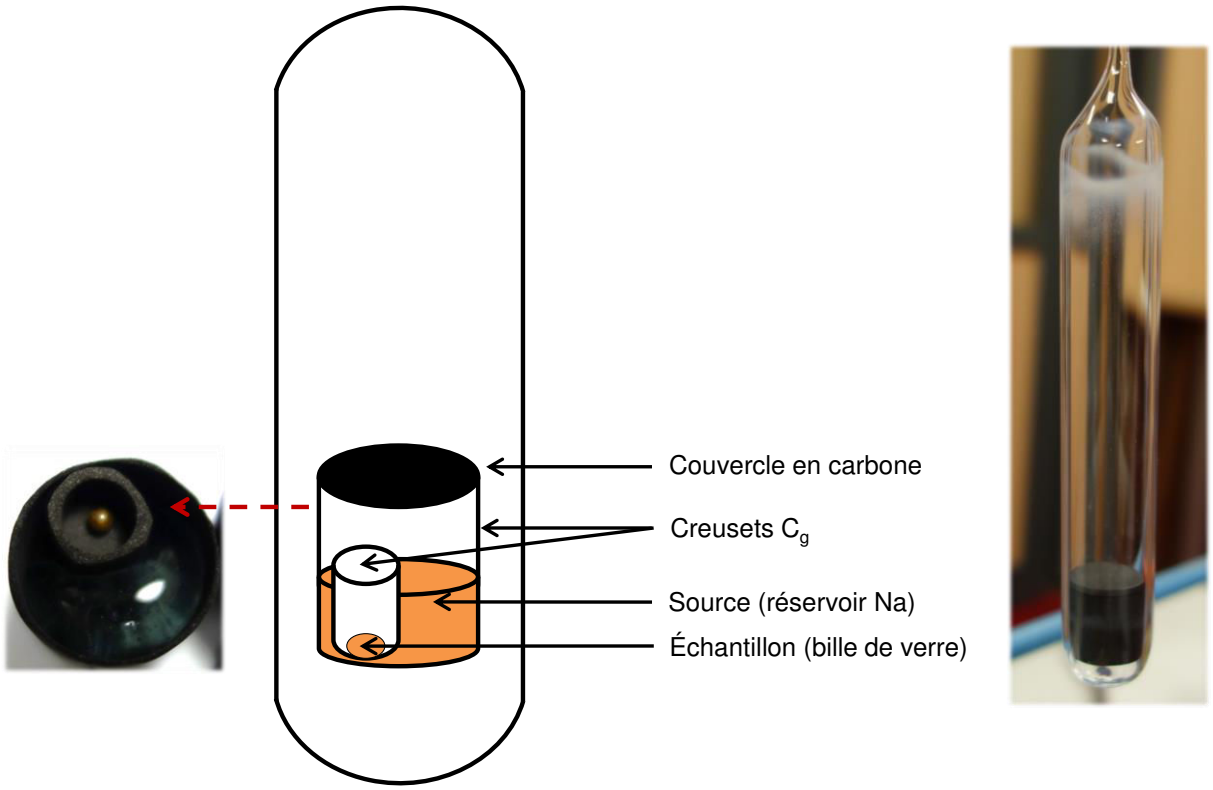

Figure 71. Schéma et photographie du réacteur thermochimique en utilisant le creuset carbone comme tampon redox.

III.2.1.3 Conditions expérimentales

III.2.1.3.1 Gamme de températures et durée

Les expériences de solubilité dans le réacteur thermochimique sont réalisées à 1250°C et à 1400°C. La température maximale d'utilisation de l'ampoule de silice est de 1400°C. Au-delà de cette température, l'ampoule devient ductile et peut se percer en raison des contraintes infligées par les déformations subies. Ces expériences se déroulent sur des temps suffisamment longs, entre 60 et 80 heures, afin d'atteindre un état d'équilibre entre les tampons métalliques mais aussi au sein de l'échantillon et de la source en sodium.

III.2.1.3.2 Gammes de fugacités en oxygène

Les tampons métalliques solides utilisés sont Ni/NiO et Fe/FeO. Ces tampons redox permettent de balayer une gamme de fugacités en oxygène variant entre 10^{-6} et 10^{-12} atm pour l'intervalle de température considéré (Tableau 38). La présence des deux phases Me/MeO du tampon redox est vérifiée consciencieusement par analyses MEB après chaque expérience afin de garantir la valeur de la fugacité en oxygène imposée.
Concernant la fugacité imposée par le creuset C_g, nous considérons la fugacité en oxygène mesurée dans le verre I en creuset C-SiC. Notons que l'équilibre entre $Na_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ n'est pas considéré dans cette approche.

Tampons redox	fO_2 (en atm)	
	1250°C	1400°C
Ni/NiO	$10^{-7,1}$	$10^{-5,8}$
Fe/FeO	$10^{-11,3}$	$10^{-9,7}$
C_g	$10^{-14,5}$	$10^{-12,9}$

Tableau 38. Fugacités en oxygène imposées par les tampons redox selon la température à partir des données thermodynamiques en corps pur et des mesures électrochimiques.

III.2.1.3.3 Échantillons et source

Les expériences en ampoules scellées sont réalisées avec la poudre de verre NU15. La source correspond à un verre inactif à savoir le verre NNd6 contenant une forte concentration en sodium (≈ 19,5 $\%_{mass.}$ Na_2O). L'activité en sodium est considérée comme assez proche dans ces deux verres.
Les échantillons ainsi que les sources sont analysés par MEB et quantifiés par EDS dans le but de vérifier si l'équilibre est atteint et si la volatilisation du sodium dans le verre a pu être suffisamment limitée.

III.2.2 Résultats à 1250°C

Le Tableau 39 récapitule les conditions expérimentales des essais de solubilité à 1250°C pour le verre NU15.

Nom des verres	Durée (en h)	Tampons redox	fO_2 (atm)
NU15-NNO	43	Ni/NiO	$10^{-7,1}$
NU15-IW	43	Fe/FeO	$10^{-11,3}$
NU15-CCO	43	C_g	$10^{-14,5}$

Tableau 39. Conditions expérimentales des essais en réacteur thermochimique à 1250°C pour le verre NU15.

Afin de s'assurer du bon fonctionnement du réacteur thermochimique, de multiples vérifications sont nécessaires à effectuer.

III.2.2.1.1 Tampons métalliques

Après les essais à 1250°C (Tableau 39), les éléments métalliques (Ni et Fe) et oxydes (NiO et FeO) respectifs de chaque tampon métallique sont toujours présents ce qui permet de garantir la fugacité en oxygène imposée dans les expériences (Figure 72). Des impuretés au sein du tampon redox sont néanmoins observées. Une faible réaction entre le creuset en alumine et le tampon Fe/FeO se produit. De l'alumine en faible quantité se retrouve présente dans FeO (1,5 $\%_{mass.}$ Al_2O_3). Pour le tampon Ni/NiO, le creuset de silice imprègne une faible partie du tampon redox. Des incorporations de sodium sont également observées dans une phase SiO_2-NiO.
Ces impuretés sont sans conséquence en ce qui concerne la fugacité en oxygène parce qu'elles n'affectent qu'une petite partie du tampon redox.

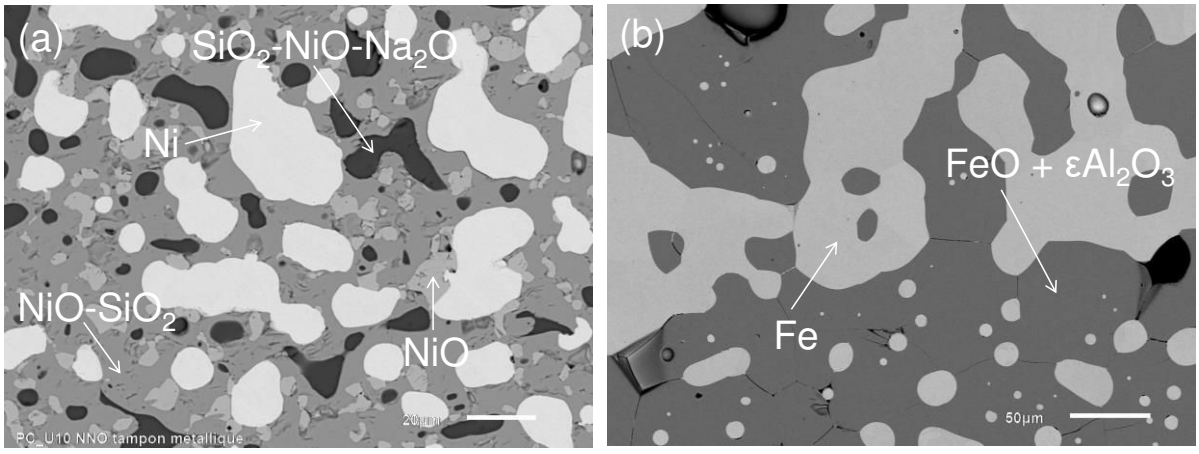

Figure 72. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des tampons métalliques (a) Ni/NiO et (b) Fe/FeO après les expériences de solubilité à 1250°C.

III.2.2.1.2 Source

Pour les trois essais, la source contient une quantité importante en Na_2O après les essais signe que la volatilisation du sodium a été minimisée au cours de l'expérience. Les réservoirs contiennent entre 18 et 19 $\%_{mass.}$ Na_2O pour les essais avec les tampons métalliques. La teneur en sodium est légèrement plus faible (15 $\%_{mass.}$ Na_2O) dans le réservoir de l'essai avec le creuset C_g. Ces teneurs sont légèrement inférieures à la teneur initiale (environ 20$\%_{mass.}$ Na_2O). Une faible volatilisation du sodium est donc attendue dans les échantillons notamment dans le verre NU15-CCO.

III.2.2.1.3 Échantillon

Les billes de verre NU16-NNO, NU15-IW et NU15-CCO sont de compositions homogènes comme l'indiquent les faibles dispersions des analyses EDS sur une dizaine de pointés (Tableau 40). Le système semble être ainsi à l'équilibre. Les analyses révèlent également la présence de MgO dans le verre. Cette contamination n'étant pas observée après l'élaboration du verre NU15 (Chapitre 2IV.1.2.2), elle semble s'est produite à l'étape de broyage précédant la préparation des billes de verre. La concentration en Na_2O dans les échantillons est évaluée entre 14 et 16 $\%_{mass.}$ Na_2O ce qui démontre l'efficacité du réacteur thermochimique. L'écart en sodium entre la source et l'échantillon peut vraisemblablement s'expliquer par la différence de composition entre ces deux verres.

	Oxydes ($\%_{mass.}$)					
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	UO_2
NU15-NNO	56,52 ± 0,40	10,16 ± 0,14	7,47 ± 0,24	15,32 ± 0,33	1,37 ± 0,04	**9,16** ± 0,43
NU15-IW	55,61 ± 0,31	10,29 ± 0,06	11,37 ± 0,06	16,14 ± 0,24	1,41 ± 0,02	**5,18** ± 0,13
NU15-CCO	61,13 ± 0,27	10,86 ± 0,07	8,05 ± 0,10	14,19 ± 0,28	1,48 ± 0,05	**4,29** ± 0,18

Tableau 40. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes des verres CU15-NNO, CU15-IW et CU15-CCO après les essais de solubilité en réacteur thermochimique à 1250°C (7 à 9 pointés EDS par échantillon).

Pour l'ensemble des verres, des cristaux d'UO_2 sont observés par MEB (Figure 73). Certains sont semblables à ceux déjà observés dans les expériences de solubilité avec le verre CU15 sont présents. Ces cristaux, d'une dizaine de microns et de forme automorphe, se situent principalement en bordure de l'échantillon.

Une deuxième morphologie de cristaux d'UO_2 est observée. Ces cristaux ont un forme de i grec lorsque le verre est soumis à des fugacités assez basses (verres NU15-IW et NU15-CCO). Ils sont dendritiques et sont localisés au centre de la bille. De telles dendrites d'uranium ont déjà été observées dans un verre borosilicaté (Matyunin et al., 2000). D'après les auteurs de cette étude, elles sont issues d'un processus de cristallisation, probablement lié à un refroidissement lent. Dans notre cas, les cristaux dendritiques ne semblent pas issus d'un phénomène de cristallisation lors du refroidissement. Aucun appauvrissement en uranium n'a été clairement mis en évidence lors des analyses EDS à proximité de ce type de cristal. De plus, les billes de verres sont trempées à l'air. Ceci suggère plutôt une

cristallisation liée à la sursaturation en uranium. Lors de la variation de la fugacité en oxygène, les premiers cristaux à apparaître sont les cristaux automorphes en bordure de l'échantillon car la fugacité en oxygène diminue en premier lieu au niveau du bord de l'échantillon. Dans cette zone, la nucléation hétérogène diminue l'énergie de surface et favorise ainsi la formation des germes d'UO_2 stables (Neuville et al., 2013). L'apparition de ces cristaux diminue la saturation en uranium aux bords de l'échantillon sans affecter son centre. La cristallisation étant plus difficile au centre qu'en bordure, la saturation devient alors plus importante dans la zone centrale plutôt qu'en périphérie, en raison de la faible diffusion de l'uranium dans le verre. Les cristaux d'UO_2 cristallisent alors dans une forme énergétiquement plus favorable à savoir sous forme de dendrites. Les formes arrondies des cristaux dendritiques suggèrent que les cristaux ont eu le temps de mûrir.

Par conséquent, ce processus de cristallisation suggère que les cristaux d'UO_2 sont le résultat de la sursaturation en uranium et que le système est proche de l'équilibre.

De la même manière que les cristaux aux bords de l'échantillon, les cristaux d'UO_2 ont tendance à cristalliser préférentiellement autour du fil en platine (agent nucléant) par nucléation hétérogène (Figure 73, e).

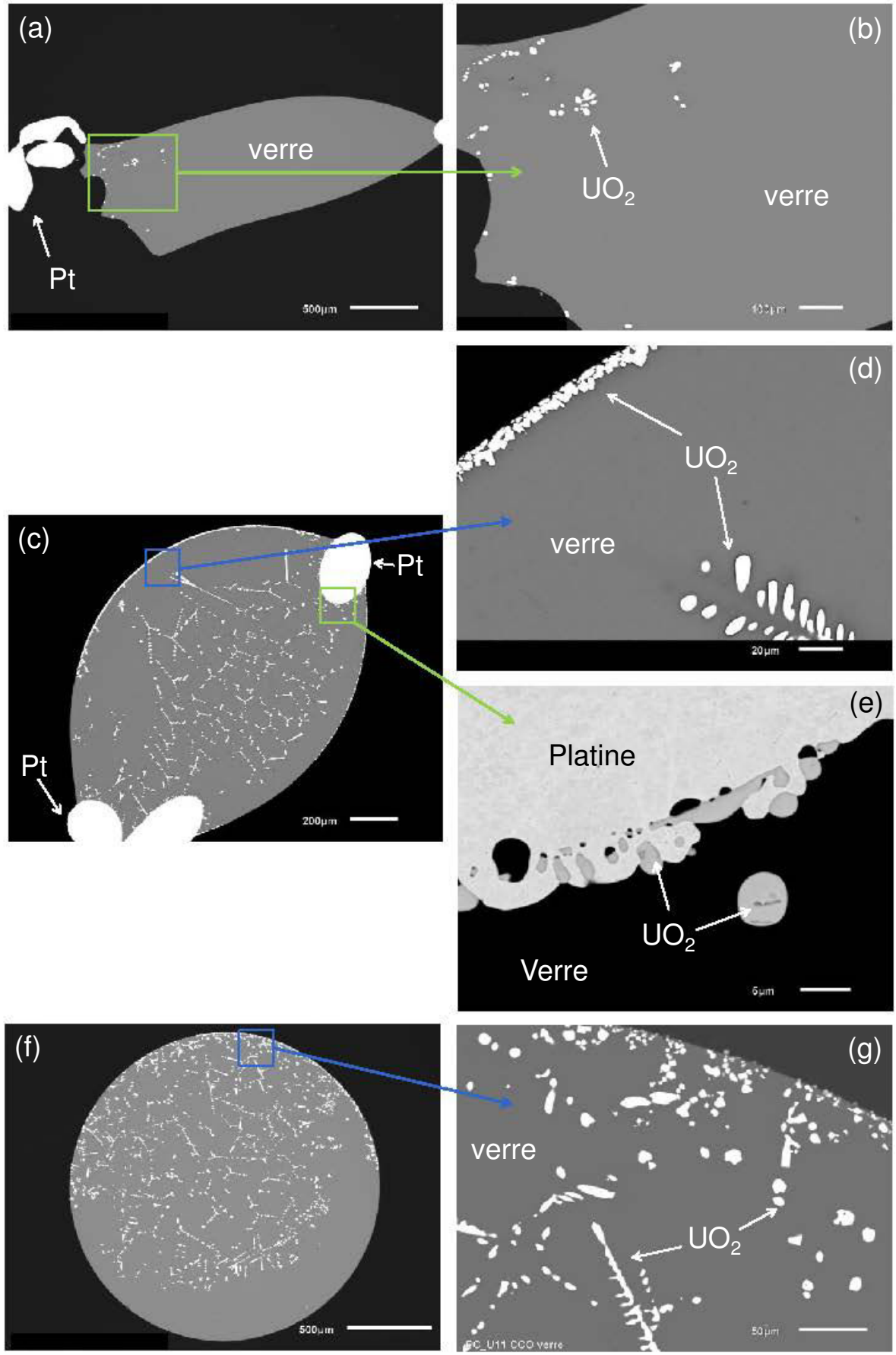

Figure 73. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a), (b) NU15-NNO, (c), (d), (e) NU15-IW, et (f), (g) NU15-CCO pour les expériences de solubilité à 1250°C.

De la même manière que le verre CU15, la solubilité de l'uranium dans le verre NU15 diminue avec la fugacité en oxygène à 1250°C. Elle est de 9,2 $\%_{mass.}$ UO_2 dans le verre NU15-NNO ($fO_2 = 10^{-7,1}$ atm). Dans les verres NU15-IW ($fO_2 = 10^{-11,3}$ atm) et NU15-CCO ($fO_2 = 10^{-16,8}$ atm), la solubilité de l'uranium diminue presque de moitié, respectivement à 5,2 et 4,3 $\%_{mass.}$ UO_2.

III.2.3 Résultats à 1400°C

Les conditions expérimentales des essais de solubilité à 1400°C pour le verre riche en sodium NU15 sont rappelées dans le Tableau 41.

Nom des verres	Durée (en h)	Tampons redox	fO_2 (atm)
NU15-NNO	72	Ni/NiO	$10^{-5,8}$
NU15-IW	64	Fe/FeO	$10^{-9,7}$
NU15-CCO	7	$C_g/CO_{(g,1atm)}$	$10^{-12,9}$

Tableau 41. Conditions expérimentales des essais en réacteur thermochimique à 1400°C pour le verre NU15.

De la même manière qu'à 1250°C, les tampons métalliques, la source et les échantillons sont caractérisés par MEB-EDS.

III.2.3.1.1 Tampons métalliques

Après les essais à 1400°C (Tableau 41), les deux phases de chaque tampon métallique sont toujours présentes (Figure 74). Dans le cas du tampon Fe/FeO, l'oxyde de fer se recombine avec de la silice (27 $\%_{mass.}$ SiO_2) et de l'alumine (24 $\%_{mass}$ $Al_2O_{3.}$). L'activité en FeO dans cette phase mixte n'est donc pas égale à un. Cela suggère que la fugacité en oxygène est légèrement inférieure à celle du tampon pur. Elle reste toutefois proche de la fugacité souhaitée car les deux phases Fe et FeO sont toujours présentes.
Dans le cas du tampon Ni/NiO, un liquide $NiO\text{-}SiO_2\text{-}Na_2O$ semble se former au contact du creuset en silice contenant les tampons redox. Cette incorporation en sodium et en silice localisée n'a pas d'effet sur la fugacité en oxygène mais peut impacter la teneur en sodium dans le réservoir en la diminuant.

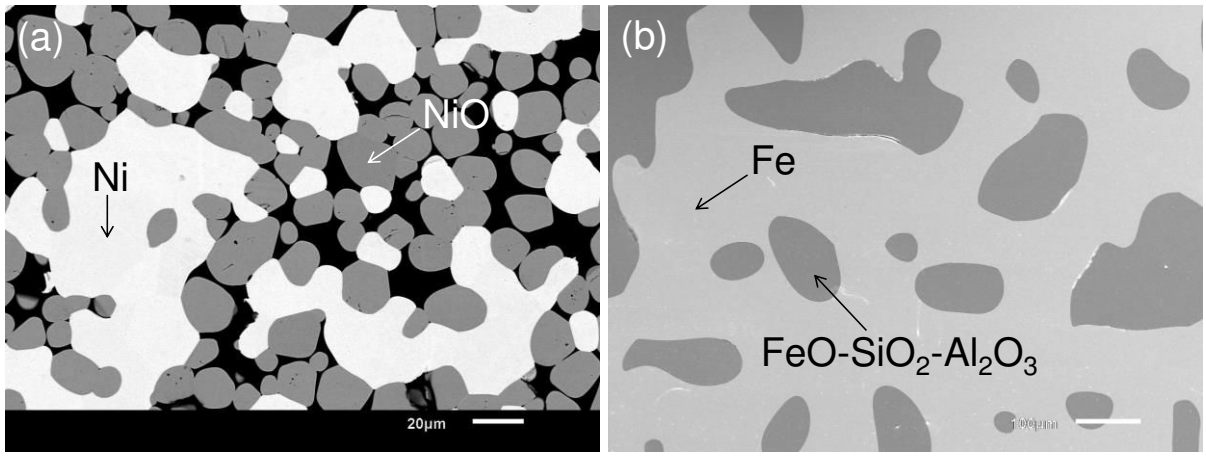

Figure 74. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des tampons métalliques (a) Ni/NiO et (b) Fe/FeO après les expériences de solubilité à 1400°C.

III.2.3.1.2 Source

La source contient une teneur en sodium entre 16 et 18 $\%_{mass.}$ Na_2O, plus faible qu'à 1250°C pour les essais avec les tampons métalliques. L'ampoule contenant le verre NU15-CCO a été retirée après 7h à 1400°C en raison de la présence d'un trou au niveau de l'ampoule. La source de cette ampoule présente une teneur en sodium entre 13 et 14 $\%_{mass.}$ Na_2O. Pour le verre NU15-CCO, une volatilisation du sodium est ainsi attendue.

III.2.3.1.3 Échantillon

À 1400°C, les compositions de l'ensemble des verres sont homogènes comme à 1250°C (Tableau 42). Une faible teneur en MgO est également présente dans les verres.
La teneur en sodium des verres NU15-NNO et NU15-IW est respectivement de 16 et 13 $\%_{mass.}$ Na_2O. En accord avec la baisse de la teneur en sodium au sein de la source, une plus forte volatilisation de sodium a eu lieu dans le verre NU15-CCO, avec une concentration en sodium de 9 $\%_{mass.}$ Na_2O (au lieu de 15-20 $\%_{mass.}$ Na_2O). Cette perte de sodium est susceptible de diminuer la solubilité de l'uranium dans le verre (Domine and Velde, 1985).

Le verre NU15-CCO présente des cristaux automorphes d'UO_2 de tailles comprises entre 2 et 10 µm (Figure 75, c). Quelques billes de fer, agglutinées autour des cristaux d'UO_2, sont parfois observées (Figure 75, d). Cette impureté provient très probablement du creuset C_g. À l'inverse, les verres NU15-NNO et NU15-IW ne présentent pas de cristaux d'UO_2 dans les sections observées (Figure 75, a et b) mais les cristaux d'uranium ont pu sédimenter ailleurs que dans la section observée. Aucun cristal dendritique n'est observé dans les verres. À 1400°C et pour des fugacités en oxygène basses, la diffusion de l'uranium semble suffisamment importante pour empêcher des phénomènes de sursaturation locale en uranium et donc la formation de dendrites. De plus, cette sursaturation est moins importante à 1400°C car la solubilité de l'uranium est plus élevée à cette température (Tableau 42).

	Oxydes (‰$_{mass.}$)					
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	UO_2
NU15-NNO	53,59 ± 0,25	9,87 ± 0,12	11,05 ± 0,14	15,66 ± 0,18	1,38 ± 0,06	**8,45** ± 0,12
NU15-IW	55,58 ± 0,45	10,05 ± 0,06	12,00 ± 0,26	13,39 ± 0,89	1,29 ± 0,03	**7,69** ± 0,28
NU15-CCO	59,09 ± 0,24	11,44 ± 0,10	12,65 ± 0,34	9,16 ± 0,13	1,53 ± 0,03	**6,13** ± 0,10

Tableau 42. Compositions chimiques des verres NU15-NNO, NU15-IW et NU15-CCO acquises par EDS après les essais de solubilité en réacteur thermochimique à 1400°C (6 à 16 pointés EDS par échantillon).

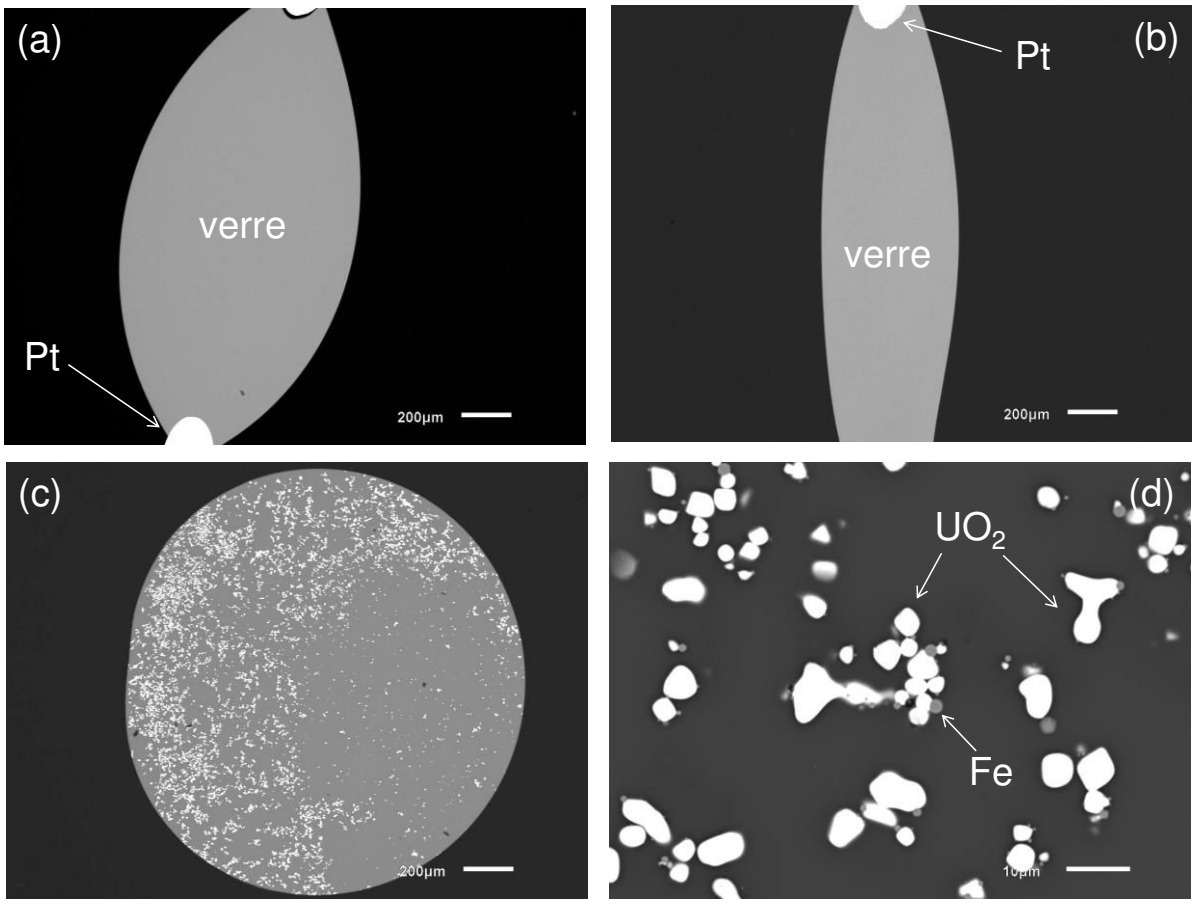

Figure 75. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) NU15-NNO, (b) NU15-IW et (c), (d) NU15-CCO pour les expériences de solubilité à 1400°C.

La solubilité de l'uranium dans le verre NU15 est diminuée progressivement avec la baisse de la fugacité en oxygène à 1400°C. Elle est de 8,5 ‰$_{mass.}$ UO_2 dans le verre NU15-NNO (fO_2 = $10^{-5,8}$ atm), de 7,7 ‰$_{mass.}$ UO_2 dans le verre NU15-NNO (fO_2 = $10^{-9,7}$ atm) et de 6,1 ‰$_{mass.}$ UO_2 dans le verre NU15-IW (fO_2 = $10^{-14,5}$ atm).

III.2.4 Synthèse des résultats

Les données de solubilité mesurée dans les verres CU15 et NU15 à 1250°C et 1400°C sont synthétisées dans le Tableau 43.
Les résultats montrent que la diminution de la fugacité en oxygène entraîne une baisse systématique de la solubilité de l'uranium dans le verre. Cette décroissance de la solubilité de l'uranium est attribuée à la réduction progressive des espèces oxydantes (U^{VI} et U^{V}) en espèces réduites (U^{V} et U^{IV}).
La solubilité de l'uranium augmente avec l'élévation de la température à une fugacité en oxygène inférieure ou égale à $10^{-9,7}$ atm. Elle est légèrement plus importante dans le verre calcique CU15 que dans le verre sodocalcique NU15. Dans ce dernier, les expériences sont plus difficiles à réaliser à 1400°C. En effet, les fugacités en oxygène et la teneur en sodium sont moins bien contrôlées ce qui peut générer des incertitudes plus importantes sur les valeurs de solubilité déterminées.

	fO_2 (atm)	**Solubilité Uranium ($\%_{mass.}$ UO_2)**	**Degrés d'oxydation majoritaires**	**fO_2 (atm)**	**Solubilité Uranium ($\%_{mass.}$ UO_2)**
	1250°C			1400°C	
CU15-NNO				$10^{-5,8}$	11,5 ± 0,2
CU15-IW				$10^{-9,7}$	8,0 ± 0,2
CU15-CCO				$10^{-12,9}$	7,1 ± 0,2
NU15-NNO	$10^{-7,1}$	9,2 ± 0,4	U^{V} (U^{VI})	$10^{-5,8}$	8,5 ± 0,2
NU15-IW	$10^{-11,3}$	5,2 ± 0,1	U^{V} (U^{IV})	$10^{-9,7}$	7,7 ± 0,3
NU15-CCO	$10^{-14,5}$	4,3 ± 0,2	U^{IV} (U^{V})	$10^{-12,9}$	6,1 ± 0,1

Tableau 43. Solubilité de l'uranium dans le verre en fonction de la fugacité en oxygène, de la température et de la composition du verre. Le degré d'oxydation majoritaire est estimé à partir des études XANES. Le second degré d'oxydation majeur est indiqué entre parenthèses.

III.3. Discussion

Les effets de la fugacité en oxygène, de la température et de la composition du verre sur la solubilité de l'uranium dans le verre peuvent être discutés (Figure 76).

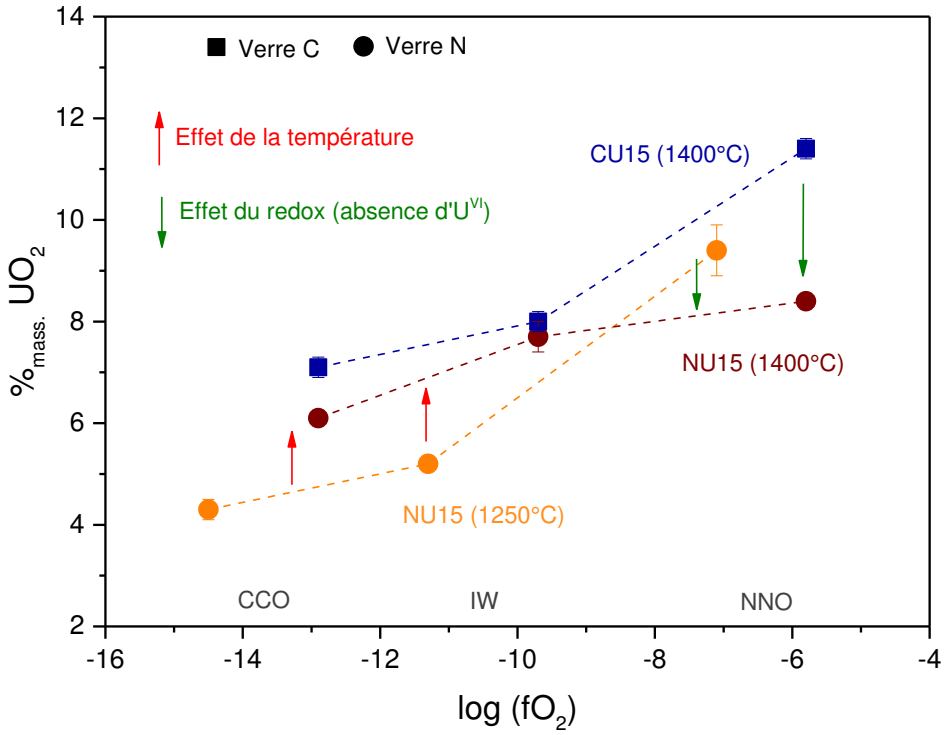

Figure 76. Solubilité de l'uranium dans les verres NU15 et CU15 en fonction de la fugacité en oxygène et de la température. Les flèches représentent les effets prédominants sur la solubilité de l'uranium dans le verre.

Les degrés d'oxydation prédominants de l'uranium sont déterminés dans les verres riches en sodium des essais de solubilité à 1250°C (Tableau 43) en utilisant les résultats de la quantification des valences acquis par XANES (paragraphe II.2.2, Figure 67). Dans les verres NU15-NNO et NU15-IW, les formes majoritaires sont U^{V} accompagnées d'une quantité non négligeable respectivement d'U^{VI} et d'U^{IV}. Dans le verre NU15-CCO, l'uranium est majoritairement sous la forme d'U^{IV} accompagnée vraisemblablement d'U^{V}. La forte baisse de la solubilité de l'uranium dans les verres NU15-NNO et NU15-IW à 1250°C semble correspondre à la disparition de l'uranium sous la forme U^{VI} lors de la diminution de la fugacité en oxygène de $10^{-7,1}$ à $10^{-11,3}$ atm. Ce résultat est cohérent avec la forte solubilité de l'ion U^{VI} dans les verres (Chapitre 1III.3.2.2). La faible différence de solubilité de l'uranium entre les verres NU15-IW et NU15-CCO (fO_2 comprises entre $10^{-11,3}$ et $10^{-14,5}$ atm) suggère que les ions U^{V} et U^{IV} ont des solubilités assez proches. La forme U^{IV} semble tout de même légèrement moins soluble dans le verre que la forme U^{V}.
La diminution de la solubilité de l'uranium dans le verre par ordre décroissant du degré d'oxydation (U^{VI} >> U^{V} > U^{IV}) est confirmée à 1400°C et dans le verre CU15 (Figure 76).

De façon générale, une élévation de la température augmente la solubilité des actinides ou de leurs simulants dans le verre (Deschanels et al., 2007). Ce phénomène est aussi observé pour l'hafnium dans le verre N (paragraphe I.2). Dans le cas d'une espèce multivalente comme l'uranium, l'effet de la température sur la solubilité s'avère délicat à interpréter (Cachia et al., 2006). L'augmentation de la température augmente la solubilité d'une valence

particulière dans le verre mais elle modifie aussi les équilibres redox en changeant la répartition des valences.
Dans notre cas, la solubilité de l'uranium augmente à 1400°C dans les verres NU15-IW et NU15-CCO mais diminue dans le verre NU15-NNO. Cette augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre redox de l'uranium en favorisant les espèces réduites à haute température (Schreiber, 1983). Pour les verres NU15-IW et NU15-CCO dans lesquels les valences U^{V} et U^{IV} sont majoritaires, la modification de la répartition des espèces U^{V} et U^{IV} n'a pas d'impact significatif. En effet, leurs solubilités respectives dans le verre sont supposées proches. En revanche, dans le verre NU15-NNO, la réduction de la majorité des ions U^{VI} en ions U^{V} (ou U^{IV}) lors de l'élévation de la température semble être à l'origine de la baisse de la solubilité. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de caractériser le degré d'oxydation de l'uranium de ce verre (notamment par XANES).

La solubilité de l'uranium évolue de façon similaire dans le verre CU15 à 1400°C et dans le verre NU15 à 1250°C. La présence d'U^{VI} est suspectée dans le verre CU15-NNO en raison de la forte solubilité de l'uranium observée dans ce verre. Sachant que la composition chimique du verre modifie aussi les équilibres redox de l'uranium (Schreiber, 1986), l'effet de la température sur ces équilibres semble être contrebalancé par celui de la composition. Un déplacement de l'équilibre redox de l'uranium en faveur des espèces oxydantes semble se produire, ce qui pourrait expliquer la hausse de la solubilité de l'uranium à 1400°C dans les verres CU15 par rapport aux verres NU15. Pour des fugacités en oxygène inférieures ou égales à 10^{-10} atm, les solubilités des formes U^{V} et U^{IV} sont très proches dans les verres CU15 et NU15. Une différence de solubilité plus prononcée entre les verres NU15 et CU15 est remarquée dans le verre NU15-CCO dans lequel une volatilisation importante du sodium est présente. La volatilisation du sodium dans le verre NU15 tend ainsi à diminuer la solubilité de l'uranium dans le verre. Par ailleurs, des concentrations locales en uranium de l'ordre de 6 $\%_{mass.}$ UO_2, supérieures à la solubilité de l'uranium dans ce verre à 1250°C (environ 4 $\%_{mass.}$ UO_2) ont été observées dans le verre NU6-CSiC (Chapitre 2IV.1.2.1). Dans cet échantillon, la volatilisation du sodium est fortement limitée en raison de quantité importante de matière (50 g de verre). Ces résultats concordent avec des données de la littérature qui mettent en évidence la diminution de la solubilité de l'uranium dans le verre avec la baisse de la teneur en alcalins (Domine and Velde, 1985). Des expériences supplémentaires seraient souhaitables afin de confirmer cette tendance. De plus, la différence de solubilité observée entre les ions U^{V} et U^{IV} dans les verres sodiques est peut-être influencée par la perte en sodium (Tableau 42).
Dans ce travail, la différence de solubilité de l'uranium dans les verres CU15 et NU15 n'est pas clairement démontrée mais semble plutôt limitée. Les effets de la volatilisation du sodium et de la contamination en MgO dans les verres NU15 rendent la comparaison difficile.

Les solubilités de l'uranium déterminées dans nos verres peuvent maintenant être comparées à des données de la littérature.
Dans les expériences de solubilité en conditions plus ou moins réductrices, la solubilité de l'uranium dans nos verres n'excède pas 12,5 $\%_{mass.}$ UO_2. Pour les valeurs hautes de solubilités déterminées, la forme U^{V}, souvent accompagnée d'U^{VI} est majoritairement présentes. D'après les données de la littérature, la solubilité de la forme U^{VI} dans le verre est très largement supérieure à cette valeur (Chapitre 1III.3.2.1). Cela suggère que la solubilité des espèces U^{V} dans le verre est largement plus faible que celle des espèces U^{VI} ce qui ne

va pas dans le même sens que les résultats de Schreiber (Schreiber, 1983). D'après nos résultats, la forme U^{V} est légèrement plus soluble que la forme U^{IV}. La solubilité de l'uranium dans le verre semble être principalement gouvernée par la présence ou l'absence de la forme U^{VI}, très soluble dans le réseau vitreux en comparaison aux autres formes réduites (U^{V} et U^{IV}). En milieu très réducteur, c'est-à-dire en présence d'une majorité d'U^{IV} ($fO_2 < 10^{-12,9}$ atm), la solubilité de l'uranium dans les verres NU15 et CU15 se situe entre 4 et 7 $\%_{mass.}$ UO_2 entre 1250°C et 1400°C. Ces valeurs ne sont pas tellement éloignées des données de Schreiber qui détermine une solubilité de l'uranium de l'ordre de 5 $\%_{mass.}$ UO_2 dans les verres aluminosilicatés à 1150°C et à une fugacité en oxygène de $10^{-12,8}$ atm (Schreiber, 1983; Schreiber and Balazs, 1982). La solubilité de l'uranium sous forme U^{IV} est supérieure dans les verres borosilicatés ou silicatés de sodium, où elle vaut entre 9 et 19 $\%_{mass.}$ UO_2 (Lam et al., 1983; Matyunin et al., 2000; Schreiber and Balazs, 1982).

En conclusion, l'évolution de la solubilité de l'uranium en fonction de la fugacité en oxygène s'explique par la différence de solubilité entre les différentes valences de l'uranium. La solubilité diminue par ordre décroissant du degré d'oxydation : $U^{VI} >> U^{V} > U^{IV}$. L'ion U^{VI} est très soluble dans le verre par rapport aux autres formes et l'ion U^{V} est légèrement plus soluble que l'ion U^{IV}. La solubilité de l'uranium dans le verre est principalement gouvernée par la présence ou l'absence de la forme hexavalente. L'augmentation de la température (de 1250°C à 1400°C) a pour effet d'augmenter la solubilité des espèces réduites (U^{V} et U^{IV}). La substitution du sodium par du calcium dans les verres d'aluminosilicates ne semble pas avoir un impact significatif sur les solubilités des formes U^{V} et U^{IV}.

III.4. Comparaison avec le simulant

L'hafnium a été choisi comme simulant de l'uranium. En effet, il présente le même degré d'oxydation IV que l'uranium dans le verre élaboré en conditions très réductrices (NU6-CSiC). Nous rappelons que l'ion U^{IV} est la forme majoritaire avec un peu d'U^{V} pour de telles conditions.

Afin de comparer les solubilités de l'uranium et de l'hafnium dans les verres étudiés, les données de solubilité de ces deux éléments sont reportées en pourcentages molaires à la Figure 77. Cette dernière met en évidence que la solubilité de l'hafnium est environ trois fois plus élevée que celle de l'uranium dans les verres N et C sur la gamme de températures 1250°C-1400°C. La solubilité de l'hafnium s'élève à 3 $\%_{mol.}$ HfO_2 à 1250°C et à 6 $\%_{mol.}$ HfO_2 à 1400°C tandis que la solubilité de l'uranium évolue de 1 $\%_{mol.}$ UO_2 à 1250°C jusqu'à 1,7 $\%_{mol.}$ UO_2 dans les verres à 1400°C. Par conséquent, les modes d'insertion de l'uranium U^{IV} et de l'hafnium Hf^{IV} au sein de la structure du verre ne doivent pas être identiques. Des données structurales sur ces deux éléments apporteraient des éléments de réponse sur les différences observées.

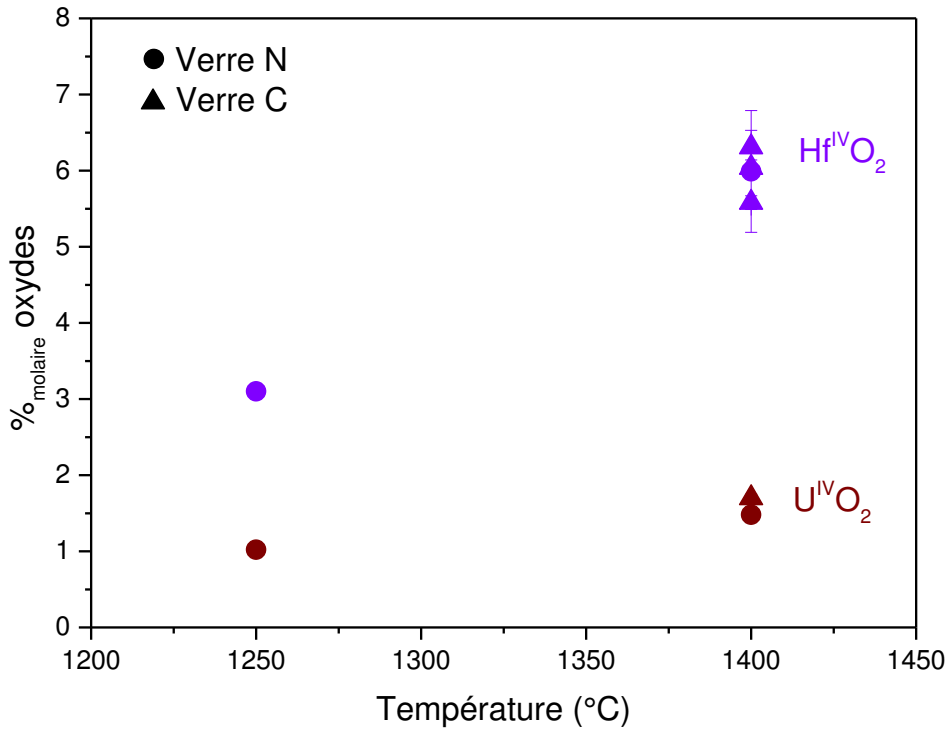

Figure 77. Comparaison des solubilités de l'hafnium et de l'uranium tétravalents dans les verres N et C en fonction de la température.

Au regard des données de la littérature, la solubilité de l'hafnium semble inférieure à celle du néodyme (Li et al., 2004). Aucune mesure de solubilité du néodyme dans nos verres n'a cependant été réalisée dans ce travail. Il semblerait que ces deux simulants ne soient vraiment pas représentatifs de la solubilité de l'uranium en milieu réducteur.

En revanche, l'hafnium présente plus de similitudes avec l'uranium que le néodyme sur le plan de son incorporation dans le verre (Tableau 44). En effet, lors de l'introduction du précurseur oxyde (HfO_2 ou UO_2) dans le verre, une sédimentation des cristaux se produit à la fois pour l'hafnium et l'uranium. De plus, ces éléments cristallisent principalement sous la forme HfO_2 et UO_2 alors que pour le néodyme, les cristaux sont généralement observés sous forme d'apatites (Li et al., 2004; Lopez et al., 2003).
Par conséquent, bien qu'imparfait, l'hafnium semble plus adapté pour simuler l'incorporation de l'uranium dans le verre que le néodyme.

	Degré d'oxydation majoritaire	Solubilité		Incorporation	Cristallisation
Uranium	IV	1250°C	1 $\%_{mol.}$ UO_2	Sédimentation	UO_2
		1400°C	1,7 $\%_{mol.}$ UO_2		
Hafnium	IV	1250°C	3 $\%_{mol.}$ HfO_2	Sédimentation	HfO_2
		1400°C	5,5-6,5 $\%_{mol.}$ HfO_2		
Néodyme	III	1450°C	2,9-11,5 $\%_{mol.}$ Nd_2O_3	Facile	Apatites

Tableau 44. Comparaison des propriétés de solubilisation de l'uranium et de ses simulants, l'hafnium et le néodyme. Les données sur le néodyme proviennent de la littérature (Li et al., 2004).

IV. CONCLUSION

Des protocoles expérimentaux ont été mis en place afin de mesurer la solubilité de l'hafnium et de l'uranium à l'équilibre dans le verre. Dans le cas de l'uranium, un réacteur thermochimique a été utilisé afin de contrôler à la fois la fugacité en oxygène et la teneur en sodium.

En conditions très réductrices ($fO_2 < 10^{-13}$ atm), la solubilité de l'uranium dans nos verres d'aluminosilicates est de 4 à 7 $\%_{mass.}$ UO_2 pour la gamme de températures 1250°C-1400°C. Pour de telles fugacités en oxygène, nous avons mis en évidence par XANES au seuil M_{IV} de l'uranium que la forme majoritaire dans le verre est l'espèce U^{IV} (environ 75 %).
Les résultats soulignent que la solubilité de l'uranium dans le verre diminue par ordre décroissant de la valence de l'uranium. Les espèces oxydantes U^{VI} sont beaucoup plus solubles dans le verre que les espèces réduites U^{V} et U^{IV} pour une température donnée. L'élévation de la température augmente la solubilité des formes U^{V} et U^{IV} tandis que la substitution du sodium par du calcium dans le verre n'a pas d'impact significatif sur la solubilité de ces degrés d'oxydation.

Concernant l'hafnium, la solubilité de sa forme tétravalente dans le verre est environ trois fois supérieure à celle de l'uranium sous forme majoritairement U^{IV}. Par conséquent, le mode d'insertion de l'hafnium au sein de la structure du réseau vitreux est différent de celui de l'uranium. Cependant les solubilités de l'hafnium et de l'uranium suivent la même tendance lors de l'élévation de la température de 1250°C à 1400°C (augmentation d'un facteur 2). De plus, des similitudes sont remarquées entre l'uranium et l'hafnium au niveau des mécanismes de solubilisation (sédimentation et cristallisation), c'est pourquoi il peut être retenu comme simulant de l'uranium pour ce type d'étude.

Jusqu'à présent, nous avons étudié le comportement de l'uranium et de son simulant dans le verre en l'absence de métaux. Le chapitre suivant présente l'impact d'une phase métallique fondue sur le verre dopé en uranium ou en simulants.

Chapitre 4 Mécanismes d'oxydoréduction entre une phase métallique fondue et un liquide aluminosilicaté

Ce chapitre se concentre sur le rôle de la phase métallique sur le verre. D'après les mesures de fugacité en oxygène, cette phase métallique impose un environnement plus réducteur que les creusets C-SiC ou C_g, lorsqu'elle contient de l'aluminium. Par conséquent, son impact sur le verre est à prendre en compte. L'objectif de ce chapitre est d'identifier les mécanismes redox se produisant lors d'interactions entre le verre et le métal, tous deux fondus, ainsi que leurs effets sur le verre. Plus précisément, le but est de savoir si l'uranium est réduit à l'état métallique en présence de métaux afin, à terme, de localiser l'uranium dans le système mixte verre-métal.

Pour cela, notre démarche a été de suivre cinétiquement les phénomènes d'interactions verre-métal lors d'expériences où le verre et les métaux sont fondus ensemble. Les mécanismes redox sont essentiellement décrits au cours du temps par une approche thermodynamique simplifiée en utilisant le verre simulé au néodyme. Des essais avec des verres dopés en hafnium et en uranium sont également réalisés afin de comparer les mécanismes mis en jeux avec les simulants et l'uranium. Pour finir, la formation et la dissolution des phases cristallines sont explicitées à l'aide de diagrammes de phases.

I. APPROCHE THERMODYNAMIQUE SIMPLIFIÉE

Une approche thermodynamique simplifiée permet de hiérarchiser les éléments métalliques et oxydes les uns par rapport aux autres en fonction de leur comportement redox. Les potentiels standard des couples redox présents dans le verre ou dans la phase métallique sont calculés en corps purs à 1400°C à l'aide de l'enthalpie libre standard des réactions de réduction des oxydes à l'état métallique (Chapitre 2I.3.1). Ces potentiels standard permettent de prédire, en première approche, les réactions d'oxydoréduction susceptibles de se produire entre le verre et les métaux. Une échelle redox des différents éléments du système calculée en corps pur est présentée à la Figure 78. Elle peut s'exprimer en potentiel redox ou en fugacité en oxygène. D'après cette échelle, les métaux sont classés du plus réducteur ou moins réducteur selon l'ordre : Al > Mn > Cr > Fe > Ni > Cu.

L'aluminium est donc le métal le plus réducteur. Il est, *a priori*, capable de réduire le sodium et la silice à l'état métallique mais pas le calcium, ni l'uranium et ses simulants, sous forme métallique pure.

Il est à noter que le couple se référant au creuset est très proche du couple Na^{I}/Na^{0} (Chapitre 2IV.4). Ce positionnement est en accord avec la non-réduction de la silice et la volatilisation du sodium observées dans le verre fusionné dans le creuset $C_{g.}$ Notons que l'équilibre du couple du sodium est aussi influencé par la volatilisation du sodium.

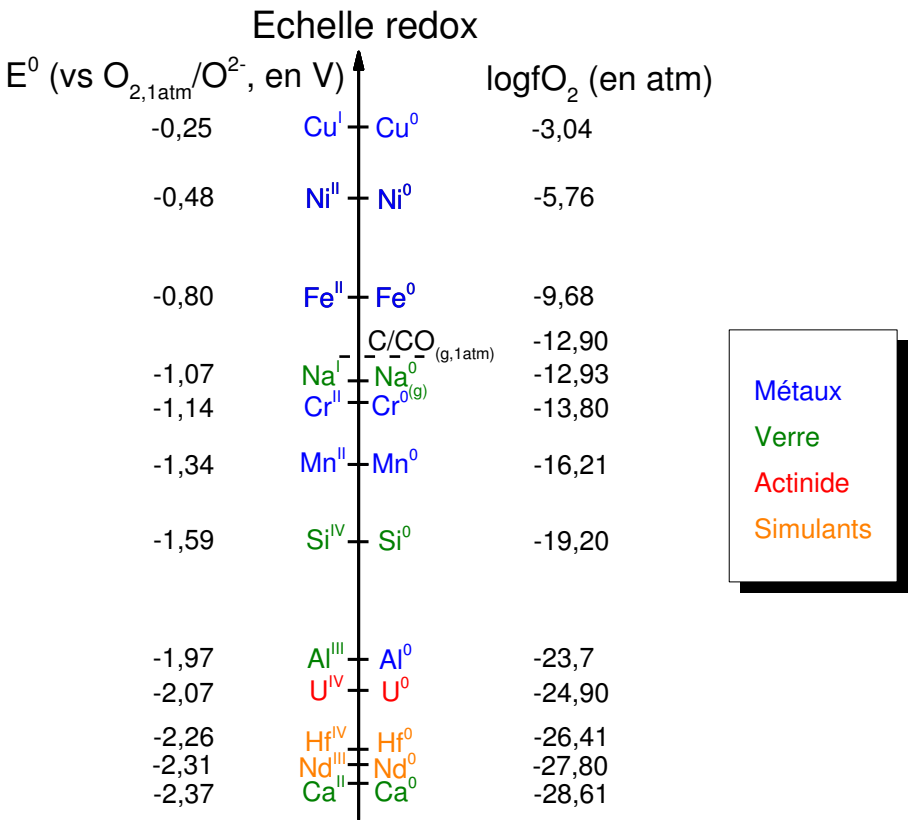

Figure 78. Échelle redox exprimée en potentiel standard redox ou en fugacité en oxygène des couples présents dans le verre et les métaux, calculée en corps pur et à 1400°C à l'aide du logiciel HSC4.1 (et 7.1 pour le couple du chrome Cr^{II}/Cr^{0}).

Cette approche simplifiée n'est pas totalement représentative de la réalité car elle ne tient pas compte des phénomènes de solvatation des espèces c'est-à-dire de l'activité des espèces oxydes et métalliques, respectivement, dans le verre ou dans la phase métallique. La formation de composés intermétalliques ou alliés n'est donc pas considérée. Néanmoins, cette approche donne une première idée des phénomènes mis en jeu.

II. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR L'ÉTUDE DES INTERACTIONS VERRE-MÉTAL

Un montage expérimental est mis en place au CRPG afin de suivre la cinétique des phénomènes d'interactions entre un liquide aluminosilicaté et une phase métallique fondue. Des petites quantités de matière sont utilisées pour atteindre des états proches de l'équilibre. Les échantillons sont trempés à différents temps afin d'observer l'évolution du système en le figeant.

II.1. Description du montage

Une petite quantité de verre (80 mg) est mélangée à une phase métallique dans un creuset C_g (Ø = 10 mm et h = 10 mm). Le verre et la phase métallique se présentent sous forme de poudres (à l'exception de l'acier inoxydable parfois sous la forme de copeaux) afin d'exacerber les interactions verre-métal. Comme pour les expériences de solubilité, le creuset C_g est préféré au creuset C-SiC pour limiter la pollution des échantillons. Un couvercle en carbone sur lequel de la poudre de carbone est déposée referme le creuset C_g. Ce dernier est placé à l'intérieur d'un autre creuset en alumine fixé au bout d'une canne en alumine à l'aide d'une baguette (Figure 79). La canne est introduite à chaud dans le four vertical à la température voulue. Le four est balayé par un flux argon (0,3 $L.min^{-1}$) pour limiter la corrosion du creuset C_g. En fin d'expérience, la canne est retirée du four et l'échantillon est trempé à l'air.

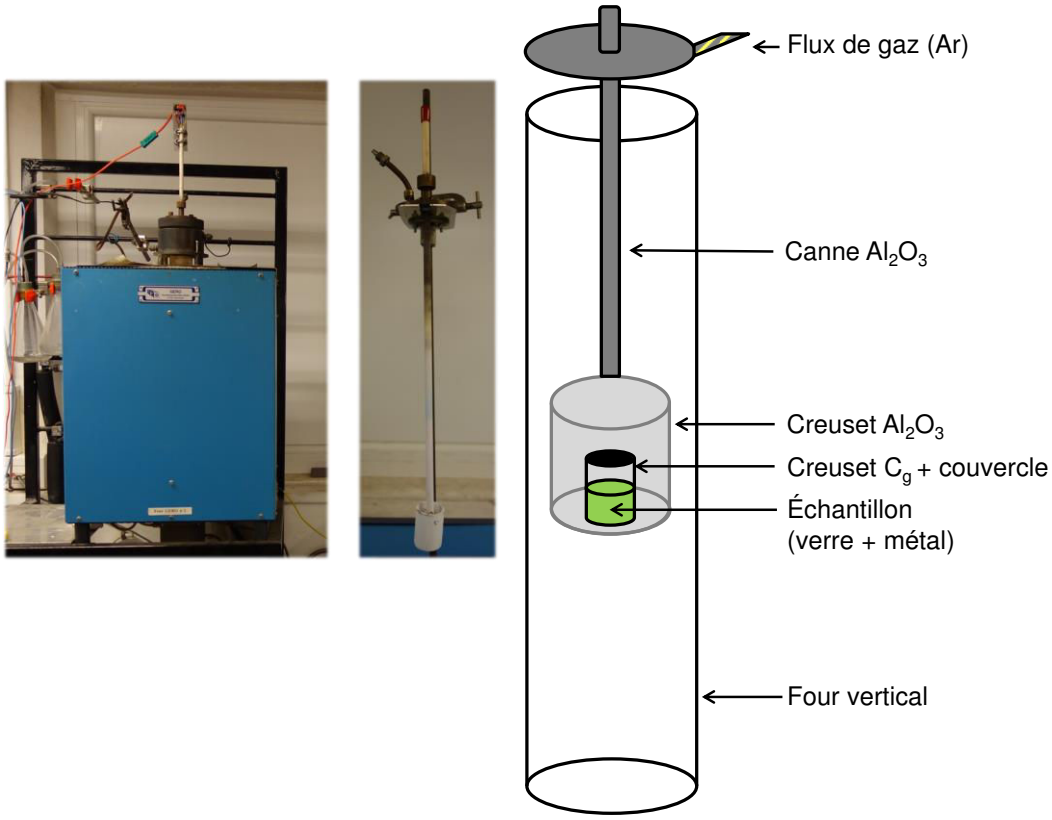

Figure 79. Photographies et schéma du montage utilisé pour l'étude des interactions verre-métal à 1400°C.

Une fois trempé, le creuset est découpé en deux (Figure 80) et une moitié est incluse dans de la résine époxyde afin d'être polie et observée au MEB.

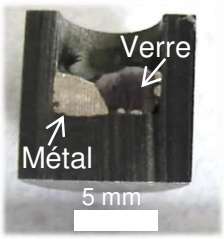

Figure 80. Photographie d'un échantillon découpé après un essai d'interactions verre-métal.

II.2. Conditions expérimentales

Différents essais d'interactions verre-métal (IVM) ont été réalisés en faisant varier plusieurs paramètres comme la composition du verre, la nature de la phase métallique et la durée de l'expérience.

II.2.1 Composition du verre

Deux compositions de verres aluminosilicatés sont testées à savoir le verre N riche en sodium et le verre C, sans sodium. Ces verres sont d'abord pré-élaborés en incorporant

l'uranium ou son simulant (néodyme ou hafnium) à la teneur moyenne de 6,5 $\%_{mass.}$ UO_2 dans la matrice vitreuse (Chapitre 2II.2). Pour rappel, les verres ont été synthétisés en conditions oxydantes et l'élément uranium est substitué de façon molaire par les éléments simulés.
Le comportement du néodyme est principalement étudié avec le verre NNd6 et le verre sans sodium CNd6. Son comportement est comparé à celui de l'hafnium et de l'uranium avec les verres NHf6, NU6 et CU6.

II.2.2 Composition de la phase métallique

Nous rappelons que les proportions de la phase métallique considérée sont :
- 80 $\%_{mass.}$ d'acier inoxydable,
- 15 $\%_{mass.}$ de cuivre,
- 5 $\%_{mass.}$ d'aluminium.

Les phases métalliques utilisées comme précurseurs sont :
- un mélange d'acier inoxydable et de cuivre (Inox-Cu),
- l'aluminium seul (Al),
- un mélange d'acier inoxydable, de cuivre et d'aluminium (Inox-Cu-Al).

Pour les expériences d'interactions verre-métal (pour rappel, 80 mg de verre), un rapport massique entre les quantités d'aluminium et de verre R_{Al} est fixé (R_{Al} = 0,12). La quantité des autres métaux est déduite en respectant les proportions de la phase métallique précisée ci-dessus. Pour des raisons pratiques, la quantité d'acier inoxydable a été divisée par deux pour ces essais d'interactions verre-métal. Cela correspond à une phase métallique de composition moyenne de 67 $\%_{mass.}$ Inox, 25 $\%_{mass.}$ Cu et 8 $\%_{mass.}$ Al. Cette modification n'a pas d'impact significatif sur le résultat de l'expérience.

Rappelons que la composition de la phase métallique varie selon l'utilisation d'acier inoxydable sous forme de poudre ou de copeaux. Contrairement à la forme en copeaux, la poudre d'acier inoxydable ne contient pas de silicium ni de manganèse.

II.2.3 Durée des expériences

Les expériences durent 15, 30, 60 ou 180 min afin d'étudier la cinétique des interactions verre-métal.
Tous les essais sont effectués à 1400°C afin de fondre à la fois la phase métallique et le verre.

II.2.4 Récapitulatif des essais réalisés

Les différentes expériences d'interactions verre-métal (IVM) réalisées pour cette étude sont regroupées dans le Tableau 45. Une terminologie est utilisée afin de nommer les divers essais. Par exemple, l'échantillon NNd6-InoxCu correspond à un essai IVM du verre NNd6 fondu en présence de la phase métallique contenant de l'acier inoxydable et du cuivre.

Nom des échantillons	Verre avec ou sans sodium	Eléments considérés	Phase métallique	Durée	Remarque
CNd6-InoxCu	Sans Na	Nd	Inox-Cu	60 min	Copeaux d'inox
CNd6-Al	Sans Na	Nd	Al	15, 30, 60, 180 min	
CNd6-Al2	Sans Na	Nd	Al	15, 60 min	Pas de mélange de poudres
NNd6-Al	Avec Na	Nd	Al	15, 30, 60, 180 min	
NHf6-Al	Avec Na	Hf	Al	15, 180 min	
NU6-Al	Avec Na	U	Al	15 min	
CNd6-InoxCuAl	Sans Na	Nd	Inox-Cu-Al	15, 30, 60, 180 min	Copeaux d'inox
NNd6-InoxCuAl	Avec Na	Nd	Inox-Cu-Al	15, 30, 60, 180 min	Copeaux d'inox
NHf6-InoxCuAl	Avec Na	Hf	Inox-Cu-Al	15, 180 min	
CU6-InoxCuAl	Sans Na	U	Inox-Cu-Al	15, 180 min	
NU6-InoxCuAl	Avec Na	U	Inox-Cu-Al	15, 180 min	

Tableau 45. Liste des essais d'interactions verre-métal réalisés à 1400°C.

.

III. MÉCANSIMES REDOX

Toutes les expériences du Tableau 45 ne sont pas entièrement décrites, les plus pertinentes ont été sélectionnées afin d'illustrer les mécanismes redox d'interactions. Ces derniers sont détaillés de manière globale après un état de pseudo-équilibre. Par cette approche, la nature de la phase métallique et la composition du verre sont étudiées. En particulier, une étude cinétique approfondie est menée sur la localisation de l'uranium et de ses simulants dans le système mixte verre-métal.

III.1. Effet de la nature de la phase métallique

Au cours du temps, le mélange de métaux liquides (Inox-Cu ou Inox-Cu-Al) et d'un verre fondu conduit à la formation de deux phases macroscopiquement distinctes ; une phase métallique et une phase vitreuse (Figure 81). Après un temps court, les phases métalliques sont dispersées au sein du verre. Puis, elles se regroupent progressivement pour ne former plus qu'une seule phase métallique au bout d'un temps plus long. Ce regroupement est observé après une heure pour l'échantillon NNd6-InoxCuAl (Figure 81, c) qui est bien représentatif de l'ensemble des essais comportant de l'acier inoxydable et du cuivre.

Afin de dissocier les effets des différents métaux, les essais avec la phase Inox-Cu sont décrits dans un premier temps, et ceux réalisés avec la phase métallique moyenne (Inox-Cu-Al) dans un second temps.

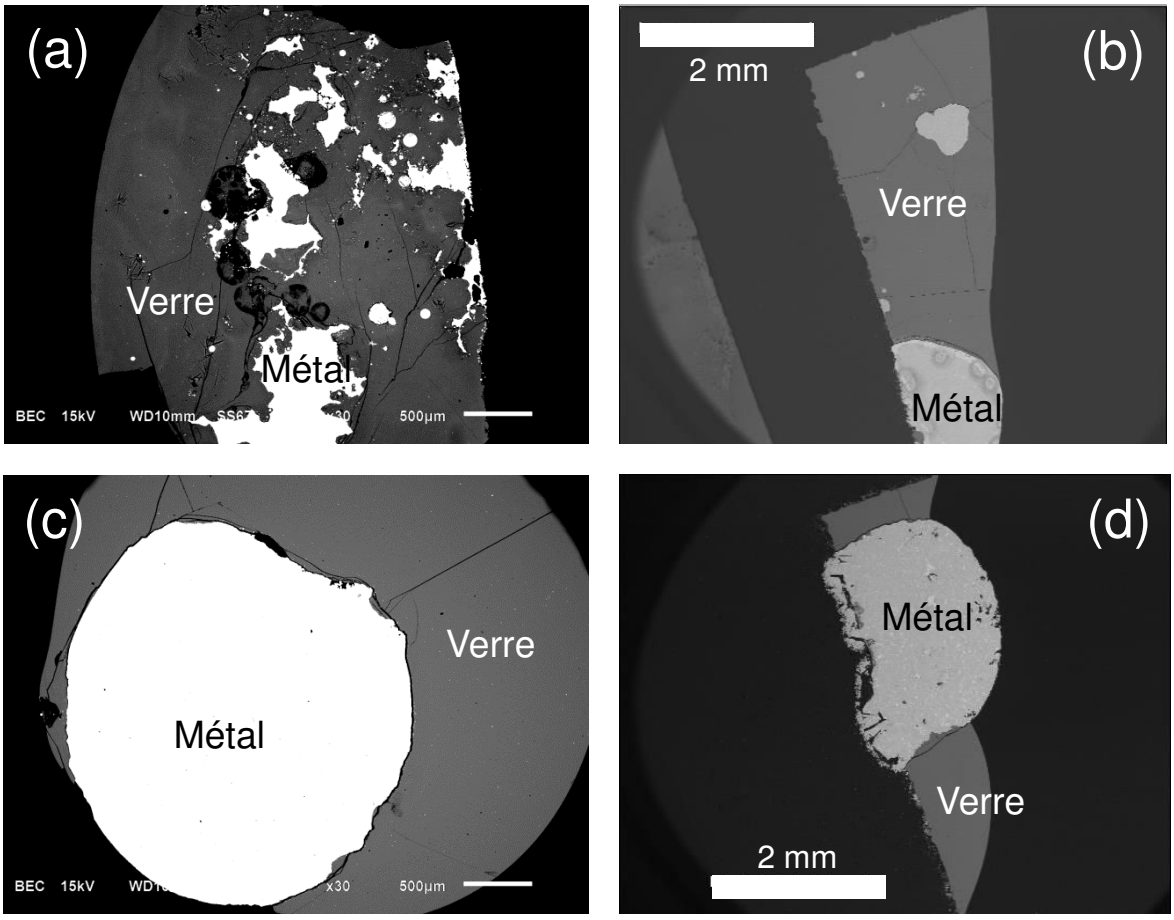

Figure 81. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés après IVM du NNd6-InoxCuAl de (a)15 min, (b) 30 min, (c) 60 min et (d) 180 min.

III.1.1 Phase Inox-Cu

L'impact de la phase Inox-Cu sur le verre CNd6 dopé en néodyme et ne contenant pas de sodium est étudié.
Après une heure à 1400°C, l'échantillon CNd6-InoxCu est constitué d'une phase verre dans la partie haute et dans la partie basse du creuset d'une phase métallique (Figure 83).

La phase métallique polyphasée (Figure 83, b) est composée essentiellement de trois phases (Tableau 46) :

- une phase claire contenant majoritairement du cuivre avec un peu de fer et de nickel ainsi que des traces de chrome, silicium, et manganèse
- une phase grise constituée principalement de fer, de nickel, et de cuivre avec un peu de chrome et silicium,
- et une phase sombre représentant un mélange de fer et de chrome avec un peu de nickel.

Notons que des impuretés au soufre (ayant une affinité avec le manganèse) sont parfois observées dans la phase métallique.
À 1400°C, la phase métallique est à l'état liquide (Figure 82). Au cours du refroidissement, les trois phases métalliques observées se forment en accord avec le diagramme de phases,

en dépit de la trempe. Par la suite, ces trois phases métalliques seront toujours observées lors des essais en présence la phase Inox-Cu (ou Inox-Cu-Al).

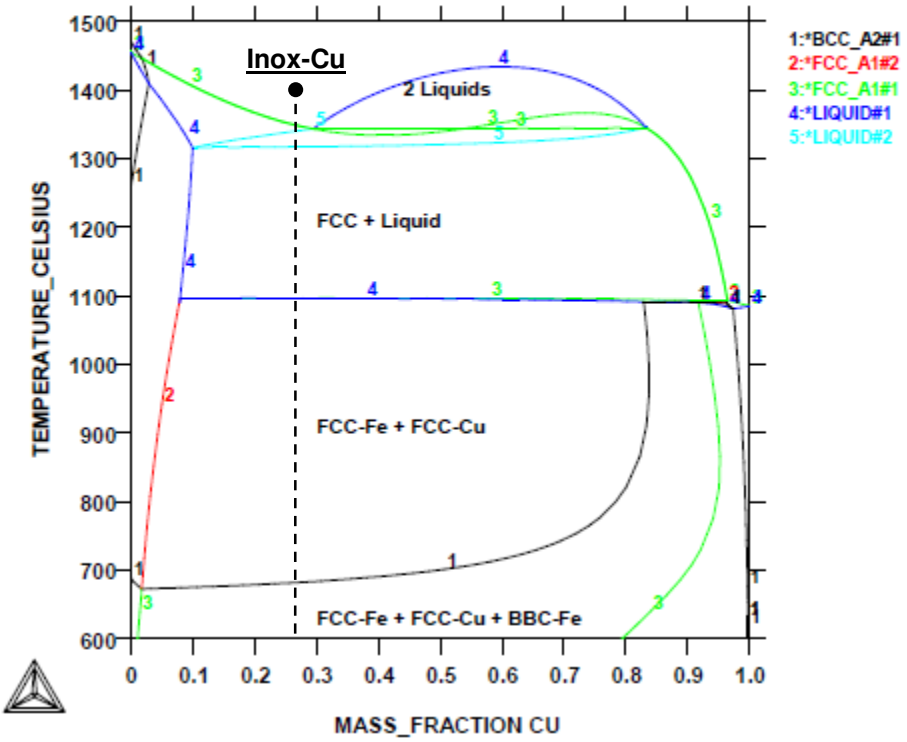

Figure 82. Diagramme de phases du système Fe-Cr-Ni modélisé à l'aide du logiciel thermo-calc (S. Gosse, CEA/DPC/SCGME/LM2T). Les phases FCC-Cu, FFC-Fe et BBC-Fe correspondent respectivement à des solides de structure cubique à faces centrée riches en cuivre ou en fer et un solide de structure cubique centrée riche en fer. La composition de la phase métallique considérée est de 73 $\%_{mass.}$ Inox et 27 $\%_{mass.}$ Cu.

Le verre présente une composition homogène mais contient des hétérogénéités sous formes de petites billes métalliques inférieures au micron. Les billes métalliques, réparties sur l'ensemble du verre, sont des siliciures de fer ou un alliage fer-chrome (Cr-Fe). D'après les analyses EDS, le verre est légèrement appauvri en SiO_2 et enrichi en MnO et Cr_2O_3 (Tableau 46). Le néodyme reste présent sous forme d'oxyde dans le verre.

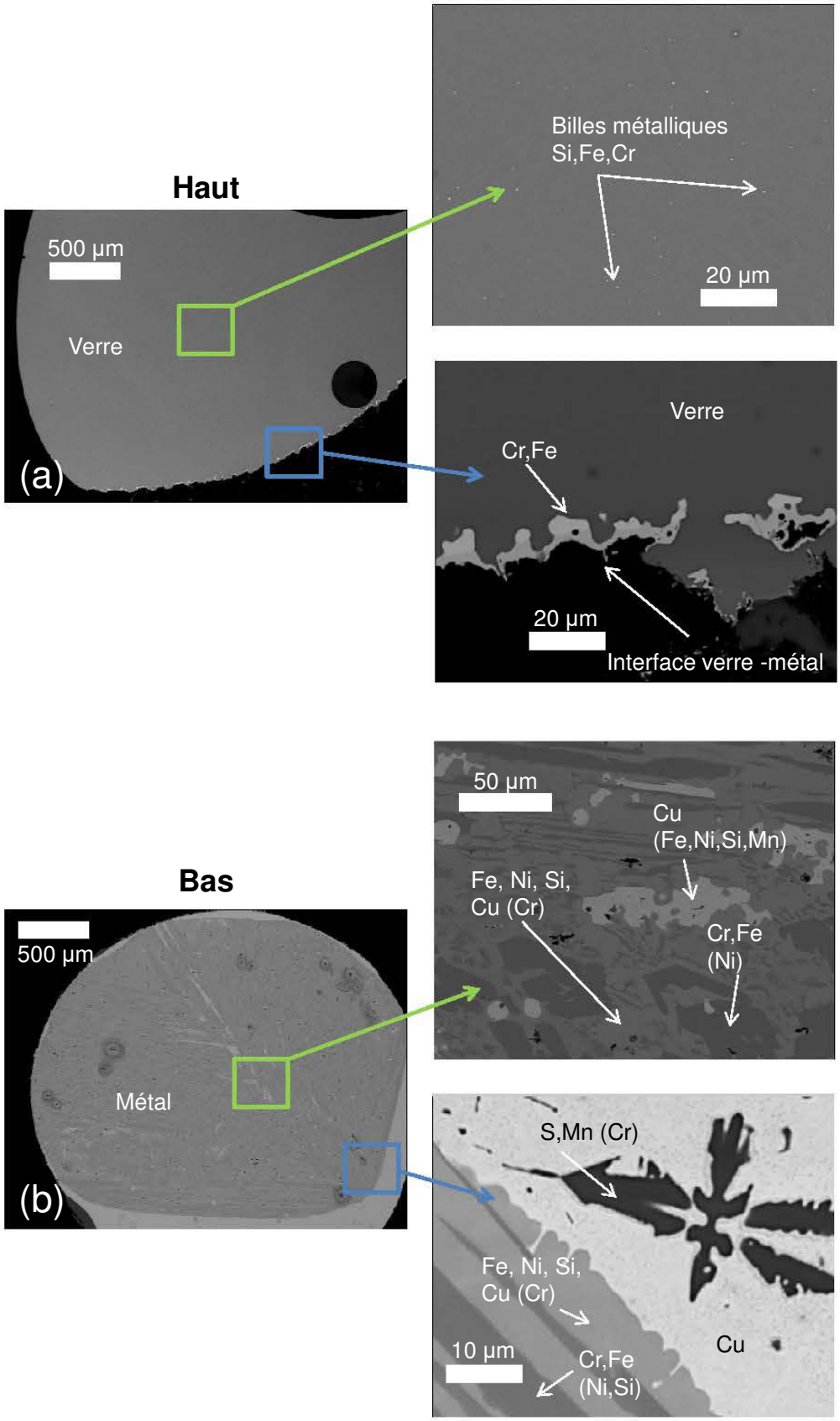

Figure 83. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés après IVM de 1h de l'échantillon NNd6-InoxCu avec (a) la phase vitreuse et (b) la phase métallique.

		$\%_{mass.}$ Oxydes					
Verre		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Nd_2O_3	MnO	Cr_2O_3
CNd6 (nominale)		54,06	9,99	31,91	4,05	0	0
CNd6-InoxCu		52,07 ± 0,58	10,60 ± 0,12	31,32 ± 0,54	3,98 ± 0,13	1,44 ± 0,12	0,59 ± 0,10
		$\%_{mass.}$ Éléments					
Phase métallique		Fe	Cr	Ni	Cu	Mn	Si
CNd6-InoxCu	Phase claire	6,04 ± 2,67	0,61 ± 0,61	2,59 ± 1,55	90,13 ± 4,53	0,31 ± 0,45	0,32 ± 0,20
	Phase grise	73,97 ± 1,35	2,93 ± 0,58	12,74 ± 0,27	8,51 ± 0,92	0	1,85 ± 0,17
	Phase sombre	57,78 ± 0,38	40,96 ± 0,41	1,26 ± 0,15	0	0	0

Tableau 46. Compositions chimiques en pourcentages massiques de l'échantillon CNd6-InoxCu après 1h de fusion (5 à 8 pointés EDS par phase).

Le chrome et le manganèse sous forme métallique réduisent légèrement la silice du verre (environ 2 %) comme l'atteste l'oxydation partielle de ces deux éléments. Les réactions redox mises en jeu peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$2\,Mn^0 + SiO_2 \leftrightarrows 2\,MnO + Si^0 \qquad \textit{(Équation 47)}$$

$$2\,Cr^0 + SiO_2 \leftrightarrows 2\,CrO + Si^0 \qquad \textit{(Équation 48)}$$

Le bilan de matière concorde avec ces réactions redox. En effet, le nombre de moles de SiO_2 réduites (0,014 mol) calculé à partir des nombres de moles de chrome et de manganèse oxydés correspond quasiment au nombre de moles perdues de SiO_2 dans le verre quantifié par EDS (0,015 mol). Rappelons que la phase métallique contient initialement de très faibles quantités de silicium. Le silicium métal créé lors des réactions redox semble avoir migré au sein de la phase métallique notamment dans la phase Fe-Ni-Cu ou dans les billes métalliques micrométriques présentes dans le verre.

Les métaux comme le cuivre, le nickel et le fer sont moins réducteurs que le chrome et le manganèse, ce qui est en accord avec les données thermodynamiques. En revanche, la réduction partielle de la silice par le chrome et le manganèse montre les limites de l'approche thermodynamique simplifiée en corps purs. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature. En effet, des auteurs mettent en évidence par des mesures voltampérométriques que les potentiels standard apparents des couples Cr^{II}/Cr^0 et Si^{IV}/Si^0 sont très proches dans un verre borosilicaté à 1150°C (Petitjean et al., 2014; Rapin et al., 2004). Ainsi, une interaction redox entre ces deux couples peut avoir lieu.

Dans le chapitre précédent (Chapitre 2IV.4), nous avons mis en évidence que le creuset C-SiC et la phase métallique Inox-Cu imposent des fugacités en oxygène similaires. Néanmoins, l'acier inoxydable, dans le système que nous considérons, est légèrement plus réducteur que les creusets C_g et C-SiC. Contrairement aux creusets, l'acier inoxydable peut réduire la silice du verre.

III.1.2 Phase Inox-Cu-Al

La phase métallique moyenne Inox-Cu-Al a un très fort impact sur la fonte verrière car elle modifie à la fois sa composition chimique et sa microstructure. Pour des temps courts, De de nombreuses cristallisations sont présentes, puis les cristaux ont tendance à se dissoudre avec le temps. La formation et la dissolution de ces cristaux seront détaillées dans le paragraphe IV.

III.1.2.1 Verre sans sodium

Dans un premier temps, nous nous intéressons au verre sans sodium dopé en néodyme et fondu en présence d'une phase métallique Inox-Cu-Al. Après 15 min, le verre CNd6-InoxCuAl présente des contrastes de composition observables au MEB (Figure 84, a). Les zones sombres sont enrichies en alumine et les zones claires en néodyme. De nombreuses billes métalliques, essentiellement composées de Fe, Cr et Si, sont disséminées dans le verre. Après 1h, quelques billes métalliques sont toujours présentes dans le verre mais la composition de la matrice vitreuse est homogène (Tableau 50, b). Elle est fortement enrichie en alumine et appauvrie en silice (Tableau 47). Le néodyme est sous forme oxyde dans le verre.
La phase métallique est composée des mêmes phases que celles décrites précédemment pour l'échantillon avec la phase Inox-Cu (Figure 84, c). Des traces de manganèse sont néanmoins remarquées dans la phase Fe-Cr et celle riche en Cu. Après 180 min, la phase métallique ne contient pas d'aluminium métal et s'est enrichie en silicium. La phase Fe-Ni-Cu contient quasiment 10 $\%_{mass.}$ Si au lieu de 2 $\%_{mass.}$ dans l'échantillon avec la phase Inox-Cu (Tableau 47).

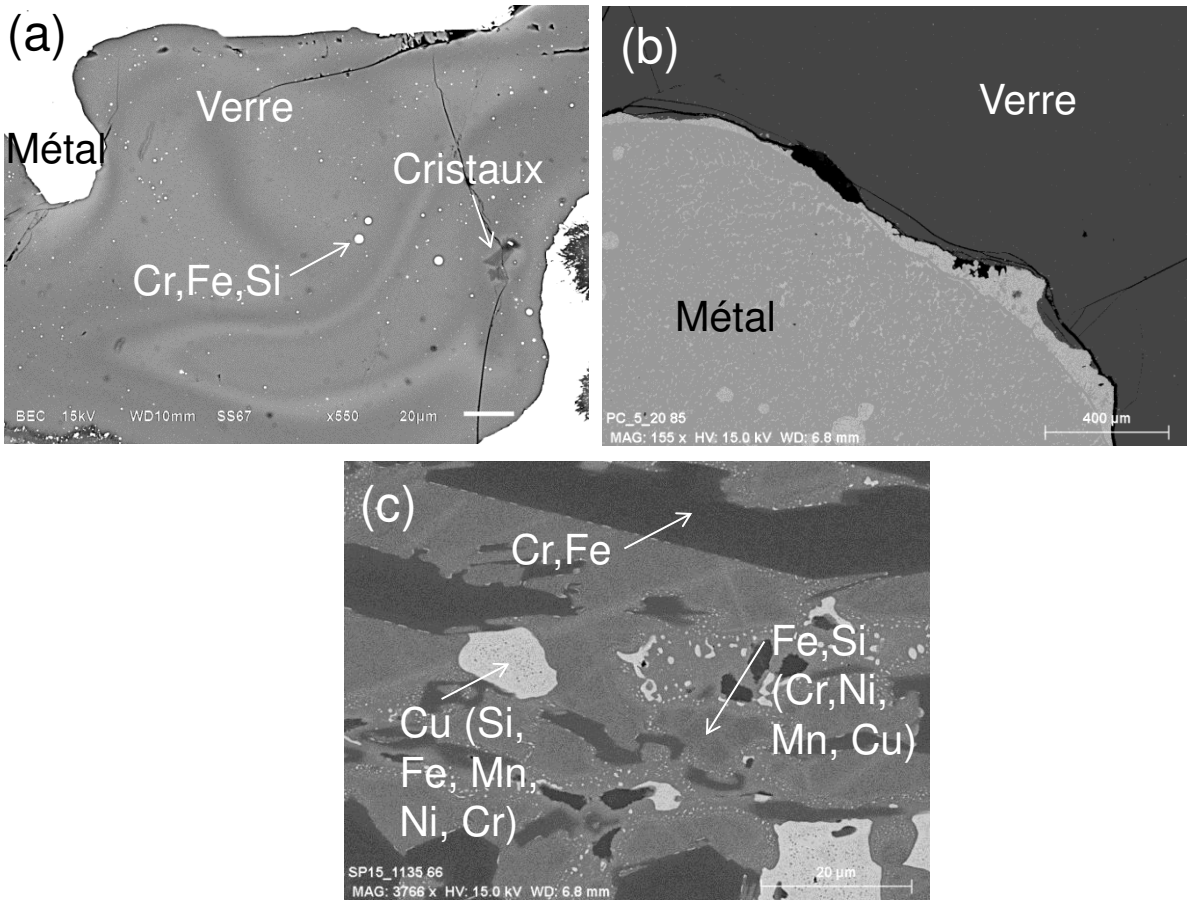

Figure 84. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon CNd6-InoxCuAl (a) après 15 min et (b) après 60 min et (c) la phase métallique après 180 min.

Lors des essais d'interactions verre-métal, l'aluminium métal s'est donc totalement oxydé et a réduit approximativement 32 % de la silice du verre selon l'équation redox suivante :

$$4\,Al^0 + 3\,SiO_2 \leftrightarrows 2\,Al_2O_3 + 3\,Si^0 \qquad \textit{(Équation 49)}$$

En supposant que cette réaction est totale avec comme réactif limitant l'aluminium métal, la composition théorique calculée est assez proche de la composition du verre CNd6-Al au bout de 3h (Tableau 47). Notons que les quantités d'aluminium introduites sont très petites (de l'ordre de 9 à 10 mg) et ainsi la moindre perte de matière, notamment lors du mélange des métaux, peut engendrer des différences de composition non négligeables. L'enrichissement en silicium de la phase Fe-Cr-Cu confirme que le silicium métal formé migre vers la phase métallique lors des interactions verre-métal.

Cette réduction de la silice par l'aluminium métal a déjà été observée dans des composés céramiques (Gao et al., 1995; Liu and Koster, 1996; Moya et al., 1999).

		$\%_{mass.}$ **Oxydes**					
Verre		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Nd_2O_3	MnO	Cr_2O_3
CNd6 (nominale)		54,06	9,99	31,91	4,05	/	/
CNd6-InoxCuAl		35,90 ± 0,32	28,01 ± 0,14	31,86 ± 0,21	4,23 ± 0,14	/	/
Composition calculée selon l'Équation 49		33,99	30,94	31,12	3,95	/	/
		$\%_{mass.}$ **Éléments**					
Phase métallique		Fe	Cr	Ni	Cu	Mn	Si
CNd6-InoxCuAl	Phase claire	4,00 ± 2,24	0,12 ± 0,26	1,77 ± 0,23	91,11 ± 1,78	1,71 ± 0,46	1,30 ± 0,35
	Phase grise	72,38 ± 1,69	3,01 ± 0,76	9,84 ± 0,68	2,90 ± 1,54	1,97 ± 0,37	9,89 ± 0,89
	Phase sombre	51,46 ± 0,94	46,88 ± 0,69	0,55 ± 0,10	0	1,10 ± 0,17	0

Tableau 47. Compositions chimiques en pourcentages massiques d'éléments de l'échantillon CNd6-InoxCuAl après 3h de fusion (3 à 11 pointés EDS par phase).

III.1.2.2 Verre avec sodium

Dans un second temps, nous considérons le verre dopé en néodyme riche en sodium (NNd6).

Dans ce verre NNd6InoxCuAl, une forte volatilisation est observée en présence de la phase métallique Inox-Cu-Al après 3h (Tableau 48). Le sodium peut être réduit à l'état métallique par l'aluminium métal selon la réaction suivante :

$$\mathbf{2}\ \boldsymbol{Al^0} + \mathbf{3}\ \boldsymbol{Na_2O} \leftrightarrows\ \boldsymbol{Al_2O_3} + \mathbf{6}\ \boldsymbol{Na^0_{(g)}} \qquad \textit{(Équation 50)}$$

La volatilisation du sodium peut également avoir lieu par l'action du creuset C_g et de la phase Inox-Cu. Cette volatilisation complique les interprétations car elle provoque une hausse des pourcentages massiques des différents éléments du verre. En dépit de ces changements, un appauvrissement effectif en silice et un enrichissement en alumine de matrice vitreuse sont observés. Ainsi, les mêmes mécanismes redox qu'avec le verre sans sodium se produisent en présence de la phase Inox-Cu-Al, c'est-à-dire une réduction partielle de la silice par l'aluminium métal (totalement oxydé) dans l'échantillon NNd6-InoxCuAl. Après 3h, la composition de la matrice est homogène et présente très peu de cristaux (Figure 85).

	$\%_{mass.}$ Oxydes				
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Nd_2O_3
NNd6 (nominale)	52,91	9,78	12,03	21,23	4,05
NNd6-InoxCuAl	50,69 ± 1,23	25,78 ± 1,01	14,02 ± 0,84	4,44 ± 0,22	5,07 ± 0,15

Tableau 48. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes du verre NNd6-InoxCuAl après 3h de fusion (7 pointés EDS).

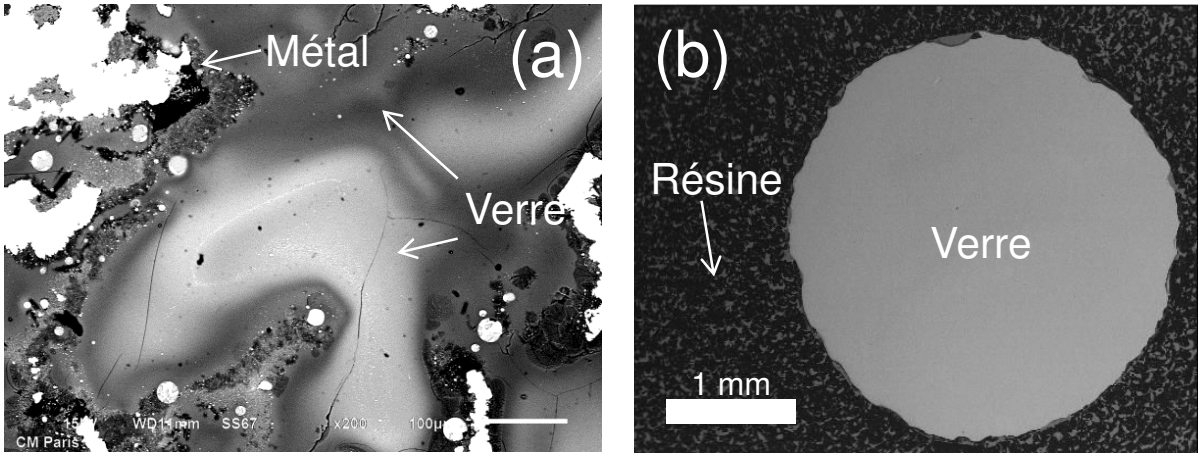

Figure 85. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon NNd6-InoxCuAl (a) après 15 min et (b) après 180 min.

Des mécanismes similaires sont observés en présence de phase métallique InoxCuAl ou d'aluminium seul dans les verres dopés en hafnium, néodyme et uranium (Tableau 49). Pour cette raison, les résultats sur ces échantillons ne sont pas détaillés. Nous pouvons remarquer que l'enrichissement en alumine dans le verre est moins important dans les verres dopés en uranium. Cela est probablement dû à la perte de matière, et notamment d'aluminium lors de la préparation plus délicate des essais en uranium. La quantité d'aluminium a un impact sur le potentiel redox du verre. Lorsqu'elle diminue, le potentiel redox du verre est un peu plus oxydant ce qui permet une légère oxydation du chrome dans ces essais.

	$\%_{mass.}$ Oxydes							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	HfO_2	Nd_2O_3	UO_2	Cr_2O_3
CNd6-Al	35,46 ± 0,32	29,95 ± 0,52	30,61 ± 0,27	0	0	3,98 ± 0,16	0	0
NNd6-Al	50,62 ± 0,70	30,36 ± 0,68	12,33 ± 0,14	2,30 ± 0,07	0	4,39 ± 0,21	0	0
NHf6-InoxCuAl	45,29 ± 1,30	28,48 ± 0,63	11,22 ± 0,71	9,76 ± 0,27	5,23 ± 0,33	0	0	0
NU6-InoxCuAl	51,62 ± 1,26	20,74 ± 0,70	15,89 ± 1,01	8,02 ± 0,44	0	0	3,24 ± 0,22	0,48 ± 0,06
CU6-InoxCuAl	44,02 ± 0,49	16,94 ± 0,17	33,41 ± 0,52	0	0	0	4,87 ± 0,16	0,76 ± 0,10

Tableau 49. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes des verres dopés en néodyme, en hafnium et en uranium après 3h de fusion en présence d'une phase métallique (5 à 12 pointés EDS).

Pour conclure, les résultats présentés sont en accord avec les données thermodynamiques en corps pur et montrent que l'aluminium métal possède un rôle prépondérant par rapport aux autres métaux dans les mécanismes redox. Dans notre cas (avec un rapport massique d'aluminium sur verre, R_{Al} = 0,12), l'oxydation de l'aluminium est totale mettant en évidence son caractère très réducteur. La présence d'aluminium provoque la réduction de la silice et du sodium contenu dans le verre ce qui modifie composition par un enrichissement important en alumine et un appauvrissement en silice et en sodium. Plus la quantité d'aluminium est élevée, plus la réduction est importante. Elle se produit assez rapidement. Par comparaison, la vitesse de réduction d'un bloc de céramique de silice par de l'aluminium fondu est de l'ordre de 1,6 $mm.h^{-1}$ à 1100°C (Liu and Koster, 1996). De nombreuses cristallisations sont également observées au cours de ces interactions verre-métal. Elles seront décrites par la suite (paragraphe IV.1).

III.2. Localisation de l'uranium et de ses simulants

Dans cette partie, nous nous consacrons à la localisation et la répartition qualitative de l'uranium et de ses simulants au sein des phases vitreuse et métallique. L'objectif est de savoir si ces éléments sont réduits à l'état métallique lors des interactions verre-métal et de connaître leur répartition.

La localisation de l'uranium et de ses simulants est tout d'abord abordée en présence de la phase métallique moyenne (Inox-Cu-Al) et ensuite en présence d'aluminium seul. Les phénomènes observés sont effectivement différents en fonction des phases métalliques considérées.

III.2.1 Phase métallique moyenne (Inox-Cu-Al)

D'après les résultats précédents, le néodyme est toujours dans la matrice vitreuse en présence de la phase métallique Inox-Cu-Al. Ce résultat est identique pour l'hafnium (Figure 86). Notons que les simulants de l'uranium n'ont jamais été observés dans une phase métallique. Dans ces conditions, le néodyme et l'hafnium ne semblent pas être réduits à l'état métallique.

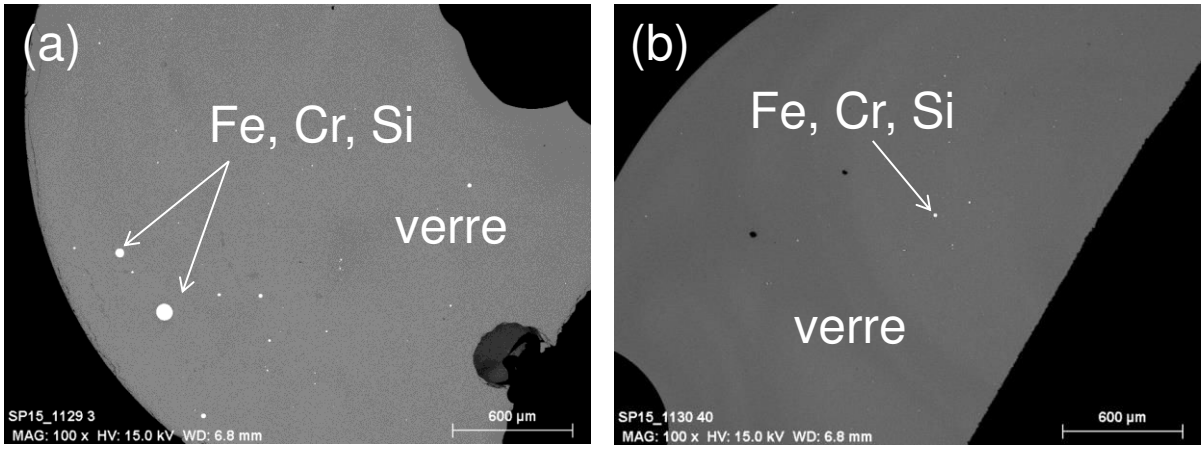

Figure 86. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de la partie verre de l'échantillon NHf6-InoxCuAl après (a) 15 min et (b) 180 min.

De la même manière, l'uranium n'est pas observé à l'état métallique en présence de la phase Inox-Cu-Al. Dans les verres CU6-InoxCuAl et NU6-InoxCuAl, l'uranium est présent uniquement dans le verre et sous forme de cristaux d'UO_2. Ces cristaux de quelques microns sont localisés au niveau de l'interface de la phase métallique ou du pourtour des billes métalliques présentes dans le verre pour l'échantillon CU6-InoxCuAl (Figure 87, d). Les cristaux d'UO_2 sont présents sur l'ensemble du verre NU6-InoxCuAl et sont fortement concentrés à l'interface des phases métalliques (Figure 87, a et b). Les mêmes observations sont faites pour les échantillons à un temps plus long de 3h.
Les compositions des matrices vitreuses hors hétérogénéités NU6-InoxCuAl et CU6-InoxCuAl après une fusion de 3h sont données dans le Tableau 49. Elles sont homogènes et la concentration en uranium est de 3,2 et 4,9 $\%_{mass.}$ UO_2 dans les verres, respectivement NU6-InoxCuAl et CU6-InoxCuAl en accord la proportion de cristaux présents dans chaque échantillon. Ces teneurs en uranium sont inférieures aux valeurs de solubilité déterminées précédemment (entre 6 et 7 $\%_{mass.}$ UO_2 à une $fO_2 = 10^{-12,9}$ atm et à 1400°C) en raison d'une modification de la composition du verre (perte de silice et de sodium, enrichissement en alumine). Des auteurs ont montré que la solubilité de l'uranium dans le verre diminue avec l'augmentation de la quantité d'alumine par rapport à celle des oxydes modificateurs de réseau (Domine and Velde, 1985). Il est possible aussi que la présence de phases métalliques favorise la formation de cristaux d'UO_2 au sein du verre par nucléation hétérogène.

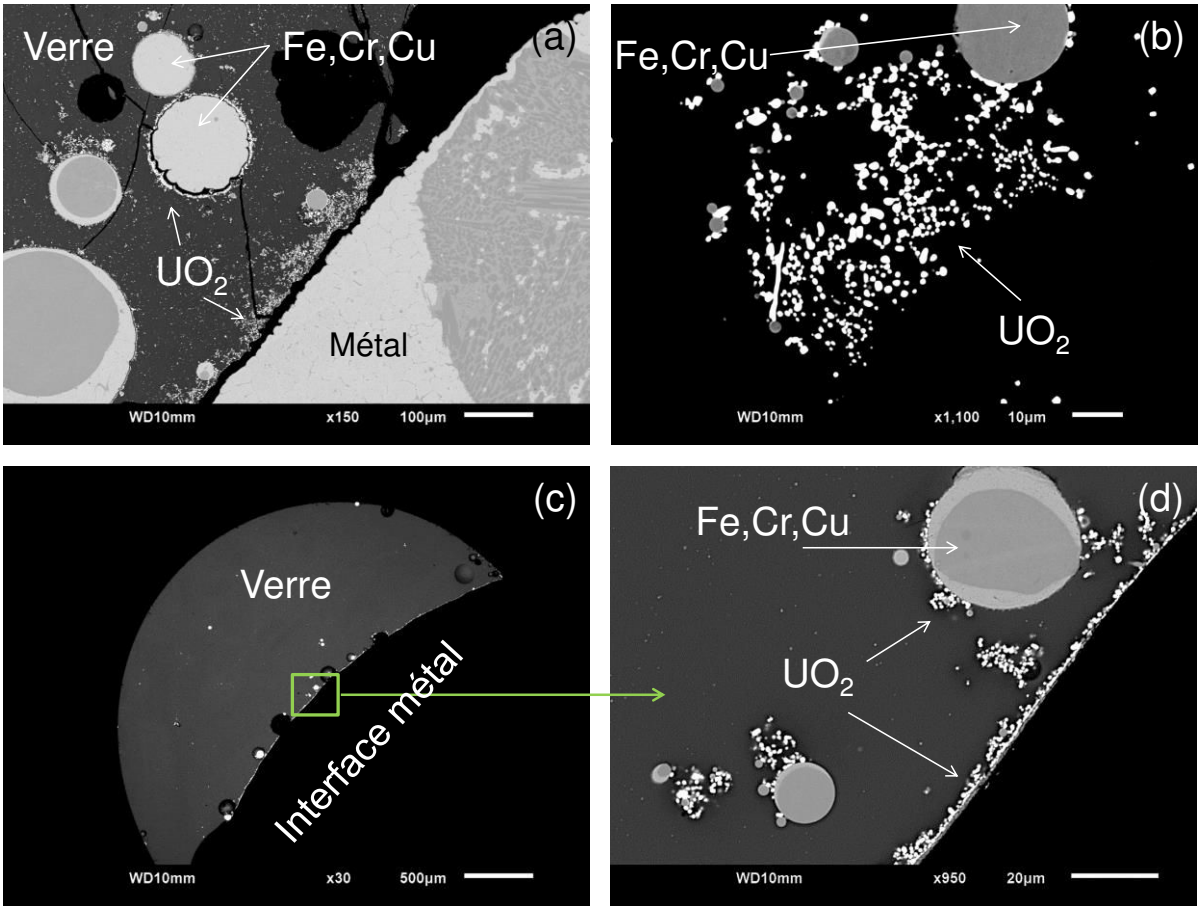

Figure 87. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons après 15 min (a) et (b) NU6-InoxCuAl et (c) et (d) CU6-InoxCuAl.

En conclusion, l'uranium et ses simulants ne sont pas réduits à l'état métallique en présence de la phase moyenne Inox-Cu-Al dans les proportions utilisées (mélange de poudres). Bien que l'aluminium au sein de la phase métallique moyenne impose un environnement très réducteur, l'uranium reste localisé dans la matrice vitreuse.
Des cristallisations d'oxydes d'uranium sont, néanmoins, possibles au contact des phases métalliques. Notons l'absence de carbures uranium observés dans nos échantillons. Ces carbures d'uranium sont réputés stables mais sont difficiles à observer par EDS (métallisation au carbone).

III.2.2 Phase métallique Al seul

Dans le but d'exacerber les interactions verre-métal, des expériences ont été réalisées en mettant uniquement l'aluminium métal au contact du verre avec le même rapport R_{Al}, égal à 0,12.
Dans ces essais, les localisations du néodyme, de l'hafnium et de l'uranium sont examinées de manière séparée.

III.2.2.1 Localisation du néodyme

La Figure 88 illustre l'échantillon NNd6-Al à différents temps d'interaction verre-métal. Dans ce verre riche en sodium, une réduction de la silice et du sodium par l'aluminium métal se produit en cohérence avec les mécanismes redox précédents (Tableau 49). L'échantillon

correspond à une bille de verre remplie de trous après 15 min mais également à des temps plus longs (Figure 88, a). Ces trous semblent être les vides laissés par l'aluminium après son oxydation. Des zones d'interactions verre-métal spécifiques sont observées. Dans ces zones de l'échantillon, du silicium métal, avec un contraste proche de celui du verre, est présent entouré par une gangue d'alumine sombre (Figure 88, b). Les formations de cette gangue d'alumine et du silicium métal sont représentatives de l'oxydation de l'aluminium métal par la silice (Liu and Koster, 1996).

Après 15 min, quelques phases métalliques contenant les éléments Nd, Si et Al (environ 2 à 3 dans la section analysée) sont observées entre le silicium métal et la gangue d'alumine (Figure 88, c). Cette zone d'interactions verre-métal est mise en avant par la réalisation d'une cartographie X (Figure 89). Le néodyme est à l'état métallique dans ces phases. Les pointés EDS révèlent que la phase principale semble être le composé défini $NdAl_2Si_2$ en accord avec le diagramme de phases Nd-Al-Si (Tableau 50 et Figure 91). Cette phase peut contenir de faibles teneurs en calcium et être appauvrie en aluminium. Le diagramme de phases Nd-Si-Al présenté est obtenu pour une température de 500°C, il est possible que le composé défini $NdAl_2Si_2$ se forme au cours du refroidissement.

Après 30 min, la taille du composé métallique défini diminue fortement en passant de 10 µm à quelques microns puis il finit par totalement disparaître après 1h à 1400°C (Figure 88, d). La gangue d'alumine et le silicium métal sont toujours présents après 1h et 3h.

Pointés EDS des phases Nd-Al-Si	**$\%_{at.}$ Eléments**				
	O	Si	Al	Ca	Nd
Pointé 1 (phase grise)	3	37	39	3	18
Pointé 2 (phase blanche)	4	45	17	0	33

Tableau 50. Composition chimique en pourcentages atomiques des éléments, acquise par EDS, des phases complexes contenant du néodyme à l'état métallique, observées dans l'échantillon NNd6-Al.

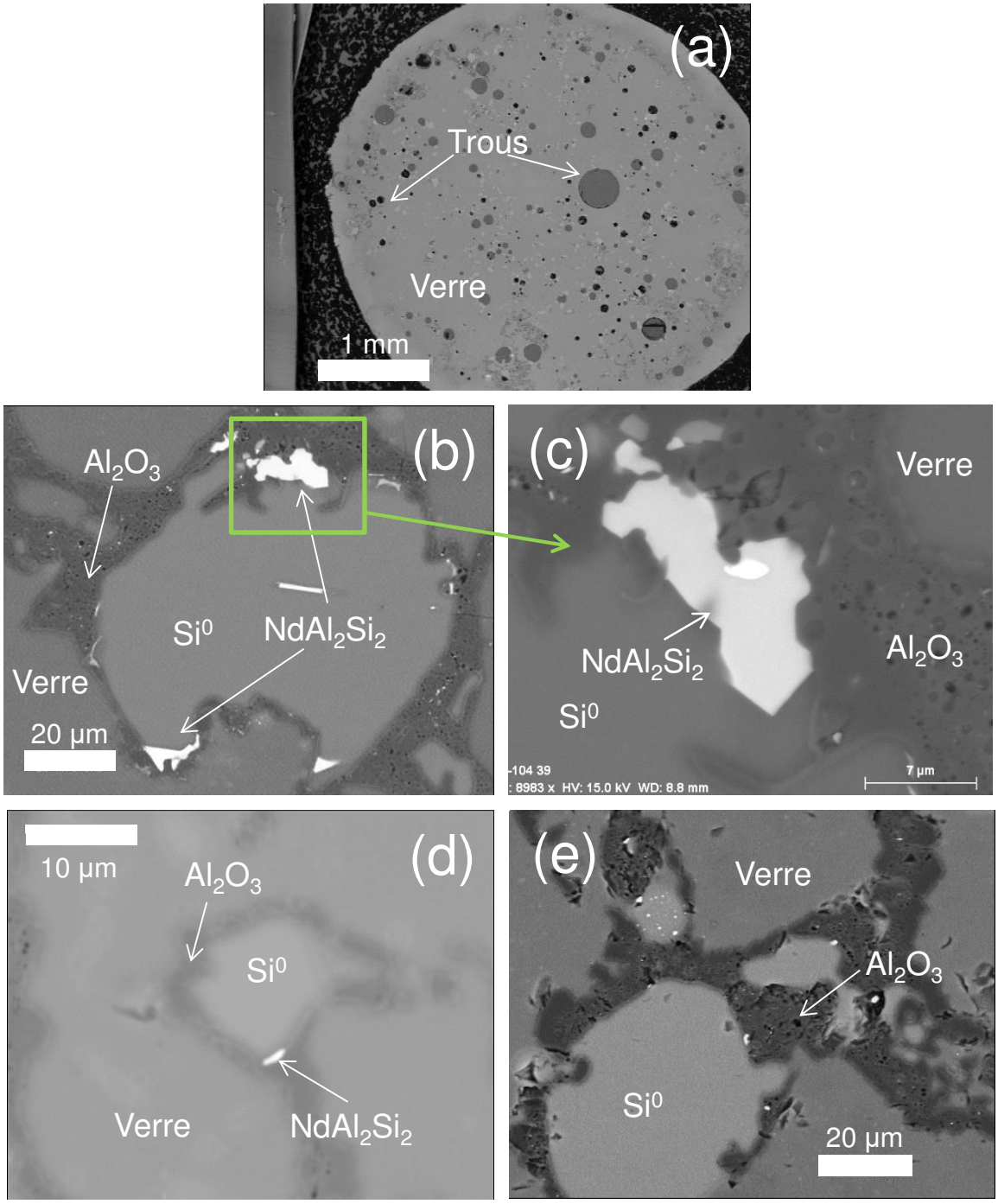

Figure 88. Clichés MEB en électrons rétrodiffusée de l'échantillon NNd6-Al après (a), (b) et (c) 15 min, (d) 30 min et (e) 60 min.

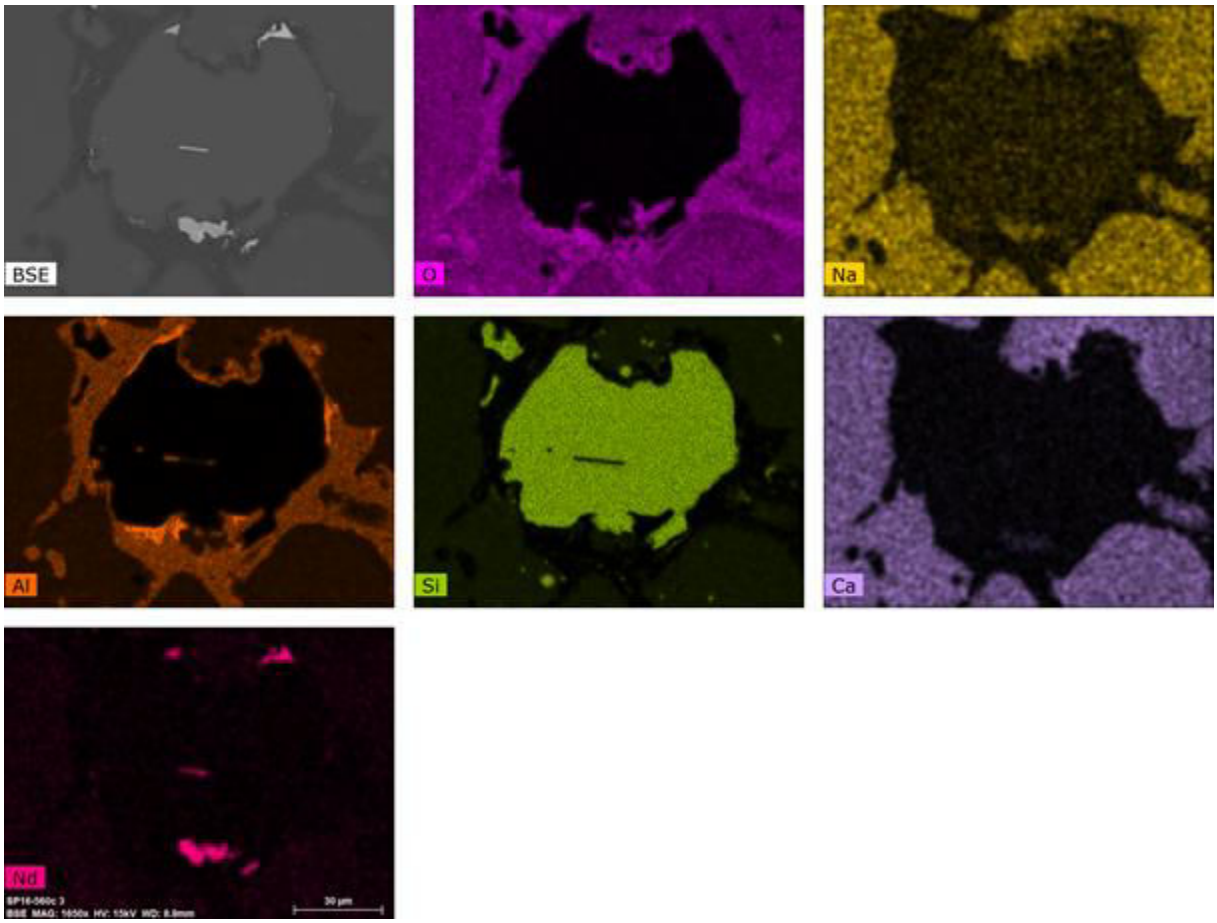

Figure 89. Cartographie X par MEB de la zone d'interactions verre-métal de l'échantillon NNd6-Al.

Dans le verre sans sodium CNd6-Al, le néodyme n'est pas observé à l'état métallique quel que soit le temps (Figure 99). L'échantillon ne présente pas la gangue d'alumine dans ce cas-là mais de nombreuses cristallisations.
En revanche, dans l'échantillon CNd6-Al2 dans lequel la poudre d'aluminium est directement déposée dans le creuset C_g puis recouverte de la poudre de verre sans mélanger le système, une importante gangue d'alumine se forme au niveau de la zone d'interactions verre-métal (Figure 90, a). Au sein de cette gangue, des phases métalliques Nd-Al-Si et du silicium métal sont également observés (Figure 90, b). La phase claire correspond au composé défini $NdAl_2Si_2$ tandis que la phase sombre correspond à un enrichissement en calcium de ce composé défini au détriment du néodyme (Tableau 51). Après une heure, une progression du front d'interactions verre-métal est remarquée avec l'extension de la gangue d'alumine au sein de l'échantillon (Figure 90, c et d).

Pointés EDS des phases Nd-Al-Si	**$\%_{at.}$ Eléments**				
	O	Si	Al	Ca	Nd
Pointé 1 (phase blanche)	3	37	40	2	18
Pointé 2 (phase grise)	3	38	38	16	4

Tableau 51. Composition chimique en pourcentages atomiques des éléments, acquise par EDS, des phases complexes contenant du néodyme à l'état métallique, observées dans l'échantillon CNd6-Al2.

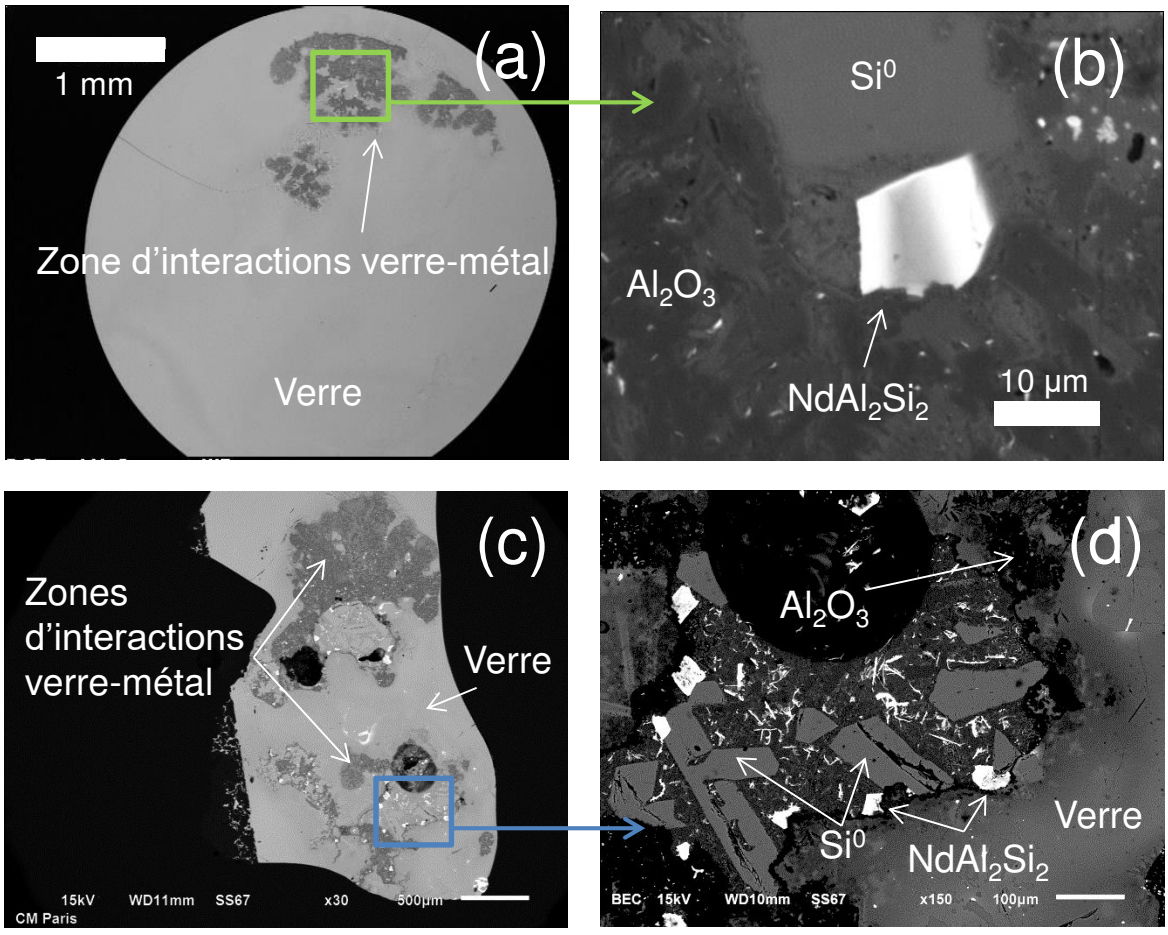

Figure 90. Clichés MEB en électrons rétrodiffusée de l'échantillon CNd6-Al2 (a) et (b) après 15 min et (c) et (d) après 60 min.

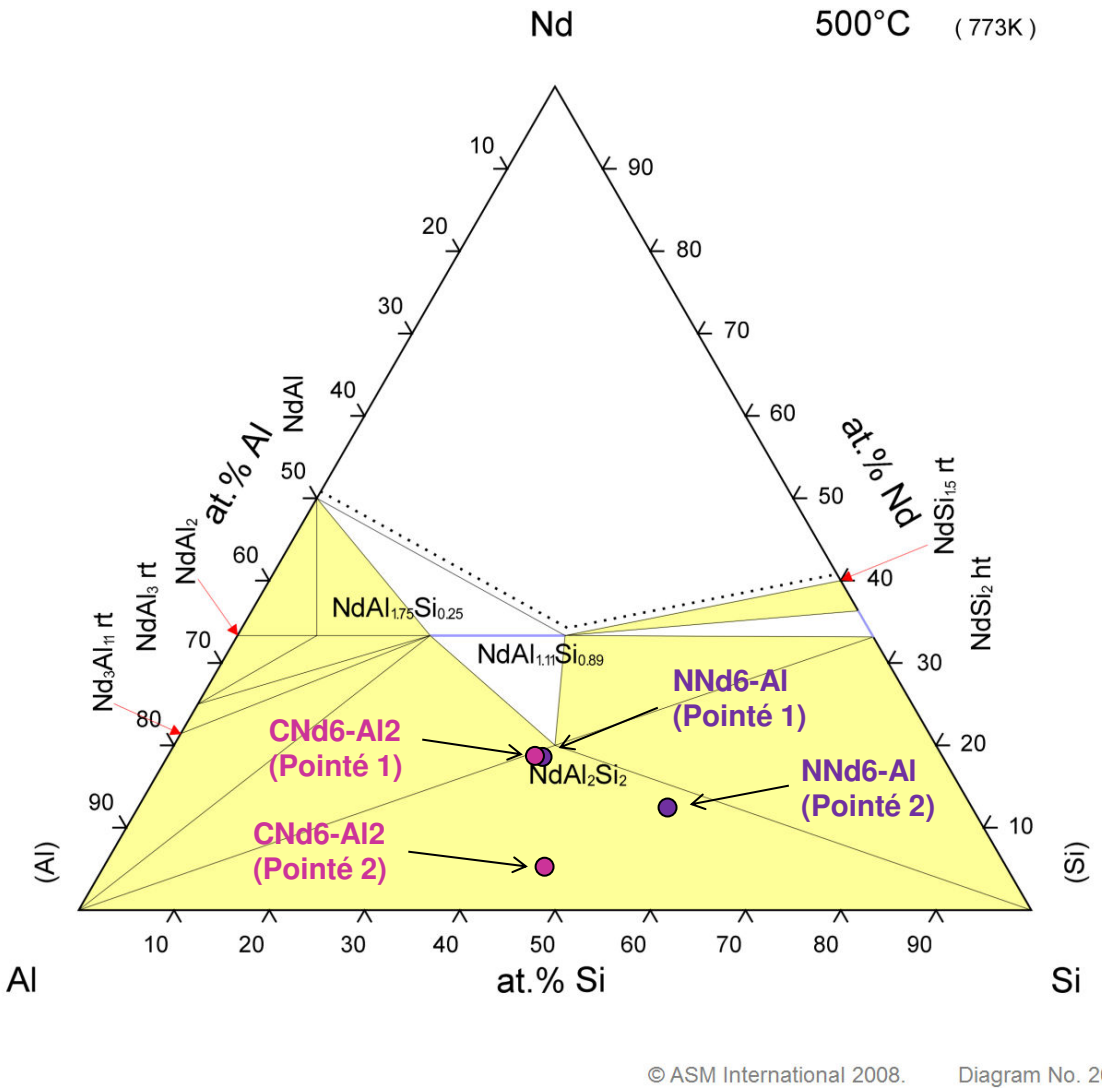

Figure 91. Diagramme ternaire du système Nd-Al-Si à 500°C (Long et al., 2001) dans lequel sont représentés les pointés EDS des phases métalliques contenant le néodyme au sein des verres NNd6-Al et CNd6-Al2.

Ces résultats mettent en évidence le double rôle de la gangue d'alumine. D'une part, elle bloque cinétiquement la réduction préférentielle de la silice par l'aluminium métal à cause d'un défaut de silice. En effet, une fois que toute la silice a été réduite autour de l'aluminium, la gangue d'alumine forme une barrière physique qui empêche l'aluminium d'accéder à la silice environnante. Par conséquent, d'autres éléments sont réduits par l'aluminium comme le néodyme et le calcium en se stabilisant dans des composés définis ou des alliages. D'autre part, la gangue d'alumine limite, de la même façon, la ré-oxydation de ces composés métalliques selon les réactions simplifiées suivantes:

$$3\,SiO_2 + 4\,Nd^0_{(Al,Si,Ca)} \leftrightarrows 2\,Nd_2O_3 + 3\,Si^0 \qquad \textit{(Équation 51)}$$

$$3\,Na_2O + 2\,Nd^0_{(Al,Si,Ca)} \leftrightarrows Nd_2O_3 + 6\,Na^0 \qquad \textit{(Équation 52)}$$

En conclusion, à 1400°C, l'aluminium métal est capable de réduire le néodyme à l'état métallique en présence de la gangue d'alumine par stabilisation dans des alliages ou des composés définis tels que $NdAl_2Si_2$. Au cours du temps, ces composés métalliques se ré-

oxydent. Ces résultats concordent avec les résultats obtenus avec la phase métallique moyenne Inox-Cu-Al. En l'absence de la gangue d'alumine, le néodyme est présent au sein de la matrice vitreuse. Le potentiel réducteur de l'aluminium métal est aussi susceptible d'être diminué par l'abaissement de son activité au sein de la phase métallique Inox-Cu-Al. Une étude thermodynamique plus poussée mériterait d'être menée afin d'acquérir des données supplémentaires.

III.2.2.2 Localisation de l'hafnium

Des essais d'interactions verre-métal sont réalisés avec le verre riche en sodium dopé en hafnium (NHf6-Al) pour des temps de 15 min et 180 min.
De multiples zones d'interactions verre-métal similaires à celles observées dans le cas du néodyme sont constatées dans le verre après 15 min. Ces zones correspondent à du silicium métal entouré par une gangue d'alumine dans lesquelles des phases métalliques Hf-Si sont présentes (Figure 92, b). Le verre présente aussi de nouvelles zones d'interactions verre-métal composées des billes métalliques spécifiques. Ces billes métalliques, très nombreuses, ont une taille allant de 1 à 50 µm et se composent de silicium métal et des phases métalliques Hf-Si (Figure 92, c et Figure 93). Notons l'absence générale de la gangue d'alumine autour de ce type de billes métalliques.

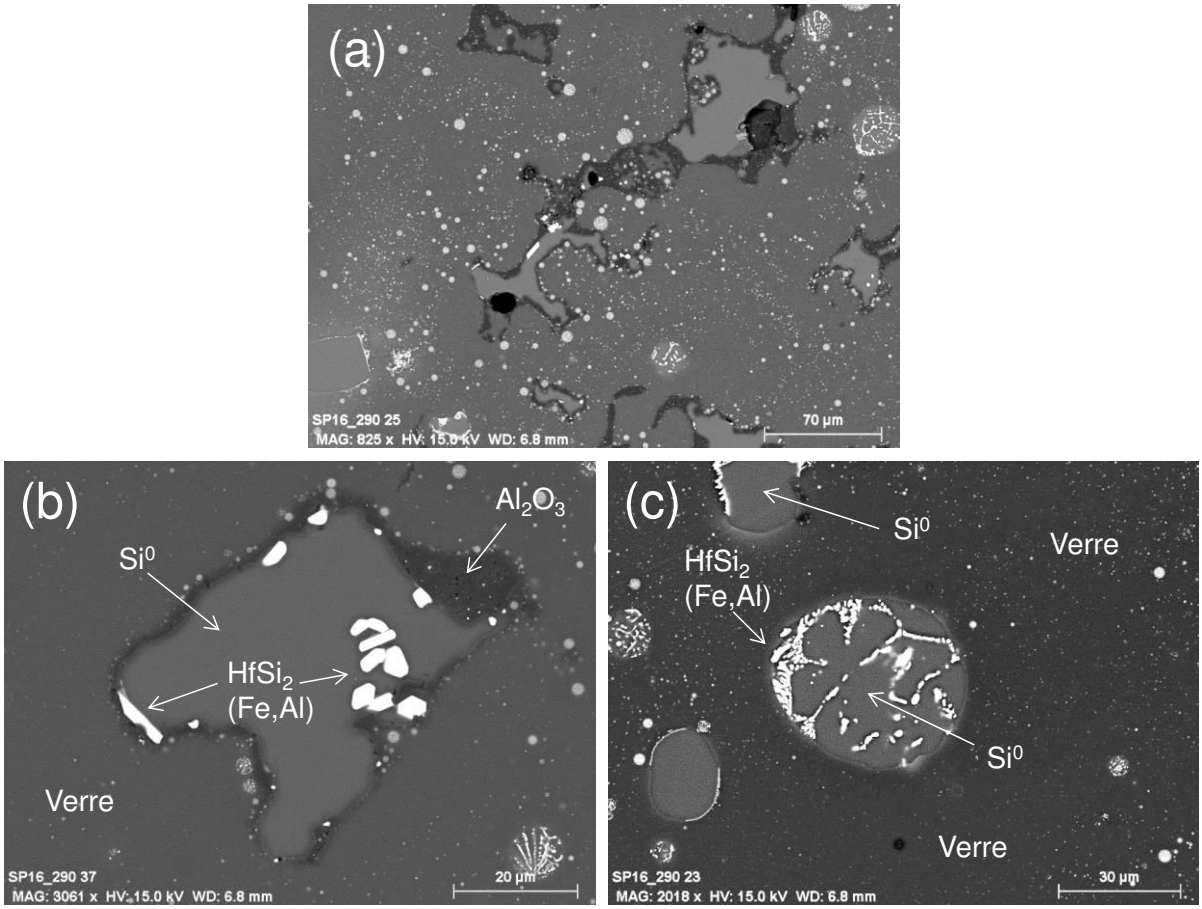

Figure 92. Clichés MEB en électrons rétrodiffusée de l'échantillon NHf6-Al après 15 min.

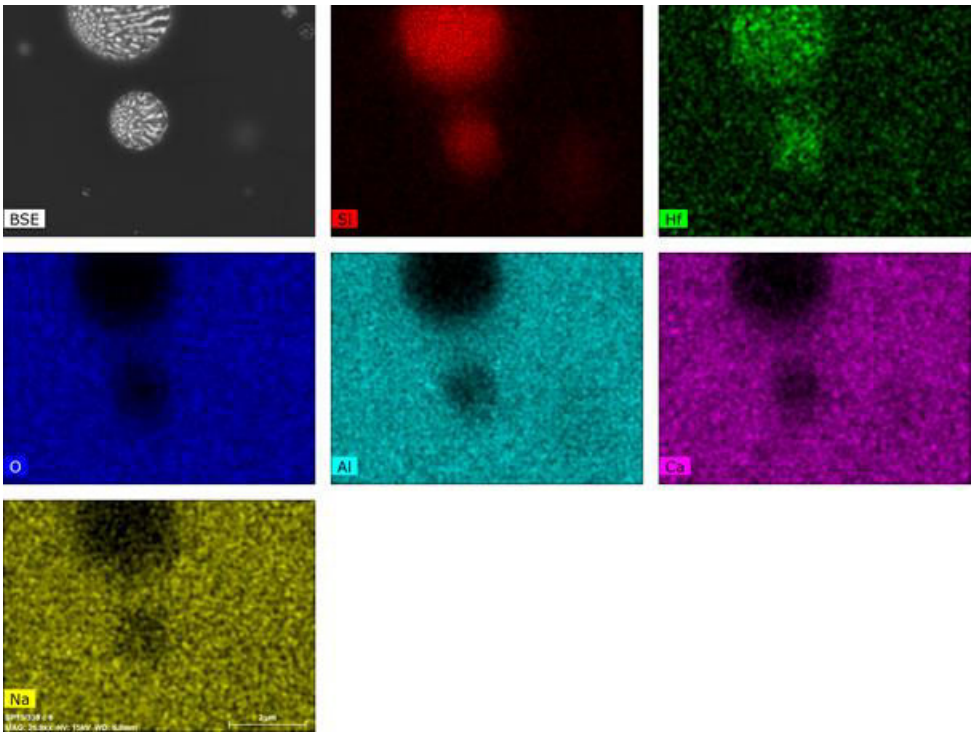

Figure 93. Cartographie X par MEB des billes métalliques présentes dans le verre NHf6-Al.

D'après les analyses EDS, les phases Hf-Si observées au contact du silicium métal correspondent au composé défini $HfSi_2$ (Tableau 52). Ces composés définis présentent des traces d'aluminium, de fer et d'oxygène. (Figure 94). D'après le diagramme de phases Hf-Si, les composés définis $HfSi_2$ sont soit présents à 1400°C en équilibre avec un liquide riche en silicium et contenant de l'hafnium soit ils ont pu se former au cours du refroidissement. Les formes rondes des billes métalliques Hf-Si sont en faveur d'un liquide qui a démixé en deux phases en dessous de 1325 °C ($HfSi_2$ et Si) lors du refroidissement.

Pointés EDS des phases Hf-Si	**$\%_{at.}$ Eléments**				
	O	Si	Hf	Al	Fe
Pointé 1	6	62	30	0	2
Pointé 2	6	58	33	3	0

Tableau 52. Composition chimique en pourcentages atomiques des éléments, acquise par EDS, des phases complexes contenant de l'hafnium à l'état métallique, observées dans l'échantillon NHf6-Al.

Comme pour le néodyme, l'aluminium métal à 1400°C peut donc réduire l'hafnium à l'état métallique qui se stabilise thermodynamiquement par la formation de composés définis $HfSi_2$ ou d'alliages. En revanche, la gangue d'alumine ne semble pas nécessaire à cette réduction. Pour des temps très courts, des composés $HfSi_2$ sont observés sans présence environnante de la gangue. Par comparaison, la réduction de l'hafnium semble qualitativement plus facile que celle du néodyme en raison du nombre important de zones d'interactions verre-métal.

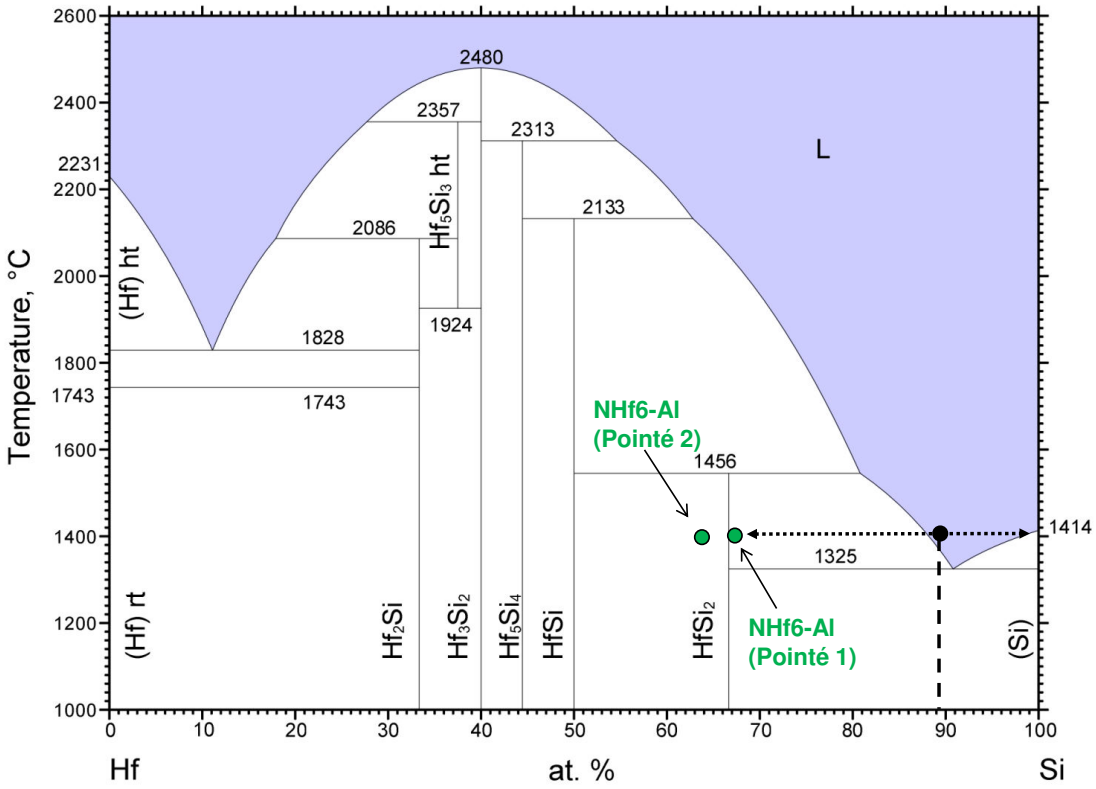

Figure 94. Diagramme de phases binaire Hf-Si (Zhao et al., 2000) dans lequel sont représentés les pointés EDS des composés métalliques contenant de l'hafnium au sein de l'échantillon NHf6-Al.

Après 180 min, l'échantillon NHf6-Al est très hétérogène (Figure 95, a). De nombreuses phases cristallines telles que le corindon (Al_2O_3), l'anorthite A ($CaAl_2Si_2O_8$), et HfO_2 sont observées au côté d'un verre résiduel et de silicium métal.
Pour la majorité des zones d'interactions verre-métal, la gangue d'alumine n'est plus présente autour du silicium métal (Figure 95, b). Au niveau de ces zones, des cristaux de HfO_2 sont observés à la place des composés définis $HfSi_2$. Par conséquent, ces phases $HfSi_2$ semblent avoir été ré-oxydées selon la réaction la plus probable :

$$\boldsymbol{SiO_2 + HfSi_2 \leftrightarrows HfO_2 + 3\,Si^0} \qquad \textbf{(Équation 53)}$$

En revanche, lorsque la gangue d'alumine continue d'entourer le silicium métal, les phases $HfSi_2$ sont encore présentes (Figure 95, c et d). La ré-oxydation n'est donc que partielle. Cela confirme le rôle de la barrière cinétique de la gangue d'alumine mis en évidence lors des essais avec les verres dopés au néodyme. Après 3h, le verre fortement cristallisé n'a plus la même composition de départ et l'alumine n'est plus dissoute.

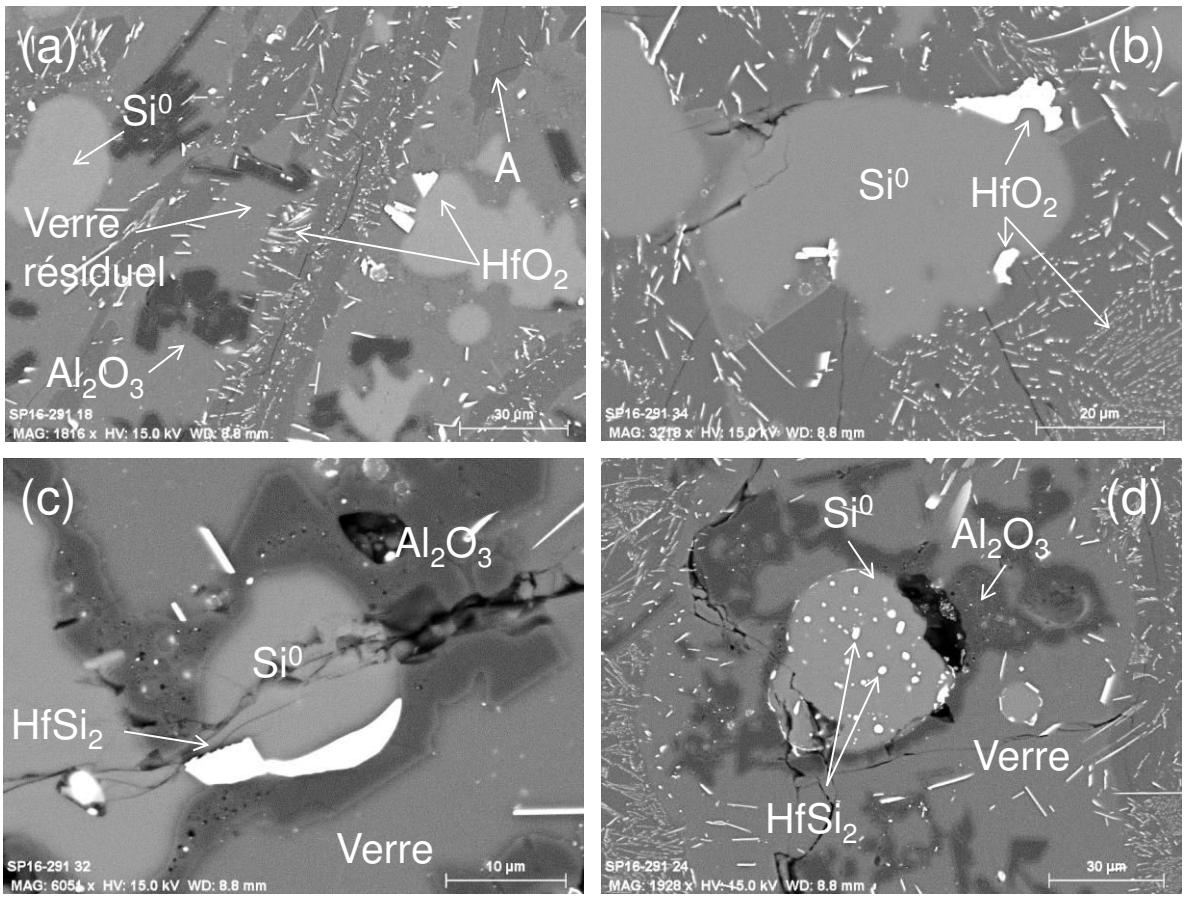

Figure 95.Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon NHf6-Al après 180 min (A correspond à l'anorthite).

III.2.2.3 Localisation de l'uranium

Un seul essai d'interaction verre-métal a été effectué avec le verre riche en alcalins et dopé en uranium pour un temps de 15 min. Dans cet essai, le verre NU6-Al est constitué de deux phases de contrastes chimiques différents (Figure 96, a). La phase claire correspond à la composition initiale NU6 avec une volatilisation du sodium (Tableau 53) ce qui signifie qu'elle n'est pas été encore affectée par les interactions entre le verre et l'aluminium métal. La phase sombre représente les zones où se produisent les interactions verre-métal (Figure 96, b et c). Dans la phase sombre, la matrice vitreuse est enrichie en alumine et appauvrie en uranium et légèrement en silice (Tableau 53). Elle présente également des hétérogénéités sous forme de billes contenant à la fois du silicium métal, des phases U-Si et des cristaux d'UO_2. Ces phases sont agencées dans une configuration particulière. Le silicium métal et les phases U-Si sont séparés du verre par des cristaux d'UO_2.

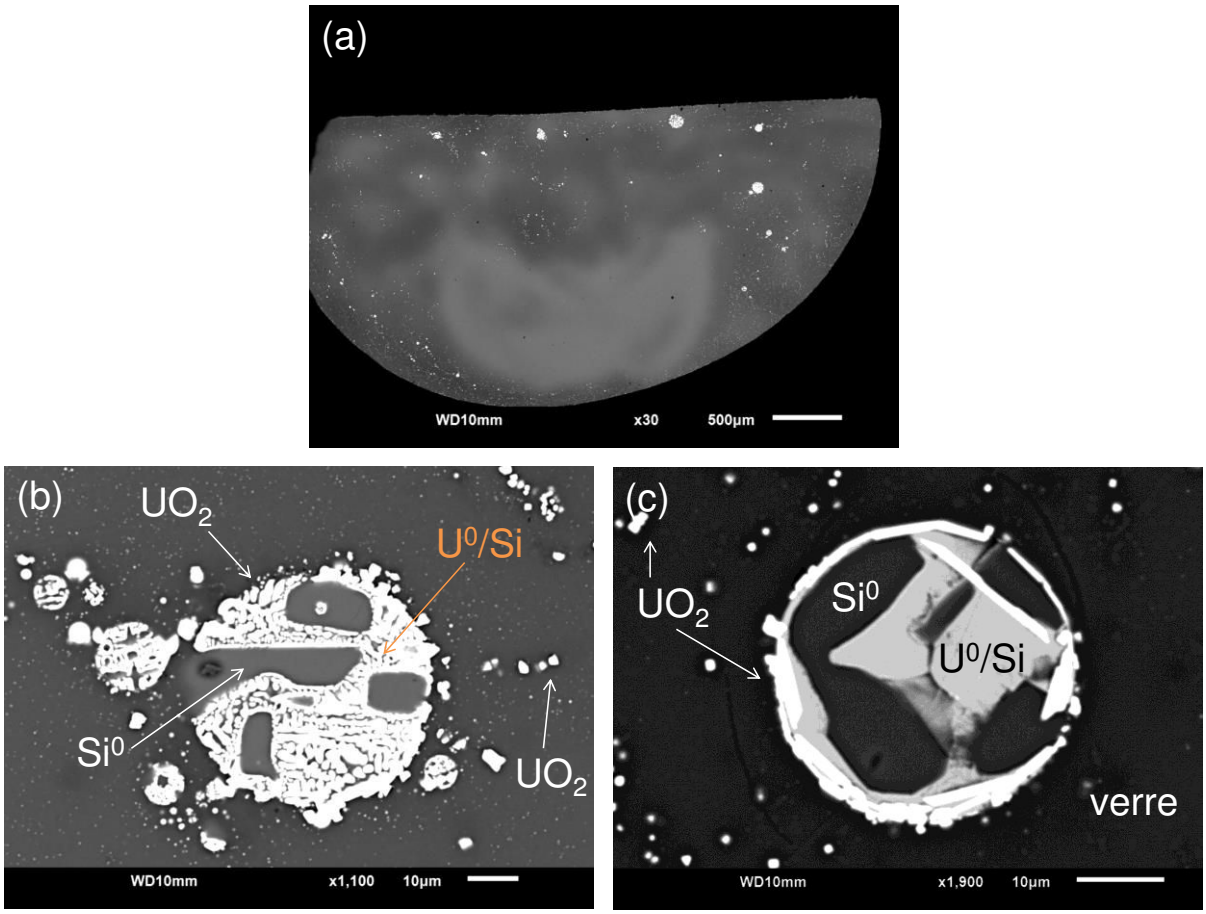

Figure 96. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon NU6-Al après 15 min.

	$\%_{mass.}$ Oxydes				
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	UO_2
NU6 (EDS)	54,59 ± 0,38	9,88 ± 0,15	15,20 ± 0,22	12,82 ± 0,31	7,50 ± 0,12
NU6-Al (zone claire)	54,49 ± 0,37	10,89 ± 0,30	20,55 ± 0,54	6,72 ± 0,26	7,25 ± 0,23
NU6-Al (zone sombre)	51,53 ± 1,02	21,60 ± 0,66	15,46 ± 0,67	8,08 ± 0,18	3,34 ± 0,35

Tableau 53. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes de deux zones caractéristiques de l'échantillon NU6-Al après 15 min de fusion (6 à 7 pointés EDS par zone).

D'après le diagramme de phases U-Si (Figure 97), de nombreux composés définis U-Si peuvent exister. D'après le calcul des constantes de réaction avec l'aluminium en corps pur, les composés définis USi_3 et U_3Si_5 apparaissent comme les composés U-Si les plus favorables thermodynamiquement. D'après les analyses EDS (Tableau 54), la phase observée dans le verre NU6-Al est un alliage de type U-Si riche en silicium. En comparant l'allure similaire du diagramme binaire U-Si à celui Hf-Si, les mêmes hypothèses qu'avec le composé défini $HfSi_2$ peuvent être émises pour l'uranium. À 1400°C, la phase observée semble être un seul liquide riche en silicium et contenant de l'uranium ou alors un autre liquide en équilibre avec le composé défini USi_3 ou du silicium métal. D'autres pointés EDS sur l'alliage formé seraient nécessaire afin de conclure. Dans la mesure où le composé USi_5

n'a pas été observé en accord avec sa position dans le diagramme U-Si, le composé défini USi_3 apparaît comme la phase formée la plus cohérente au cours du refroidissement. Par conséquent, le composé défini USi_3 est considéré en première pour les calculs thermodynamique.

Pointé EDS des phases U-Si	**$\%_{at.}$ Eléments**			
	O	Si	U	Fe
Pointé 1	0	82	17	1

Tableau 54. Composition chimique en pourcentages atomiques, acquise par EDS, d'une phase complexe contenant de l'uranium à l'état métallique, observée dans l'échantillon NU6-Al.

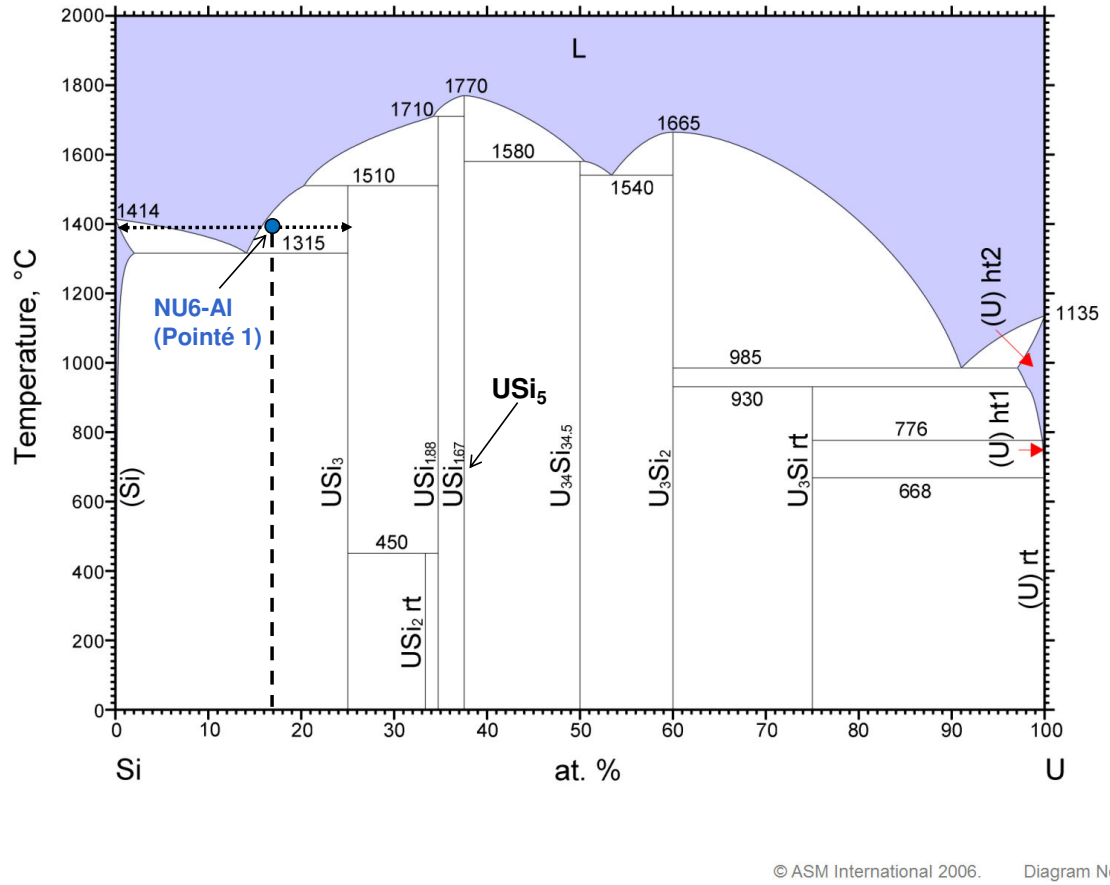

Figure 97. Diagramme de phases binaire U-Si (Okamoto, 2013) dans lequel est représenté le pointé EDS du composé complexe contenant l'uranium à l'état métallique dans le verre NU6-Al.

Les résultats soulignent que l'uranium est réduit à l'état métallique par stabilisation dans un alliage ou dans un composé défini USi_3 en présence d'aluminium métal seul ($R_A = 0,12$). Contrairement aux simulants, aucune gangue d'alumine n'est présente afin de limiter sa ré-oxydation dans la mesure où le verre NU6-Al est moins enrichi en alumine. En première approche (en corps purs), une ré-oxydation de l'uranium à l'état métallique est thermodynamiquement possible selon les réactions suivantes :

$$SiO_2 + USi_3 \leftrightarrows UO_2 + 4\ Si^0 \qquad \textit{(Équation 54)}$$

$$2\ Na_2O + USi_3 \leftrightarrows UO_2 + 4\ Na^+ + 3\ Si^0 \qquad \textit{(Équation 55)}$$

Les constantes d'équilibre associées à ces réactions sont en faveur de la ré-oxydation avec respectivement logK = 1,7 et logK = 7,9.

D'après les observations MEB (Figure 96, c), l'alliage d'uranium n'est pas directement en contact avec la matrice vitreuse car des cristaux d'UO_2 et du silicium métal sont présents à l'interface entre le verre et l'alliage. De la même manière qu'avec la gangue d'alumine, ces cristaux d'uranium sont susceptibles de ralentir la ré-oxydation de la phase métallique uranium. L'approche thermodynamique en corps pur n'est pas suffisante pour conclure. Des expériences à des temps plus longs permettraient de savoir si oui ou non la ré-oxydation des USi_3 a effectivement lieu.

Des calculs thermodynamiques plus pointus seraient également utiles afin d'étudier l'équilibre U-Si-O.

III.3. Bilan

Les mécanismes d'interactions verre-métal sont gouvernés par la présence de l'aluminium dans la phase métallique ainsi que par sa quantité. Par rapport au chrome et au manganèse, l'aluminium a un fort impact sur le verre. Il modifie à la fois sa microstructure (cristallisation) et sa composition par un enrichissement en alumine et un appauvrissement en silice et sodium. Plus la quantité d'aluminium est importante par rapport à celle du verre, plus les phénomènes sont accentués.

Dans nos conditions d'essais (R_{Al} = 0,12), l'uranium et ses simulants (néodyme et hafnium) sont toujours observés sous forme d'oxydes dans le verre en présence de la phase métallique Inox-Cu-Al. Des cristaux d'UO_2 sont néanmoins observés dans les verres dopés en uranium. La modification de la composition chimique provoquée par les interactions verre-métal (enrichissement en alumine et appauvrissement en silice et sodium) semble avoir un impact sur la solubilité de l'uranium dans le verre.

Dans des conditions spécifiques, c'est-à-dire en présence d'aluminium seul, le néodyme, l'hafnium et l'uranium sont réduits à l'état métallique par stabilisation dans des alliages ou des composés définis. La réduction des simulants est favorisée par la formation de la gangue d'alumine qui empêche à la fois l'aluminium de réduire préférentiellement la silice et la ré-oxydation des simulants à l'état métallique. En condition statique et sur des volumes de matière à l'échelle industrielle, la formation de cette gangue peut s'avérer gênante. Cependant, dans le procédé d'incinération-vitrification, un fort brassage du verre et des pièces métalliques est attendu au cours de la fusion. Par conséquent, cette gangue d'alumine peut être brisée. Lorsqu'elle est dissoute ou déstructurée, une ré-oxydation de ces éléments métalliques se produit au cours du temps. Un mécanisme de ré-oxydation de l'uranium métal est supposé mais nécessite d'être confirmé et mérite de plus amples investigations.

De manière qualitative, la réduction de l'hafnium à l'état métallique semble plus facile que celle du néodyme. L'uranium semble être un cas intermédiaire entre ses deux simulants. Ces expériences mettent aussi en évidence un comportement redox similaire entre l'uranium et l'hafnium car tous les deux sont réduits à l'état métallique dans des phases siliciures ($HfSi_2$ et probablement USi_3).

À partir de ces expériences d'interactions verre-métal, une nouvelle échelle est mise en place. Fondée sur les observations, elle repositionne de manière qualitative les couples du chrome et du manganèse proches et en dessous de la silice. Elle met également en avant de nouveaux couples redox contenant le néodyme, l'hafnium et l'uranium dans des alliages ou intermétalliques au-dessus du couple de l'aluminium.

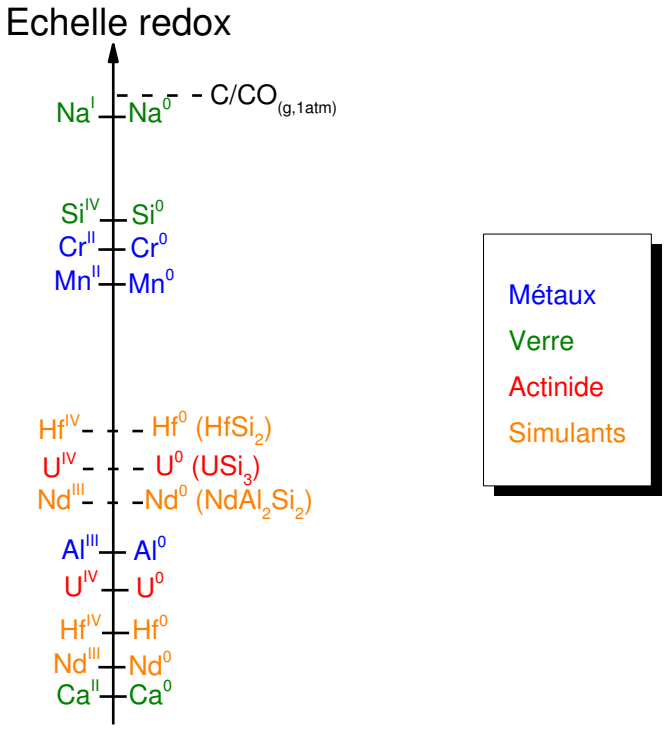

Figure 98. Échelle redox acquise par l'expérimentation.

IV. PHÉNOMÈNES DE CRISTALLISATION ET DE DISSOLUTION LORS DES INTERACTIONS VERRE-MÉTAL

Lors du suivi cinétique des interactions verre-métal, de nombreux cristaux se forment aux premiers instants, puis ont tendance à se dissoudre au cours du temps. Dans un premier temps, les phases cristallines observées ainsi que leur évolution dans le temps sont caractérisées. Et dans un second temps, les mécanismes de formation et dissolution de ces phases sont interprétés en utilisant le diagramme des phases CaO-Al_2O_3-SiO_2. Dans ce paragraphe, nous considérons uniquement les verres dopés en néodyme.

IV.1. Identification des phases cristallines au cours du temps

Trois verres dopés au néodyme, à savoir CNd6-Al, CNd6-InoxCuAl et NNd6-InoxCuAl sont détaillés dans ce paragraphe. Les cristaux sont observés par MEB et sont identifiés par EDS.

IV.1.1 Étude du verre CNd6-Al

Le verre CNd6-Al correspond au verre sans sodium mélangé avec de la poudre d'aluminium à 1400°C.
La Figure 99 montre l'évolution de la microstructure du verre CNd6-Al en fonction du temps. Après 15 min, le verre est fortement cristallisé. De nombreux cristaux aciculaires sombres de 10 à 50 µm sont observés (Figure 99, a et b). Les analyses EDS (Tableau 55) révèlent que ces cristaux correspondent à de l'anorthite de formule $CaSi_2Al_2O_8$. Ils cristallisent préférentiellement autour du silicium métal, présent en forte quantité (Figure 99, b). Le silicium métal sert de sites de nucléation hétérogène pour la croissance des cristaux d'anorthites. Quelques cristaux de corindon (Al_2O_3) sont également remarqués (Figure 99, c). À côté de l'alumine, des cristaux en forme d'aiguilles sont détectés. Ces aiguilles sont de petites tailles avec une longueur de quelques microns et une épaisseur inférieure au micron. En raison de leur petite taille, l'identification de ces cristaux est difficile. Nous supposons que ces cristaux possèdent une stœchiométrie de type $CaAl_{12}O_{19}$ correspondant à de l'hibonite. Nous verrons, par la suite, que cette hypothèse est en accord avec le diagramme de phase CaO-Al_2O_3-SiO_2. Il est possible qu'une substitution se produise entre le calcium et le néodyme dans ce type de cristaux (Tableau 55).

Les cristaux observés (l'anorthite, le corindon, l'hibonite) se dissolvent dans le verre au cours du temps. Après 30 min, les cristaux d'hibonite et le corindon ne sont plus observés, en revanche quelques cristaux d'anorthite sont toujours présents dans le verre (Figure 99, d). Les cristaux d'anorthite sont totalement dissouts dans le verre après 60 min (Figure 99, e). Des phases métalliques arrondies de silicium sont parsemées dans le verre, particulièrement visibles au microscope optique (Figure 99, f).

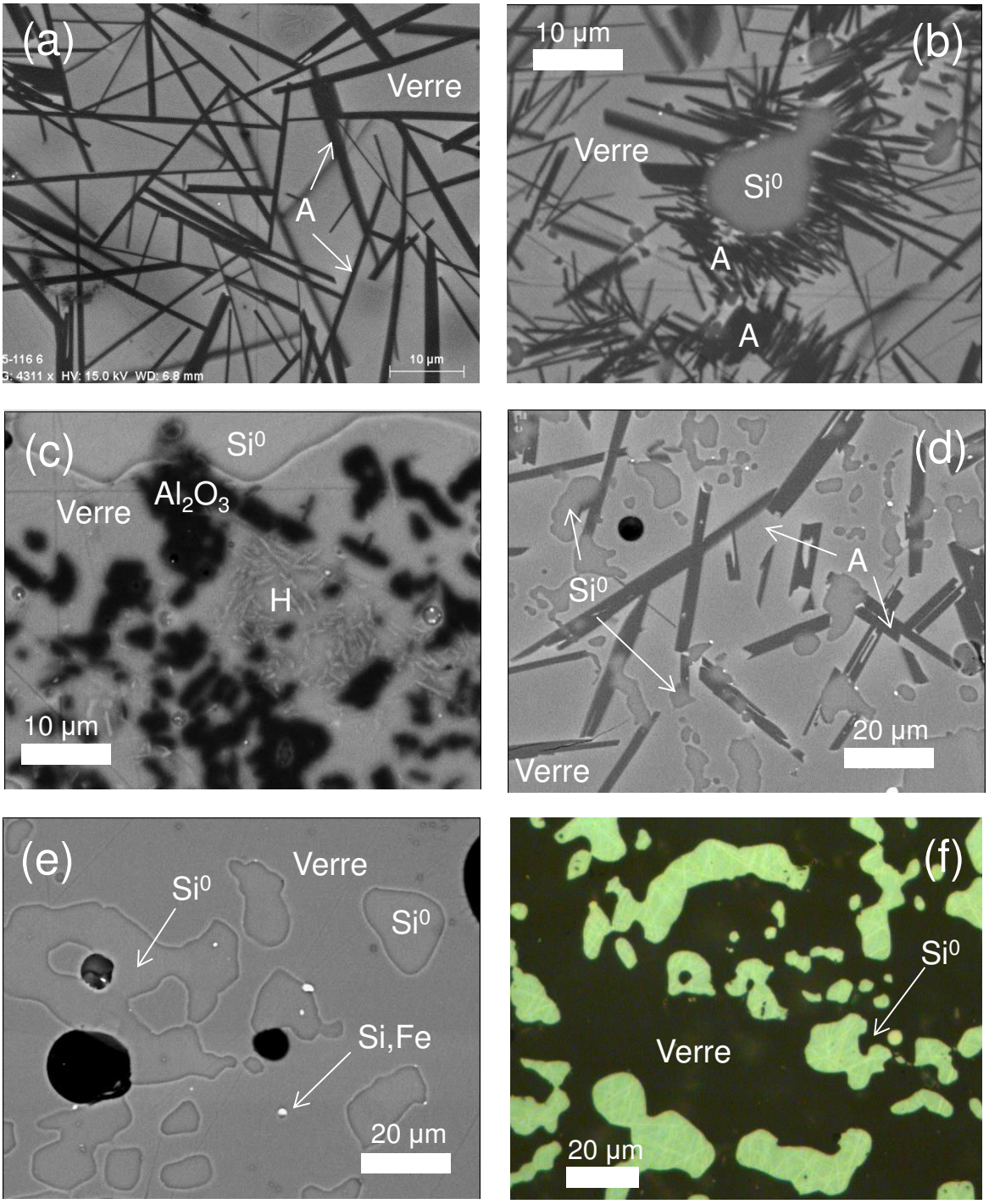

Figure 99. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre CNd6-Al (a), (b) (c) après 15 min, (d) après 30 min, (e) après 60 min et image de microscopie optique de cet échantillon (f) après 60 min. Les cristaux A et H représentent respectivement les cristaux d'anorthite $Ca_2Al_2SiO_7$ et d'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$.

	$\%_{at.}$ Eléments				
	O	Si	Al	Ca	Nd
A	61,5	15,1	15,4	8,0	/
G	54,8	8,8	16,0	16,8	/
H	59	/	37	2	1

Tableau 55. Composition chimique en pourcentages atomiques, acquise par EDS, des éléments des cristallisations présentes dans les verres dopés au néodyme.

IV.1.2 Étude du verre CNd6-InoxCuAl

Le verre sans sodium CNd6-InoxCuAl présente également des cristallisations après 15 min d'interactions verre-métal en présence de la phase Inox-Cu-Al obtenue par mélange de poudres. Des cristaux d'anorthite et d'hibonite sont observés comme dans le verre CNd6-Al (Figure 100, c et d). La cartographie X des cristaux d'hibonites confirme que ces cristaux sont très riches en alumine (Figure 101). D'autres cristaux en forme de croix, plus ou moins allongés d'une dizaine de microns sont aussi observés. Ces cristaux présentent des contrastes chimiques. Un appauvrissement en alumine est remarqué autour du cristal (Figure 102). Au sein du cristal, la zone claire en électrons rétrodiffusés semble légèrement enrichie en néodyme en se substituant probablement à du calcium d'après la cartographie X. Les pointés EDS (Tableau 55) soulignent que ces cristaux sont de la gehlénite de formule $Ca_2Al_2SiO_7$ (Figure 100, a et b). Ces cristaux appartiennent à la famille des mellites (Charlu et al., 1981).

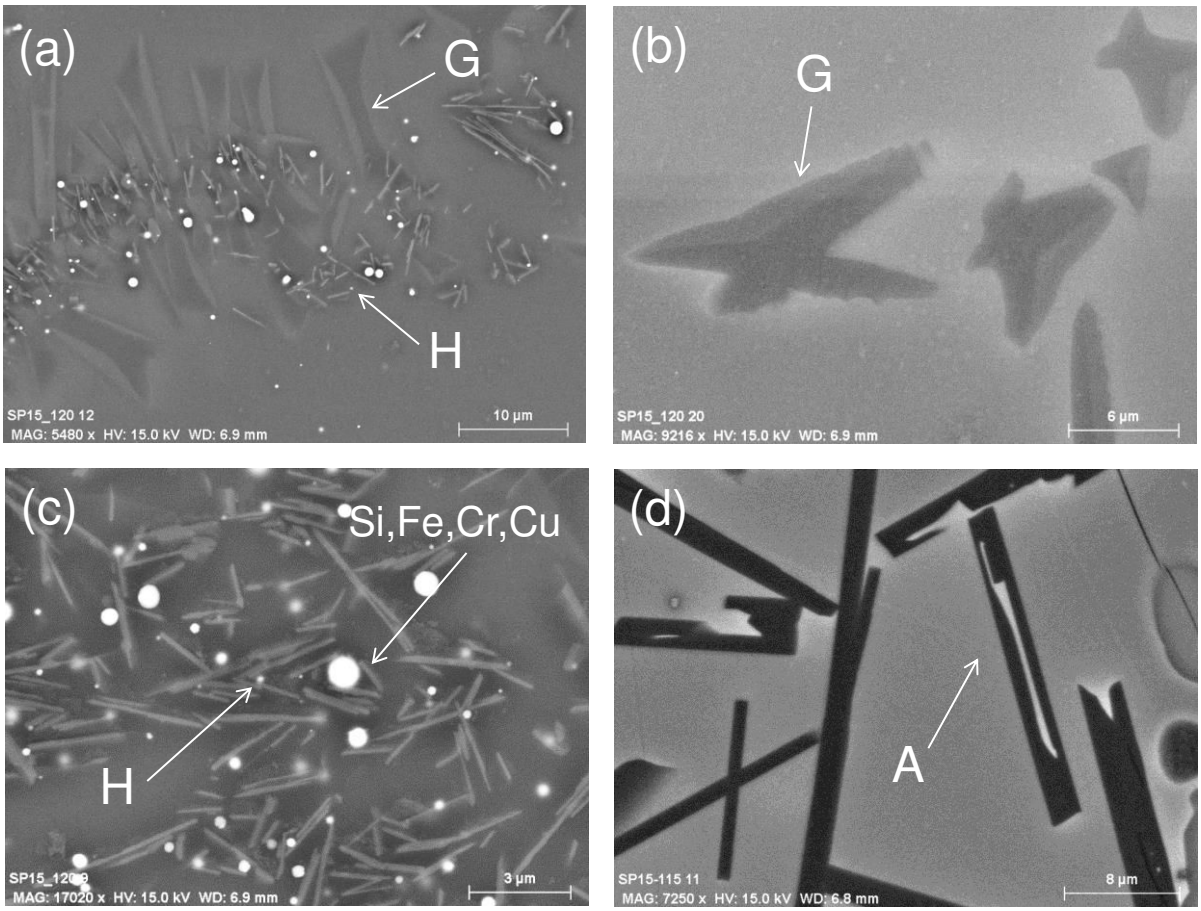

Figure 100. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des cristallisations présentes dans le verre CNd6-InoxCuAl comme (a) la gehlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ (G) et l'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$ (H), (b) la gehlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ (G), (c) l'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$ (H), et (d) l'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$ (A).

Au bout de 30 min, la plupart des cristaux d'anorthite se sont dissouts dans le verre. Après 60 min, ils ont totalement disparu, seuls des cristaux de gehlénite et d'hibonite restent présents dans le verre. Après 3h, tous les phases cristallines formées sont dissoutes au sein de la matrice vitreuse.

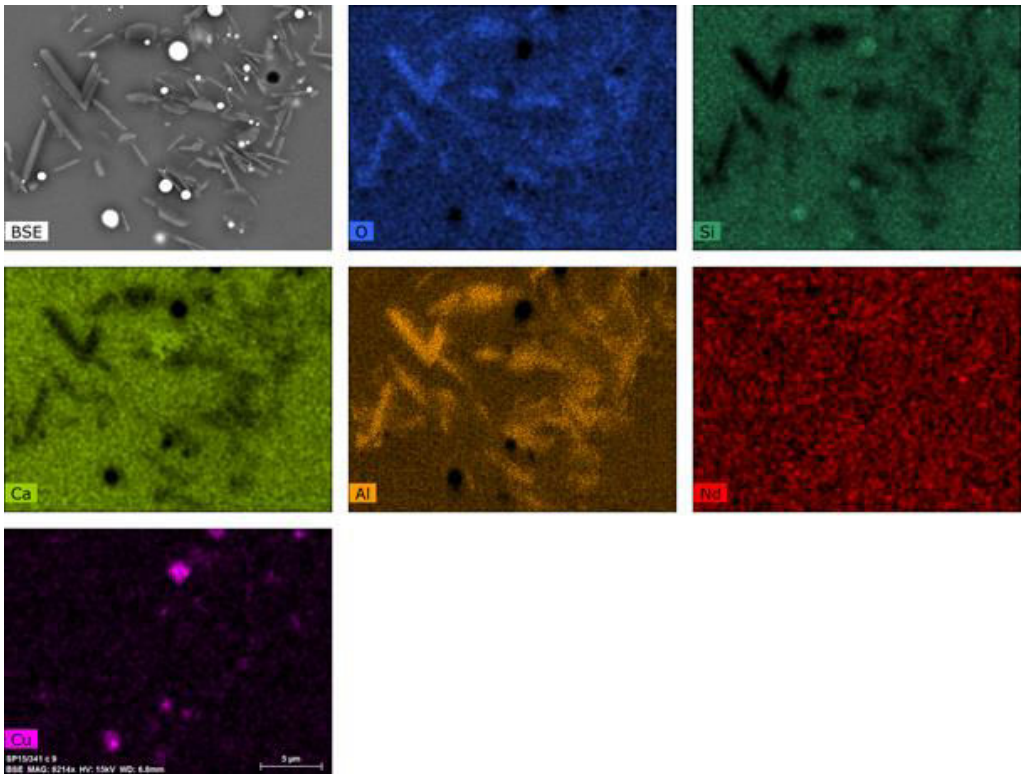

Figure 101. Cartographie X par MEB des cristaux d'hibonite de calcium observés dans le verre CNd6-InoxCuAl.

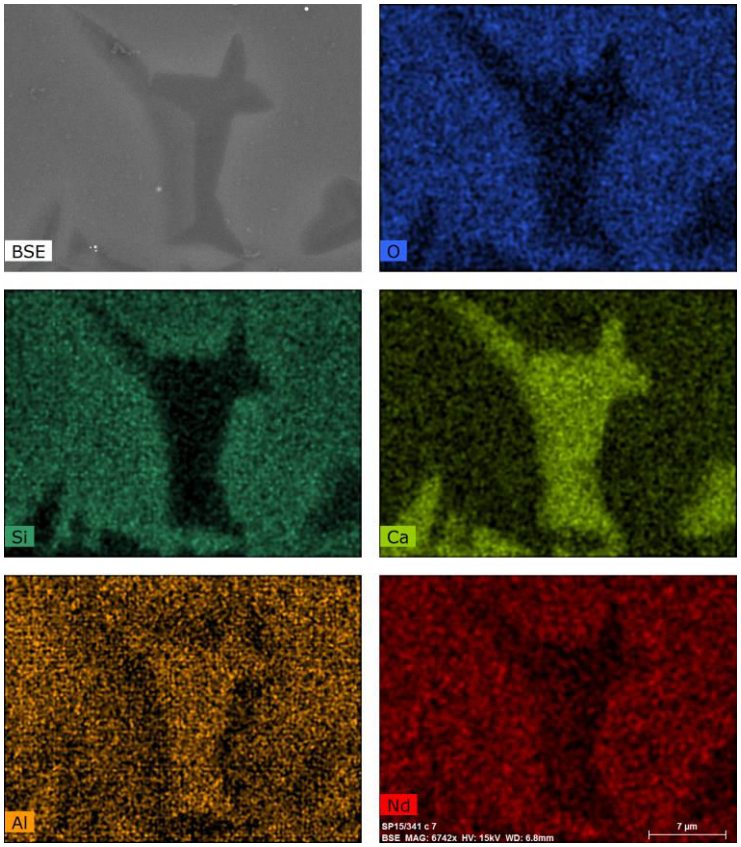

Figure 102. Cartographie X par MEB d'un cristal de gehlénite observé dans le verre CNd6-InoxCuAl.

IV.1.3 Étude du verre NNd6-InoxCuAl

Pour le verre riche en sodium NNd6-InoxCuAl, de nombreux cristaux d'hibonite et de corindon sont présents après 15 min (Figure 103, b). Quelques cristaux dendritiques sont aussi observés (Figure 103, a). Ces cristaux sont enrichis en sodium mais n'ont pas pu être clairement identifiés, il pourrait s'agir de la néphéline ou de la carnegieite de formule $NaAlSiO_4$. Ils sont les premiers à se dissoudre après 30 min. Les cristaux d'hibonite et de corindon se dissolvent progressivement. Quelques cristaux de corindon subsistent à la fin de l'essai après 180 min.

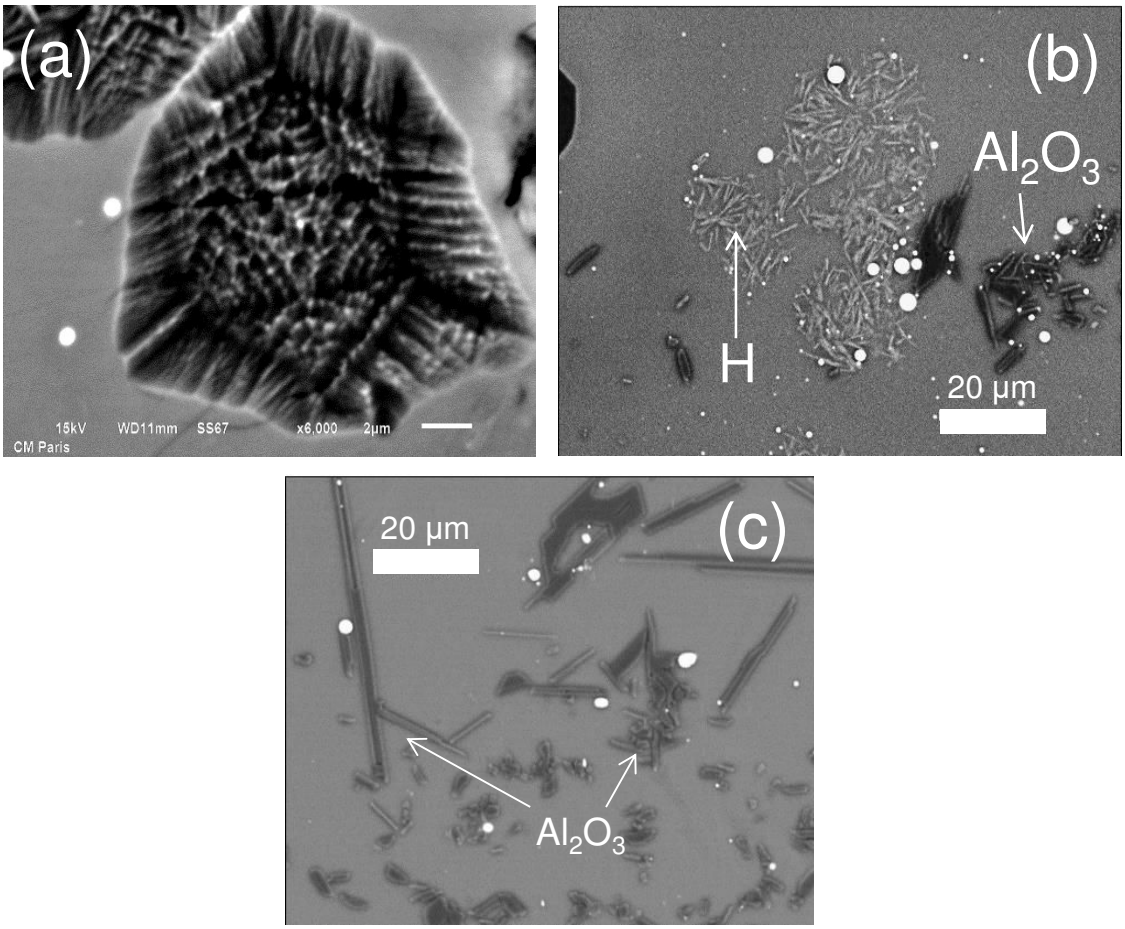

Figure 103. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des cristallisations présentes dans le verre NNd6-InoxCuAl (a) et (b) après 15 min de fusion, et (c) après 3h. H représente les cristaux d'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$.

IV.2. Mécanismes de formation et de dissolution des phases cristallines

IV.2.1 Démarche

En considérant le diagramme de phases du ternaire $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$, il est intéressant de noter que la majorité des cristaux observés lors des interactions verre-métal sont présents dans ce diagramme ternaire (Figure 104). La démarche consiste donc à projeter la composition du verre dans le diagramme ternaire $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ et de suivre le chemin de

la composition du verre au cours du temps dans le but d'expliquer les mécanismes de formation et de dissolutions des cristaux. La projection de la composition initiale se situe effectivement dans le domaine liquide à 1400°C. L'hypothèse sous-entendue est que la présence du néodyme a peu d'impact sur le diagramme de phase. Cela semble cohérent avec le fait que le néodyme, à cette teneur considérée (4,05 $\%_{mass.}$ Nd_2O_3) influence peu les propriétés du verre à cette température (Chapitre 2IV.3). Par ailleurs, les diagrammes de phases sont construits pour des états à l'équilibre. Dans notre cas, nous avons conscience que les compositions du verre considérées lors des interactions sont dans des états hors équilibre.

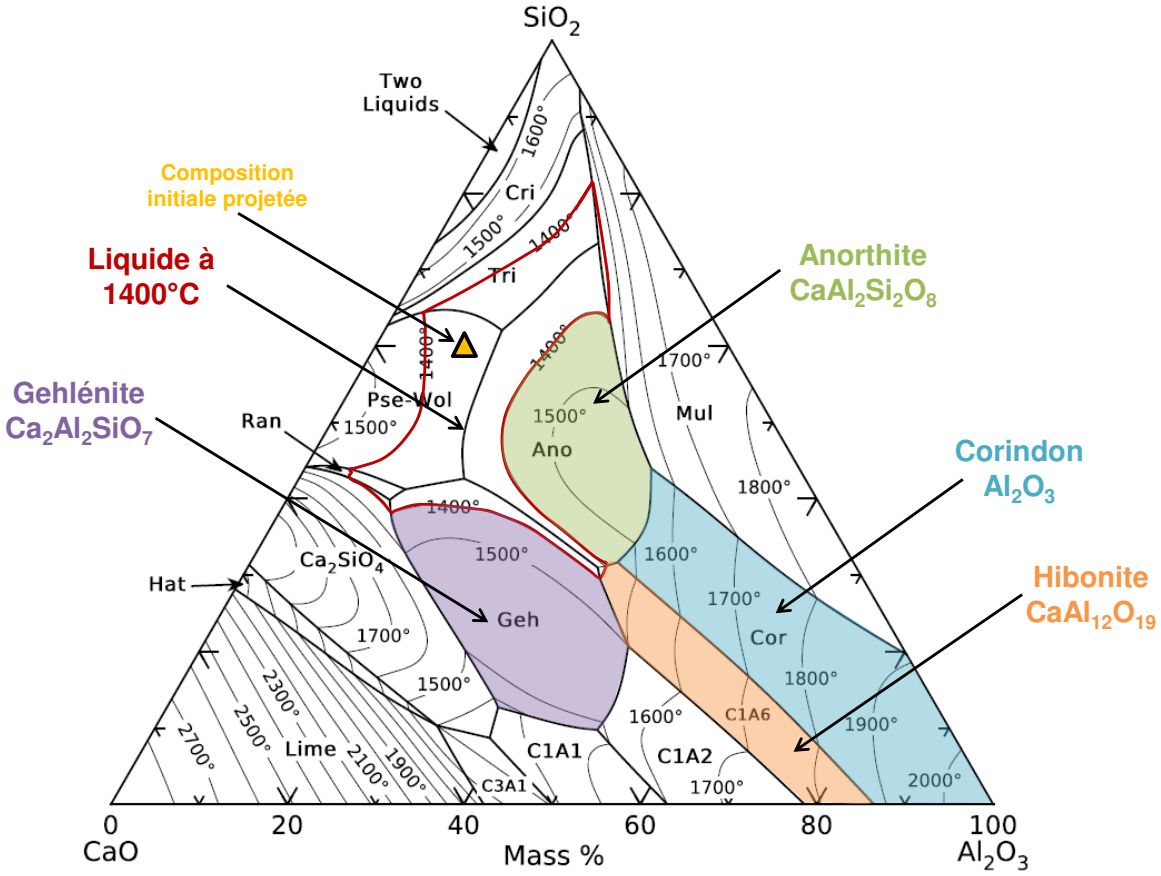

Figure 104. Diagramme de phases du ternaire CaO-SiO_2-Al_2O_3 (Mao et al., 2006).

IV.2.2 Cas simple : verre CNd6-Al

Le verre CNd6-Al présente au départ un seul type de cristallisation, à savoir l'anorthite. Quelques cristaux de corindon et d'hibonite sont aussi observés dans des proportions négligeables (paragraphe IV.1.1).

Les différentes compositions du verre CNd6-Al (Tableau 56) à différents temps d'interaction avec la phase métallique d'aluminium (15, 30 60 et 180 min) sont projetées dans le ternaire CaO-SiO_2-Al_2O (Figure 105). Deux zones sont considérées, une est située au plus près des cristaux d'anorthite et une autre est éloignée de ces cristaux. La composition initiale du verre

avant les interactions verre-métal et la composition finale calculée après interactions sont également placées sur le ternaire. La composition finale calculée correspond à un enrichissement du verre de toute l'alumine formée par l'Équation 49 (paragraphe III.1.2.1) et à l'appauvrissement en silice qui en découle (le silicium se retrouvant sous forme métallique n'apparaît dans la composition du verre.

		$\%_{mass.}$ Oxydes			
Temps	**Localisation**	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Nd_2O_3
15 min	Hors hétérogénéités	38,62 ± 0,52	26,83 ± 0,61	30,90 ± 0,20	3,66 ± 0,13
15 min	Proche anorthite	36,86 ± 0,59	26,67 ± 0,49	32,55 ± 0,36	3,93 ± 0,07
15 min	Proche corindon	34,53 ± 1,11	34,25 ± 0,91	27,82 ± 0,87	3,39 ± 0,30
30 min	Hors hétérogénéités	37,75 ± 0,38	27,96 ± 0,24	30,72 ± 0,32	3,49 ± 0,18
30 min	Proche anorthite	35,91 ± 0,43	28,12 ± 0,60	31,97 ± 0,32	4,00 ± 0,17
180 min	Hors hétérogénéités	35,46 ± 0,43	29,95 ± 0,31	30,90 ± 0,20	3,66 ± 0,13

Tableau 56. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes de la matrice vitreuse en différents zones de l'échantillon CNd6-Al en fonction de la durée de l'interaction (6 à 8 pointés EDS par zone).

Lors des interactions entre le verre et l'aluminium, la composition du verre subit des variations de composition brutale. La teneur en silice diminue alors que celle en alumine augmente ce qui provoque un déplacement de la composition du verre vers le champ de stabilité de l'anorthite (Figure 105). Lorsqu'elle croise l'isotherme à 1400°C, des cristaux d'anorthite commencent à cristalliser, modifiant également la composition du verre par soustraction des éléments constitutifs du cristal. Le liquide va alors suivre l'isotherme tant que l'anorthite sera présente. Pour des temps plus longs (180 min) où l'anorthite a été totalement dissoute, la composition du verre quitte cet isotherme pour se rapprocher de la composition finale calculée. La présence de petites quantités de cristaux d'hibonite et de corindon signifie que certaines zones du verre ne suivent pas cette évolution. D'après les analyses EDS, la teneur en alumine est localement très importante proche des cristaux de corindon. Cela suggère qu'en début d'interaction l'enrichissement en alumine a été si rapide que les cristaux d'anorthite n'ont pas eu le temps de se former en absorbant l'alumine. Par conséquent, le liquide a pu franchir l'isotherme à 1400°C pour se diriger vers les champs de stabilité de l'hibonite et du corindon. Puis, de la même manière qu'avec les cristaux d'anorthite, leur dissolution après homogénéisation de la bille de verre permet de récupérer une composition proche de celle calculée.

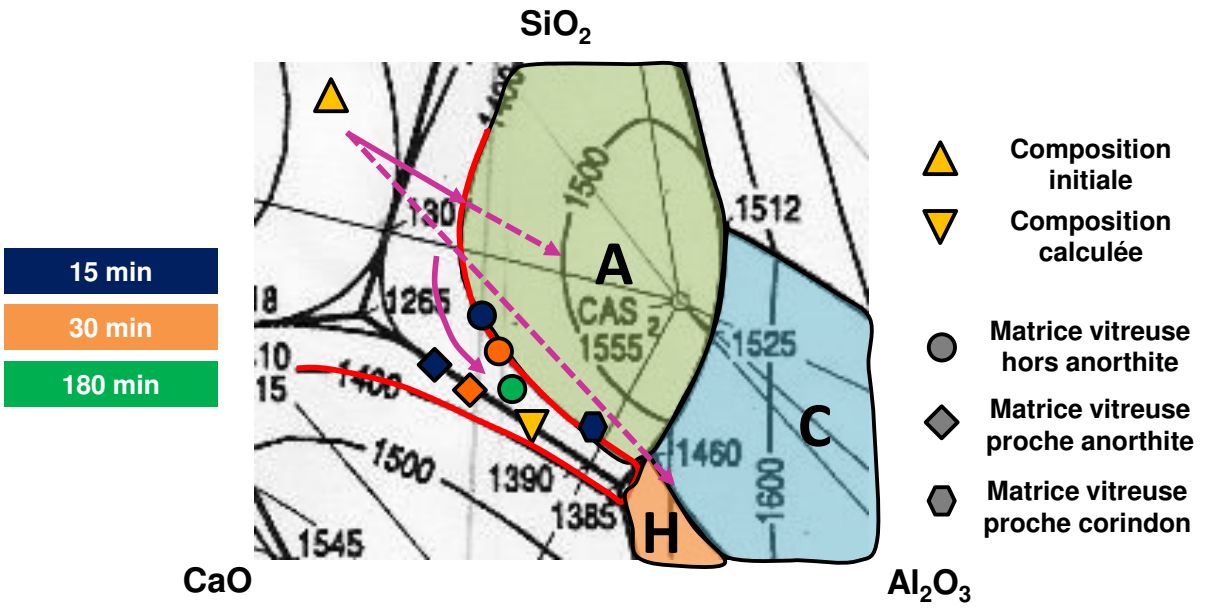

Figure 105. Zoom du diagramme ternaire CaO-Al_2O_3-SiO_2 avec les projections des compositions du verre CNd6-Al à différents temps d'interactions.

IV.2.3 Cas complexes : verres CNd6-InoxCuAl et NNd6-InoxCuAl

Dans le verre CNd6-InoxCuAl, c'est-à-dire le même verre que l'échantillon CNd6-Al mais cette fois au contact d'une phase métallique Inox-Cu-Al, deux types de cristaux sont présents en forte quantité à des temps courts : la gehlénite et l'hibonite. Quelques cristaux d'anorthite sont aussi remarqués.

La même démarche est appliquée (Figure 106 et Tableau 57). Dans cet exemple, le suivi du chemin de la composition du verre en fonction du temps est plus délicat à interpréter en raison de ces multiples cristallisations. Toutes les compositions sont proches des champs de de stabilité des trois types de cristaux (anorthite, gehlénite, hibonite). Selon les zones du verre, la composition du verre traverse l'isotherme à 1400°C pour atteindre l'un de ces trois champs de stabilité. Les cristaux commencent à apparaître ce qui appauvri la matrice vitreuse en éléments constitutifs des cristaux. La gehlénite et l'hibonite cristallisent de façon préférentielle par rapport à l'anorthite. Cette dernière, étant difficile cristalliser, peut subir un retard à la nucléation (Tsuchiyama, 1983). Dans le verre précédent (CNd6-Al), la cristallisation de l'anorthite a été facilitée par la présence du silicium métal dans le verre, utilisé comme agent de nucléation (Figure 99, b). Dans le verre CNd6-InoxCuAl, le silicium métal migre dans la phase métallique et n'est donc plus présent (paragraphe III.2.1). De plus, les cristaux d'hibonite et de gehlénite semblent être, à leur tour, favorisés par la présence des billes métalliques de type Fe-Cr-Si-Cu (nucléation hétérogène). Après un temps d'homogénéisation suffisant de l'échantillon (180 min), tous les cristaux se sont dissouts afin de laisser un verre homogène de composition proche de celle calculée théoriquement.

Temps	Localisation	$\%_{mass.}$ Oxydes			
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Nd_2O_3
15 min	Hors hétérogénéités	40,07 ± 1,65	24,00 ± 1,71	31,84 ± 0,22	3,55 ± 0,07
15 min	Proche anorthite	37,63 ± 0,91	26,67 ± 0,89	31,90 ± 0,71	3,80 ± 0,08
15 min	Proche hibonite	33,27 ± 0,92	33,51 ± 1,15	29,38 ± 0,24	3,84 ± 0,11
15 min	Proche gehlénite	33,94 ± 0,97	33,10 ± 1,32	28,98 ± 0,64	4,07 ± 0,16
37 min	Hors hétérogénéités	35,81 ± 0,31	29,27 ± 0,40	30,95 ± 0,15	3,98 ± 0,08
37 min	Proche anorthite	34,26 ± 0,83	30,16 ± 0,52	31,77 ± 1,04	3,81 ± 0,18
37 min	Proche hibonite	31,73 ± 0,46	35,42 ± 0,61	29,61 ± 0,30	3,85 ± 0,11
37 min	Proche gehlénite	32,44 ± 0,41	35,43 ± 0,73	27,86 ± 0,47	4,28 ± 0,10
60 min	Hors hétérogénéités	36,71 ± 0,40	28,93 ± 0,50	31,03 ± 0,89	3,31 ± 0,20
60 min	Proche gehlénite	34,86 ± 1,24	31,11 ± 1,71	29,61 ± 0,51	4,43 ± 0,24
180 min	Hors hétérogénéités	35,90 ± 0,32	28,01 ± 0,14	31,86 ± 0,21	4,23 ± 0,14

Tableau 57. Composition chimique en pourcentages massiques d'oxydes de la matrice vitreuse en différents zones de l'échantillon CNd6-InoxCuAl en fonction de la durée de l'interaction (6 à 12 pointés EDS).

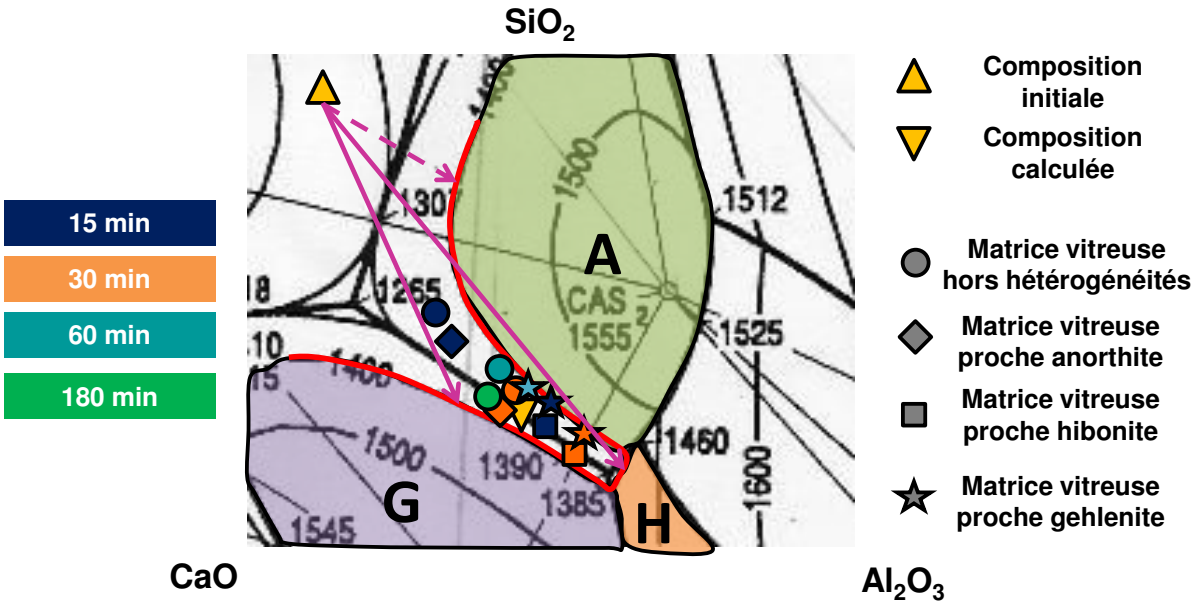

Figure 106. Zoom du diagramme ternaire CaO-Al_2O_3-SiO_2 avec la projection des compositions du verre CNd6-InoxCuAl à différents temps d'interactions.

Dans le verre sodique NNd6-InoxCuAl, les cristaux de corindon et d'hibonite sont les seuls observés. Une extrapolation du diagramme CaO-SiO_2-Al_2O_3 est effectuée pour le système Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3. La substitution du calcium par du sodium dans le verre diminue la température de transition vitreuse (Chapitre 2IV.2.1.2) et a comme conséquence d'augmenter le domaine liquide de ce diagramme de phases pour une température donnée. Le domaine liquide à 1400°C est ainsi élargi en décalant son isotherme (Figure 107). Il est donc vraisemblable que l'anorthite ne puisse pas cristalliser, et que ce soit plutôt la phase aluminosilcatée sodique (carnégéite, néphéline) qui apparaisse de façon transitoire. Cette cristallisation, étant très limitée, est peut-être due au refroidissement pas assez rapide en raison de sa morphologie dendritique. Ainsi, le liquide peut évoluer directement et plus librement dans le diagramme pour atteindre les phases hibonite et corindon. Leurs champs de stabilité ne sont donc pas trop impactés par la présence du sodium à la place du calcium dans la composition initiale. Rappelons tout de même qu'une volatilisation du sodium a lieu lors des interactions verre-métal.
Par la suite, la phase sodique disparaît assez rapidement, puis l'hibonite pour ne laisser que le corindon après 3h. Ne connaissant pas précisément le diagramme de phases pour cette composition initiale, il est difficile de dire si le liquide final est effectivement saturé en alumine ou si ces cristaux de corindon vont finir par disparaître eux aussi pour des durées plus longues. Des expériences complémentaires permettraient vraisemblablement de répondre à cette question.

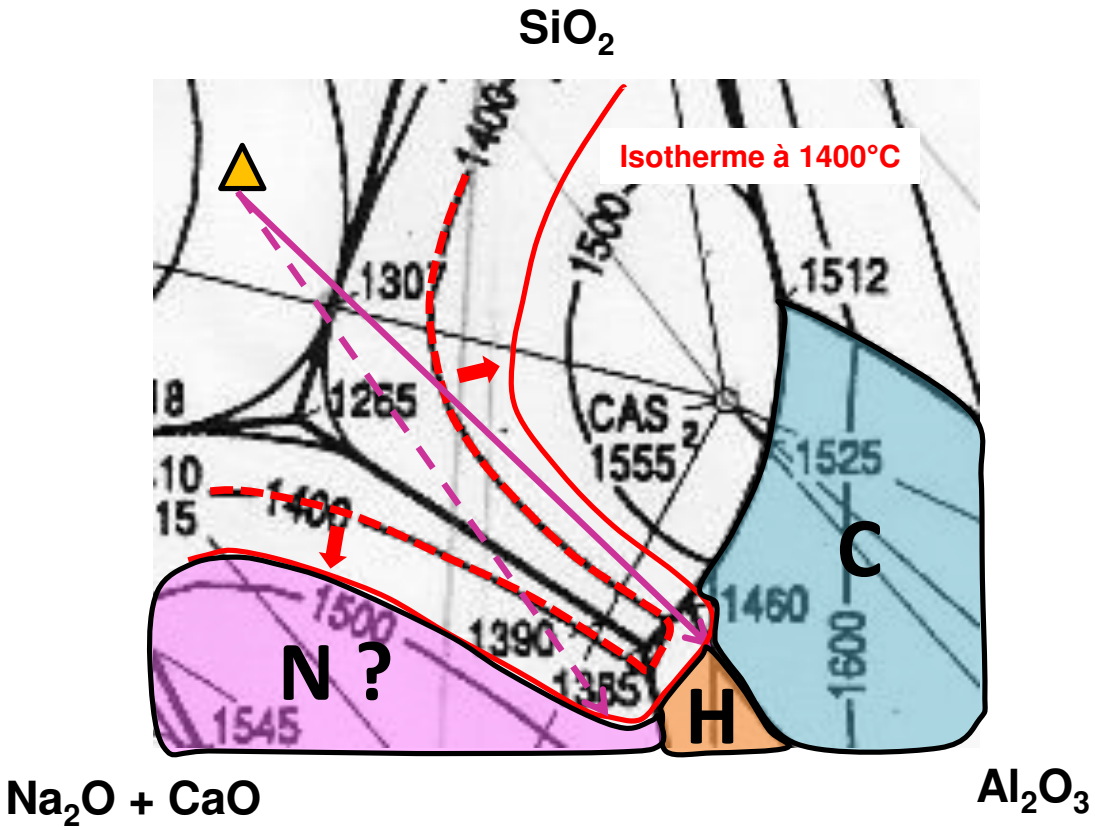

Figure 107. Schématisation de l'effet du sodium sur les relations de phases extrapolé à partir du diagramme de ternaire CaO-Al_2O_3-SiO_2.

V. CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre, les principaux mécanismes d'oxydoréduction mis en jeu entre le liquide silicaté et les métaux fondus ont été identifiés et un classement entre les couples redox des différents éléments a été établi de manière qualitative.
Ces résultats mettent en avant le rôle prédominant de l'aluminium métal qui peut réduire les éléments du verre à l'état métallique et notamment l'uranium dans certains cas. Suite à l'oxydation de l'aluminium, le verre est enrichi en alumine au détriment des autres éléments ce qui entraîne la formation de phases cristallines uranifères ou non. Les diagrammes de phases ternaires ont permis de décrire les chemins réactionnels suivis dans le liquide silicaté. La quantité d'aluminium a donc un impact sur le verre final et doit être prise en compte lors de sa formulation. Ces modifications au sein du verre semblent également affecter la solubilité de l'uranium dans le verre en la diminuant.

Une première description du colis complexe verre-métal a ainsi pu être réalisée mais reste, tout de même incomplète. Afin d'aboutir à une modélisation thermodynamique du comportement des actinides dans ce colis mixte, il semble nécessaire d'acquérir des données quantitatives plus précises (autres que par EDS) pour, par exemple, déterminer les coefficients de partage de l'uranium entre le métal et le verre.

Conclusion générale

Dans le cadre du procédé d'incinération-vitrification des déchets technologiques alpha, des métaux fondus sont au contact du bain verre et imposent à ce dernier des conditions très réductrices. La problématique abordée dans cette étude concerne la solubilisation de l'uranium et de ses simulants potentiels comme l'hafnium et le néodyme dans des verres aluminosilicatés simplifiés avec ou sans sodium. Pour mener à bien cette étude, des expériences de solubilité de ces éléments dans le verre et des expériences cinétiques d'interactions entre le verre et la phase métallique fondus ont été réalisées. La thèse a permis d'apporter des éléments de réponse à cette problématique, résumée en trois grandes questions :

- Quelle quantité d'uranium peut être solubilisée dans les verres élaborés en conditions réductrices entre 1250°C et 1400°C ?
- Où est localisé l'uranium au sein du système verre-métal et donc est-il réduit à l'état métallique ?
- Les simulants utilisés sont-ils représentatifs du comportement de l'uranium ?

Solubilité et degrés d'oxydation de l'uranium

Les mesures électrochimiques réalisées dans le creuset d'élaboration de la matrice de conditionnement (creuset C-SiC) au contact des métaux mettent en évidence des fugacités en oxygène très basses dans le verre, de l'ordre de $10^{-12,9}$ à $10^{-15,2}$ atm dans la gamme de températures 1250°C-1400°C. Pour des fugacité en oxygènes proches de $10^{-14,5}$ atm à 1250°C, les analyses XANES au seuil M_{IV} de l'uranium des verres synthétisés nous ont permis de montrer que cet élément est principalement sous les formes U^{IV} (environ 75 %) et U^{V} dans le verre. Une amélioration de la quantification des valences de l'uranium pourrait être réalisée en utilisant une autre référence de l'U^{V}. Une alternative au XANES consisterait à caractériser la valence de l'uranium par spectrophotométrie d'absorption UV-VIS-NIR.
Nous avons également montré que la solubilisation de l'uranium dans le verre en milieu réducteur est difficile en raison d'une part de la faible solubilité attendue pour l'ion U^{IV} et d'autre part de la sédimentation des cristaux d'UO_2 issus du précurseur uranium dans la

partie basse du creuset. Une nouvelle méthodologie en deux temps a donc été mise en place, spécifiquement pour le cas de l'uranium, afin de mesurer sa solubilité à l'équilibre. Des verres fortement dopés en uranium sont tout d'abord élaborés en conditions oxydantes afin de favoriser l'incorporation de l'uranium sous sa forme U^{VI}, très soluble dans le verre. Des conditions réductrices sont ensuite imposées au verre en contrôlant la fugacité en oxygène (mélange de gaz, tampons métalliques, creuset carbone). Pour les verres sodiques, une cellule thermochimique a été utilisée afin de limiter la volatilisation du sodium.
Ces travaux ont mis en évidence que la solubilité de l'uranium dans nos verres aluminosilicatés diminue lorsque sa valence décroît ($U^{VI} >> U^{V} > U^{IV}$). Les espèces oxydées U^{VI} sont beaucoup plus solubles que les espèces réduites (U^{V} et U^{IV}). Par ailleurs, une élévation de la température permet d'augmenter la solubilité des espèces réduites.
En conditions très réductrices (fO_2 comprises entre $10^{-12,9}$ et $10^{-14,5}$ atm), pour des températures de 1250°C à 1400°C, la solubilité de l'uranium dans les verres aluminosilicatés est de 4 à 7 $\%_{mass.}$ UO_2.
En perspectives, des études structurales par EXAFS et RMN pourraient être envisagée afin de mieux comprendre le rôle des différents degrés d'oxydation de l'uranium au sein du réseau vitreux notamment pour les formes réduites U^{V} et U^{IV}. Il serait également intéressant de prendre en compte les variations de composition du verre liées aux interactions verre-métal telles que la substitution de la silice par de l'alumine et la volatilisation du sodium. Enfin, un dernier point serait de confirmer la présence majoritaire d'éléments trivalents du plutonium (Pu^{III}) dans le verre élaboré dans les conditions du procédé puis d'évaluer l'impact de la présence de plutonium sur la solubilité de l'uranium dans le verre.

Interactions verre-métal

Au cours des interactions verre-métal, nous avons mis en évidence que l'aluminium a un plus fort impact sur le verre que les autres métaux de la phase métallique (Cr, Mn Fe, Ni, Cu) ce qui est en accord avec les données thermodynamiques. À 1400°C, l'aluminium modifie la composition du verre en réduisant la silice, ce qui se traduit par un enrichissement en alumine et un appauvrissement en silice (et sodium). Ce phénomène brutal entraîne la formation de phases cristallines dissoutes au cours du temps et formées par sursaturation locale en alumine et appauvrissement en silice. Le diagramme de phases $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ a permis d'expliquer ces phénomènes de cristallisation/dissolution.
Concernant la localisation de l'uranium au cours de ces interactions, deux cas ont été distingués selon la nature de la phase métallique. Lorsque l'aluminium est présent au sein d'une phase métallique composée d'acier inoxydable et de cuivre, l'uranium ainsi que ses simulants sont toujours présents dans la matrice vitreuse. Des cristaux d'UO_2 peuvent néanmoins se former aux interfaces verre-métal en raison d'une baisse de la solubilité de l'uranium et/ou d'une cristallisation hétérogène. Lorsque l'aluminium est la seule phase métallique, l'uranium et ses simulants sont réduits à l'état métallique par stabilisation dans des alliages ou des composés définis. Dans le cas des simulants, une ré-oxydation de ces éléments par le verre se produit au cours du temps en l'absence de blocage cinétique par la gangue d'alumine issue de l'oxydation de l'aluminium. Par une approche thermodynamique simplifiée en corps pur, la ré-oxydation de l'uranium sous forme métal dans des siliciures par le verre semble possible. Ce mécanisme reste à confirmer par des expériences de durées plus longues. Par ailleurs, une approche thermodynamique complémentaire s'appuyant sur

le calcul des activités de l'uranium et de ses simulants dans ces alliages permettrait d'affiner ces résultats. Pour cela, des techniques d'analyses avec des limites de détection plus basses que celle de l'EDS peuvent être envisagées comme la sonde ionique ou un système d'ablation laser couplé à un spectromètre de masse à plasma induit (LA-ICPMS).
Dans les verres riches en sodium, des expériences d'interactions verre-métal en ampoules scellées pourraient également être réalisée afin de s'affranchir de la volatilisation du sodium.

Représentativité des simulants

Dans la mesure où les essais préliminaires du procédé d'incinération-vitrification seront réalisés en inactif, il est nécessaire de disposer de simulants représentatifs du comportement de l'uranium vis-à-vis des phénomènes de solubilisation et des mécanismes redox mis en jeu. En dépit du fait que l'uranium est difficile à simuler (espèce multivalente), deux simulants potentiels ont été étudiés dans cette thèse, l'hafnium et le néodyme. Les résultats obtenus montrent que l'hafnium semble être plus adapté que le néodyme. Sur le plan de l'incorporation dans le verre, il présente de nombreuses similitudes avec l'uranium contrairement au néodyme. En plus de posséder le même degré d'oxydation IV, ces deux éléments sont difficiles à incorporer dans le verre élaboré en conditions réductrices en raison d'une sédimentation des cristaux d'uranium et d'hafnium, de masses volumiques plus grandes que celle du verre. Au-dessus de la limite de solubilité, les phases cristallines formées à l'équilibre sont de formes identiques UO_2 et HfO_2. Une étude plus approfondie de la stœchiométrie des cristaux d'UO_2 formés permettrait de corroborer ce point commun. En revanche, l'hafnium est environ trois fois plus soluble dans le verre que l'uranium sous la forme majoritaire U^{IV}. Il serait intéressant d'acquérir des données structurales, notamment par RMN ou EXAFS afin de comprendre ces différences de solubilité et par conséquent, le mode d'insertion au sein du réseau vitreux des ions Hf^{IV} et U^{IV}.
Sur le plan des interactions verre-métal, les mécanismes redox semblent similaires (réduction transitoire à l'état métallique) entre l'uranium et les simulants. En particulier, l'uranium et l'hafnium sont réduits l'état métallique par stabilisation dans des alliages ou des composés définis de mêmes types, à savoir des siliciures.
Ces résultats mettent en avant la potentialité de l'hafnium en tant que simulant de l'uranium pour les problématiques considérées.

Références

Advocat, T., Dussossoy, J.L. and Petitjean, V., 2008. Vitrification des déchets radioactifs. Techniques de l'ingénieur. Cycle du combustible nucléaire : combustibles usés et déchets radioactifs.

Allwardt, J.R., Lee, S.K. and Stebbins, J.F., 2003. Bonding preferences of non-bridging O atoms: Evidence from O-17 MAS and 3QMAS NMR on calcium aluminate and low-silica Ca-aluminosilicate glasses. Am. Miner., 88(7): 949-954.

Angell, C.A., 1991. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong fragile patterns and problems. J. Non-Cryst. Solids, 131: 13-31.

Avramov, I., 2005. Viscosity in disordered media. J. Non-Cryst. Solids, 351(40-42): 3163-3173.

Avramov, I. and Milchev, A., 1988. Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems. J. Non-Cryst. Solids, 104(2-3): 253-260.

Badyal, Y., Karabulut, M., Marasinghe, K., Saboungi, M.L., Haeffner, D., Shastri, S., Day, D.E. and Ray, C.S., 1999. The effects of uranium on the structure of iron phosphate glasses. In: D.J. Wronkiewicz and J.H. Lee (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xxii. Materials Research Society Symposium Proceedings. Materials Research Society, Warrendale, pp. 297-303.

Bardez, I., 2004. Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Thèse de doctorat, Chimie inorganique Paris VI, 1 vol., [263 p.] pp.

Bardez, I., Caurant, D., Loiseau, P., Baffier, N., Dussossoy, J.L., Gervais, C., Ribot, F. and Neuville, D.R., 2005. Structural characterisation of rare earth rich glasses for nuclear waste immobilisation. Phys. Chem. Glasses, 46(4): 320-329.

Bates, J.K., Ellison, A.J.G., Emery, J.W. and Hoh, J.C., 1996. Glass as a waste form for the immobilization of plutonium. In: W.M. Murphy and D.A. Knecht (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xix. Materials Research Society Symposium Proceedings, pp. 57-64.

Bates, J.K., Emery, J.W., Hoh, J.C. and Johnson, T.R., 1995. Performance of high plutonium-containing glasses for the immobilization of surplus fissile materials, 97. annual meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, OH (United States).

Baucke, F.G.K., 1996. High-temperature oxygen sensors for glass-forming melts. Fresenius J. Anal. Chem., 356(3-4): 209-214.

Bes, R., Rivenet, M., Solari, P.-L., Kvashnina, K.O., Scheinost, A.C. and Martin, P.M., 2016. Use of HERFD-XANES at the U L3- and M4-Edges To Determine the Uranium Valence State on Ni(H2O)4 3 U(OH,H2O)(UO2)8O12(OH)3. Inorg. Chem., 55(9): 4260-4270.

Boen, R., Charvin, P., Lemont, F. and Russello, A., 2015. Procédé et installation d'incinération, fusion et vitrification de déchets organiques et métalliques. In: A. NC (Editor), WO 2015018905 A1

Bronson, A. and Stpierre, G.R., 1979. Determination of sulfide capacities of CaO-SiO2 slags containing CaF2 and B2O3 by an encapsulation method. Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 10(3): 375-380.

Bronson, A. and Stpierre, G.R., 1981. The sulfide capacities of CaO-SiO2 melts containing MgO, FeO, TiO2, and Al2O3. Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 12(4): 729-731.

Burns, P.C., Ewing, R.C. and Hawthorne, F.C., 1997. The crystal chemistry of hexavalent uranium: Polyhedron geometries, bond-valence parameters, and polymerization of polyhedra. Can. Mineral., 35: 1551-1570.

Cable, M., 1978. Kinetics of volatilization of sodium borate melts. In: L.D. Pye, V.D. Fréchette and N.J. Kreidl (Editors), Borate Glasses: Structure, Properties, Applications. Springer US, Boston, MA, pp. 399-411.

Cachia, J.N., 2005. Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate, PhD thesis, Université de Monpellier II, 239 pp.

Cachia, J.N., Deschanels, X., Den Auwer, C., Pinet, O., Phalippou, J., Hennig, C. and Scheinost, A., 2006. Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glass. J. Nucl. Mater., 352(1-3): 182-189.

Caisso, M., Picart, S., Belin, R.C., Lebreton, F., Martin, P.M., Dardenne, K., Rothe, J., Neuville, D.R., Delahaye, T. and Ayral, A., 2015. In situ characterization of uranium and americium oxide solid solution formation for CRMP process: first combination of in situ XRD and XANES measurements. Dalton Trans., 44(14): 6391-6399.

Calas, G., 1979. Etude expérimentale du comportement de l'uranium dans les magmas: États d'oxydation et coordinance. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43(9): 1521-1531.

Carrell, M.A. and Wilder, D.R., 1964. Visible and near-infrared absorption of uranium in sodium-silicate glass. J. Nucl. Mater., 13(2): 142-151.

Charlu, T.V., Newton, R.C. and Kleppa, O.J., 1981. Thermochemistry of synthetic Ca2Al2SiO7 (gehlenite)-Ca2MgSi2O7 (akermanite) melilites. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 45(9): 1609-1617.

Connelly, A.J., Hyatt, N.C., Travis, K.P., Hand, R.J., Stennett, M.C., Gandy, A.S., Brown, A.P. and Apperley, D.C., 2013. The effect of uranium oxide additions on the structure of alkali borosilicate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 378: 282-289.

Conradson, S.D., Abney, K.D., Begg, B.D., Brady, E.D., Clark, D.L., den Auwer, C., Ding, M., Dorhout, P.K., Espinosa-Faller, F.J., Gordon, P.L., Haire, R.G., Hess, N.J., Hess, R.F., Keogh, D.W., Lander, G.H., Lupinetti, A.J., Morales, L.A., Neu, M.P., Palmer, P.D., Paviet-Hartmann, P., Reilly, S.D., Runde, W.H., Tait, C.D., Veirs, D.K. and Wastin, F., 2004a. Higher order speciation effects on plutonium L-3 X-ray absorption near edge spectra. Inorg. Chem., 43(1): 116-131.

Conradson, S.D., Manara, D., Wastin, F., Clark, D.L., Lander, G.H., Morales, L.A., Rebizant, J. and Rondinella, V.V., 2004b. Local structure and charge distribution in the UO2-U4O9 system. Inorg. Chem., 43(22): 6922-6935.

Cormack, A.N. and Cao, Y., 1996. Molecular dynamics simulation of silicate glasses. Molecular Engineering, 6(1): 183-227.

Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D.R., Delaye, J.M. and Calas, G., 2003. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study. J. Non-Cryst. Solids, 332(1-3): 255-270.

Cormier, L. and Neuville, D.R., 2004. Ca and Na environments in Na2O-CaO-Al2O3-SiO2 glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions. Chem. Geol., 213(1-3): 103-113.

Darab, J.G., Li, H. and Vienna, J.D., 1998. X-ray absorption spectroscopic investigation of the environment of cerium in glasses based on complex cerium alkali borosilicate compositions. J. Non-Cryst. Solids, 226(1-2): 162-174.

Davis, L.L., Darab, J.G., Qian, M., Zhao, D., Palenik, C.S., Li, H., Strachan, D.M. and Li, L., 2003. Hafnium in peralkaline and peraluminous boro-aluminosilicate glass and glass sub-components: a solubility study. J. Non-Cryst. Solids, 328(1-3): 102-122.

Deines, P., Nafziger, R.H., Ulmer, G.C. and Woermann, E., 1976. Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas-mixtures in system c-h-o at one atmosphere total pressure. Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 7(1): 143-143.

Den Auwer, C., Simoni, E., Conradson, S.D., de Leon, J.M., Moisy, P. and Beres, A., 2000. X-ray absorption L-III and M-V edges of hexavalent lower actinides. Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II C, 3(5): 327-333.

Deschanels, X., Peuget, S., Cachia, J.N. and Charpentier, T., 2007. Plutonium solubility and self-irradiation effects in borosilicate glass. Prog. Nucl. Energy, 49(8): 623-634.

Di Martino, J., Rapin, C., Berthod, P., Podor, R. and Steinmetz, P., 2004. Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 1: glass electrochemical properties and pure metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours. Corrosion Sci., 46(8): 1849-1864.

Dickenson, M.P. and Hess, P.C., 1981. Redox equilibria and the structural role of iron in alumino-silicate melts. Contrib. Mineral. Petrol., 78(3): 352-357.

Domine, F. and Velde, B., 1985. Preliminary investigation of the processes governing the solubility of uranium in silicate melts. Bulletin De Mineralogie, 108(6): 755-765.

Donaldson, C.H., Williams, R.J. and Lofgren, G., 1975. Sample holding technique for study of crystal-growth in silicate melts. Am. Miner., 60(3-4): 324-326.

Duffy, J.A., 1996. Optical basicity: A practical acid-base theory for oxides and oxyanions. J. Chem. Educ., 73(12): 1138-1142.

Duffy, J.A., 2003. Optical basicity and refractivity of aluminosilicate glasses. Phys. Chem. Glasses, 44(6): 388-392.

Duffy, J.A. and Ingram, M.D., 1976. Interpretation of glass chemistry in terms of optical basicity concept. J. Non-Cryst. Solids, 21(3): 373-410.

Eller, P.G., Jarvinen, G.D., Purson, J.D., Penneman, R.A., Ryan, R.R., Lytle, F.W. and Greegor, R.B., 1985. Actinide valences in borosilicate glass. Radiochim. Acta, 39(1): 17-22.

Ellison, A.J. and Hess, P.C., 1986. Solution behavior of +4 cations in high silica melts - petrologic and geochemical implications. Contrib. Mineral. Petrol., 94(3): 343-351.

Farges, F., Ponader, C.W., Calas, G. and Brown Jr, G.E., 1992. Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. UIV, UV, and UVI. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(12): 4205-4220.

Feng, X., Li, H., Davis, L.L., Li, L., Darab, J.G., Schweiger, M.J., Vienna, J.D., Bunker, B.C., Allen, P.G. and Bucher, J.J., 1999. Distribution and solubility of radionuclides in waste forms for disposition of plutonium and spent nuclear fuels: Preliminary results. CERAMIC TRANSACTIONS, 93: 409-420.

Fluegel, A., 2007. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. Glass Technol.-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A, 48(1): 13-30.

Fortner, J.A., Buck, E.C., Ellison, A.J.G. and Bates, J.K., 1997. EELS analysis of redox in glasses for plutonium immobilization. Ultramicroscopy, 67(1-4): 77-81.

Fox, K.M., Marra, J.C., Edwards, T.B., Hoffman, E.N. and Crawford, C.L., 2008. Plutonium feed impurity testing in lanthanide borosilicate (LaBS) glass. In: W.E. Lee, J.W. Roberts, N.C. Hyatt and R.W. Grimes (Editors), Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xxxi. Materials Research Society Symposium Proceedings. Materials Research Society, Warrendale, pp. 397-404.

Freude, E. and Russel, C., 1987. Voltammetric methods for determining polyvalent ions in glass melts. Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology, 60(6): 202-204.

Frischat, G.H., 1969. Evidence for calcium and aluminum diffusion in SiO2 glass. J. Am. Ceram. Soc., 52(11): 625.

Frischat, G.H., Poggemann, J.F. and Heide, G., 2004. Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy. J. Non-Cryst. Solids, 345: 197-202.

Frontera, C. and Rodriguez-Carvajal, J., 2003. FULLPROF as a new tool for flipping ratio analysis. Physica B, 335(1-4): 219-222.

Gao, Y., Jia, J., Loehman, R.E. and Ewsuk, K.G., 1995. Transmission electron-microscopy study of Al/Al2O3 composites fabricated by reactive metal infiltration. J. Mater. Res., 10(5): 1216-1225.

Gasnier, E., 2013. Etude structurale et propriétés de verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs, Thèse de doctorat, Science et ingénierie de l'université d'Orléans, 306 pp.

Gasnier, E., Bardez-Giboire, I., Montouillout, V., Pellerin, N., Allix, M., Massoni, N., Ory, S., Cabie, M., Poissonnet, S. and Massiot, D., 2014. Homogeneity of peraluminous SiO2-B2O3-Al2O3-Na2O-CaO-Nd2O3 glasses: Effect of neodymium content. J. Non-Cryst. Solids, 405: 55-62.

Goncalves E Oliveira, F.L., 2010. Etude des Matériaux carbonés utilisés comme réducteurs pour la production des alliages de manganèse dans le four électrique, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 175 pp.

Gotcu-Freis, P., Colle, J.Y., Gueneau, C., Dupin, N., Sundman, B. and Konings, R.J.M., 2011. A thermodynamic study of the Pu-Am-O system. J. Nucl. Mater., 414(3): 408-421.

Greaves, G.N., 1985. EXAFS and the structure of glass. J. Non-Cryst. Solids, 71(1-3): 203-217.

Greaves, G.N., Barrett, N.T., Antonini, G.M., Thornley, F.R., Willis, B.T.M. and Steel, A., 1989. Glancing-angle x-ray absorption-spectroscopy of corroded borosilicate glass surfaces containing uranium. J. Am. Chem. Soc., 111(12): 4313-4324.

Gruen, D.M. and McBeth, R.L., 1959. Oxidation states and complex ions of uranium in fused chlorides and nitrates. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 9(3-4): 290-301.

Hamel, C., Chamelot, P., Laplace, A., Walle, E., Dugne, O. and Taxil, P., 2007. Reduction process of uranium(IV) and uranium(III) in molten fluorides. Electrochimica Acta, 52(12): 3995-4003.

Haynes, W.M., 2010. CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data. CRC Press, Boca Raton, Fla.

Hess, N.J., Weber, W.J. and Conradson, S.D., 1998. U and Pu L-iii XAFS of Pu-doped glass and ceramic waste forms. J. Alloy. Compd., 271: 240-243.

Hyatt, N.C., Schwarz, R.R., Bingham, P.A., Stennett, M.C., Corkhill, C.L., Heath, P.G., Hand, R.J., James, M., Pearson, A. and Morgan, S., 2014. Thermal treatment of simulant plutonium contaminated materials from the Sellafield site by vitrification in a blast-furnace slag. J. Nucl. Mater., 444(1–3): 186-199.

Ingram, M.D., 1991. Relaxation processes in ionically conducting glasses. J. Non-Cryst. Solids, 131: 955-960.

Johnston, W.D., 1965. Oxidation-reduction equilibria in molten Na2O-2SiO2 glass. J. Am. Ceram. Soc., 48(4): 184-190.

Jung, E.C., Lee, D.H., Yun, J.I., Kim, J.G., Yeon, J.W. and Song, K., 2011. Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr., 66(9-10): 761-764.

Karraker, D.G., 1982. Actinide valences in borosilicate glass. J. Am. Ceram. Soc., 65(1): 53-55.

Karsrud, K., 1984. Alkali capacities of synthetic blast-furnace slags at 1500-degrees-c. Scand. J. Metall., 13(2): 98-106.

Khedim, H., 2008. Etude de la limite de solubilité de la chromine « Cr2O3 » dans les liquides silicates –Détermination de grandeurs thermodynamiqueet physico-chimique, PhD Thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 170 pp.

Khedim, H., Podor, R., Panteix, P.J., Rapin, C. and Vilasi, M., 2010. Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts. J. Non-Cryst. Solids, 356(50-51): 2734-2741.

Khedim, H., Podor, R., Rapin, C. and Vilasi, M., 2008. Redox-Control Solubility of Chromium Oxide in Soda-Silicate Melts. J. Am. Ceram. Soc., 91(11): 3571-3579.

Kidari, A., Dussossoy, J.L., Brackx, E., Caurant, D., Magnin, M. and Bardez-Giboire, I., 2012. Lanthanum and Neodymium Solubility in Simplified SiO2-B2O3-Na2O-Al2O3-CaO High Level Waste Glass. J. Am. Ceram. Soc., 95(8): 2537-2544.

Knapp, G.S., Veal, B.W., Lam, D.J., Paulikas, A.P. and Pan, H.K., 1984. EXAFS studies of silicate glasses containing uranium. Materials Letters, 2(4, Part A): 253-256.

Kvashnina, K.O., Butorin, S.M., Martin, P. and Glatzel, P., 2013. Chemical State of Complex Uranium Oxides. Phys. Rev. Lett., 111(25): 5.

Kvashnina, K.O., Kvashnin, Y.O. and Butorin, S.M., 2014. Role of resonant inelastic X-ray scattering in high-resolution core-level spectroscopy of actinide materials. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 194: 27-36.

Lam, D.J., Veal, B.W. and Paulikas, A.P., 1983. X-ray photoemission spectroscopy (xps) study of uranium, neptunium, and plutonium oxides in silicate-based glasses. Acs Symposium Series, 216: 145-154.

Lee, S.K. and Stebbins, J.F., 2006. Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses: O-17NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 70(16): 4275-4286.

Li, H., Li, L.Y., Strachan, D.M. and Qian, M.X., 2004. Optical spectroscopy study of neodymium in sodium alumino-boro silicate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 349: 127-132.

Li, L.Y., Li, H., Qian, M.X. and Strachan, D.M., 2001a. Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 283(1-3): 237-245.

Li, L.Y., Li, H., Qian, M.X. and Strachan, D.M., 2001b. Gadolinium solubility in peraluminous borosilicate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 281(1-3): 189-197.

Liu, W. and Koster, U., 1996. Fabrication of ceramic/metal composites by reduction of glass SiO2 preforms in molten metals and alloys. J. Mater. Sci. Lett., 15(24): 2188-2191.

Long, Z.L., Zhou, Y.C., Zhuang, Y.H., Chen, R., Liu, J.Q. and Wang, X.Y., 2001. Phase relations in the Nd-Al-Si system at 500 degrees C. J. Alloy. Compd., 325(1-2): 190-193.

Lopez, C., 2003. Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires : limites d'incorporation et compréhension des mécanismes. PhD thesis, Université de Paris XI,Orsay, 239 pp.

Lopez, C., Deschanels, X., Bart, J.M., Boubals, J.M., Den Auwer, C. and Simoni, E., 2003. Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses. J. Nucl. Mater., 312(1): 76-80.

Lopez, C., Deschanels, X., Den Auwer, C., Cachia, J.N., Peuget, S. and Bart, J.M., 2005. X-ray absorption studies of borosilicate glasses containing dissolved actinides or surrogates. Phys. Scr., T115: 342-345.

Mao, H.H., Hillert, M., Selleby, M. and Sundman, B., 2006. Thermodynamic assessment of the CaO-Al2O3-SiO2 system. J. Am. Ceram. Soc., 89(1): 298-308.

Marra, J., Crawford, C., Fox, K. and Bibler, N., 2011. Plutonium solubility in high-level waste alkali borosilicate glass. SRNL-STI-2010-00766;.

Maslakov, K.I., Stefanovsky, S.V., Teterin, A.Y., Teterin, Y.A. and Marra, J.C., 2009. X-ray photoelectron study of lanthanide borosilicate glass. Glass Phys. Chem., 35(1): 21-27.

Mathieu, R., 2009. Solubilité du sodium dans les liquides silicatés, PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 421 pp.

Mathieu, R., Khedim, H., Libourel, G., Podor, R., Tissandier, L., Deloule, E., Faure, F., Rapin, C. and Vilasi, M., 2008. Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates. J. Non-Cryst. Solids, 354(45-46): 5079-5083.

Mathieu, R., Libourel, G., Deloule, E., Tissandier, L., Rapin, C. and Podor, R., 2011. Na2O solubility in CaO-MgO-SiO2 melts. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 75(2): 608-628.

Matyunin, Y.I., Demin, A.V. and Teterin, E.G., 1995. A study of the behavior of uranium, plutonium, and radiogenic americium upon vitrification of model high-level liquid wastes. Glass Phys. Chem., 21(6): 432-438.

Matyunin, Y.I. and Yudintsev, S.V., 1998. Immobilization of U3O8 in borosilicate glass in an induction melter with a cold crucible. Atom. Energy, 84(3): 173-178.

Matyunin, Y.I., Yudintsev, S.V. and Dikov, Y.P., 2000. Characterization of U-containing borosilicate glass gp-91 with X-ray photoelectron spectroscopy WM'00 Conference, Tucson, AZ

Medlin, M.W., Sienerth, K.D. and Schreiber, H.D., 1998. Electrochemical determination of reduction potentials in glass-forming melts. J. Non-Cryst. Solids, 240(1-3): 193-201.

Moesgaard, M., Keding, R., Skibsted, J. and Yue, Y.Z., 2010. Evidence of Intermediate-Range Order Heterogeneity in Calcium Aluminosilicate Glasses. Chem. Mat., 22(15): 4471-4483.

Montel, C., Russel, C. and Freude, E., 1988. Square-wave voltammetry as a method for the quantitative insitu determination of polyvalent elements in molten glass. Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology, 61(3): 59-63.

Moya, J.S., Steier, H.P. and Requena, J., 1999. Interfacial reactions in aluminum alloys mullite-zirconia composites. Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf., 30(4): 439-444.

Mysen, B.O., 1990. Role of al in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in the systems LI2O-AL2O3-SIO2, NA2O-AL2O3-SIO2, and K2O-AL2O3-SIO2. Am. Miner., 75(1-2): 120-134.

Mysen, B.O., Virgo, D. and Seifert, F.A., 1985. Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts. Am. Miner., 70(1-2): 88-105.

Natrup, F.V., Bracht, H., Murugavel, S. and Roling, B., 2005. Cation diffusion and ionic conductivity in soda-lime silicate glasses. Phys. Chem. Chem. Phys., 7(11): 2279-2286.

Neuville, D.R., Caurant, D., Cormier, L. and Montagne, L., 2013. Du verre au cristal. Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications. EDP Sciences, Les Ulis Cedex A, France.

Neuville, D.R., Cormier, L., Flank, A.M., Briois, V. and Massiot, D., 2004. Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy. Chem. Geol., 213(1-3): 153-163.

Neuville, D.R., Cormier, L. and Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by Al-27 MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. Chem. Geol., 229(1-3): 173-185.

Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J.C. and Massiot, D., 2008. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: Al-27 NMR and Raman spectroscopy investigations. Am. Miner., 93(11-12): 1721-1731.

Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V. and Massiot, D., 2007. Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by Al-27 MQMAS NMR. J. Non-Cryst. Solids, 353(2): 180-184.

Okamoto, H., 2013. Si-U (Silicon-Uranium). J. Phase Equilib. Diffus., 34(2): 167-168.

Pacold, J.I., Lukens, W.W., Booth, C.H., Shuh, D.K., Knight, K.B., Eppich, G.R. and Holliday, K.S., 2016. Chemical speciation of U, Fe, and Pu in melt glass from nuclear weapons testing. Journal of Applied Physics, 119(19): 195102.

Petit-Maire, D., 1988. Structure locale autour d'actinides et d'elements nucleants dans des verres borosilicates d'interet nucleaire : resultats de spectroscopie d'absorption des rayons x. PhD thesis, Paris VI.

Petit-Maire, D., Petiau, J., Calas, G. and Jacquet-Francillon, N., 1986. Local structure around actinides in borosilicate glasses. Journal De Physique, 47(C-8): 317-320.

Petitjean, C., Panteix, P.J., Rapin, C., Vilasi, M. and Podor, R., 2014. Electrochemical behavior of glass melts: application to corrosion processes. In: F. Angeli, J.M. Delaye, S. Schuller, O. Pinet, D. Rebiscoul, S. Gin and S. Peuget (Editors), 2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior. Procedia Materials Science. Elsevier Science Bv, Amsterdam, pp. 101-110.

Pinet, O., Phalippou, J. and Di Nardo, C., 2006. Modeling the redox equilibrium of the Ce4+/Ce3+ couple in silicate glass by voltammetry. J. Non-Cryst. Solids, 352(50-51): 5382-5390.

Plessers, J., Laimbock, P., Faber, A.J. and Tonthat, T., 1998. Rapidox: A new tool for redox measurements in glass samples. In: J. Kieffer (Editor), 58th Conference on Glass

Problems. Ceramic Engineering and Science Proceedings. Amer Ceramic Soc, Westerville, pp. 145-158.
Poirot, I., 1986. Etude du neptunium dans un verre borosilicaté, PhD Thesis University Paris VI.
Poraikoshits, E.A., 1990. Genesis of concepts on structure of inorganic glasses. J. Non-Cryst. Solids, 123(1-3): 1-13.
Presnall, D.C. and Brenner, N.L., 1974. Method for studying iron silicate liquids under reducing conditions with negligible iron loss. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 38(12): 1785-1788.
Pye, D., Joseph, I. and Montenero, A., 2005. Properties of Glass-Forming Melts. Taylor & Francis.
Quintas, A., 2007. Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat, Chimie inorganique Paris VI, 246 pp.
Ramsey, W.G., Bibler, N.E. and Meaker, T.F., 1995. Compositions and Durabilities of Glasses for Immobilization of Plutonium and Uranium. United States. Dept. of Energy ; Distributed by the Office of Scientific and Technical Information, U.S. Dept. of Energy, Washington, D.C.; Oak Ridge, Tenn.
Rapin, C., Vilasi, M., Podor, R., Carton, A., Gaillard-Allemand, B., Berthod, P., Steinmetz, P. and trans tech, p., 2004. Three examples of high-temperature corrosion of metals by molten glasses. In: P. Steinmetz, I.G. Wright, G. Meier, A. Galerie, B. Pieraggi and R. Podor (Editors), High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, pp. 1125-1132.
Rault, L., Heusch, M., Allibert, M., Lemort, F., Deschanel, X. and Boen, R., 2002. Test of actinide-lanthanide separation in an aluminum-based pyrochemical system. Nucl. Technol., 139(2): 167-174.
Res, M.A., Bednarik, J., Hart, S. and Schonberger, H., 1986. Transformation of Na2O-HfO2-B2O3 glass into a material having interconnected pores. J. Mater. Sci., 21(6): 2169-2174.
Russel, C., 1990. The electrochemical-behavior of some polyvalent elements in a soda lime silica glass melt. J. Non-Cryst. Solids, 119(3): 303-309.
Russel, C., Kohl, R. and Schaeffer, H.A., 1988. Interaction between oxygen activity of Fe2O3 doped soda lime silica glass melts and physically dissolved-oxygen. Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology, 61(8): 209-213.
Sapsford, D.J., Bowell, R.J., Geroni, J.N., Penman, K.M. and Dey, M., 2012. Factors influencing the release rate of uranium, thorium, yttrium and rare earth elements from a low grade ore. Miner. Eng., 39: 165-172.
Sasahira, A. and Yokokawa, T., 1985. Fe3+/Fe2+ redox equilibrium in the molten Na2O-B2O3 system by linear sweep voltammetry. Electrochimica Acta, 30(4): 441-448.
Schaeffer, H.A., Frey, T., Loh, I. and Baucke, F.G.K., 1982. Oxidation-state of equilibrated and non-equilibrated glass melts. J. Non-Cryst. Solids, 49(1-3): 179-188.
Scheffler, K., Walker, C.T. and Riege, U., 1978. Chemical compatibility of HLW borosilicate glasses with actinides. KFK 2552.
Scholze, H., 1991. Glass : nature, structure, and properties. Springer-Verlag, New York.
Schreiber, H.D., 1982. The chemistry of uranium in glass-forming melts - redox interactions of u(vi)-u(v)-u(iv) with cerium in aluminosilicates. J. Non-Cryst. Solids, 49(1-3): 189-200.
Schreiber, H.D., 1983. The chemistry of uranium in glass-forming aluminosilicate melts. Journal of the Less-Common Metals, 91(1): 129-147.
Schreiber, H.D., 1986. Redox processes in glass-forming melts. J. Non-Cryst. Solids, 84(1-3): 129-141.
Schreiber, H.D. and Balazs, G.B., 1982. The chemistry of uranium in borosilicate glasses .1. Simple base compositions relevant to the immobilization of nuclear waste. Phys. Chem. Glasses, 23(5): 139-146.

Schreiber, H.D., Lauer Jr, H.V. and Thanyasiri, T., 1980. The redox state of cerium in basaltic magmas: an experimental study of iron-cerium interactions in silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44(10): 1599-1612.

Schreiber, H.D.B., G. B.; Williams, B. J., 1981. The Chemistry of Uranium in Synthetic Silicate Liquids. LUNAR AND PLANETARY SCIENCE XII, . Abstract: 943-945.

Selbin, J. and Ortego, J.D., 1969. Chemistry of uranium(V). Chem. Rev., 69(5): 657-671.

Smith, A.L., Raison, P.E., Martel, L., Charpentier, T., Farnan, I., Prieur, D., Hennig, C., Scheinost, A.C., Konings, R.J.M. and Cheetham, A.K., 2014. A Na-23 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, XANES, and High-Temperature X-ray Diffraction Study of NaUO3, Na4UO5, and Na2U2O7. Inorg. Chem., 53(1): 375-382.

Smith, A.L., Raison, P.E., Martel, L., Prieur, D., Charpentier, T., Wallez, G., Suard, E., Scheinost, A.C., Hennig, C., Martin, P., Kvashnina, K.O., Cheetham, A.K. and Konings, R.J.M., 2015. A New Look at the Structural Properties of Trisodium Uranate Na3UO4. Inorg. Chem., 54(7): 3552-3561.

Solvang, M., Yue, Y.Z., Jensen, S.L. and Dingwell, D.B., 2004. Rheological and thermodynamic behaviors of different calcium aluminosilicate melts with the same non-bridging oxygen content. J. Non-Cryst. Solids, 336(3): 179-188.

Stebbins, J.F. and Xu, Z., 1997. NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. Nature, 390(6655): 60-62.

Stefanovsky, S.V., Shiryaev, A.A., Zubavitchus, J.V., Veligjanin, A.A. and Marra, J.C., 2009. Valence state and speciation of uranium ions in borosilicate glasses with a high iron and aluminum content. Glass Phys. Chem., 35(2): 141-148.

Steimacher, A., Barboza, M.J., Farias, A.M., Sakai, O.A., Rohling, J.H., Bento, A.C., Baesso, M.L., Medina, A.N. and Lepienski, C.M., 2008. Preparation of Nd2O3-doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization. J. Non-Cryst. Solids, 354(42-44): 4749-4754.

Takahashi, S., Neuville, D.R. and Takebe, H., 2015. Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminus CaO-Al2O3-SiO2 glasses. J. Non-Cryst. Solids, 411: 5-12.

Toplis, M.J. and Dingwell, D.B., 2004. Shear viscosities of CaO-AL(2)O(3)-SiO2, and MgO-Al2O3-SiO2 liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 68(24): 5169-5188.

Toplis, M.J., Dingwell, D.B. and Lenci, T., 1997. Peraluminous viscosity maxima in Na2O-Al2O3-SiO2 liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 61(13): 2605-2612.

Tsuchiyama, A., 1983. Crystallization kinetics in the system CaMgSi2O6-CaAl2Si2O8 - the delay in nucleation of diopside and anorthite. Am. Miner., 68(7-8): 687-698.

Tsuchiyama, A., Nagahara, H. and Kushiro, I., 1981. Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 45(8): 1357-1367.

Vienna, J.D., Alexander, D.L., Li, H., Schweiger, M.J., Peeler, D.K., Laboratory, P.N.N. and Energy, U.S.D.o., 1996. Plutonium Dioxide Dissolution in Glass. Pacific Northwest National Laboratory.

Vitova, T., Denecke, M.A., Gottlicher, J., Jorissen, K., Kas, J.J., Kvashnina, K., Prussmann, T., Rehr, J.J. and Rothe, J., 2013. Actinide and lanthanide speciation with high-energy resolution X-ray techniques. In: Z.Y. Wu (Editor), 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure. Journal of Physics Conference Series. Iop Publishing Ltd, Bristol.

Vitova, T., Green, J.C., Denning, R.G., Loble, M., Kvashnina, K., Kas, J.J., Jorissen, K., Rehr, J.J., Malcherek, T. and Denecke, M.A., 2015. Polarization Dependent High Energy Resolution X-ray Absorption Study of Dicesium Uranyl Tetrachloride. Inorg. Chem., 54(1): 174-182.

Walter, L.S. and Giutroni.Je, 1967. Vapor fractionation of silicate melts at high temperatures and atmospheric pressures. Sol. Energy, 11(3-4): 163-169.

Wang, M.T., Cheng, J.S., Li, M. and He, F., 2011. Structure and properties of soda lime silicate glass doped with rare earth. Physica B, 406(2): 187-191.
Warren, B.E., 1942. The Basic Principles Involved in the Glassy State. Journal of Applied Physics, 13(10): 602-610.
Wiedenroth, A. and Russel, C., 2003. The effect of MgO on the thermodynamics of the Fe2+/Fe3+-redox equilibrium and the incorporation of iron in soda-magnesia-aluminosilicate melts. J. Non-Cryst. Solids, 320(1-3): 238-245.
Wirkus, C.D. and Wilder, D.R., 1962. Uranium-bearing glasses in the silicate and phosphate systems. J. Nucl. Mater., 5(1): 140-146.
Yue, Y., 2009. The iso-structural viscosity, configurational entropy and fragility of oxide liquids. J. Non-Cryst. Solids, 355(10–12): 737-744.
Yue, Y.Z., 2008. Characteristic temperatures of enthalpy relaxation in glass. J. Non-Cryst. Solids, 354(12-13): 1112-1118.
Zachariasen, W.H., 1932. The atomic arrangement in glass. J. Am. Chem. Soc., 54(10): 3841-3851.
Zarzycki, J., 1982a. Glass structure. J. Non-Cryst. Solids, 52(1-3): 31-43.
Zarzycki, J., 1982b. Les verres et l'état vitreux. Ed. Masson.
Zhao, J.C., Bewlay, B.P., Jackson, M.R. and Chen, Q., 2000. Hf-Si binary phase diagram determination and thermodynamic modeling. J. Phase Equilib., 21(1): 40-45.

Annexe 1

	Composition	Oxydes					
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Nd_2O_3	HfO_2
N	(%mass.)	56,10 ± 0,13	11,26 ± 0,11	12,59 ± 0,11	20,05 ± 0,07	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	58,64 ± 0,12	6,94 ± 0,04	14,10 ± 0,12	20,32 ± 0,08	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
NC	(%mass.)	56,42 ± 0,07	10,83 ± 0,09	23,40 ± 0,07	9,35 ± 0,06	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	58,20 ± 0,06	6,58 ± 0,06	25,87 ± 0,07	9,35 ± 0,06	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
C	(%mass.)	55,92 ± 0,12	10,73 ± 0,03	33,35 ± 0,13	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	57,08 ± 0,13	6,45 ± 0,02	36,47 ± 0,14	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
NNd6	(%mass.)	53,51 ± 0,15	10,38 ± 0,05	12,25 ± 0,04	19,57 ± 0,11	**4,29 ± 0,07**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	57,85 ± 0,14	6,61 ± 0,03	14,20 ± 0,04	20,51 ± 0,11	**0,83 ± 0,01**	0,00 ± 0,00
CNd6	(%mass.)	53,91 ± 0,10	10,53 ± 0,06	31,44 ± 0,12	0,00 ± 0,00	**4,12 ± 0,05**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	57,02 ± 0,08	6,57 ± 0,03	35,63 ± 0,10	0,00 ± 0,00	**0,78 ± 0,08**	0,00 ± 0,00
NHf6	(%mass.)	53,11 ± 0,10	9,96 ± 0,06	11,68 ± 0,07	19,98 ± 0,08	0,00 ± 0,00	**5,27 ± 0,15**
	(%mol.)	57,50 ± 0,09	6,35 ± 0,04	13,55 ± 0,08	20,97 ± 0,07	0,00 ± 0,00	**1,63 ± 0,05**

Tableau 58. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres de bases et des verres dopés avec les simulants en pourcentages massiques et molaires d'oxydes.

	Composition	Oxydes				
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	UO_2
NU6-Ox-1	(%mass.)	52,61 ± 0,29	9,52 ± 0,08	11,87 ± 0,05	20,15 ± 0,03	**5,85 ± 0,36**
	(%mol.)	57,33 ± 0,16	6,11 ± 0,04	13,86 ± 0,06	21,28 ± 0,05	**1,42 ± 0,09**
NU6-Ox-2	(%mass.)	52,29 ± 0,19	9,48 ± 0,07	11,89 ± 0,03	20,06 ± 0,07	**6,28 ± 0,15**
	(%mol.)	57,16 ± 0,13	6,12 ± 0,04	13,93 ± 0,09	21,26 ± 0,08	**1,53 ± 0,04**
NU6-Ox-3	(%mass.)	51,74 ± 0,14	9,42 ±0,06	11,71 ± 0,08	19,88 ± 0,15	**7,25 ± 0,31**
	(%mol.)	57,03 ± 0,09	6,12 ± 0,04	13,83 ± 0,09	21,24 ± 0,11	**1,78 ± 0,08**
NU6-Ar-1	(%mass.)	52,67 ± 0,14	9,53 ± 0,13	11,99 ± 0,07	20,03 ± 0,20	**5,78 ± 0,24**
	(%mol.)	57,35 ± 0,20	6,12 ± 0,08	13,99 ± 0,08	21,14 ± 0,18	**1,40 ± 0,06**
NU6-Ar-1a	(%mass.)	51,74 ± 3,15	9,42 ± 0,13	11,49 ± 0,73	19,69 ± 0,25	**7,66 ± 2,80**
	(%mol.)	57,24 ± 2,18	6,14 ± 0,06	13,62 ± 1,17	21,12 ± 0,21	**1,88 ± 0,73**
NU6-Ar-2	(%mass.)	52,42 ± 0,12	9,59 ± 0,07	11,86 ± 0,08	19,84 ± 0,12	**6,29 ± 0,22**
	(%mol.)	57,33 ± 0,11	6,19 ± 0,04	13,91 ± 0,08	21,04 ± 0,10	**1,53 ± 0,06**
NU6-Ar-2a	(%mass.)	50,84 ± 0,52	9,07 ± 0,17	11,40 ± 0,22	19,42 ± 0,18	**9,27 ± 0,99**
	(%mol.)	56,94 ± 0,13	5,99 ± 0,10	13,68 ± 0,17	21,08 ± 0,04	**2,31 ± 0,27**
NU6-Ar-3a	(%mass.)	50,80 ± 0,21	9,21 ± 0,10	11,18 ± 0,11	19,37 ± 0,08	**9,44 ± 0,33**
	(%mol.)	57,00 ± 0,12	6,10 ± 0,06	13,43 ± 0,11	21,07 ± 0,05	**2,40 ± 0,10**
NU6-CSiC-1	(%mass.)	54,89 ± 0,45	10,38 ± 0,11	12,44 ± 0,59	19,31 ± 0,61	**2,98 ± 0,29**
	(%mol.)	58,56 ± 0,41	6,53 ± 0,08	14,23 ± 0,70	19,97 ± 0,59	**0,71 ± 0,07**
NU6-CSiC-2	(%mass.)	52,15 ± 0,11	9,95 ± 0,06	12,60 ± 0,30	19,59 ± 0,35	**5,70 ± 0,15**
	(%mol.)	56,83 ± 0,08	6,39 ± 0,04	14,71 ± 0,34	20,69 ± 0,38	**1,38 ± 0,04**
NU6-CSiC-3	(%mass.)	51,98 ± 0,29	9,99 ± 0,11	12,88 ± 0,12	18,71 ± 0,14	**6,44 ± 0,23**
	(%mol.)	56,97 ± 0,23	6,45 ± 0,07	15,13 ± 0,14	19,88 ± 0,17	**1,57 ± 0,06**

Tableau 59. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés en uranium élaborés à différentes fugacité en pourcentages massiques et molaires d'oxydes. Les chiffres 1,2,3 représentent, respectivement, la partie haute, intermédiaire et basse de l'échantillon et la lettre a correspond à une zone où un halo contrasté blanc est présent.

	Composition	Oxydes					
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	UO_2	MgO
NU15-NNO	(%mass.)	56,52 ± 0,40	10,16 ± 0,14	7,47 ± 0,24	15,32 ± 0,33	**9,16 ± 0,43**	1,37 ± 0,03
	(%mol.)	63,20 ± 0,23	6,69 ± 0,07	8,95 ± 0,25	16,60 ± 0,30	**2,28 ± 0,10**	2,28 ± 0,06
NU15-IW	(%mass.)	55,61 ± 0,31	10,29 ± 0,06	11,37 ± 0,06	16,14 ± 0,24	**5,18 ± 0,13**	1,41 ± 0,02
	(%mol.)	59,96 ± 0,28	6,53 ± 0,04	13,13 ± 0,06	16,87 ± 0,26	**1,24 ± 0,03**	2,27 ± 0,03
NU15-CCO	(%mass.)	61,13 ± 0,27	10,86 ± 0,07	8,05 ± 0,11	14,19 ± 0,28	**4,29 ± 0,18**	1,48 ± 0,18
	(%mol.)	65,69 ± 0,35	6,87 ± 0,05	9,27 ± 0,11	14,78 ± 0,28	**1,02 ± 0,04**	2,37 ± 0,08

Tableau 60. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée du verre N dopés en uranium et élaborés à différentes fugacités en oxygène en pourcentages massiques et molaires d'oxydes pour les essais de solubilité à 1250°C.

		Oxydes					
	Composition	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	UO_2	MgO
CU6*	(%mass.)	51,08 ± 0,44	9,30 ± 0,11	33,90 ± 0,31	0,00 ± 0,00	**5,72 ± 0,21**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	54,25 ± 0,41	5,82 ± 0,07	38,58 ± 0,39	0,00 ± 0,00	**1,35 ± 0,05**	0,00 ± 0,00
CU15	(%mass.)	47,63 ± 0,21	8,96 ± 0,17	29,68 ± 0,17	0,00 ± 0,00	**13,73 ± 0,18**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	54,27 ± 0,07	6,02 ± 0,12	36,23 ± 0,19	0,00 ± 0,00	**3,48 ± 0,05**	0,00 ± 0,00
CU15-NNO*	(%mass.)	49,24 ± 0,25	9,17 ± 0,12	30,14 ± 0,17	0,00 ± 0,00	**11,45 ± 0,18**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	55,03 ± 0,08	6,04 ± 0,08	36,08 ± 0,08	0,00 ± 0,00	**2,85 ± 0,02**	0,00 ± 0,00
CU15-IW*	(%mass.)	51,26 ± 0,25	9,55 ± 0,13	31,18 ± 0,22	0,00 ± 0,00	**8,01 ± 0,19**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	55,70 ± 0,25	6,11 ± 0,03	36,26 ± 0,24	0,00 ± 0,00	**1,93 ± 0,05**	0,00 ± 0,00
CU15-CCO*	(%mass.)	50,10 ± 0,22	10,07 ± 0,10	32,76 ± 0,25	0,00 ± 0,00	**7,07 ± 0,18**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	54,04 ± 0,24	6,40 ± 0,07	37,86 ± 0,25	0,00 ± 0,00	**1,70 ± 0,05**	0,00 ± 0,00
NU6	(%mass.)	54,60 ± 0,38	9,88 ± 0,15	15,20 ± 0,22	12,82 ± 0,31	**7,50 ± 0,12**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	60,12 ± 0,38	6,41 ± 0,11	17,94 ± 0,27	13,69 ± 0,32	**1,84 ± 0,03**	0,00 ± 0,00
NU15	(%mass.)	50,69 ± 2,50	9,81 ± 0,30	7,75 ± 0,56	14,73 ± 4,63	**17,02 ± 1,57**	0,00 ± 0,00
	(%mol.)	61,21 ± 2,12	6,98 ± 0,17	10,03 ± 0,48	17,21 ± 3,00	**4,57 ± 0,28**	0,00 ± 0,00
NU15-NNO	(%mass.)	53,59 ± 0,25	9,87 ± 0,12	11,05 ± 0,14	15,66 ± 0,18	**8,45 ± 0,12**	1,38 ± 0,06
	(%mol.)	59,30 ± 0,24	6,44 ± 0,08	13,10 ± 0,17	16,80 ± 0,19	**2,08 ± 0,03**	2,28 ± 0,11
NU15-IW	(%mass.)	55,58 ± 0,45	10,05 ± 0,06	12,00 ± 0,26	13,39 ± 0,89	**7,69 ± 0,28**	1,29 ± 0,03
	(%mol.)	61,11 ± 0,56	6,51 ± 0,04	14,13 ± 0,33	14,26 ± 0,93	**1,88 ± 0,07**	2,11 ± 0,05
NU15-CCO	(%mass.)	59,09 ± 0,24	11,44 ± 0,10	12,65 ± 0,34	9,16 ± 0,13	**6,13 ± 0,10**	1,53 ± 0,03
	(%mol.)	64,28 ± 0,28	7,34 ± 0,07	14,75 ± 0,39	9,67 ± 0,14	**1,48 ± 0,02**	2,48 ± 0,06

*Tableau 61. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres N et C dopés en uranium et élaborés à différentes fugacités en oxygène en pourcentages massiques et molaires d'oxydes pour les essais de solubilité à 1400°C. * Les astérisques correspondent à des quantifications obtenues par WDS.*

Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement d'un procédé innovant de conditionnement de déchets nucléaires contenant des métaux contaminés en actinides. Le principe de ce procédé consiste à incorporer des concentrations élevées en actinides dans un bain de verre au contact de métaux fondus. Parmi eux, l'aluminium et/ou l'acier inoxydable imposent un environnement très réducteur et induisent des phénomènes d'oxydoréduction au sein du verre. Ces phénomènes provoquent un changement du degré d'oxydation des actinides qui modifie leur solubilité dans le verre et peut potentiellement entraîner leur réduction à l'état métallique.

Afin de mieux comprendre les processus mis en jeu, cette étude va s'intéresser au comportement de l'uranium et de ses simulants à savoir l'hafnium et le néodyme, dans des verres aluminosilicatés du système Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3 et élaborés en conditions très réductrices.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude comparative des solubilités de l'uranium et de l'hafnium dans le verre en fonction des conditions redox et de la composition du verre. Pour cela, une méthodologie a été mise en place et un montage spécifique a été utilisé afin d'imposer la fugacité en oxygène et de contrôler la teneur en alcalins du verre. Les résultats indiquent que la solubilité de l'uranium dans le verre est très inférieure à celle de l'hafnium (Hf^{IV}) dans des conditions réductrices. Pour des fugacités en oxygène inférieures à 10^{-14} atm, la solubilité de l'uranium est comprise entre 4 et 7 % massiques d'UO_2 dans la gamme de températures de 1250°C-1400°C. L'étude de la spéciation de l'uranium par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) montre que l'uranium est majoritairement présent sous la forme U^{IV} dans le verre pour de telles fugacités en oxygène imposées.

Dans la seconde partie de ce travail, les mécanismes d'interactions verre-métal ont été identifiés afin de localiser l'uranium ainsi que ses simulants (néodyme et hafnium) dans le système verre-métal. Ces mécanismes sont principalement gouvernés par la présence d'aluminium métal et sont similaires pour l'uranium et ses simulants. Dans des conditions particulières, le suivi cinétique des expériences met en évidence la présence transitoire de l'uranium et de ses simulants à l'état métallique dans des alliages ou des composés définis. Au cours du temps, une ré-oxydation de ces éléments métalliques a lieu en accord avec les données thermodynamiques. Dans le cas de l'uranium, le processus de ré-oxydation reste à confirmer. Enfin, une approche thermodynamique à l'aide des diagrammes de phases a permis d'expliquer la formation et la dissolution des différentes phases cristallines présentes au sein du verre lors des interactions verre-métal.

Mots-clés : verre aluminosilicaté, uranium, solubilité, redox, interactions verre-métal, XANES.

Behavior of uranium and its surrogates in molten aluminosilicate glasses in contact with liquid metals

Abstract :

This study concerns an innovative process used for conditioning nuclear waste that contain metallic parts contaminated with actinides. High actinides concentrations are expected to be incorporated in the glass melt in contact with the molten metals. Among these metals, aluminum and/or stainless steel impose a strongly reducing environment to the glass melt involving redox reactions. These reactions modify actinides oxidation states and therefore change their solubilities in the glass and could also reduce them into the metallic form.

In this work, we focus on the behavior of uranium and its surrogates, namely hafnium and neodymium, in aluminosilicate glasses from the Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3 system melted in highly reducing conditions.

The first step consists in comparing the hafnium and uranium solubilities in the glass as functions of redox conditions and glass composition. A methodology has been set up and a specific device has been used to control the oxygen fugacity and the alkali content of the glass. The results show that uranium is far less soluble in the glass than hafnium (Hf^{IV}) in reducing conditions. The uranium solubility ranges from 4 to 7 wt% UO_2 for an oxygen fugacity below 10^{-14} atm at 1250°C-1400°C. Uranium oxidation states have been investigated by X-ray absorption spectroscopy (XANES). It has been pointed out that U^{IV} is the main form in the glass for such imposed oxygen fugacities.

The second step of this work is to identify the glass-metal interaction mechanisms in order to determine the localization of uranium and its surrogates (Nd, Hf) in the glass-metal system. Mechanisms are mostly ruled by the presence of metallic aluminum and are similar for uranium, neodymium and hafnium. Glass-metal interaction kinetics demonstrate that uranium and its surrogates can temporarily be reduced into the metallic form for particular conditions. A re-oxidation occurs with time which is in good agreement with thermodynamics. Regarding uranium, the re-oxidation process must be corroborated. Finally, the formation and dissolution processes of the different crystalline phases observed during these glass-metal interactions have been studied using a thermodynamic approach based on phase diagrams.

Keywords : aluminosilicate glass, uranium, solubility, redox, glass-metal interactions, XANES.