



HAL
open science

Etude de faisabilité de la céramisation du carbone 14 et caractérisation de matériaux spécifiques en lien avec le traitement de déchets nucléaires

Nicolas Massoni

► **To cite this version:**

Nicolas Massoni. Etude de faisabilité de la céramisation du carbone 14 et caractérisation de matériaux spécifiques en lien avec le traitement de déchets nucléaires. Génie civil nucléaire. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI030 . tel-02269123

HAL Id: tel-02269123

<https://theses.hal.science/tel-02269123v1>

Submitted on 22 Aug 2019

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.



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Nicolas MASSONI

Thèse dirigée par **Alexis DESCHAMPS**, Professeur, G-INP

préparée au sein du **Laboratoire CEA Marcoule**
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,**
Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés,
Production

**Etude de faisabilité de la céramisation du
carbone 14 et caractérisation de matériaux
spécifiques en lien avec le traitement de
déchets nucléaires**

**Feasibility study of carbon-14 ceramization
and characterization of specific materials in
relation with the nuclear wastes treatment**

Thèse soutenue publiquement le **26 juin 2019**,
devant le jury composé de :

Monsieur ALEXIS DESCHAMPS

PROFESSEUR, GRENOBLE INP, Directeur de thèse

Monsieur PHILIPPE DENIARD

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION BRETAGNE PAYS
DE LOIRE, Rapporteur

Madame NATHALIE MONCOFFRE

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION RHONE
AUVERGNE, Rapporteur

Madame CELINE DARIE

PROFESSEUR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Président

SOMMAIRE

Lettre de motivation	1
1. Trajectoire professionnelle	2
1.1 Curriculum Vitae	2
1.2 Historique professionnel	5
1.2.1 Période 1998-2006	5
1.2.2 Etude et développement de matrices de conditionnement (TRL 0, depuis 2007)	6
1.2.3 Soutien à la vitrification des verres à l'usine de La Hague (TRL 8-9, depuis 2013).....	7
1.2.4 Caractérisation de matériaux (depuis 2009).....	8
1.2.5 Production scientifique.....	8
1.3 Choix des sujets du manuscrit.....	9
2. Etude de la faisabilité de la céramisation du carbone 14 issu du retraitement du combustible nucléaire usé	10
2.1 Contexte technique : le retraitement du combustible nucléaire usé en France	10
2.1.1 Le combustible nucléaire des centrales à eau sous pression	10
2.1.2 Le retraitement du combustible nucléaire usé par le cycle Purex	10
2.1.3 Création et gestion du carbone 14	12
2.2 Etat de l'art du conditionnement du carbone 14	14
2.2.1 Objectifs du conditionnement d'un radioélément.....	14
2.2.2 Radiotoxicité du carbone 14	14
2.2.3 Bibliographie des matériaux de conditionnement du carbone 14.....	14
2.2.4 Synthèse de la bibliographie et positionnement du sujet	17
2.2.5 Sujet d'étude	18
2.3 Descriptif des techniques et obtention des données expérimentales	19
2.3.1 Analyse thermique avec spectrométrie de masse.....	19
2.3.2 Mesure de surface spécifique BET et granulométrie laser.....	20
2.3.3 Dilatométrie, frittage sous charge uniaxiale par un four-presse et Spark Plasma Sintering	21
2.3.4 Densité Archimède, pycnométrie, COT-Métrie, et mesure de taille de grains	22
2.3.5 Microscopie électronique à balayage avec analyse d'énergie dispersive	23
2.3.6 Diffraction de rayons X : collecte et traitement des données	23
2.4 Etude de la synthèse des phases barytocalcite, kutnahorite et rhodochrosite	24
2.4.1 Synthèse par co-précipitation en voie aqueuse.....	24
2.4.2 Essais de mécanosynthèse	29
2.4.3 Synthèse et densification par voie haute température	30
2.4.4 Bilan de l'étude de synthèse.....	33
2.5 Etude de la densification des phases barytocalcite, kutnahorite et rhodochrosite par frittage naturel, sous charge et par SPS.	35
2.5.1 Etude de la stabilité thermique des phases.....	35
2.5.2 Etude du frittage naturel et sous charge (HUP).....	39

2.5.3	Etude du frittage par SPS (Spark Plasma Sintering).....	42
2.5.4	Résultats additionnels obtenus pour la barytocalcite	50
2.5.5	Bilan de l'étude de frittage	57
2.6	Etude de la résistance à la lixiviation par l'eau de la barytocalcite.....	59
2.6.1	Description schématique de la lixiviation des colis de déchets	59
2.6.2	Objectif et descriptif des essais	60
2.6.3	Résultats obtenus	62
2.6.4	Bilan de l'étude de lixiviation.....	68
2.7	Synthèse des résultats, conclusions et perspectives envisagées.....	68
2.7.1	Matrice barytocalcite $BaCa(CO_3)_2$	69
2.7.2	Matrices rhodochrosite $MnCO_3$ et kutnahorite $CaMn(CO_3)_2$	69
2.7.3	Perspectives envisagées	69
3.	Caractérisation par diffusion et diffraction de rayons X de phases liées au traitement de déchets nucléaires	71
3.1	Synthèse et caractérisation structurale par affinement Rietveld	71
3.1.1	Contexte.....	71
3.1.2	Synthèse et caractérisation structurale de l'intermédiaire réactionnel $Na_2HfSi_2O_7$	71
3.1.3	Ré-investigation de la structure d'une apatite de cérium silicatée $Ca_2Ce_8(SiO_4)_6O_2$	75
3.1.4	Quantification de phases cristallisées en présence d'une phase amorphe	77
3.2	Analyse structurale de matériaux par diffusion totale.....	79
3.2.1	Collecte et traitement des données	79
3.2.2	Essai sur un matériau cristallin	82
3.2.3	Localisation du césium dans un ferrocyanure de cuivre $(K,Cs)_2CuFe(CN)_6$	84
3.2.4	Analyse d'un matériau amorphe : verre $SiO_2-B_2O_3-X$ (avec $X=Li_2O, Na_2O, K_2O$).....	87
3.3	DRX HT : étude in-situ de la croissance de cristaux dans du verre	89
3.3.1	Notions de base	90
3.3.2	Exemple d'application : cristallisation d'apatites dans un verre	91
3.4	Conclusions de la partie caractérisation.....	95
4.	Perspectives professionnelles	95
	Références bibliographiques	96
	Annexe A – Liste des documents techniques et description de ma contribution (< 03/2019)	103
	Annexe B – Liste des étudiants encadrés.....	109
	Annexe C – Diplômes obtenus et attestation de travail	110
	Annexe D – Copie Intégrale des publications sur le sujet de recherche.....	113

Lettre de motivation

Mesdames et Messieurs les membres du Jury,

Mon intérêt pour la recherche a grandi et s'est affirmé au cours de ma vie professionnelle. Après l'obtention d'un DUT Mesures Physiques par alternance au Leti à Grenoble en 2000, je me suis orienté vers la R&D pour avoir un travail intéressant. Au sein du Laboratoire d'infrarouge du CEA, j'ai pu contribuer à l'amélioration d'une technologie de détecteurs infrarouges non refroidis, et notamment par 2 brevets dont un pour lequel j'ai écrit le mémoire technique en 2003. Après l'obtention d'une maîtrise en Matériaux en cours du soir, j'ai pu intégrer l'école d'ingénieur Polytech'Grenoble en 2^{ème} année dans la filière Science et Génie des Matériaux pendant un congé formation de 2 ans. Mon intérêt pour la R&D a continué de croître avec les cours suivis, un 1^{er} stage à la National University of Singapore, un 2nd stage au CEA/Liten sur les piles à combustibles et enfin un Master 2 Recherche passé en double diplôme en dernière année d'école en 2006.

Depuis 2007, j'occupe un poste d'ingénieur en élaboration et caractérisation de matériaux au CEA de Marcoule. Une partie de mon poste est dédiée à la conduite d'études prospectives de niveau TRL 0 pour lesquelles des compétences de recherche sont nécessaires. Ainsi, j'ai pu travailler sur différents matériaux de conditionnement de déchets nucléaires tels que des composites (1 brevet déposé), du verre, des métaux et des céramiques. Par ailleurs, j'ai pu également développer une compétence transverse de caractérisation par diffusion et diffraction de rayons X. A ce jour, je suis auteur ou co-auteur de 15 publications dont 9 en 1^{er} auteur, inventeur de 3 brevets et j'ai pu encadrer près de 14 stagiaires et apprentis.

Ce manuscrit compile des résultats d'études de céramiques de conditionnement du carbone 14, obtenus entre 2011 et 2013, et qui ont été publiés entre 2013 et 2016. Ce manuscrit reporte aussi des résultats de caractérisation, publiés durant la même période.

Aujourd'hui, je souhaite faire reconnaître mes compétences par un doctorat en Validation des Acquis de l'Expérience. Il s'agit principalement de faire reconnaître la nature du travail fourni et mes compétences actuelles qui me semblent en adéquation avec ce qu'on peut attendre d'un docteur-ingénieur en matériaux. L'obtention de ce diplôme me permettra de finaliser cette évolution professionnelle et personnelle par étapes successives choisies et assumées, qui caractérisent mon parcours.

Je vous remercie par avance de l'attention et du temps que vous consacrerez à ma demande.

Nicolas Massoni

1. TRAJECTOIRE PROFESSIONNELLE

1.1 CURRICULUM VITAE

Nicolas Massoni

393 rue Sully Prudhomme, 30290 Laudun
06.52.88.15.49 / 04.66.79.18.05 (CEA)
nicolas.massoni@cea.fr
38 ans, 2 enfants



Ingénieur R&D Matériaux
Elaboration et caractérisation

Compétences

- * Elaboration (synthèses en température, hydrothermale, mécanosynthèse, frittage réactif, etc.) et caractérisation de matériaux céramiques, métalliques et vitreux, massifs, poreux et divisés (MEB, DRX, ATD, IR, pycnométrie, BET, etc...). Expertise dans le domaine de la caractérisation par diffraction de rayons X.
- * Maîtrise de la communication et compréhension des enjeux industriels: travail en laboratoire commun avec Areva en soutien à l'usine de La Hague, gestion de projets de R&D Matériaux cofinancés par Areva.
- * Capable de créativité (3 brevets), de persévérance (6 années de formation continue), de valorisation des résultats (15 publications), et d'encadrer des stagiaires (14 stagiaires niveau technicien et ingénieur). Anglais courant (Toeic 955 en 2017), bases en allemand (niveau B1). Maîtrise des outils informatiques
- * Connaissances théoriques et pratique de la microfabrication (photolithographie, CVD, PVD, RIE, etc.) et de la caractérisation associée (MEB, ellipsométrie, Raman, XPS,...)

Expériences professionnelles (1998-2018)

Depuis 2007 Activité de développement de matrices de conditionnement dédiées aux déchets nucléaires au CEA Marcoule au Laboratoire d'études et de développement de matrices de conditionnement (LDMC)

Aval du cycle futur du nucléaire (TRL 0)

- * Etude de matrices métalliques pour le conditionnement de fines de dissolution, et des déchets de structure contenant les combustibles nucléaires par fusion conventionnelle et décontaminante **1 publication**
- * Etude de matrices céramiques et de filtres à base vitreuse à porosité contrôlée pour le conditionnement du carbone-14 et de l'iode 129 **8 publications**
- * Etude de composites SiC-verre et SiC-métal pour le conditionnement de déchets SiC **1 brevet**

Soutien au cycle actuel du nucléaire (TRL 8-9)

- * Réalisation d'expertises matériaux vitrocristallins :
 - Suivi des essais sur maquette de vitrification à l'échelle 1 en inactif : prise d'échantillons, caractérisations et rédaction de CR d'analyses.
 - Expertise de verres produits sur l'unité de production en actif à La Hague
- * Responsabilité d'une maquette de calcination/ vitrification éch.1/15è de l'usine Areva de La Hague
- * Acteur technique d'une collaboration CEA-U.S. Department Of Energy sur la réalisation de matériaux à porosité hiérarchique contrôlée pour la décontamination en césium en voie liquide.

Activités transverses

- * Développement d'une compétence de caractérisation par diffraction et diffusion de rayons X :
Analyses Rietveld pour la quantification de phases de céramiques et de vitro-cristallins.
Analyses par diffusion totale pour déterminer la fonction de distribution de paires atomiques et modélisation **5 publications**

* Responsabilité d'un parc d'équipements de caractérisation : diffractomètre à rayons X, analyseur de surface BET, granulomètre laser, pycnomètre à hélium, dilatomètre, etc.

2004-2006 Congé formation de reprise d'étude à Polytech'Grenoble en formation initiale

CEA Grenoble/ Liten/DTNM (stage 3^{ème} année)

Optimisation d'un procédé d'électrodéposition de platine pour des micro-piles à combustibles.

1 publication

National University of Singapore : Nanoscience and Nanotechnology Initiative (stage 2^{ème} année)

Etude théorique, mise au point et montage d'un dispositif de caractérisation de nez électroniques.

Exp. internationale

2000-2004 Technicien de recherche au CEA Grenoble/ LETI/ DOPT/SLIR

Développements de procédés de micro-fabrication pour la réalisation d'imageurs infrarouges

2 brevets

1998-2000 Technicien de recherche au CEA Grenoble/ LETI/DMITEC/ Capteurs électromécaniques

Etudes de procédés : compensation des coins en gravure anisotrope du silicium

En alternance

Brevets et communications scientifiques

3 brevets déposés WO 2004/025694, WO 2005/057148, WO 2012/072700A2

16 publications dans des revues à comité de lecture dont 9 en 1^{er} auteur

2 présentations orales aux Etats-Unis, contributeur pour 4 présentations orales

6 posters présentés dans des congrès en France

Formation initiale et continue

2013 Fondamentaux du verre, Cerfav Prover (40h)

2009 Diffraction par les matériaux polycristallins, Institut des Matériaux de Nantes (35h)

2007 Théorie de la diffraction de rayons X, Institut des Matériaux de Nantes (32h)

2007 Formation céramiques, CTTC Limoges (40h)

2006 **Diplôme d'Ingénieur en Science et Génie des Matériaux**

Polytech'Grenoble

Mention B

2006 **Master 2 Recherche EEATS option Micro et Nano Electronique**

En parallèle de la 3^{ème} année d'école d'ingénieur, Université Joseph Fourier

Mention AB

2004 **Maîtrise en Matériaux métalliques**

Cours du soir - Conservatoire National des Arts et Métiers - Grenoble

2000 **DUT Mesures Physiques option Matériaux et Contrôles Physico-Chimiques**

En alternance au CEA, Université Joseph Fourier

1998 **Baccalauréat S (ex-série E)**

Lycée L. Marchal, Molsheim (67)

Mention AB

1.2 HISTORIQUE PROFESSIONNEL

1.2.1 Période 1998-2006

Mon parcours professionnel débute par un DUT de Mesures Physiques option Matériaux à l'Université Joseph Fourier de Grenoble réalisé par alternance au CEA/LETI dans le domaine du semi-conducteur en R&D. Ce premier contact avec le monde du travail m'a montré que j'étais réceptif aux méthodes de travail propres à la R&D où l'on cherche à comprendre afin de pouvoir améliorer. A la suite de ce diplôme et grâce à l'alternance, j'ai pu être recruté en tant que technicien de recherche au CEA en 2000 sur la fabrication de micro-bolomètres infrarouges en salle blanche. Dans le contexte de l'époque, j'ai voulu d'abord assurer mon avenir par la signature d'un CDI. Mon travail consistait à réaliser l'ensemble des opérations technologiques en salle blanche afin de faire un empilement de couches minces améliorant les performances de détection. Le travail en équipe avec un ingénieur m'a permis d'appréhender finement le fonctionnement du détecteur et de proposer des améliorations qui ont fait l'objet de dépôts de 2 brevets en 2004 et 2005 [1,2]. J'ai été le rédacteur du mémoire technique de l'un des brevets. Le dépôt de ce brevet, alors que j'étais technicien, m'a apporté une grande satisfaction personnelle et une reconnaissance du CEA. Ces brevets ont été achetés et sont exploités par la société Ulis qui commercialise des détecteurs et génère une redevance d'exploitation. En parallèle de mon travail, j'ai décidé, avec l'appui du CEA, d'entreprendre en 2001 des cours du soir au CNAM qui ont abouti à une maîtrise en matériaux métalliques en 2004, orientée vers la métallurgie des aciers. Ma motivation était d'acquérir des connaissances plus solides dans le domaine des matériaux.

Durant la dernière année de la maîtrise, j'ai eu envie de devenir ingénieur afin d'acquérir le corpus scientifique et technique relatif aux matériaux en général. Avec l'appui de ma hiérarchie, j'ai pris un congé formation de 2 ans pour suivre en formation initiale les 2^{ème} et 3^{ème} années de l'école d'ingénieurs Polytech'Grenoble en Science et Génie des Matériaux. En 2006, j'ai obtenu le diplôme d'Ingénieur en Science et Génie des Matériaux spécialité Micro et Nano Ingénierie avec plus de 14/20 de moyenne générale. Le stage de 2^{ème} année a été l'occasion d'avoir une expérience internationale à Singapour dans les nanosciences à la National University of Singapore et de parfaire mon anglais. Ce stage avait été trouvé par candidature spontanée. Les relations internationales de mon Ecole ont pu ainsi initier un partenariat d'échange d'étudiant. Le stage de 3^{ème} année a été fait au CEA Grenoble en conduisant une étude de R&D appliquée aux piles à combustible dont les résultats ont fait l'objet d'une publication en 1^{er} auteur en 2006 [3]. Pouvoir, à mon initiative, publier à partir de mes résultats issus du stage, a été une expérience épanouissante. J'ai obtenu également un Master 2 Recherche en Micro et Nano Electronique en double cursus lors de la 3^{ème} année de l'Ecole d'ingénieurs. J'ai choisi de passer le M2R car ma stratégie était de pouvoir éventuellement poursuivre avec un doctorat, ce que je n'ai pas pu faire. Globalement ces 2 années de congé formation m'ont comblé intellectuellement et personnellement. J'ai pu établir plusieurs liens entre ce que j'avais pu appréhender lors de mon travail de technicien et les connaissances théoriques enseignées. J'ai pu atteindre un niveau académique reconnu qui est en phase avec le travail que je visais qui est lui-même en cohérence avec ma nature orientée vers la nouveauté et l'innovation.

J'ai valorisé mes diplômes par une mutation thématique et géographique au CEA Marcoule. Je suis passé des microtechnologies au conditionnement des déchets nucléaires avec une approche matériaux et un contexte technico-économique différents de ce que j'avais pu connaître à Grenoble. Depuis 2007, j'occupe un poste d'ingénieur de recherche en chimie du solide dans un laboratoire du CEA Marcoule (Annexe C – Diplômes obtenus et attestation de travail en p.110). L'ensemble des contributions techniques est reportée dans l'Annexe A – Liste des documents techniques en p.103. La thématique principale de ces contributions est la gestion des déchets générés par le traitement actuel et futur du combustible nucléaire usé (Figure 1).

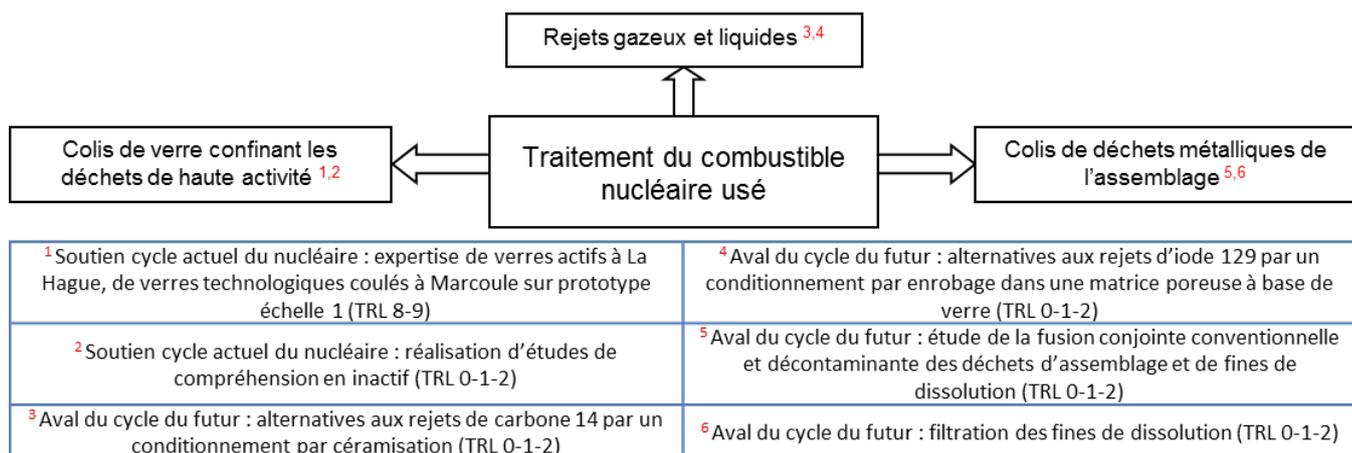


Figure 1. Eventail de mes activités depuis 2007 (hors caractérisation par rayons X)

J'ai réalisé des études de R&D sur les déchets de structure à base métallique de l'assemblage des réacteurs à eau sous pression, sur le verre intégrant les déchets de haute activité et enfin sur les rejets liquides et gazeux du procédé de traitement du combustible nucléaire usé. Ces actions sont détaillées ci-après.

1.2.2 Etude et développement de matrices de conditionnement (TRL 0, depuis 2007)

Le cycle du combustible nucléaire génère, entre autres, des rejets liquides et gazeux de carbone 14 et d'iode 129. J'ai pu développer des matériaux permettant une alternative à ces rejets dans l'éventualité d'une suppression des autorisations de ces rejets. Pour le conditionnement du carbone 14 rejeté à la mer et à la cheminée, j'ai travaillé sur une matrice céramique barytocalcite $BaCa(CO_3)_2$, qui présente un volume spécifique de $3,3 \text{ L.kg}^{-1}$ de carbone contre 5 fois plus pour la méthode de conditionnement industrielle de carbone 14 par cimentation mise en œuvre au Royaume-Uni. La synthèse, le frittage et les propriétés de lixiviation ont été étudiées afin d'évaluer la potentialité de ce matériau. Ce travail a donné lieu à 4 publications [4,5,6,7] et 1 communication par poster [8]. Celles-ci reportent différentes voies de synthèse de la barytocalcite en voie liquide ou solide afin de valider une synthèse de référence, compatible avec la méthode de piégeage mise en œuvre à l'usine. Elles reportent les conditions optimales de frittage sans perte de carbone pour des pastilles de 3 cm de diamètre par frittage SPS (Spark Plasma Sintering). Une comparaison avec deux autres matrices céramiques potentielles, la kutnahorite $CaMn(CO_3)_2$ et la rhodochrosite $MnCO_3$, a été faite, à l'avantage de la barytocalcite. Enfin, il est fait état des propriétés de durabilité de la barytocalcite selon les tests normalisés pour les matrices de conditionnement.

Au sujet de l'iode 129, je travaille sur une alternative au rejet en mer. Un chaînage rationalisé piégeage-conditionnement a été imaginé où le piège de l'iode sert également de base pour le conditionnement. Il s'agit de réaliser des verres poreux fonctionnalisés par $AgNO_3$ qui piègent l'iode I_2 sous forme AgI . Ensuite ce verre chargé en iode est traité thermiquement pour refermer la porosité. Le challenge est de trouver une formulation de verre durable pouvant se ramollir avant la décomposition du composé iodé chimisorbé sur la surface de l'adsorbant d' AgI . Pour cette étude, j'ai dû trouver, adapter et assembler des briques élémentaires provenant de la bibliographie : élaboration d'un verre à la porosité adaptée au piégeage en voie gazeuse, fonctionnalisation des parois porales, capture d'iode moléculaire et fermeture de la porosité. J'ai testé trois techniques de moussage de verre avec un dilatomètre à haute température. Un procédé d'imprégnation du greffon de l'iode ($AgNO_3$) en voie liquide a été développé par diffusion-précipitation-séchage contrôlé. Un banc qui génère un flux d'iode gazeux en milieu nitreux et acide a été monté afin de tester les verres poreux. En 2018, un procédé d'élaboration d'un adsorbant monolithique poreux en verre d'une surface spécifique de $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a été mis au point. Ce monolithe ne présente aucune cristallisation, ce qui permet d'avoir les propriétés rhéologiques d'un verre et notamment un point de ramollissement assez bas. La démonstration d'une fermeture des pores par frittage a été réalisée. En présence additionnelle d'une charge uniaxiale, la fermeture des pores peut être obtenue à une température située en dessous de la température de décomposition de l'iodure d'argent. Une demande de brevet est en cours d'étude pour protéger le procédé d'élaboration.

Un autre axe de recherche est le conditionnement spécifique de particules fines métalliques (PM) qui sont incorporées actuellement dans le verre de déchets de haute activité (HA). Un conditionnement dédié apporterait des gains significatifs sur le nombre de colis HA et le pilotage du procédé. Avant intégration dans le flux vitrifié, ces PM sont entreposées en suspension dans l'eau. Un procédé de gestion par filtration et fusion a été étudié. Il a été proposé la synthèse d'un filtre métallique en cupronickel à porosité adaptée à la granulométrie des PM. Après filtration, l'ensemble est traité thermiquement pour permettre la fermeture de la porosité et le piégeage par solubilisation des PM dans la maille cristalline du cupronickel. Cette étude, réalisée en 2010, a été publiée en 2016 [9]. L'originalité de ce travail est l'usage d'urée comme porogène pour un métal et l'optimisation du chaînage piégeage-conditionnement, afin de limiter les coûts. Sur cette même thématique, je travaille sur l'intégration possible des PM dans le flux de déchets de structure métalliques de l'assemblage du combustible nucléaire usé. Les études de cofusion de métaux ont démarré en 2015 et les premiers résultats sont encourageants en termes de microstructure des phases formées et de solubilisation de ces particules fines dans le flux métallique en question. Enfin un moyen de corrosion rapide du zirconium par eau supercritique a été testé pour le besoin de cette étude et publié [10]. Initialement mise en œuvre pour la destruction d'effluents organiques, cette technique va être également évaluée en tant que possible accélérateur de corrosion du verre.

En 2007 et 2008, j'ai travaillé sur le conditionnement de débris centi- et millimétriques de carbure de silicium par enrobage dans du verre. Ces débris provenaient de la déstructuration par courants pulsés de billes de combustible nucléaire. Cette étude a montré qu'il était possible de réaliser des composites cohésifs SiC-verre à basse température en réalisant un protocole de préparation particulier. Un brevet a été déposé pour protéger le procédé de préparation qui ne se limite pas au domaine du conditionnement des déchets nucléaires [11]. Entre 2007 et 2010, j'ai travaillé en collaboration avec l'Université de Montpellier 2 sur un procédé de transformation du graphite en SiC par combustion auto-propagée. Le graphite pulvérulent provenait du démantèlement des réacteurs graphite-gaz. La conversion totale en SiC n'a pas été atteinte. Les essais menés ont été toutefois publiés [12,13] et deux communications par poster réalisées [14,15].

Enfin, mon travail sur les matériaux poreux, les filtres à base de verre ou métallique, m'a amené à être intégré à un projet financé intégralement par le DOE (U.S. Department Of Energy) sur la synthèse de matériaux à porosité hiérarchique pour la capture et le conditionnement du césium (2016-2020). La bonne marche de ce projet, porté par la South Carolina University, est évaluée sur le nombre de publications communes entre le CEA et les laboratoires américains partenaires. J'ai fait une présentation des résultats obtenus aux Etats-Unis en 2017 et en 2018 lors de la réunion annuelle du projet et deux publications sont en cours de rédaction.

1.2.3 Soutien à la vitrification des verres à l'usine de La Hague (TRL 8-9, depuis 2013)

Depuis 2013, je suis intégré à la thématique principale du LDMC, à savoir les verres de déchets nucléaires. J'ai assuré une mission de soutien à l'usine de La Hague en réalisant des expertises matériaux sur les verres inactifs élaborés sur des maquettes à l'échelle 1 à Marcoule, et en répondant à des questions opérationnelles provenant de l'usine. J'ai réalisé des expertises visuelles de verres sur l'unité de vitrification La Hague en actif grâce à l'expérience acquise sur les maquettes inactives du laboratoire. Tous ces travaux ont fait l'objet de rapports techniques internes CEA (voir liste en PJ).

J'ai réalisé une étude paramétrique pour comprendre les mécanismes de la sédimentation de particules métalliques dans le verre. Il a été montré qu'un phénomène de séparation de phases aggravait la sédimentation naturelle des particules métalliques. On peut noter la réalisation d'expertises de caractérisation telles que de la spectroscopie d'absorption X (XANES) menés à l'ESRF et la diffraction d'électrons rétrodiffusés EBSD pour déterminer le redox d'un élément d'intérêt.

J'ai assuré également la responsabilité d'exploitation d'une maquette de calcination, vitrification et traitement des gaz à l'échelle 1/15^{ème} exploitée en horaires décalés à Marcoule. Cette maquette permet de vérifier la possible calcination et vitrification d'une solution représentative d'une solution de produits de fission. Cela m'a permis de me familiariser avec le procédé de vitrification. Près d'une cinquantaine d'essais ont été réalisés par les équipes postées.

1.2.4 Caractérisation de matériaux (depuis 2009)

J'ai pu utiliser plusieurs équipements de caractérisation de matériaux : diffractomètre à rayons X, MEB-EDS, dilatomètre, ATD-ATG, DSC, pycnomètre à hélium, BET, etc. J'assure aujourd'hui une activité d'expertise sur la diffraction de rayons X, utilisée au départ pour identifier les cristaux résiduels du verre. Je réalise des affinements de Rietveld pour modéliser les diffractogrammes afin d'affiner les structures et les stœchiométries des phases mais aussi de les quantifier en présence d'une phase amorphe avec l'ajout d'un étalon interne. J'ai réalisé une quinzaine de comptes rendus d'analyses en interne CEA dont certains ont été convertis en publications par des doctorants [16,17] ou en poster [18,19,20]. Lors du travail d'un doctorant, un intermédiaire réactionnel non répertorié dans les bases de données DRX avait été observé. Afin de valider la quantification que j'ai faite par affinement de Rietveld, j'ai synthétisé la phase pure et affiné sa structure qui a été publiée dans Acta Crystallographica E [21]. Lors d'une autre étude, j'ai observé une incohérence entre l'analyse EDS et le diffractogramme d'une apatite au cérium. Une analyse a permis de révéler que la structure de l'apatite reportée dans la littérature était erronée. Ainsi, une apatite au cérium a été synthétisée par un procédé original et sa structure a été publiée dans le même journal [22]. Les deux nouvelles phases ont été intégrées dans la base de données de diffractogrammes de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Grâce à la diffusion de rayons X, la mesure de la fonction de distribution de paires atomiques peut être réalisée, ce qui consiste à déterminer un histogramme des distances interatomiques. Par couplage avec une modélisation EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) de l'histogramme de distances, on peut déterminer la structure du matériau amorphe. J'ai pu mettre en œuvre cette technique sur un verre élaboré au laboratoire pour mesurer et vérifier les distances entre les alcalins (Li, Na, K) et les oxygènes. Ce travail a fait l'objet d'une publication en co-auteur [23] et de 5 communications par poster [24,25]. Pour un matériau cristallin, l'analyse met en exergue l'ordre structural à courte distance, contrairement à la diffraction qui donne une information structurale moyenne. Elle peut aussi révéler la présence d'une phase amorphe ou nano-cristallisée, invisible par diffraction car confondue avec le fond continu.

L'ensemble de ces trois activités ont été menées avec l'aide de stagiaires et apprentis de plusieurs niveaux. J'ai pu encadrer 2 stagiaires IUT, 1 apprentie BTS par alternance (2 ans), 3 apprentis Licence Pro Métiers de la Mesure et du contrôle MMIC (1 an), 1 stagiaire L3 physique, 2 stagiaires 2^{ème} année d'école d'ingénieurs Matériaux et 5 stagiaires 3^{ème} année d'école d'ingénieurs Matériaux (voir l'Annexe B – Liste des étudiants encadrés en p.109).

1.2.5 Production scientifique

Au 31/12/18, ma production scientifique publiée (hors documents CEA) dans des journaux à comité de lecture s'élève à 16 publications dont 9 en 1^{er} auteur. D'après le site Scopus.com, j'ai été cité 62 fois et mon *h-index* est de 5 (Figure 2).

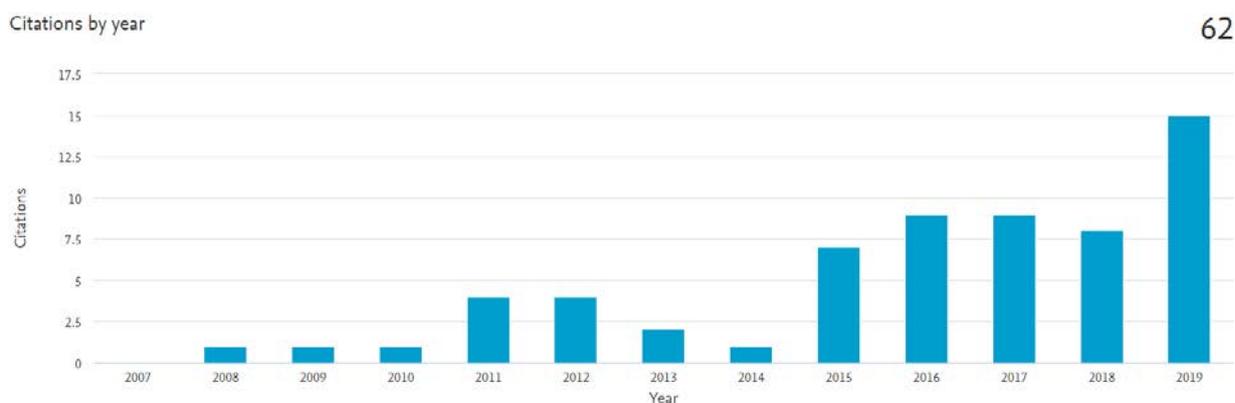


Figure 2. Nombre de citations / an depuis 2007 (copie d'écran de Scopus.com du 10/07/2019)

Par ailleurs, je suis inventeur de 3 brevets dont 2 sous licence d'exploitation. L'évolution du nombre de publications, de brevets et de stagiaires dont j'ai été tuteur est représentée sur la Figure 3.

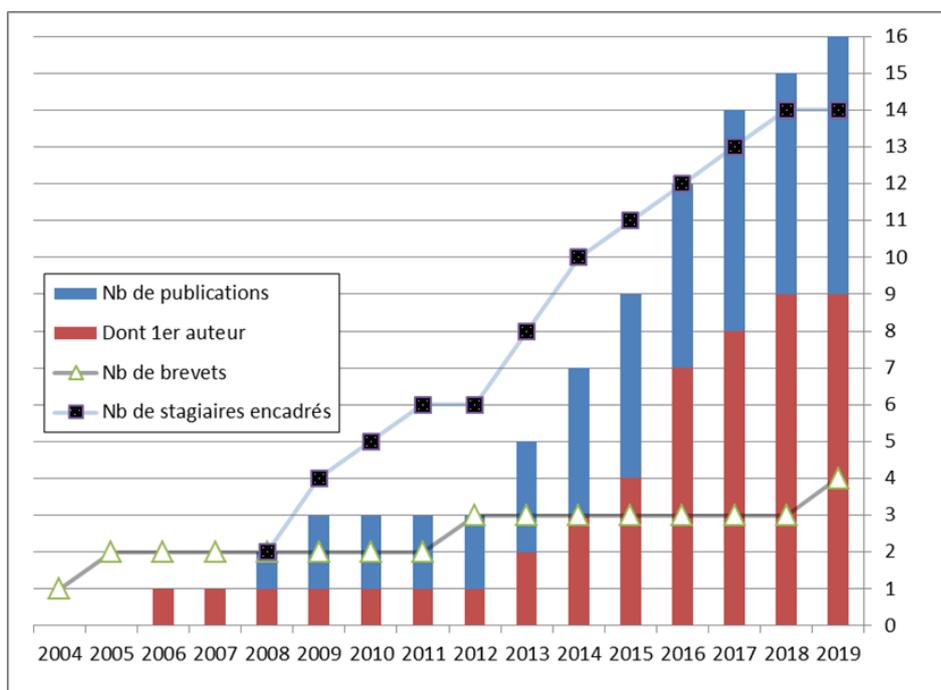


Figure 3. Evolution du nombre de publications/ brevets depuis 2003

1.3 CHOIX DES SUJETS DU MANUSCRIT

J'ai été amené à travailler sur des composites, sur des céramiques, sur des verres, et dernièrement sur des métaux. L'absence de pérennité des financements de ces sujets m'a souvent permis de ne réaliser que des tests de faisabilité, correspondant à des verrous scientifiques ou techniques identifiés. Toutefois, j'ai bâti les programmes d'essais en fonction des objectifs fixés mais aussi dans une volonté de valorisation ultérieure par des publications. Pour la rédaction de ce manuscrit, il a été fait le choix de reporter :

- Les études de R&D portant sur la céramisation du carbone 14 faits entre 2011 et 2013. La méthodologie d'étude typique d'un matériau de conditionnement a été suivie, à savoir une étude de synthèse, de densification et de durabilité, dont les résultats ont été reportés dans 4 publications publiées entre 2013 et 2016 (§2 p.10)
- Les caractérisations structurales de matériaux de conditionnement faites à l'aide des rayons X, valorisées par 4 publications, publiées entre 2014 et 2018 (§3 p.71).

Les publications servant de base à ce document sont reportées en Annexe D – Copie Intégrale des publications sur le sujet de recherche en p.113.

2. ETUDE DE LA FAISABILITE DE LA CERAMISATION DU CARBONE 14 ISSU DU RETRAITEMENT DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE USE

2.1 CONTEXTE TECHNIQUE : LE RETRAITEMENT DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE USE EN FRANCE

A la suite des chocs pétroliers de 1973 et 1979, la France a massivement investi dans l'énergie nucléaire afin de renforcer son taux d'indépendance énergétique, qui est désormais de l'ordre de 55% en 2015. La France dispose de 58 réacteurs nucléaires à eau sous pression (REP) en service, générant 569 TWh qui représentent 77% de la production brute d'électricité [26].

2.1.1 Le combustible nucléaire des centrales à eau sous pression

Le combustible nucléaire des centrales à eau sous pression se présente sous la forme de pastilles de 8 mm de diamètre environ et 10 mm de hauteur d' UO_2 (combustible UOX enrichi à 3,5% d' U^{235}) ou $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ (combustible MOX) empilées dans une gaine en Zircaloy-4 (99,8% Zr, Sn) de 4 m de hauteur environ. Les gaines sont regroupées dans un assemblage combustible de 264 gaines dont les extrémités sont terminées par des embouts inférieurs et supérieurs en acier inoxydable (Figure 4). Des grilles situées le long de l'assemblage permettent de maintenir l'espacement des gaines. Un assemblage chargé en pastilles d' UO_2 représente 461 kg d'uranium et 209 kg de structure métallique. Un réacteur de 900 MWe comporte 157 assemblages combustibles soit plus de 72 t d'uranium [27].



Figure 4. Description d'un assemblage combustible type REP, d'après [28]

2.1.2 Le retraitement du combustible nucléaire usé par le cycle Purex

La France a fait le choix de retraiter le combustible nucléaire usé pour réutiliser les matières valorisables telles que l'uranium et le plutonium. Les réacteurs nucléaires à eau sous pression brûlent le combustible nucléaire pendant 4 ans typiquement. La Figure 5 présente la composition élémentaire typique d'un combustible irradié à 33 GWj.t^{-1} dans un réacteur 900 MWe [29].

Combustible irradié	
• Combustion massive.....(GWj/t)	33
• Temps de refroidissement.....(an)	3
• Composition élémentaire (en kg/tMLi) :	
– uranium.....	955
– plutonium.....	10
– actinides mineurs.....	0,7
dont : neptunium.....	0,4
américium.....	0,3
curium.....	0,03
– produits de fission.....	34
dont : gaz rares (Kr, Xe).....	5
alcalins (Cs, Rb).....	4
alcalino-terreux (Sr, Ba).....	2
yttrium et lanthanides.....	10
chalcogènes (Se, Te).....	0,5
molybdène.....	3
halogènes (I, Br).....	0,2
technétium.....	1
Ru, Rh, Pd.....	4
divers (Ag, Cd, Sn, Sb).....	0,3
– matériaux de structure.....	300

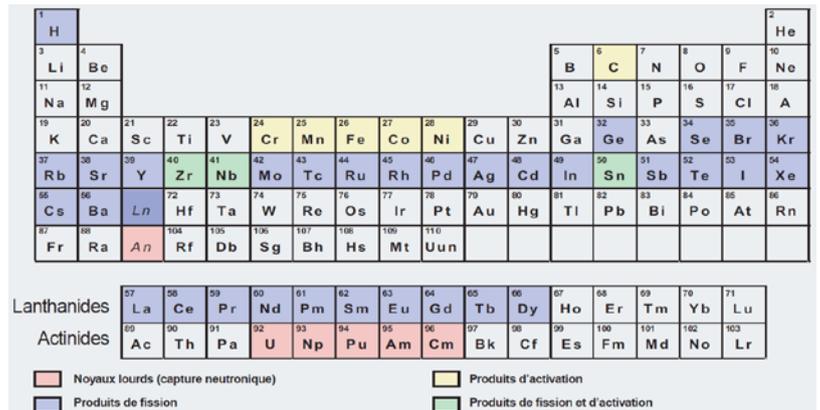


Figure 5. Composition massique et élémentaire d'un combustible type REP irradié à 33 GWj.tml⁻¹ (tmlⁱ=tonne de métal lourd initial)

Après un refroidissement de 5 ans en piscine de désactivation, le combustible nucléaire utilisé est retraité à l'usine de La Hague pour en extraire l'uranium et le plutonium qui représentent 96% de la masse du combustible utilisé. Les 4% en masse restants (ou 0,2% en volume) sont les produits de fission et actinides mineurs (PFA) qui concentrent 95% de l'activité radiologique. Ces déchets sont vitrifiés dans un verre à base borosilicate. Sur la base d'une tonne de métal lourd initial (tmlⁱ) préalablement enrichi en U²³⁵ à 3,5%, le bilan matière pour un taux de combustion de 33 GWj.t⁻¹ est le suivant :

- Près de 955 kg.tml⁻¹ d'uranium, qualifié d'appauvri en raison d'une teneur en U²³⁵ à 0,7%, inférieure à celle du minerai,
- Une partie de l'uranium 235 subit une capture neutronique pour engendrer du Pu (10 kg.tml⁻¹) et des actinides mineurs (Np, Am, Cm, 0,7 kg.tml⁻¹),
- La fission de l'uranium 235 engendre les produits de fission dont les nombres de masses varient dans les fourchettes 85 à 105 et 130 à 140, pour près de 34 kg.tml⁻¹,
- Enfin, les éléments des structures en acier inoxydable tels que Cr, Mn, Fe, Co, Ni et C ou la gaine en Zircaloy-4 avec Zr, Nb, Sn, sont activés par l'irradiation. Ces éléments de structures sont produits à hauteur de 300 kg.tml⁻¹.

Afin d'extraire l'uranium et le plutonium de l'assemblage du combustible nucléaire utilisé situé dans l'assemblage, le procédé Purex (Plutonium and Uranium Refinement EXtraction) a été mis au point au CEA. Ce procédé a été mis au point à l'échelle semi-industrielle dans les usines UP1 et APM de Marcoule. En 1966, le procédé a été implémenté à l'échelle industrielle à l'usine de La Hague pour traiter les assemblages des combustibles utilisés des réacteurs à eau sous pression [30]. Ce procédé comporte plusieurs étapes :

- Les embouts supérieurs et inférieurs de l'assemblage sont découpés et traités séparément. Les gaines sont cisailées en tronçons de 3 cm environ, ce qui provoque la déstructuration du combustible utilisé.
- L'ensemble est immergé dans l'acide nitrique à 5M à 90°C durant 2 h, ce qui permet la dissolution du combustible utilisé où les PF sont solubilisés. Lors de cette étape, les PF volatils tels que l'iode, le carbone ou le krypton sont captés et dirigés vers un traitement des gaz. Les tronçons de gaine qui ne sont pas dissous par l'acide nitrique sont rincés puis compactés en galettes et empilés dans un Colis Standard de Déchets Coques (CSDC).
- La solution de dissolution est ensuite clarifiée par centrifugation afin de retirer des fines insolubles.
- L'opération de séparation U+Pu des PFA est réalisée à l'aide d'une molécule extractante de TBP (TriButylPhosphate). Le rendement de purification est supérieur à 99,5% pour l'U et 99,8% pour le Pu.
- Les fines insolubles sont ensuite diluées dans la solution de PFA dissous. Le mélange est calciné dans un four rotatif incliné, ce qui provoque l'oxydation des PFA, et le dégagement de NO_x gérés par un traitement des gaz dédié.

- Le calcinat de PFA et de fines est amené sur un bain de fritte de verre en fusion dans un four à induction. Le calcinat est digéré par la fritte pour former le verre R7T7. A l'issue de l'affinage, le verre est coulé dans un conteneur en acier inoxydable qui devient Colis Standard de Déchets Verre (CSDV).

La Figure 6 montre le bilan matière et radiologique du procédé Purex pour 1 t d'uranium irradié, ainsi que les visuels d'un colis CSDC et CSDV.

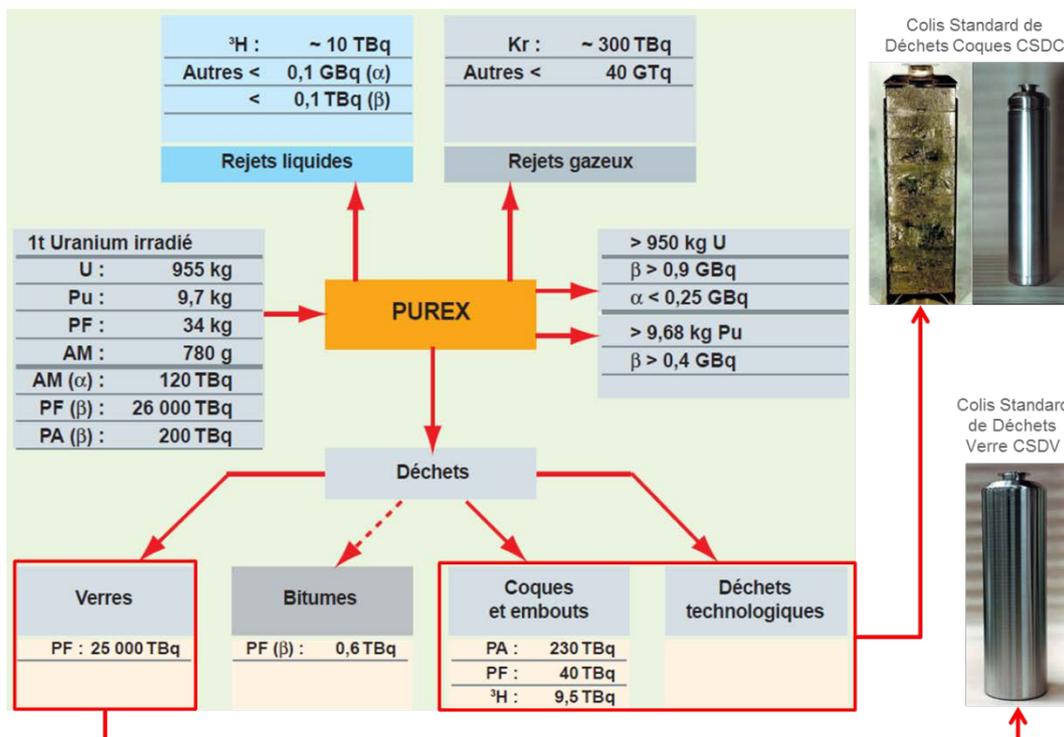


Figure 6. Bilan matière et radiologique du procédé Purex pour un combustible type REP, d'après [28].

2.1.3 Création et gestion du carbone 14

2.1.3.1 Processus de création du carbone 14

Le carbone 14 est produit principalement par l'irradiation neutronique de l'azote 14, et de manière minoritaire par le carbone 13 et l'oxygène 17. Ces éléments se trouvent dans les impuretés du combustible nucléaire et/ ou du matériau de structure du réacteur [31]. L'azote 14 est présent à l'état dissous dans la plupart des matériaux. Il n'y a donc pas de possibilité de réduire la quantité de carbone 14 en éliminant son principal pourvoyeur avant l'irradiation. Le Tableau 1 présente quelques caractéristiques du carbone 14.

	Carbone 14
Période	5733,9 ans
Activité massique	$1,6485 \times 10^{11} \text{ Bq.g}^{-1}$
Emission principale (rendement d'émission)	$\beta^- E_{\text{max}} = 156,5 \text{ keV (100\%)}$

Tableau 1. Caractéristiques du carbone 14

Yim et al. ont calculé que le taux de production annuel de carbone 14 par GWe d'un réacteur REP était de $1,09 \times 10^{12} \text{ Bq.GWe}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ soit $0,083 \text{ g de } ^{14}\text{C.tml}^{-1}$ si l'on considère une masse de 104 tml dans un REP 1300

[32]. Cette donnée est proche de celle mentionnée par Saturnin de 230 mCi soit 0,054 g tml⁻¹ [33] et Van Konyenburg de 0,012 g tml⁻¹ [34]. Les différences sont attribuées aux hypothèses de calcul (type de cœur, teneur en impuretés azote du combustible, etc.) qui ne sont pas toujours mentionnées. Le Tableau 2 montre que la masse de carbone 14 produite augmente avec le taux de combustion [61].

Combustible	UOX1	UOX2	UOX3
Enrichissement	3,5% ²³⁵ U	3,7% ²³⁵ U	4,5% ²³⁵ U
Taux de combustion	33 GWj.tml ⁻¹	45 GWj.tml ⁻¹	60 GWj.tml ⁻¹
Masse de ¹⁴ C (g. t _U ⁻¹)	0,108	0,151	0,192
Activité (TBq. t _U ⁻¹)	0,0178	0,0248	0,0317

Tableau 2. Masse de ¹⁴C produit pour différents combustibles

Dans le combustible nucléaire usé, la forme chimique exacte du carbone 14 dans le combustible est encore non établie expérimentalement [35]. Toutefois les formes carbure, oxycarbure ou carbone élémentaire ont été avancées en fonction des conditions rédox, de température et d'irradiation [34]. Le carbone 14 contenu dans le combustible nucléaire usé est géré lors des opérations de retraitement.

2.1.3.2 Cheminement du carbone 14 lors du retraitement

Le retraitement du combustible usé génère des radioéléments gazeux d'iode 129, de carbone 14, de xénon et de krypton 85. Le carbone 14 est émis principalement à la dissolution sous la forme de CO₂ et provient aussi des ateliers de concentration des produits de fission et la vitrification. L'ensemble des flux gazeux sont dirigés vers le même traitement des gaz (Figure 7).

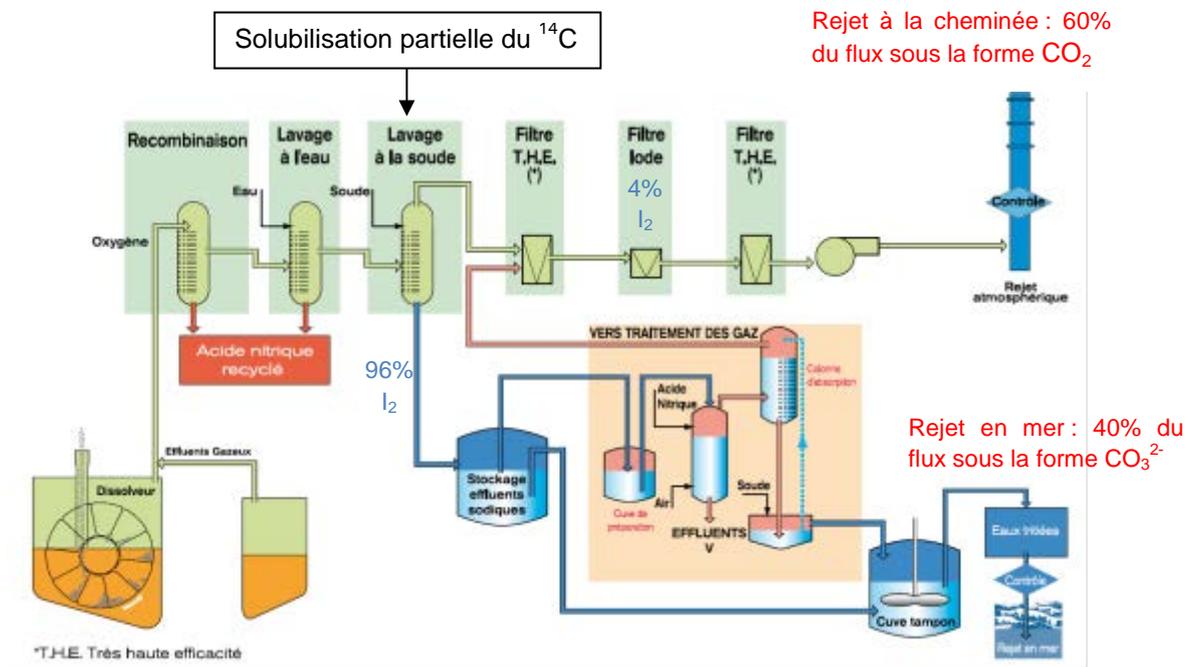


Figure 7. Traitement des gaz émis de l'usine de La Hague

Le traitement des gaz comprend un poste de recombinaison et de lavage à l'eau pour recycler l'acide nitrique utilisé lors de la dissolution. Ensuite, le lavage à la soude est dimensionné pour capter l'iode gazeux dont 96% est solubilisé sous la forme iodure. Même si ce n'est pas l'objectif de ce traitement, une partie du carbone 14 gazeux va être également solubilisé sous la forme carbonate. Ensuite un second filtre à iode permet de capter

les 4% restants d'iode, sans effet sur le carbone 14. Ainsi près de 60% de l'inventaire du carbone entrant dans le traitement des gaz est rejeté à la cheminée sous la forme de dioxyde de carbone et le reste est rejeté à la mer sous la forme d'ion carbonate [35].

L'usine de La Hague rejette typiquement annuellement 40 t de carbone total qui est rejetée à la mer et à la cheminée [59]. Les rejets gazeux du site en carbone 14 sont de l'ordre de $2,2 \times 10^{13}$ Bq en 2014, pour des rejets liquides d'environ $8,3 \times 10^{12}$ Bq [36], soit respectivement 78 et 59 % de l'autorisation de rejet du site. Le CEA travaille sur des alternatives dans le cas d'une diminution **voire d'une suppression des autorisations de rejets dont bénéficie l'usine de La Hague**. Les études reportées dans ce document se placent dans cette éventualité.

2.2 ETAT DE L'ART DU CONDITIONNEMENT DU CARBONE 14

2.2.1 Objectifs du conditionnement d'un radioélément

L'objectif d'un matériau de conditionnement est de prodiguer un retard à sa dissémination dans la géosphère le temps qu'il se désactive par décroissance naturelle. Il est admis qu'un radioélément est désactivé par décroissance naturelle au bout de 10 périodes soit environ 57000 ans pour le carbone 14. Ce retard peut être réalisé par le matériau de conditionnement seul ou soit éventuellement complété par une seconde barrière limitant la mobilité du radioélément telle qu'une couche géologique stable dans le cadre du projet français Cigeo [37].

L'altération par l'eau de la couche géologique étant le facteur de dissémination du radioélément, le colis de déchet est généralement dense, de manière à diminuer la surface réactive et présente la meilleure durabilité vis à vis de l'eau dans les conditions chimiques du site de stockage (pH, anaérobie, etc.). Enfin le colis de déchet doit être homogène pour supposer un terme source de relâchement du radionucléide constant, pour pouvoir modéliser son altération et établir une projection de durabilité fidèle pour des temps inaccessibles expérimentalement, ceci afin de pouvoir assurer que le radioélément sera retenu le temps nécessaire à sa désactivation grâce à la matrice d'abord puis ensuite par le site géologique, si nécessaire.

2.2.2 Radiotoxicité du carbone 14

La radiotoxicité est un indicateur qui rend compte la nocivité relative d'un radioélément, notamment vis-à-vis du corps humain. Dans l'air, le carbone 14 est 10^{12} fois moins abondant que le carbone 12. Le carbone 14 ingéré ou inhalé par le corps humain suit le métabolisme habituel du carbone 12. On considère qu'environ 1% est conservé à long terme par le corps, le reste étant soit exhalé ou excrété. Le carbone 14 ne se concentre pas dans un organe en particulier mais dans le corps entier sous forme de protéine, graisse, composé cellulaire, etc. La désintégration du carbone 14 produit un électron d'énergie maximale de 0,156 MeV et une énergie moyenne de 0,045 MeV qui s'arrête après 30 μm dans l'eau typiquement. Le dépôt d'énergie de l'électron est réalisé dans les tissus locaux, ce qui provoque des dégâts assez localisés. Le carbone 14 a une radiotoxicité comparable au ^{36}Cl ou ^{99}Tc mais de deux ordres de grandeurs inférieure à celle de ^{129}I ou ^{239}Pu . Il est donc un contributeur non majeur mais important à la dose des déchets à vie longue [32].

2.2.3 Bibliographie des matériaux de conditionnement du carbone 14

Dans une optique d'un stockage des colis de déchets carbonés, le matériau visé présente idéalement :

- un fort taux de charge en carbone afin de limiter le nombre de colis de déchets,
- un faible volume spécifique de carbone afin de limiter le volume des colis de déchets,
- une forte durabilité sous eau afin de garantir un confinement du carbone 14,
- un procédé de fabrication robuste, bon marché et compatible avec le flux de l'usine, c'est à dire du carbonate de sodium dissous tel que produit par le lavage à la soude.

Le conditionnement du carbone 14 issu de l'industrie nucléaire a fait l'objet de nombreuses études, notamment dans les années 80 pour le traitement du combustible usé par les pays concernés : Etats Unis [38,39,40], Canada [41,42], Angleterre [43,44], Allemagne [45]. Ces études ont convergé vers une solution, mise en œuvre industriellement, d'une précipitation d'un carbonate de calcium qui est ensuite cimenté à hauteur de 33% en masse. Le faible coût de ce type de matrice de conditionnement et l'environnement basique du ciment stabilisant le carbonate sont les deux avantages principaux. Les autres matrices évoquées ne sont pas retenues pour des critères de sûreté, de coût, ou de procédé d'élaboration risquant de volatiliser le carbone 14.

L'Europe a émis une recommandation pour la gestion du carbone 14 en 1984 [46]. Il y est décrit le cycle du carbone 14 lors du retraitement. Il y est indiqué que la seule façon de réduire le terme source du carbone 14 serait de réduire la teneur en azote 14 des matériaux de structure. Ce qui ne règle pas en totalité le problème puisque d'autres sources existent. Le problème soulevé est la dilution du carbone 14 avec le carbone 12 de l'air injecté dans le traitement des gaz, d'où une augmentation de la masse de carbone à traiter mais une réduction de l'activité des colis. Un ratio $^{14}\text{C}/(^{12}\text{C}+^{14}\text{C})$ de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-6}$ peut être considéré [47]. La séparation isotopique a été étudiée afin de ne traiter que le carbone 14 mais l'étude est restée au stade de la démonstration [48]. Enfin il est reporté que les rejets atmosphériques ou océaniques sont équivalents en termes de dose en raison de la mobilité du carbone dans la géosphère. Le stockage géologique est considéré comme une solution possible pour réduire substantiellement la dose.

Une revue des matériaux envisagés pour le conditionnement du carbone est proposée ci-dessous.

2.2.3.1 Les matrices carbonatées

R.D. Scheele et al. [38] et Taylor et al. [49] ont réalisé une revue de tous les carbonates possibles des éléments de la classification, en faisant un classement en fonction des phases les plus durables dans l'eau sur la base la solubilité d'un carbonate solide donné par l'équilibre suivant (Équation 1).



Compte tenu du diagramme de prédominance des carbonates dans l'eau à 25°C, un carbonate présente la durabilité la plus élevée à pH>11 pour ensuite diminuer lorsque le pH diminue. Les milieux basiques sont donc à privilégier pour favoriser la stabilité d'un carbonate (Figure 8). Les carbonates d'alcalins ont été mis de côté en raison de leur forte solubilité [50]. Les carbonates de calcium, de baryum et de strontium sont intéressants car ils sont faciles à produire par précipitation et sont peu solubles dans l'eau avec un Ks de l'ordre de 10^{-8} (Figure 8).

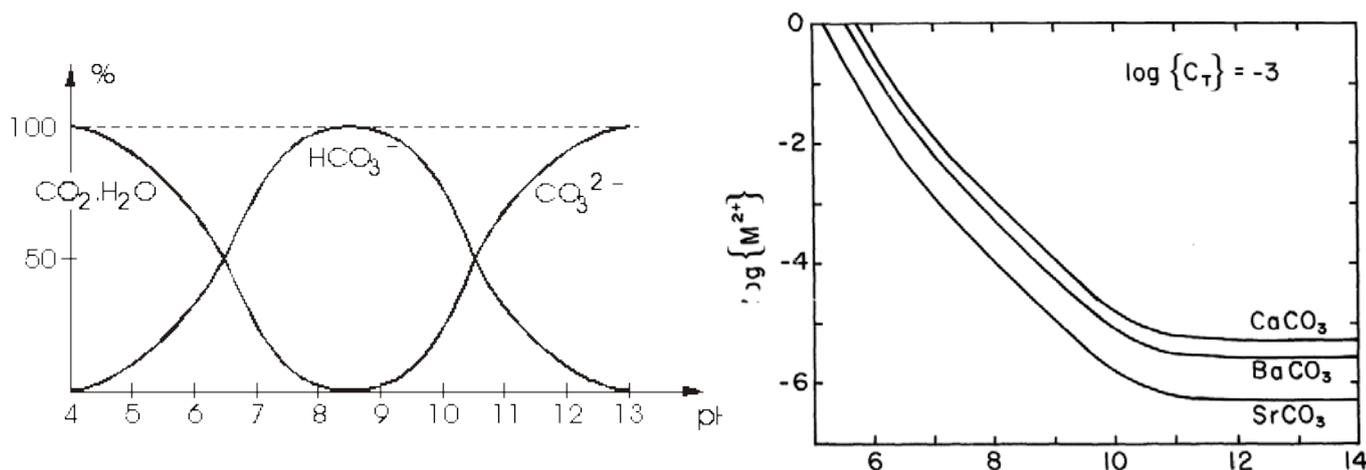


Figure 8. Diagramme de prédominance des carbonates dans l'eau à 25°C (à droite) et activité de l'ion M^{2+} en fonction du pH pour les carbonates $M\text{CO}_3$ avec $M=\text{Ca}, \text{Ba}$ et Sr (à gauche)

Il existe des complexes barium-aluminium-strontium mais leurs constantes de solubilités semblent être moins bonnes que CaCO_3 [51]. Les carbonates à base d'éléments toxiques tels que Be, Tl, Cd et Hg sont écartés

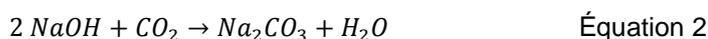
malgré les propriétés intéressantes de la phase Hg_2CO_3 [52]. Le plomb a été considéré avec les matrices plumbonacrite $\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_6$, hydrocerussite $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ et cerussite PbCO_3 . Le carbonate de manganèse rhodochrosite MnCO_3 montre une solubilité deux fois moindre que le carbonate de calcium [53]. Les formes carbonatées du nickel et du cobalt ne sont pas stables [54]. La phase hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ semble être plus stable que les carbonates de cuivre malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ et azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ [55]. Ehrhardt et al. reportent l'existence d'un carbonate de zirconium $\text{ZrOCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mais ce composé est obtenu avec un procédé sous CO_2 supercritique, difficilement industrialisable [56].

En 2003, il a été développé au CEA un carbonate mixte barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet par Grandjean et al. [57]. Obtenue après une étape de précipitation, 3,3 L de ce matériau pourraient contenir 1 kg de carbone [58].

2.2.3.2 Les matrices cimentaires

Les ciments, en tant que matrices de stockage pour les carbonates, ont fait l'objet de nombreuses études [32,59,62]. Les carbonates présentent une faible solubilité en milieu basique et les ciments présentent un pH élevé. Des taux de l'ordre de 30 à 35 % en masse des carbonates par rapport à l'enrobé (ciment et eau) ont été obtenus. Des tests de lixiviation montrent de très faibles pertes de matière [60]. Le procédé est simple à mettre en place, se fait à basse température et à faible coût. Le matériau obtenu est alors stable à l'irradiation, incombustible et a de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, l'ensemble est poreux donc perméable et les volumes produits sont importants de l'ordre de 12 litres de ciment pour 1 kg de carbone à confiner [32,57].

La cimentation est un exemple de traitement du carbone 14 à l'échelle industrielle à l'usine de retraitement anglaise de Sellafield. Le carbone 14 est partiellement solubilisé par lavage à la soude, à hauteur de 80% de l'inventaire. Ensuite, un carbonate de baryum est précipité par l'ajout de nitrate de baryum. Ce procédé est connu sous le nom de « double alkali process » (Équation 2, Équation 3).



Le carbonate de baryum décante sous la forme d'une boue qui est cimentée à hauteur de 33%_{mass.}. Les 20% restants sont rejetés à la cheminée (Figure 9).

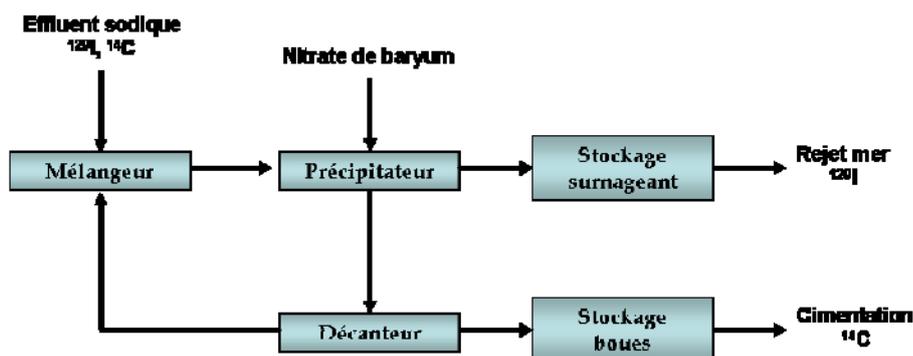


Figure 9. Traitement du carbone par le « double alkali process » et de l'iode gazeux à Sellafield

Un conditionnement du carbone 14 par cimentation a été envisagé pour l'usine de La Hague dans une note CEA de 2000 [61]. Un programme a été proposé pour développer une formulation spécifique afin d'obtenir un colis cimentaire acceptable pour le centre de stockage [59]. Il existe aussi une variante du procédé dans laquelle le CO_2 gazeux réagit directement avec un lit fixe d'hydroxydes de baryum ou de calcium [62]. Toutefois le procédé est sensible à la concentration en CO_2 et surtout l'humidité des gaz qu'il faut contrôler précisément.

2.2.3.3 Les matrices carbures

Les carbures ont l'avantage de contenir beaucoup de carbone et de présenter un faible volume spécifique. Par exemple, le SiC a un volume spécifique de $1,04 \text{ L.kg}^{-1}$ de carbone contre près de douze fois plus pour un colis de CaCO_3 cimenté. Il n'a pas été trouvé d'étude sur la conversion de carbonate de sodium en un carbure de silicium excepté une mention d'un travail non publié de Torok et al. au Canada chez AECL [32]. Il reste encore à supposer qu'un tel procédé puisse être viable industriellement et économiquement.

On trouve des études de synthèse de carbure de silicium pour traiter les déchets graphite issus du démantèlement des centrales Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) composées de briques de graphite activé [63,64,65,66,67] ou de combustibles carbures de réacteurs haute température étudiés dans le cadre du Forum Génération IV [68,69]. Ces études ne mentionnent pas de procédés susceptibles d'être appliqués à la problématique du conditionnement du carbone 14.

2.2.3.4 Les matrices polymères

Les polymères et les résines, étant de longues chaînes carbonées, auraient pu constituer une bonne matrice de stockage du carbone. Le procédé de fabrication est simple et se fait à basse température. De plus, ce type de matériau a une résistance élevée et une faible perméabilité. La famille des polyesters insaturés contient des esters de vinyl qui ont été étudiés et possèdent de bonnes propriétés de lixiviation [70]. Toutefois le procédé de fabrication nécessite du styrène qui est un toxique chimique et la tenue à l'irradiation des esters de vinyl n'a pas été démontrée. Une étude canadienne sur des résines contenant du carbone 14 montre qu'une incorporation en faible quantité demeure possible mais implique un procédé lourd : déshydratation et conteneurisation, incinération et stockage des résidus et la production de déchets secondaires [32]. La possibilité de faire du carbone vitreux à partir de la pyrolyse de résines phénoliques a été évaluée sur le papier, sans être testée expérimentalement [32].

2.2.3.5 Gestion par dilution isotopique atmosphérique

Plus récemment, la problématique du conditionnement du carbone 14 s'est à nouveau posée. En effet, les réacteurs UNGG de 1^{ère} génération sont constitués d'empilement de blocs de graphite contaminés en ^{14}C et ^{36}Cl principalement. Une incinération du graphite constituant ces réacteurs a été un temps envisagée mais aucune solution n'a été retenue à ce jour. En 1996, il a été calculé que l'incinération de 30000 t de graphite pendant 50 ans à une cadence de 600 t.an^{-1} produirait une augmentation de l'inventaire en ^{14}C de 0,5% par rapport à la source naturelle de carbone 14 [71]. Ainsi l'impact radiologique d'une dilution atmosphérique du carbone 14 serait quasi-négligeable. Cette remarque avait déjà été soulevée par Plumb en 1983 [72]. Actuellement, le carbone 14 de l'usine de retraitement japonaise de Rokkasho-Mura est rejeté en totalité à la cheminée.

2.2.4 Synthèse de la bibliographie et positionnement du sujet

Les réflexions internationales menées dans les années 80 ont convergé vers une solution développée au niveau industriel d'une précipitation d'un carbonate de calcium cimenté. Le faible coût de ce type de matrice de conditionnement et l'environnement basique du ciment stabilisant le carbonate sont les deux avantages principaux. Cette solution développée industriellement a des avantages mais les volumes de colis cimentaires générés sont assez importants, de l'ordre de $12,6$ à $17,2 \text{ L.kg}^{-1}$ de carbone contre environ 3 à 4 L.kg^{-1} pour un carbonate simple. Pour une masse de 40 t de carbone typiquement générée annuellement par l'usine de La Hague, cela représente un volume de 475 à 650 m^3 pour un ciment à base de CaCO_3 ou BaCO_3 respectivement contre 110 m^3 pour un carbonate simple. Dans le cas d'un stockage géologique des colis de carbone 14, une réduction de volume devient intéressante en raison du gain de place potentiel. Le Tableau 3 présente une comparaison de carbonates possibles pour le conditionnement du carbone 14, triés par volume spécifique décroissant. La solution industrielle de cimentation et la carburation sont reportées à titre de comparaison.

Matrice	Formule	Densité	Volume spécifique (L.kg ⁻¹ de C)	Log pKs	Température de décarbonatation (°C)	Réf
Cimentation des carbonates						
Ciment+BaCO ₃	33%wt BaCO ₃	2,9	17,2	-	-	[57]
Ciment+CaCO ₃	33%wt CaCO ₃	2,0	12,6	-	-	[57]
Carbonates						
Withérite	BaCO ₃	4,26	3,82	-8,3	1085	[73,74]
Barytocalcite	BaCa(CO ₃) ₂	3,72	3,33	-10,6	600	[57]
Calcite	CaCO ₃	2,71	3,08	-8,42	630	[73]
Kutnahorite	CaMn(CO ₃) ₂	3,18	2,82	-	-	-
Rhodochrosite	MnCO ₃	3,69	2,60	-10, -12	350	[75,76]
Magnesite	MgCO ₃	3,00	2,34	-8	200	[77]
Carbure						
Carbure de Si	SiC	3,20	1,04	-	-	-

Tableau 3. Caractéristiques d'intérêts pour des matrices potentielles d'immobilisation du carbone 14.

Parmi les carbonates sélectionnés, la barytocalcite présente des propriétés qui nécessitent d'être investiguées plus en détail. La possibilité de fritter le matériau sans additifs est un avantage certain. En effet, les carbonates simples tels que la calcite et la withérite semblent impossibles à fritter sans ajouts. Pour la calcite, il est reporté des essais de frittage sous une haute pression de 1 GPa [78], dans une atmosphère de CO₂ [79], ou dans des procédés particuliers avec des ajouts de frittage de type phosphate [80,81], fluorure [82] ou carbonate [83] ou sous four presse en milieu hydrothermal par exemple [84]. La durabilité de la barytocalcite semble également meilleure que la withérite et la calcite. Les phases kutnahorite et rhodochrosite peuvent également présenter un intérêt en raison de leur volume spécifique plus faible que la barytocalcite pour une durabilité non évaluée. La magnésite n'a pas été retenue car la température de décomposition semble trop basse pour permettre une densification.

2.2.5 Sujet d'étude

Il est proposé une évaluation de la potentialité de la barytocalcite en tant que matériau de conditionnement pour le carbone 14 en trois temps :

- La méthode de précipitation reportée dans la littérature avec des chlorures a été étendue aux nitrates pour des raisons de compatibilité avec l'environnement chimique rencontré à l'usine de La Hague. Une étude de sensibilité vis-à-vis de la stœchiométrie des précurseurs de baryum et calcium a été réalisée. Deux méthodes alternatives de synthèse de la barytocalcite ont été testées : la mécanosynthèse à partir des carbonates simples BaCO₃ et CaCO₃ ainsi que le frittage réactif de Na₂CO₃ en présence de précurseurs baryum et calcium.
- Le frittage par voie naturelle, sous charge et par SPS de la barytocalcite a été fait. Au vu des résultats observés par Grandjean et al., une étude spécifique du frittage de la barytocalcite en présence d'une phase secondaire typique a également été réalisée.
- La durabilité de la barytocalcite sous eau pure a été évaluée avec des tests courts de quelques heures et avec un seul test d'une durée de 1 an.

Deux carbonates alternatifs à la barytocalcite ont été étudiées en parallèle mais uniquement au niveau de la synthèse et du frittage afin de proposer une solution générant un volume de colis encore plus faible. Il s'agit de la rhodochrosite MnCO₃ et la kutnahorite CaMn(CO₃)₂. Le Tableau 4 présente les gains en volume attendus avec la céramisation du carbone 14.

Composé	Volume spécifique (L.kg ⁻¹ de C)	Volume pour conditionner 40 t de carbone (m ³)	Activité spécifique du colis (GBq.t ⁻¹) Ratio ¹⁴ C/ ¹² C=1,5.10 ⁻⁶ [47]
Ciment+CaCO ₃	12,6	476	10
BaCa(CO ₃)	3,33	125	20
CaMn(CO ₃) ₂	2,82	107	28
MnCO ₃	2,60	98	26

Tableau 4. Gains en volume attendus pour le conditionnement de carbone produit annuellement par l'usine de La Hague.

Dans la suite de ce document, il est d'abord proposé un descriptif des techniques utilisées (§2.3). Ensuite sont reportés les essais de synthèse (§2.4 p.24), de frittage (§2.5 p. 35) et de durabilité (§2.6 p. 59) des matériaux étudiés.

2.3 DESCRIPTIF DES TECHNIQUES ET OBTENTION DES DONNEES EXPERIMENTALES

Ce document comporte des résultats issus d'équipements divers et obtenus avec des logiciels spécifiques. Une description sommaire des techniques utilisées et le traitement des données expérimentales sont proposées dans cette partie.

2.3.1 Analyse thermique avec spectrométrie de masse

L'analyse thermique différentielle est une technique de caractérisation permettant de suivre l'évolution de la masse (ATG Analyse Thermogravimétrique) et de la différence de température (ATD) en fonction de la température. Il a également été fait une analyse par Calorimétrie différentielle (DSC Differential Scanning Calorimetry) ayant une sensibilité plus importante que l'ATD. L'analyse simultanée des émissaires gazeux permet de corrélérer un évènement à une masse de fragments gazeux émis et consolider la caractérisation faite. On peut ainsi détecter une prise ou une perte de masse, signes d'une oxydation ou une décomposition par exemple. On peut aussi déterminer avec précision une transformation allotropique, la transition vitreuse d'un verre et la fusion, évènements liés à des pics endo ou exothermiques.

Le principe de la mesure est chauffer et refroidir un échantillon de manière contrôlée avec une rampe suffisamment élevée pour que l'évènement thermique soit détecté, typiquement 10°C.min⁻¹. Typiquement la platine de mesure comporte un creuset avec la charge à analyser et un second creuset de référence avec un matériau inerte thermiquement. La platine est suspendue à une microbalance de précision permettant de suivre les variations de masse. Pour l'ATD, les différences de températures entre les deux creusets sont mesurées par un thermocouple disposé sur le fond du creuset. Pour la DSC, le principe de la mesure diffère légèrement. On impose une même température entre l'échantillon et la référence et on mesure le flux de chaleur pour assurer l'égalité de température. Il en résulte une sensibilité plus importante que l'ATD. Les molécules gazeuses émises sont transférées dans un spectromètre de masse où elles sont ionisées et analysées en fonction du rapport masse/charge. Il est souvent utile d'analyser le produit final par DRX et/ou MEB-EDS pour consolider la caractérisation.

Les analyses thermiques reportées dans les parties 2.4 et 2.5 proviennent en partie d'un équipement ATD-ATG de marque Setaram disponible au laboratoire et opéré par un technicien de recherche du CEA. Lorsqu'une analyse par spectrométrie de masse des émissaires gazeux est réalisée simultanément à l'analyse thermique, il s'agit d'un équipement DSC de marque Netzsch 404C équipé d'un spectromètre de masse, mis en œuvre au Max Planck Institute de Dresde utilisé lors d'une campagne de frittage SPS en 2011. Une autre DSC de marque Setaram modèle MultiHTC96, disponible au laboratoire, a également été utilisée.

Dans le cadre de cette étude, l'analyse thermique a permis de détecter les fragments gazeux correspondants au départ de l'eau, des hydroxyls et nitrates sorbés sur la surface de la poudre des carbonates et à la décomposition du carbonate proprement dite avec les fragments gazeux CO et CO₂ (Figure 21, Figure 22, Figure

23). Par ailleurs, une mesure par DSC a permis de révéler et quantifier la présence d'une impureté de nitrate de sodium, non vue par DRX, par son pic endothermique de fusion (Figure 18). Cette impureté est également à l'origine d'un léger retrait observé par dilatométrie lors de sa fusion (Figure 42).

2.3.2 Mesure de surface spécifique BET et granulométrie laser

Mesure de surface spécifique

L'analyse de surface par d'adsorption d'azote permet de mesurer la surface spécifique d'une poudre. La technique est basée sur l'isotherme d'adsorption de Brauner Emmet et Teller (BET) qui ont déterminé l'équation caractéristique de formation d'une multicouche de molécules d'azote gazeux, en fonction de la pression partielle d'azote P normalisée par la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux P^0 . Le principe est d'introduire, dans un tube mis préalablement sous un vide primaire et immergé dans de l'azote liquide, des quantités déterminées d'azote gazeux afin de faire remonter la pression partielle dans le tube P/P^0 . A chaque introduction, les molécules de gaz s'adsorbent sur les parois du tube et sur la poudre. Une fois l'équilibre entre adsorption et désorption atteint, une nouvelle introduction d'azote est réalisée. Pour une pression partielle située entre 0,05 et 0,3 fois P^0 , la mesure de la différence de pression entre un tube vide et le même tube contenant la poudre correspond au volume de gaz adsorbés sur la poudre. Ce qui permet de calculer le volume de la monocouche entourant la poudre et, connaissant la surface occupée par une molécule de diazote, d'en déduire la surface spécifique de la poudre.

Les analyses reportées dans ce document proviennent d'un équipement Micromeretics Gemini 2360 situé au laboratoire dont je suis responsable depuis 11 ans. Préalablement à l'analyse, les poudres sont dégazées dans leur tube de mesure à une température de 120°C typiquement sous un ciel d'hélium dans une station de dégazage. Le suivi de la perte de masse indique la durée optimale de cette étape. Pendant ce temps, la mesure de la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à 77K est réalisée sur la station de mesure. Ensuite, les tubes contenant la poudre dégazée sont placés sur la station de mesure où l'analyse, pilotée par un logiciel dédié, dure 1h environ.

Dans le cadre de cette étude, la surface spécifique a permis d'estimer et de comparer la frittabilité des poudres de carbonates obtenues par précipitation (Tableau 8) et permis de déterminer la surface de barytocalcite au contact de l'eau pour les essais de lixiviation afin de normaliser correctement les vitesses d'altérations reportées (§2.6.3).

Granulométrie laser

La granulométrie laser permet de déterminer la distribution granulométrique d'une poudre. La technique est basée sur la diffusion d'un laser par les grains de poudre mis en suspension. La théorie de Mie montre que, dans le cas général, la figure de diffraction dépend de la taille de la particule et des indices de réfraction. L'intensité et la position angulaire des extrema de la figure de diffraction donnent les volumes cumulés et les diamètres des particules diffractant, ce qui permet de construire une distribution granulométrique en volume. Dans ce document, un granulomètre laser Coulter LS100 situé au laboratoire dont j'ai été responsable a été utilisé. Les poudres ont été mises en suspension dans l'eau dans une station d'introduction avec une pale d'agitation et des ultrasons pour casser les agglomérats. La quantité de poudre est ajustée pour obscurcir le faisceau laser à 10% pour rester dans l'hypothèse de Mie de diffusion simple, obtenu pour une faible concentration. Ensuite une série de 10 séquences d'acquisitions est lancée et les résultats sont comparés entre eux. Si la reproductibilité de la courbe granulométrique est obtenue, la mesure est considérée comme valide.

Dans le cadre de cette étude, la distribution granulométrique des poudres céramiques obtenues par précipitation a été obtenue (Tableau 8). Cela peut donner des informations sur la frittabilité et notamment une distribution granulométrique bi ou tri modale qui génère des retraits successifs lors du frittage. Dans la partie relative à la caractérisation par rayons X, la granulométrie de l'étalon interne de LaB_6 a été mesurée pour calculer précisément le facteur de correction de Brindley où le diamètre moyen de la poudre est nécessaire (§3.1.4.2).

2.3.3 Dilatométrie, frittage sous charge uniaxiale par un four-presse et Spark Plasma Sintering

Dilatométrie

La dilatométrie permet de mesurer les variations dimensionnelles d'un lit de poudre ou d'une pastille en fonction de la température. Dans le cas des céramiques, elle permet de détecter le retrait correspondant au frittage du matériau. La détermination de la frittabilité d'un matériau est réalisée en deux temps. Tout d'abord, la poudre a été pastillée (\varnothing 10 mm, $e \approx 4$ mm, $P=150$ MPa) de manière à créer des contacts entre les grains, siège des transferts de matière permettant la densification de la pastille. Le taux de densification du crû obtenu est calculé avec les dimensions, la masse et la densité théorique de la poudre. La pastille est posée à plat entre deux plaquettes d'alumine. La variation de hauteur de la face supérieure de la pastille est suivie par un palpeur. L'ensemble est placé dans un four dont l'atmosphère peut être oxydante ou neutre. L'évolution de la hauteur de la pastille chauffée sous air selon une rampe de température contrôlée ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) est mesurée dans un dilatomètre Setaram Setsys 16/18. Un retrait est observé à la température de frittage. Ensuite une deuxième pastille compactée dans les mêmes conditions est amenée à la température de frittage précédemment déterminée et maintenue dans le temps. Lors du palier, on observe la densification de la pastille par l'élimination progressive de la porosité ouverte puis de la porosité fermée jusqu'à l'atteinte de la densité théorique. Après le traitement thermique, la perte de masse et le taux de densification final est calculé. Pour les deux expériences, la contribution instrumentale est mesurée par une expérience identique sans échantillon et retirée à la courbe de retrait obtenue avec l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, la dilatométrie a permis de déterminer l'absence de frittabilité naturelle des poudres céramiques (§2.5.2.1), l'énergie d'activation et le mécanisme prépondérant du frittage de la barytocalcite (Figure 42).

Frittage sous charge uniaxiale avec un four-presse

Il est constaté une amélioration significative du frittage lorsque celui-ci est réalisé avec l'application supplémentaire d'une charge. Ainsi une diminution de la température de frittage est observée ainsi qu'une accélération de la cinétique de frittage en condition isotherme. Dans ce document, le four-presse de marque Vas du laboratoire a été utilisé. Typiquement, la poudre est disposée dans une matrice en graphite de diamètre 13 mm, préalablement recouverte de nitrure de bore. Des pistons en graphite permettent de comprimer la poudre dans la matrice. Ensuite l'ensemble est placé entre deux tas en inconel qui permettent d'appliquer une pression de 25 MPa. Le chauffage de la matrice en graphite est assuré par des résistances externes en MoSi_2 placées dans une enceinte où règne une légère surpression d'argon pour inerte le graphite. Les cycles de chauffage et l'analyse des courbes de retrait sont identiques à ceux réalisés avec un dilatométrie.

Dans le cadre de cette étude, le frittage sous charge des trois phases céramiques étudiées a été reporté (§2.5.2.2 et §2.5.2.3).

Frittage SPS

Le frittage SPS permet, par l'application simultanée, d'un fort courant qui provoque par effet Joule le chauffage du moule en graphite, et d'une pression mécanique, d'accélérer fortement les cinétiques de frittage. Les mécanismes fondamentaux sont encore discutés mais les gains amenés sur le frittage sont conséquents. Le protocole consiste en un pastillage préalable de la poudre à une pression proche de celle de l'essai, vers 70 MPa. Ensuite les pastilles sont entourées de Papyex pour maintenir un bon contact électrique entre les pistons et la pastille lors du retrait. La pastille est introduite dans l'outillage en graphite et pré-compactée à la pression de l'essai. Puis, l'ensemble est chauffé selon une rampe de 50 ou $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un palier est observé entre 2 et 30 min typiquement à l'issue duquel tension et courant sont coupés. Le refroidissement inertiel du moule est observé jusqu'à la température ambiante suivi de l'arrêt de l'application de la pression. Ce cycle est fait sous vide primaire dynamique, la remontée de pression dans l'enceinte donnant alors une indication sur les

volatils éventuellement émis par le matériau. Les densités des pastilles sont mesurées et celles-ci sont ensuite broyées pour analyse DRX. Le taux de carbone résiduel est mesuré par COT-métrie. Dans ce document, un équipement de marque Fuji SDC, modèle Dr Sinter 515S situé au Max Planck Institute de Dresde a été utilisé. L'accès à cet équipement a été possible grâce à une collaboration avec l'Université de Bourgogne (équipe Manapi), durant une semaine en 2011 durant laquelle j'ai réalisé les expériences reportées avec deux collègues de travail.

Dans le cadre de cette étude, le frittage SPS des trois phases céramiques étudiées a été reporté (§2.5.3).

2.3.4 Densité Archimède, pycnométrie, COT-Métrie, et mesure de taille de grains

Densité Archimède

La masse volumique des pastilles densifiées est mesurée avec une balance hydrostatique selon le principe de la poussée d'Archimède. En pratique, l'échantillon est pesé après séchage ($m_{sèche}$). La présence d'une macroporosité nécessite de saturer les pores en eau. Ceci est réalisé en plaçant les pastilles dans un ballon dans lequel un vide grossier est fait. Ensuite, de l'eau pure est introduite pour immerger les pastilles sous une dépression maintenue quelques heures. La masse de la pastille imbibée d'eau (m_{humide}) est d'abord mesurée puis sa masse dans l'eau avec une balance hydrostatique ($m_{immergée}$). Le calcul de la densité se fait par la relation suivante.

$$\rho \approx \frac{m_{sèche}}{(m_{humide} - m_{immergée})} \times \rho_{eau}$$

Toutes les densités reportées dans ce document ont été faites au laboratoire.

Pycnométrie hélium

La pycnométrie à hélium permet de mesurer la densité d'une poudre en vrac. Le principe de la technique est de mettre en équilibre un gaz inerte et une masse de poudre connue dans une enceinte de volume connu. Le volume de gaz est ensuite détendu dans une seconde enceinte vide et de volume connu. La mesure des pressions atteintes lors des deux phases permet de calculer le volume de la poudre.

Dans cette étude, un pycnomètre de marque Quantachrome modèle Ultra-pycnometer 100 situé au laboratoire et dont j'étais responsable, a été utilisé. Les densités mesurées sont reportées dans le Tableau 8.

COT-Métrie

Le dosage du carbone a été réalisé par COT-métrie (Carbone Organique Total). La poudre est dissoute dans une solution acide, ou la prise d'échantillon est acidifiée, ce qui permet de libérer le carbone sous forme de CO₂ qui est dosé par spectroscopie infrarouge. Cinq mesures consécutives sont réalisées. Un équipement de marque LECO modèle CS320, situé dans un autre laboratoire du CEA Marcoule, a été utilisé. Cette technique a été principalement utilisée pour confirmer le taux de carbone dans les céramiques synthétisées (Tableau 15, Figure 40) et doser le carbone lors des tests de lixiviation (§2.6.3).

Mesure de la taille des grains

Afin de déterminer la taille des grains de céramique après frittage, la pastille est fracturée, polie et attaquée thermiquement afin de révéler les grains. Au préalable, il a été vérifié que l'attaque thermique ne conduisait pas à un grossissement des grains. La distribution de taille des grains est déterminée par la technique des intercepts implémentée dans le logiciel Intercpt2003 [85]. La technique employée est basée sur le comptage du nombre d'interfaces (ou intercepts) le long d'une ligne traversant l'image. Une trame de 250 lignes transverses disposées aléatoirement balaye l'échantillon pour assurer une statistique convenable. L'automatisation de la mesure permet

d'avoir accès à la granulométrie 2D des grains ou CSD Crystal Size Distribution, mais aussi la distribution d'orientation, etc. Sur un échantillon de référence, la longueur d'intercept moyenne de 0,929 μm était identique à la mesure manuelle de la taille des grains (0,93 \pm 0,28 μm).

Dans cette étude, la taille des grains des céramiques frittées par SPS a été mesurée lors du changement d'échelle (Tableau 15).

2.3.5 Microscopie électronique à balayage avec analyse d'énergie dispersive

Les échantillons observés sont d'abord enrobés dans une résine, puis polis progressivement jusqu'à une rugosité de 1 μm avec une suspension diamantée, puis métallisés par dépôt d'une fine couche conductrice de carbone ou de platine à la surface. Les observations MEB ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés, plus sensibles au contraste chimique du matériau qu'en électrons secondaires, plus sensibles au contraste topologique de la surface. Un analyseur EDS permet de déterminer la composition d'un échantillon avec une résolution typique de 1 μm^3 . Le logiciel Esprit de Bruker a été utilisé pour ces analyses.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque Zeiss modèle Supra 55 avec une pointe à effet de champ, disponible au laboratoire. J'ai réalisé la plupart des observations MEB reportées dans ce document.

2.3.6 Diffraction de rayons X : collecte et traitement des données

2.3.6.1 Collecte des données

L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée avec un diffractomètre Panalytical X'Pert MPD Pro équipé d'une source au cuivre filtré par du nickel ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) en géométrie Bragg-Brentano, dont je suis responsable depuis 2007. Un détecteur semi-conducteur X'Célébrator est utilisé. L'échantillon analysé est préalablement broyé à une granulométrie inférieure à 125 μm et préparé afin de limiter les risques d'orientation préférentielle des cristaux. L'acquisition se fait entre 10 et 90°2 θ avec un pas de 0,017°2 θ durant 5h typiquement. Les diffractogrammes sont ensuite traités avec le logiciel Diffrac Suite Evaluation de Bruker équipé de la base de données PDF4+ 2018 comportant 400000 entrées.

2.3.6.2 Traitement de données

Le traitement des diffractogrammes consiste en un affinement structural de type Rietveld qui permet de consolider l'indexation des phases faite, d'extraire et affiner des paramètres structuraux tels que les paramètres de maille ou la stœchiométrie et de quantifier les phases en présence. Les affinements ont été principalement réalisés avec le logiciel Fullprof, dans le cas de l'étude sur la céramisation du carbone, et Jana 2006 dans le cas des deux nouvelles structures [86,87].

Dans un premier temps, le profil des réflexions est simulé par une fonction mathématique type pseudo-Voigt. Il s'agit d'un affinement de type Le Bail qui permet d'extraire les paramètres de maille [88]. L'élargissement éventuel des réflexions indique la longueur de cohérence cristallographique d'une cristallite : plus l'élargissement est important, plus petite sera la cristallite. En deçà d'une certaine taille, la taille moyenne des cristallites peut être déterminée grâce à l'élargissement. Il a fallu d'abord de créer un fichier de résolution instrumental (IRF) à partir de l'affinement d'un diffractogramme d'un étalon de LaB₆ ayant des cristallites très grandes pour avoir la contribution instrumentale à l'élargissement. Ce fichier permet d'affiner uniquement la contribution du matériau à l'élargissement des réflexions, pour calculer la taille moyenne de la cristallite [89]. A ce stade, le contenu de la maille élémentaire est simulé.

Dans un second temps, on réalise un affinement de Rietveld où les intensités des réflexions sont calculées. Les paramètres du profil des réflexions précédemment affinés sont bloqués et les atomes (nature, position, taux d'occupation) sont décrits dans Fullprof. La visualisation simultanée de la structure avec Vesta permet de consolider l'affinement [90]. La cohérence des distances entre atomes et la non distorsion excessive de polyèdres peuvent être vérifiées. En libérant les taux d'occupation des atomes, on peut affiner la stœchiométrie des phases. Une quantification des phases est possible à partir du facteur d'échelle calculé.

L'incertitude est obtenue en multipliant l'écart type donné par Fullprof par 3 et le coefficient de Bérar, donné dans le fichier .out de l'affinement. Dans certains cas, une semi-quantification a été réalisée par la technique RIR (Reference Intensity Ratio) [91].

Le logiciel d'affinement Jana2006 a permis de générer la base du fichier .cif requis pour déposer les nouvelles structures dans le journal Acta Crystallographica.

Dans cette étude, j'ai réalisé tous les affinements et quantifications reportés dans ce document.

2.4 ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DES PHASES BARYTOCALCITE, KUTNAHORITE ET RHODOCHROSITE

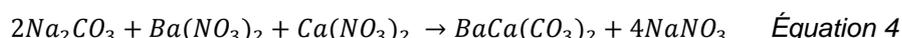
Dans la littérature, la barytocalcite est obtenue par coprécipitation de chlorures de baryum, de calcium et carbonate de sodium. Toutefois, cette synthèse génère des flux de NaCl corrosifs non désirés à l'usine de La Hague. C'est pourquoi la faisabilité de la synthèse de la barytocalcite avec des précurseurs nitrés a été évaluée. Par la suite, une étude de robustesse vis-à-vis d'un écart à la stœchiométrie des précurseurs a été faite. Ceci afin d'évaluer le degré de maîtrise nécessaire de l'apport des précurseurs, dans le cas d'un procédé utilisé en milieu industriel. Les précurseurs hydroxydes ont été testés pour voir s'ils peuvent apporter un bénéfice. Par ailleurs, la synthèse de céramiques alternatives, la rhodochrosite $MnCO_3$ et la kutnahorite $CaMn(CO_3)_2$, a été également évaluée (§2.4.1). La synthèse à haute température par fusion/ recristallisation d'un mélange de carbonate de sodium et de précurseurs nitrés de baryum et calcium a été essayée pour élaborer et fritter en une seule fois le matériau (§2.4.3). La mécanosynthèse de la barytocalcite à partir de carbonates de baryum et de calcium a été testée comme alternative à la synthèse par précipitation avec deux sels (§2.4.2). Les essais sont récapitulés dans le Tableau 5.

	Précipitation en voie aqueuse	Mécanosynthèse	Synthèse haute température
Barytocalcite $BaCa(CO_3)_2$	Précurseurs nitrates, chlorures et hydroxydes et étude de sensibilité vis-à-vis de la stœchiométrie des précurseurs (§2.4.1.1 p.25)	Précurseurs carbonates Précurseurs chlorures (§2.4.2 p.29)	Précurseurs carbonates Précurseurs nitrates (§2.4.3 p.30)
Rhodochrosite $MnCO_3$	Précurseurs nitrates et étude de sensibilité vis-à-vis de la stœchiométrie des précurseurs (§2.4.1.3 p.28)	Non testée	
Kutnahorite $CaMn(CO_3)_2$	Précurseurs nitrates (§2.4.1.3 p.28)		

Tableau 5. Descriptif des voies de synthèses étudiées

2.4.1 Synthèse par co-précipitation en voie aqueuse

La réaction de précipitation générique des trois phases est une réaction spontanée provoquée par mise en contact de Ba, Ca ou Mn avec le carbonate de sodium, tous dissous dans l'eau (Équation 4).



En pratique, une solution de 300 mL de précurseurs Ba et Ca concentrés à 23 g.L^{-1} est versée à débit contrôlé de 100 mL.min^{-1} dans une solution de 300 mL à 23 g.L^{-1} de carbonate de sodium maintenue sous agitation. Pour

la kutnahorite, le précurseur $Mn(NO_3)_2$ a été utilisé au lieu du baryum. Pour la rhodochrosite, seul le nitrate de manganèse a été utilisé. Un précipité blanc est formé et un temps de maturation de 20 min est observé sous agitation. La solution est filtrée sur Büchner et séchée à l'étuve à 120°C durant 1 nuit. La poudre obtenue est caractérisée par DRX, surface spécifique, granulométrie laser, et taux de carbone. Les conditions expérimentales sont reportées dans le §2.3.

2.4.1.1 Barytocalcite $BaCa(CO_3)_2$

La barytocalcite cristallise dans le système monoclinique et le groupe d'espace $P2_1/m$. Les paramètres de maille sont extraits de la publication de Dickens et al. [92]. La densité cristallographique d_{cry} est calculée à partir de la masse molaire d'une barytocalcite stœchiométrique, de deux unités formulaires, et du volume calculé de la maille cristalline à partir des paramètres de maille affinés par méthode de Rietveld. La densité cristallographique est comparée à la densité théorique de la barytocalcite trouvée dans la littérature, de l'ordre de 3,72 [92]. Le diffractogramme est reporté sur la Figure 10. Les phases nitrates de baryum et calcium $BaCa(NO_3)_2$ (PDF#26-1028, 26-1029, 26-1030) ou l'alstonite orthorhombique $BaCa(CO_3)_2$ (PDF#03-0322) n'ont pas été détectées. La présence résiduelle de $NaNO_3$ est observée pour la synthèse à partir de précurseurs nitrates. Observée au MEB, cette même poudre présente des grains de l'ordre 300 nm agglomérés en amas de 2 à 5 μm .

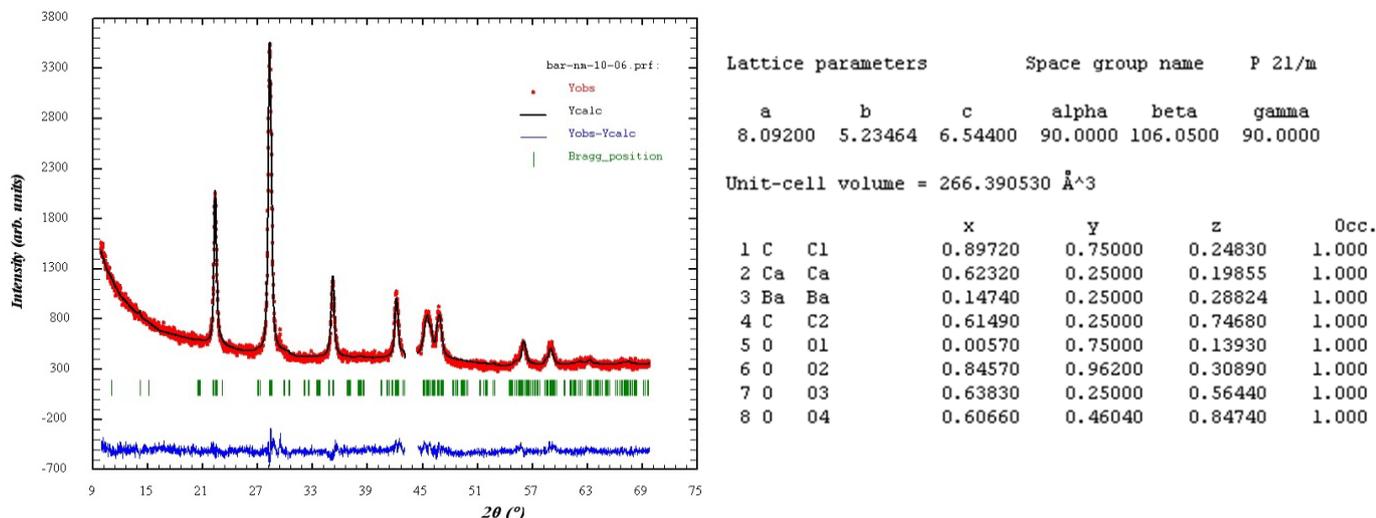


Figure 10. Diffractogramme expérimental, modélisation Rietveld et paramètres de la phase issue de [92] (la zone exclue dans le diffractogramme correspond au signal du porte échantillon Fe-Ni-Cr à 43,6°2θ), figure extraite de [4]

Les résultats obtenus sur la barytocalcite avec des précurseurs nitrates, chlorés et hydroxydes sont reportés dans le Tableau 6. Le rendement de la réaction est calculé par le rapport entre la masse récupérée de poudre et celle prévue théoriquement.

	Rendement	a	b	c	β	d_{cry}	d_{cry}/d_{th}	Taille des cristallites
	%	Å			°		%	Å
[92]		8,092	5,235	6,544	106,05	3,709		
Chlore	91	8,399(9)	5,088(1)	6,553(3)	107,9(6)	3,707	99,9	-
Nitrate	99,8	8,371(1)	5,090(9)	6,556(5)	107,9(8)	3,716	1,0	400
Hydroxydes	78	8,351(9)	5,092(5)	7,112(8)	107,9(3)	3,433	92,6	200

Tableau 6. Caractéristiques des barytocalcites obtenues

D'une manière générale, les paramètres de maille expérimentaux sont éloignés de ceux de la littérature. L'origine de cette différence n'est pas expliquée mais pourrait provenir du fait que les auteurs de la référence bibliographique ont utilisé un minéral, qui pourrait avoir été impur. Les précurseurs nitrates donnent le meilleur rendement et une maille cristalline ne comportant quasiment pas de lacunes comme le montre le calcul de la densité cristallographique relative. Les précurseurs chlorés donnent aussi de bons résultats mais le sel de NaCl produit par la réaction en tant que phase minoritaire présente un caractère corrosif qui n'est pas satisfaisant. Pour la voie hydroxydes, le faible rendement est attribué à leur faible solubilité dans l'eau, confirmé par une turbidité de la solution des précurseurs avant précipitation. Avec les réactifs nitrates et chlorés, les solutions avant précipitation étaient limpides. La densité cristallographique relative est de 92,3% indiquant la présence importante de lacunes. Les précurseurs hydroxydes et chlorés ne présentent ainsi aucun intérêt et sont écartés au profit des nitrates.

La barytocalcite obtenue par voie nitrate a été caractérisée par plusieurs techniques :

- La surface spécifique est de l'ordre de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui fait un d_{BET}^1 de 389 nm, cohérent avec l'image des grains de la Figure 10. Les cristallites mesurant 40 nm, les grains sont donc polycristallins.
- La granulométrie laser montre une répartition bimodale de la poudre avec une population centrée vers $0,8 \mu\text{m}$ et l'autre vers $7,3 \mu\text{m}$, de proportion volumique équivalente. Le diamètre médian est de l'ordre $d_{50V}=2,5 \mu\text{m}$.
- L'analyse du taux de carbone montre un taux de carbone de $8,07 \pm 0,05\%$ masse pour $8,08\%$ attendus, ce qui confirme la stœchiométrie de la barytocalcite.
- Les spectres IR et Raman sont conformes aux spectres issus de la littérature [93]. Des différences existent mais semblent relever de désordres structuraux mineurs et n'ayant pas d'impact pour notre étude.
- Une estimation de la coulabilité de la poudre montre une concordance de l'indice de Carr (28%) et du ratio d'Hausner (1,386) indiquant tous deux une mauvaise coulabilité [94]. Cet aspect devra être traité lors de l'étude de densification.

2.4.1.2 Etude de la sensibilité de la réaction de précipitation de la barytocalcite

La robustesse de la synthèse de la barytocalcite obtenue par voie nitrate a été testée afin de garantir dans un procédé industriel l'obtention de la phase souhaitée pure même si la stœchiométrie des précurseurs n'était pas assurée. Différents écarts de stœchiométrie ont été réalisés et schématisés sur la Figure 11 autour de la barytocalcite dite « stœchiométrique », indiquée en rouge ($n_{\text{Ca}}=n_{\text{Ba}}=0,25$ et $n_{\text{C}}=0,50$).

¹ Diamètre de grains sphériques non poreux composant une poudre monomodale de masse volumique ρ et de surface spécifique S , calculé par la relation $d_{\text{BET}} \text{ (nm)} = 6000 / (\rho [\text{g}/\text{cm}^3] \cdot S [\text{m}^2/\text{g}])$

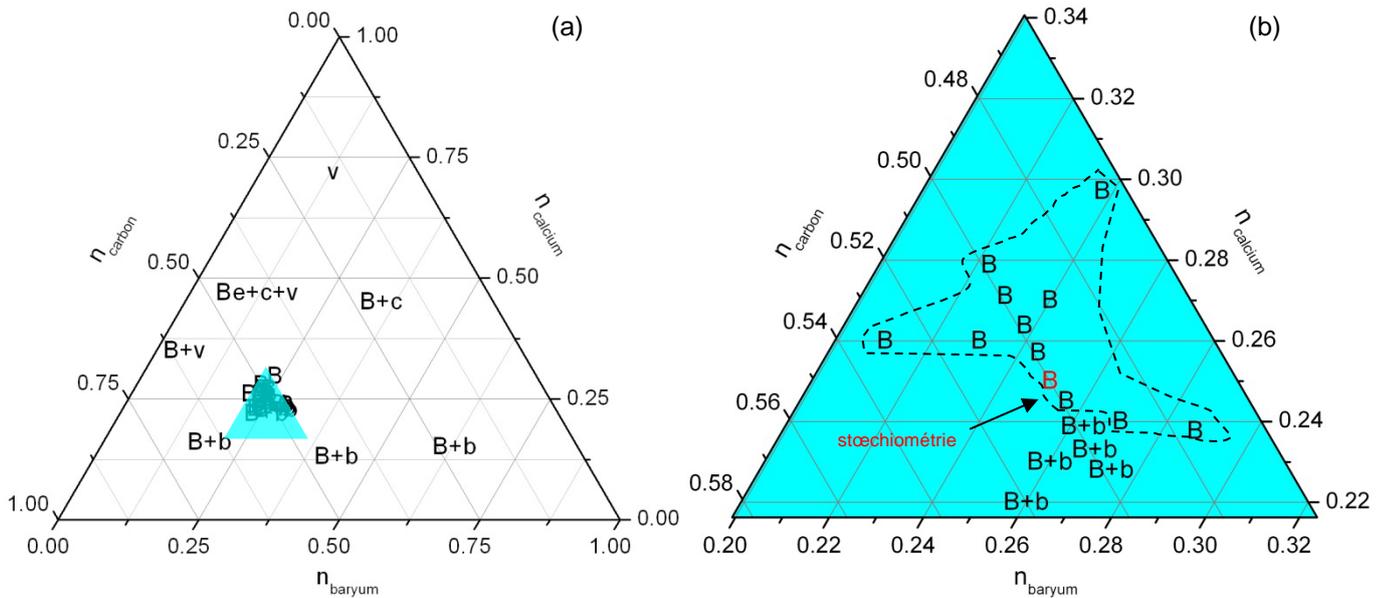


Figure 11. Domaine de stabilité de la barytocalcite délimité en pointillés (B=barytocalcite, b= Ba_xCO_3 , c=calcite, v=vatérite, Be=bentsonite)

Il est constaté que le domaine de précipitation de la barytocalcite pure schématisé par des tirets est peu étendu, asymétrique et conduit à la co-précipitation d'une phase secondaire lorsque la déviation à la stœchiométrie est élevée (labels B+b) voire d'autres phases si la déviation est très élevée telles que la calcite, vatérite ou bentsonite.

En termes de contrôle du procédé, il faut veiller à une bonne équimolarité du mélange de précurseur baryum et calcium. Dans les conditions expérimentales utilisées, la barytocalcite est stable dans la gamme du ratio molaire $1,11 > Ba/Ca > 0,72$. C'est du même ordre de grandeur que les valeurs de Chang qui obtient une barytocalcite pure élaborée en conditions hydrothermales entre $1,08 > Ba/Ca > 0,67$ [95].

L'intérêt a été porté sur la phase secondaire 'b', qui peut potentiellement co-précipiter le plus facilement. La stœchiométrie de la phase secondaire a été évaluée par un ensemble de caractérisations. La constante de solubilité de la withérite, de l'ordre de $10^{-8,3}$ est assez proche de celle de la barytocalcite, de l'ordre de $10^{-10,6}$, ce qui autorise la possibilité de précipiter localement cette phase si les conditions chimiques de sursaturation ne sont pas équivalentes dans tout le volume réactionnel. De plus, la DRX indique que les pics supplémentaires correspondent à une phase cristallisant dans le même groupe d'espace que la withérite $BaCO_3$. Le calcul de la densité cristallographique indiquerait une structure à moitié remplie sur la base de la densité d'une withérite stœchiométrique de 4,26 [96]. Les pointés EDS confirment la présence de baryum et de carbone sans calcium.

Des mélange de barytocalcite pure et withérite stœchiométrique à différentes teneurs (5, 10, 20, 30, 45%mass) ont été réalisés et le diffractogramme acquis. Un abaques a été réalisé en faisant un rapport de surface entre les réflexions principales de chaque phase (Figure 12).

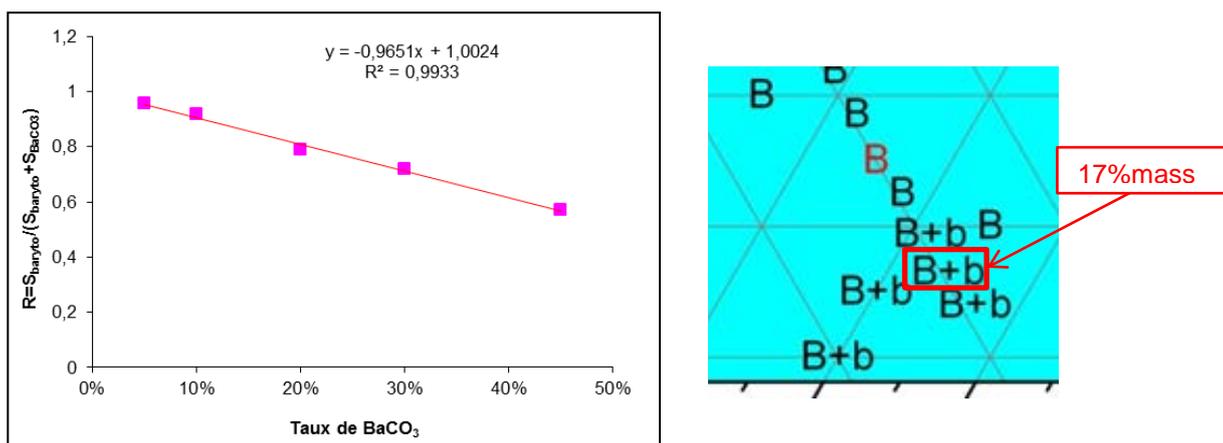


Figure 12. Abaque d'évaluation de la teneur en BaCO₃ d'un mélange de barytocalcite pure et BaCO₃

Une évaluation de la fraction massique de phase BaCO₃ a pu être faite par affinement Rietveld, de l'ordre de 17% massiques pour le point indiqué sur la Figure 12.

2.4.1.3 Rhodochrosite MnCO₃ et kutnahorite CaMn(CO₃)₂

Sur la base de l'Équation 4, la rhodochrosite a été synthétisée à partir de précurseurs nitrates avec un rapport molaire compris dans la plage 0,3 < Mn/C < 1,2. Les concentrations de manganèse et de carbone sont dosées dans le filtrat. Il est observé que le domaine d'existence de la rhodochrosite pure est limité au domaine 0,9 < Mn/C < 1. Pour Mn/C < 0,9, la rhodochrosite et une haussmanite Mn₃O₄ sont détectées mais du carbone résiduel est mesuré dans le filtrat. Pour Mn/C > 1, une phase secondaire non identifiée précipite avec la rhodochrosite. La Figure 13 montre l'affinement de Rietveld d'une rhodochrosite pure obtenue sur la base de la fiche PDF 00-044-1472 avec un groupe d'espace R-3c et les paramètres de maille a=4,7901Å et c=15,694Å (d=3,672)

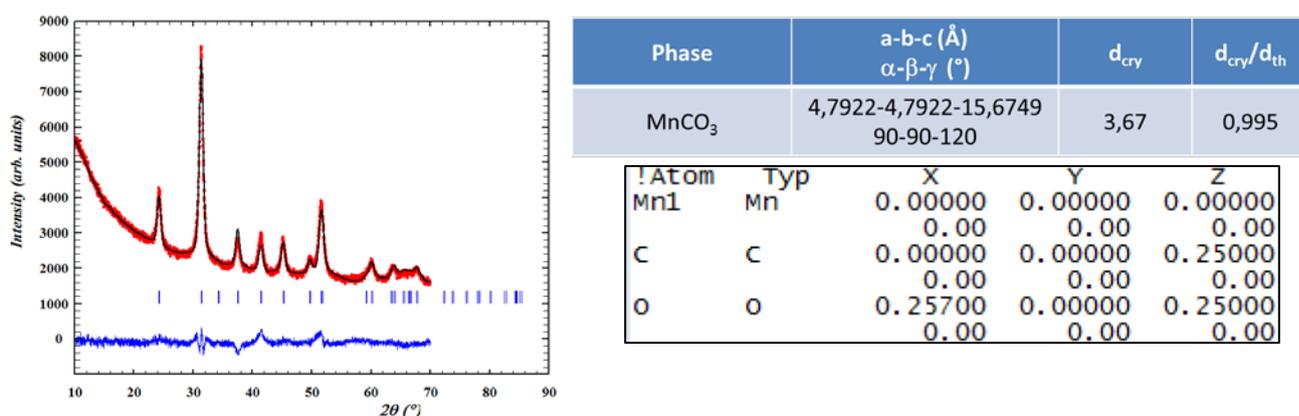


Figure 13. Affinement de Rietveld d'une rhodochrosite ($\chi^2 \approx 3,2$)

En supposant l'absence de phase amorphe, la densité relative est de 99,5%, indiquant un matériau quasi-stoechiométrique, en cohérence avec les mesures de manganèse et carbone résiduel dans le filtrat.

Sur la base de l'Équation 4, la kutnahorite a été synthétisée à partir de précurseurs nitrates pour obtenir une kutnahorite stœchiométrique. La Figure 14 montre l'affinement de Rietveld de la phase obtenue sur la base de la

fiche PDF 04-008-8038 avec un groupe d'espace R-3 et les paramètres de maille $a=4,8732\text{\AA}$ et $c=16,349\text{\AA}$ ($d=3,181$).

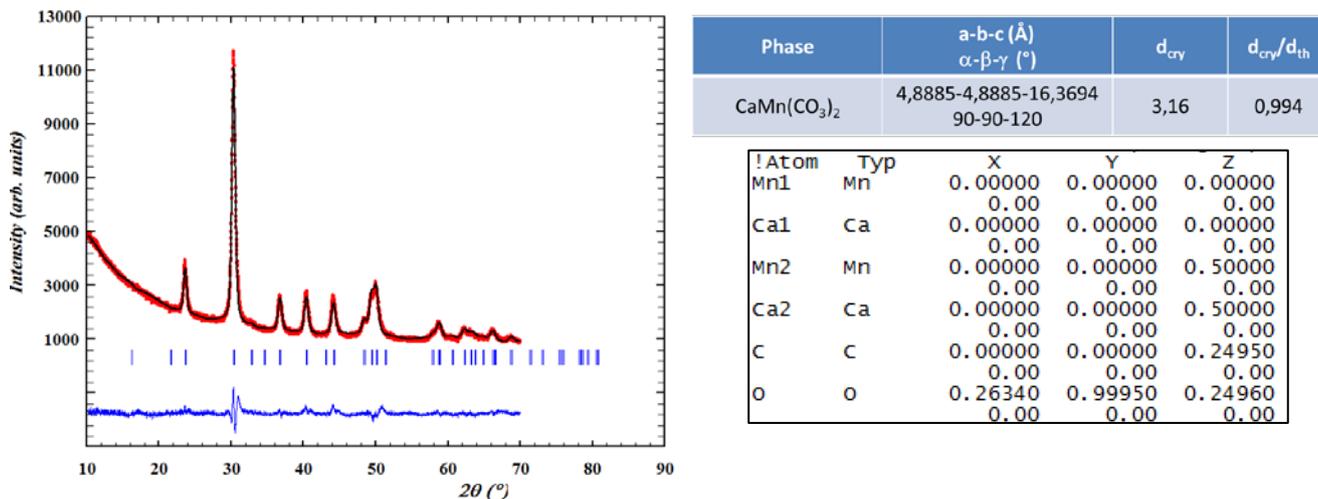


Figure 14. Affinement de Rietveld d'une kutnahorite ($\chi^2 \approx 4,3$)

En supposant l'absence de phase amorphe, la densité relative de la kutnahorite est de 99,4%. L'affinement de Rietveld ne montre pas d'éventuels déficits en Ca, Mn ou unité carbonates. Toutefois, la structure de la kutnahorite est complexe car ce matériau peut montrer un désordre de structure cationique, non détectable par les rayons X, induisant des désordres structuraux comme une distribution non ordonnée de Ca et Mn [97]. Ceci a lieu lorsque les cations peuvent aller dans un site tétraédrique ou octaédrique. Les auteurs suggèrent même de réserver le nom kutnahorite à une phase ordonnée ou d'ajouter le préfixe « disordered- » dans le cas contraire. Le traitement des désordres structuraux de ce type de matériau est assez complexe, c'est pourquoi il ne sera pas traité ici, en l'absence de données de structure pertinentes [118].

2.4.2 Essais de mécanosynthèse

Sur la base d'une publication où est reportée la mécanosynthèse de northesite $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ obtenue en 1 h à partir de carbonate de sodium et de précurseurs chlorés, la faisabilité de la mécanosynthèse de barytocalcite a été testée à partir de chlorure de baryum et de calcium avec du carbonate de sodium, et à partir de carbonate de calcium et de baryum [98].

Un broyeur planétaire Retsch PM400 avec des bols de 250 mL en carbure de tungstène et 2 billes \varnothing 30 mm et 1 bille \varnothing 20 mm de même nature est utilisé (atmosphère : air). Le ratio massique billes/ poudre est fixé à 25 avec des précurseurs chlorures de calcium et de baryum. Après 2 h de broyage à 300 rpm, le diffractogramme de la poudre montre la présence de NaCl, BaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pirssonite $x=2$ et gaylussite $x=5$) sans trace de barytocalcite. Avec les précurseurs de carbonate de calcium et de baryum, les rapports massiques billes/ poudre ont été fixés à 45 et 138 et un excès de baryum a été introduit. La raie à $22^\circ 2\theta$ de la barytocalcite est détectée dans les conditions les plus énergétiques et avec un excès de baryum, il est considéré que celle à $27,5^\circ 2\theta$ est superposée avec celle de BaCO_3 (Figure 15).

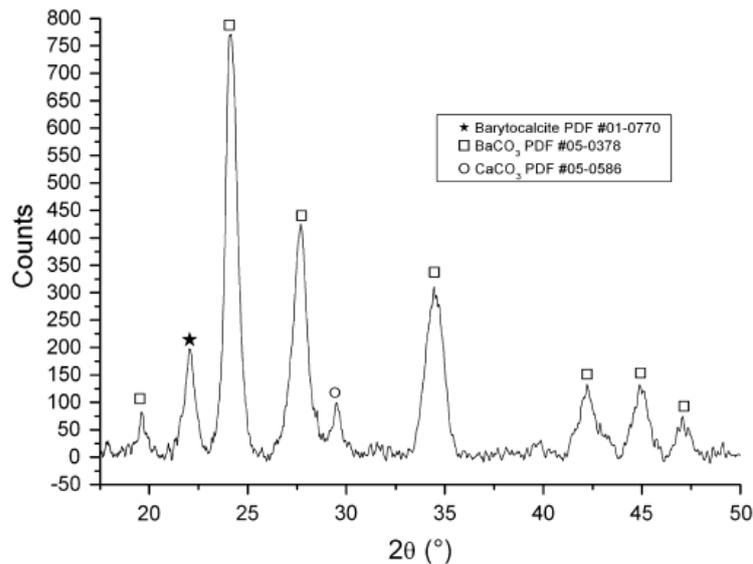


Figure 15. Diffractogramme d'un mélange $BaCO_3:CaCO_3$ cobroyé, figure extraite de [4]

La quantité de barytocalcite formée est faible, évaluée à 10 %mass. maximum par la méthode RIR. Le mécanisme de synthèse supposé est la création de lacunes dans les carbonates et l'accélération de la diffusion solide-solide grâce aux chocs. Ce type de mécanisme est possible avec des céramiques [99]. Ces essais ont montré que la mécanosynthèse totale de barytocalcite à partir d'un mélange de chlorures et de carbonate de sodium n'a pas été possible avec les conditions opératoires utilisées. Toutefois la réaction a lieu dans un faible volume et de longs temps de broyage sont nécessaires pour convertir la totalité des précurseurs. La DRX montre que les pics des précurseurs se sont élargis, à cause d'une diminution de la longueur de cohérence des cristallites indiquant un début d'amorphisation des structures. L'utilisation de précurseurs carbonates et le doublement du temps de broyage ont permis d'obtenir au mieux 10 %mass. de barytocalcite. Toutefois, le temps de mise en œuvre ainsi que les faibles rendements de conversion calculés montrent que la réaction par voie liquide est beaucoup plus intéressante que la mécanosynthèse. Cette voie a été abandonnée.

2.4.3 Synthèse et densification par voie haute température

La faisabilité de synthèse et de densification en une seule étape de la barytocalcite a été investiguée. Cette voie nécessite de disposer de carbonate de sodium sous forme solide. Le phasage avec l'usine est donc encore à définir. La faisabilité a été étudiée avec des précurseurs de Ba et Ca sous la forme nitrate, étant attendu que le nitrate de sodium formé est expulsé lors de la synthèse (§2.4.3.1). Un second test avec les carbonates de Ba et Ca a été fait dans le cas de carbonates binaires simples déjà obtenus, que l'on voudrait convertir en barytocalcite et densifier dans le même temps (§2.4.3.2).

2.4.3.1 Synthèse par précurseurs nitrates

Les précurseurs nitrates et le carbonate de sodium ont été mélangés et homogénéisés par un léger cobroyage. Le diagramme binaire $Ca(NO_3)_2$ et $Ba(NO_3)_2$ montre un eutectique à 517°C. Le carbonate de sodium seul fond à 858°C mais la présence de nitrate de sodium peut abaisser son point de fusion en dessous de 500°C [100]. Plusieurs pastilles ont été préparées et traitées thermiquement 1 h en creuset alumine en four à 250, 320, 400, 450, 500, 525, 550, 575, et 600°C et analysées par DRX. La Figure 16 montre l'évolution de l'intensité de la réflexion la plus intense pour les précurseurs $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ et Na_2CO_3 et les produits $BaCa(CO_3)_2$ et

NaNO₃. Pour les précurseurs et NaNO₃, une normalisation par rapport à l'intensité mesurée à 250°C est faite. Pour la barytocalcite, l'intensité est normalisée par rapport à l'intensité mesurée à 550°C.

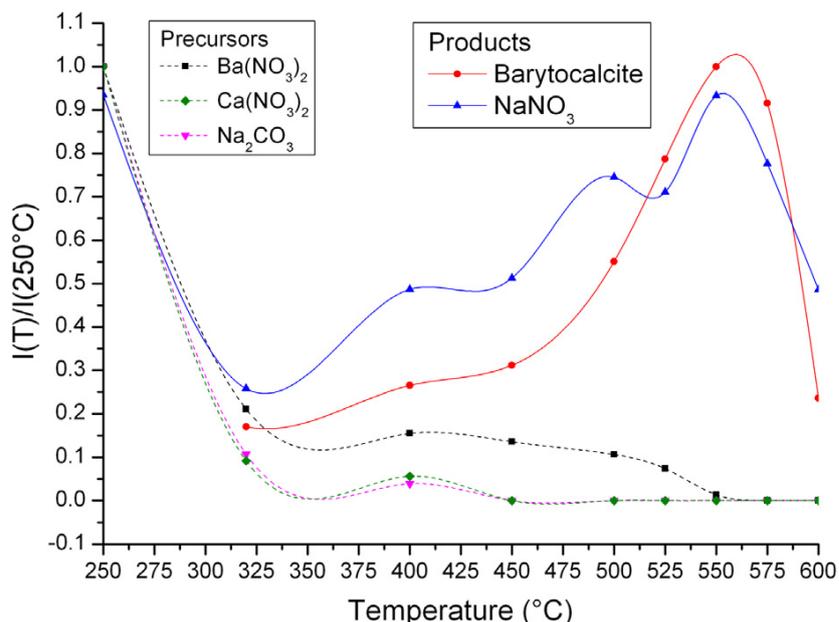


Figure 16. Evolution des intensités (hauteur du pic) normalisées par rapport aux intensités mesurées sur la pastille traitée à 250°C, figure extraite de [4]

Les premiers pics de barytocalcite sont détectés à 320°C. Cette présence peut s'expliquer par l'utilisation de précurseurs nitrates qui sont hydratés. Ainsi lors du mélange des précurseurs, il peut se former une petite quantité de barytocalcite et de nitrate de sodium, ce dernier étant déjà détecté à 250°C. Ensuite le nitrate de sodium fond vers 320°C, ce qui solubilise les nitrates de baryum et calcium et le carbonate de sodium pour former de la barytocalcite, détectée quantitativement à ce moment. L'augmentation de la température permet de fondre complètement les nitrates vers 525°C. A 550°C, la teneur en barytocalcite est maximale. Entre 550 et 600°C, la barytocalcite commence à se dégrader. La décomposition du nitrate de sodium attendue entre 450 et 700°C concorde avec l'apparition d'une phase Na₃ONO₃ [101]. Ainsi un mélange de précurseurs traité à 550°C permet d'obtenir la barytocalcite et du nitrate de sodium qui pourrait, en théorie, être éliminé par un lavage à l'eau. L'éventuelle ségrégation des deux phases facilitant l'épuration du nitrate de sodium n'a pas été caractérisée.

2.4.3.2 Synthèse par précurseurs carbonés

Avec les carbonates binaires simples de Ba et Ca, un simple traitement thermique jusqu'à 580°C n'a pas permis d'obtenir la barytocalcite. L'ajout de nitrate de sodium au mélange des deux carbonates a cependant permis d'obtenir la barytocalcite. La Figure 17 montre les diffractogrammes de mélanges BaCO₃:CaCO₃ traités à 580°C durant 1 h sans et avec NaNO₃.

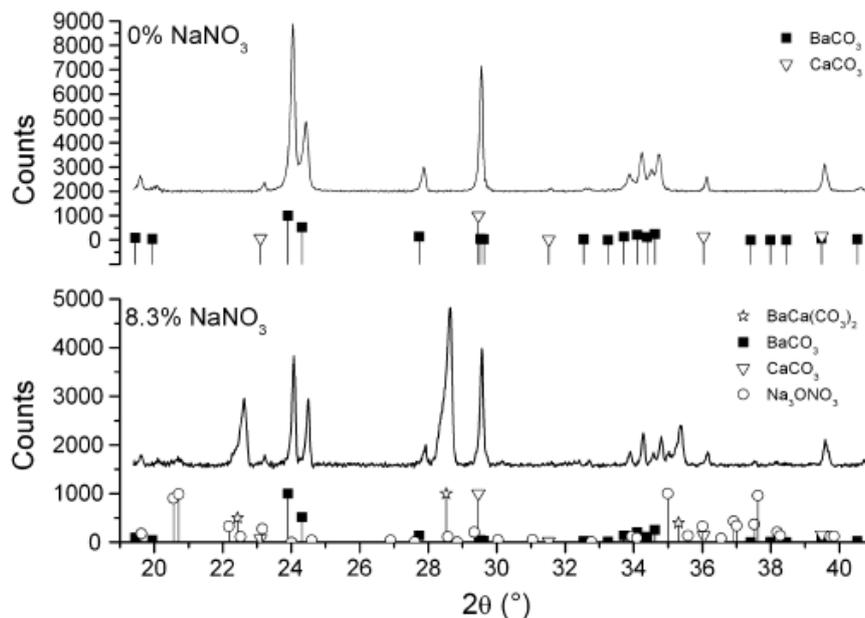


Figure 17. Diffractogrammes de mélanges $BaCO_3:CaCO_3$ traités à $580^\circ C$ durant 1 h sans et avec $NaNO_3$, figure extraite de [4]

On observe la présence de Na_3ONO_3 (PDF#70-2290) et l'absence de nitrate de sodium après la fusion. Ces diffractogrammes confirment que la présence de nitrate de sodium fondu joue le rôle de flux et permet la formation de barytocalcite. Afin de clarifier le rôle du nitrate de sodium, la réactivité d'un mélange $BaCO_3:CaCO_3:NaNO_3$ a été mesurée par DSC jusqu'à $1000^\circ C$ (Figure 19). Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le §2.3.

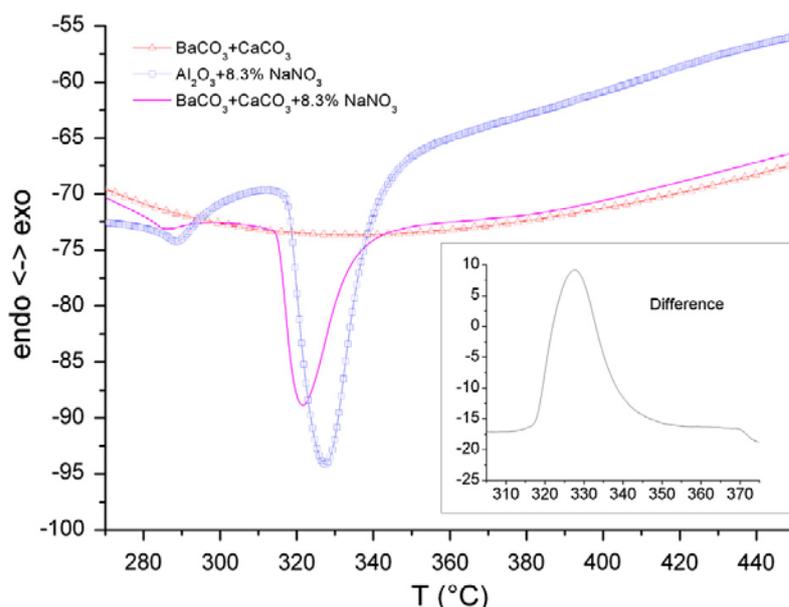


Figure 18. Signaux DSC d'un mélange $BaCO_3:CaCO_3$ sans et avec $NaNO_3$. Zoom : signal DSC attribué à la formation de barytocalcite obtenu par différence entre le signal du mélange et celui de la fusion du nitrate de sodium seul, figure extraite de [4].

L'absence d'évènement thermique pour le mélange $BaCO_3:CaCO_3$ confirme les résultats précédents. Avec le nitrate de sodium seul, on détecte la transformation allotropique R-3c vers R-3m vers $280^\circ C$, ainsi que la fusion à $320^\circ C$ [102]. Avec le mélange $BaCO_3:CaCO_3:NaNO_3$, on observe un endotherme moins intense malgré la teneur identique en nitrate de sodium, et décalé vers $314^\circ C$. Cet endotherme est lié à la fusion du nitrate de sodium et

la formation de barytocalcite, associée à un évènement exothermique schématisé en faisant la différence entre le signal du mélange et celui de la fusion du nitrate de sodium seul. Le calcul de l'enthalpie de réaction, basé sur la règle de l'additivité et des valeurs thermodynamiques à 298 K, confirme une valeur négative de l'ordre de $-2434.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, assez proche de celle reportée dans la littérature de $-2434.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [103].

Un scénario de formation de la barytocalcite a été proposé en quatre étapes et schématisé en Figure 19. Celui-ci débute par la fusion du nitrate de sodium vers 320°C (i). A ce stade un volume de 15 mm^3 de liquide est formé et permet le mouillage d'une partie des grains de carbonates car seulement un dixième de la porosité théorique est comblé (ii). Un éventuel réarrangement des grains est possible. Le nitrate de sodium liquide solubilise le précurseur baryum et calcium et la barytocalcite précipite (iii). La phase Na_3ONO_3 est formée par décomposition du nitrate de sodium avant 580°C (iv) [104,105].

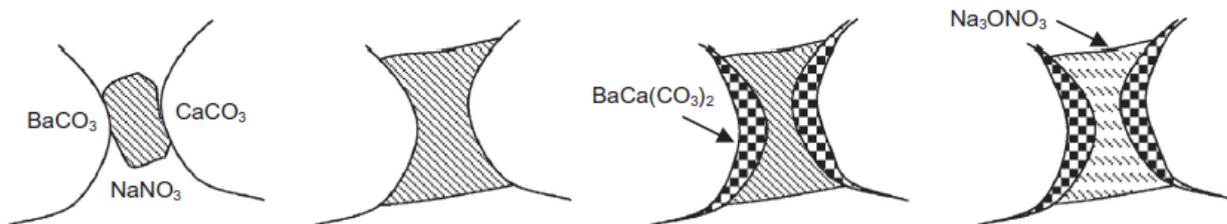


Figure 19. Description schématique de la formation de la barytocalcite avec des précurseurs carbonates et un flux de nitrate de sodium, figure extraite de [4].

2.4.4 Bilan de l'étude de synthèse

Le Tableau 7 récapitule les principaux résultats obtenus.

	Précipitation en voie aqueuse	Mécanosynthèse	Synthèse haute température
Barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$	Voie nitrates privilégiée car réaction rapide (2 min), barytocalcite obtenue proche de la phase théorique Précipitation d'une phase secondaire Ba_xCO_3 si un faible écart de stœchiométrie des précurseurs a lieu Voie chlorures rejetée car génération de NaCl corrosif Voie hydroxydes rejetée car solubilité des hydroxydes moindre que les nitrates	Précipitation de 10% de barytocalcite (sur la base d'un seul pic de la barytocalcite) après 2 h avec les précurseurs carbonates et un excès de baryum Absence de barytocalcite avec les précurseurs chlorures	Précipitation de barytocalcite avec les précurseurs carbonates seulement avec un ajout de nitrate de sodium après 1 h à 580°C Obtention de barytocalcite avec les précurseurs nitrates après 1 h à 550°C
Rhodochrosite MnCO_3	Voie nitrates privilégiée car réaction rapide, précipitation d'une phase secondaire de Mn_3O_4 si sous-stœchiométrie des précurseurs	Non testée	
Kutnahorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	Voie nitrates privilégiée car réaction rapide		

Tableau 7. Bilan des résultats des essais de synthèse de la barytocalcite, de la rhodochrosite et de la kutnahorite.

A partir du flux de carbonate de sodium issu d'un premier lavage à la soude des gaz de dissolution, différents chaînages permettant d'obtenir la barytocalcite ont été testés. Par rapport à la littérature existante, il est confirmé que la précipitation en voie aqueuse est la solution la plus simple. La faisabilité de l'obtention de la barytocalcite

est démontrée en voie nitrate, privilégiée pour une mise en œuvre industrielle. Néanmoins les conditions de précipitation doivent être contrôlées sous peine de précipiter une ou des phases secondaires, notamment un carbonate de baryum qui modifie le taux de carbone précipité. Les autres voies testées permettent également de synthétiser la barytocalcite mais nécessitent soit une mise en œuvre moins facile du procédé et/ou des précurseurs, ou un rendement plus faible.

Il est considéré pour la suite que les phases barytocalcite, rhodochrosite, et kutnahorite sont obtenues par précipitation en voie aqueuse par des précurseurs nitrates. La densification de ces phases a été investiguée par différents moyens expérimentaux et la partie 2.5 reporte les résultats obtenus. Les caractéristiques des poudres utilisées dans cette partie sont récapitulées dans le Tableau 8 et illustrées sur la Figure 20.

		Barytocalcite	Kutnahorite	Rhodochrosite
Teneur massique en carbone (%)		8,08	11,17	10,44
Volume spécifique de carbone (L.kg ⁻¹)		3,33	2,81	2,61
Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)		3,72	3,18	3,69
Masse volumique expérimentale (g.cm ⁻³)		3,71±0,04	3,16±0,04	3,67±0,03
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)		3,8±0,1	6,2±0,1	58±1
Granulométrie laser	d _{10v} (μm)	0,8	-	0,5
	d _{50v} (μm)	2,5	3,5	2
	d _{90v} (μm)	12,1	-	3,4

Tableau 8. Caractéristiques de poudres obtenues

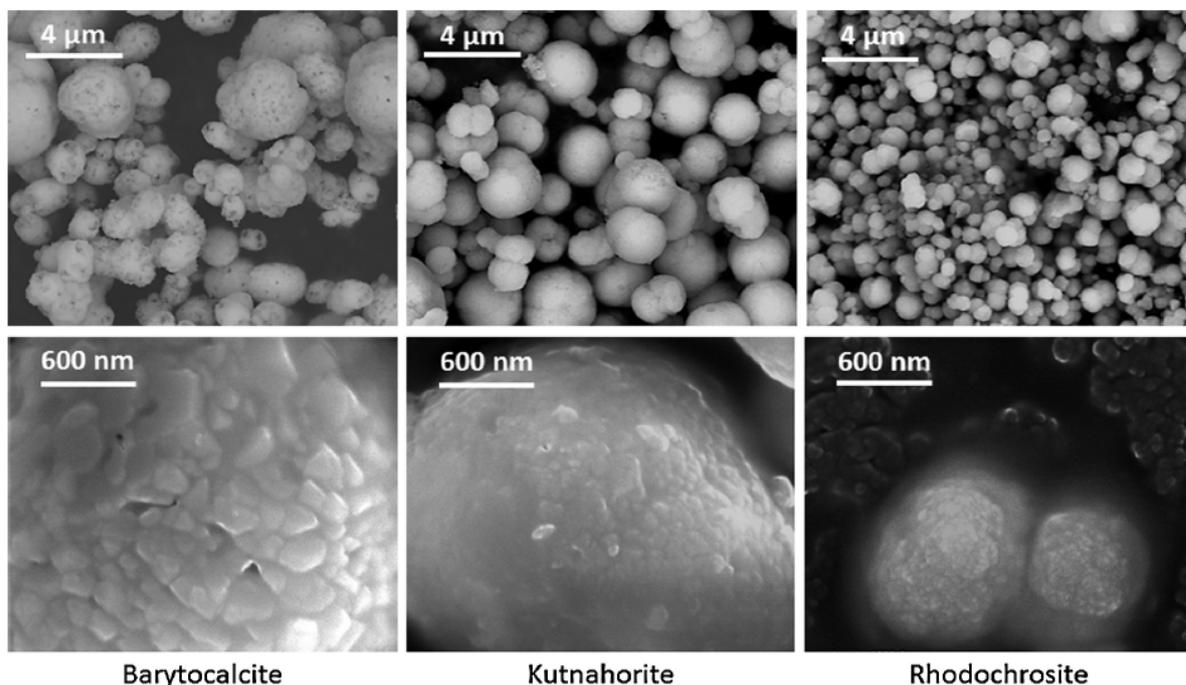


Figure 20. Clichés MEB des poudres obtenues

Les poudres de barytocalcite et de kutnahorite présentent des surfaces spécifiques typiques de poudres aptes à être frittées. Une surface spécifique trop élevée provoque des difficultés de frittage à cause de grains trop petits qui s'agglomèrent. Ainsi le frittage de la rhodochrosite pourra être problématique à cause d'une surface spécifique de 58 m².g⁻¹.

2.5 ETUDE DE LA DENSIFICATION DES PHASES BARYTOCALCITE, KUTNAHORITE ET RHODOCHROSITE PAR FRITTAGE NATUREL, SOUS CHARGE ET PAR SPS.

Un matériau de conditionnement d'un déchet nucléaire doit posséder une propriété de durabilité et se présente nécessairement sous une forme dense afin de minimiser la surface au contact de l'eau. Les phases céramiques barytocalcite, kutnahorite et rhodochrosite sont destinées à être frittées avec les principaux objectifs suivants :

- l'atteinte d'un taux de densification supérieur à 92%, seuil de fermeture de la porosité ouverte d'après le modèle de Coble, pour assurer une surface accessible minimisée [106],
- l'absence de perte de carbone lors du procédé de frittage sous peine de générer un rejet gazeux devant être traité.

Le frittage des phases barytocalcite, kutnahorite et rhodochrosite a ainsi été étudié. Dans un premier temps, la stabilité thermique des poudres a été mesurée par calorimétrie différentielle avec analyse des gaz par spectrométrie de masse afin de déterminer, entre autres, la température de décarbonatation (§2.5.1 p.35). L'étude du frittage naturel par dilatométrie au laboratoire a permis de déterminer le mécanisme de frittage principal et l'énergie d'activation pour la barytocalcite. Le frittage HUP (Hot Uniaxial Pressure) des trois phases a été étudié au laboratoire (§2.5.2 p.39) et le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) a été réalisé à l'institut Max Planck de Dresde (§2.5.3 p.42).

2.5.1 Etude de la stabilité thermique des phases

L'objectif de ces mesures est de déterminer la température de décarbonatation des matériaux étudiés. L'utilisation d'un spectromètre de masse détectant les fragments de masse 28 et 44 liées aux molécules CO et CO₂ permet d'attribuer la perte de masse observée à la décarbonatation du matériau. Les fragments NO, O₂, OH et H₂O sont également observés.

2.5.1.1 Barytocalcite BaCa(CO₃)₂

La Figure 21 montre l'évolution de la perte de masse sous argon et les émissions correspondantes pour la barytocalcite en fonction de la température jusqu'à 900°C. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le §2.3. La perte de masse en eau et hydroxydes résiduels est assez faible jusqu'à 500°C. Ensuite, la barytocalcite présente une perte de masse notée '3a' entre 600 et 650°C avec l'émission de NO et O₂, attribuée à la décomposition d'un nitrate résiduel provenant du mode de synthèse. La littérature indique que la décomposition du nitrate de sodium est attendue entre 450 et 700°C, accréditant cette hypothèse [101]. La seconde perte de masse notée '3b' débute vers 650°C, s'arrête à 825°C et est attribuée à la décarbonatation de la barytocalcite au vu du pic de dioxyde de carbone observé.

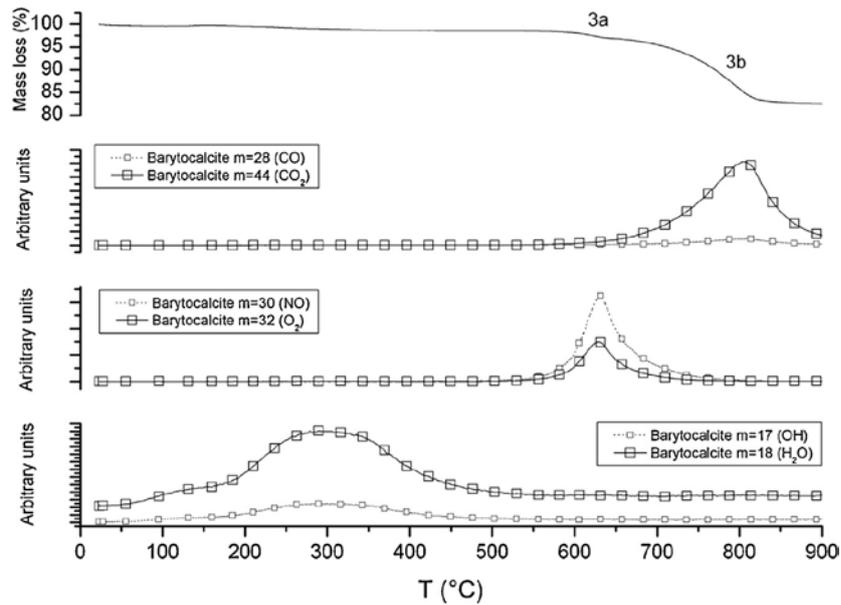


Figure 21. Evolution de la perte de masse pour la barytocalcite et des émissions des fragments CO, CO₂, NO et O₂, en fonction de la température sous argon, figure extraite de [5]

La température limite avant la décarbonatation de la barytocalcite est fixée à 600°C. La composition finale de l'échantillon est un mélange de BaCO₃ et CaO. Il y a une perte partielle de carbone puisque le carbonate de baryum est encore présent à 900°C et le calcium est oxydé. Dans un matériau stœchiométrique divalent de type MCO₃, la décarbonatation peut être décrite par le remplacement d'un ion CO₃²⁻ en position carbonate par un oxygène situé sur la même position, ce qui conserve l'électroneutralité du matériau [118]. Par conséquent, le cation métallique ne change pas de degré d'oxydation, c'est le cas ici pour le calcium. Toutefois le carbonate de calcium seul se décompose vers 630°C et ici la perte du carbone lié au calcium a lieu après 700°C. La différence peut s'expliquer par la sensibilité des mécanismes de décomposition par rapport à la rampe de chauffe appliquée qui n'est pas systématiquement reportée dans les valeurs bibliographiques.

2.5.1.2 Kutnahorite CaMn(CO₃)₂ et rhodochrosite MnCO₃

Pour la kutnahorite, on observe une perte de masse notée '2a' liée à l'eau de structure vers 280°C (Figure 22). Ensuite la perte de masse notée '2b' est liée à l'émission de NO entre 200 et 500°C et de CO₂ entre 325 et 425°C. Le signal du dioxygène reste plat, ce point sera discuté. Enfin, la perte de masse '2c' est liée uniquement à la perte de carbone entre et entre 650 et 725°C. La décarbonatation de la kutnahorite se fait en deux temps. Ce type de comportement est identique à celui de la dolomite CaMg(CO₃)₂ dont la décarbonatation se fait comme s'il s'agissait de deux carbonates simples distincts et présente deux pics [107]. Une recarbonatation immédiate de l'oxyde formé est même observée si le CO₂ n'est pas extrait. Dans notre cas, ce phénomène n'a pas lieu. Ainsi la température limite avant la décarbonatation de la kutnahorite est fixée à 325°C. A 400°C, la kutnahorite se décompose totalement en oxydes de manganèse (Mn₅O₈, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂), calcite et vatérite.

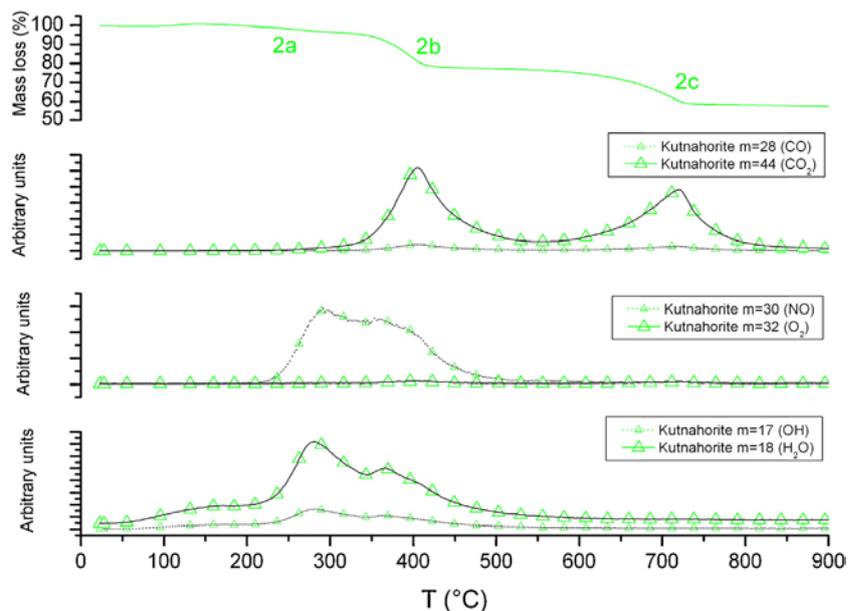


Figure 22. Evolution de la perte de masse pour la kutnahorite et des émissions des fragments CO, CO₂, NO et O₂, en fonction de la température sous argon, figure extraite de [5]

Pour la rhodochrosite, on observe une large émission de fragments H₂O attribuée à la forte surface spécifique de la poudre. Les pertes de masse notées '1b' et '1c' sont attribuées à la décarbonatation du matériau, qui se passe en deux temps. Ainsi la température limite avant la décarbonatation de la rhodochrosite est fixée à 250°C. La composition de l'échantillon après 400°C est un mélange d'oxydes de manganèse MnO, Mn₃O₄ et MnO₂. Ici aussi le signal du dioxygène reste plat.

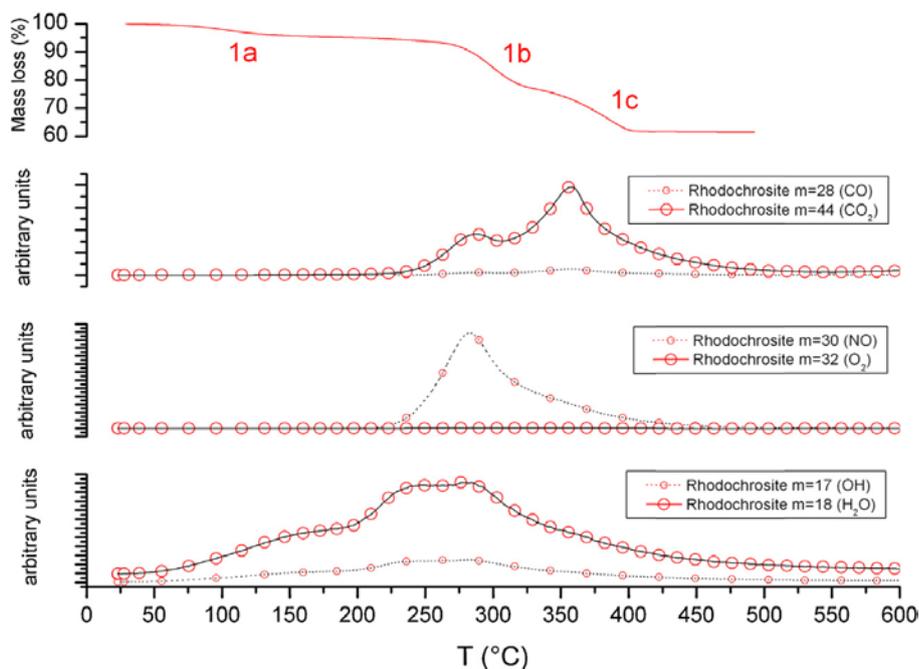


Figure 23. Evolution de la perte de masse pour la rhodochrosite et des émissions des fragments CO, CO₂, NO, et O₂, en fonction de la température sous argon, figure extraite de [5]

Pour les phases kutnahorite et rhodochrosite, on observe l'absence d'émission d'O₂ contrairement à la barytocalcite. Dans les deux phases initiales, le manganèse est à l'état d'oxydation +II. Après traitement thermique, il est retrouvé à des degrés d'oxydations supérieurs ou égal à +II. Il est probable que le dioxygène

non détecté ait oxydé le manganèse. Cet oxygène peut provenir de la décomposition d'un nitrate dont le fragment NO est détecté, mais à une température plus basse (entre 300 et 500°C) que celle du nitrate de la barytocalcite (entre 600 et 700°C). Ainsi la source d'oxydes d'azote pourrait éventuellement être différente pour la kutnahorite et la rhodochrosite. Le calcium de la kutnahorite ne change pas de degré d'oxydation durant la chauffe.

2.5.1.3 Discussion et bilan

La stabilité thermique des carbonates simples est décrite dans la littérature. Il est reporté que l'enthalpie de décomposition est une fonction linéaire du rapport entre le rayon du cation r et la charge effective Z^* [105]. Un carbonate de Mn est ainsi moins stable qu'un carbonate de Ca ou de Ba. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus. Au niveau microstructural, la décomposition peut être décrite par le remplacement d'un ion CO_3^{2-} en position carbonate par un oxygène situé sur la même position. La nucléation et la croissance des germes oxydés est très rapide, et forme une interface réactionnelle continue. Les défauts cristallins tels que les dislocations ou les joints de grains, sont des sites énergétiquement plus favorables pour la nucléation et accélèrent les cinétiques de décomposition [105]. La vitesse de décomposition globale dépend de la progression de l'interface réactionnelle de la surface extérieure des cristallites vers l'intérieur [105]. En considérant une géométrie idéale cœur carbonate-coquille oxyde, la littérature indique que la cinétique de décomposition du cœur est contrôlée par :

- la réaction à l'interface carbonate-oxyde,
- le transfert de chaleur à l'interface carbonate-oxyde,
- la diffusion du CO_2 dans la couche de l'oxyde suivant sa porosité.

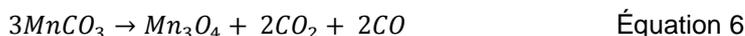
Pour cette étude, il est considéré que la réaction de décarbonatation est immédiate et spontanée. Afin de répondre à la question du transfert de chaleur, le Tableau 9 reporte les volumes molaires et les conductivités thermiques des phases en présence. Globalement, les conductivités thermiques des carbonates et produits de décomposition sont peu élevées et donc le transfert de chaleur sera faible.

	volume molaire $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Conductivité thermique $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
<u>Phase initiale</u>		
Kutnahorite	67,5	-
<u>Produits de décomposition</u>		
CaCO_3 (vatérite ou calcite), Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2	De 12,0 à 47,3	De 0,5 à 3
Mn_5O_8	82,2	[108,109]
<u>Phase initiale</u>		
Rhodochrosite	31,3	7,8 [110]
<u>Produits de décomposition</u>		
MnO_2 (cubic ou ortho ou tetra), MnO	De 12,0 à 20,6	MnO_2 : de 0,5 à 1,5
Mn_3O_4	47,3	

Tableau 9. Propriétés des produits de décomposition de la kutnahorite et rhodochrosite

Pour la kutnahorite, les oxydes de calcium, majoritaires, et les oxydes de manganèse, minoritaires, ont un volume molaire plus faible excepté Mn_5O_8 . La coquille d'oxyde semble donc être composée en large majorité d'oxydes moins denses qui ne pourraient pas concourir à une augmentation locale de la pression de CO_2 . Pour la rhodochrosite, les oxydes ont un volume molaire inférieur, excepté Mn_3O_4 , et formeraient donc une coquille plutôt poreuse. Il se trouve donc que le transfert de chaleur et la diffusion du CO_2 sont des paramètres non dissociables à ce stade qui pourraient contrôler la vitesse de décomposition des carbonates.

La décomposition thermique des carbonates simples comme la rhodochrosite $MnCO_3$ est analysée dans la littérature. Elle est rendue plus complexe par l'influence de la pression partielle d'oxygène qui peut oxyder ou pas le manganèse. Sous vide, le produit de décomposition attendu est MnO sans changement de degré d'oxydation. Sous air, la coexistence avec plusieurs degrés d'oxydations du manganèse est attendue en raison de la possible oxydation de MnO par CO_2 (Équation 5) ou d'une décomposition du carbonate avec CO et CO_2 (Équation 6) [105].



Deux valeurs sont indiquées dans la littérature qui indiquent une décomposition sous air entre 515 et 580°C, pour des phases issues d'un minerai [111,112]. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées ici pour une rhodochrosite synthétique.

Le même cas de figure se pose pour le carbonate double. Pour une kutnahorite issue d'un minerai de formule $Ca(Mg_{0,4}Fe_{0,4}Mn_{0,1})(CO_3)_2$, une température de décomposition sous air de 665°C est annoncée, supérieure à celle mesurée ici pour une kutnahorite synthétique [113]. Les produits de décomposition ne sont pas reportés. Pour un double carbonate similaire à la barytocalcite, la huntite $Mg_3Ca(CO_3)_4$ se décompose d'abord en une calcite magnésinée $(Ca,Mg)CO_3$ et de l'oxyde de magnésium MgO , sans changement de degré d'oxydation. La perte de carbone est concomitante à une réorganisation structurale. Puis graduellement, la calcite manganésée se transforme en calcite qui se décompose à son tour [114,115]. Un mécanisme de ce type peut être envisagé pour la barytocalcite, d'autant plus que la phase de withérite calcifiée de type $(Ba,Ca)CO_3$ existe mais n'a pas été détectée lors des essais.

Ces essais permettent de déterminer les produits de décomposition des céramiques et d'estimer les températures maximales à ne pas dépasser lors des essais de frittage (Tableau 10).

	Barytocalcite	Kutnahorite	Rhodochrosite
Produits solides résiduels détectés par DRX après décarbonatation (température atteinte)	$BaCO_3$ et CaO (900°C)	$CaCO_3$ (vatérite et calcite), Mn_5O_8 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 (400°C)	MnO , Mn_3O_4 et MnO_2 (400°C)
Températures maximales considérées à ne pas dépasser lors du frittage	600°C	325°C	250°C

Tableau 10. Températures maximales avant décarbonatation

2.5.2 Etude du frittage naturel et sous charge (HUP)

Pour les matériaux étudiés, l'objectif est de fritter le matériau à une température où celui-ci ne se décarbonate pas. Les résultats du frittage naturel sont indiqués pour la barytocalcite dans le §2.5.2.1. Le frittage HUP des trois matériaux est reporté dans le §2.5.2.2. Enfin, les résultats du frittage SPS sont reportés dans le §2.5.3.

2.5.2.1 Frittage naturel

La température de frittage de la barytocalcite a été mesurée à 490°C par chauffage d'une pastille avec une rampe à $10^\circ C \cdot min^{-1}$ sous air. Ensuite la cinétique du frittage a été suivi en isotherme à 490°C pendant quelques heures comme illustré sur la Figure 24a. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le §2.3.

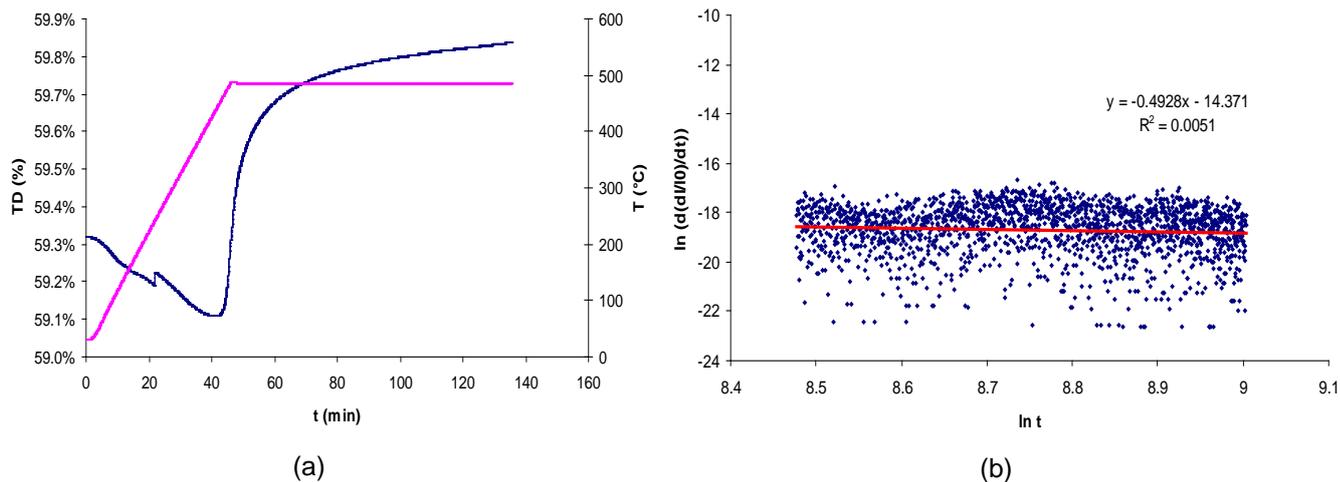


Figure 24. (a) Frittage naturel sous air d'une barytocalcite stoechiométrique à 490°C (b) évolution du logarithme népérien de la vitesse de densification relative en fonction de $\ln(t)$ en conditions isothermes à 550°C, résultats non publiés

Le frittage naturel ne permet pas de densifier le matériau puisque la densité relative finale est de 60% environ. Un second test de frittage isotherme à 550°C a permis d'obtenir un taux de densification de 68%. Ces mesures sont cohérentes avec la littérature où la barytocalcite maintenue à 580°C pendant 15 h présente une densité relative de 75% [57].

Sur la base du modèle de Johnson utilisé pour déterminer les mécanismes de frittage de céramiques, la pente calculée sur la Figure 24b permet de déterminer que le mécanisme principal est une diffusion en volume (valeur théorique = -0,50, valeur expérimentale = -0,49) [116,117]. Ceci indique que la source de matière serait soit le centre du joint de grain avec une diffusion de type Coble, soit le centre du grain avec diffusion de type Nabarro-Herring, pour rejoindre dans les deux cas les extrémités du joint de grain qui constitueraient les puits de matière [118].

Afin de déterminer l'énergie d'activation du frittage, un second test a été réalisé en chauffant une pastille jusqu'à 800°C avec une rampe de 1°C.min⁻¹ sous air. On mesure un retrait final de 215 µm environ (soit 4,3% relatif) obtenu entre 450°C et 600°C. La courbe de retrait a été transformé selon la méthode CHR (Constant Heating Rate) de Young et Cutler [119]. La pente de la droite $\ln(T \times r \times (d(L/L_0)/dT))$ en fonction de $1/T$ est Q/R , avec Q l'énergie d'activation du frittage, R la constante des gaz parfaits et r la rampe de température utilisée. Cette analyse a été faite entre 450 et 600°C, depuis le début du retrait et avant la décarbonatation de la barytocalcite (Figure 25). Sur un critère purement mathématique, un bon ajustement des points expérimentaux est obtenu avec deux droites indiquant deux mécanismes successifs avant et après 500°C, même si cette température de transition peut varier. Sur la base des ATD, le début de la décomposition des nitrates résiduels pourrait correspondre avec un évènement impactant le frittage à 500°C. Un évènement lié à la microstructure du matériau serait également possible en raison de la distribution granulométrique bimodale et l'état aggloméré de la poudre de barytocalcite. Une réorganisation du cru ou l'élimination partielle de pores intra-agglomérats est une hypothèse possible. Deux valeurs d'énergie d'activation ont été calculées, de l'ordre de 275±11 kJ.mol⁻¹ entre 450 et 500°C et 97±1 kJ.mol⁻¹ entre 500 et 600°C. Ces valeurs sont cohérentes avec d'autres reportées pour des céramiques telles que du dioxyde d'uranium et de l'hydroxyapatite [120,121]. On observe également une rupture de pente après 600°C correspondant à la décarbonatation et au retrait simultané du matériau.

Le frittage naturel de la rhodochrosite et la kutnahorite n'a pas donné de résultats intéressants ; des retraits sont observés au-delà des températures maximales à ne pas dépasser lors du frittage.

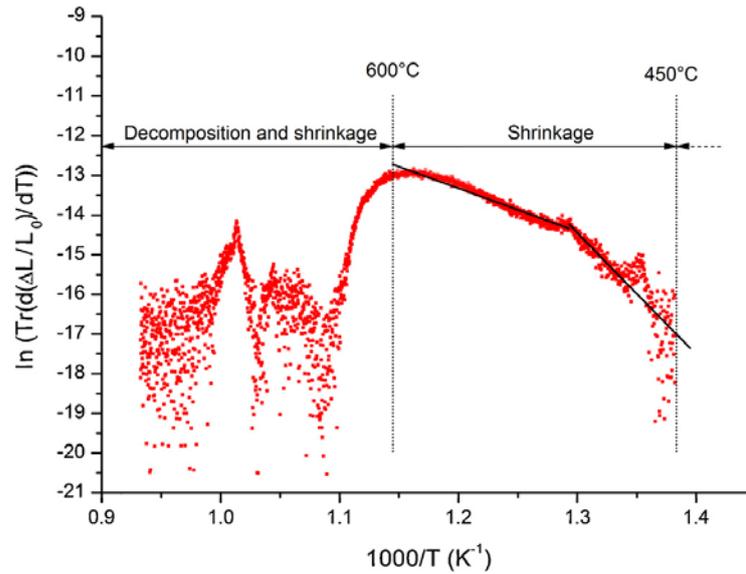


Figure 25. Transformée de la courbe de retrait obtenue sous $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air, figure extraite de [5]

2.5.2.2 Frittage sous charge uniaxiale

La Figure 26 montre l'évolution du taux de densification d'une barytocalcite frittée sous une charge uniaxiale de 25 MPa à 490°C et à 550°C . Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le §2.3.

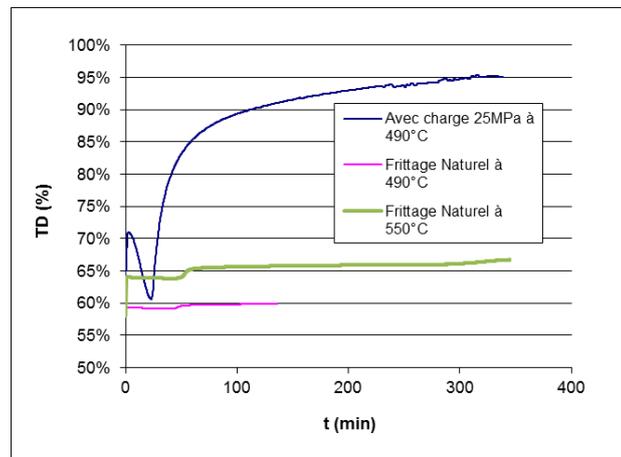


Figure 26. Taux de densification en fonction du temps pour une barytocalcite frittée naturellement à 490°C , 550°C et sous charge uniaxiale de 25 MPa à 490°C

Il est observé que l'application d'une charge de 25 MPa permet d'obtenir une barytocalcite dense à 95% après 5 h à 490°C contrairement aux 67% obtenus par frittage naturel. Par rapport à la littérature existante, il s'agit du 1^{er} essai de frittage sous charge d'une barytocalcite. L'application d'une charge de 25 MPa permet donc d'accélérer significativement la cinétique du frittage du matériau tout en étant en-dessous de la zone de décarbonatation. On obtient une barytocalcite dont la densité relative dépasse l'objectif fixé de 92%.

2.5.2.3 Etude du frittage sous charge de la kutnahorite et de la rhodochrosite

La Figure 27 montre la courbe de retrait d'une pastille de kutnahorite lors une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une charge de 25 MPa. La courbe de perte de masse mesurée avec la même rampe a été superposée à la courbe de retrait mesurée sous charge. Les mêmes informations sont reportées pour la rhodochrosite.

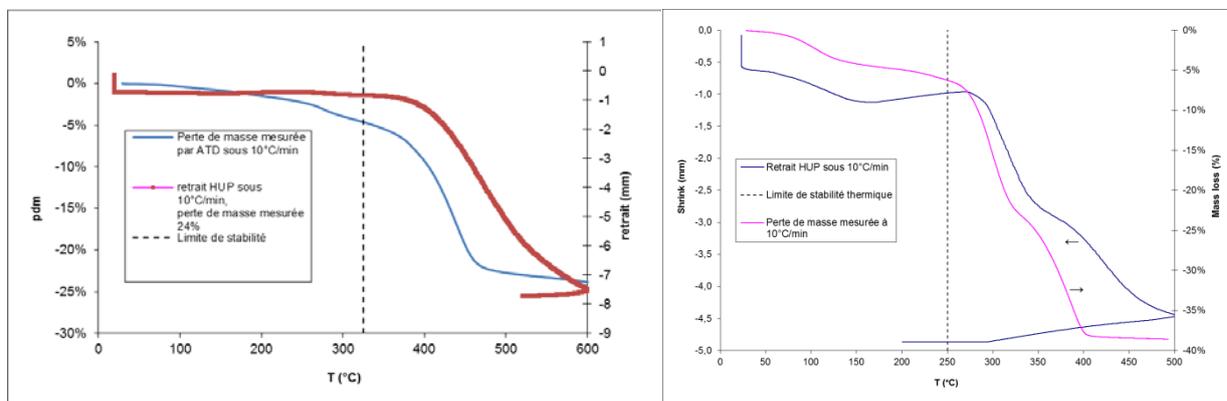


Figure 27. Pertes de masse et courbes de retraits d'une kutnahorite (à gauche) et d'une rhodochrosite (à droite)

Pour la kutnahorite, un retrait est observé vers 400°C , au-delà de la limite fixée de 325°C . Le même comportement est observé pour la rhodochrosite avec un retrait qui débute vers 265°C , au-delà de la limite de 250°C . Les DRX des pastilles après essai ont confirmé la décomposition partielle. Même avec l'application d'une charge de 25 MPa, la décarbonatation de ces matériaux intervient en même temps que le frittage sous charge.

2.5.2.4 Bilan du frittage naturel et sous charge

Le frittage naturel des trois phases céramiques n'est pas possible. L'application d'une charge de 25 MPa permet d'obtenir une barytocalcite dense sans perte de carbone (5h, 490°C , 25 MPa). Pour la kutnahorite et la rhodochrosite, le frittage sous charge n'a pas permis de densifier le matériau puisque la décarbonatation a lieu simultanément au frittage. Ces premiers essais permettent d'envisager avec intérêt le frittage SPS puisque des gains significatifs en termes de température de frittage et cinétique sont généralement réalisés par rapport à un frittage sous charge.

2.5.3 Etude du frittage par SPS (Spark Plasma Sintering)

La méthodologie d'étude a différé suivant les matériaux étudiés. Pour la barytocalcite, la température de frittage a été augmentée progressivement, et même au-delà de la limite de stabilité thermique pour diminuer la durée de frittage et évaluer la perte en carbone occasionnée (§2.5.3.1). Pour la kutnahorite, la méthode classique OFAT (One Factor At Time) a été utilisée en visant la plus grande densité relative à la température de frittage déterminée (§2.5.3.2). Pour la rhodochrosite, une stratégie de type plan d'expérience a été tentée mais a échoué en raison de la décarbonatation du matériau. Même si plus de 2 paramètres changent à chaque fois, les essais faits ont été exploités (§2.5.3.3). Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le §2.3.

2.5.3.1 Frittage SPS de la barytocalcite

Le Tableau 11 récapitule les essais de frittage SPS entrepris, référencés de B1 à B6. D'autres essais, notés de B7 à B14 sont reportés dans le Tableau 14 pour réaliser la carte de frittage du matériau et ne sont pas commentés ici (§2.5.4.1 p.50).

Référence	T (°C)	t (min)	P (MPa)	Rampe (°C.min ⁻¹)	Part de la teneur initiale en carbone (%)	Densité relative (%)
B1	330	2	70	200	-	59
B2	450	2	70	200	97	92
B3	330	30	70	50	-	81
B4	450	30	70	50	96	95
B5	510	30	70	50	97	95
B6	670	1	40	50	93	96

Tableau 11. Essais de frittage SPS de la barytocalcite

A basse température, on observe une densification lente mais réelle à 330°C entre 2 et 30 min où le taux de densification passe de 59 à 81% (essais B1 et B3). On constate que la densité relative se situe entre 91% et 94% dès 450°C après respectivement 2 et 30 min (essais B2 et B4) avec quasiment aucune perte de carbone. L'augmentation de la température à 510°C ne permet pas d'améliorer le taux de densification (essai B5). Le test à 670°C au-delà de la limite de stabilité thermique de la barytocalcite mène à une légère décarbonatation et à la précipitation de carbonate de calcium (Figure 28).

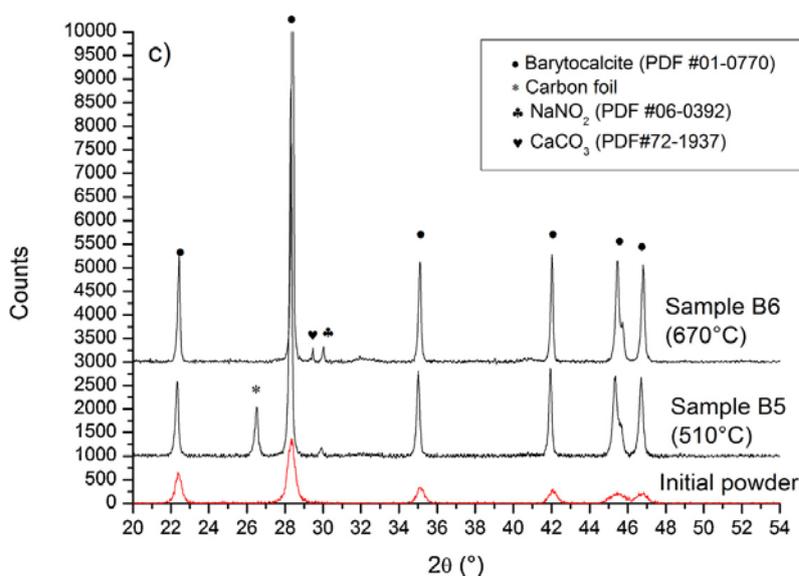


Figure 28. Diffractogrammes des pastilles frittées B5, B6 et de la poudre avant frittage, figure extraite de [5]

La présence de nitrite de sodium NaNO_2 dans les pastilles frittées à 510°C et 670°C est expliquée par la présence initiale de nitrate de sodium NaNO_3 en tant que résidu de la synthèse de la poudre. Lors d'un traitement thermique à basse pression d'oxygène tel que réalisé lors du frittage SPS sous vide et dans un moule graphite, la réduction du nitrate en nitrite est favorisée [122]. Ensuite, cette phase se décompose en NO et O_2 qui sont effectivement observés par spectrométrie de masse entre 600 et 700°C lors du chauffage de la barytocalcite (Figure 21). La présence de CaCO_3 après 670°C est cohérente avec les mesures précédentes indiquant que la barytocalcite se décompose en CaO et BaCO_3 sous air à 900°C (Tableau 10).

La Figure 29 montre l'évolution de la température, la tension, le courant, le retrait et le vide lors d'un frittage SPS d'une barytocalcite. Typiquement, une tension maximale de l'ordre de 2 V et une intensité maximale de 220 A sont atteintes. On note les deux gammes de température où l'on observe une remontée transitoire de la pression

dans l'enceinte, entre 85 et 205°C et entre 340 et 480°C. Ces températures correspondent à la perte en OH et H₂O tels que détectée par spectrométrie de masse.

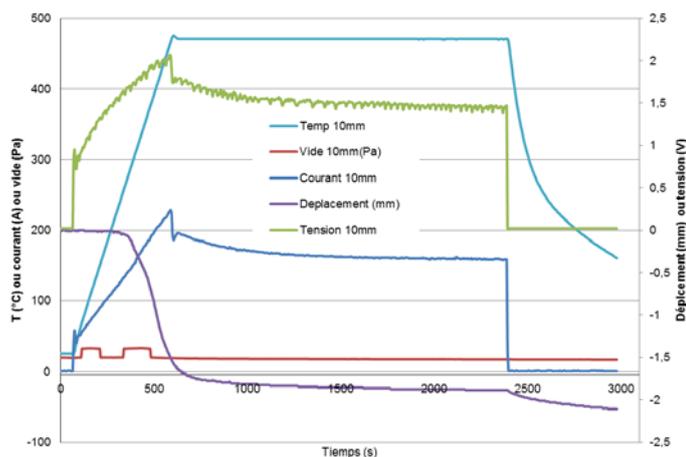


Figure 29. Evolution typique de la température, tension, courant, retrait et vide durant un frittage SPS de barytocalcite.

Ces premiers résultats d'un frittage SPS de la barytocalcite montrent qu'un frittage à 450°C permet de densifier une barytocalcite au-delà du critère fixé, sans perte de carbone, en 30 min typiquement. A la même température, il semble même possible de diminuer le temps de maintien à 2 min et d'obtenir des pastilles denses à 92%. Un gain très important est observé par rapport au frittage HUP (5h, 490°C, 25 MPa) avec la réduction de temps de frittage d'un facteur 10 (de 5h à 30 min) voire 150 si l'on considère l'échantillon fritté 2 min (B2).

2.5.3.2 Frittage SPS de la kutnahorite

Le Tableau 12 récapitule les essais de frittage SPS entrepris notés de K1 à K5. Les taux de densification reportés prennent en compte la composition finale de l'échantillon. La température de frittage a été déterminée à 460°C puis fixée à cette valeur pour les essais. Cette température est située au-delà de la limite de 325°C mais on compte sur la cinétique du frittage SPS pour limiter la perte en carbone. L'augmentation de la rampe de chauffe n'a pas permis de modifier le taux de densification ni la perte en carbone (essais K1-K2). L'augmentation de la pression de 40 à 80 MPa permet de densifier le matériau à 95% tout en gardant jusqu'à 88% de la teneur en carbone initial (essais K1-K3-K4). Ces essais sont intéressants puisque la pression se révèle être un facteur prépondérant permettant de densifier jusqu'à 95% en limitant fortement la perte de carbone. Il n'a pas été possible d'augmenter la pression au-delà de 80 MPa. L'augmentation de la durée de frittage de 2 à 30 min permet de densifier le matériau de 86 à 95% avec une perte de carbone stable (essais K3-K5).

Référence	T (°C)	t (min)	P (MPa)	Rampe (°C.min ⁻¹)	Part de la teneur initiale en carbone	Densité relative (%)
K1	460	2	40	50	75	72
K2	460	2	40	200	71	75
K3	460	2	80	50	88	95
K4	460	2	70	50	75	86
K5	460	30	70	50	77	95

Tableau 12. Essais de frittage SPS de la kutnahorite

La Figure 30 montre l'évolution de la température, la tension, le courant, le retrait et le vide lors d'un frittage SPS d'une kutnahorite. Typiquement une intensité max de 200 A et une tension max de 2 V sont atteintes. La remontée de pression maximale dans l'enceinte a lieu à 310°C lors de la perte de CO₂, NO, OH et H₂O. Pour une poudre initiale de kutnahorite contenant 10,42±0,24%_{masse} de carbone, la teneur résiduelle après un frittage typique HUP est de 7,01±0,34%_{masse} de carbone (≈ 33% de perte) contre 9,36±0,30%_{masse} carbone pour un frittage SPS (≈ 11% de perte). Ainsi le frittage se déroule effectivement lors de la décarbonatation, mais l'application d'une pression importante augmente significativement la cinétique du frittage puisque un échantillon dense à 95% est obtenu après 2 min de frittage avec une perte de carbone de 12% (essai K3).

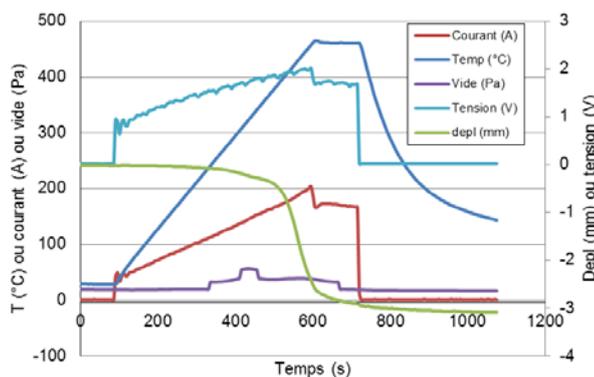


Figure 30. Evolution typique de la température, tension, courant, retrait et vide durant un frittage SPS d'une kutnahorite.

La Figure 31 montre que les produits de décomposition typiques de la kutnahorite sont le carbonate de calcium (Ca^{+II}), l'oxyde de manganèse MnO (Mn^{+II}) et Mn₂O₃ (Mn^{+III}). Comparativement aux essais faits sous air, le carbonate est bien retrouvé mais on oxyde moins le manganèse avec la disparition des oxydes Mn₅O₈ et MnO₂. Ceci est logique en raison du caractère réducteur de l'outillage en graphite et de l'absence d'air.

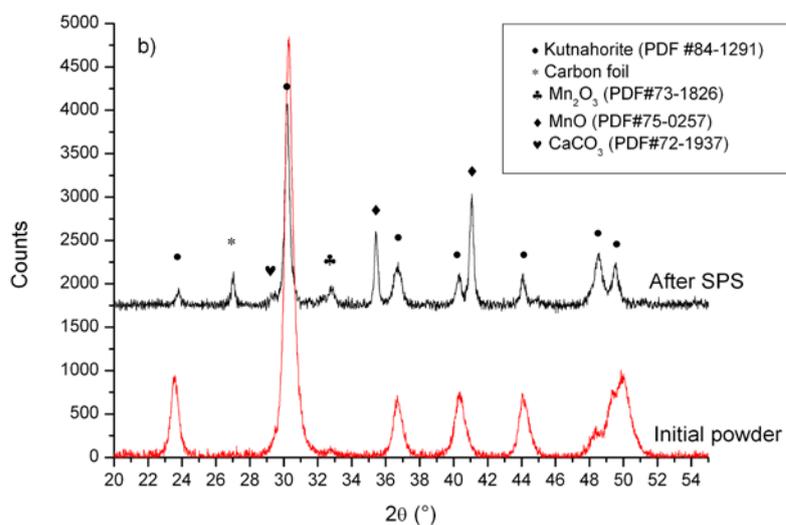


Figure 31. DRX typique d'une pastille frittée par SPS comparée à la poudre non frittée, essai K5, figure extraite de [5]

Ces premiers essais de frittage SPS d'une kutnahorite sont encourageants puisqu'un échantillon dense à 95% a été obtenu en limitant la perte en carbone à 12% (essai K3). L'influence bénéfique de la pression sur le taux de densification et la perte de carbone est très marquée : le taux de densification passe de 72% (essai K1, 40 MPa) à 95% (essai K3, 80 MPa) et la perte de carbone chute de 25 à 12%. L'augmentation de la durée du

frittage semble améliorer le taux de densification mais reste sans effet sur la décarbonatation. Le frittage per te de carbone du matériau n'est pas atteint.

2.5.3.3 Frittage SPS de la rhodochrosite

Le Tableau 13 récapitule les essais de frittage SPS entrepris numérotés de R1 à R8. Les taux de densification reportés prennent en compte la composition finale de l'échantillon. Ces essais ont été intégrés dans un plan d'expérience. Le but était de déterminer les conditions opératoires optimales pour diminuer la perte en carbone et maximiser la densité relative. L'analyse des données n'a pas été concluante car l'amplitude de variation de la réponse n'était pas suffisante dans le domaine choisi.

Référence	T (°C)	t (min)	P (MPa)	Rampe (°C.min ⁻¹)	Part de la teneur initiale en carbone	Densité relative (%)
R1	270	2	40	50	100	47
R2	320	2	40	50	87	63
R3	270	30	70	50	85	63
R4	320	30	70	50	73	71
R5	270	30	40	200	73	49
R6	320	30	40	200	57	57
R7	320	2	90	50	92	87
R8	320	2	90	200	93	95

Tableau 13. Essais de frittage SPS de la rhodochrosite

Même si plus d'un paramètre change entre 2 essais (hormis pour les essais R5 et R6), on peut déterminer quelques tendances. Tous les essais faits à une pression de 40 ou 70 MPa n'ont pas permis de dépasser 71% de densité relative (essai R4). Seuls les essais faits à 90 MPa ont permis d'atteindre les objectifs visés de densité. Sur la base de l'essai R4 fait à 70 MPa, la pression a été portée à 90 MPa et la durée du frittage réduite à 2 min avec pour résultat d'augmenter le taux de densification à 87% avec une perte en carbone de 8%. L'effet bénéfique de la pression sur le taux de densification et la perte en carbone observé avec la kutnahorite est confirmé ici pour la rhodochrosite. L'essai R8 réalisé avec une rampe de chauffe 4 fois plus rapide que l'essai R7 montre une perte en carbone inchangée mais le taux de densification passe de 87 à 95%.

La Figure 32 montre l'évolution de la température, la tension, le courant, le retrait et le vide lors d'un frittage SPS d'une rhodochrosite. Typiquement une intensité maximale de 240 A et une tension maximale de 2 V sont atteintes. La remontée de pression maximale au sein de l'enceinte a lieu à 300°C lors de la perte de CO₂, NO, OH et H₂O. Bien que la température de frittage soit située dans la zone de décarbonatation, la rapidité du procédé (rampe de 200°C.min⁻¹, palier de 2 min) permet d'obtenir une pastille dense à 95% avec une perte en carbone de 7%.

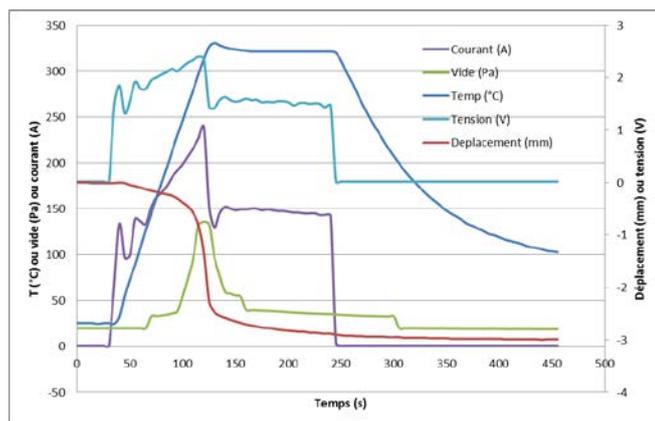


Figure 32. Evolution typique de la température, tension, courant, retrait et vide durant un frittage SPS d'une rhodochrosite (320°C)

La Figure 33 montre que le produit de décomposition typique de la rhodochrosite est l'oxyde de manganèse Mn_3O_4 (Mn^{+II} et Mn^{+III}). Lors des essais de stabilité thermique sous air les oxydes MnO (Mn^{+II}), Mn_3O_4 et MnO_2 (Mn^{+IV}) étaient obtenus. L'équilibre entre l'effet oxydant du CO_2 et l'environnement réducteur en graphite du frittage SPS semble stabiliser l'oxyde Mn_3O_4 . Comme pour la kutnahorite, l'oxyde MnO_2 n'est pas formé en environnement SPS. En considérant un degré d'oxydation +II de Mn dans la rhodochrosite, il y a donc une légère oxydation du manganèse. C'est cohérent avec les données de la littérature (§2.5.1.3 p.38).

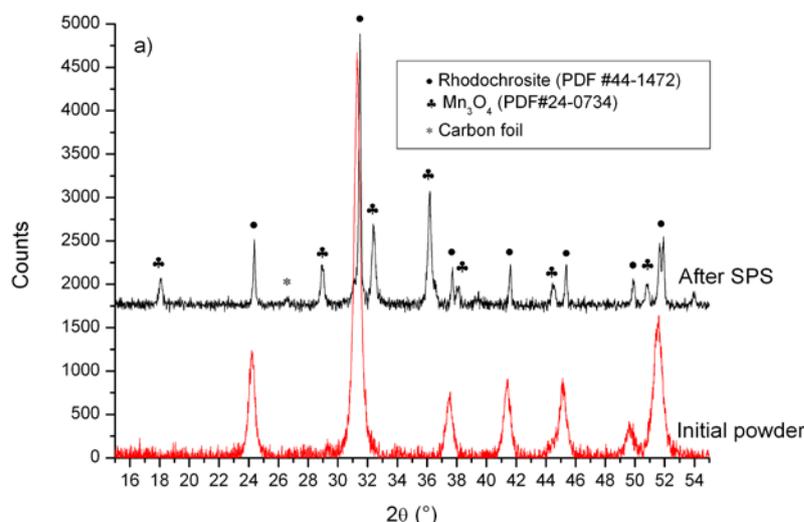


Figure 33. DRX typique d'une pastille frittée par SPS comparée à la poudre non frittée, figure extraite de [5]

Ces premiers essais de frittage SPS de rhodochrosite sont satisfaisants car le matériau a été fritté avec un taux de densification de 95% avec une perte en carbone de l'ordre de 7%. Il est confirmé que l'application d'une pression permet de réduire significativement la décarbonatation du matériau, ce qui avait déjà été vu avec la kutnahorite. L'utilisation d'une rampe rapide de chauffe à $200^{\circ}C.min^{-1}$ semble avoir un effet bénéfique en minimisant la durée totale du traitement thermique à 3,5 min (essai R8, TD=95%) contre plus de 6 min (essai R7, TD=87%). Au niveau microstructural, il a pu être mis en évidence que le frittage débute en bord d'échantillon avec un front de frittage se propageant vers le centre de l'échantillon. L'image agrandie permet d'estimer les différences d'aspect entre la zone densifiée à gauche et la zone non densifiée à droite, même si la zone densifiée montre quelques porosités résiduelles visibles (Figure 34).

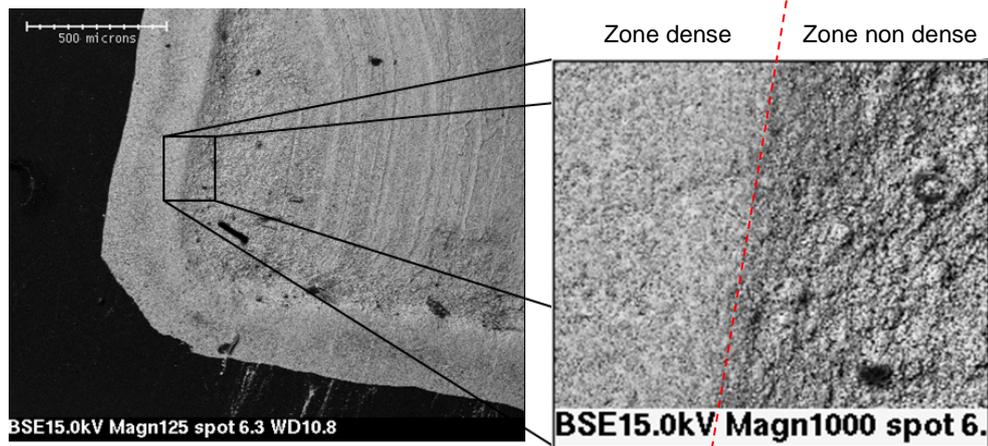


Figure 34. Cliché MEB de la rhodochrosite frittée par SPS. On observe un front de frittage qui a démarré du bord de l'échantillon.

2.5.3.4 Rôle de la pression lors du frittage

La Figure 35 montre l'évolution de la perte en carbone pour la rhodochrosite et la kutnahorite en fonction de la pression exercée lors du frittage.

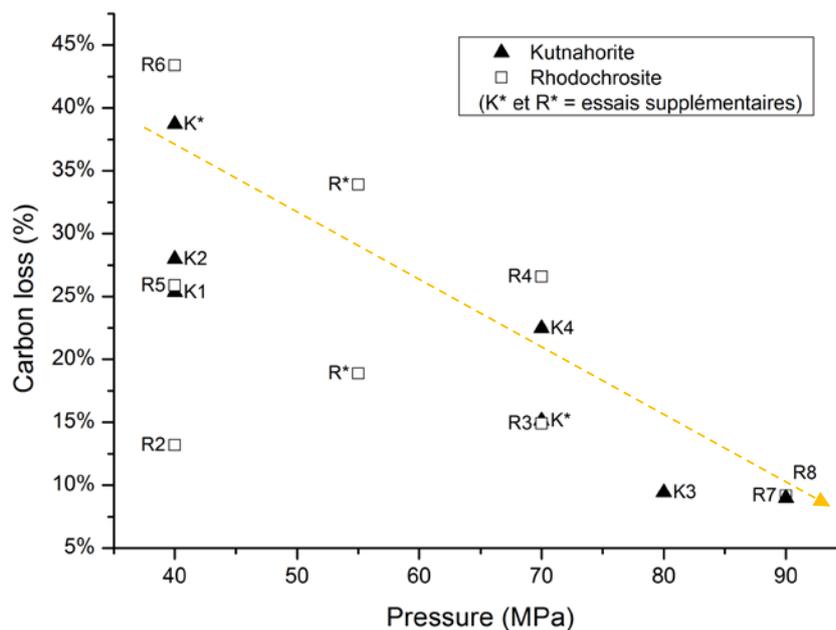


Figure 35. Perte de carbone en fonction de la pression appliquée lors du frittage SPS

Ces résultats indiquent une tendance claire montrant l'effet bénéfique de la pression exercée lors du frittage qui réduit la perte en carbone dans le cas de la rhodochrosite et la kutnahorite.

Au niveau de du procédé de frittage, il est indiqué que la pression appliquée est inférieure à celle vue par les grains car la surface spécifique de la pastille est supérieure à la surface géométrique des faces supérieures et inférieures de la pastille [118]. Ce qui suppose que la pression locale serait supérieure aux valeurs indiquées sur

la Figure 35. Ensuite, si l'on considère la réaction de décomposition d'un carbonate simple de type $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, il est admis qu'une haute pression de CO_2 diminue la décomposition du CaCO_3 par déplacement de l'équilibre (Loi de Le Chatelier) [77,123]. Cet effet pourrait expliquer la moindre perte en carbone mais nécessite que le CO_2 produit dans la pastille y reste bloqué. Un piégeage du CO_2 par les produits de décomposition du carbonate est une hypothèse possible selon le type d'oxydes formés. En effet les oxydes de manganèse forment une coquille poreuse sauf Mn_3O_4 pour la rhodochrosite ou Mn_5O_8 pour la kutnahorite qui ont un volume molaire supérieur à celui des deux carbonates et auront tendance à limiter le flux de CO_2 sortant (cf. §2.5.1.3 p.38). L'analyse par DRX des pastilles de rhodochrosite frittées montre que le seul oxyde formé est Mn_3O_4 , qui est un oxyde de plus grand volume molaire, ce qui pourrait concourir à une plus faible décarbonatation. Pour la kutnahorite, il s'agit de CaCO_3 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 ou MnO qui sont des oxydes de plus faible volume molaire et n'empêchent pas le CO_2 de s'échapper. Le possible frittage de ces oxydes a été investigué mais il n'y a pas d'étude dans la littérature. Seul MnO_2 est reporté comme étant un activateur du frittage de zircone yttrée à 1150°C expliquée par la formation d'une phase liquide transitoire à base de Mn, Zr, Y et O [124]. Compte tenu des températures atteintes lors du frittage SPS, une possible phase liquide semble peu plausible. Il est indiqué que la phase Mn_3O_4 se fritte avec un retrait très important à 1200°C , température trop élevée dans notre cas [125].

2.5.3.5 Influence de la rampe en température

Dans le cas de la barytocalcite, il a été observé lors des essais des remontées de pression attribuées au dégazage des poudres. La Figure 36 montre les remontées de pression mesurées lors du frittage SPS d'une barytocalcite chauffée à 50°C (B3) et $200^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B1) et le cliché MEB de l'échantillon B1.

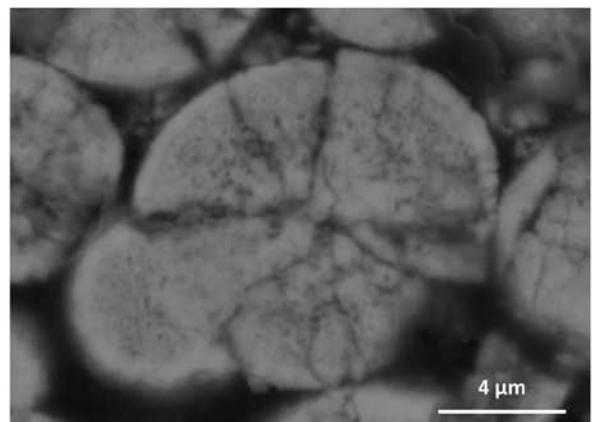
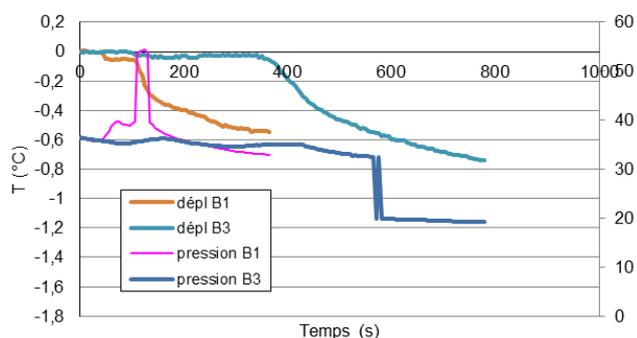
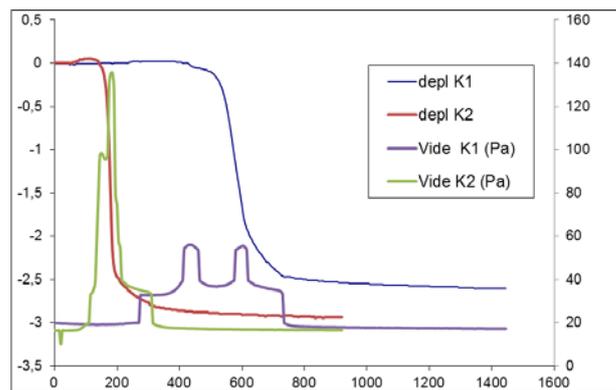
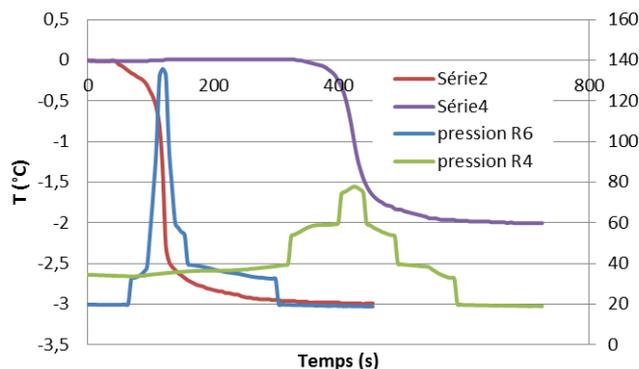


Figure 36. Remontées de pression et déplacement mesurés pour une barytocalcite chauffée à 50°C (B3) et $200^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B1). Cliché MEB-BSE de l'échantillon B1, figure extraite de [5]

Pour l'échantillon B1, on constate que le retrait est concomitant avec la remontée de pression, indiquant peut être que l'évacuation des volatils permet d'amorcer le frittage du matériau ou du moins une réorganisation du compact granulaire. Une observation attentive des grains fissurés de la Figure 36 montre que le bord extérieur du grain s'est densifié. C'est cohérent avec la phénoménologie du frittage SPS, démarrant sur les bords et progressant vers le centre de de l'échantillon pour des matériaux isolants électriques. Ceci a été aussi observé pour la rhodochrosite (Figure 34). Ensuite, la formation d'une couche périphérique plus dense forme une barrière qui empêche l'évacuation des volatils, menant à une surpression interne qui aboutit à la fissuration du grain. Dans le cas de l'échantillon B1, une rampe plus douce permet de lisser l'évacuation des produits de décomposition.

Dans le cas d'une rhodochrosite et d'une kutnahorite chauffées à 50°C et $200^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la Figure 37 montre les remontées de pression mesurées lors du frittage. L'intégrale du signal du vide lors de la rampe a été calculée et est proportionnelle à la quantité de volatils émis.



Aires	Intégrale du vide lors de la rampe
R4 (50°C/min)	6473 (max 78 Pa)
R6 (200°C/min)	6056 (max 137 Pa)

Aires	Intégrale du vide lors de la rampe
K1 (50°C/min)	7810 (max 53 Pa)
K2 (200°C/min)	6601 (max 138 Pa)

Figure 37. Remontées de pression et déplacement mesurés pour une rhodochrosite et une kutnahorite chauffées à 50 et 200°C.min⁻¹. Aires calculées des signaux de pression lors de la rampe (ligne de base à 20 Pa).

Pour chaque matériau pris indépendamment, la même quantité de volatils est émise lors de la rampe en température.

Ceci indique que l'utilisation d'une rampe de 50°C.min⁻¹ permet avantagement de lisser le pic d'émission des volatils. La remontée de vide maximale est atteinte lors de la rampe. Ainsi, l'utilisation d'une rampe de chauffe de 200°C.min⁻¹ produit une remontée de pression dans l'enceinte plus intense qu'avec une rampe de chauffe de 50°C.min⁻¹ pour les trois matériaux d'un facteur 2 à 3. Une rampe de chauffe douce sera privilégiée de manière à diminuer l'intensité de la remontée de pression pour éviter, entre autres, la rupture de l'outillage.

2.5.4 Résultats additionnels obtenus pour la barytocalcite

Compte tenu de l'atteinte d'un taux de densification supérieur à 92% sans décomposition du matériau, la carte de frittage de ce matériau a été réalisée par frittage SPS (§2.5.4.1). Ce diagramme taux de densification – taille de grain permet de repérer les conditions opératoires minimales pour supprimer la porosité ouverte tout en minimisant la croissance granulaire observée lors de la perte de la porosité fermée. Ensuite, un essai de faisabilité de scale-up de la taille des pastilles de barytocalcite a été réalisé (§2.5.4.2). Enfin, le frittage de la barytocalcite en présence d'une phase secondaire typique a été étudié (§2.5.4.3).

2.5.4.1 Carte du frittage de la barytocalcite

La taille des grains d'une céramique conditionne certaines propriétés du matériau densifié. Dans le cas d'un déchet nucléaire, il est demandé une excellente durabilité chimique afin que le radioélément ne soit relâché dans la géosphère qu'une fois désactivé, ce qui suppose d'être immobilisé durant typiquement 10 fois sa demi-vie soit 54000 ans environ pour le carbone 14. En l'absence de porosité ouverte, une céramique se dissout préférentiellement par une diffusion de l'eau par les joints de grains. Ceci va dans le sens d'une minimisation de ceux-ci obtenu par un grossissement des grains. Toutefois, il est nécessaire aussi de pouvoir empiler des pastilles de céramiques pour optimiser l'espace dans le colis et donc des propriétés mécaniques sont demandées. Celles-ci sont généralement meilleures pour de petits grains, d'après le modèle de rupture probabiliste de Weibull applicable aux céramiques. Un compromis entre tenue mécanique et résistance à l'altération est réalisé avec une préférence sur la durabilité minimale à assurer qui permettra de définir une taille de grains optimisée. Le protocole de mesure de la taille de grains est expliqué dans le §.2.3. Cette analyse a été réalisée sur les échantillons B1 à B6 du Tableau 11, et sur les échantillons supplémentaires B7 à B14 reportés dans le Tableau 14.

Référence	T (°C)	t (min)	P (MPa)	Rampe (°C.min ⁻¹)	Densité relative (%)
B7	390	15	55	125	89%
B8	390	15	55	125	84%
B9	450	30	70	50	93%
B10	450	2	40	50	83%
B11	470	30	70	50	95%
B12	490	30	70	50	95%
B13	450	30	70	50	91%
B14	450	30	40	50	91%

Tableau 14. Essais de frittage SPS de barytocalcite

La Figure 38 montre la carte de frittage de la barytocalcite frittée par SPS.

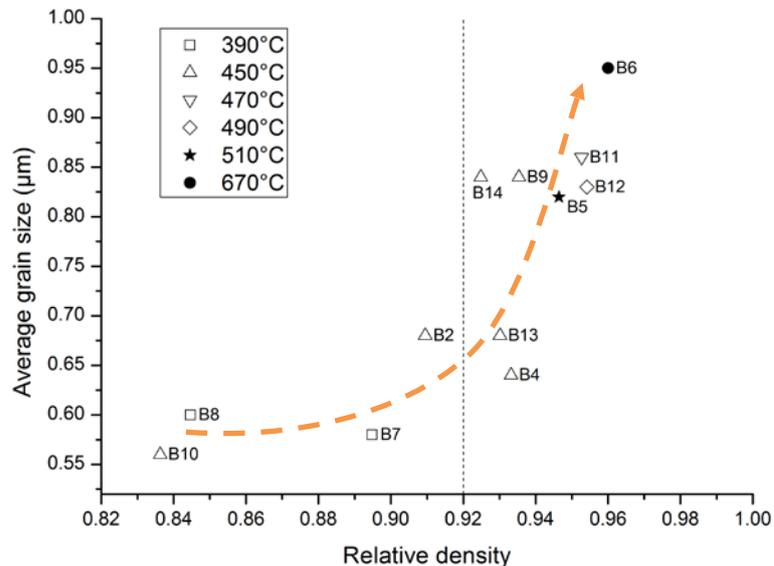


Figure 38. Carte de frittage SPS de la barytocalcite, figure extraite de [5]

La taille moyenne des grains de barytocalcite est située entre 0,55 et 0,60 µm, jusqu'à une densité relative de 92%. Lors de la fermeture de la porosité ouverte, estimée autour des 92% avec le modèle de Coble, la poursuite du frittage élimine la porosité fermée et il peut y avoir un grossissement des grains. On observe clairement ce phénomène où la taille de grains augmente pour s'établir à 0,95 µm max pour une densité relative de 96%. La carte de frittage de la barytocalcite est typique d'une céramique où intervient le grossissement de grains lors de la dernière étape du frittage. Les échantillons B5, B11 et B12 (96%, 0,85 µm) pourraient être des points optimaux permettant de s'assurer d'être au-delà des 92% en tenant compte des incertitudes tout en ayant une taille de grains moyenne.

2.5.4.2 Scale-up du diamètre des pastilles

Une augmentation du diamètre de la pastille à épaisseur constante a été testée afin d'estimer la faisabilité d'un scale-up de fabrication. L'augmentation de la masse de poudre frittée d'un facteur 4 et 10 environ permet d'amplifier les signaux faibles non détectés pour une pastille de 10 mm. La Figure 39 de gauche montre les courbes de retrait et de vide d'une barytocalcite de diamètre 10, 20 et 30 mm pour les mêmes conditions opératoires : rampe de 50°C.min⁻¹, température de 450°C, palier de 30 min et 70 MPa. Seule la pastille de

30 mm a été frittée à 40 MPa en raison de la limite de la presse de l'équipement. On observe une augmentation croissante de la quantité de volatils, qui est proportionnelle à la masse de poudre (Figure 39 droite).

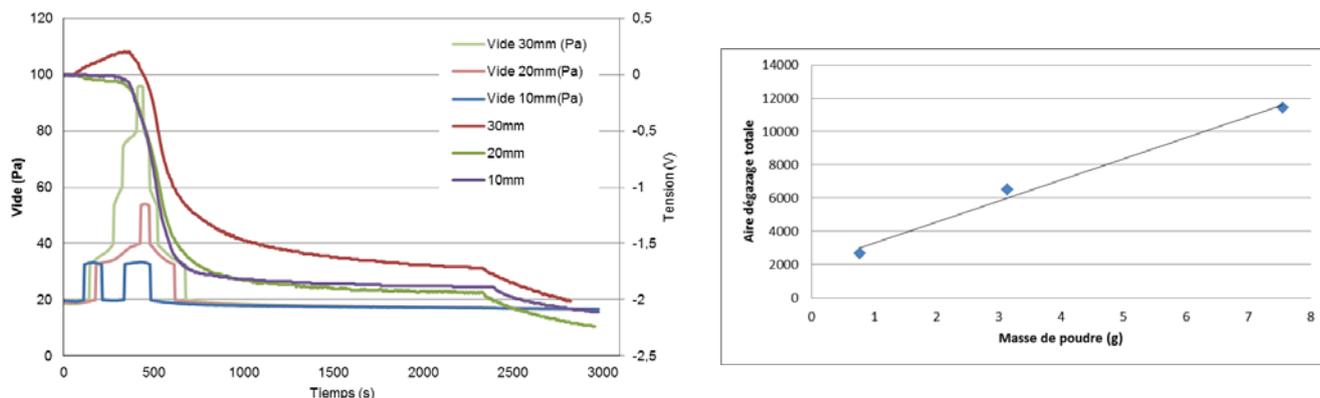


Figure 39. Courbes de retrait SPS d'une barytocalcite de diamètre 10, 20 et 30 mm et aire de dégazage calculée en fonction de la masse de poudre frittée

Les propriétés des pastilles densifiées obtenues sont présentées dans le Tableau 15.

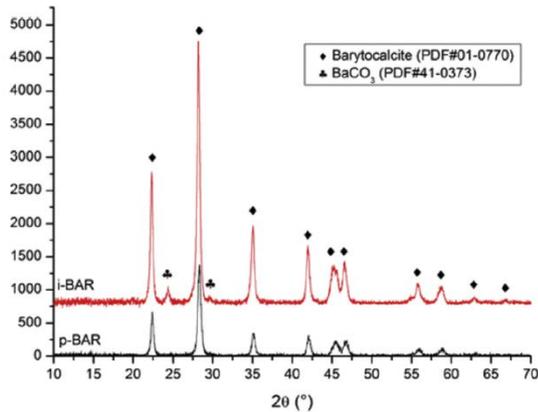
T (°C) t (min) Rampe (°C/min)	P (MPa)	Ø (mm)	Densité relative (%)	Teneur en carbone (% _{masse})	Taille de grain (µm)
450	70	10	95	7,9±0,2	0,9±0,1
30	70	20	93	7,8±0,6	
50	40	30	93	7,8±0,3	

Tableau 15. Caractéristiques et cliché des pastilles Ø 10, 20 et 30 mm de barytocalcite frittées par SPS (les points noirs sont les résidus de papier conducteur)

Les pastilles obtenues sont denses et présentent des taux de densification et des teneurs en carbone équivalents. Le dégazage, déjà observé lors des essais précédents, est cohérent avec les tests de stabilité thermique indiquant le départ de H₂O et OH (§2.5.1.1). Les courbes de retrait des pastilles de 10 et 20 mm sont équivalentes mais celle de 30 mm présente une dilatation de 0,2 mm à 335°C, qui peut être éventuellement reliée au dégazage. Ces tests permettent de valider la faisabilité du frittage de pastilles de 30 mm tout en mettant en évidence que le dégazage pourra être un facteur limitant.

2.5.4.3 Etude du frittage d'une barytocalcite en présence d'une phase secondaire

Dans l'étude de la synthèse de la barytocalcite, il a été montré que la précipitation d'une phase secondaire de type BaCO₃ peut être facilement obtenue en fonction des conditions opératoires. L'impact de cette phase sur le frittage de la barytocalcite a été caractérisé. Une comparaison du frittage d'une barytocalcite pure et une barytocalcite avec 17%_{masse} de phase secondaire a été faite. La Figure 40 montre les caractéristiques des poudres de barytocalcite pure (p-BAR) et celle comportant 17%_{masse} de phase secondaire, dénommée barytocalcite impure (i-BAR).



	p-BAR	i-BAR
BaCO ₃ (% _{masse})	0	17
Taille des cristallites de BaCa(CO ₃) ₂ (nm)	28	22
d _{50v} (μm)	10	2
S (m ² .g ⁻¹)	7,1	9,5
Taille des cristallites de BaCO ₃ (nm)	-	29
Taux de carbone théorique (% _{masse})	8,08	7,74
Taux de carbone mesuré (% _{masse})	7,85±0,33	7,80±0,04

Figure 40. Diffractogrammes et caractéristiques d'une barytocalcite pure (p-BAR) et d'une barytocalcite avec une phase secondaire BaCO₃ (i-BAR), figure extraite de [7]

Même si les cristallites de barytocalcite ont à peu près de même taille, les poudres ne sont pas équivalentes en termes de granulométrie et de surface spécifique. La stabilité thermique des deux poudres a été étudiée par DSC (Figure 41).

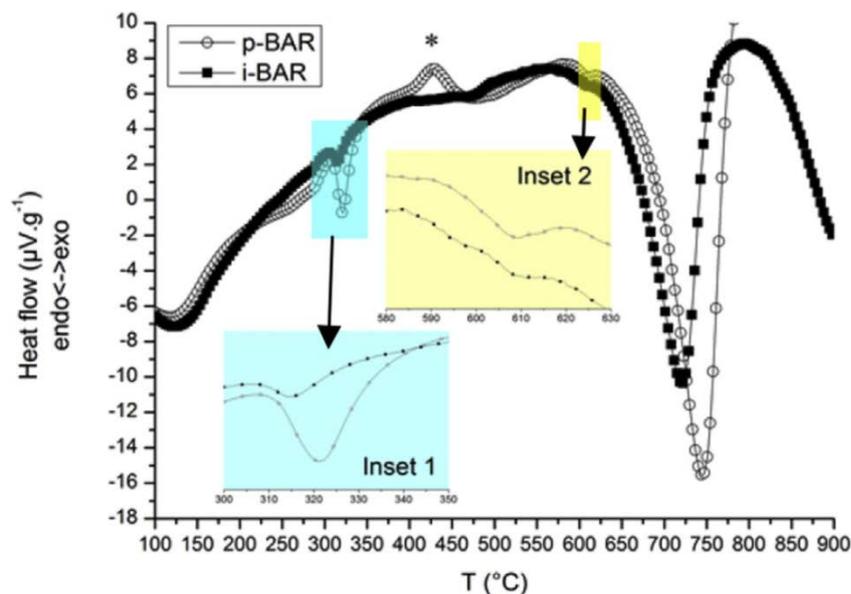


Figure 41. Courbes DSC des poudres p-BAR et i-BAR obtenues avec une rampe de 10°C.min⁻¹, figure extraite de [7]

Il est détecté des pics endothermiques à 311°C (p-BAR) et 307°C (i-BAR), attribués à la fusion de nitrate de sodium résiduel, non détecté par DRX. Une teneur de 1,65%_{masse} (p-BAR) et 0,41%_{masse} (i-BAR) de nitrate de sodium a été estimée à partir de la surface de l'endotherme. La présence de nitrate de sodium en mélange avec une barytocalcite, même à une teneur de 1,65%_{masse}, conduit à une diminution de la teneur en carbone total à 7,95%_{masse} au lieu de 8,08%_{masse} pour une barytocalcite pure. On observe également la présence d'un pic exothermique à 430°C pour la barytocalcite pure seulement repérée par une étoile (*), non expliqué pour l'instant. Une hypothèse possible serait la présence d'un isomorphe de la barytocalcite, l'alstonite et la paralstonite, qui peuvent cristalliser en barytocalcite à des températures situées entre 420 et 450°C [126].

La décomposition des deux phases démarre globalement dans la même gamme de température, en cohérence avec les résultats précédents. Le mécanisme principal du frittage a été déterminé par dilatométrie ainsi que

l'énergie d'activation du frittage par l'emploi de la technique de Dorn [127]. Une pastille de poudre compactée est soumise à des paliers de température croissante où la vitesse de retrait v_1 est mesurée à la température T_1 . La pastille est rapidement portée à la température T_2 avec $T_2 - T_1 = 50^\circ\text{C}$ et la vitesse de retrait v_2 est mesurée. La séquence est ainsi répétée et l'énergie d'activation Q est calculée par l'équation suivante :

$$Q = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{T_2v_2}{T_1v_1}\right)$$

Avec R la constante des gaz parfait. La technique, utilisée avec succès pour des céramiques, a été appliquée [128,129]. Lors des paliers en température, le logarithme du retrait a été représenté en fonction du logarithme du temps. On obtient une droite de pente $1/n$ avec n représentant le mécanisme de frittage prépondérant, pour le stade initial du frittage, la fermeture de la porosité ouverte. La valeur de n est de 2 ou 3 pour un mécanisme de frittage par diffusion volumique et diffusion par les joints de grains, respectivement [118]. Les courbes sont représentées sur la Figure 42. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le §2.3.

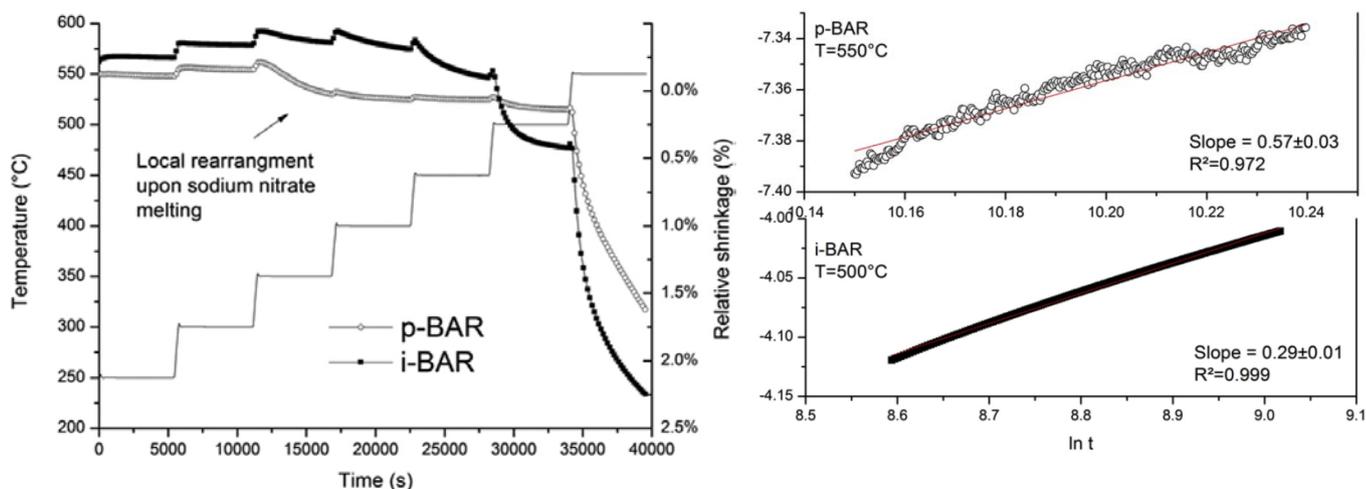


Figure 42. Courbes de retraits obtenues selon le protocole de Dorn (à gauche) et transformées des courbes de retraits pour la p-BAR et i-BAR (à droite), figures extraites de [7]

Il est confirmé que le frittage naturel ne permet pas de densifier rapidement la barytocalcite puisque des retraits de 1,6% et 2,3% sont obtenus pour la p-BAR et i-BAR, respectivement. Le comportement des deux poudres est équivalent jusqu'à 300°C . Un retrait est observé à 350°C pour la poudre p-BAR seulement, attribué à la fusion du nitrate de sodium précédemment détecté. Un réarrangement local des grains est supposé grâce à la phase liquide qui survient. Un début de frittage est détecté dès 400°C pour i-BAR et devient significatif à 500°C , tandis que pour la p-BAR, le début du frittage est détecté à 500°C et devient significatif à 550°C . L'énergie apparente d'activation du frittage calculée à 500°C pour la poudre p-BAR est de $230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, contre $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la poudre i-BAR. Ces valeurs sont cohérentes avec ce que l'on observe dans la littérature [128,129,130,131]. Lorsque les frittages ont été considérés comme significatifs, les courbes de retrait isothermes ont été transformées, à 550°C pour la poudre p-BAR et 500°C pour la poudre i-BAR :

- La poudre p-BAR se fritte selon un mécanisme prépondérant de diffusion en volume (pente=0,57, soit $n=1/0,57 \approx 1,754 \approx 2$)
- La poudre i-BAR se fritte selon un mécanisme prépondérant de diffusion limitée par les joints de grains (pente=0,29, soit $n=1/0,29 \approx 3,448 \approx 3$).

Le mécanisme principal de frittage est donc différent entre les 2 poudres. Ceci peut être attribué à la différence de granulométrie ou la présence de la phase secondaire. Toutefois, il est considéré que la diminution de granulométrie augmente fortement les cinétiques de frittage par diffusion superficielle sur le grain et aux joints de grains, beaucoup plus que les cinétiques de frittage par diffusion volumique [132]. Afin de fritter de manière plus importante les poudres, des essais de frittage sous charge ont été faits et stoppés à différentes températures

pour figer la morphologie : à 360°C (après fusion NaNO_3), à 450°C (maximum de la vitesse de retrait observée), 480°C et 600°C (fin du frittage). Les pastilles ont été observées par MEB et les clichés sont reportés dans la Figure 43.

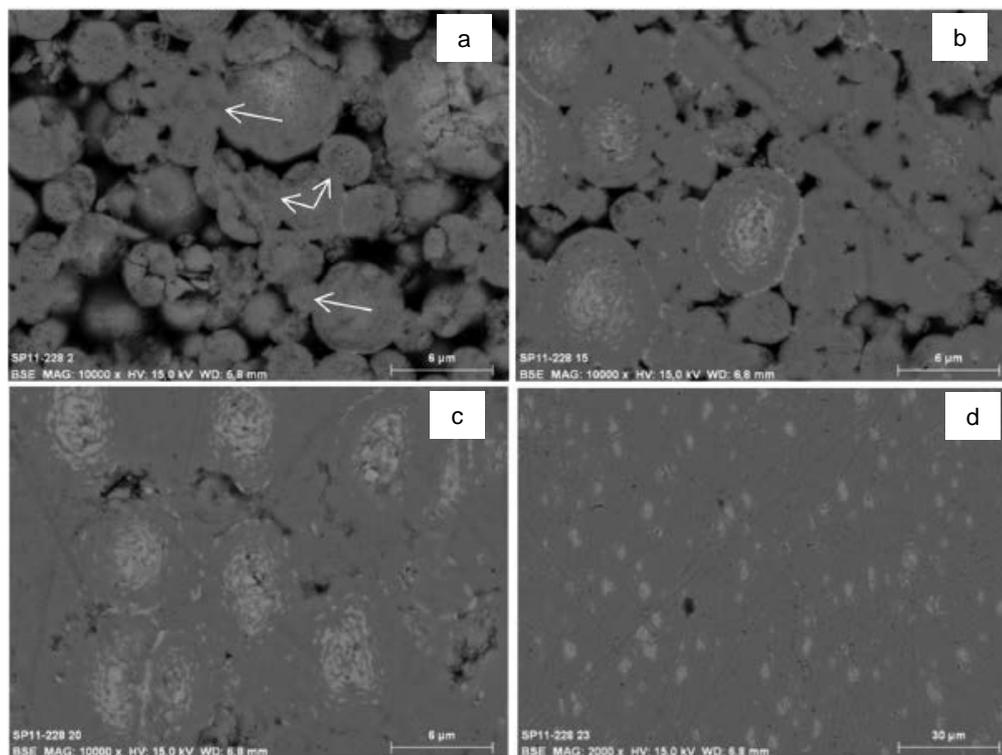


Figure 43. Clichés MEB –BSE de la poudre *i*-BAR figée lors d'un frittage sous charge à 25 MPa à (a) 360°C, (b) 450°C, (c) 480°C et (d) 600°C. La phase secondaire apparaît en blanc, figures extraites de [7]

A 360°C (Figure 43a), la structure est proche de celle résultant du compactage. Les trous formés entre agglomérats sont indiqués par des flèches blanches. Les agglomérats, de taille comprise entre 2 et 6 μm sont encore en partie poreux, la phase de volatilisation de l'eau n'étant pas encore terminée. On devine la phase secondaire dans quelques agglomérats. Entre 360°C et 450°C (Figure 43b), il y a eu un changement significatif de la microstructure. Les agglomérats semblent désormais denses et certains, d'une taille typique de 5 μm , concentrent la phase secondaire, visible en blanc, en leur centre et leur périphérie. On observe une différence de taille entre les agglomérats pourvus de phase secondaire, plus gros que les agglomérats n'en ayant pas. Entre 450°C et 480°C (Figure 43 c), l'avancement du frittage est encore plus rapide puisque l'on peut considérer qu'il n'y a plus de porosité ouverte. La localisation des agglomérats ainsi que leur taille est facilement visible grâce à la phase secondaire, toujours localisée au centre et les bords des agglomérats. A 600°C (Figure 43 d), la microstructure, vue avec un grandissement plus faible, indique que les observations locales semblent pouvoir être étendues à l'ensemble de l'échantillon.

Un cliché MEB supplémentaire de la microstructure à 450°C met en exergue plusieurs choses (Figure 44). On distingue la localisation de la phase secondaire au centre des agglomérats denses et sur les joints inter-agglomérats (repère 1). On peut aussi distinguer des agglomérats de poudre qui sont en phase de coalescence dont les centres sont encore disjoints (repérés 2a, 2b) et d'autre agglomérats qui ne font presque plus qu'un (repère 3a et 3b). On voit aussi un agglomérat qui semble vouloir absorber des grains plus petits (repère 4).

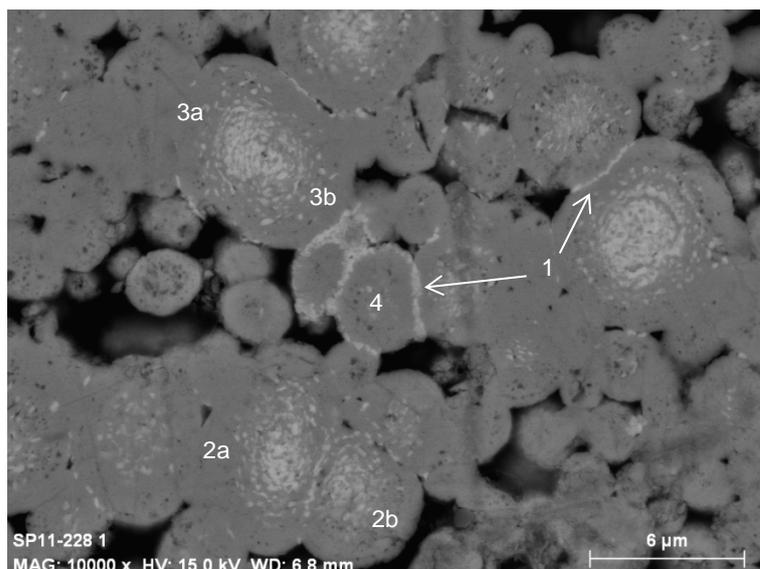


Figure 44. Cliché MEB –BSE de la poudre i-BAR figée lors d'un frittage sous charge à 25 MPa à 450°C, figure extraite de [7]

Ces essais montrent qu'il y a une diffusion de la phase secondaire vers la périphérie d'un nombre significatif d'agglomérats dans le cru. L'hypothèse que l'on peut faire à ce stade est que ces agglomérats ont vu leur cinétique de frittage accélérée par rapport aux agglomérats dépourvus de cette phase secondaire. Ces observations concordent avec le mécanisme de frittage prépondérant détecté par la dilatométrie, et contrôlé par les joints de grains. L'impact macroscopique est une accélération de la densification globale de l'échantillon. La nature lacunaire probable mais non démontrée de la phase secondaire pourrait être à l'origine de sa diffusion rapide dans la barytocalcite et de l'effet bénéfique sur le frittage ; les lacunes permettant une diffusion plus aisée et rapide des espèces. La densité finale de l'échantillon i-BAR est supérieure à celle de la poudre p-BAR dans les mêmes conditions de frittage HUP. Un meilleur frittage en présence de la phase secondaire (TD=94% au lieu de 84% sans phase secondaire) a été observé par SPS pour des conditions de frittage identiques (Figure 45). Ceci confirme les observations faites par HUP.

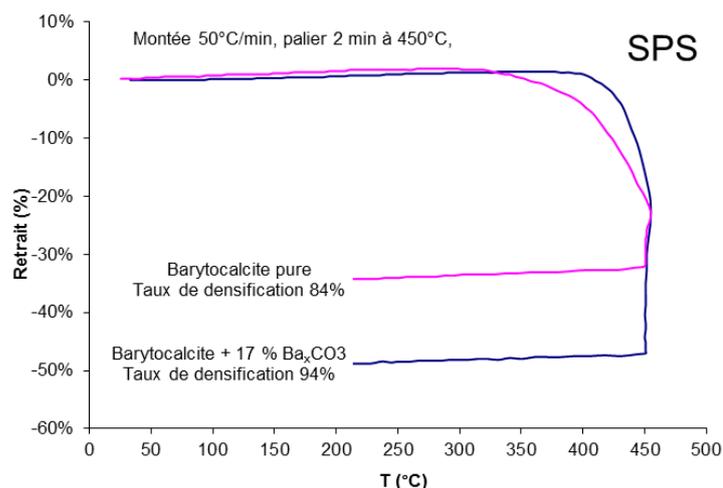


Figure 45. Courbes de retrait et taux de densification final d'une poudre p-BAR et i-BAR obtenus pas SPS, figure extraite de [7]

2.5.5 Bilan de l'étude de frittage

Etant donné que les niveaux d'avancement de l'étude du frittage des trois phases étudiées sont différents, un état d'avancement de chaque matériau est réalisé.

L'étude du frittage de la barytocalcite a pu être faite sans problème de décarbonatation puisque celle-ci démarre à 600°C alors que le frittage peut s'opérer entre 390 et 550°C suivant la technique employée. Un mécanisme de frittage prépondérant par diffusion volumique a été déterminé, par deux techniques différentes et une énergie d'activation de l'ordre de 230 kJ.mol⁻¹. Le frittage naturel ne permet pas de densifier rapidement le matériau alors qu'en frittage HUP et SPS, les cinétiques sont grandement accélérées : typiquement, une barytocalcite dense à 91% a été obtenue HUP en 90 min à 490°C contre 2 min à 450°C en SPS. Les courbes typiques de retrait sont montrées sur la Figure 46. Une carte de frittage de la barytocalcite, typique d'une céramique, a été établie pour le frittage SPS.

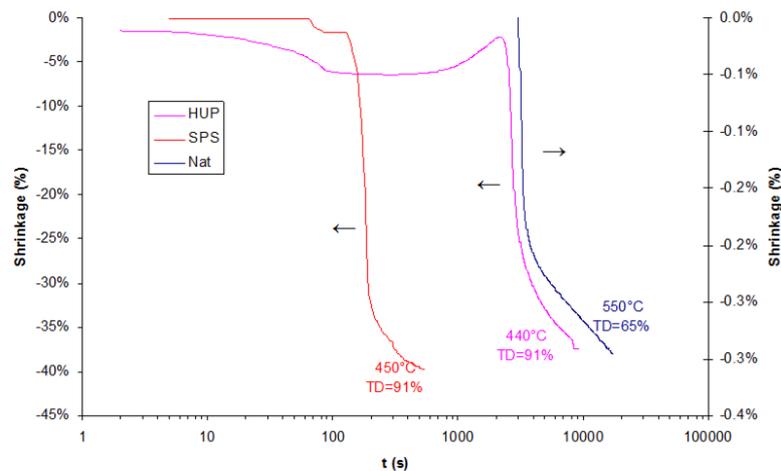


Figure 46. Courbes de retraits typiques d'une barytocalcite frittée naturellement, en HUP et en SPS.

Il a été démontré que la précipitation d'une phase secondaire typique dans la barytocalcite modifiait le mécanisme prépondérant de la densification, passant d'un frittage par diffusion volumique à un frittage limité par les joints de grains et diminuait l'énergie d'activation du frittage à 160 kJ.mol⁻¹, menant in fine à une accélération de la densification du matériau, vérifié en conditions HUP et SPS. La faisabilité de densification d'une pastille de diamètre 20 et 30 mm a été démontrée par frittage SPS. Toutefois, ces essais ont permis de mettre en exergue un phénomène de dégazage de résidus provenant de la synthèse, concomitant avec la densification. Ce dégazage pourra s'opposer à la densification si la masse de poudre mise en jeu augmentait encore.

Les études du frittage de la rhodochrosite et de la kutnahorite peuvent être récapitulées conjointement. Pour ces matériaux, le frittage et la décarbonatation sont des phénomènes non disjoints. Le frittage naturel et sous charge ne permettent pas de densifier assez rapidement ces matériaux qui se décomposent en même temps qu'ils se densifient. Ceci est cohérent avec la littérature qui reporte que la décomposition des carbonates est régie par la cinétique [77]. Le frittage SPS de ces phases a permis d'obtenir des pastilles de densité relative supérieure à 92% avec une perte de carbone minimisée. L'influence bénéfique d'une pression élevée lors du frittage SPS a été clairement mise en évidence pour les deux matériaux. Pour la rhodochrosite, une pastille dense à 95% a été obtenue avec une pression de 90 MPa et une perte en carbone de 7%. Pour la kutnahorite, une pastille dense à 95% a été obtenue avec une pression de 80 MPa et une perte en carbone de 12%.

Ces premiers résultats ont été récapitulés sous la forme d'un diagramme taux de densification relative – teneur finale en carbone (Figure 47). Les teneurs maximales en carbone de chaque matrice sont symbolisées par une ligne horizontale en pointillés.

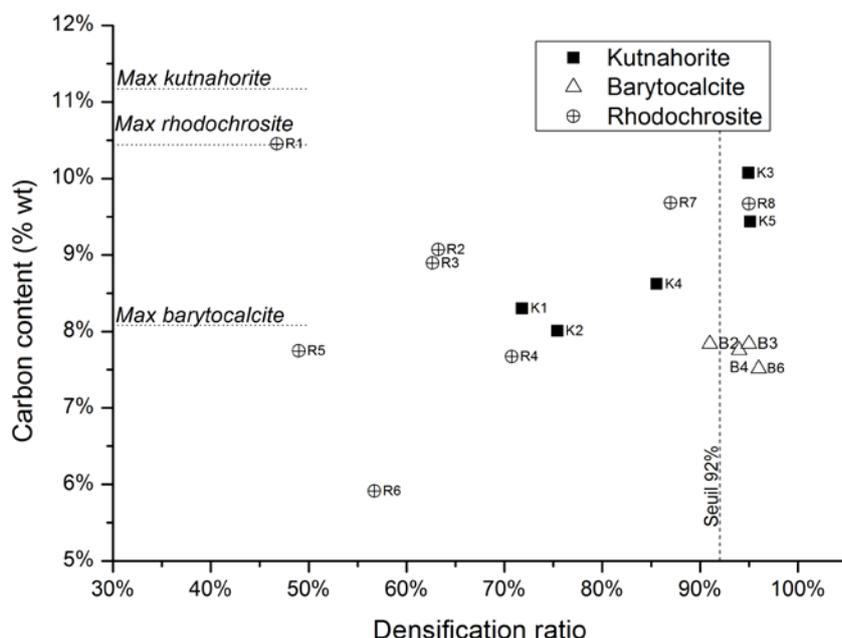


Figure 47. Vue d'ensemble des essais de frittage en fonction du taux de densification relative et de la teneur en carbone effectif.

Cette représentation permet d'identifier les matériaux les plus denses et contenant le plus de carbone en fonction des essais entrepris. Ainsi le potentiel de la barytocalcite est pleinement exploité puisque ce matériau se densifie sans décomposition. Le taux maximal possible de carbone est presque atteint avec des pastilles sans porosité ouverte, denses à 96% (essais B4-B5-B6). Des possibilités d'amélioration existent pour la rhodochrosite et la kutnahorite. Pour la rhodochrosite, l'essai R8 produit une pastille dense à 95% avec une teneur finale de 9,7%_{masse} de carbone pour une teneur maximale de 10,4%_{masse}. Pour la kutnahorite, l'essai K3 produit une pastille dense à 95% également avec une teneur finale de 9,9%_{masse} de carbone pour une teneur maximale de 11,2%_{masse}.

Compte-tenu des objectifs de la densification énoncés en début de section, les conditions opératoires indicatives de frittage des trois matériaux pour obtenir des pastilles denses à plus de 92% sont reportées dans le Tableau 16.

Matériau	Frittage naturel	Frittage sous charge uniaxiale (HUP)	Spark Plasma Sintering (SPS) Ø10 mm	Teneur finale en carbone
Barytocalcite	Non applicable	490°C, 90 min	450°C, 2 min, 70 MPa, 50°C.min ⁻¹	7,8% _{masse}
Rhodochrosite		Non applicable	320°C, 2 min, 90 MPa, 200°C.min ⁻¹	9,7% _{masse}
Kutnahorite		Non applicable	460°C, 2 min, 80 MPa, 50°C.min ⁻¹	9,8% _{masse}

Tableau 16. Conditions opératoires indicatives pour obtenir une céramique de densité relative supérieure à 92%

Dans la prochaine section, l'étude de l'altération par l'eau de pastilles denses de barytocalcite sera décrite. La lixiviation de kutnahorite et le rhodochrosite n'a pas été étudiée.

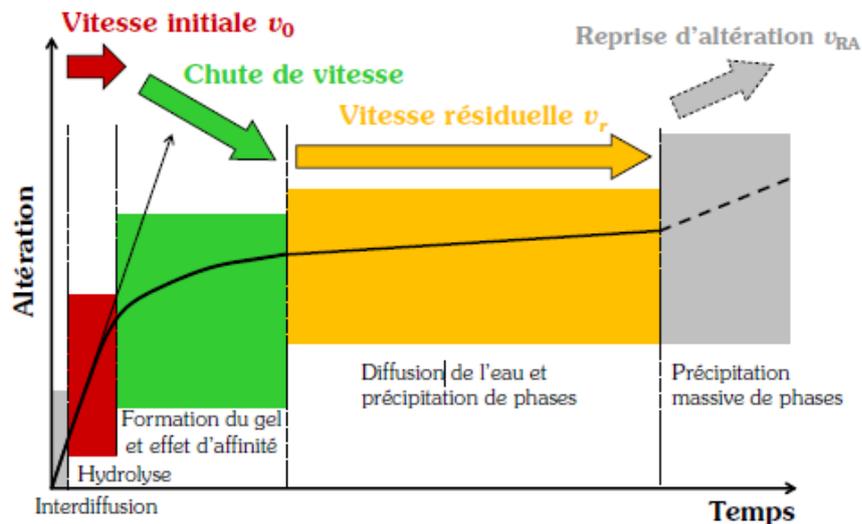
2.6 ÉTUDE DE LA RESISTANCE A LA LIXIVIATION PAR L'EAU DE LA BARYTOCALCITE

En France, le devenir des déchets nucléaires de haute activité vitrifiés est envisagé en stockage géologique profond. La sureté de ce concept repose sur la présence de barrières successives retardant l'arrivée de l'eau au contact des colis et limitant la migration des radioéléments : le verre, un surconteneur métallique dans lequel le verre a été coulé et la barrière géologique, une couche d'argile de 130 m d'épaisseur située à 400 m de profondeur [133]. Ainsi la résistance à la lixiviation par l'eau des colis de déchets est un critère important. Une méthodologie d'étude pour mesurer les vitesses d'altération des colis de verre a été développée depuis plus de 30 ans au CEA [134]. Cette méthodologie a été également appliquée à des céramiques de conditionnement pour déterminer leurs vitesses d'altérations dans l'eau et la vitesse de relâchement d'un radioélément [135]. En connaissant les caractéristiques de rétention du site de stockage, le terme source mesuré peut être utilisé pour prédire la dose à l'exutoire et l'impact radiologique du stockage géologique en fonction du temps. Dans notre étude, l'interaction de la barytocalcite avec l'eau pure a été caractérisée et une première mesure de sa vitesse d'altération a été faite.

2.6.1 Description schématique de la lixiviation des colis de déchets

2.6.1.1 Cas des verres de haute activité

Dans le cas des verres de confinement des déchets de haute activité, la vitesse d'altération en fonction du temps présente deux régimes principaux. Le premier régime est relié à une vitesse initiale d'altération (V_0) correspondant à l'hydrolyse du réseau vitreux et à un relâchement congruent des éléments. Ensuite une pellicule d'altération se forme par condensation et précipitation de phases secondaires provoquant la diminution de la vitesse d'altération jusqu'à une vitesse d'altération résiduelle (V_r), inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à V_0 [133]. Cet état correspond au deuxième régime d'altération. Pour le verre R7T7 conditionnant les déchets de haute activité, la vitesse d'altération initiale est de l'ordre de $2 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 90°C et la vitesse résiduelle de l'ordre de $10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 50°C [136,137] (Figure 48). La possible reprise d'altération ne sera pas commentée.



Dans le cas de céramiques, il existe également deux régimes d'altération. La iodoapatite $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{6-x}\text{I}_2$ développée pour le conditionnement de l'iode montre une vitesse d'altération initiale V_0 de $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 90°C , avec un relâchement congruent des éléments (équivalent au régime d'hydrolyse du verre). Une vitesse résiduelle s'établit après 1 an à $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ [135]. La diminution de la vitesse de relâchement de l'iode provient de la précipitation d'hydroxyvanadinite $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ en surface des grains de l'apatite suite à un échange entre l'

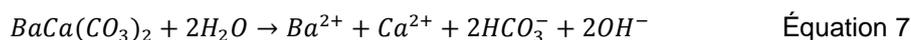
et OH⁻. Le relâchement de l'iode devient contrôlé par la diffusion de l'ion hydroxyde. Lors de ces tests, l'évolution des concentrations permet d'identifier un voire plusieurs éléments traceurs de l'altération du matériau qui ne doit pas être affecté par les phases qui précipitent.

2.6.1.2 Méthodologie d'étude

La méthodologie d'étude est détaillée dans une norme AFNOR [139]. Elle consiste à mettre en contact des poudres de composition et de surface spécifique connue avec une surface S dans un volume d'eau déterminé V non renouvelé dans un réacteur étanche. Le contrôle du rapport S/V permet de réaliser des tests soit à faible avancement de l'altération (régime V0), soit à fort avancement de l'altération (régime Vr), afin de voir s'il est différent du régime V0. Un prélèvement de solution d'altération est fait à différentes échéances. La variation de la surface spécifique de la poudre au cours du temps est considérée selon un modèle de grains sphériques à cœur rétrécissant [140]. Les variations de volume dues aux prélèvements de solution sont prises en compte. Pour chaque échéance, le dosage des éléments passés en solution permet d'identifier le traceur de l'altération et de calculer une perte masse normalisée, exprimée en g.m⁻². Si l'évolution de la perte de masse normalisée est linéaire sur un intervalle de temps, on peut l'exprimer sous forme d'une vitesse en g.m⁻².j⁻¹.

2.6.1.3 Données bibliographiques sur la durabilité de la barytoalcite

Dans la partie bibliographique, il a été montré que la solubilité des carbonates est minimale en milieu basique et augmente quand le pH diminue. On trouve dans la littérature une étude reportant une réaction de dissolution de la barytoalcite à 25°C (Équation 7) [141].



Une basification progressive du milieu altérant est observée, ce qui est plutôt bénéfique pour le matériau. L'étude de Grandjean reporte un produit de solubilité de la barytoalcite assez faible, de l'ordre de 10^{-10,6}, mesuré à 90°C en eau pure [58]. Sur la base de ces informations, la barytoalcite semble assez durable.

En situation de stockage géologique, l'eau interstitielle en équilibre avec la roche argileuse possède un pH de 6,66 (à 50°C) et un potentiel d'oxydoréduction compris entre -150 mV et -220 mV [142]. Compte tenu du diagramme de Pourbaix du carbone, la forme HCO₃⁻ du carbone prédomine. Une altération semblable à celle reportée dans la littérature peut être supposée en situation de stockage. De plus, l'eau du site de stockage présente une concentration importante en ions alcalino-terreux (Mg, Ca et Sr) pouvant former des phases secondaires avec les ions hydrogénocarbonates. Ces réactions possibles qui solubilisent le carbone peuvent ralentir sa migration hors du site de stockage et diminuer sa contribution à la dose à l'exutoire.

2.6.2 Objectif et descriptif des essais

L'objectif des tests entrepris est de déterminer la durabilité de la barytoalcite sur une échéance de temps courte afin de déterminer une vitesse de relâchement à faible et à fort progrès d'altération (régime de vitesse initiale et vitesse résiduelle). Une éventuelle différence de vitesse pourrait indiquer la présence d'un phénomène limitant l'altération du matériau.

Une poudre de barytoalcite a été élaborée selon le protocole reporté dans la partie 2.4.1.1 et caractérisée par DRX. Le diffractogramme de la barytoalcite indique la présence d'une impureté de nitrite de sodium NaNO₂ (Figure 49). La surface spécifique mesurée de la poudre est de 4,76 m².g⁻¹ (ni tamisée ni lavée) et les conditions expérimentales sont récapitulées dans le §2.3.

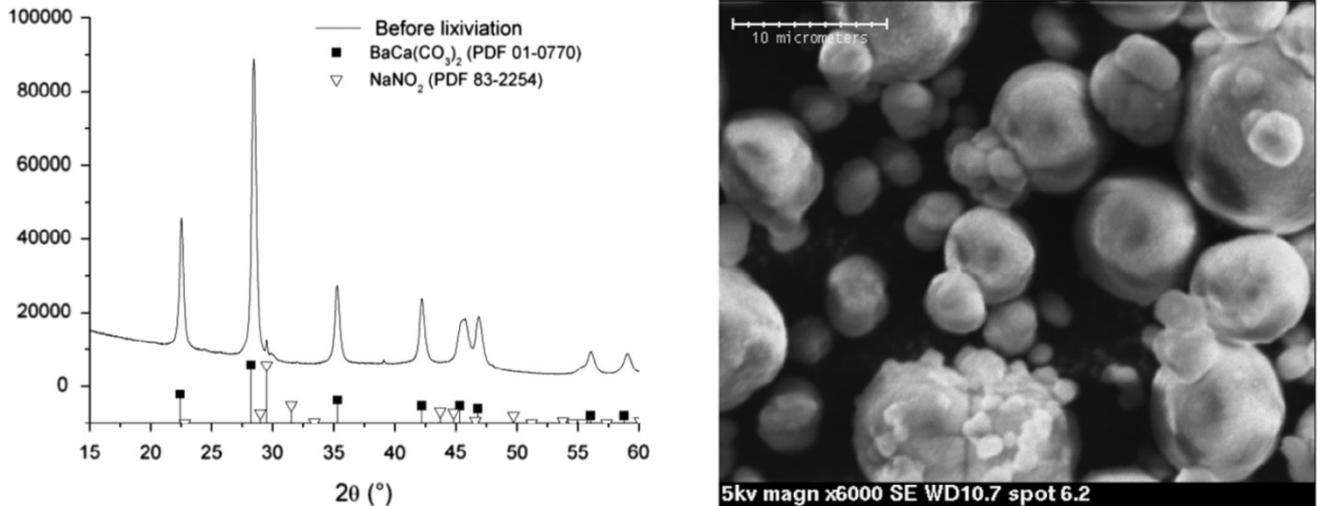


Figure 49. Diffractogramme et cliché MEB de la poudre utilisée pour les tests, figures extraites de [6]

Les poudres ont été lixiviées à la température de 30°C dans de l'eau déionisée (18,2 MΩ.cm). Compte-tenu du caractère peu thermogène du carbone 14, une température de 22°C de l'eau du site est normalement considérée. Pour des raisons techniques, les tests ont été faits à une température de 30°C. Trois expériences d'altération à faibles S/V de 20, 50 et 100 m⁻¹, référencées E-20, E-50 et E-100 respectivement, ont été faites. Ces expériences sont conduites dans des réacteurs en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ouverts aux échanges atmosphériques et sans agitation. Dans ces conditions, la saturation de la solution n'est jamais atteinte et la durée du test est de 2,5h. Un second test d'altération à fort S/V de 55000 m⁻¹ a été fait dans un réacteur en acier inoxydable, étanche à l'atmosphère et sans agitation, de manière à atteindre la saturation. Ce test a duré 1 an. Un échantillonnage de la solution de lixiviation est réalisé avec un filtre pour éviter de prélever de la poudre. La fréquence de l'échantillonnage est rapide au début du test puis s'espace avec le temps. Le pH est mesuré à 30°C et les solutions sont dosées par chromatographie ionique pour Ba et Ca et par un COT-mètre pour le carbone. A l'issue du test, les poudres sont récupérées, analysées par DRX et observées d'abord à l'état brut au MEB puis préparées en section polie pour une analyse en coupe par MEB/EDS. Les pertes de masses normalisées (NL en g.m⁻²) ont été calculées pour l'élément i ($i = Ba, Ca, C$) et l'échéance n avec l'Équation 8 et l'Équation 9.

$$NL(i)_{n=1} = \frac{1}{x_i \cdot S} \cdot V_0 \cdot C_{j=1} \quad \text{Équation 8}$$

$$NL(i)_n = \frac{1}{x_i \cdot S} \cdot \left[(V_0 - \sum_{j=1}^{j=n-1} V_j) \cdot C_{j=n} + \sum_{j=1}^{j=n-1} V_j \cdot C_j \right] \quad \text{Équation 9}$$

Où C_j est la concentration de l'élément i en solution pour le j - ème échantillonnage en g.m⁻³, x_i est la fraction massique de l'élément i dans la barytocalcite ($x_{Ca} = 0,135$, $x_{Ba} = 0,462$, $x_C = 0,081$), S la surface de la barytocalcite en contact avec l'eau en m², V_0 le volume initial de solution dans le réacteur en m³ et V_j le volume du j - ème échantillonnage en m³. La vitesse d'altération en g.m⁻².j⁻¹ correspond à la pente de la régression linéaire de NL=f(t).

2.6.3 Résultats obtenus

2.6.3.1 Essais à faible avancement d'altération (faible S/V)

La Figure 50 présente les pertes de masses calculées selon le formalisme présenté précédemment pour les trois expériences E-20, E-50 et E-100.

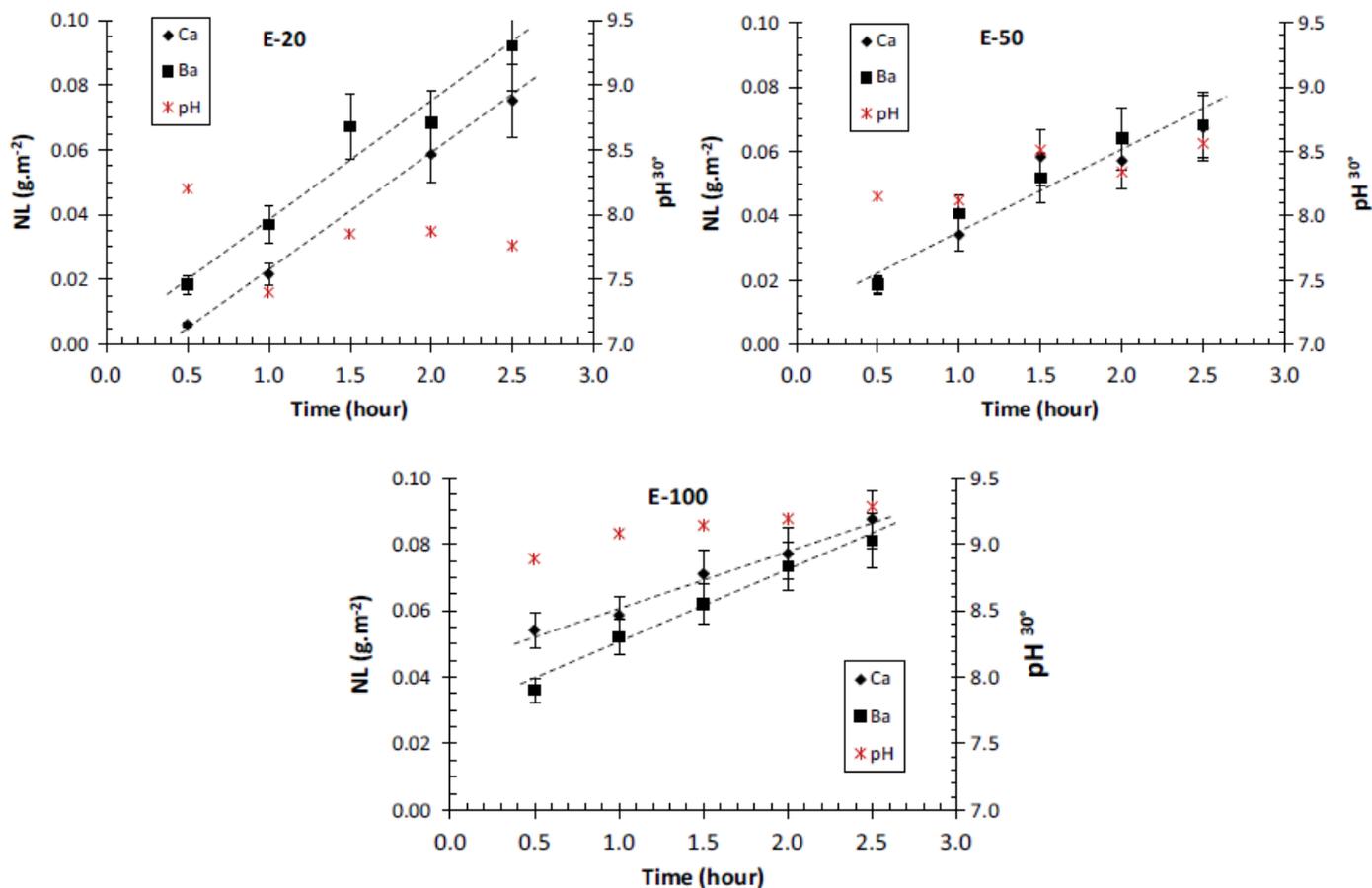


Figure 50. Pertes de masses élémentaires Ba et Ca et pH en fonction du temps à faible S/V, durée du test 2h30, figures extraites de [6]

Les concentrations de Ba et Ca sont équivalentes entre les expériences et augmentent linéairement avec le temps, indiquant une dissolution congruente de la barytocalcite, sur la base de ces deux éléments. Les concentrations du carbone sont inférieures à la limite de quantification du COT-mètre, ce qui indique une probable reprécipitation du carbone avec probablement du baryum et/du calcium. Ainsi la représentativité des vitesses calculées sur la base du relâchement en baryum et calcium sera commentée ultérieurement en conséquence. Les traceurs de l'altération de la barytocalcite sont le baryum et le calcium. L'écart à la saturation est donné par le terme $(1 - Q/K)$ avec Q le produit des activités des ions en présence et K le produit de solubilité de la barytocalcite. Ce terme vaut 0,987 et 0,954 pour les expériences E-20 et E-50 respectivement, indiquant un écart à la saturation du même ordre de grandeur. Ces éléments confirment que l'on est en régime d'altération V0. Les vitesses d'altérations r_{Ba} et r_{Ca} sont du même ordre de grandeur (Tableau 17).

	E-20	E-50	E-100
r_{Ba} ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)	$0,84\pm 0,02$	$0,58\pm 0,11$	$0,41\pm 0,03$
r_{Ca} ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)	$0,82\pm 0,11$	$0,59\pm 0,08$	$0,53\pm 0,04$
pH final	7,8	8,4	9,2

Tableau 17. Vitesses d'altération du Ca et du Ba calculées à faible S/V après 2h30 de test, tableau extrait de [6]

Les vitesses d'altérations diminuent avec le rapport S/V indiquant que l'on approche de la saturation de la solution avec un pH final qui augmente. La gamme de pH atteinte pour les trois expériences, entre 7,8 et 9,2 confirme la prédominance des ions hydrogencarbonate sur les ions carbonate et CO_3^{2-} dissous, d'autant plus que ces tests ont été faits en équilibre avec l'atmosphère, ce qui implique que le pH final est régi par le rapport entre ions hydrogencarbonates et le carbone total. La basification observée confirme que la réaction mentionnée précédemment serait cohérente avec les observations (Équation 7).

Toutefois les vitesses d'altération pour l'expérience E-50 sont 30% inférieures à celles de l'expérience E-20. Ceci est dû à l'augmentation du pH entre les deux tests. Lorsque le pH augmente encore, on observe une vitesse d'altération légèrement plus élevée pour le calcium que pour le baryum (Figure 53).

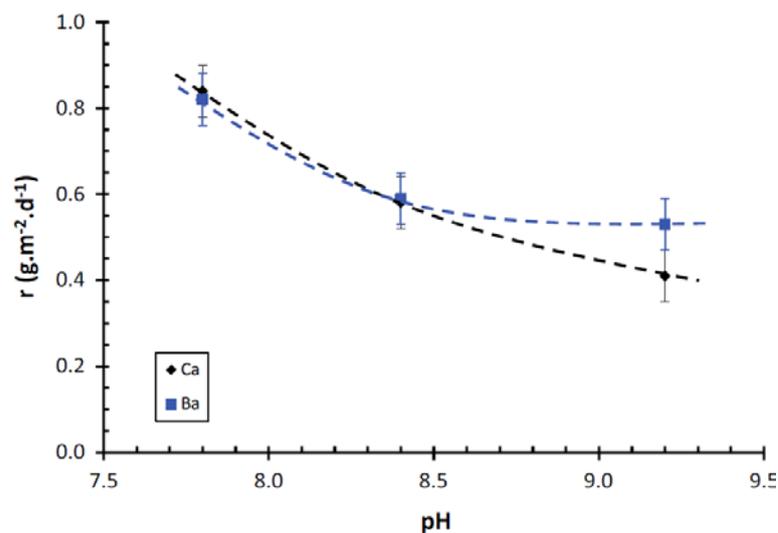


Figure 51. Vitesses d'altération du Ca et du Ba en fonction du pH à faible S/V

Ces premiers résultats indiquent que la barytocalcite se lixivie à une vitesse de l'ordre de $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ à 30°C mais que l'absence d'ions à base de carbone indique que ce dernier semble précipiter sous une forme à définir.

2.6.3.2 Essais à fort avancement d'altération (fort S/V)

La Figure 52 présente les pertes de masses en Ba, Ca et C et le pH de la solution à fort S/V en milieu fermé durant 1 an à 30°C . Le déroulement du test a été perturbé par l'ouverture du réacteur à 7j d'altération en raison du bouchage de la canne de prélèvement.

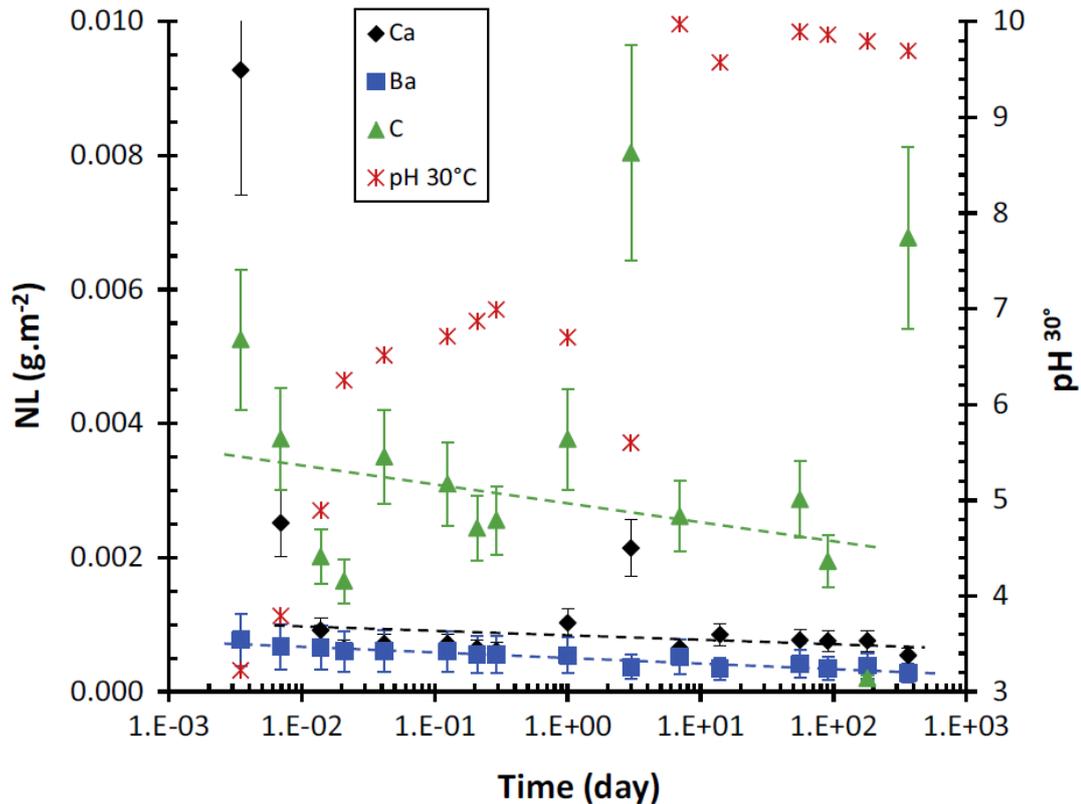
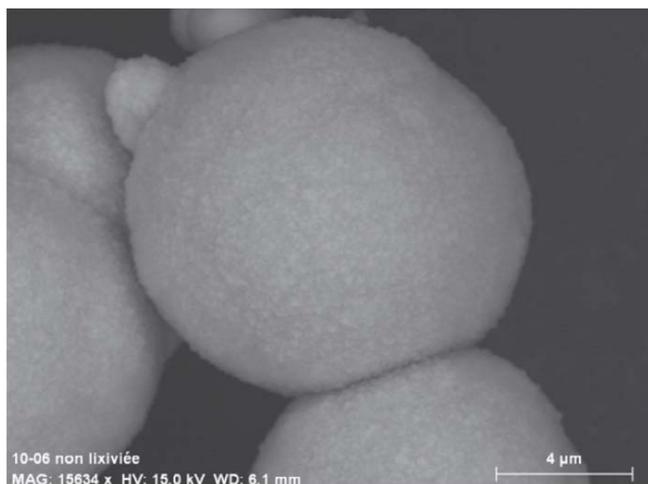


Figure 52. Pertes de masses élémentaires Ba, Ca, C et pH en fonction du temps à fort S/V, durée du test 1 an.

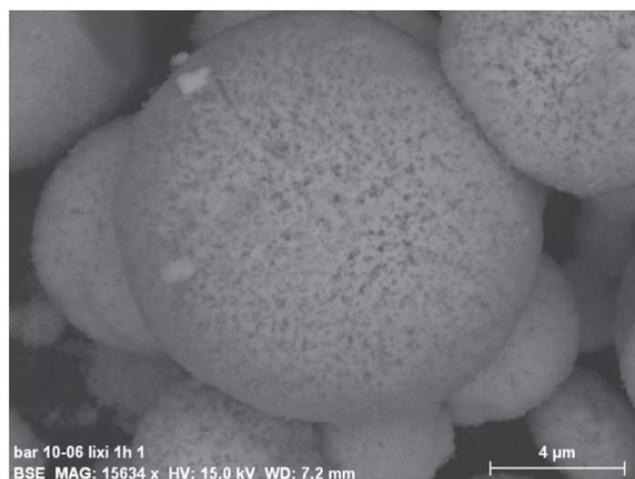
Globalement, les pertes de masses basées sur les éléments baryum et calcium sont assez similaires et sont inférieures à $0,001 \text{ g.m}^{-2}$. Toutefois, la pente calculée sur les points expérimentaux est négative, ce qui n'a pas de vraiment de sens. Pour le carbone, les pertes de masses suivent une tendance claire hormis deux points et une pente positive peut être calculée de l'ordre de $5.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. L'évolution du pH est plus erratique. Durant les 20 premières minutes du test, la solution est devenue acide ($\text{pH} < 5$) pour un pH initial de 7,2. Ensuite il se stabilise vers le pH initial autour de 7. Ensuite un bouchage du tuyau d'échantillonnage du réacteur a nécessité d'ouvrir le réacteur. A la suite de cette opération, le pH de la solution est brusquement monté au-dessus de 9,5 pour y rester jusqu'à la fin de l'expérience. En théorie, l'introduction d'air dans le ciel gazeux n'aurait pas dû augmenter le pH.

2.6.3.3 Caractérisations des poudres lixiviées par MEB et DRX

L'évolution morphologique de la poudre lixiviée a été contrôlée par MEB (Figure 53). Au niveau microstructural, le grain de barytocalcite est un agglomérat de cristallites. Après 1 heure dans l'eau, l'agglomérat reste cohésif mais un effet de piqûration est observé. Ensuite une décohésion progressive de l'agglomérat est observée entre 3 et 5 h d'altération.



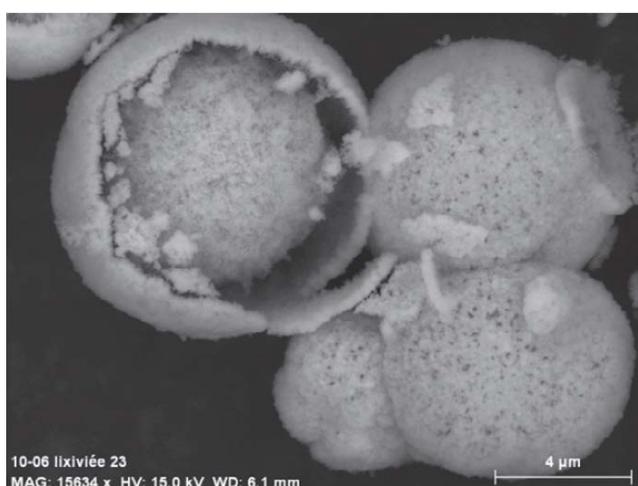
t_0



t_0+1h



t_0+3h



t_0+5h

Figure 53. Clichés MEB d'une poudre de barytocalcite lixiviée dans l'eau à 1, 3, et 5h.

La poudre lixiviée à 1 jour et 1 an a été analysée par DRX (Figure 54). Après 24h, on constate l'absence de NaNO_2 , phase secondaire provenant de la synthèse de la barytocalcite, détectée initialement et présumée dissoute. On observe l'émergence d'un pic pouvant être attribué à du carbonate de baryum. Après 1 an, il n'y a plus de barytocalcite, seulement les carbonates simples de baryum et de calcium. Ceci est confirmé par MEB/EDS (Figure 55).

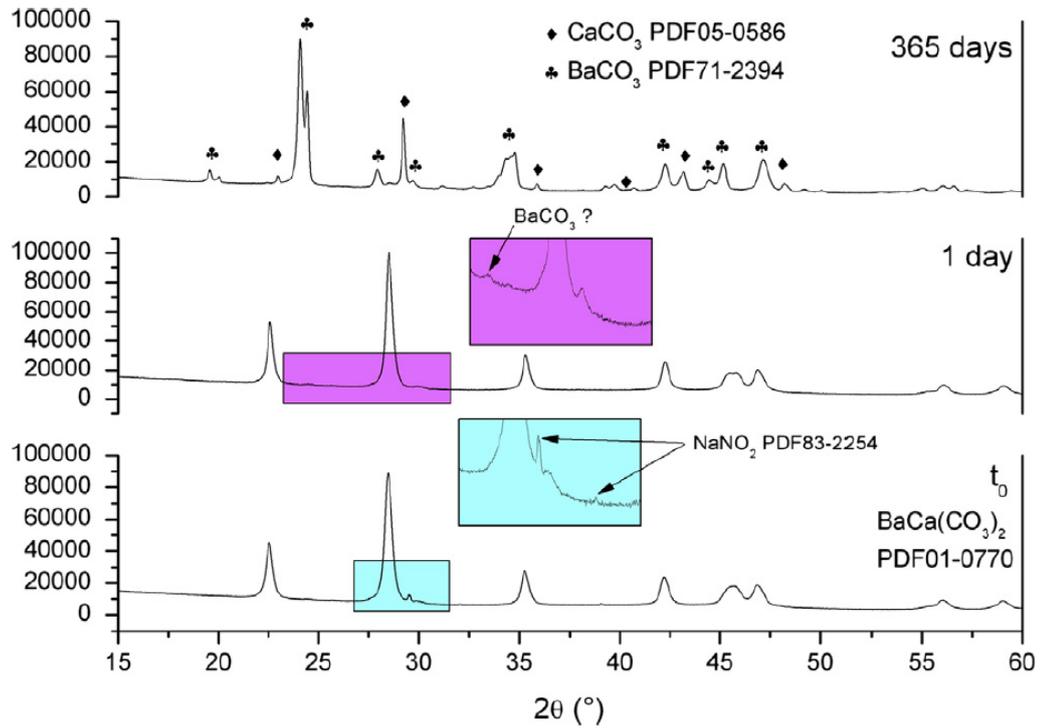


Figure 54. Diffractogrammes d'une barytocalcite lixiviée au bout de 24 h, et au bout d'un an.

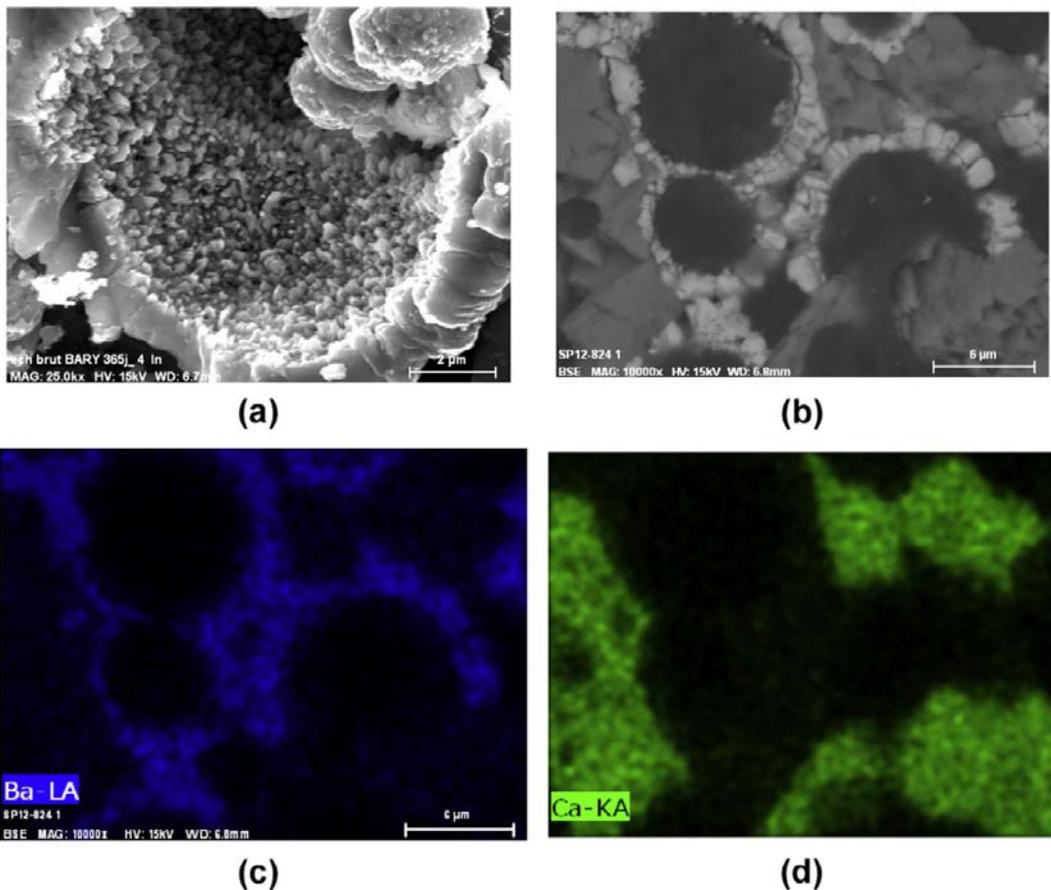


Figure 55. Clichés MEB de la poudre lixiviée au bout d'un an (a): poudre brute (b) après mise en résine et polissage (c) localisation du baryum et (d) du calcium.

L'observation par MEB de la poudre brute puis polie indique que les carbonates simples $BaCO_3$ et $CaCO_3$ ont précipité autour de l'agglomérat initial de barytocalcite. On voit que le carbonate de baryum a d'abord précipité autour de l'agglomérat. Ensuite le carbonate de calcium a précipité sur la couche de carbonate de baryum.

2.6.3.4 Discussion

Au niveau de la robustesse des résultats, ils sont normalisés par la surface spécifique de la poudre de barytocalcite, supposée être la surface réactive lors des tests de dissolution. Compte tenu que la barytocalcite est composé d'agglomérats micrométriques de grains plutôt sub-microniques, la question de la pénétration de l'eau dans un agglomérat poreux peut être discutée. Habituellement, l'équation de Washburn est utilisée pour décrire la dynamique de l'eau dans un capillaire [143]. Cette équation a été utilisée pour déterminer l'imbibition de lits particuliers dans des capillaires. Les particules étaient des agglomérats supposés sphériques avec une infiltration radiale de l'eau, piloté par la viscosité dynamique et l'angle de contact [144]. Il a été montré que pour des agglomérats de 100 μm formés de particules de silice de 10 nm de diamètre, une imbibition complète était obtenue après 30 min dans de l'eau [145]. Un rapport de surface spécifique entre particules et agglomérat de 10^4 est calculé. Dans le cas de la barytocalcite, une mesure granulométrique a montré que le diamètre médian d_{50} était de 12,3 μm soit 0,13 $m^2.g^{-1}$. Considérant une surface spécifique mesurée de 4,76 $m^2.g^{-1}$, le rapport de surface est de 40. Ainsi le lit de poudre de barytocalcite présente une morphologie plus favorable à une imbibition rapide et complète. De plus, la linéarité des pertes de masses pour les tests réalisés à faible S/V confirment que l'état d'imbibition de la poudre est resté constant. Dans une autre étude, il a même été montré que la pénétration de l'eau pouvant générer un réarrangement et/ou la fracturation des agglomérats, améliorant l'imbibition [146]. On peut donc considérer que la surface réactive est donc bien la surface spécifique de la poudre et que les vitesses reportées sont correctement normalisées.

Au niveau de la dissolution de la barytocalcite, la réaction proposée dans la littérature est plausible au vu des résultats obtenus (Équation 7). On observe la présence des cations Ba^{2+} et Ca^{2+} dans un rapport équimolaire et les pH finaux des tests sont plutôt basiques. Au niveau du carbone dissous, les tests montrent des concentrations plus faibles qu'attendues. Ceci est attribué au fait que les ions hydrogénocarbonates précipitent quasi immédiatement sous la forme des carbonates simples $BaCO_3$ et $CaCO_3$, limitant de fait la présence du carbone à l'état ionique. Une simulation géochimique avec le code CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces [147]) à pH=9,9 a confirmé une précipitation de $BaCO_3$ avant celle de $CaCO_3$ en raison d'un pKs plus faible. Ceci serait cohérent avec une reprécipitation favorisée de cette phase à partir des ions relâchés en solution, et une perte de masse en calcium plus élevée que celle du baryum à fort S/V. Cette reprécipitation peut s'apparenter au phénomène de sédimentation océanique avec une acidification du milieu (Équation 10).



Ainsi, les vitesses de dissolution reportées basées sur le baryum et le calcium n'ont pas de sens puisque tous les ions relâchés participent au mécanisme de précipitation. Il n'y a donc pas de traceur de l'altération, à strictement parler. En résumé, le relâchement apparent du carbone semble faible mais ne préjuge pas de la durabilité de la barytocalcite qui se dissout finalement rapidement.

Ces éléments permettent de discuter des résultats obtenus sur le test de 1an. Après 30 min, le pH s'établit autour de la neutralité jusqu'à 7 jours, en raison de l'atteinte d'un équilibre de dissolution de $BaCO_3$ et $CaCO_3$ dont les pH d'équilibre sont situés à 5,93 et 6,08 respectivement [4]. Le pH d'équilibre de dissolution de la barytocalcite est indiqué autour de 5,95 [141]. A 7 jours, les pertes de masse en Ba, Ca et carbone ont atteint un plateau indiquant qu'un équilibre est atteint à un pH proche de la neutralité. Lors de l'ouverture du réacteur, le pH bondit à une valeur proche de 10. Le mécanisme à l'origine de cette remontée du pH n'est pas identifié. Sur la base de la morphologie finale de l'échantillon lixivié 1an, une première proposition de scénario d'altération peut être faite. Tout d'abord la barytocalcite se dissout en relâchant des ions autorisant la reprécipitation première du carbonate de baryum autour de l'agglomérat sans passer la surface de ce dernier. Les ions relâchés par l'agglomérat de barytocalcite participent soit à la croissance d'une gangue de carbonate de baryum soit migrent à travers celle-ci pour précipiter sous la forme d'un carbonate de calcium. La faisabilité de ce scénario nécessite

que la couche de carbonate de baryum soit poreuse, ce qui semble être le cas sur les clichés MEB. Afin de vérifier cela, un calcul a été réalisé sur la base d'un modèle géométrique constitué d'une sphère pleine de barytocalcite de rayon R, de densité relative volumique $D_{\text{cœur}}$ et de masse molaire M_{baryto} . Si l'on considère que tout le baryum constituant la sphère de barytocalcite se retrouve dans une coquille d'épaisseur e, formée de carbonate de baryum de masse molaire M_{BaCO_3} et de densité relative volumique D_{coq} , entourant ladite sphère. L'épaisseur e de coquille peut être calculée avec l'Équation 11 :

$$e = [(A + 1)^{1/3} - 1] \times R \quad \text{avec} \quad A = \frac{\rho_{\text{baryto}} \cdot M_{\text{BaCO}_3} \cdot D_{\text{cœur}}}{\rho_{\text{BaCO}_3} \cdot M_{\text{baryto}} \cdot D_{\text{coq}}} \quad \text{Équation 11}$$

Sur la Figure 55b, les diamètres des vides correspondant aux agglomérats de barytocalcite et les épaisseurs de carbonate de baryum ont été mesurés, en considérant une géométrie sphère/coquille. Considérant une incertitude de mesure de 0,2 μm , les épaisseurs de coquille calculées ont été comparées aux épaisseurs théoriques selon deux morphologies : (i) cœur dense (D=1) / coquille dense (D=1) et (ii) cœur dense (D=1) / coquille poreuse (D=0,5) (Tableau 18).

Rayon d'agglomérat mesuré (μm)	Épaisseur de coquille mesurée (μm)	Épaisseur de coquille calculée (μm)	
		Cœur dense / coquille dense	Cœur dense / coquille poreuse
2,8 \pm 0,2	0,88 \pm 0,20	0,45 \pm 0,09	0,81 \pm 0,16
4,4 \pm 0,2	1,19 \pm 0,20	0,72 \pm 0,14	1,28 \pm 0,26
4,7 \pm 0,2	1,32 \pm 0,20	0,77 \pm 0,15	1,37 \pm 0,27

Tableau 18. Comparatif des valeurs mesurées et des valeurs calculées pour deux configurations

Les mesures correspondent aux valeurs calculées seulement pour une configuration cœur dense/ coquille poreuse. Ce calcul permet de consolider le scénario en montrant que la coquille est vraisemblablement poreuse.

2.6.4 Bilan de l'étude de lixiviation

La durabilité de la barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ a été étudiée en eau pure à 30°C en milieu non renouvelé. Le matériau se dissout assez vite et les ions relâchés permettent la précipitation de BaCO_3 et CaCO_3 , selon un mécanisme proche de celui de la sédimentation océanique. Ceci minore de manière apparente la concentration en carbone solubilisé et explique la constante de solubilité annoncée de $10^{-10,6}$. Puisque tous les ions présents participent à la précipitation des carbonates, il n'y a pas de traceur de l'altération du matériau. Le carbone n'est pas retenu par le matériau mais dans les conditions du test, la solubilisation apparente du carbone est régie par les propriétés des carbonates CaCO_3 et BaCO_3 .

2.7 SYNTHÈSE DES RESULTATS, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES ENVISAGÉES

Ce document apporte des éléments scientifiques et techniques au sujet de la faisabilité de la céramisation du carbone 14 issu du retraitement du combustible nucléaire usé. La méthodologie d'étude typique d'un matériau de conditionnement a été suivie, à savoir, l'étude de la synthèse, de la densification et de la résistance à la lixiviation par l'eau. Ces trois aspects ont été abordés pour la céramique barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, matériau de référence, pour laquelle une première analyse de faisabilité peut être faite, après avoir rappelé les principaux résultats acquis (§2.7.1). Pour les deux céramiques alternatives rhodochrosite MnCO_3 et kutnahorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, des essais de synthèse et de frittage ont été faits. La résistance à la lixiviation n'a pas été déterminée, c'est pourquoi

les résultats acquis seront comparés à ceux de la barytocalcite (§2.7.2). Enfin les perspectives possibles de ce travail seront proposées (§2.7.3).

2.7.1 Matrice barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$

Au niveau de la synthèse du matériau, il est démontré que la voie de synthèse la plus simple, ayant un excellent rendement et offrant une compatibilité accrue avec l'usine actuelle est une réaction de précipitation à partir de carbonate de sodium et les nitrates de baryum et calcium, tous dissous et amenés à la stœchiométrie pour former $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$. Néanmoins la barytocalcite n'est pure que dans un domaine étroit autour de la stœchiométrie des précurseurs et un écart, même faible peut mener à la précipitation de phases secondaires, notamment un carbonate de baryum, probablement non-stœchiométrique. La densification de la barytocalcite est obtenue par un frittage sous charge grâce un mécanisme prépondérant de diffusion volumique avec une énergie d'activation de 230 kJ.mol^{-1} . Un frittage SPS permet d'atteindre des densités relatives de l'ordre de 95% avec un frittage de 30 min à 450°C sous 70 MPa typiquement, et ce, sans perte de carbone. La carte de frittage SPS de la barytocalcite a été établie pour limiter le grossissement des grains lors de fermeture de la porosité fermée. Dans le cas d'une barytocalcite avec la phase secondaire de type carbonate de baryum, il a été montré que le mécanisme prépondérant de la densification changeait pour un frittage limité par les joints de grains avec une énergie d'activation du frittage plus faible à 160 kJ.mol^{-1} avec une accélération de la cinétique de frittage constatée en HUP et en SPS. La durabilité aqueuse de la barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ a été étudiée en eau pure à 30°C en milieu renouvelé ou non. Le matériau se dissout assez vite et les ions relâchés permettent la précipitation de BaCO_3 et CaCO_3 , selon un mécanisme proche de celui de la sédimentation océanique. Celui-ci minore de manière apparente la concentration en carbone solubilisé et explique la faible constante de solubilité apparente de la barytocalcite reportée dans la littérature. Les premiers essais de changement d'échelle vers une pastille de diamètre 30 mm montrent qu'un palier de dégazage, préalable au frittage, semble nécessaire pour densifier le matériau.

2.7.2 Matrices rhodochrosite MnCO_3 et kutnahorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$

Ces matrices ont été étudiées en tant que céramiques alternatives à la barytocalcite. Elles présentent des volumes spécifiques de carbone plus faibles que la barytocalcite avec un gain théorique en volume de l'ordre de 13% entre une barytocalcite et une kutnahorite. L'étude de leur synthèse a montré que ces phases étaient possiblement obtenues par précipitation en milieu nitrate. Ainsi le phasage avec le piégeage du carbone semble possible. La synthèse de la rhodochrosite est également sensible à une sous-stœchiométrie en précurseurs. En termes de consolidation, ces deux phases se frittent et se décarbonatent en même temps. Le frittage SPS a permis de consolider ces matériaux avant qu'ils ne se décomposent totalement. L'influence bénéfique d'une pression élevée lors du frittage SPS a été démontrée pour la première fois pour réduire la décarbonatation globale du matériau et pouvoir le fritter. Pour la rhodochrosite, une pastille dense à 95% a été obtenue avec une pression de 90 MPa et une perte en carbone de 7%. Pour la kutnahorite, une pastille dense à 95% a été obtenue avec une pression de 80 MPa et une perte en carbone de 12%. Toutefois, les pertes en carbone lors de la densification effacent le gain amené par ces deux phases puisqu'il faudrait près de 12000 pastilles ($\varnothing 30 \text{ cm}$, $h=15 \text{ cm}$) pour conditionner 37800kg de carbone, soit presque autant qu'avec la barytocalcite. A ce stade, ces matériaux n'offrent pas une alternative intéressante à la barytocalcite.

2.7.3 Perspectives envisagées

En termes de faisabilité technique, la synthèse par précipitation d'une barytocalcite pure requiert d'amener les précurseurs à la stœchiométrie, ce qui peut être délicat à contrôler dans un procédé industriel avec une teneur en carbone pouvant fluctuer dans le temps. La faisabilité de la synthèse doit être validée dans les conditions représentatives de l'usine, en termes d'hygrométrie, de température et présence d'iode par exemple. En supposant que celle-ci soit faisable, il est vraisemblable que la présence de phases secondaires précipitant avec

la barytocalcite est inévitable. Plutôt que d'essayer de contrôler la stœchiométrie des précurseurs, il semble plus avantageux de définir des conditions de frittage pouvant s'accommoder de ces phases secondaires diverses, dans des limites à définir. Le procédé SPS semble être le plus apte pour approcher des conditions de frittage qualifiées d'« enveloppe ». Les premiers essais de frittabilité de la barytocalcite par SPS semblent être positifs, y compris en présence d'une phase secondaire de type carbonate de baryum. Une fois ces éléments acquis, une possible augmentation des dimensions des pastilles serait à étudier pour diminuer le nombre de pastilles à densifier. A titre d'illustration, il faudrait 12000 pastilles de barytocalcite de diamètre 30 cm et hauteur 15 cm pour conditionner les 37800 kg de carbone annuellement produits par l'usine, soit un volume de 125 m³ environ (hors conteneur). Le premier facteur limitant le scale up des pastilles semble être la présence d'impuretés volatiles dans la poudre de barytocalcite qu'il faudrait par exemple décomposer lors d'un palier préalable au frittage. Ces premiers éléments additionnels sont nécessaires pour pouvoir statuer sur le potentiel de la barytocalcite. En termes d'intérêt scientifique, il serait intéressant de savoir par quel mécanisme la pression appliquée lors du frittage SPS permet de réduire la décarbonatation. Par ailleurs, la dilution du carbone 14 avec le carbone 12 du procédé augmente fortement la quantité de carbone à traiter. Il serait éventuellement intéressant d'investiguer par une étude papier la possibilité de séparation isotopique du carbone en phase liquide dans le but de réduire les flux à traiter au prix d'une augmentation de l'activité du colis.

En termes d'alternative à la cimentation pratiquée industriellement à Sellafield, le principal avantage de la céramisation est la diminution d'un facteur 4 des volumes de colis produits ramenés à la masse de carbone. Dans le cadre d'un stockage profond, le gain en volume serait considérable. Des données complémentaires relatives au carbone 14 ont été rapportées par l'Andra en 2016. En l'état des connaissances relatives au projet Cigeo et sur la base des hypothèses de la situation de référence du scénario d'évolution normale (SEN), la dose à l'exutoire liée au carbone 14 est in fine négligeable [148]. Et ceci malgré des hypothèses très pénalisantes : 100% de son inventaire est considéré sous forme organique, sans sorption et soluble dans les composants cimentaires et dans le Callovo-Oxfordien (COx), avec un coefficient de diffusion majorant. En conclusion, les calculs de l'Andra montrent qu'en l'absence d'une performance de rétention sur le conditionnant du carbone 14, la couche du COx confine le radioélément suffisamment longtemps pour permettre sa désactivation (Figure 56).

Radionucléides	Atténuation de la masse à la sortie du Callovo-Oxfordien (toit + mur)	
	Déchets C / CU	Déchets B
⁹³ Mo, ¹⁰ Be, ^{93m} Nb, ⁹⁴ Nb, ⁹⁹ Tc, ¹²⁶ Sn, ^{166m} Ho	Atténuation totale (100 %)	
¹⁴ C, ¹³⁵ Cs, ¹⁰⁷ Pd, ⁵⁹ Ni, ⁹³ Zr	> 99.95 %	
⁷⁹ Se	> 99.95 %	
⁴¹ Ca	90 – 95 %	> 99 %
³⁶ Cl	65 – 75 %	> 70 %
¹²⁹ I	20 – 30 %	> 50 %

Atténuation dans la formation du Callovo-Oxfordien
Atténuation totale (100%) dans les 10 premiers mètres environ de Callovo-Oxfordien
Atténuation très forte (>90%) dans les 10 premiers mètres environ de Callovo-Oxfordien

Figure 56. Atténuation calculée des radionucléides dans la couche d'argile envisagée pour le stockage, issu de [148]

Le carbone 14 est donc considéré comme totalement atténué dans les 10 premiers mètres environ autour du site de stockage dans la couche d'argile. Ainsi la forme céramique qui permet un gain d'un facteur 4 sur les volumes de colis par rapport à la cimentation est à considérer sérieusement.

3. CARACTERISATION PAR DIFFUSION ET DIFFRACTION DE RAYONS X DE PHASES LIEES AU TRAITEMENT DE DECHETS NUCLEAIRES

Cette partie du manuscrit montre l'acquisition et l'usage de compétences dans le cadre d'une activité de recherche. Il s'agit de la caractérisation de matériaux de conditionnement de déchets par diffusion et diffraction de rayons X. Dans la partie 3.1, la structure cristallographique d'un intermédiaire réactionnel, jamais répertorié, a été décrite à l'aide de la modélisation par Rietveld. Ce travail a été publié et la structure a été ajoutée à la base ICDD 2019 (PDF00-068-0198) [21]. Sur cette base, un travail de mesure de la solubilité d'hafnium dans un verre a pu être consolidé et publié avec des quantifications faites par modélisation Rietveld [17]. Avec la même technique, une ré-investigation de la structure d'une apatite au cérium, déjà publiée, a permis de proposer une nouvelle structure qui est bien plus en accord avec les apatites analogues comportant des terres rares que celle déjà publiée [22]. Enfin un exemple de l'utilisation de l'affinement de Rietveld à des fins de quantification de la teneur massique de cristaux et d'amorphe est reporté. Dans la partie 3.2, l'utilisation de la diffusion de rayons X et de la fonction de distribution de paires a permis de caractériser l'ordre local de matériaux, inaccessible par diffraction où les ordres locaux et à grande distance des matériaux sont considérés comme identiques. Enfin dans la partie 3.3, un exemple d'utilisation de l'affinement de profil des raies par des harmoniques sphériques est reporté. Sur la base de données de DRX-HT, il est montré comment on peut évaluer, in situ, la forme des cristaux qui germent, croissent et se dissolvent dans un verre. Ce travail est en cours de développement.

3.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISE STRUCTURALE PAR AFFINEMENT RIETVELD

3.1.1 Contexte

L'analyse de Rietveld est une technique permettant d'affiner une structure cristallographique par comparaison entre le diffractogramme expérimental et celui calculé à partir de la structure supposée. La minimisation de la différence entre les deux diffractogrammes liée à des paramètres structuraux libérés tels que les positions atomiques, taux d'occupation d'un site, etc. permet d'affiner la structure réelle du matériau. Les deux exemples d'utilisation de l'analyse de Rietveld reportés ci-après portent sur :

- un disilicate de sodium et hafnium de formule $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$, intermédiaire réactionnel observé lors d'une thèse menée au laboratoire sur la réactivité chimique à haute température de verres. Il s'agit de la première observation reportée de cette phase dont la structure a été publiée à cette occasion et ajoutée aux bases de données existantes (§3.1.2).
- une apatite au cérium de formule $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, observée lors d'un stage que j'ai encadré sur la réactivité de métaux et de verres à haute température. La revue des apatites analogues avec d'autres terres rares a permis de voir que la structure affinée correspondait à celle attendue, contrairement à celle mentionnée dans la littérature. Ainsi une ré-investigation de la structure de la phase $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a été publiée et ajoutée aux bases de données existantes (§3.1.3).

3.1.2 Synthèse et caractérisation structurale de l'intermédiaire réactionnel $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$

La structure de la phase $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ a pu être déterminée par DRX sur poudre car une phase iso-structurale parakelydshite de formule $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ existe. Cette phase appartient à la famille des zirconsilicates où la structure est décrite par un réseau d'octaèdres ZrO_6 et tétraèdres SiO_4 et où les cations Na sont situés dans les

vides dans des polyèdres à 8 sommets. La synthèse d'une poudre a pu être faite avec les moyens expérimentaux disponibles au laboratoire, sur la base de la littérature reportée pour la synthèse de $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. Ces résultats ont été publiés dans *Acta Crystallographica* [21].

3.1.2.1 Synthèse de la phase $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$

La phase $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ a été élaborée sur la base du protocole de synthèse de la parakeldyshite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ [149,150]. Il s'agit d'une synthèse en deux étapes où une première phase pétaresite de formule $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl.OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenue par synthèse hydrothermale, avec du hafnium à la place du zirconium. Tout d'abord un mélange de silicate de sodium en solution, de chlorure de hafnium, de chlorure de potassium, de soude et d'eau est réalisé sous forte agitation dans un seau en polytétrafluoroéthylène. Après 30 min d'agitation, un gel est formé avec un pH de l'ordre de 13. Le gel est chauffé en conditions hydrothermales durant 10 jours à 250°C . Le produit obtenu est rincé plusieurs fois, filtré et séché. La DRX confirme l'obtention d'une phase de type pétaresite. La seconde étape est une calcination à 1100°C sous air durant 15 h à l'issue de laquelle une poudre blanche est obtenue. L'imagerie par MEB-BSE montre la présence de larges grains facettés composés de Na, Hf, Si et O, intégrés dans une matrice moins lourde contenant du potassium en plus. La composition chimique semi-quantitative des grains faite par EDS conduit à une formule $\text{Na}_{1,7\pm 0,2}\text{Hf}_{1,0}\text{Si}_{2,3\pm 0,1}\text{O}_{7,3\pm 0,9}$, proche de la stœchiométrie recherchée $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ (Figure 57).

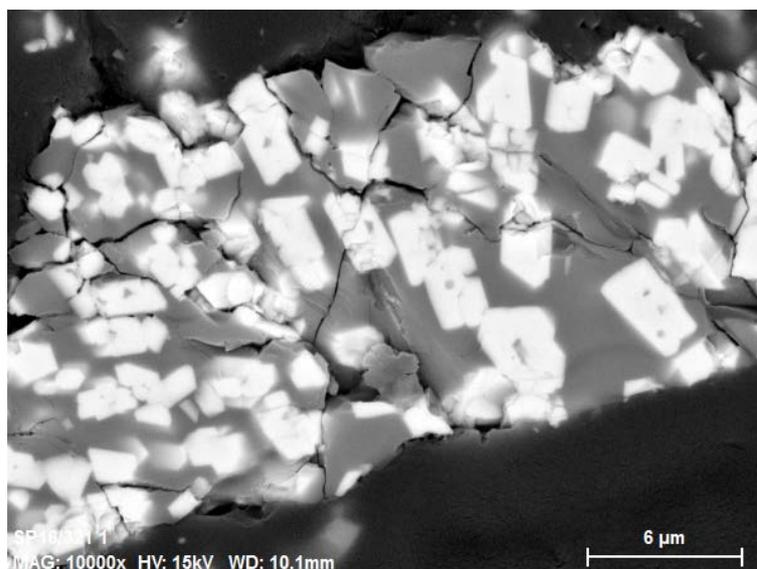


Figure 57. Image MEB-BSE des grains de $\text{Na}_{1,7\pm 0,2}\text{Hf}_{1,0}\text{Si}_{2,3\pm 0,1}\text{O}_{7,3\pm 0,9}$ dans une matrice Na, Hf, Si, K, O.

3.1.2.2 Caractérisation structurale de la phase $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$

Dans le cadre de la thèse de Pierrick Chevreux, la solubilité de l'uranium dans un verre fondu en présence de métal a été étudiée, à l'aide d'un simulant de l'uranium [17]. Les conditions réductrices imposées par la fraction métallique favorisent la forme +IV de l'uranium, simulé par de l'hafnie HfO_2 . Ainsi la solubilité de l'hafnie a été étudiée dans un verre $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ entre 1200 et 1450°C en conditions réductrices. Lorsque la limite de solubilité du HfO_2 dans un verre est atteinte, le HfO_2 amené en excès est habituellement retrouvé sous la forme de HfO_2 ou de hafnon HfSiO_4 en conditions réductrices. Dans un cas, une phase composée de Na, Hf, Si et O a été détectée et une stœchiométrie s'écrivant $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ a été proposée par analogie avec la parakeldyshite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. Grâce à la structure déterminée ci-dessous, les phases de la fraction cristalline de l'échantillon ont pu être quantifiées par modélisation Rietveld.

Un diffractogramme a été réalisé de 8 à 120°2θ avec un diffractomètre à rayons X en géométrie Bragg- Brentano (Panalytical MPD Pro, tube cuivre $\lambda=1,5406\text{\AA}$) équipé d'un détecteur semi-conducteur X'Célérateur. Le diffractogramme comporte un fond continu montrant la présence d'une légère bosse attribuée à la phase de contraste chimique plus sombre vue au MEB, qui serait donc amorphe. Les pics obtenus sont assez fins, signe de cristallites ayant pu croître. Un affinement de Rietveld a été fait selon le protocole reporté dans le §2.3. On observe que toutes les réflexions observées sont décrites par la maille choisie et on affine les paramètres de maille pour en déduire le volume ($297,25\text{\AA}^3$). Celui-ci est plus faible que celui de la parakeldyshite ($299,61\text{\AA}^3$), malgré des rayons ioniques quasi égaux entre zirconium et hafnium pour une même coordinence ($r(\text{Zr}^{4+})^{\text{VI}}=72\text{ pm}$ et $r(\text{Hf}^{4+})^{\text{VI}}=71\text{ pm}$) [151].

La deuxième étape de l'affinement permet d'affiner la stœchiométrie. Les positions des atomes sont affinées et ensuite les taux d'occupation. Ceux-ci sont fixés à l'unité car la stœchiométrie exacte de la phase n'a pas été déterminée. Les positions initiales des atomes sont celles de la phase parakeldyshite. Les positions des atomes sont affinées progressivement en commençant par le hafnium. Les atomes d'oxygène du polyèdre correspondants sont ensuite libérés. Le même protocole est fait pour les deux tétraèdres de silicium. La position du sodium est affinée en dernier. A chaque étape, la structure est visualisée pour vérifier sa cohérence. En dernier lieu, le paramètre de déplacement atomique est affiné. Dans notre cas, une agitation isotrope des atomes Si et Na a et anisotrope pour le Hf ont été considérées et affinées. Les facteurs d'agitations thermiques des oxygènes ont été affinés avec une contrainte d'égalité entre eux pour éviter un facteur d'agitation négatif pour l'atome O5, encore inexiqué.

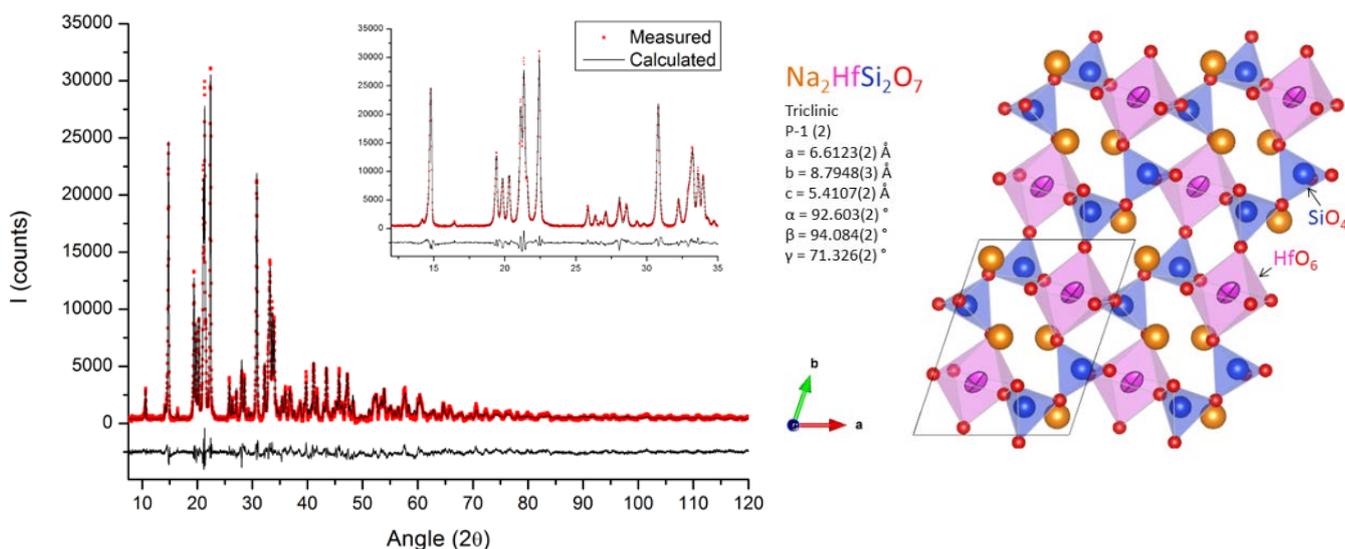


Figure 58. Affinement et représentation de la structure $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$, figure extraite de [21]

Une comparaison numérique entre les structures de la parakeldyshite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ et la phase $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ a été réalisée avec le programme Compstru et a confirmé le caractère iso-structural des deux phases [152]. Les paramètres de la structure sont reportés dans le Tableau 19. L'atome Na2 est celui qui bouge le plus entre les deux structures.

Type	x	y	z	Déplacement atomique (Å ²)	Taux d'occupation
Na1	0.8823(15)	0.0970(12)	0.2630(18)	0.035(4)	1
Na2	0.3456(14)	0.5024(10)	0.7608(18)	0.011(3)	1
Hf1	0.2880(3)	0.2710(2)	0.2201(3)	0.0158(7) -anisotrope-	1
Si1	0.6528(13)	0.1435(9)	0.7769(13)	0.010(3)	1
Si2	0.9381(12)	0.3380(8)	0.6861(15)	0.006(2)	1
O1	0.307(2)	0.0382(17)	0.172(3)	0.0030(15)	1
O2	0.865(2)	0.1777(14)	0.727(2)	0.0030(15)	1
O3	0.494(2)	0.2081(15)	0.530(3)	0.0030(15)	1
O4	0.562(2)	0.2522(15)	0.020(3)	0.0030(15)	1
O5	-0.003(2)	0.3116(14)	0.401(3)	0.0030(15)	1
O6	0.120(2)	0.3300(14)	0.872(3)	0.0030(15)	1
O7	0.284(2)	0.5148(14)	0.288(3)	0.0030(15)	1

Tableau 19. Positions des atomes de la structure Na₂HfSi₂O₇, données extraites de [21]

Une copie de la fiche PDF00-068-0198 présente dans la base PDF4+ 2019 de l'ICDD est présentée en Figure 59. La structure a été ajoutée dans la base de données ouverte COD sous le numéro 2311093 [153].

00-068-0198

Mar 13, 2019 2:00 PM (MarAdminLocal)

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 293.0 K Chemical Formula: Hf Na2 Si2 O7
Empirical Formula: Hf Na2 O7 Si2 Weight %: Hf45.46 Na11.71 O28.52 Si14.31

Atomic %: Hf8.33 Na16.67 O58.33 Si16.67 Compound Name: Sodium Hafnium Silicate Entry Date: 09/01/2019

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Diffractometer Cutoff: 11.00 Å Intensity: Diffractometer - Integrated
I/Ic - CW ND: 0.11

Crystal System: Triclinic (Anorthic) SPGR: P-1 (2)
Author's Unit Cell [a: 6.6123(2) Å b: 8.7948(3) Å c: 5.41074(15) Å α: 92.603(2)° β: 94.0843(18)°
γ: 71.3262(18)° Volume: 297.25 Å³ Z: 2.00 MolVol: 148.63 c/a: 0.818 a/b: 0.752 c/b: 0.615]
Calculated Density: 4.387 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0002, 30)

Space Group: P-1 (2) Molecular Weight: 392.63 g/mol
Crystal Data [a: 6.612 Å b: 8.795 Å c: 5.411 Å α: 92.60° β: 94.08° γ: 71.33° XtlCell Vol: 297.25 Å³
XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.818 a/b: 0.752 c/b: 0.615]
Reduced Cell [a: 5.411 Å b: 6.612 Å c: 8.795 Å α: 71.33° β: 87.40° γ: 85.92° RedCell Vol: 297.25 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq Operator Seq Operator
1 x,y,z 2 -x,-y,-z

ADP Type: U

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Uiso	AET
Na	1			0.8823	0.097	0.263	1.0	0.035	
Na	2			0.3456	0.5024	0.7608	1.0	0.011	
Hf	3			0.288	0.271	0.2201	1.0	0.0158	
Si	4			0.6528	0.1435	0.7769	1.0	0.01	
Si	5			0.9381	0.338	0.6861	1.0	0.006	
O	6			0.307	0.0382	0.172	1.0	0.003	
O	7			0.865	0.1777	0.727	1.0	0.003	
O	8			0.494	0.2081	0.53	1.0	0.003	
O	9			0.562	0.2522	0.02	1.0	0.003	
O	10			-0.003	0.3116	0.401	1.0	0.003	
O	11			0.12	0.33	0.872	1.0	0.003	
O	12			0.284	0.5148	0.288	1.0	0.003	

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric AC Space Group: P-1 (2)

AC Unit Cell [a: 6.6123(2) Å b: 8.7948(3) Å c: 5.41074(15) Å α: 92.603(2)° β: 94.0843(18)° γ: 71.3262(18)°]

Subfiles: Inorganic Pearson Symbol: aP24.00

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Massoni, N., CEA, DEN, DTCD, Bagnols sur Ceze, France. Private Communication 2016.
Structure Massoni, N., Chevreux, P. "Crystal structure of Na₂ Hf Si₂ O₇ by Rietveld refinement." Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun. 2016, 72, 1434.

Figure 59. Vue de la fiche PDF00-068-0198 de la phase Na₂ZrSi₂O₇ de la base PDF4+ 2019.

3.1.3 Ré-investigation de la structure d'une apatite de cérium silicatée $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Dans le cadre d'une étude de la fusion de métaux avec un laitier de décontamination de composition SiO_2 , CaO et Al_2O_3 , une apatite $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a été obtenue. Elle présentait un volume approximatif de 560\AA^3 contre 530\AA^3 pour la même apatite reportée dans la littérature [154]. Une incohérence entre la composition de l'apatite, confirmée par EDS, et le volume de sa maille, visiblement trop élevée par rapport à la littérature, est apparue. L'analyse bibliographique des apatites $\text{Ca}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{et Gd}$, a montré que la structure de l'apatite au cérium de la littérature n'était pas cohérente avec ces dernières, contrairement à celle obtenue dans notre étude. Ainsi l'apatite $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a été synthétisée par un procédé original et caractérisée. Ces résultats ont été publiés dans *Acta Crystallographica* [22].

3.1.3.1 Synthèse de la phase $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

La synthèse des apatites $\text{Ca}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ se fait généralement par une calcination des oxydes CaO , Ln_2O_3 et SiO_2 dans l'air à 1673K [155]. Un précurseur trivalent de la terre rare est utilisé, qui est au même degré d'oxydation que celui dans l'apatite. Toutefois, la phase Ce_2O_3 est connue pour être difficile à obtenir et non stable sous air [156,157,158]. Seul le précurseur tétravalent CeO_2 était disponible. L'analyse du diagramme d'Ellingham a permis de constater que le silicium métallique pouvait réduire le cérium tétravalent en trivalent sans aller jusqu'au cérium métallique. De plus, le silicium métallique ne réduit ni l'oxyde de calcium ni l'oxyde d'aluminium composant le creuset et s'oxyde en silice qui peut s'incorporer dans l'apatite finale (Figure 60). [159]. Ainsi un seul traitement thermique permet à la fois de réduire le cérium à l'état d'oxydation désiré et de synthétiser l'apatite sans avoir de phases secondaires autres que l'apatite recherchée

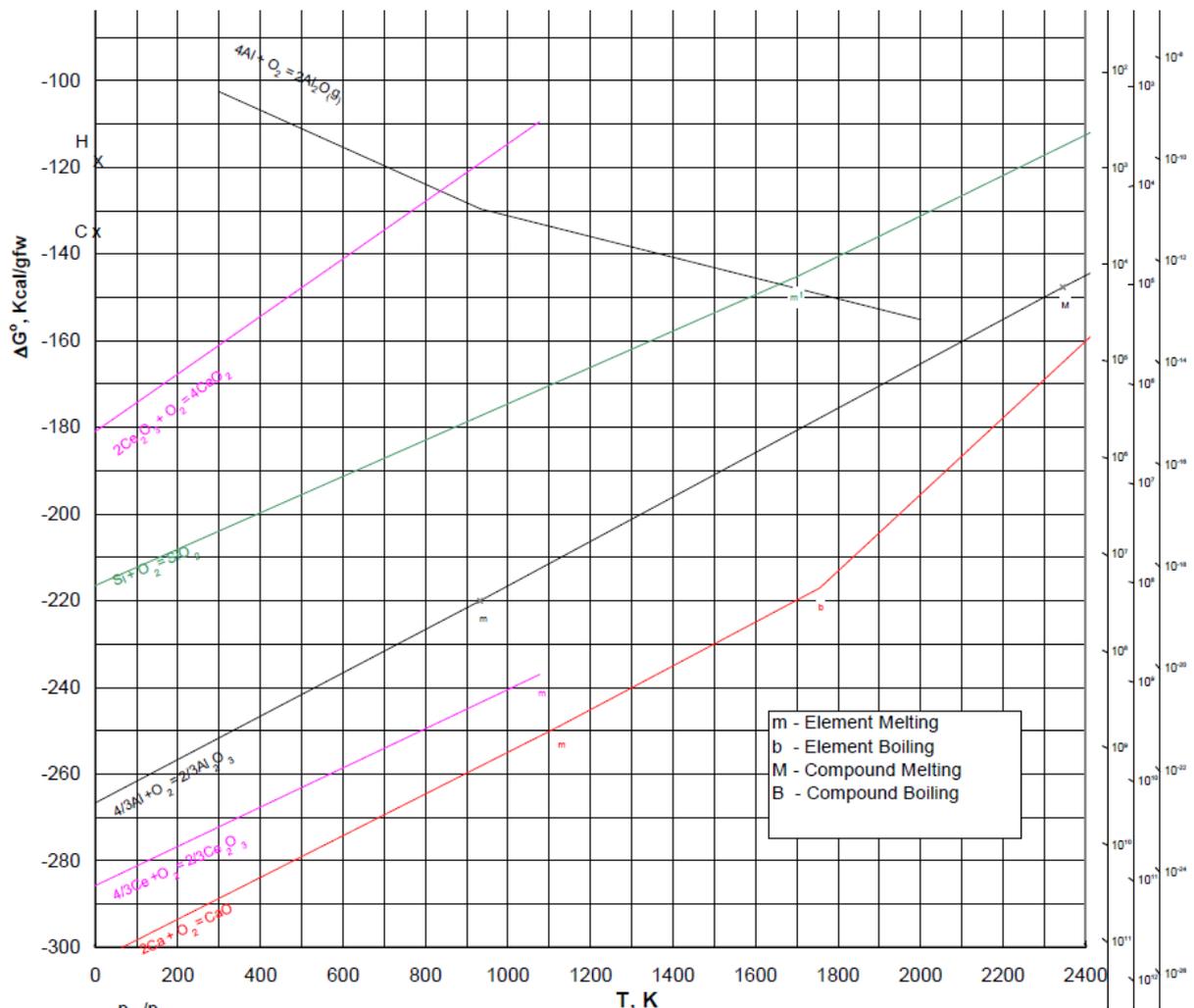


Figure 60. Diagramme d'Ellingham pour les éléments en présence

Un mélange de poudre de CaO, CeO₂, Si et SiO₂ a été broyé dans un mortier et tassé dans un creuset en alumine. Après un recuit de 1h à 1873K sous argon, une pastille frittée de couleur homogène brunâtre a été obtenue, broyée et caractérisée par DRX. La poudre a été préparée pour une analyse MEB/EDS et une composition Ca_{2,1}Ce_{7,9}(SiO₄)₆O₂ a été déterminée.

3.1.3.2 Caractérisation structurale de la phase Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂

L'affinement de la structure a été fait sur la base de la structure des apatites de terres rares (groupe d'espace P6₃/m). Une stœchiométrie Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ a été fixée en accord avec la mesure EDS et la littérature qui indique l'absence de lacunes pour le silicium et l'oxygène. Le site 4f de l'apatite est occupé à moitié par Ce et par Ca, tandis que le site 6h est occupé uniquement par le Ce. Cette configuration est identique à celle de l'apatite au Pr mais pas pour celles au La et au Nd qui ont 1,4 et 4% de Ca sur ce site, respectivement. Dans notre cas, l'affinement convergeait à 0,4% de Ca, valeur discutable compte tenu de la qualité des données. Les facteurs d'agitation thermique ont été fixés car ils convergeaient vers des valeurs trop faibles et dont l'incertitude était supérieure à la valeur nominale. La densité électronique résiduelle mesurée est de 5,8eV.Å⁻³ à une distance de 0,97Å du cérium le plus proche. L'affinement est présenté sur la Figure 61.

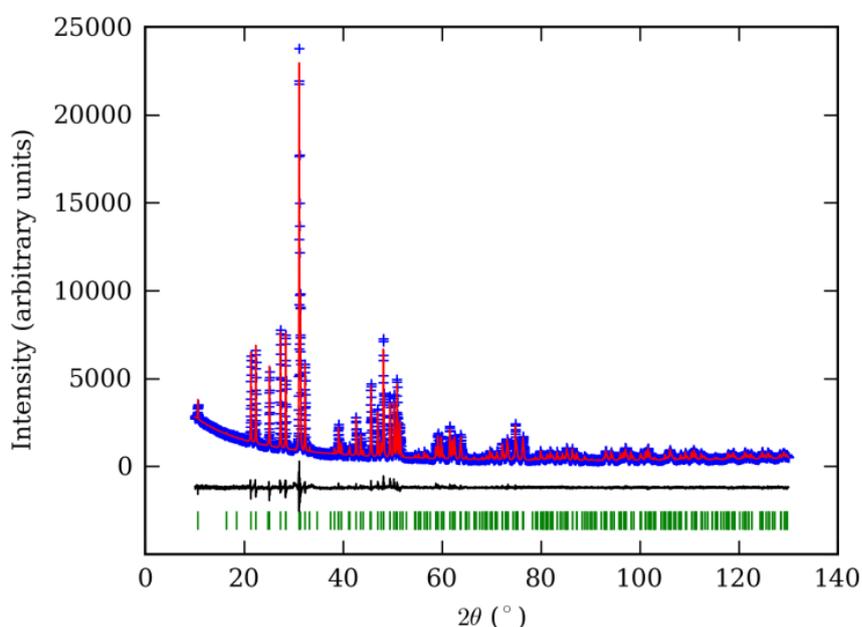


Figure 61. Affinement de la phase Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂, figure extraite de [22]

Les paramètres de la structure sont reportés dans le Tableau 20.

Type	x	y	z	Déplacement atomique (Å ²)	Taux d'occupation
Ca1	0.333333	0.666667	-0.0009(7)	0.008	0.5
Ce1	0.333333	0.666667	-0.0009(7)	0.008	0.5
Ce2	0.23194(13)	-0.01214(18)	0.25	0.006	1
Si	0.4040(6)	0.3713(6)	0.25	0.005	1
O1	0.3293(13)	0.4865(12)	0.25	0.003	1
O2	0.5980(14)	0.4634(13)	0.25	0.003	1
O3	0.3410(7)	0.2594(8)	0.0668(9)	0.003	1
O4	0	0	0.25	0.003	1

Tableau 20. Positions des atomes de la structure Na₂HfSi₂O₇, données extraites de [22]

La cohérence de l'apatite synthétisée avec les autres apatites $\text{Ca}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ avec Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, et Gd est présentée sur la Figure 62. Les terres rares se partagent sur un site 4f en coordination 9 et sur un site 6h en coordination 7. On constate que le volume de l'apatite $\text{Ca}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est une fonction affine du rayon ionique de la terre rare au degré 3+ avec une coordination moyenne de 7. On observe que l'apatite synthétisée est cohérente avec les autres apatites, contrairement aux données de Skakle et al. (volume de la maille de 530\AA^3 [154]).

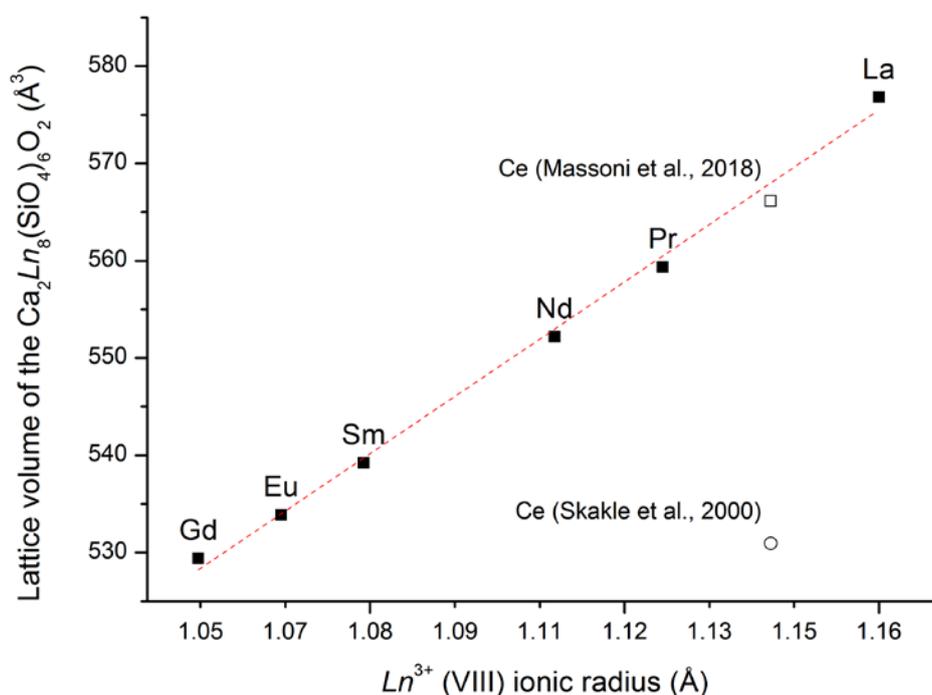


Figure 62. Volume d'une apatite $\text{Ca}_2\text{Ln}^{\text{III}}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en fonction du rayon ionique moyen de la terre rare Ln^{3+} à une coordination moyenne de VIII, figure extraite de [22]

Le décalage des données de Skakle et al. avec les autres apatites peut s'expliquer par une stœchiométrie de l'apatite qui n'avait pas été vérifiée expérimentalement. Les auteurs indiquent une synthèse de l'apatite par voie hydrothermale alors que la diffusion à l'état solide par calcination semble être la technique de référence pour l'élaboration des apatites aux terres rares.

3.1.4 Quantification de phases cristallisées en présence d'une phase amorphe

3.1.4.1 Méthodologie suivie

Dans un diffractogramme d'un mélange d'une phase 1 et d'une phase 2, la quantification de la proportion massique relative de chaque phase est fait par le rapport des facteurs d'échelle des deux phases ainsi que les paramètres Z (nombre d'unités formulaires dans la maille), M (masse de l'unité formulaire), et V (volume de maille) de chaque phase (formule ci-dessous).

$$W_{\phi} = S_{\phi} (ZMV)_{\phi} / \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} (ZMV)_{\phi}$$

S_{ϕ} : facteur d'échelle de la phase ϕ
 Z_{ϕ} : nb d'unités formulaires par maille
 M_{ϕ} : masse de l'unité formulaire
 V_{ϕ} : volume de maille de la phase ϕ

En présence d'une phase amorphe additionnelle, il est possible de déterminer les teneurs relatives de 2 phases cristallines et de la phase amorphe. Il est nécessaire d'introduire un étalon sous forme de poudre à une teneur connue $(Ws)_{réelle}$. L'affinement de Rietveld permet d'avoir les proportions relatives des phases $(W_1)_{avec\ étalon}$, $(W_2)_{avec\ étalon}$ et $(Ws)_X$ pour l'étalon qui bouclent à 100%. Or puisque l'on connaît la teneur réelle de l'étalon $(Ws)_{réelle}$, il faut recalculer les proportions de chaque phase sans étalon avec la formule suivante :

$$(W_1)_{sans\ étalon} = \frac{(W_1)_{avec\ étalon}}{1 - (Ws)_{réelle}} \quad \text{avec} \quad (W_1)_{avec\ étalon} = (W_1)_X \times (Ws)_{réelle} / (Ws)_X$$

Dans ce cas, la somme des proportions massiques de la phase 1 et 2 ne boucle pas à 100%, le complément est la phase amorphe. Cette technique a été utilisée dans le laboratoire pour plus d'une trentaine d'analyses d'échantillons comportant entre 1 et 4 phases cristallisées dans du verre. Un exemple d'application est reporté dans le § 3.1.4.2.

3.1.4.2 Exemple d'application

Il s'agit d'une quantification d'une apatite cristallisée dans un verre étudié dans le cadre d'une thèse [160]. L'étalon utilisé est une poudre de LaB_6 de granulométrie connue. En raison de la différence d'absorption éventuelle entre l'étalon et l'apatite, il est nécessaire de corriger les fractions massiques par le facteur de contraste d'absorption de Brindley τ_{ϕ} . Dans notre cas, la différence d'absorption entre l'étalon et l'apatite est faible, ce qui permet d'utiliser l'approximation de Brindley (Équation 12).

$$\tau_{\phi} = 1 - 1,450 \times (\mu_{\phi} - \bar{\mu})r + 1,426 [(\mu_{\phi} - \bar{\mu})r]^2 \quad \text{Équation 12}$$

Avec μ_{ϕ} coefficient d'absorption linéaire de la phase, $\bar{\mu}$ le coefficient d'absorption moyen obtenu avec les teneurs massiques déterminées par l'affinement et r le rayon moyen des grains de la phase. Pour l'apatite, le diamètre de Férêt a été mesuré par analyse d'image à 2,5 μm . La stœchiométrie réelle de l'apatite déterminée par l'affinement a permis de calculer l'absorption linéaire de l'apatite à 1164 cm^{-1} . Pour l'étalon, le rayon médian a été mesuré par granulométrie laser à 1,8 μm et l'absorption linéaire théorique du LaB_6 a été considérée à 1156 cm^{-1} . Le calcul est itératif puisque l'on calcule d'abord le facteur τ_{ϕ} en considérant les proportions massiques déterminées initialement. Ensuite le facteur τ_{ϕ} permet de corriger les fractions massiques et de calculer de nouvelles proportions massiques qui permettent de recalculer un nouveau coefficient $\bar{\mu}$ qui est réinjecté dans l'Équation 12. Après 400 itérations typiquement, le calcul converge vers les valeurs finales des facteurs τ_{ϕ} . Les résultats sont consignés dans le Tableau 21.

	μ_{ϕ} (cm^{-1})	Rayon r (cm)	$(\mu_{\phi} - \bar{\mu})r$	τ_{ϕ} finaux
LaB_6	1156	0,00018	-0,001	1,001
Apatite	1164	0,00025	0,001	0,999

Tableau 21. Paramètres du calcul du contraste d'absorption

On observe que les facteurs de Brindley finaux sont très proches de 1, rendant la correction faite sans effet notable sur la quantification. Ceci est dû au choix d'un étalon qui présente une absorption massique quasi équivalente à celle de l'apatite. Les étalons couramment choisis sont l'anatase TiO_2 ou l'hexaborure de lanthane LaB_6 . Par exemple pour quantifier une phase amorphe en présence de cristaux de dioxyde de ruthénium RuO_2 , l'anatase était privilégiée. Les résultats de quantification pour l'échantillon avec l'apatite sont reportés dans le Tableau 22.

	Avec étalon	Sans étalon
Etalon LaB_6	7,5%	-
Apatite	92,5%	29±2%
Amorphe	-	71±2%

Tableau 22. Résultat de la quantification d'amorphe

Dans le cadre de la thèse, les résultats obtenus par affinement Rietveld sur des verres avec des apatites au Nd et au La ont été comparés aux résultats de quantification obtenus par deux techniques différentes : l'analyse d'image (apatites au Nd et au La) et la RMN du ^{29}Si (apatite au La). Un très bon accord entre les trois techniques a été constaté (tableau 4.1 de [160]).

3.2 ANALYSE STRUCTURALE DE MATERIAUX PAR DIFFUSION TOTALE

Une description de la technique de caractérisation, le protocole de mesure et le traitement de données sont d'abord expliqués (§3.2.1). Puis, une validation de l'analyse sur un matériau connu a été faite (§3.2.2). Ensuite deux exemples d'application sont présentés : la caractérisation d'un matériau pouvant échanger des cations et fournir des informations sur la localisation d'un de ces cations (§3.2.3) et la détermination de la structure de verres à 3 oxydes par couplage avec la modélisation EPSR (Empirical Potential for Structure Refinement), dont j'ai acquis les bases lors d'un workshop d'un congrès de cristallographie (§3.2.4).

3.2.1 Collecte et traitement des données

Initié au potentiel de caractérisation de cette technique en 2009 lors d'une formation à l'Institut des Matériaux de Nantes, j'ai pu trouver toutes les informations théoriques et pratiques dans l'ouvrage de Billinge et Egami [161] (§3.2.1.1). En parallèle, je me suis rapproché d'un collègue développant également la mesure de la fonction de distribution de paires au laboratoire pour des matériaux amorphes pour disposer d'un protocole de mesure consolidé (§3.2.1.2).

3.2.1.1 Description

La fonction de distribution de paires atomiques, appelée aussi PDF pour Pair Distribution Function, décrit la probabilité de trouver une paire atomique quelconque séparée d'une distance r dans un matériau, quel que soit son degré d'organisation structural. Il y a plusieurs fonctions possibles suivant le matériau étudié ou la caractéristique que l'on veut souligner :

- La fonction de densité de paires atomiques $\rho(r)$. Elle présente des bosses à une distance où il y a un écart par rapport à la densité numérique moyenne ρ_0 qui est le nombre moyen d'atome par unité de volume. Les bosses correspondent à une distance sur-représentée dans le matériau et donc à une paire atomique. La fonction tend vers ρ_0 lorsque $r \rightarrow \infty$ [162]. On rencontre aussi la fonction de distribution de paires atomiques $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ qui tend vers 1 lorsque $r \rightarrow \infty$. Ces deux premières

fonctions mettent en lumière l'ordre à courte distance. La PDF de l'alliage amorphe $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ est présentée sur la Figure 63. La fonction tend vers $0,07 \text{ \AA}^{-3}$, qui est la densité numérique moyenne calculée théoriquement. La PDF montre des pics correspondants à des écarts par rapport à cette densité moyenne pour différentes distances entre paires atomiques.

- La fonction de distribution radiale $R(r)$ ou $T(r)$. Elle permet de calculer le nombre de voisins d'une paire définie, par intégration de la fonction entre deux distances.
- La fonction de distribution réduite de paires atomiques $G(r)$. En pratique c'est cette fonction qui est couramment utilisée. Elle est définie par $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$, oscille autour de zéro et tend vers $-4\pi r\rho_0$ quand $r \rightarrow 0$. La fonction $G(r)$ pour la silice amorphe est reportée sur la Figure 63. Elle présente des pics pour les distances Si-O ($1,62 \text{ \AA}$), O-O ($2,6 \text{ \AA}$), Si-Si ($3,2 \text{ \AA}$). Ensuite, les distances entre seconds voisins apparaissent, etc.

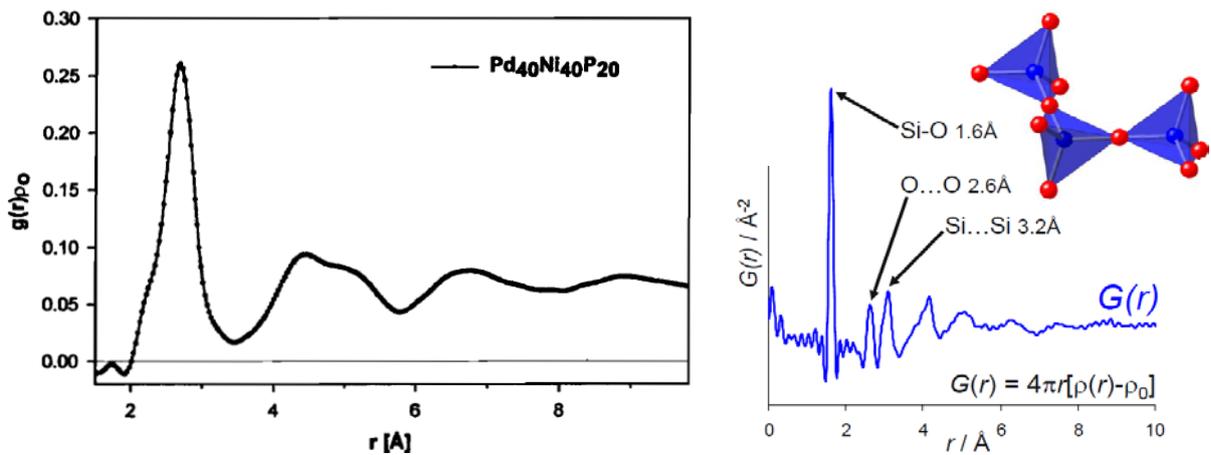


Figure 63. PDF de l'alliage métallique amorphe $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ [163] et de la silice amorphe SiO_2 [164].

La relation entre $\rho(r)$, $g(r)$ et ρ_0 est la suivante :

$$\rho(r) = \rho_0 \times g(r) = \frac{1}{4\pi N r^2} \sum_v \sum_\mu \delta(r - r_{v\mu})$$

Avec N le nombre d'atomes, δ la fonction dirac et μ et ν des atomes quelconques.

L'intérêt des PDF pour des matériaux amorphes est évident. Dans le cas de matériaux cristallins, la PDF apporte une information invisible pour la diffraction classique. La diffraction suppose que le matériau analysé satisfasse la loi de Bragg, c'est-à-dire qu'il puisse être décrit par la répétition d'un même motif inscrit dans un maille élémentaire. C'est une description idéale qui n'est généralement pas celle de la réalité mais permet de définir une structure moyenne avec un ordre à longue distance. Toutefois, l'ordre local peut être différent de l'ordre à longue distance sans être détecté par la diffraction. C'est le cas des nanoparticules par exemple. Puisque l'analyse PDF ne pré-suppose pas de périodicité dans l'organisation atomique, elle permet de révéler l'existence de l'ordre à courte distance, invisible avec la méthode Rietveld, et de le modéliser. Par exemple l'alliage $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ montre une loi de Vegard parfaite avec un paramètre de maille variant linéairement avec x . La diffraction apporte une information moyennée des distances interatomiques et de la maille cristalline alors que la PDF va donner une information locale montrant que les distances ne sont pas les mêmes (Figure 64). La PDF permet aussi d'étudier les matériaux intercalaires type feuillets.

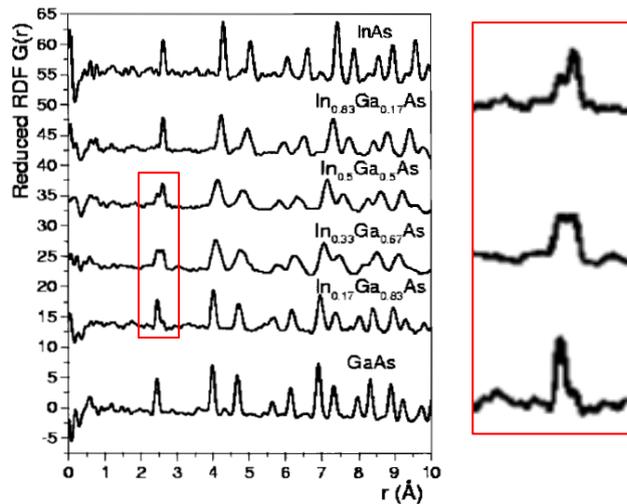


Figure 64. PDF d'alliages $Ga_xIn_{1-x}As$, l'encart montre les différences des distances Ga-As et In-As, issu de [165].

Il y a trois types d'informations qui sont contenues dans un pic d'une fonction PDF : la position donne la distance moyenne entre deux atomes, la largeur à mi-hauteur et la forme donne la distribution de la distance et l'intensité intégrée peut donner la coordinence de l'atome central à la distance considérée.

3.2.1.2 Collecte des données

Expérimentalement, la fonction PDF est obtenue par la transformée de Fourier de la fonction de diffusion totale $F(Q)$.

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} F(Q) \times \sin(Qr) dQ$$

Avec $F(Q) = Q[S(Q) - 1]$ et $S(Q)$ l'intensité diffusée cohérente corrigée et Q le vecteur de diffusion tel que $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, avec λ la longueur d'onde et θ l'angle de diffraction.

Sur un diffractomètre usuel de laboratoire, plusieurs aménagements expérimentaux permettent d'acquérir des PDF de bonne qualité. Tout d'abord, la sommation sur un domaine infini des Q est physiquement impossible. La troncation de la somme à Q_{max} fait que la fonction $G(r)$ est convoluée avec une fonction $\sin(Q_{max} \times r)/r$ qui génère des oscillations parasites dont l'amplitude doit être diminuée sous peine de ne pas pouvoir discerner les pics dus à la structure et ceux de la fonction parasite. Ceci est fait en maximisant la borne haute de la somme Q_{max} par l'emploi d'un tube de rayons X de petite longueur d'onde au molybdène ($\lambda = 0,71\text{\AA}$) et une plage angulaire de collecte la plus grande possible ($2\theta = 155^\circ$). Une valeur de Q_{max} de l'ordre de $17,2\text{\AA}^{-1}$ est atteinte avec un tube au Mo contre 8\AA^{-1} avec un tube au cuivre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) et 22\AA^{-1} avec un tube à l'argent ($\lambda = 0,56\text{\AA}$). Toutefois l'inconvénient est le faible flux des sources qui nécessitent de collecter longtemps du signal, typiquement 16 h pour le tube au Mo, malgré l'emploi de fentes de divergence automatiques assurant une surface irradiée constante. La détection des rayons X est également à considérer. Sur le diffractomètre utilisé, le détecteur de silicium utilisé habituellement avec une source de cuivre est épais de 300 μm . L'efficacité de détection de 70% avec le cuivre diminue à 30% avec une source au Mo, dont les photons, plus énergétiques, traversent le détecteur sans être comptés. Dans le cas de l'argent, l'efficacité de détection chute à 10% pour la même raison, le même détecteur devrait idéalement mesurer 500 μm d'épaisseur. Sur les grands instruments par exemple, les dispositifs dédiés aux PDF atteignent couramment 25\AA^{-1} voire 100\AA^{-1} avec des flux très intenses permettant de faire des acquisitions rapidement voire en temps dit « résolu » (qq ms).

Une fois le signal $I(Q)$ acquis, plusieurs corrections successives, dépendantes de la géométrie Bragg-Brentano choisie, sont faites afin d'obtenir $S(Q)$:

- un retrait de la diffusion de l'air et du signal du porte échantillon,
- une correction de polarisation,
- une correction de l'absorption de l'échantillon en fonction de la géométrie de l'expérience,
- un retrait de la diffusion Compton et de fluorescence (correction empirique),
- une correction de Laue pour retirer la diffusion incohérente.

A ce stade, on obtient l'intensité diffusée cohérente $S(Q)$. Une normalisation de la fonction est faite par rapport au facteur de structure total moyen et le signal subit la transformée de Fourier. Ces corrections sont faites avec PDFGetX2 [166]. D'autres logiciels permettant d'obtenir une PDF ont été testés tels que GudRunX, Tsigan X, et RAD mais n'ont pas été utilisés en routine. La Figure 65 montre le signal $I(Q)$ du nickel jusqu'à $17,2 \text{ \AA}^{-1}$ et la PDF obtenue. Celle-ci est comparée à la PDF obtenue sur synchrotron avec un module du vecteur de diffusion plus élevé.

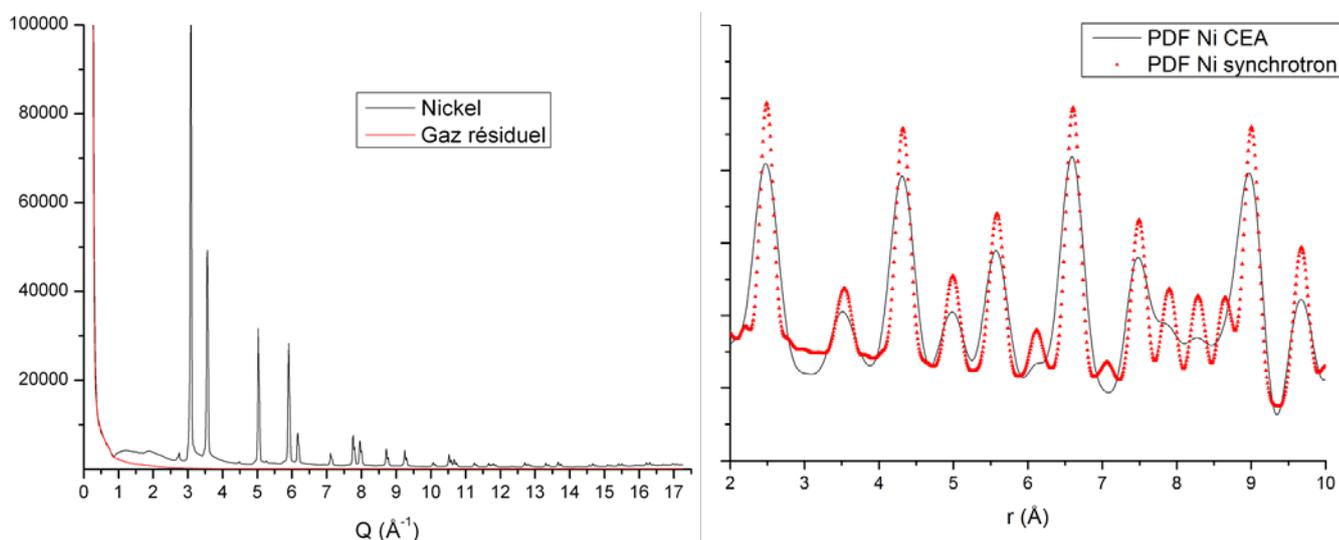


Figure 65. Signal $I(Q)$ et gaz résiduel du nickel (à gauche) et PDF $G(r)$ obtenue, et comparée à un PDF du nickel avec rayonnement synchrotron (à droite).

On voit les oscillations parasites de la PDF obtenue, notamment à 3,1 \AA et 3,8 \AA , qui sont quasi-absentes de la PDF synchrotron grâce au module du vecteur de diffusion plus élevé. A plus grande distance, il n'y a plus de différences entre les deux signaux. Ainsi, il faut être prudent sur l'interprétation des pics à basse distance, qui peuvent être soit des artefacts mathématiques, soit une information structurale réelle.

3.2.2 Essai sur un matériau cristallin

La PDF de la barytocalcite a été déterminée (Figure 66).

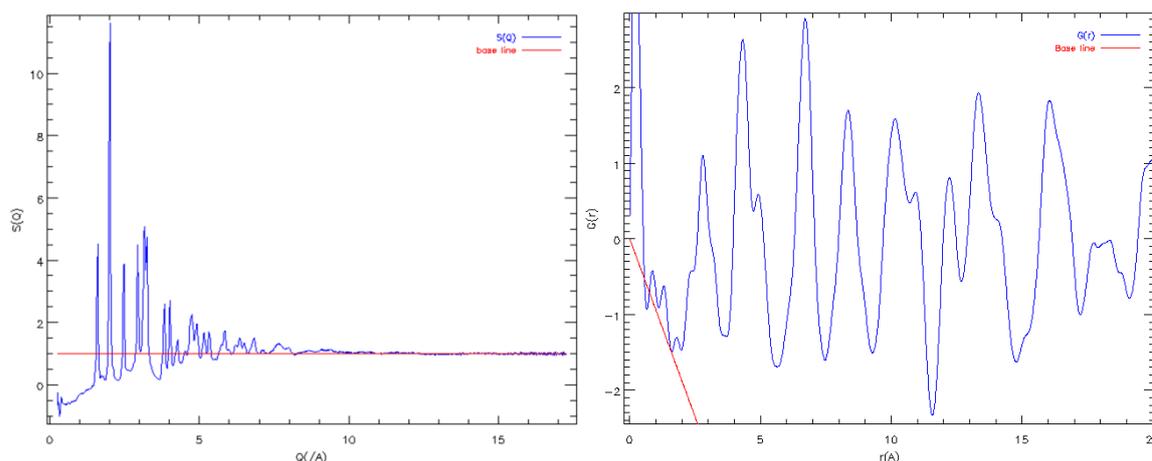


Figure 66. Phase $BaCa(CO_3)_2$: $S(Q)$ et PDF $G(r)$.

La technique PDF étant utile pour observer l'ordre local, il faut comparer la PDF expérimentale avec la PDF théorique. Sur la base des positions atomiques de la littérature, cette dernière est obtenue avec le logiciel PDFGui [167]. La comparaison est reportée sur la Figure 67.

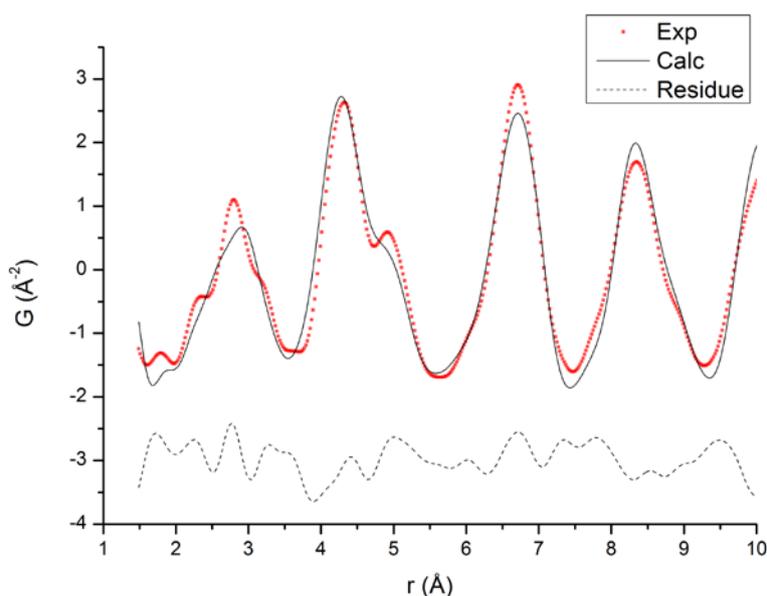


Figure 67. Phase $BaCa(CO_3)_2$, PDF $G(r)$ expérimentale, théorique et résidu.

On observe un bon accord entre la PDF théorique et la PDF expérimentale, ce qui suggère que la barytocalcite ne présentait pas un ordre à courte distance différent de celui à longue distance défini par les positions de Bragg. De plus, on peut constater l'absence d'une phase amorphe mélangée avec la barytocalcite dont les distances auraient été superposées avec celles de la barytocalcite.

Un exemple d'application pour un matériau à substitution cationique est présenté dans le §3.2.3. Un deuxième exemple d'application est montré pour un verre dans le § 3.2.4.

3.2.3 Localisation du césium dans un ferrocyanure de cuivre (K,Cs)₂CuFe(CN)₆

Cette étude permet d'améliorer la connaissance d'un matériau analogue au bleu de Prusse qui sert de sorbent du césium radioactif dans des effluents liquides.

3.2.3.1 Contexte technique et méthodologie

L'objectif de cette étude est de déterminer la localisation du césium dans ce matériau de formule K₂CuFe(CN)₆ qui accepte Cs en substitution partielle de K. La littérature reporte plusieurs structures possibles mais le diffractogramme du matériau indique qu'il cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille situé vers 9,99Å.

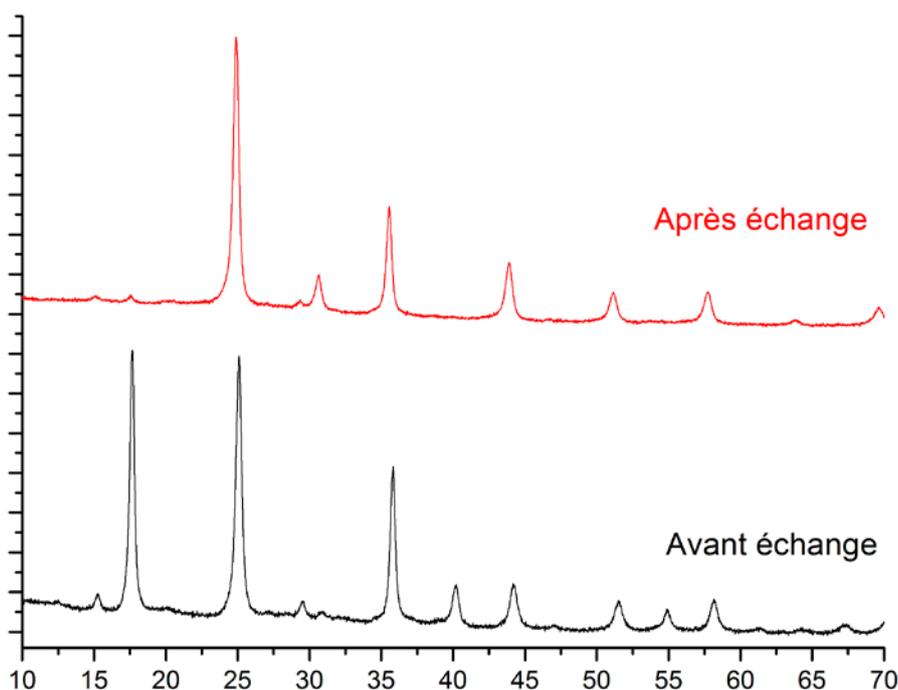


Figure 68. DRX avant/ après échange au césium d'une phase K₂CuFe(CN)₆

En présence de césium, un échange partiel avec le potassium est réalisé avec une augmentation du paramètre de maille vers 10,23Å (PDF04-014-638). Ceci est confirmé par les diffractogrammes reportés sur la Figure 68. Par ailleurs, on constate l'absence de réflexions supplémentaires donc de sur-structure éventuelle.

Pour une phase K₂CuFe(CN)₆, la littérature reporte deux structures dans la symétrie cubique :

- La fiche 04-010-1963 de la base PDF4+ (a=9,99Å) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (Figure 69). L'ion Cu est en position $4b$ (0,5;0;0), l'ion Fe est en position $4a$ (0;0;0), entouré de 6 atomes de carbone et azote et l'ion K est en position $8c$ (1/4;1/4;1/4). Cette structure est reportée par Rigamonti [168]. Dans la même référence, on trouve une structure avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, où le site K est scindé en 2 positions possibles, qui n'est pas référencée dans la base PDF4+ mais seulement dans la base COD (N°1010359) (Figure 70).
- La fiche 00-068-0151 de la base PDF4+ (a=9,99Å) avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (Figure 71). Cette structure dérive de la précédente mais comporterait des lacunes de groupements Fe(CN)₆ et le ligand NC du cuivre serait remplacé par de l'eau, dite coordonnée. A cela se rajoute soit un possible léger décalage du potassium par rapport à la position $8c$, soit la possibilité d'avoir de l'eau substituant le potassium, dite eau libre. Cette structure est reportée par Ojwang et al. [169].

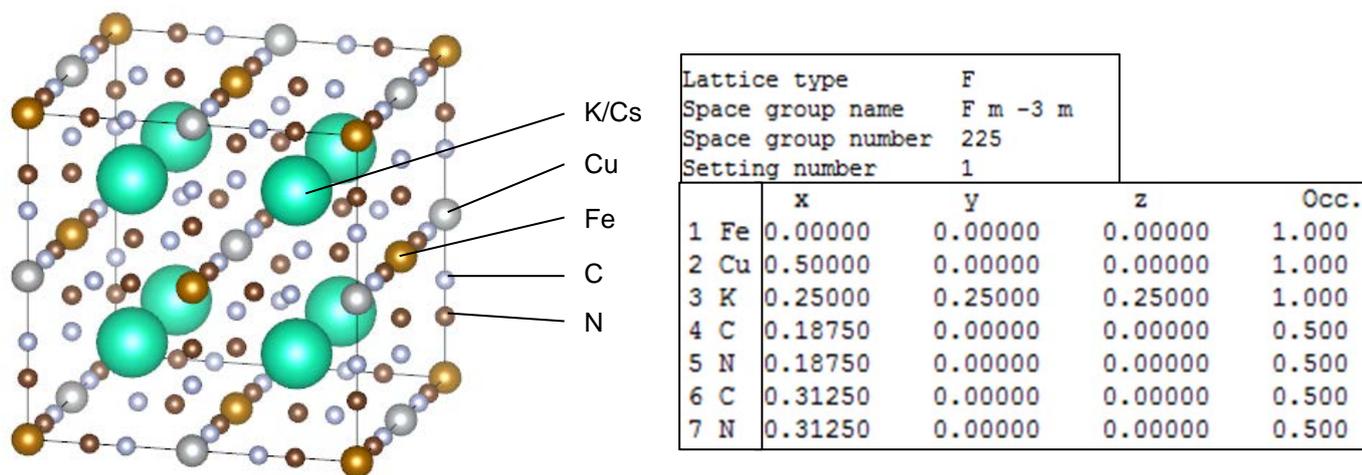


Figure 69. Structure de la phase $K_2CuFe(CN)_6$ en $Fm-3m$ (PDF 04-010-1963)

Title	C6 Cu Fe K2 N6							
Lattice type	F							
Space group name	F -4 3 m							
Space group number	216							
Setting number	1							
Lattice parameters								
a	b	c	alpha	beta	gamma			
9.99000	9.99000	9.99000	90.0000	90.0000	90.0000			
Unit-cell volume = 997.002930 Å ³								
Structure parameters								
		x	y	z	Occ.	B	Site	Sym.
1 K	K1	0.25000	0.25000	0.25000	1.000	1.000	4c	-43m
2 K	K2	0.75000	0.75000	0.75000	1.000	1.000	4d	-43m
3 Cu	Cu1	0.50000	0.50000	0.50000	1.000	1.000	4b	-43m
4 Fe	Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	1.000	4a	-43m
5 C	C1	0.19000	0.00000	0.00000	1.000	1.000	24f	2.m m
6 N	N1	0.31000	0.00000	0.00000	1.000	1.000	24f	2.m m

Figure 70. Structure de la phase $K_2CuFe(CN)_6$ en $F-43m$ (COD 1010359)

atom	site	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	sof
Fe	4a	0	0	0	1.57(2)	0.68(1)
Cu	4b	1/2	1/2	1/2	1.57(2)	1
C	24e	0.1917(4)	0	0	4.2(1)	0.68(1)
N	24e	0.3061(3)	0	0	4.2(1)	0.68(1)
O1	24e	0.212(2)	0	0	3	0.09(5)
O2	8c	1/4	1/4	1/4	1	0.2(1)
O3	32f	0.224(3)	0.224(3)	0.224(3)	1	0.16(6)
K1	32f	0.224(2)	0.224(2)	0.224(2)	1	0.04
K2	48g	0.325(4)	1/4	1/4	1	0.03

$a = 10.0487(2)$ Å, $R_p = 3.5\%$, $R_{wp} = 4.4\%$, $R_{exp} = 3.1\%$, $R_{Bragg} = 1.5\%$, $\chi^2 = 2.0$.

Figure 71. Structure de la phase Structure de la phase $K_2CuFe(CN)_6$ (PDF 00-068-0151)

L'affinement de Rietveld du matériau avant et après échange du Cs sur la base des deux structures n' pas donné satisfaction en termes d'accord sur les intensités de réflexions. Un χ^2 situé entre 6 et 18 a été atteint en affinant les positions et les taux d'occupations.

Sur la base du constat que les structures proposées dans la littérature ne permettaient pas de modéliser correctement nos diffractogrammes, il a été décidé d'évaluer l'apport des PDF utilisés en tant que technique mettant en avant les différences de l'ordre local du matériau avant et après l'échange au Cs.

3.2.3.2 Résultats apportés par la technique PDF

Les PDF de phase $K_2CuFe(CN)_6$ et $(K,Cs)_2CuFe(CN)_6$ ont été acquises et une première analyse a consisté à les comparer (Figure 72a). Ensuite un second traitement de ces mêmes données a été fait où l'on considère virtuellement que la phase $K_2CuFe(CN)_6$ constitue le porte échantillon contenant la poudre de la phase $(K,Cs)_2CuFe(CN)_6$. Cet artifice permet de ne voir que les corrélations Cs-X (Figure 72b). Dans la littérature, cette méthodologie a été appliquée avec succès au cas d'une zéolite accueillant du césium en interstitiel et où l'agencement des atomes de césium a été visualisé puis même modélisé [170].

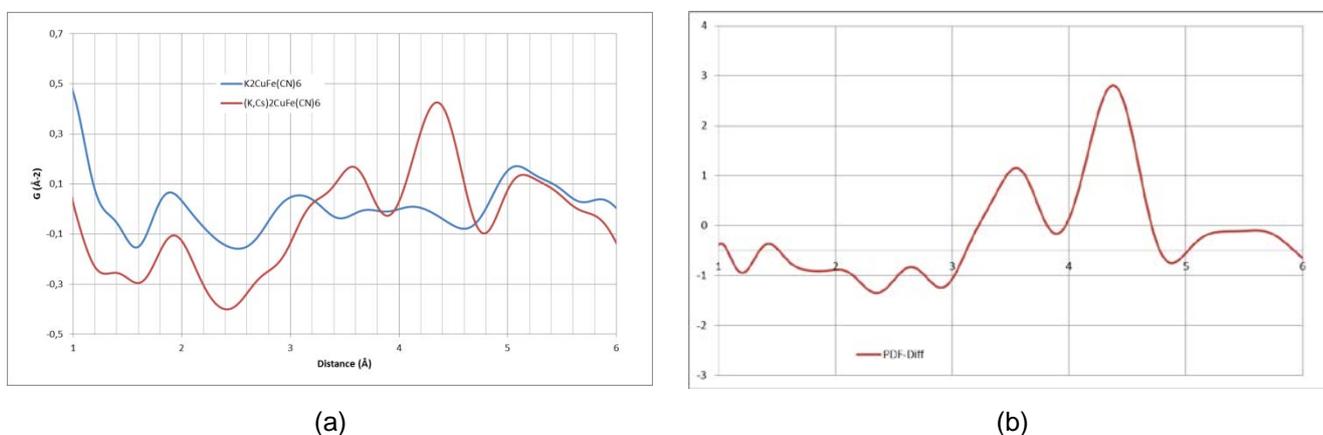


Figure 72. (a) PDF des phases $K_2CuFe(CN)_6$ et $(K,Cs)_2CuFe(CN)_6$ (b) PDF-Différence indiquant les corrélations Cs-X

L'analyse de la Figure 72a montre que les distances de la structure cubique du bleu de Prusse Fe-C ou Cu-N ($\approx 1,95\text{Å}$), Cu-Fe ($\approx 5,10\text{Å}$) et C-N ($\approx 1,40\text{Å}$) ont légèrement augmenté en raison de l'insertion du césium. Ceci est cohérent avec les mesures du paramètres de maille que l'on peut faire par diffraction de rayons X. De manière significative, on constate l'apparition de deux larges pics à $3,5\text{Å}$ et $4,4\text{Å}$, reliés à la présence de césium dans la structure.

Afin d'aider à déterminer la structure, une mesure par EXAFS au seuil du cuivre à 8979 eV sur la ligne ISS (Inner Shell Spectroscopy) au NSLS (National Synchrotron Light Source II) a été faite par les partenaires américains du projet dans lequel ce matériau est étudié. Les résultats sont encore en cours d'analyse mais il est confirmé que l'état d'oxydation du cuivre ne change pas. Sur la base du modèle structural d'Ojwang, on trouve des fortes similitudes entre EXAFS et PDF sur les distances à C-N, Fe-C ou Cu-N et Fe-Cu. Ce premier modèle indiquerait une contraction possible des liaisons Cu-O de $3,80\text{Å}$ à $2,56\text{Å}$, en présence de Cs. Ces deux valeurs ont été identifiées à la disparition du pic à $3,71\text{Å}$ et l'apparition d'un épaulement à $2,78\text{Å}$ sur les PDF correspondantes.

Sur cette première base, il a été proposé une première indexation de la plupart des pics des PDF avant et après échange avec le césium (Figure 73).

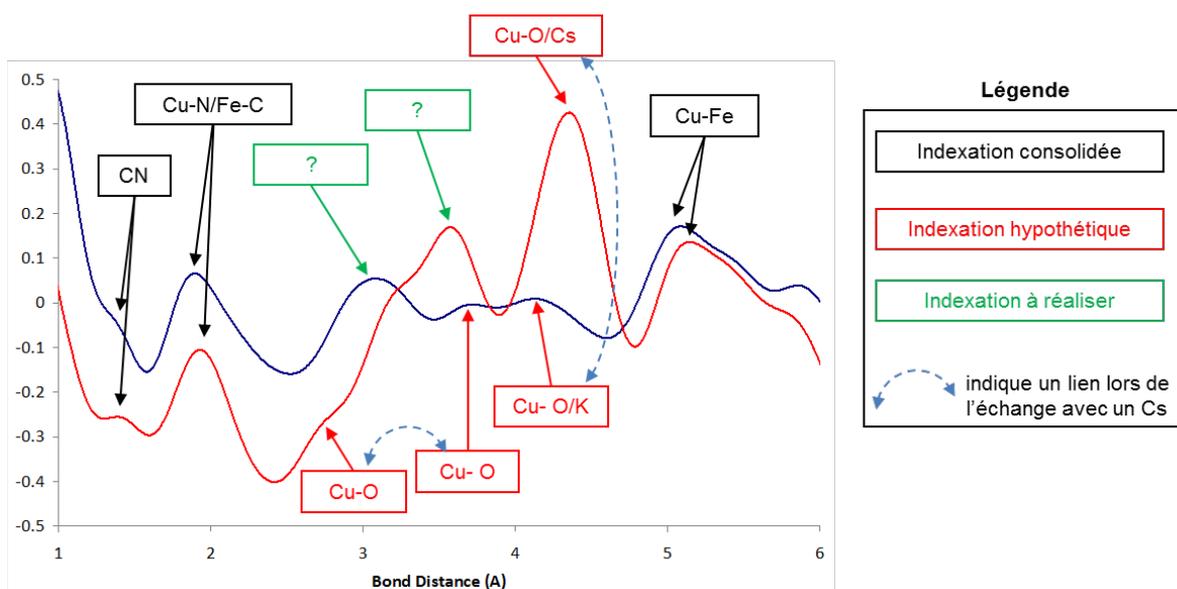


Figure 73. Première proposition d'indexation des PDF de la phase $K_2CuFe(CN)_6$ (bleu) et $(K,Cs)_2CuFe(CN)_6$ (rouge), non publié étude en cours

Le Tableau 23 montre les distances issues des données d'EXAFS et de PDF.

Sans Cs	EXAFS	PDF		Avec Cs	EXAFS	PDF	Cohérence PDF/EXAFS
C-N	1,21	1,39		C-N	1,22	1,41	Bonne
Fe-C ou Cu/N	1,89	1,90		Fe-C	1,89	1,94	Bonne
Cu-O	3,80	3,71		Cu-O	2,56	2,78	Incertaine
Cu-O/K	?	4,15 (Litt=4,44)		Cu-O/Cs	?	4,37	Incertaine
Fe-Cu	5,07	5,10		Fe-Cu	5,10	5,14	Bonne

Tableau 23. Comparaison des distances déterminées par EXAFS (Å), issues de la littérature avec des pics des PDF.

Ce travail est encore en cours de consolidation avec un prochain run de mesures EXAFS à Soleil prévu début février 2019, au seuil du césium.

3.2.4 Analyse d'un matériau amorphe : verre $SiO_2-B_2O_3-X$ (avec $X=Li_2O, Na_2O, K_2O$)

L'objectif de l'analyse est de déterminer la distance alcalin-oxygène des verres $SiO_2-B_2O_3-X$ (avec $X=Li_2O, Na_2O, K_2O$) dans le cadre d'une étude sur l'effet de l'alcalin sur la conduction ionique du verre. La PDF des verres a été réalisée (Figure 74).

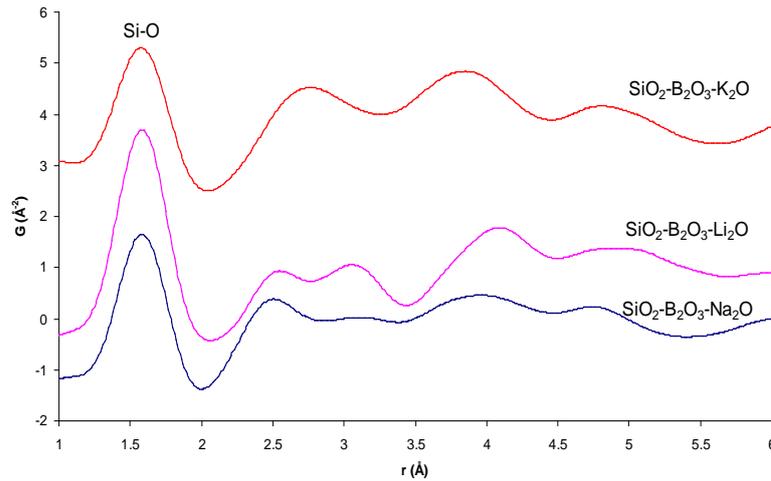


Figure 74. PDF expérimentales des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-X}$ (avec $X=\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$)

Afin de déterminer les distances alcalin-oxygène, la structure totale du verre a été modélisée par la technique EPSR Empirical Potential Structure Refinement qui est une modélisation de type Reverse Monte Carlo. A l'issue de la modélisation, une structure en 3D du verre est obtenue, ce qui permet d'extraire les paramètres structuraux d'intérêt : longueur de liaison, angles, coordinence des atomes, etc. A l'état initial, une boîte de 4000 atomes aléatoirement positionnés est créée. Les atomes sont répartis dans les proportions atomiques du verre étudié. Il est ensuite considéré que le potentiel d'interaction U entre deux atomes quelconques α et β est la somme d'un :

- Potentiel interatomique de type Lennard-Jones, paramétré par deux facteurs $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\beta}$, différents pour chaque type d'atome et un terme coulombien paramétré par une charge fictive $q_{\alpha\beta}$. Pour minimiser le temps de calcul, la portée de ce potentiel est coupée au-delà d'une certaine distance de l'atome.
- Potentiel empirique $U(EP)$ qui permet d'affiner l'accord entre la $F(Q)$ calculée et expérimentale.

$$U_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + U_{\alpha\beta}^{(EP)}(r)$$

Les paramètres $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\beta}$ et q pour chaque atome sont issus de la littérature (Tableau 24).

	Si	B	Na	Li	K	O
Epsilon (kJ/mol)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.35	0.25
Sigma (Å)	1.4	0.85	2.2	1.7	3.7	3.2
Charge (e)	+2	+1.5	+0.5	+0.5	+0.5	-1

Tableau 24. Paramètres Lennard-Jones utilisés pour la modélisation EPSR

L'énergie interne U de l'ensemble est calculée avec les potentiels interatomiques choisis et la position initiale des atomes. Un déplacement atomique aléatoire est généré et accepté si l'énergie interne U recalculée après le déplacement est minimisée. Au bout de 24h de calcul, un premier modèle structural est obtenu, $F(Q)$ calculée est superposée à la $F(Q)$ expérimentale. Idéalement, on vérifie que les extrema des deux fonctions sont alignés sans être nécessairement superposés, comme observé sur la Figure 75 à gauche. A ce stade, on vérifie que les distances partielles du modèle sont conformes à la littérature, pour la distance Si-O attendue à 1,6Å par exemple. On vérifie également le rapport entre les atomes de bore en coordinence 3 et 4. Dans ces verres simples, elle peut être estimée a priori par le rapport de Bray à 3,6 soit 60% du bore en coordinence 3 et 40% en coordinence 4 [171]. Dans le cas d'un mauvais ajustement des extrema, il est nécessaire de visualiser les distances partielles pour repérer si une distance connue du verre est sous ou sur-estimée. Il faut ensuite

recommencer la modélisation en ajustant les paramètres ε, σ , d'un des deux atomes de la paire et voir si l'ajustement est meilleur. Si l'ensemble paraît cohérent, on introduit le potentiel empirique dont la valeur est incrémentée par paliers successifs avec un temps de calcul suffisamment long entre chaque augmentation. Dans le cas du verre $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, un potentiel empirique de $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a permis d'obtenir un ajustement satisfaisant entre les deux fonctions de diffusion totale, tel qu'observé sur la Figure 75 à droite.

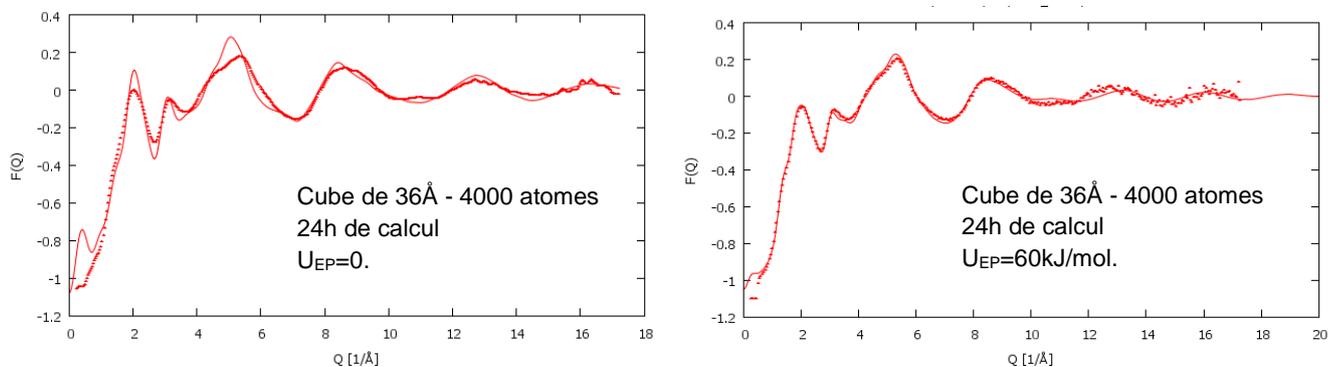


Figure 75. Affinement de la $F(Q)$ du verre $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ sans potentiel empirique (à gauche), avec un potentiel empirique de 60 kJ/mol (à droite)

A ce stade, on dispose d'un modèle de la structure du verre en 3D grâce à un ensemble de 4000 coordonnées x, y, z . Il est possible de refaire la modélisation avec plus d'atomes en laissant un temps de calcul suffisamment long. Ensuite on peut extraire toutes les informations structurales nécessaires, notamment les distances alcalin-oxygène dans notre cas (Tableau 25).

	Coordinance moyenne du bore déterminée	Coordinance moyenne du bore attendue (rapport de Bray)	Distance alcalin-O déterminée	Distance alcalin-O attendue
SBNa	$3,54 \pm 0,51$	3,6	2,26	2,1-2,6
SBLi	$3,65 \pm 0,47$		2,01	1,5-2,1
SBK	$3,67 \pm 0,45$		2,79	2,2-3,4

Tableau 25. Coordinences moyennes du bore et distances alcalin-oxygène obtenues par EPSR comparées aux valeurs attendues par la littérature.

La conductivité de ces verres en fonction de la température a été mesurée. En raison de la teneur molaire identique en alcalin entre les verres, il a été considéré que les différences de conductivité observées sont imputées à la structure locale de l'alcalin, et notamment la force de champ qui dépend de la distance alcalin-oxygène. Sur la base d'un modèle décrivant la conductivité théorique des verres, les distances alcalin-alcalin attendues ont été déterminées. Celles-ci ont été comparées aux mêmes distances issues du modèle structural affiné par EPSR et on observe un bon accord entre ces deux valeurs. Ce travail a permis d'utiliser les distributions de distances alcalin-oxygène affinées par modélisation plutôt que les valeurs de la littérature.

3.3 DRX HT : ETUDE IN-SITU DE LA CROISSANCE DE CRISTAUX DANS DU VERRE

Il s'agit d'un travail non finalisé sur l'utilisation de la DRX en température pour étudier la croissance et la dissolution de cristaux dans des verres. L'objectif premier est de pouvoir déterminer les gammes de température de croissance et dissolution par détection des réflexions des cristaux. Le second objectif est d'utiliser

l'élargissement des réflexions pour modéliser la forme des cristaux en fonction de la température afin d'analyser plus finement les éventuelles directions préférentielles de croissance et de dissolution. Cette étude a été réalisée sur un verre avec des apatites.

3.3.1 Notions de base

3.3.1.1 Formule de Scherrer

La taille moyenne L des cristallites, domaines cohérents cristallographiquement, est habituellement calculée par la formule de Scherrer à partir de l'élargissement des réflexions β_{obs} d'un diffractogramme après avoir retiré la contribution instrumentale β_{ins} (Équation 13).

$$(\beta_{obs} - \beta_{ins}) = \frac{\lambda}{L \times \cos \theta} \quad \text{Équation 13}$$

Lorsque la cristallite est petite, un fort élargissement des réflexions est attendu mais la hauteur de la réflexion peut être trop faible pour émerger du fond continu. Lorsque la cristallite croît, la teneur de la phase en question augmente et une réflexion apparaît avec un élargissement exploitable. Enfin, lorsque la cristallite dépasse une certaine taille, l'élargissement observé ne diminue plus car il est écranté par l'élargissement instrumental. Par exemple, on trouve dans la littérature des publications reportant la distribution en taille de cristallites de ZnO par exploitation de l'élargissement des raies [172,173,174]. Il s'agit d'une taille moyenne de la cristallite supposée sphérique donc isotrope.

3.3.1.2 Détermination expérimentale de la taille de cristallite

L'analyse du profil des raies d'un diffractogramme a été faite par le logiciel Fullprof. Il est supposé que les profils des raies sont décrits par une fonction de Voigt, approximée par une fonction pseudo-Voigt pour minimiser les temps de calcul (Équation 14).

$$\Omega(2\theta) = \eta \times G(2\theta, H_G) + (1 - \eta) \times L(2\theta, H_L) \quad \text{Équation 14}$$

La forme de la raie est déterminée par trois paramètres η , H_G et H_L . Habituellement H_G et H_L sont considérés égaux et suivent une fonction de Caglioti [175]. Pour cette étude, une fonction Thomson-Cox-Hastings où les contributions gaussiennes et lorentziennes ne sont pas égales a été utilisée [176]. Les trois paramètres sont décrits ci-dessous :

$$\eta = 1.366 \left(\frac{H_L}{H}\right) - 0.477 \left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0.111 \left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \quad \text{Équation 15}$$

$$\text{avec } H^5 = H_G^5 + 2.692H_G^4H_L + 2.428H_G^3H_L^2 + 4.471H_G^2H_L^3 + 0.078H_GH_L^4 + H_L^5$$

$$H_G^2 = U \times \tan^2 \theta + V \times \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta \quad \text{Équation 16}$$

$$H_L = X \times \tan \theta + Y / \cos \theta \quad \text{Équation 17}$$

Chaque composante a une contribution instrumentale et de l'échantillon. Pour la part instrumentale, U et V sont proches de zéro pour un diffractomètre de laboratoire, W et X dépendent des optiques, de la source de rayons X et P n'est pas utilisé [177]. Les paramètres W et X sont déterminés avec un échantillon ayant des cristallites de taille « infinie » pour permettre d'avoir $Y=0$ dans l'Équation 17. Ceci est réalisé avec une poudre de CeO_2 recuite 48h à 1300°C, sur la base de la littérature [178]. Un fichier de résolution instrumentale est généré et ajouté dans Fullprof. Ceci permet de retirer automatiquement la contribution instrumentale à l'élargissement expérimental.

La contribution de l'échantillon à l'élargissement expérimental est obtenue par l'affinement du diffractogramme. Il est démontré que la contribution des microdéformations et de la taille des cristallites est contenue dans les paramètres X et Y de l'Équation 17 [177]. On peut ainsi déterminer la taille des cristallites supposées isotropes de la même manière qu'avec la formule de Scherrer, mais de manière plus précise car ceci est fait sur toutes les réflexions.

3.3.1.3 Anisotropie de taille d'une cristallite

Si l'on mesurait l'élargissement propre de chaque réflexion, il serait possible de définir une longueur cohérence pour chaque plan diffractant hkl de la cristallite. Ainsi l'anisotropie de taille et la forme d'une cristallite pourraient être déterminées. Pour prendre en compte ce cas, la description du paramètre Y a été améliorée par l'ajout d'une combinaison d'harmoniques sphériques Y_{SPH} paramétrées par six paramètres spécifiques a_{SPH} qui vont être affinés. Le choix des harmoniques sphériques est relié à la classe de Laue du cristal [179]. Ainsi l'Équation 17 est modifiée (Équation 18).

$$H_L = X \times \tan \theta + \frac{Y + \sum(a_{SPH} \times Y_{SPH})}{\cos \theta} \quad \text{Équation 18}$$

Ces éléments sont implémentés dans le programme Fullprof et correspondent au Size-Model #19 du manuel dans le cas de l'apatite qui va être traitée ci-après [180]. Le programme calcule la longueur de cohérence de la cristallite dans chaque direction pour chaque réflexion et la visualisation de la cristallite en tenant compte des harmoniques sphériques se fait par le programme GFourier.

3.3.2 Exemple d'application : cristallisation d'apatites dans un verre

3.3.2.1 Introduction

La Figure 76 reporte les diffractogrammes d'une apatite mesurée à la température ambiante, d'un verre avec les mêmes cristaux d'apatite et ce même verre mesuré à une température de 750°C où les cristaux d'apatite croissent.

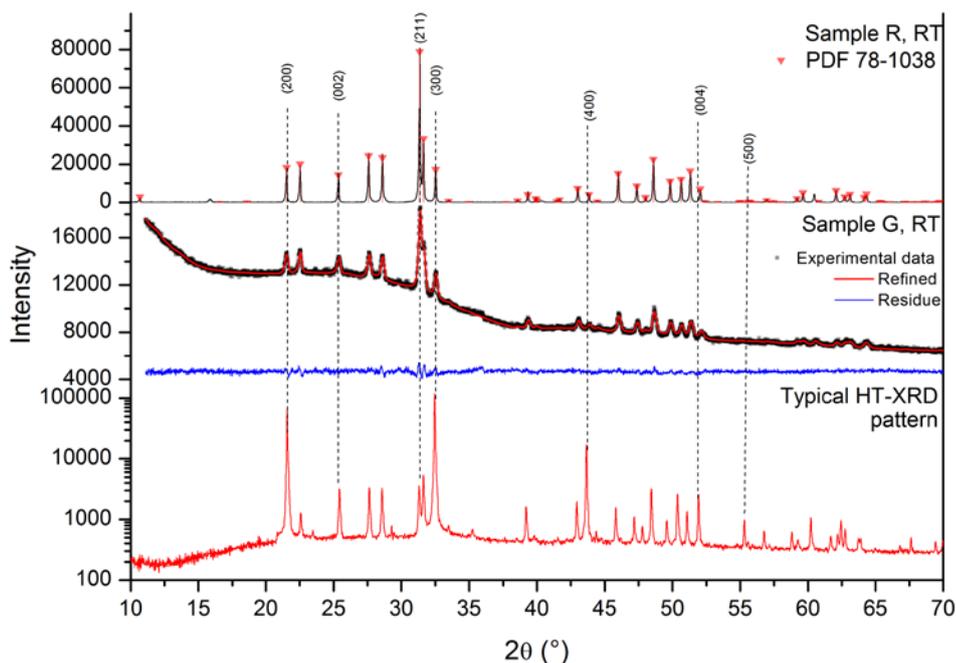


Figure 76. Diffractogrammes d'une apatite de référence avec la fiche PDF correspondante (haut), d'une apatite cristallisée dans un verre avec l'affinement de Rietveld (milieu) et d'une acquisition d'un verre à 750°C lorsqu'une apatite cristallise (bas). Les lignes en pointillés indiquent les surintensités observées sur le diffractogramme acquis en température.

Pour les premier et deuxième échantillons, les intensités de la fiche étalon PDF00-078-1038 correspondent aux intensités expérimentales. Ceci indique que les structures cristallines de ces apatites sont conformes à celle de l'étalon, une composition moyenne $Ca_{1.9 \pm 0.1}Nd_{7.9 \pm 0.1}(SiO_4)_6O_2$ avec une maille avec $a=9.5275 \pm 0.0035 \text{ \AA}$ et $c=7.0215 \pm 0.0030 \text{ \AA}$ sont déterminées. Pour le verre mesuré en température, on retrouve les réflexions de l'apatite mais avec des surintensités pour des plans particuliers notés sur la Figure 76. Ce sont les plans (h00), (h-h0), (-

hh0), (0k0), (0-k0) du système hexagonal, représentés sur la Figure 77a avec un cliché MEB typique de l'échantillon de verre cristallisé sur la Figure 77b.

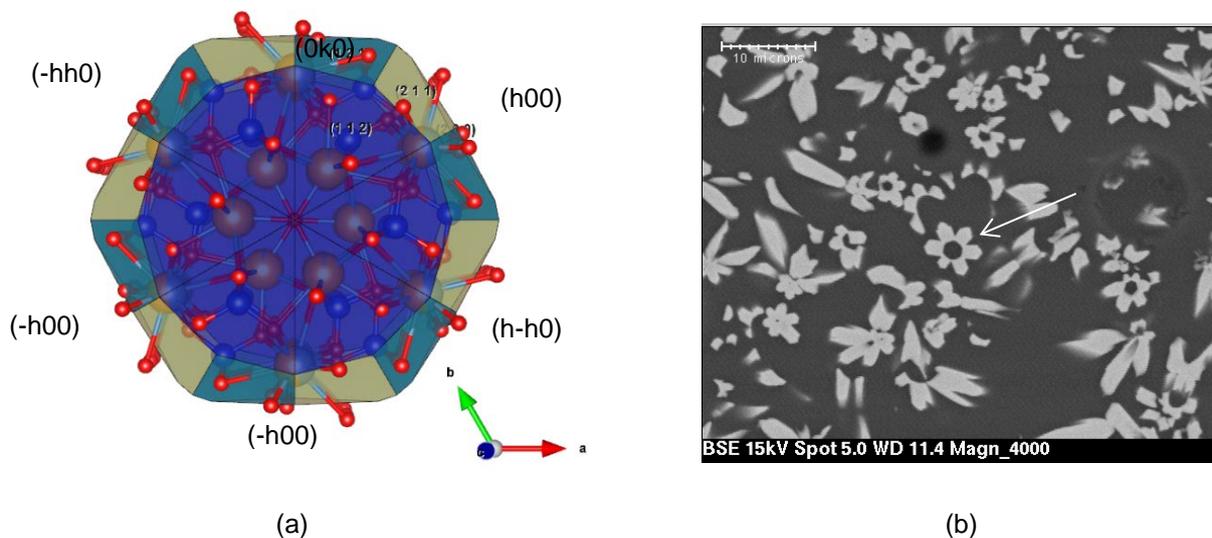


Figure 77. (a) Localisation des plans cristallographiques à l'origine des surintensités sur le diffractogramme obtenu en température et (b) image typique d'une apatite dans un verre cristallisé 24h à 720°C. La flèche indique un cristal qui a la même orientation que la figure de gauche.

Sur le cliché MEB, tous les cristaux ont une forme d'étoile à 6 branches avec des orientations aléatoires. Toutefois les branches sont d'une grande taille, ce qui indiquerait que ces cristaux croissent par celles-ci principalement. La surreprésentation des plans cristallographiques correspondants aux branches peut expliquer les surintensités observées. L'absence d'orientations préférentielles des apatites a été vérifiée par EBSD (Figure 78).

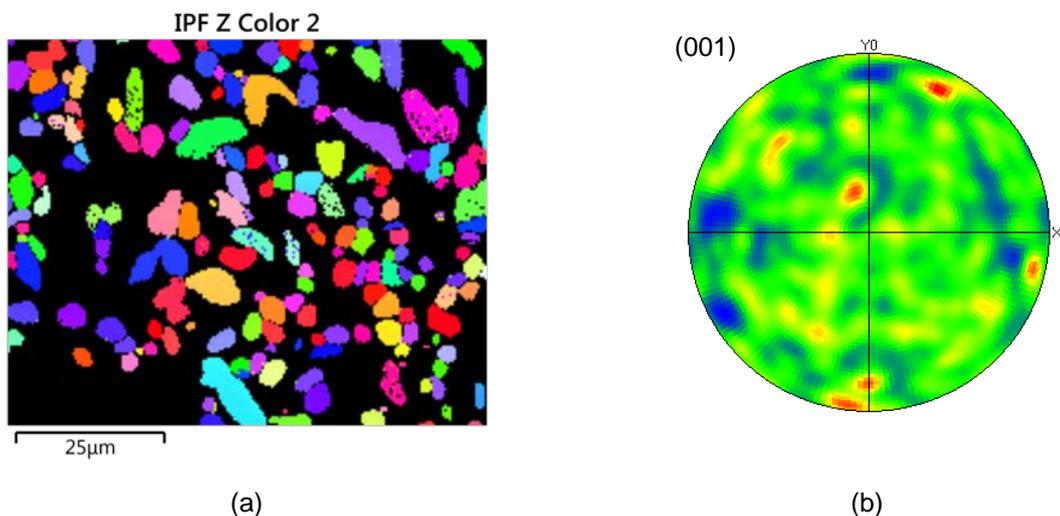


Figure 78. (a) Cristaux d'apatite colorés en fonction de l'orientation de l'axe c (b) figure de pôle de l'axe c par rapport à la direction 001.

Les deux figures montrent que les particules sont monocristallines et dénuées d'orientation préférentielle qui aurait pu expliquer les surintensités observées.

3.3.2.2 Mesures par DRX en température

La poudre de verre est placée dans une coupelle en platine disposée sur un filament chauffant en platine d'un four commercial Anton Parr HTK16. Ce dispositif est monté sur un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD

travaillant en géométrie Bragg-Brentano avec un tube cuivre. Une acquisition de plusieurs diffractogrammes lors de paliers à différentes températures est reportée dans la Figure 79.

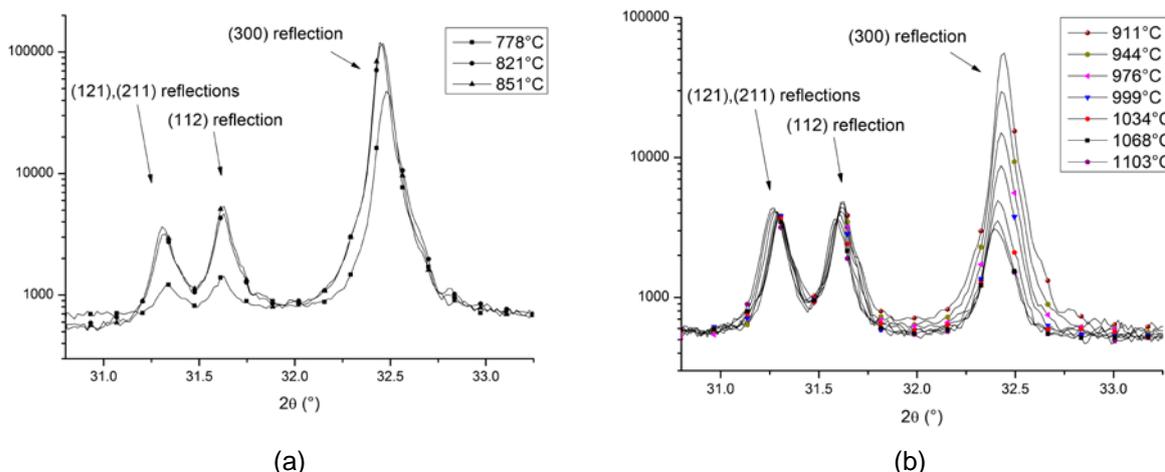


Figure 79. (a) Diffractogrammes acquis lors de la croissance des cristaux dans le verre (b) Diffractogrammes acquis lors de la dissolution des cristaux dans le verre.

3.3.2.3 Traitement des diffractogrammes lors de la croissance des apatites ($T < 870^\circ\text{C}$)

La Figure 80 reporte les formes des cristallites modélisées à partir des diffractogrammes obtenus à 778°C et 821°C .

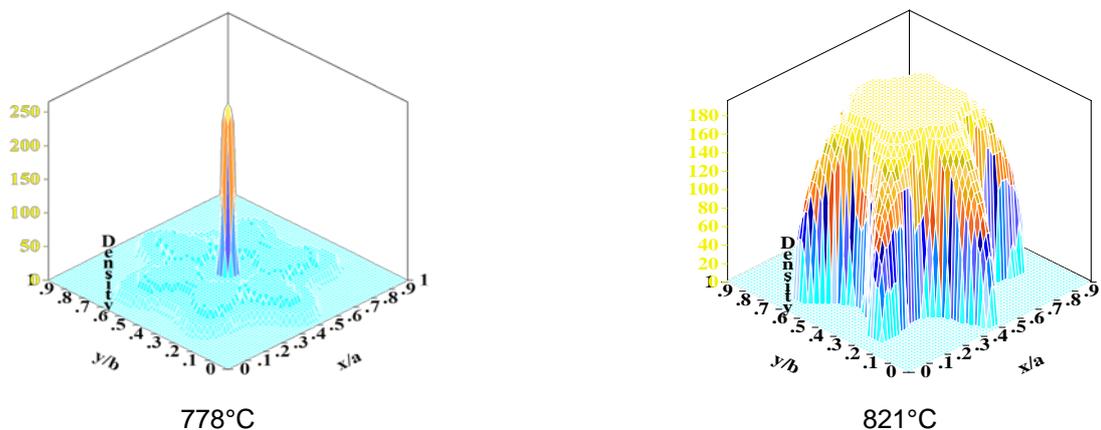
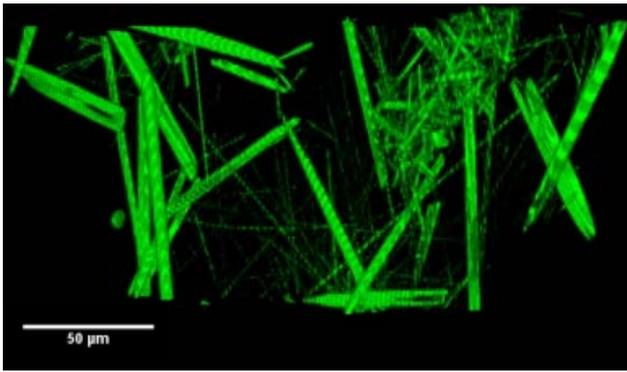
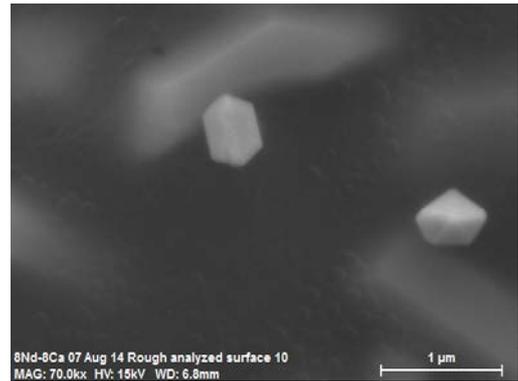


Figure 80. Forme de la cristallite modélisée à partir des diffractogrammes obtenus à 778°C et 821°C dans un plan a,b

Il a été montré que les apatites sont monocristallines et donc les constatations issues des modélisations, valables pour les cristallites, le sont également pour les cristaux. A 778°C , la modélisation indique des cristaux ayant une grande longueur de cohérence vers l'axe c sans débordement sur les distances du plan a,b. Ceci semble indiquer la croissance d'apatites sous la forme d'aiguilles, ce qui a déjà été montré auparavant dans une thèse faite au laboratoire [181] (Figure 81a). A 821°C , la modélisation montre l'apparition d'une forme d'étoile à 6 branches contenues dans le plan a,b en raison d'un différentiel de longueurs de cohérences. L'observation MEB de l'échantillon confirme la présence de cristaux à base hexagonale (Figure 81b). La modélisation montre un plateau au niveau de l'axe c indiquant la limite de la résolution de la technique : la longueur de cohérence est si grande que l'élargissement s'est réduit à une valeur inférieure à l'élargissement instrumental.



(a) Aiguilles creuses d'apatite visualisées par tomographie X



(b) Cliché MEB de l'échantillon analysé à 821°C

Figure 81. Observations expérimentales

3.3.2.4 Traitement des diffractogrammes lors de la dissolution des apatites ($T > 870^\circ\text{C}$)

La Figure 82 reporte les formes des cristallites modélisées à partir des diffractogrammes obtenus à 976°C après 20 min de palier puis après 20 min supplémentaires.

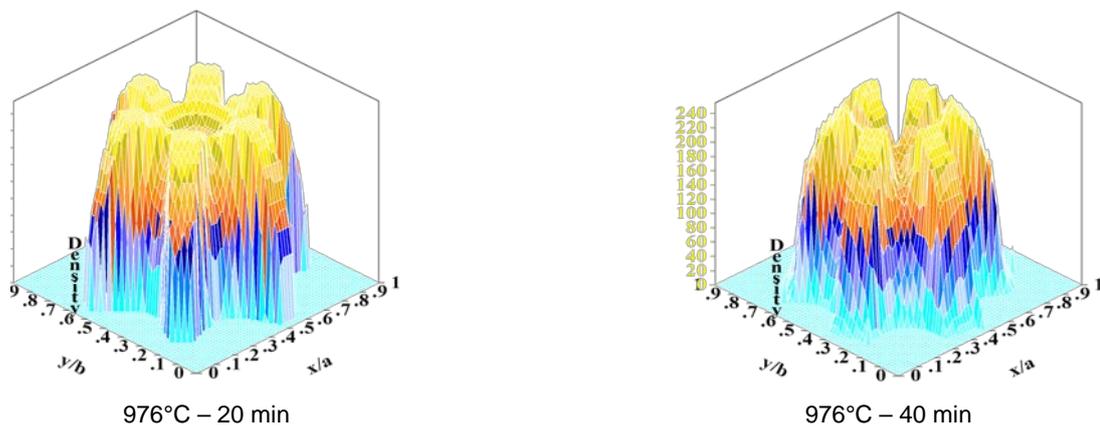


Figure 82. Forme de la cristallite modélisée à partir des diffractogrammes obtenus à 976°C (a) après 20 min et (b) après 20 min supplémentaire (couleurs arbitraires)

Après 20 min à 976°C , on observe une nette différence par rapport à la modélisation faite à 821°C . Un évidement apparaît au centre du cristal modélisé tandis que les branches de l'étoile ne semblent pas impactées. Ceci indique une dissolution de l'apatite par son centre, ce qui est confirmé par les observations MEB (Figure 83). Une modélisation identique est faite après 20 min supplémentaires avec un évidement central plus conséquent.

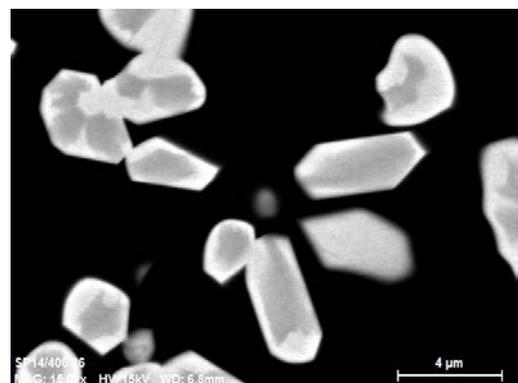
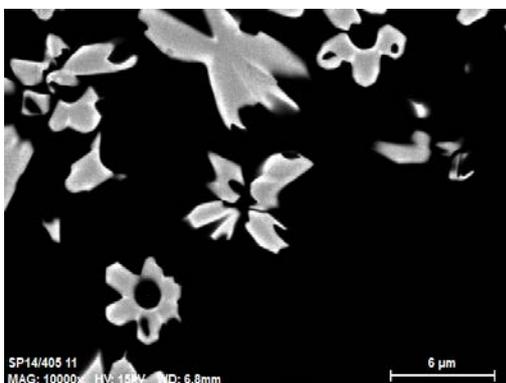


Figure 83. Observations expérimentales de cristaux par MEB

Les modélisations des diffractogrammes obtenus dans le domaine de cristallisation et dissolution des apatites permettent de proposer un premier scénario de l'évolution de la forme des cristaux.

On peut raisonnablement supposer une nucléation de l'apatite sous la forme d'une aiguille orientée selon l'axe c suivi d'une croissance de la base hexagonale avec la formation d'une étoile à 6 branches par croissance préférentielle de plans particuliers pour une température inférieure à 870°C. Pour une température supérieure à 870°C, les apatites formées se dissolvent dans le verre. On suppose une dissolution préférentielle de l'étoile par le centre tandis que les branches sont peu impactées. Lorsque le trou central rejoint les jonctions entre les branches de l'étoile, celle-ci se disloque complètement et on retrouve des reliquats de branches qui se dispersent librement dans la fonte.

3.4 CONCLUSIONS DE LA PARTIE CARACTERISATION

Les exemples abordés montrent que la diffraction et la diffusion de rayons X permettent d'accéder à de nombreuses informations qui montrent que les matériaux obtenus s'écartent assez souvent de l'idéalité. Par exemple, la modélisation Rietveld permet d'accéder à de nombreux paramètres d'une phase : composition, teneur massique, taille des cristallites, microdéformations, orientations préférentielles, etc. Toutefois, la justesse des résultats obtenus doit être évaluée avec discernement. Par exemple, il est utile de veiller à ce que le nombre de réflexions exploitables dans le diffractogramme soit bien supérieur aux nombres de paramètres affinés lors de la modélisation afin de ne pas sur-interpréter un diffractogramme.

La diffusion totale est une méthode d'analyse puissante puisqu'elle est applicable à une variété de matériaux, cristallins ou amorphes, nanoparticules et même liquides. Cette technique est accessible avec un diffractomètre de laboratoire et permet d'obtenir des résultats pertinents. La diffusion totale amène une information locale, qui est invisible pour la diffraction. C'est un outil puissant de caractérisation à l'échelle quasi-atomique, accessible avec un diffractomètre de laboratoire. Toutefois, le faible flux d'une source de laboratoire nécessite un temps d'acquisition de 16h ne permet pas de faire du temps résolu. Il est alors nécessaire de passer sur les grands instruments où une PDF peut être acquise en quelques ms. La PDF de laboratoire peut permettre d'appuyer une demande sur des grands instruments, d'autant plus que les logiciels de traitement des données sont identiques.

4. PERSPECTIVES PROFESSIONNELLES

La rédaction de ce manuscrit a été réalisée à un moment particulier de ma carrière. Après 12 années passées au laboratoire de formulation de matériaux (LDMC) du service de vitrification (SEVT), j'ai réalisé une mutation interne en janvier 2019. Je travaille désormais dans le laboratoire de développement de procédés de vitrification (LDPV) au sein du même service SEVT. Cette mutation me permet d'élargir mes compétences matériaux à l'aspect procédé tout en restant dans le domaine de la vitrification, et plus largement sur la thématique du conditionnement des déchets nucléaires.

La rédaction du manuscrit m'a permis d'analyser la méthodologie de travail que j'avais suivie, d'une manière consciente ou non. A l'avenir, je compte utiliser davantage de collaborations internes ou externes pour faire avancer plus efficacement les études actuelles ou à venir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 J.L. Ouvrier-Buffet, D. Morel, N. Massoni, Brevet WO 2004/025694, Dispositif d'imagerie bi-spectrale par fabrication superposée simultanée de deux imageurs, CEA/LETI Grenoble.
- 2 N. Massoni, J.L. Ouvrier-Buffet, A. Perez Brevet WO 2005/057148, Dispositif amélioré de mesure d'énergie à deux positions, CEA/ LETI Grenoble.
- 3 N. Massoni, A. Beaumont Martinent, J.Y. Laurent (2007) *Journal of Power Sources* 166, 68-73
- 4 N. Massoni, J. Rosen, M. Chartier, T. Cozzika (2013) *Journal of Nuclear Materials* 441, 152–158
- 5 N. Massoni, S. Le Gallet, S. Hoffmann, P. Launeau, Y. Grin (2015) *F. Journal of the European Ceramic Society* 35, 297-308
- 6 N. Massoni, C. Marcou, J. Rosen, P. Jollivet (2014) *Journal of Nuclear Materials* 454, 230–237
- 7 N. Massoni, S. Le Gallet (2016) *Journal of Nuclear Materials* 476, 13-19.
- 8 N. Massoni, S. Le Gallet, F. Bernard (2011) Journées Matinex Bilan 2011 - IPNL Lyon (Poster)
- 9 N. Massoni (2016) *Journal of Nuclear Materials* 479, 365-373.
- 10 N. Massoni, J.C. Ruiz (2017) *Brief Comm Oxid. Met.* doi10.1007/s11085-017-9781-x
- 11 N. Massoni, A. Achahbouni, Brevet WO 2012/072700A2, Procédé de préparation d'un matériau composite verre-carbure de silicium, CEA Marcoule
- 12 F. Bosc-Rouessac, R.M. Marin- Ayrat, A. Haidoux, N. Massoni and F. Bart (2008) *Journal of Alloys and Compounds* 466, 551–557
- 13 F. Rouessac, R.M. Ayrat, N. Massoni (2009) *Materials Research Bulletin* 44, 2134–2138.
- 14 R.M. Ayrat, F. Bosc-Rouessac, A. Haidoux, N. Massoni, F. Bart (2008) IX International symposium on Self-propagating High temperature Synthesis - Dijon (Poster)
- 15 F. Bosc-Rouessac, R.M. Ayrat, N. Massoni, F. Bart (2008) *Atalante* 2008, Montpellier (Poster)
- 16 E. Gasnier, I. Bardez-Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, N. Massoni, S. Ory, M. Cabie, S. Poissonnet, D.Massiot (2014) *Journal of Non-Crystalline Solids* 405, 55–62
- 17 P. Chevreux, A. Laplace, E. Deloule, L. Tissandier, N. Massoni (2017) *Journal of Non-Crystalline Solids* 457, 13-24
- 18 E. Nicoleau, F. Angeli, S. Schuller, P. Jollivet, N. Massoni, J. Rogez, Y. Ravaux (2013) *Sumglass 2013, Le Pont du Gard* (poster).
- 19 O. Delattre, E. Regnier, S. Schuller, S. Poissonnet, N. Massoni, M. Allix, and G. Matzen (2012) *Atalante 2012 – Le Corum Montpellier* (Poster).
- 20 E. Gasnier, I. Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, N. Massoni, S. Poissonnet, D. Massiot (2013) 23rd International Congress Of Glass (ICG) – Prague (Poster)
- 21 N. Massoni, P. Chevreux (2016) *Acta Crystallographica* E72, 1434-1437
- 22 N. Massoni, R. Hegron, L. Campayo (2018) *Acta Crystallographica* E74, 955-959
- 23 M. Neyret, M. Lenoir, A. Grandjean, N. Massoni, B. Penelon, M. Malki (2015) *Journal of Non-Crystalline Solids* 410, 74–81
- 24 N.Massoni, M. Neyret (2013) Total scattering analyses of simple borosilicate Glass, *Sumglass 2013, Le Pont du Gard* (poster).
- 25 N. Massoni, O. Bouty (2011) Total scattering analyses of glass and ceramics in the context of nuclear waste containment, *Workshop Add2011 – ILL Grenoble* (Poster).

-
- 26 Panorama Energie Climat, DICOM-DGEC/CHE/16188 - Juillet 2016, https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/dgec_panorama_energie_climat_16.pdf, consulté le 24 juillet 2017.
- 27 H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier (1998) Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, Collection du Commissariat à l'énergie atomique. Série synthèses Eyrolles.
- 28 Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé (2008) Monographie DEN, Éditions du Moniteur, ISBN 978-2-281-11376-1
- 29 Panorama Energie Climat, DICOM-DGEC/CHE/16188 - Juillet 2016, https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/dgec_panorama_energie_climat_16.pdf, consulté le 24 juillet 2017.
- 30 M. Bourgeois (2000) Retraitement du combustible – Principales opérations, Techniques de l'ingénieur BN3650 V1.
- 31 M., Dubourg (1996) Carbone 14 SARL
- 32 M.S. Yim, F. Caron, "Life Cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation", Progress in Nuclear Energy, 2005, In Press.
- 33 Rapport CEA DGR 177, date non précisée.
- 34 R.A. Van Konynenburg (1994) Waste Management 14, 363-383.
- 35 C. Cau Dit Coumes, L. Campayo, F. Frizon, N. Massoni, A. Salvatores, A. Vaudano (2010), NT CEA/DEN/MAR/DRCP/SE2A/2010, Diffusion Restreinte.
- 36 <http://www.aveva.com/FR/activites-2315/rultats-du-contrle-des-rejets-de-l-usine-aveva-la-hague.html>, page consultée le 21 mai 2015
- 37 www.cigeo.com, consulté le 25 mars 2018.
- 38 R.D. Scheele, L.L. Burger (1982) Battelle Pacific Northwest Laboratory Report, PNL-4447,
- 39 L.E. Trevorow, G.F. Vandegrift, V.M. Kolba, M.J. Steindler (1983) Rapport ANL 83 57 DE 84 00985.
- 40 A.G. Evans, W.E. Prout, J.T. Buckner, M.R. Buckner (1980) Management of radioactive waste gases from nuclear fuel cycle Volume 1 Comparison of alternatives.
- 41 P. Taylor (1991) A survey of methods to immobilize tritium and carbon 14 arising from a nuclear fuel reprocessing plant, AECL 10300 CA9200252.
- 42 A. Briggs, D. Hart (1989) The management of carbon 14 and iodine 129 wastes. DOE/RW/89.031.
- 43 H.A. Kearsy, I.W. Cumming (1984) Product evaluation task force – Phase one for barium carbonate. DOE/RW/84/181
- 44 R. Plumb (1984) The management of gaseous wastes from reprocessing containing volatile fission products, Progress in Nuclear Energy 13, 63-74.
- 45 P.H. Bruecher (1986) Treatment and disposal of special radioactive wastes comprising tritium, carbon 14, krypton 85 and iodine 129. Radioactive waste management and the nuclear fuel cycle, vol 7, pp. 195-207.
- 46 R.P. Bush, G.M. Smith, I.F. White (1984) Carbon 14 waste management EUR 8749 EN.
- 47 A. Saturnin, P. Sarrat (2010), DEN/MAR/DTEC/SGCS NT 2010-DR7.
- 48 S. Mori, H. Akatsuka, M. Suzuki (2000) Proceedings of the 4th Japan-Korea Seminar on Advanced Reactors
- 49 P. Taylor (1987) Solubility and stability of inorganic carbonates: an approach to the selection of a waste form for carbon 14, AECL 9073.
- 50 W. A. Hart, O. F. Beumel (1973) pp. 355-356 dans Bailar et al., Vol. 1.

-
- 51 A.C. Roberts, A.P. Sabina, Bonardi, J.L. Jambor, R.A. Ramik, B.D. Sturman, M.J. Carr (1986) *Can. Mineral.* 24, 455-459
- 52 B.J. Aylett (1973) p. 293 in Bailar et al., Vol. 3
- 53 B. Chiswell, M.B. Mokhtar (1986) *Talanta* 33, 669-677.
- 54 H. Henmi, M. Mori, T. Hirayama, N. Mizutani, M. Kato (1986) *Thermochim. Acta* 104, 101-109.
- 55 A.K. Alwan, P.A. Williams (1979) *Transition Met. Chem.* 4, 128-132.
- 56 H. Ehrhardt, H. Schweer, H. Seidel (1980) *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 462, 185-198.
- 57 A. Grandjean, G. Leturcq, C. Baron, Utilisation de carbonates mixtes frittés pour le confinement de carbone radioactif, Brevet EN 03/12591.
- 58 A. Grandjean, G. Leturcq (2005) *J. Nucl. Mater.* 345, 11–18.
- 59 C. Guy (2001) Conditionnement du carbone 14 produit lors du retraitement du combustible dans un lian hydraulique : proposition de programme, NT SEP01-118
- 60 R. Dayal (1995) The role of cementitious Materials for C-14 Waste Disposal, Proceedings of the 5th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, American Society of Mechanical Engineers, pp. 1009-1013.
- 61 Guy C., Synthèse bibliographique des différentes voies de conditionnement du carbone 14 produit lors du retraitement du combustible, NT/SEP 00/45, 2000
- 62 P. Jollivet (1987) Moyens de piégeage du carbone 14, étude bibliographique, NT SCPR/87/11
- 63 N. Galy (2016) Comportement du 14C dans le graphite nucléaire : effets de l'irradiation et décontamination par vaporéformage, thèse de doctorat, Université Claude Bernard.
- 64 Courrier de l'ASN à EDF, 22 juillet 2016, lien internet
- 65 F. Bosc-Rouessac, R.M. Marin- Ayrat, A. Haidoux, N. Massoni and F. Bart (2008) *Journal of Alloys and Compounds* 466, 551–557.
- 66 F. Rouessac, R.M. Ayrat, N. Massoni (2009) *Materials Research Bulletin* 44, 2134–2138
- 67 F. Almeida Costa Oliveira, B. Granier, J. M. Badie, J. Cruz Fernandes, L. Guerra Rosa, N. Shohoji (2007) *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25, 351-357.
- 68 www.gen-4.org, consulté le 2 février 2019.
- 69 F. Delage, Traitement Conditionnement des modérateurs et structures en graphite des réacteurs HTR Approche bibliographique, NT SEP 03/206, 2003.
- 70 A.A. Moghissi, H.W. Godbee, S.A. Hobart (1986) *Radioactive Waste Technology; The American Society of Mechanical Engineers.*
- 71 M. Dubourg (1996) The carbon 14 cycle, XA9848078
- 72 G.R. Plumb (1983) *Progress In Nuclear Energy* 13, 63-74.
- 73 W. Stumm, J.J. Morgan (1981) *Aquatic chemistry* Ed. John Wiley & Sons, New York.
- 74 Common Thermodynamic Data Base, <http://ctdp.enscm.fr>.
- 75 *Handbook of Chemistry and Physics* 84th Edition CRC Press 2004.
- 76 O. Wolfram, R.E. Krupp (1996) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3983-3994.
- 77 M.N. Rahaman (2003) *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press.
- 78 Y. Lin, L. Feng, J. Hao, Y. Liu, S. Hu, J. Zhang, W. Yang (2014) *J. Anal. At. Spectro.* 29, 1686-1691.
- 79 P. De Silva, L. Bucea, V. Sirivatnanon, D.R. Moorehead (2007) *J. Mater. Sci.* 42, 6792-6797

-
- 80 F. Tetard, D. Bermache-Assollant, E. Champion, P. Lortholary (1997) *Solid State Ionics* 101-103, 517-525.
- 81 F. He, F. Yang, J. Zhu, Y. Peng, X. Tian, X. Chen (2015) *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 223-228.
- 82 A. Chroscicka, Z. Jaegermann, P. Wychowanski, A. Ratajska, J. Sadio, G. Hoser, S. Michałowski, M. Lewandowska-Szumiel (2015) *Ann. Biomed. Eng.* 44, 2145-2157
- 83 A.S. Vlasov, A.A. Poroskova (1997) *Glass Ceram.* 54, 11-12
- 84 N. Yamasaki, T. Weiping, K.J. Jun (1992) *J. Mater. Sci. Lett.* 11, 934-936
- 85 P. Launeau et al. (2010) *Tectonophysics* 492, 230-239.
- 86 J. Rodriguez-Carvajal (1993) *J. Phys. B* 192, 55–69.
- 87 V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus (2014) *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 229, 345–352
- 88 A. LeBail, H. Duroy, J.L. Fourquet (1988) *Mater. Res. Bull.* 23, 447.
- 89 A.L. Patterson (1939) *Phys. Rev.* 56, 978–982
- 90 K. Momma, F. Izumi (2011) *J. Appl. Cryst.* 44, 1272–1276
- 91 F.H. Chung (1974) *J. Appl. Cryst.* 7, 519-525.
- 92 B. Dickens, J.S. Bowen (1971) *Phys. Chem.* 75A, 3.
- 93 R.L. Frost, M.J. Dickfos, Raman and infrared spectroscopic study of the anhydrous carbonate minerals shortite and barytocalcite, *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2008) 143–146
- 94 R. L. Carr (1965) *Evaluating Flow Properties of Solids*, *Chem. Eng.* 18, pp. 163168.
- 95 L.L.Y. Chang (1971) *Am. Mineral.* 56, 1660.
- 96 *Handbook of Chemistry and Physics* (2004) 84th ed. CRC Press.
- 97 D.R. Peacor, E.J. Essene, A.M. Gaines (1987) *American Mineralogist* 72, 319-328.
- 98 J.M. Longo et al. (1989) *Solid State Ionics* 32/33, pp. 409-412.
- 99 C. Suryanarayana (2001) *Prog. Mater. Sci* 46, 1-84.
- 100 http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Na2CO3-NaNO3.jpg&dir=FTsalt, consulté le 01/05/2018
- 101 T. Bauer, D. Laing, U. Kröner, R. Tamme (2009) *The 11th International Conference on Thermal Energy Storage – Effstock* 14–17 June in Stockholm, Sweden.
- 102 S.M. Antao, I. Hassan, W.H. Mulder, P.L. Lee (2008) *Phys. Chem. Miner.* 35, 545–557.
- 103 C.H. Yoder, N.J. Flora (2005) *Am. Miner.* 90, 488–496
- 104 M. Jansen (1979) *Angew. Chem.* 91, 762.
- 105 K.H. Stern (1972) *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 747.
- 106 R.L. Coble (1961) *J. Am. Ceram. Soc.* 32, 787-792.
- 107 C.A. Jouenne, *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux* (1990), Ed. Septima.
- 108 K.P. Furlong, R.B. Hanson, J.R. Bowers (1991) *Reviews in mineralogy* 26, 437-505.
- 109 M. Ksiazek and M. Tangstad (2011) *Southern African Pyrometallurgy Conference*, Johannesburg, 6–9 March 2011
- 110 Page wikipédia consultee le 21 mai 2018
- 111 M. Földvári (2011) *Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary*, volume 213.
- 112 C.W. Beck (1950) *Am. Mineral.* 35, 985-1013.

-
- 113 K. Iwafuchi, R. Otsuka (1982) *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan* 98, 1211-1218.
- 114 L.A. Hollingbery, T.R. Hull (2010) *Thermochimica Acta* 509, 1-11.
- 115 R. Ozao, R. Otsuka (1985) *Thermochimica Acta* 86, 45-58.
- 116 Synthèse par voie solide et frittage de céramique à structure monazite (2005) Thèse D. Bregiroux Université de Limoges.
- 117 Kutty et al (2005) *J. Nuc. Mat* 340, 113-118
- 118 D. Bernache-Assolant (1993) *Chimie- Physique du frittage*, Ed. Hermès, ISBN 2-86601-343-3
- 119 W.S. Young, I.B. Cutler (1970) *J Am. Ceram. Soc.* 53, 659–663
- 120 D. Lahiri, S.V. Ramana Rao, G.V.S. Hemantha Rao, R.K. Srivastava (2006) *J. Nucl. Mater.* 357, 88–95.
- 121 Jokanović V., Jokanović B., Marković D., Živojinović V., Pašalić S., Izvonar D. (2008) *Mater Chem Phys* 111, 180–185
- 122 R.I. Olivares (2012) *Solar Energy* 86, 2576-2583.
- 123 K.H. Stern, *High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions*, CRC Press
- 124 S. Ramesh et al. (2011) *Ceramics International* 37, 3583-3590
- 125 G. Bayer, G. Hadea (1964) US patent #3157523
- 126 Wagman, et al. (1982) *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11.
- 127 *Creep and Recovery* (1957) R. Maddin (Ed.), American Society for Metals.
- 128 Ph Dehaut, L. Bourgeois, H. Chevrel (2001) *J. Nucl. Mater.* 299, 250-259
- 129 D. Lahiri, S.V. Ramana Rao, G.V.S. Hemantha Rao, R.K. Srivastava (2006) *J. Nucl. Mater.* 357, 88-96
- 130 F. Zuo, A. Badev, S. Saunier, D. Goeuriot, R. Heuguet, S. Marinel (2014) *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, 3103-3110
- 131 V. Pouchly, K. Maca, Z. Shen (2013) *J. Eur. Ceram. Soc.* 33, 2275-2283
- 132 J.M. Hausonne, J.L. Barton, P. Bowen, C.P. Carry (2005) *Céramiques et verre* 16, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, ISBN 2-88074-605-1.
- 133 M. Fournier (2015) *Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération. Modélisation et évaluation de l'impact sur les verres de conditionnement*, thèse de l'Université de Montpellier, tel-01316363.
- 134 *Le conditionnement des déchets nucléaires* (2008) Monographie DEN, Éditions du Moniteur, ISBN 978-2-281-11325-9
- 135 *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire* (2010) Monographie DEN, Éditions du Moniteur, ISBN 978-2-281-11368-6
- 136 I. Ribet (2004) "Dossier opérationnel verre, modèles opérationnels et calculs d'intégration", Rapport Technique DTCD/2004/4.
- 137 P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon N, J.E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt, G. Santarini (2008) *Journal of Nuclear Materials* 380, 8-21
- 138 S. Gin, X. Beaudoux, F. Angéli, C. Jégou, N. Godon (2012) *Journal of Non-Crystalline Solids* 358, 2559-2570.
- 139 *Normalisation AFNOR NF EN 12920+A1* (2008) *Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées.* X30-421
- 140 C. Jégou, S. Gin, F. Larché (2000) *J. Nucl. Mater.* 280, 216–229.
- 141 R.M. Garrels, M.E. Thompson, R. Siever (1960) *Am. J. Sci.* 258, 402–418.

-
- 142 B. Mayeux (2012) *Ecologie microbienne et métabolisme associé : Etude de l'eau interstitielle et de la roche argileuse du Callovo-Oxfordien dans un laboratoire de recherche souterraine de l'ANDRA*, Thèse de l'Université de Aix Marseille.
- 143 E.W. Washburn (1921) *Phys. Rev.* 17, 273
- 144 F. Bohin, I. Manas-Zloczower, D.L. Feke (1994) *Rubber Chem. Technol.* 67, 602–609.
- 145 Y.Y. Law, D.L. Feke, I. Manas-Zloczower (2013) *Powder Technol.* 237, 427–431.
- 146 L.L. Popovich, D.L. Feke, I. Manas-Zloczower (1999) *Powder Technol.* 104, 68–74.
- 147 <http://chess.geosciences.mines-paristech.fr/>, consulté le 3 juillet 2019
- 148 Dossier d'options de sûreté, partie après fermeture (2016) Document technique de l'ANDRA, CG-TE-D-NTE-AMOA-SR2-0000-15-0062/A.
- 149 Z. Lin, J. Rocha, P. Ferreira, A. Thursfield, J.R. Agger, M.W. Anderson (1999) *J. Phys. Chem. B*, 103, 957–963
- 150 P. Ferreira, A. Ferreira, J. Rocha, M.R. Soares (2001) *Chem.Mater.* 13, 355–363.
- 151 R.D. Shannon (1976) *Acta Cryst.* A32, 751–767
- 152 G. de la Flor, D. Orobengoa, E. Tasci, J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo (2016) *J. Appl. Cryst.* 49, 653–664.
- 153 <http://www.crystallography.net/cod/2311093.html> (consulté le 01/5/2018).
- 154 J.M.S Skakle et al (2000) *Powder Diffr.* 15, 234–238.
- 155 E. Nicoleau, F. Angeli, S. Schuller, T. Charpentier, P. Jollivet, M. Moskura (2016) *J. Non-Cryst. Solids*, 438, 37–48
- 156 H. Bärnighausen, G. Schiller (1985) *J. Less-Common Met.* 110, 385–390.
- 157 C.A. Strydom, C.P.J van Vuuren (1987) *J. Therm. Anal.* 32, 157– 160
- 158 V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R., Fréty, L. Tournayan, O. Touret (1994) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 773–781
- 159 H. J. T. Ellingham (1944) *J. Soc. Chem. Ind.*, 63, 125–160
- 160 E. Nicoleau (2016) *Impact de la cristallisation sur la structure et la durabilité chimique de verres borosilicatés*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier.
- 161 S.J.L. Billinge, T. Egami (2003) *Underneath the Bragg peaks*, Pergamon Materials Series ISBN 0080426989
- 162 P. Bordet (2008), *Collection SFN 9*, 139–147. EDP Sciences, Les Ulis. DOI: 10.1051/sfn:2008010.
- 163 T. Egami, W. Dmowski, Y. He, R.B. Schwartz (1998) *Metall and Mat Trans A* 29, 1805-1809.
- 164 P.J. Chupas, X. Qiu, J.C. Hanson, P.L. Lee, C.P. Grey, S. Billinge (2003) *J. Applied Cryst* 36, 1342-1347.
- 165 V. Petkov, I.K. Jeong, J.S. Chung, M.F. Thorpe, S. Kycia, S.J.L. Billinge, S.J.L. (1999) *Phys. Rev.Lett.*, 83, 4089
- 166 X. Qiu, J.W. Thompson, S.J.L. Billinge (2004) *J. Appl. Cryst.* 37, 678
- 167 C.L. Farrow, P. Juhás, J.W. Liu, D. Bryndin, E.S. Božin, J. Bloch, Th. Proffen and S.J.L. Billinge (2007) *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 335219.
- 168 R. Rigamonti (1937) *Gazzetta Chimica Italiana* 67, 137-146
- 169 D.O. Ojwang et al., *Inorg. Chem.* 55 (2016) 5924-5934.
- 170 K.W. Chapman, P.J. Chupas, C.J. Kepert (2005) *Journal of the American Chemical Society* 127 (32), 11232-11233
- 171 Y.H. Yun, P.J Bray (1978) *J. Non-Cryst. Solids* 27, 363.

-
- 172 D. Louër, J. P. Auffredic, J. I. Langford, D. Ciosmak, J.C. Niepce, J. Appl. Cryst. 16 (1983) 183-191.
- 173 J. I. Langford, A. Boultif, J. P. Aufrédic, D. Louër, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 22-33.
- 174 A. Boultif, J. I. Langford, J. P. Aufrédic, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 323-328.
- 175 G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 3 (1958) 223-228.
- 176 P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 79-83
- 177 Du verre au cristal, EDP Sciences (2013) ISBN 978-2-7598-0772-7
- 178 D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens and B. H. Toby, J. Appl. Cryst. 37 (2004) 911-924
- 179 M. Järvinen, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 525-531.
- 180 <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html>, available on the 23rd of October 2014
- 181 O. Delattre (2013) Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.

ANNEXE A – LISTE DES DOCUMENTS TECHNIQUES ET DESCRIPTION DE MA CONTRIBUTION (< 03/2019)

Publications (★ = 1^{er} auteur)

2019

Removing Cs within a continuous flow set-up by an ionic exchanger material transformable into a final waste form, C. Cabaud, Y. Barré, Laurent De Windt, S. Gill, E. Dooryhée, M. P. Moloney, N. Massoni, A. Grandjean, Adsorption 25 (2019) 1-7, <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00040-6>

Contribution: Réalisation des essais et rédaction de la partie sur la transformation du matériau en une matrice de conditionnement.

2018

- ★ Reinvestigation of the crystal structure $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ apatite by Rietveld refinement, N. Massoni, R. Hegron, L. Campayo, Acta Crystallographica E74 (2018) 955-959

Contribution: j'ai été l'initiateur et l'auteur principal de la publication suite à des résultats intrigants obtenus par un stagiaire. J'ai réalisé une recherche bibliographique et constaté une forte déviation de l'apatite au cérium reportée en 2000 par rapport aux autres apatites de terres rares. J'ai utilisé les diagrammes d'Ellingham pour prévoir la réduction in-situ du cérium IV en cérium III avec du silicium métallique qui s'oxydait en SiO_2 et entrainé dans la composition finale de l'apatite, qui a été synthétisée sans phases secondaires détectées. J'ai réalisé tous les essais et les caractérisations associées.

2017

Hafnium solubility determination in soda-lime aluminosilicate glass, P. Chevreux, A. Laplace, E. Deloule, L. Tissandier, N. Massoni, Journal of Non-Crystalline Solids 457 (2017) 13-24.

Contribution: j'ai réalisé la quantification par analyse Rietveld dans le cadre du travail de thèse de Pierrick Chevreux. Au préalable, la réalisation de la phase pure $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ et publiée en 2016 a permis de consolider la quantification reportée dans cette publication.

- ★ Fast Zirconium Oxidation Using Supercritical Water, N. Massoni, J.C. Ruiz, Oxidation of Metals 88 (2017) 1-5

Contribution: j'ai été l'initiateur et l'auteur principal de la publication. Les essais ont été faits par le technicien en charge de la maquette d'oxydation et j'ai caractérisé les échantillons oxydés.

2016

- ★ Crystal structure of $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ by Rietveld refinement, N. Massoni, P. Chevreux, Acta Crystallographica E72 (2016) 1434-1437

Contribution: j'ai été l'initiateur et l'auteur principal de la publication suite à des résultats obtenus par un doctorant. J'ai trouvé et appliqué la méthode pour obtenir la phase pure et acquis les DRX pour affiner la structure. La construction du fichier CIF (Crystallographic Information File) requis pour la soumission de la structure dans ce journal a nécessité un travail de plusieurs heures, fiat hors temps de travail.

- ★ Study of a nickel-copper filter for the future conditioning of insoluble residues, N. Massoni, Journal of Nuclear Materials 479 (2016) 365-373

Contribution: j'ai été l'initiateur de la publication qui se base sur des résultats d'un stage réalisé en 2010.

J'ai retravaillé les résultats obtenus et construit seul la publication. Un satisfecit écrit m'a été notifié par le chef CEA du programme de R&D concerné.

- ★ Investigation of the sintering of barytocalcite with BaCO₃ as a secondary phase for immobilizing carbon-14, **N. Massoni**, S. Le Gallet, Journal of Nuclear Materials 476 (2016) 13-19

Contribution: j'ai été l'initiateur et l'auteur principal de la publication. J'ai réalisé les analyses IR et DRX, les courbes dilatométriques et les caractérisations MEB.

2015

Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state, **M. Neyret**, M. Lenoir, A. Grandjean, **N. Massoni**, B. Penelon, M. Malki, Journal of Non-Crystalline Solids 410 (2015) 74–81 (impact factor 2015 : 1,8)

Contribution: j'ai réalisé l'analyse de la structure des verres par diffusion des rayons X et modélisation EPSR. La maîtrise de l'outil de modélisation provient d'un workshop suivi à l'ESRF lors du congrès ADD2013. Cette étude a permis de déterminer les distances alcalins-oxygène dans les verres simples qui pilotent en partie la conductivité ionique.

- ★ Sintering of synthetic barytocalcite BaCa(CO₃)₂, kutnahorite CaMn(CO₃)₂ and rhodochrosite MnCO₃ for carbon-14 sequestration, **N. Massoni**, S. Le Gallet, S. Hoffmann, P. Launeau, Y. Grin, F. Bernard, Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) pp. 297-308 (impact factor 2015 : 2,9)

Contribution: j'ai préparé les lots de poudres, réalisé les frittages SPS à Dresde avec deux collègues français, caractérisé les pastilles frittées par DRX, MEB et analyse d'image. J'ai été l'initiateur et l'auteur principal de la publication.

2014

Homogeneity of peraluminous SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O-CaO-Nd₂O₃ glasses: Effect of neodymium content, E. Gasnier, I. Bardez-Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, **N. Massoni**, S. Ory, M. Cabie, S. Poissonnet, D. Massiot, Journal of Non-Crystalline Solids 405 (2014) 55–62 (impact factor 2014 : 1,8)

Contribution: j'ai réalisé l'affinement de Rietveld de la phase Nd₃Si₂BO₁₀ et l'analyse bibliographique des phases similaires.

- ★ The use of barytocalcite for carbon 14 immobilization: One-year leaching behavior, **N. Massoni**, C. Marcou, J. Rosen, P. Jollivet, Journal of Nuclear Materials 454 (2014) 230–237 (impact factor 2014 : 1,9)

Contribution: j'ai été l'initiateur et l'auteur principal de la publication. J'ai réalisé les DRX et les analyses MEB.

2013

- ★ Study of barytocalcite as a conditioning matrix for carbon 14: Comparison of several synthesis routes, **N. Massoni**, J. Rosen, M. Chartier, T. Cozzika, Journal of Nuclear Materials 441 (2013) 152–158 (impact factor 2013 : 2,0)

Contribution: j'ai été l'initiateur et l'auteur principal de la publication. J'ai réalisé les analyses MEB, les DRX, quelques synthèses par précipitation, les essais en DRX-HT et les essais de mécanosynthèse.

Crystallization Kinetics of Apatite and Powellite in a Borosilicate Glass under Thermal Gradient Conditions, O. Delattre, E. Régner, S. Schuller, S. Poissonnet, **N. Massoni**, M. Allix, G. Matzen, Physics Procedia 48 (2013) 3 – 9

Contribution: J'ai réalisé la quantification de cristaux en présence d'une phase amorphe avec l'ajout d'un étalon interne.

2009

Combustion synthesis of silicon carbide assisted by a magnesium plus polytetrafluoroethylene mixture, F. Rouessac, R.M. Ayrat, **N. Massoni**, Materials Research Bulletin 44 (2009) 2134–2138 (impact factor 2009 : 1,8).

Contribution: J'ai participé à la définition des essais et aux discussions des résultats obtenus.

2008

Combustion synthesis of ceramic matrices for immobilization of ¹⁴C, F. Bosc-Rouessac, R.M. Marin-Ayrat, A. Haidoux, **N. Massoni** and F. Bart, Journal of Alloys and Compounds 466 (2008) 551–557 (impact factor 2008 : 1,5)

Contribution: J'ai participé à la définition des essais et aux discussions des résultats obtenus.

2006

- ★ Effect of an oxygen plasma treatment on the specific surface of platinum electrodeposits for fuel cells, **N. Massoni**, A. Beaumont Martinent, J.Y. Laurent, Journal of Power Sources 166 (2007) 68-73 (impact factor 2006 : 3,5).

Contribution: il s'agit des résultats du stage de dernière année d'école d'ingénieur et de Master 2 recherche. J'ai été l'initiateur et l'auteur principal de la publication pour laquelle j'ai réalisé l'intégralité des essais, caractérisations et de la modélisation.

Communications (★=orateur)

2018

- ★ 2018 All-Hands Meeting of CHWM-ERFC project, **N. Massoni**, M; Moloney, L. Campayo, A. Grandjean, A. Hertz, V. Frémy, Atlanta, Georgia, USA (oral).

Advanced Waste Management Concepts for Uranium and Plutonium Multi-Recycling, C. Ladirat, I. Bardez-Giboire, **N. Massoni**, P. Charvin, M. Miguiditchian, Waste Management 2018 Conference, March 18 – 22, 2018, Phoenix, USA

Reactive transport and radioactive Cs decontamination processes in hierarchically-porous silica monoliths C. Cabaud, Y. Barré, L. De Windt, **N. Massoni**, A. Grandjean. MRS Spring Meeting - Hierarchical Materials for Nuclear Waste Management, Phoenix, USA

2017

- ★ 2017 All-Hands Meeting of CHWM-ERFC project, **N. Massoni**, M; Moloney, C. Cabaud, L. Campayo, A. Grandjean, A. Hertz, V. Frémy, Aiken, South Carolina, USA (oral).

2013

Total scattering analyses of simple borosilicate Glass, **N.Massoni**, Muriel Neyret, Sumglass 2013, Le Pont du Gard (poster).

Influence of crystalline phases in borosilicate glass chemical durability, E. Nicoleau, F. Angeli, S. Schuller, P. Jollivet, **N. Massoni**, J. Rogez, Y. Ravaux, Sumglass 2013, Le Pont du Gard (poster)

Effect of alkali ion nature on borosilicate glass structure, viscosity and electrical conductivity, 12th International Conference on the Structure of Non Crystalline Materials, M. Neyret, M. Lenoir, A. Grandjean, **N. Massoni**, B. Penelon, M. Malki, Riva Del Garda, Italie (oral).

2012

Crystallization behavior of a borosilicate nuclear glass in thermal gradient conditions, O. Delattre, E. Regnier, S. Schuller, S. Poissonnet, **N. Massoni**, M. Allix, and G. Matzen, Atalante 2012 – Le Corum Montpellier (Poster).

Crystallization kinetics of apatite and powellite in a borosilicate glass studied under thermal gradient conditions , O. Delattre, G. Matzen, S. Schuller, S. Poissonnet, **N. Massoni**, M. Allix, XIII International Conference On The Physics Of Non-Crystalline Solids - Yichang, Hubei, Chine (Oral)

Study of peraluminous glass formulations for fission products and minor actinides containment, E. Gasnier, I. Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, **N. Massoni**, S. Poissonnet, D. Massiot, 23rd International Congress Of Glass (ICG) – Prague (Poster)

2011

Total scattering analyses of glass and ceramics in the context of nuclear waste containment, **N. Massoni** and O. Bouty Workshop Add2011 – ILL Grenoble (Poster).

Spark Plasma Sintering for carbon-14 immobilization, **N. Massoni**, S. Le Gallet, F. Bernard Journées Matinex Bilan 2011 - IPNL Lyon (Poster)

2008

Immobilization of 14C from reactor graphite waste by use of combustion synthesis, F. Bosc-Rouessac, R.M. Ayrat, **N. Massoni**, F. Bart, Atalante2008, Montpellier (Poster)

2007

Utilization of combustion synthesis for immobilization, R.M. Ayrat, F. Bosc-Rouessac, A. Haidoux, **N. Massoni**, F. Bart, IX International symposium on Self-propagating High temperature Synthesis - Dijon (Poster)

Brevets

Demande de brevet en cours d'examen
FR1872636

Procédé de fabrication d'une mousse de verre à porosité hiérarchique et refermable à basse température pour la capture et le conditionnement de l'iode, **N. Massoni**, D. Perret, CEA Marcoule

Contribution: En charge du développement de ce matériau depuis 2012, j'ai mis au point le procédé par étapes successives. J'ai rédigé le mémoire technique.

WO 2012/072700A2

Procédé de préparation d'un matériau composite verre-carbure de silicium, **N. Massoni**, A. Achahbouni, CEA Marcoule

Contribution: Initiateur du brevet et rédacteur du mémoire technique

WO 2005/057148

Dispositif amélioré de mesure d'énergie à deux positions, **N. Massoni**, J. L. Ouvrier-Buffet, A. Perez, CEA/ LETI (licence cédée à une start-up du CEA)

Contribution: Initiateur et rédacteur du mémoire technique donnant lieu au dépôt du brevet

WO 2004/025694

Dispositif d'imagerie bi-spectrale par fabrication superposée simultanée de deux imageurs, J. L. Ouvrier-Buffet, D. Morel, **N. Massoni**, CEA/LETI (licence cédée à une start-up du CEA)

Contribution: J'ai participé à l'émergence de l'idée lors de discussions techniques

Rapports techniques internes CEA

Etude et développement de matrices de conditionnement (TRL 0-1)

Nicolas Massoni, Synthèse bibliographique des voies de conditionnement de l'iode 129, DEN/MAR/DTCD/SECM/2008/07, 11/04/08.

Nicolas Massoni, Bilan des études de synthèse d'une matrice de conditionnement du ¹⁴C de type SiC à l'aide de la combustion auto-propagée (SHS), 09/09/09

D. Roudil, J.L. Dussossoy, N. Massoni, V. Broudic, R. Boen, E. Tronche, D. Chartier, A. Quintas, Note en diffusion restreinte DTCD/2009/03.

C. Cau Dit Coumes, L. Campayo, F. Frizon, N. Massoni, A. Salvatores, A. Vaudano, Note en diffusion restreinte, CEA/DEN/DRCP/SE2A/2010/YY.

N. Massoni, A. Achahbouni, C. Hupin, Note en diffusion restreinte DTCD/SECM/2010/06, 16/03/10

Lionel Campayo, Nicolas Massoni, Muriel Neyret, Note en diffusion restreinte DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2010/18, 06/08/10.

Nicolas Massoni, Myriam Chartier, Note en diffusion restreinte, DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2010/29, 19/11/10.

Nicolas Massoni, Jérémy Rosen, Myriam Chartier, Patrick Jollivet, Note en diffusion restreinte, DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2011/33, 24/10/11.

Isabelle Hugon, Nicolas Massoni, Milène Delaunay, Note en diffusion restreinte, DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2011/42, 09/12/11.

Nicolas Massoni, Abdelhalim Achahbouni, CARBOWASTE : Treatment and Disposal of Irradiated Graphite and Other Carbonaceous Waste. Final Deliverable (D-WP2.Task. 2.5.3) Development of composites for Triso layers conditioning. Grant Agreement Number: FP7-211333, 21/12/2011.

Nicolas Massoni, Compte rendu d'essai en diffusion restreinte, 06/02/13.

Lionel Campayo, Nicolas Massoni, Jérôme Chiffe, Virginie Ansault, Note en diffusion restreinte, DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2014-32, 19/11/14.

Nicolas Massoni, Patrice Charvin, Note en diffusion restreinte, DEN/MAR/DE2D/SEVT/NT/2018.14

Nicolas Massoni, Note en diffusion restreinte, DEN/MAR/DE2D/SEVT/NT/2017.08

Nicolas Massoni, Milène Delaunay, Note en diffusion restreinte, DEN/MAR/DE2D/SEVT/NT/2018.27

Soutien à la vitrification des verres UMO de l'usine de La Hague (TRL 9)

Nicolas Massoni, Analyses matériaux réalisées au LDMC pour les essais X, 30/05/13.

Nicolas Massoni, Analyses matériaux réalisées au LDMC pour les essais X, 06/06/13.

Nicolas Massoni, Analyses matériaux de l'essai X, 25/09/13.

Nicolas Massoni, Analyses matériaux réalisées au LDMC pour l'essai X (compléments du CR X réf. LDMC DO69 du 25/09/2013) et pour X, 05/03/14.

Nicolas Massoni, Analyses matériaux réalisées au LDMC pour l'essai X, 05/03/14.

Nicolas Massoni, Analyses matériaux réalisées au LDMC pour le reliquat sole de l'essai X –version finalisée faisant suite au draft diffusé le 05-06-2013–, 01/04/14.

Nicolas Massoni, Analyses matériaux réalisées au LDMC pour les essais X sur le reliquat de la sole, 16/06/14

Nicolas Massoni, Essais de refusion du reliquat X, 20/01/15

Nicolas Massoni, Analyses matériaux réalisées au LDMC pour l'essai X, 19/01/16

Nicolas Massoni, Analyses matériaux réalisées au LDMC pour l'essai X, 07/03/16

Nicolas Massoni, Synthèse des essais de X de verre Y, 06/09/16

Compte rendus d'expertise par modélisation Rietveld

29 CR internes réalisés entre 2011 et 2016.

ANNEXE B – LISTE DES ETUDIANTS ENCADRES

Niveau M1-M2/Ingénieur

R. Hegron (6 mois). Sujet confidentiel 3^{ème} année Polytech'Nantes, mars-août 2017.

A. Gimenez (5 mois). Sujet confidentiel 2^{ème} année Polytech Montpellier, avril-août 2016.

L. Mazzella (4 mois). « Contribution à l'étude de la fusion des coques de zircaloy. Réactivité des coques et étude des phases formées durant la fusion », Master 1 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, mai-août 2015.

J. Renaud (6 mois). « Etude de faisabilité du suivi de la dissolution de cristaux dans un verre par DRX en température », 3^{ème} année ENS de Géologie de Nancy, avril-sept 2014.

L. Serrano (6 mois). Sujet confidentiel, 3^{ème} année ENS de Chimie de Mulhouse, avril-sept. 2013.

F. Roumieux (5 mois). Sujet confidentiel, 3^{ème} année Polytech Marseille, avril-août 2010.

G. Joulin (4 mois). «Conditionnement du SiC dans des composites à matrices métalliques : optimisation du procédé de fabrication et qualification de nouveaux métaux.», dernière année Master UTT, mai-août 2008.

Niveau BTS-IUT-L3

F. Uso (3 mois). Sujet confidentiel, IUT Mesures Physiques Montpellier, avril-juin 2017.

J. Chiffe (1 an) « Gestion d'un équipement de mesures physiques et contribution aux études de recherche et développement du conditionnement des déchets nucléaires », apprenti L3 Pro Métiers de la Mesure, de l'Instrumentation et du Contrôle, Université de Montpellier 2, sept. 2013- sept.2014.

C. Fache (2 ans) « Etude de la faisabilité du conditionnement du carbone 14 et de l'iode 129 », BTS Chimie par alternance Grenoble, sept 2011-sept. 2013.

J. Rosen (9 mois) « Synthèse et caractérisation de céramiques carbonées », licence 3 de physique Université de Montpellier 2, 2011.

J. Rosen (4 mois) «Modélisation d'un procédé de broyage par attrition à l'aide d'un plan d'expérience », IUT Science et Génie des Matériaux de Nîmes, mai- août 2009

C. Hupin (1 an) «Gestion d'un parc instrumental et caractérisation par mesures physiques en contribution aux études de recherche et développement du conditionnement des déchets nucléaire», apprenti L3 Pro Métiers de la Mesure, de l'Instrumentation et du Contrôle, Université de Montpellier 2, sept. 2008- sept.2009

A. Achahbouni (1 an) «Conditionnement du carbure de silicium: élaboration et caractérisation de composites SiC-verre», apprenti L3 Pro Métiers de la Mesure, de l'Instrumentation et du Contrôle, Université de Montpellier 2, sept. 2007- sept. 2008.

ANNEXE C – DIPLOMES OBTENUS ET ATTESTATION DE TRAVAIL

R É P U B L I Q U E F R A N Ç A I S E

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

UNIVERSITÉ GRENOBLE-I
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE - I

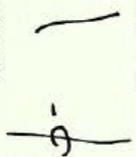
DIPLOME D'INGÉNIEUR

GRADE DE MASTER

F R A N Ç A I S E
U N I V E R S I T É
P O L Y T E C H N I Q U E
D E L ' U N I V E R S I T É
G R E N O B L E - I

Vu le code de l'éducation, et notamment son article L.642-1,
Vu le décret n° 62-35 du 16 janvier 1962 modifié, ensemble l'arrêté du 3 octobre 1991 portant délégation d'attribution aux recteurs d'académie,
Vu le décret n° 99-747 du 30 août 1999 modifié relatif à la création du grade de master, notamment son article 2, alinéa 3
Vu l'arrêté du 29 mars 2005 fixant la liste des écoles habilitées à délivrer un titre d'ingénieur diplômé
Vu les procès verbaux du jury attestant que M. NICOLAS MASSONI né le 10 juillet 1980 à STRASBOURG (677) a satisfait à l'ensemble des obligations prévues pour la délivrance du diplôme d'ingénieur,
le titre d'ingénieur diplômé de l'École polytechnique de l'Université Grenoble-I spécialité Matériaux
est délivré, au titre de l'année universitaire 2005-2006, à **M. NICOLAS MASSONI**
à qui est conféré le grade de master.

Le titulaire 

Le Directeur  Daniel CORDARY

Le Président  Farid OUABDESSELAM

Le Recteur d'Académie,
Chancelier des universités  Jean SARRAZIN

Fait à Grenoble, le 14 juin 2007



72007200503568

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
UNIVERSITÉ GRENOBLE 1

MASTER

- Vu le code de l'éducation ;
Vu le décret n° 84-573 du 5 juillet 1984 modifié relatif aux diplômes nationaux de l'enseignement supérieur ;
Vu le décret n° 99-747 du 30 août 1999 modifié relatif à la création du grade de master ;
Vu le décret n° 2002-481 du 8 avril 2002 relatif aux grades et titres universitaires et aux diplômes nationaux ;
Vu l'arrêté du 25 avril 2002 relatif au diplôme national de master ;
Vu l'arrêté ministériel du 17 janvier 2006 relatif à l'habilitation de l'UNIVERSITÉ GRENOBLE 1, de l'INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE à délivrer des diplômes nationaux ;
Vu les pièces justificatives produites par M. NICOLAS MASSONI, né le 10 juillet 1980 à STRASBOURG (067), en vue de son inscription au master ;
Vu les procès-verbaux du jury attestant que l'intéressé a satisfait au contrôle des connaissances et des aptitudes prévu par les textes réglementaires ;

Le diplôme de **MASTER SCIENCES, TECHNOLOGIES, SANTE**, à finalité RECHERCHE, Mention ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE, TRAITEMENT DU SIGNAL, spécialité MICRO ET NANO-ELECTRONIQUE
mention assez bien

est délivré à **M. NICOLAS MASSONI**
au titre de l'année universitaire 2005-2006
et confère le **grade de master**,
pour en jouir avec les droits et prérogatives qui y sont attachés.

Fait à Grenoble, le 26 octobre 2007

Le titulaire



N° GRENI 5547786

/2007200505879



Le Président



Farid OUABDESSELAM

Le Recteur d'Académie,
Chancelier des universités



Jean SARRAZIN



ATTESTATION

Je soussignée Karine JULLIEN, Chef du Service du Personnel et des Affaires Sociales du C.E.A Marcoule, atteste que Monsieur Nicolas MASSONI est employé au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives Site de Marcoule – dans le cadre d'un Contrat à durée indéterminée depuis le 16/10/2000.

Attestation délivrée à la demande de l'intéressé pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Marcoule le 04/01/2019



Karine JULLIEN
Chef du Service du Personnel
et des Affaires Sociales
Par délégation JL SIMON

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Karine Jullien".

ANNEXE D – COPIE INTEGRALE DES PUBLICATIONS SUR LE SUJET DE RECHERCHE

Journal of Nuclear Materials 441 (2013) 152–158



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Nuclear Materials

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



Study of barytocalcite as a conditioning matrix for carbon 14: Comparison of several synthesis routes

Nicolas Massoni*, Jeremy Rosen, Myriam Chartier, Théodore Cozzika

CEA, DEN, Marcoule, BP17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France



ARTICLE INFO

Article history:
Received 7 September 2012
Accepted 1 June 2013
Available online 13 June 2013

ABSTRACT

Carbon-14 arising from the spent nuclear fuel reprocessing can disseminate into natural cycles and then its sequestration could be advantageous. In this study, we focus on the ceramic phase barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ (8.08 wt.% C) obtained from different synthesis routes. We show that several elaboration routes are possible but only two emerge ensuring a high reaction yield for a fast process. The first is a room temperature aqueous precipitation with nitrated precursors and the other is a double salt high temperature reaction with carbonated starting compounds, both of these precursors being compatible with the usual carbon-14 trapping process. The sensibility to experimental conditions of reference synthesis route and the reaction mechanisms are investigated and discussed.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The management of ^{14}C as a volatile element resulting from different sources such as the reprocessing of PWR (Pressurized Water Reactor) or HTR (High Temperature Reactor) spent nuclear fuel [1,2], the repository of waste packages [3–5] or the incineration of contaminated graphite from UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) or Magnox (Magnesium Oxide) [6] reactors is a repeated topic of interest. Since ^{14}C is a beta emitter with a half life of 5740 years and is easily incorporable and highly mobile in natural cycles [7], its immobilization in durable matrices has been widely studied. Most of the efforts have been focused on cement/carbonate (BaCO_3 or CaCO_3) composites because of their many advantages such as low cost and intrinsic compatibility for carbonate stabilization. This solution is currently industrialized in Sellafield, UK, coupled with a double alkali carbon trapping process [8]. However, carbon specific volumes of these matrices are quite high about, 17.2 L kg^{-1} of carbon for a loading of 33 wt.% of BaCO_3 . Organic polymers such as polyethylene, epoxy or vinyl-ester were considered but rejected for chemical incompatibilities with ^{14}C or radiation stability questions [9]. Silicon carbide and graphite were studied to find alternatives to low temperature synthesis routes but were finally considered as not mature for large scale operations [10,11]. To overcome these drawbacks, a double carbonate ceramic $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ also called barytocalcite has been proposed for a direct ^{14}C immobilization on the basis of the double alkali trapping process, with a lower carbon specific volume of 3.3 L kg^{-1} and with a supposed good durability [12]. As barytocalcite elaboration has been poorly studied, this paper focuses on different ways of

synthesizing this matrix considering different precursors resulting from the existing process and the modified trapping process as proposed by Grandjean and Leturcq [12]. Low temperature aqueous precipitations, mechano-syntheses and high temperature syntheses such as reactive sintering were investigated with different precursors. A schematic view of the synthesis routes investigated here is proposed in Fig. 1 to understand what kinds of improvements were brought to the current management of ^{14}C . This figure was focused on how we can obtain dense or powdered barytocalcite by comparison with the cementation process.

To obtain a powdered barytocalcite, two techniques have been studied: precipitation and mechano-synthesis. The first synthesis route was based on the work of Grandjean and Leturcq [12] but using nitrate salts because their management was preferred to chloride salts for industrial reasons. The second synthesis route was studied because mechano-synthesis was helpful to elaborate a great panel of ceramics [13]. Then, it was tested with (i) the precursors directly issued from the caustic scrubber assuming a liquid–solid separation to obtain powdered Na_2CO_3 and (ii) BaCO_3 and CaCO_3 obtained from the industrial process. To obtain a dense barytocalcite, the reactive sintering of the same latter precursors was tested. It should be noted that hydrothermal synthesis route is out of the scope this study but the reader might refer to the work of Chang [14] for further information on this topic.

2. Experimental procedure

2.1. Precursor's list and synthesis overview

The experiments were carried out employing analytical grade reagents. Calcium carbonate CaCO_3 (Alfa Aesar 99%), barium carbonate BaCO_3 (Alfa Aesar 99.8%), sodium carbonate Na_2CO_3

* Corresponding author. Tel.: +33 466791805; fax: +33 466791880.
E-mail address: nicolas.massoni@cea.fr (N. Massoni).

0022-3115/\$ - see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.003>

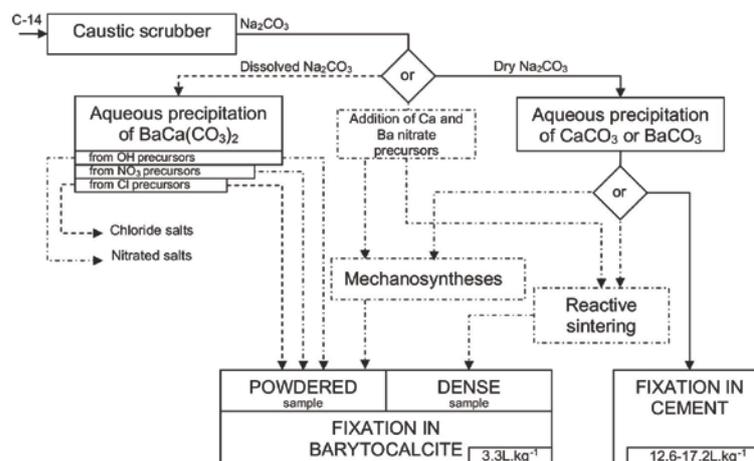


Fig. 1. Schematic view of the synthesis routes investigated here. The continuous lines (–) show the only C-14 industrial processing route known. The dotted lines (---) show the Grandjean and Leturcq [12] barytocalcite route and the dash-dotted lines (-.-) show the alternative synthesis routes studied here.

(Prolabo 99.9%), barium nitrate $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Prolabo 99%), calcium nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99%), barium chloride $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo 99%), calcium chloride CaCl_2 (Merck 98%) and $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo 99%), barium hydroxide $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën 96%) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Riedel-de Haën 96%) were used as-received. The synthesis routes have been summed up in Table 1 for clarity.

2.2. Protocols

The synthesis of barytocalcite can be described according to two chemical reactions (Eqs. (1) and (2)):



where $\text{X} = \text{Cl}^-$ or OH^- or NO_3^- .

2.2.1. Aqueous syntheses

Aqueous syntheses were performed at room temperature from the reaction between dissolved barium, calcium and carbon precursors following (Eq. (1)). For the nitrate and chloride routes, barium and calcium precursors were dissolved together into water to reach a 0.1 mol L^{-1} concentration for each cation. This solution was poured at a controlled rate of 100 mL min^{-1} in a 0.2 mol L^{-1} sodium carbonate solution under constant stirring. For the hydroxyl route, the precursors concentration was limited to 0.01 mol L^{-1} and sodium carbonate concentration to 0.02 mol L^{-1} because of

the limited solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The maximal solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in water at 20°C is $0.17 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$ whereas it is about $143 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$ for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [22]. Whatever the precursors used, upon completion of the reaction, a maturation phase of 30 min was observed and then the powder was recovered by filtration, washed, filtered again and dried overnight in an air oven at 110°C .

Non-stoichiometric conditions were investigated for the nitrate route only. The protocol was identical to the stoichiometric syntheses (Eq. (1)) and initial molar proportions of Ba, Ca and C normalized to the unity were reported in Table 2.

2.2.2. Mechanosyntheses

Mechanosyntheses were conducted in a Restch PM 400 planetary mill equipped with tungsten carbide jars and balls (1 of 20 mm diameter and 2 of 30 mm diameter). About 30 g of reagents in stoichiometric proportions were mixed for 2 h in a rotating jar before being milled during 2 h at 300 rpm. The balls to powder mass ratio was approximately 15. The tested reagents were reported in Table 1. Upon completion, the resulting powders were roughly ground in a clay mortar to remove agglomerates.

2.2.3. High temperature syntheses

High temperature syntheses were carried out according to Table 1, so Eqs. (1) and (2) were considered. Powders were mixed in stoichiometric conditions in a rotating jar. The resulting blend was pelletized and placed into an alumina crucible before being heated in a muffle furnace at different temperatures. For nitrated

Table 1
Barytocalcite synthesis routes investigated in this study.

	Reagents ^a	Aqueous syntheses	Mechanosyntheses	High temperature syntheses
Carbonate route	CaCO_3 BaCO_3		Tested	Tested
Nitrate route	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tested		Tested
Chloride route	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CaCl_2	Tested	Tested ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was used instead of CaCl_2)	
Hydroxyl route	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Tested		

^a Na_2CO_3 was employed as the carbon supplier for all the tests except the carbonate route.

Table 2

Molar proportions for non-stoichiometric nitrated syntheses. As a reference, the stoichiometric synthesis is in bold police. The last four syntheses in italic correspond respectively to the sc2.2, sc2.5, sb0.2, and sb0.1 of the Grandjean and Leturcq work [12] made with chloride precursors.

Ba	Ca	C	Ba	Ca	C	Ba	Ca	C
0.25	0.25	0.50	0.23	0.29	0.46	0.28	0.24	0.46
0.21	0.26	0.53	0.24	0.25	0.49	0.26	0.23	0.51
0.23	0.26	0.51	0.25	0.24	0.49	0.26	0.22	0.52
0.22	0.27	0.49	0.26	0.23	0.49	0.24	0.24	0.52
0.23	0.27	0.49	0.26	0.23	0.49	0.22	0.22	0.56
0.23	0.26	0.49	0.27	0.22	0.49	0.28	0.22	0.5
0.24	0.27	0.49	0.27	0.24	0.49	0.26	0.24	0.5

precursors, nine stoichiometric mixtures of calcium, barium nitrates and sodium carbonates were heated from 250 °C to 600 °C during 1 h under air. For syntheses with carbonates, a small amount of NaNO₃ has been added in the preparation to promote the reaction. The products were ground in a clay mortar before being characterized.

2.2.4. Characterization

All the powders were analyzed by X-ray Diffraction (XRD) on a Panalytical X'Pert MPD Pro with a parafocussing Bragg–Brentano geometry with a copper radiation filtered by Nickel and an X'Celerator detector. Rietveld refinements [15] were performed to determine the lattice parameters by profile matching with the Fullprof program [16] using the LeBail et al. method [17]. The quantitative analysis of the phases was performed using the Rietveld refinement when possible otherwise the RIR technique [18] was used. The resolution function of the diffractometer has been determined with a LaB₆ sample recorded in the same conditions to discriminate instrumental from sample peak broadening. Then the apparent sizes were calculated by Fullprof following the Scherrer formula [19]. The thermal behavior was characterized by differential scanning calorimetry (DSC) analyses carried on a Setaram MHTC system performed in air with a heating rate of 10 °C min⁻¹ in an alumina crucible. Samples were observed by a conventional Philips scanning electron microscope XL30W-TMP. For aqueous syntheses the residual ionic carbon concentration was measured in the filtrates by a Shimadzu Total Organic Carbon equipment. The carbon content of the powders was measured as well by a similar device. For both analyzes, the principle was identical: the samples were acidified to convert carbon to CO₂ which was quantified by infrared spectroscopy. Ten consecutive measurements were done to ensure good reproducibility.

We have compared these synthesis routes in terms of reaction yields. Two syntheses emerged and were studied more deeply. Namely, the sensibility of the aqueous precipitation of barytocalcite from nitrate precursors to the experimental conditions was determined and the reaction mechanisms of a barytocalcite high temperature synthesis obtained from carbonate precursors were further investigated.

3. Results and discussion

The three following sections were devoted to the results of the aqueous syntheses, the mechanosyntheses and the high temperature syntheses, respectively.

3.1. Aqueous syntheses

3.1.1. Results of the stoichiometric preparation

Fig. 2 shows the X-ray patterns of a barytocalcite obtained by the three synthesis routes.

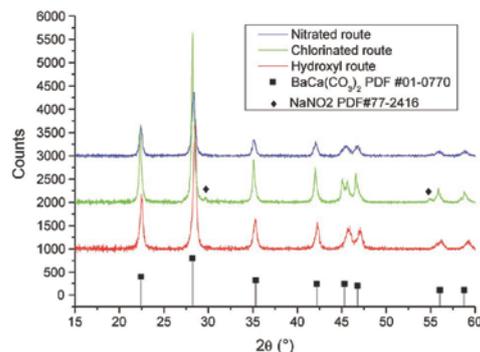


Fig. 2. X-ray patterns of barytocalcite obtained from different precursors.

The monoclinic P2₁/m barytocalcite [20] (PDF #01-0770) was formed in the three conditions without appearance of the cubic Ca–Ba nitrate BaCa(NO₃)₂ (PDF #26-1028, 26-1029 and 26-1030) or orthorhombic alstonite BaCa(CO₃)₂ (PDF #03-0322). Anyway it should be noted that the PDF #01-0770 pattern has the lowest quality mark possible (D for Deleted) and thus the description of the structure might be incomplete. As a consequence, the splitting observed at 46.8°2θ for the chlorinated route can be considered as plausible for barytocalcite as confirmed by Rietveld simulation. The presence of residual NaNO₂ (PDF #77-2416) was identified for the chlorinated route with the extra peaks at 29.7 and 54.8°2θ. The hydroxyl and nitrated routes have given a pure barytocalcite with the expected reflections. The reaction yields and crystallographic data were reported in Table 3. Only the nitrated and chlorinated routes have led to a complete reaction compared to the hydroxyl route. The explanation should be the excellent solubility in water of nitrated and chlorinated salts whereas hydroxy-based reagents were probably not completely dissolved. These latter solutions were not totally translucent before precipitation and contrary of what was observed for chloride and nitrate routes. Moreover the lattice parameters were almost the same for the three synthesis routes. Except for the 'c' parameter for the hydroxyl route for which the value is 10% higher. We have attributed this to the influence of the pH as already observed for calcium carbonate precipitation [21]. The calculation of the crystallographic density d_{cr} from the lattice parameters and with $Z=2$ compared to the theoretical barytocalcite density d_{th} ($d_{th}=3.72$ [20]) revealed that the hydroxyl barytocalcite was less dense than it might be contrary to the two others. The coherent crystallographic domains or 'apparent sizes' calculated by Fullprof were also reported.

For the nitrated route, the powder has been observed by SEM. Agglomerates of 2–5 μm made of unitary crystallites of about 400 nm long were observed (Fig. 3). The comparison with an 'apparent size' of 40 nm, as determined with X-rays, has shown that crystallites were probably polycrystalline. Considering the reaction yield criteria, the hydroxyl route was rejected. Nitrated salts obtained after precipitation (dissolved NaNO₃) were preferred to chloride salts (dissolved NaCl) for corrosion aspects and management. Consequently, the chlorinated route was rejected on this basis although it was successful to get the barytocalcite structure.

The carbon content has been only confirmed for a nitrate-based barytocalcite to be 8.07 ± 0.05 wt.%, very close to the theoretical value of 8.08 wt.%. Since the production of barytocalcite was promised to industrialization, inputs of barium and calcium precursors might not be as stoichiometric as it is achieved in a laboratory

Table 3
Experimental conditions, reaction yields and crystallographic parameters.

Units	Reaction yield %	a			β °	d_{cry} –	$d_{\text{cry}}/d_{\text{th}}$ (%)	Apparent size Å
		b	c	Å				
PDF#01-0770	–	8.15	5.22	6.58	106.13	–	–	–
Cl route	91	8.399(9)	5.088(1)	6.553(3)	107.9(6)	3.707	99.7	–
NO ₃ route	99.8	8.371(1)	5.090(9)	6.556(5)	107.9(8)	3.716	99.9	400
OH route	78	8.351(9)	5.092(5)	7.112(8)	107.9(3)	3.433	92.3	206

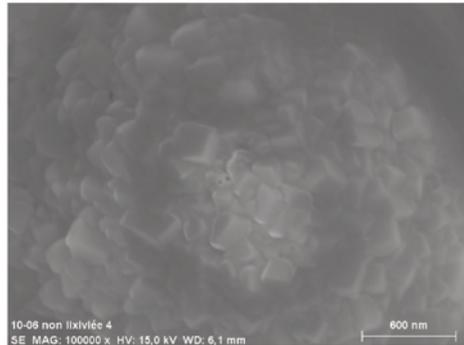


Fig. 3. SEM image of a crystallites agglomerate obtained from the nitrated synthesis route. The crystallite size is about 400 nm.

environment. Thus the sensibility of the nitrated barytocalcite to Ba, Ca and C proportions has been investigated.

3.1.2. Sensibility of the nitrated barytocalcite to precursors stoichiometry

This sensibility has been determined by changing the stoichiometry of the three precursors in Eq. (1) following Table 2. Fig. 4 shows which phase has precipitated: (B) for pure barytocalcite, (B + b) for barytocalcite plus a secondary phase named 'b' described further.

It was shown that the stability zone of barytocalcite was quite narrow and not symmetrical. Substitution of barium with calcium up to 20 mol.% seems to stabilize the barytocalcite phase whereas beyond 5 mol.% of calcium substituted by barium leads to the precipitation of the 'b' phase. This observation was in accordance with

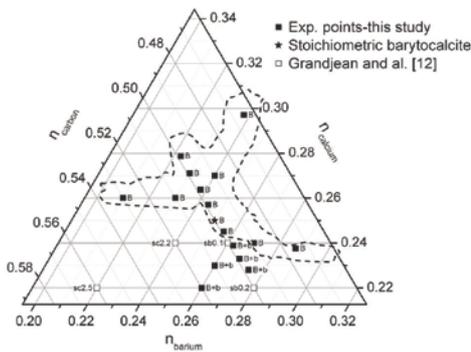


Fig. 4. Stability zone of pure barytocalcite (dotted domain).

Chang [14] who has shown that outside the molar ratio range $1.08 < \text{Ba}/\text{Ca} < 0.72$, at 400 °C, under hydrothermal conditions, the barytocalcite was not stable anymore. In our case, the barytocalcite was stabilized within the molar ratio range $1.11 < \text{Ba}/\text{Ca} < 0.67$ at room temperature under milder conditions. This asymmetry was explained by the differential solubility of calcium and barium due to their different sizes. Syntheses made by Grandjean and Leturcq [12] were also reported in Fig. 4: the 'sb0.1' and 'sb0.2' syntheses have led to a composition similar to 'B + b'. For the 'sc2.2' and 'sc2.5' no information was provided by the authors. The XRD patterns have revealed that the secondary phase was quite similar to BaCO₃, having the same lattice symmetry. This observation was in agreement with the fact that more barium was involved into the reaction for this author. In order to visualize this secondary phase, the powder has been sintered by hot pressed at 490 °C and the resulting sample was polished before being observed by SEM (Fig. 5).

The exact stoichiometry could not been determined but the relative variation of Ba, Ca and C concentrations has been observed by EDXS analysis (Fig. 6).

Platinum was employed as a conductive coating. For barytocalcite, barium and calcium were equally present as expected, whereas for the 'b' phase barium was in excess and less carbon was detected. The presence of calcium for the 'b' phase was ascribed to an experimental artifact due to small spots of barytocalcite embedded into the 'b' phase. Given the size of the SEM probe, a small amount was subsequently integrated in the overall signal. A quantitative analysis of the amount of the 'b' phase has been done by Rietveld simulation. The carbon sites of the 'b' phase were assumed to be fully occupied because no residual ionic carbon was found in the filtrate. Then, a non-stoichiometric barium carbonate Ba_xCO₃ was determined as the best solution (Fig. 7).

The quantification of this phase revealed there were between 1 and 17 wt.% of Ba_xCO₃ near the stability zone as shown for the syntheses labeled as 'B + b' in Fig. 4. Unreported syntheses made

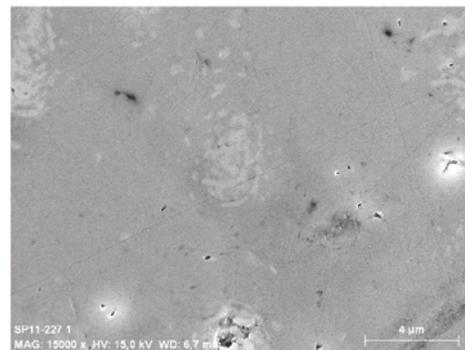


Fig. 5. SEM image of barytocalcite (grey phase) with the secondary phase (b) (white phase).

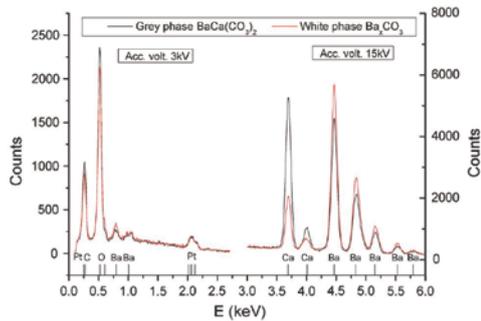


Fig. 6. EDXS spectra of the white (b) and grey (BaCaCO_3)₂ phases on Fig. 5. The left spectrum was acquired at 3 kV for carbon detection and the right spectrum at 15 kV for Ca and Ba detection.

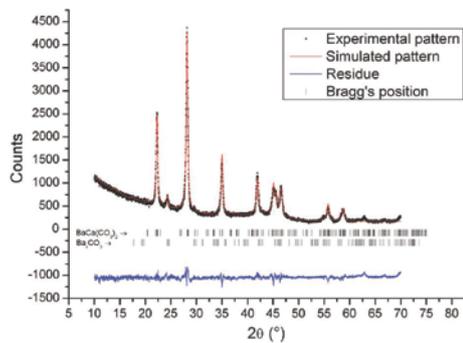


Fig. 7. Rietveld simulation of an XRD pattern of a B + b composition synthesis.

outside the range shown in Fig. 4 led up to 72 wt.% of Ba_xCO_3 with barytocalcite. The crystallographic density d_{cry} was compared to the theoretical density d_{th} of a stoichiometric barium carbonate (4.26 g cm^{-3} [22]). The results are shown in Table 4 where Ba, Ca and C represent the coordinates of the ternary plot in Fig. 4.

In the last column, the calculation of the ratio shows us that the structure was half filled when compared to a stoichiometric barium carbonate. Thus, the presence of vacancies in this phase was supposed as highly probable, preferentially located on the barium site considering the operating conditions. By the way, the stoichiometry sensibility of a nitrate-based barytocalcite to experimental conditions was determined as being strongly dependent of the control of the barium amount.

3.2. Mechano-synthesis

As reported elsewhere [23], it was possible to form $\text{CaM}(\text{CO}_3)_2$ carbonates with $M = \text{Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$ as well as with earth-alkaline

Table 4
 Ba_xCO_3 occurrence.

Ba	Ca	C	wt.% ' Ba_xCO_3 ' phase	$d_{\text{cry}}/d_{\text{th}}$
0.260	0.230	0.510	3	0.446
0.260	0.220	0.520	17	0.526
0.263	0.239	0.499	<1	0.526
0.268	0.233	0.499	2	0.526
0.274	0.228	0.498	3	0.526

element such as in dolomite, huntite or northesite by grinding the appropriate chloride or sulfate starting salts or even with the carbonate reagents such as aragonite and hydromagnesite. Mechano-syntheses were tested with higher grinding energy (ball to powder mass ratio of 15) than reported in the literature (ball to powder mass ratio of 6) to enhance the reactions. As suggested by Longo [23], hydrated chloride precursors were employed to help the formation of the double carbonate. Unfortunately, admirably crystallized pirssonite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#24-1065) and gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF#21-0343) were formed with the absence of barytocalcite. With anhydrous carbonated reagents, poorly crystallized monoclinic barytocalcite was obtained by employing more barium than required. Around 10 wt.% of barytocalcite were formed after 2 h of grinding (Fig. 8). The lower solubility of barium carbonate compared to calcium carbonate can explain why more barium was necessary to form barytocalcite but the reaction yield was very low. All grinding tests were carried out in the same jar suggesting that impurities coming from the mill were not a controlling factor. Since there was no water in the starting powders, only the remaining water in air could lead to a typical dissolution–diffusion–precipitation mechanism process. Considering the rate of production of fresh area during milling, this option could not be rejected. However, it is believed that barytocalcite has mainly been synthesized by the defects induced by the high energy milling that accelerates the solid–solid diffusion mechanism. It has been shown that this kind of synthesis was possible especially when brittle materials were milled [13]. Unfortunately, the reaction syntheses occur in a small volume during each collision resulting in a slow but sure transformation which necessitates long grinding times which were not an option for this study. Looking at the shape of X-ray pattern peaks of the ground product, a strong amorphization of the phases was evident. The BaCO_3 peaks broadening seems to be hkl dependant, confirming the hypothesis of a strained residual structure.

Thus, mechanical alloying was not considered any more for barytocalcite synthesis.

3.3. High temperature preparations

The ability of nitrated and carbonated precursors to form barytocalcite by high temperature reactions was studied.

3.3.1. From carbonated precursors

In literature, barytocalcite has been successfully synthesized from carbonated reactants [12]. Using the same protocol we have failed to obtain barytocalcite. Thus mixtures of CaCO_3 and BaCO_3

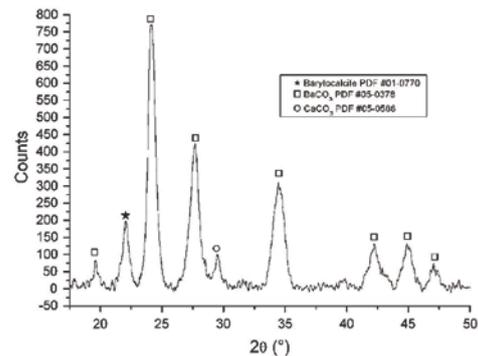


Fig. 8. X-ray pattern of a mechanically blended BaCO_3 : CaCO_3 4:1M ratio mixture.

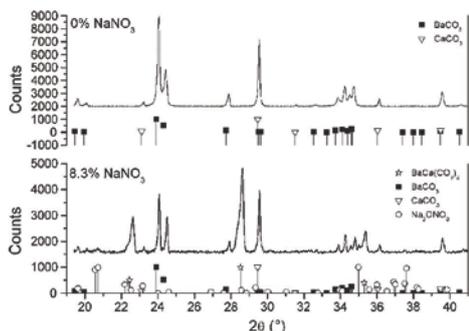


Fig. 9. Diffraction patterns of stoichiometric mixtures of BaCO₃ and CaCO₃ w and w/o NaNO₃.

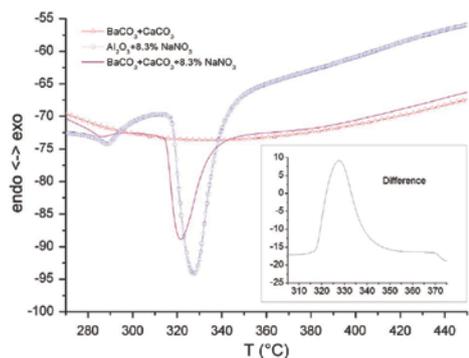


Fig. 10. DSC signals of stoichiometric mixtures of BaCO₃ and CaCO₃ w and w/o NaNO₃. Inset: schematic thermogram of barytocalcite reaction obtained by subtraction with alumina–sodium nitrate experiments.

with different molar ratios from 1:1 to 4:1 were heated up to 600 °C in air without the formation of barytocalcite. But other tests in the same conditions and using these carbonated precursors were successful when a small amount of sodium nitrate was added in the mixture (Fig. 9).

After reaction, sodium nitrate was found to have decomposed into Na₃ONO₃ (PDF#70-2290). This point is briefly discussed in the next part. Quantification by the RIR method leads to 34 wt.% of barytocalcite. The reactivity of the same mixtures was studied by thermal analysis (Fig. 10). Two endothermic peaks were observed: the first around 280 °C was assigned to the known allotropic transformation of sodium nitrate from R-3c to R-3m

symmetry [24], the second around 325 °C to the melting of sodium nitrate. No other thermal event was detected till 600 °C. By subtraction of the curves obtained with Al₂O₃ + 8.3 mol.% NaNO₃ and BaCO₃ + CaCO₃ + 8.3 mol.% NaNO₃, another phenomenon occurring with the fusion of sodium nitrate was evidenced (inset in Fig. 10). It was attributed to the formation of barytocalcite since there was no reactivity between alumina and sodium nitrate before 600 °C. The calculation of the enthalpy of the reaction, based on the additivity rule [25], has confirmed the negative value of this parameter. Based on the Eq. (2) and thermodynamic data [22], the standard enthalpy of formation at 298 K of barytocalcite was calculated to be -2434.0 kJ mol⁻¹, close to the reported value of -2434.6 kJ mol⁻¹ by Yoder [26]. The calculated free enthalpy of reaction at 598 K remains negative and should lead to an exothermic reaction, which was confirmed by DSC measurements.

A formation mechanism can be proposed according to the following steps (i) melting of sodium nitrate at 325 °C, (ii) wetting of the grains – around 15 mm³ of liquid sodium nitrate was produced, only a tenth of the theoretical porosity was filled – a slight spatial rearrangement by viscous flow of the carbonate grains can be supposed by during the increase of the wetting of the grains, (iii) melting and diffusion of barium, calcium and carbonate into liquid sodium nitrate and simultaneous precipitation of barytocalcite and nitrate decomposition into Na₃ONO₃ and (iv) [26,27] (Fig. 11).

Further experiments will be carried out with more sodium nitrate or more calcium carbonate to check why the reaction has stopped even if there was still barium carbonate.

3.3.2. From nitrated precursors

In this section the reactive sintering of powdered Na₂CO₃ with nitrated reactants was studied by high temperature X-ray diffraction. For each patterns, the intensity of the precursors (*I_T*) was normalized to their respective intensity reached when fired at 250 °C (*I_{250°C}*). For barytocalcite and sodium nitrate, normalization was made from their maximal observed intensity (*I_{MAX}*) irrespective of the temperature. For calcium nitrate, barium nitrate, sodium carbonate, barytocalcite and sodium nitrate, the considered peaks were respectively the (222), (111), (002), (002), (104) reflections (Fig. 12).

The presence of sodium nitrate was observed for all the mixtures from room temperature (patterns not shown here) to 250 °C. It was attributed to the local precipitation of CaCO₃ due to the hydration water of the calcium reagent salt as seen on the X-ray patterns (not shown here). The first traces of barytocalcite were detected at 325 °C with a strong drop of all precursors and sodium nitrate as well. Since sodium nitrate melting point is about 320 °C [22], the complete wetting and dissolution of the reagents allow the formation of barytocalcite into the molten salt. A concomitant disappearance of the precursors was observed, pursued by no evolution of their occurrence until 600 °C. It was supposed that barytocalcite crystallinity has increased with the annealing temperature leading to more barytocalcite and sodium nitrate occurrence. From 550 °C, the loss of intensity of barytocalcite

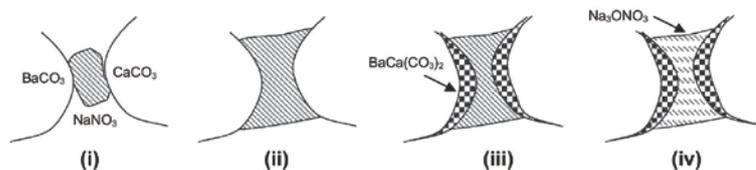


Fig. 11. Schematic description of barytocalcite formation with carbonate precursors.

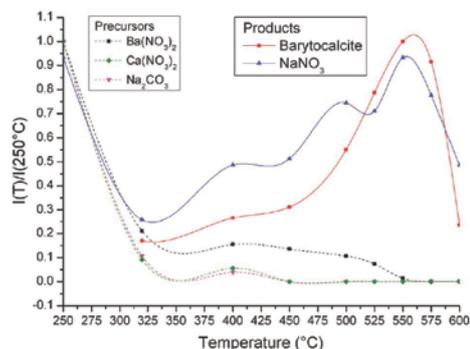


Fig. 12. Evolution of the normalized intensities of precursors ($I_T/I_{250^\circ\text{C}}$) and products (I_T/I_{MAX}) with temperature.

was assigned to the decarbonation of this phase as confirmed by thermal analyses and mass spectrometry (not shown here). Barytocalcite decomposes from 550 °C into BaCO_3 , CaO and gaseous CO_2 . The decomposition of NaNO_3 from 450 °C to 700 °C [28] could produce the reactants for Na_3ONO_3 formation [27]. This may explain why NaNO_3 content decreases after 550 °C.

4. Conclusion

A carbonate ceramic called barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ was proposed [12] as a possible alternative solution to ^{14}C cementation. In this paper, we have investigated different ways to link the elaboration of the ^{14}C host material and the current carbon trapping process. Besides the synthesis route studied by Grandjean and Leturcq [12], two other routes have emerged. The first route is a nitrated-based aqueous precipitation having an excellent reaction yield and being more compatible with an industrial environment. However, it requires a slight modification of the current trapping process. The second route is a carbonate-based high temperature synthesis which offers of the possibility to simultaneously elaborate and densify barytocalcite from BaCO_3 and CaCO_3 . Although

this thermal method should be more studied to increase the barytocalcite reaction yield, this approach will be preferred to the aqueous precipitation since sintering can be done at the same time. The outlook of this work will be devoted to the study of the sintering of barytocalcite and the aqueous leaching behavior of this material to get a complete description of the potential of this phase as an alternative to cementation. A specific study of barytocalcite elaboration by reactive sintering will be carried out as well.

References

- [1] R.D. Scheele, L.L. Burger, Selection of a carbon 14 fixation form, PNL 4447 DE83003319, (1982).
- [2] A.G. Evans, W.E. Prout, J.T. Buckner, M.R. Buckner, Management of the radioactive waste gas from the nuclear fuel cycle, NUREG/CR-1546, 1 (1980).
- [3] N. Lu, B. Ross, Waste Manage. 14 (1994) 409–420.
- [4] R.A. Van Konynenburg, Waste Manage. (Oxford) 14 (1994) 363–383.
- [5] T.M. Ahn, Waste Manage. (Oxford) 14 (1994) 393–408.
- [6] Dubourg, Nucl. Eng. Des. 154 (1995) 73–77.
- [7] M.S. Yim, F. Caron, Prog. Nucl. Energy 48 (2006) 2–36.
- [8] Management of waste containing tritium and carbon-14, International Atomic Energy Agency, Technical reports series, vol. 421, 2004.
- [9] A.A. Moghissi, H.W. Godbee, S.A. Hobart, Am. Soc. Mech. Eng. (1986).
- [10] P. Angelini, C.E. DeVore, W.J. Lackey, R.E. Blanco, D.P. Stinson, Method of deposition of silicon carbide on Substrates and Product 1984 US Patent 4459338.
- [11] C.W. Forsberg, G.D. Del Cul, B.B. Spencer, E.D. Collins, A new repository waste form: graphite-carbon high-level waste, in: Proc. 2003 International HLW Management Conference, Las Vegas, March 30–April 2, 2003.
- [12] A. Grandjean, G. Leturcq, J. Nucl. Mater. 345 (2005) 11–18.
- [13] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1–184.
- [14] L.L.Y. Chang, Am. Mineral. 56 (1971) 1660.
- [15] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 22 (1967) 151.
- [16] J. Rodriguez-Carvajal, J. Phys. B 192 (1993) 55–69.
- [17] A. LeBail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Mater. Res. Bull. 23 (1988) 447.
- [18] F.H. Chung, J. Appl. Cryst. 7 (1974) 513.
- [19] A.L. Patterson, Phys. Rev. 56 (1939) 978–982.
- [20] B. Dickens, J.S. Bowen, Phys. Chem. 75A (1971) 3.
- [21] J. Hostomsky, Appl. Phys. 24 (1991) 165–170.
- [22] Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed., CRC Press, 2004.
- [23] J.M. Longo, K.C. Voigt, Solid State Ionics 32 (33) (1989) 409–412.
- [24] S.M. Antao, I. Hassan, W.H. Mulder, P.L. Lee, Phys. Chem. Miner. 35 (2008) 545–557.
- [25] C.H. Yoder, N.J. Flora, Am. Miner. 90 (2005) 488–496.
- [26] M. Jansen, Angew. Chem. 91 (1979) 762.
- [27] K.H. Stern, J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (1972) 747.
- [28] T. Bauer, D. Laing, U. Kröner, R. Tamme, Sodium nitrate for high temperature latent heat storage, IN: The 11th International Conference on Thermal Energy Storage – Effstock 14–17 June in Stockholm, Sweden, 2009.



Sintering of synthetic barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, kutnahorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ and rhodochrosite MnCO_3 for carbon-14 sequestration

Nicolas Massoni^{a,*}, Sophie Le Gallet^b, Stefan Hoffmann^c, Patrick Launeau^d,
Yuri Grin^c, Frederic Bernard^b

^a CEA, DEN, Marcoule, BP17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

^b Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-UB, 9 Av. Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

^c Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany

^d Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes, UMR 6112, CNRS/Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France

Received 6 May 2014; received in revised form 30 July 2014; accepted 1 August 2014

Available online 4 September 2014

Abstract

This paper reports the sintering behavior of synthetic inorganic carbonates chemically identical to barytocalcite ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, 8.1 wt.% C), kutnahorite ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, 11.1 mass% C) and rhodochrosite (MnCO_3 , 10.5 wt.% C) for ^{14}C immobilization. As carbonates are time–temperature dependently subjected to decarbonation due to the loss of carbon dioxide, spark plasma sintering (SPS) appeared to be the most suitable method for the study. It was shown that densification and decarbonation are overlapping phenomena for kutnahorite and rhodochrosite, lowering the carbon final content, whereas barytocalcite was successfully densified without carbon loss. Barytocalcite pellets of 30 mm diameter with a relative density of 92% and a carbon content of 7.78 ± 0.28 wt.% were obtained. The study highlighted the role of sintering pressure in carbon dioxide volatilization. © 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Barytocalcite; Kutnahorite; Carbon-14; Sintering; SPS

1. Introduction

In order to avoid gaseous carbon-14 dioxide (monoxide) releases during spent nuclear fuel reprocessing, the dioxide can be trapped as a carbonate using the sodium hydroxide rinsing process.¹ Its immobilization is then possible by a chemical precipitation with alkaline earth or transition metal ions,² followed by a sintering step to obtain highly durable matrices. Sequestration is more economically and environmentally interesting when the matrix combines numerous features such as high carbon content, low solubility, relatively high hardness and low specific volume, ensuring durability and minimizing the final waste

volume. Besides barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, already identified as a good candidate for immobilizing carbon-14 (8.1 wt.% C, $3.33 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ of C, 4 Mohs hardness scale),² other carbonates such as kutnahorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ (11.1 wt.% C, $2.81 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ of C, 3.75 Mohs hardness scale) or rhodochrosite MnCO_3 (10.4 wt.% C, $2.61 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ of C, 3 Mohs hardness scale) may serve as potential matrixes. However, the thermal stability of carbonates is known to be limited: for example, rhodochrosite decomposes beyond 350°C ,² making its densification difficult. Sintering aids in the case of natural sintering³ or more unconventional sintering methods such as the hydrothermal hot-pressing technique⁴ have been used to densify carbonates. To our knowledge, the literature has no reports of $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ or MnCO_3 sintering apart from one study on the natural sintering of barytocalcite.² Relative densities less than 75% were reported for stoichiometric barytocalcite ($\text{Ba}/\text{Ca} = 1$) even after 15 h at 580°C . Barytocalcite sinterability seemed to be improved in the

* Corresponding author. Tel.: +33 466791805; fax: +33 466791880.
E-mail address: nicolas.massoni@cea.fr (N. Massoni).

presence of BaCO₃, leading to densities around 90%.² In this paper, the spark plasma sintering (SPS) technique is assessed for these carbonates, chosen for the lower temperatures and shorter times usually achieved with such an approach.⁵

2. Experimental procedure

Barytocalcite, rhodochrosite and kutnahorite powders were synthesized by aqueous precipitation of barium, calcium and manganese nitrate precursors, all of reagent grade, in stoichiometric proportions following the protocol previously reported.⁶ Powder density was measured by helium pycnometry (Ultracycrometer 1000, Quantachrome). Particle morphology was observed by scanning electron microscopy (Zeiss Supra 55). Specific surface area was determined by the BET method, using nitrogen adsorption (Micrometrics Gemini 2360). Laser particle size analyses (Coulter LS 100) were carried out in ethanol. Agglomeration state was characterized by the agglomeration factor (F_{ag}), calculated as the ratio between the mean diameter of the powder particles as determined by laser granulometry (d_{V50}) and the BET diameter (d_{BET}), calculated from the specific surface S_{BET} and the pycnometric density ρ as $d_{BET} = 6000/(\rho S_{BET})$. The higher the F_{ag} is, the higher the agglomeration state.⁷ In addition, thermal stability was examined under argon in a Netzsch DSC 404C device with a heating rate of 10 °C min⁻¹. On-line gas detection was carried out by mass spectrometry. Phase identification was performed either by powder X-ray diffraction (PXRD) or by High-Temperature X-ray Diffraction (HT-XRD). HT-XRD measurements were carried out to determine the intermediate phases formed during the carbonate thermal decomposition. A Panalytical X'Pert MPD Pro diffractometer with Bragg-Brentano geometry, equipped with a X'Celerator detector, was employed in both cases, using nickel-filtered copper radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The HT-XRD acquisitions were performed with an Anton Paar HTK-16 heating chamber equipped with a Pt filament. The conditions were slightly different from the thermogravimetric analyses, because the X-ray diffraction patterns were recorded during isotherms of 15 min in an air atmosphere. Dilatometry tests were carried out in a Setaram Setsys 16/18 device under air. The samples (pellets obtained from a cold compaction under 150 MPa) were heated up to 800 °C at 1 °C min⁻¹. The transformed dilatometric curves were obtained using the constant heating rate (CHR) method⁸ to determine possible variation of the activation energy in a given temperature range. The slope of the plot $\ln(T \times r \times (d(\Delta L/L_0)/dT))$ as a function of $1/T$ (T is the absolute temperature, r the heating rate and $d(\Delta L/L_0)/dT$ the temperature derivative of the shrinkage), is Q/R , where Q is the sintering activation energy, as long as the pellet remains in the first stage of sintering (no grain coarsening). The powders were also sintered in graphite molds (inner diameter 10 mm) under vacuum by spark plasma sintering (Dr. Sinter 515S machine, Fuji SDC, Japan). The temperature was monitored *via* a K-type thermocouple set in the die (half-height) 2 mm from the sample. Maximum values of current and voltage reached were about 270 A and 2.2 V, respectively. The powders were first compacted

at room temperature under a pressure of 70 MPa. The effects of dwell temperature, dwell time, heating rate and sintering pressure on the composition and microstructure of the products were investigated. Pellet relative densities were determined by the Archimedes method for a maximum uncertainty of 1%. When differences were found between XRD patterns of initial powder and pellets, the mass fractions of each phase making up the sample were determined by the Relative Intensity Ratio (RIR) technique⁹ for a maximum uncertainty of 5%. The theoretical density of the pellet was then recalculated assuming the real composition after sintering instead of using the composition of the powder before sintering. For grain size measurements, samples were polished to 1 μm and then thermally etched for 1 h at 100 °C below the sintering temperature to reveal grain boundaries. The absence of grain coarsening was checked by a systematic comparison of thermally etched with fractured samples. Grain size was determined by image processing (Intercept 2003 v8 freeware¹⁰) using the intercept method.¹¹ The carbon content of the pellets was measured by total carbon analysis (LECO CS230). The samples were dissolved in an acid solution to convert inorganic carbon to CO₂, which was quantified by infrared spectroscopy. Five consecutive measurements were performed to ensure good reproducibility. Young and shear moduli were measured on 20 mm-long cantilevers of barytocalcite by two non-destructive methods: Ultrasound Time of Flight (UToF) through the cantilever and Resonant Frequency Damping Analysis (RFDA).¹² Taking into account the rectangular section of the cantilever, the Young and shear moduli can be calculated from the ultrasound velocity and resonant frequency, respectively. For convenience hereafter, the synthetic phases obtained by precipitation are given their mineral names rather than their corresponding chemical formulae.

3. Results and discussion

3.1. Powder characteristics

The X-ray patterns confirmed that the powders contained the desired phase, in good agreement with the JCPDS cards given in Table 1. No crystallized impurities were detected. Moreover, pycnometric densities are close to the expected values with deviations of less than 3.7% (Table 1). SEM observations showed that the powders consisted of relatively spherical and cohesive agglomerates of a few to several micrometers in size. The agglomerates themselves were composed of sub-micrometer-sized particles for barytocalcite and kutnahorite powders, and of nanometer-sized particles for the rhodochrosite powder (Fig. 1). Specific surface areas of the same order of magnitude were determined for barytocalcite and kutnahorite powders (from 4 to 6 m² g⁻¹), which are much lower than for the rhodochrosite powder (around 60 m² g⁻¹) (Table 1). Whereas barytocalcite and kutnahorite powders have similar agglomeration states, the rhodochrosite appears much more agglomerated due to a very small particle size (see F_{ag} in Table 1). The BET diameters seem to be larger than the SEM particle sizes inside the agglomerates, suggesting that the agglomerates are probably relatively dense. The compressibility of the three powders was evaluated after

Table 1
Characteristics of the initial powder materials.

		Barytocalcite	Kutnahorite	Rhodochrosite
JCPDS Card #		01-0770	84-1291	44-1472
Theoretical density (g cm^{-3})		3.67	3.19	3.67
Experimental density (g cm^{-3})		3.71 ± 0.04	3.07 ± 0.04	3.54 ± 0.03
Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		3.8 ± 0.1	6.2 ± 0.1	58 ± 1
ϕ_{BET} (nm)		425	300	30
Laser particle size analysis	d_{v10} (μm)	0.8	–	0.5
	d_{v50} (μm)	6.9	3.5	2
	d_{v90} (μm)	12.1	–	3.4
Dispersion index ($(d_{v90} - d_{v10})/d_{v50}$)		1.6	–	1.5
F_{ag}		19	11	66

a cold compaction at 70 MPa. The kutnahorite pellet had no mechanical resistance; its green density could not be measured. Barytocalcite and rhodochrosite pellets had green densities of 54.9% and 47.3%, respectively. Due to powder characteristics which were similar in terms of agglomerate size and size dispersion, the green density heterogeneities may be explained by differences in agglomerate hardness.

3.2. Thermal stability

The thermogravimetric analyses showed different thermal stabilities for the three carbonates. In all cases, gas analysis by mass spectrometry highlighted H_2O , CO_2 and NO emissions (Figs. 2, 4 and 6). NO is a by-product of nitrate decomposition¹³ whose presence can be easily explained by the precursors selected for the carbonate synthesis. By combining MS-TGA and HT-XRD analyses, the thermal decomposition process of each powder could be described, even if the operating conditions during the two experiments were not completely similar. The

results are presented separately for each carbonate in Sections 3.2.1–3.2.3. Concerning MS results, the temperatures indicated in the text correspond to maximum degassing temperatures.

3.2.1. Rhodochrosite (MnCO_3)

Rhodochrosite presents three mass losses (1a, 1b and 1c) at between 75 and 125 °C, 275 and 325 °C and 350 and 400 °C, respectively. CO_2 emissions occur at 285 and 355 °C. A NO release occurs at 280 °C, without simultaneous O_2 emission. H_2O releases are observed around 155 and 270 °C. The substantial mass loss 1a is consequently due to the large amount of water adsorbed by this nanometer-sized powder. The mass loss 1b corresponds to the nitrate and carbonate decompositions and to water elimination. The mass loss 1c results mainly from the carbonate decomposition. According to PXRD measurements, the MnCO_3 phase decomposition leads to a mixture of manganese oxides such as MnO , Mn_3O_4 and MnO_2 (Fig. 3). The presence of manganese oxides in different oxidation states is consistent with the absence of O_2 release in the online gas analysis, considering

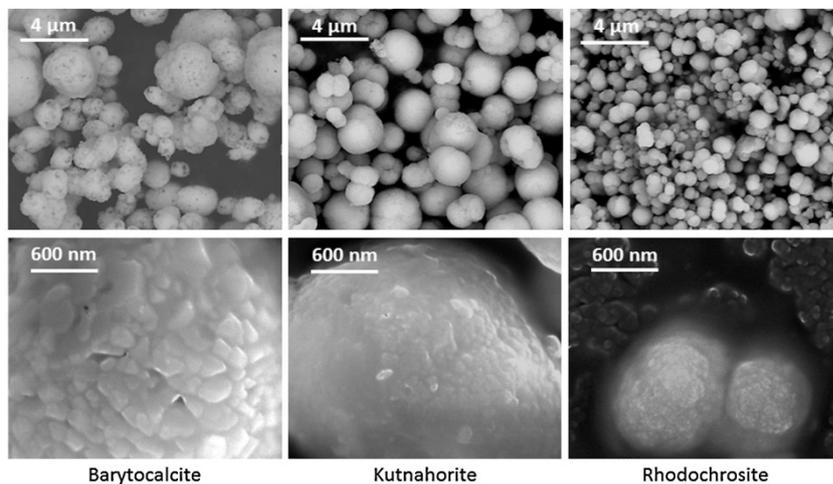


Fig. 1. SEM images of the barytocalcite (left), kutnahorite (middle) and rhodochrosite (right) starting powders, showing the different particle sizes and levels of agglomeration.

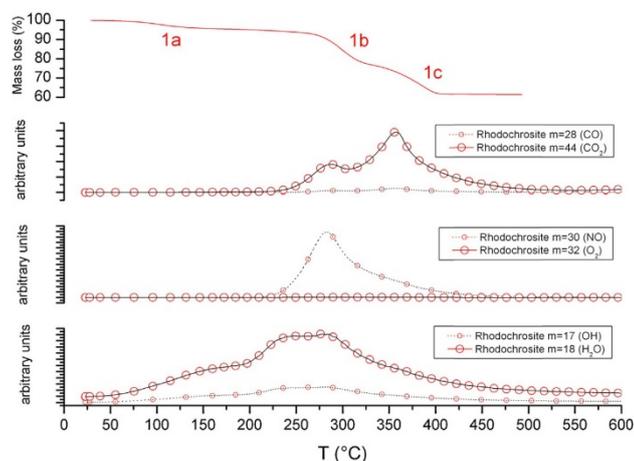


Fig. 2. Mass loss as a function of temperature for rhodochrosite (argon atmosphere with a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) and the corresponding MS signals.

the reaction of O_2 released by nitrate decomposition with the manganese oxide formed simultaneously due to decarbonation. The water emission (for temperatures as high as $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ and more) suggests that hydroxyl groups replaced the carboxyl ones in the crystallographic structure of the carbonate, as no presence of hydroxide was detected by XRD in the initial powder. This substitution is necessary to keep crystal electroneutrality, and may create cationic vacancies. Consequently, the chemical formula of this synthetic rhodochrosite is not rigorously MnCO_3 .

3.2.2. Kutnahorite ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$)

Kutnahorite shows three mass losses, denoted 2a, 2b and 2c, at $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $325\text{--}425\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $650\text{--}725\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively (Fig. 4). Two distinct CO_2 emissions are observed at 400 and $715\text{ }^{\circ}\text{C}$. A NO release occurs at the same temperature as for rhodochrosite (around $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), without emission of O_2 for the same reason as previously mentioned. Several H_2O releases take

place at around 155 , 270 and $360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Consequently, the mass loss 2a corresponds to water elimination only. As also mentioned for rhodochrosite, the synthetic kutnahorite contained hydroxyl groups in its crystallographic structure. Considering the substantial mass loss, the substitution is probably not as great as in rhodochrosite. The mass losses 2b and 2c result mainly from the carbonate decomposition. Kutnahorite seems to decompose into CaCO_3 and manganese oxides, according to the HT-XRD pattern at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5). After a thermal treatment at high temperature, kutnahorite takes the form of a solid solution of $(\text{CaO})_x(\text{MnO})_{1-x}$ according to the PXRD pattern obtained at a specimen temperature of $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3. Barytocalcite ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$)

Barytocalcite presents only two mass losses, denoted 3a and 3b, between 600 and $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 725 and $825\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively (Fig. 6). CO_2 emission is observed at a higher temperature ($795\text{ }^{\circ}\text{C}$) compared to the other carbonates. A NO release occurs at $630\text{ }^{\circ}\text{C}$. In this particular case, the NO release was accompanied by an O_2 emission, as expected in the decomposition of nitrates and the absence of a metal with variable oxidation state. The nitrate source is probably different from those in rhodochrosite and kutnahorite, because the NO release temperature is much higher. The H_2O release observed between 200 and $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ can be considered insignificant compared to the other carbonates. The corresponding mass loss is in fact almost imperceptible on the TGA curve. Barytocalcite is believed to have the lowest degree of substitution of hydroxyl groups for carboxyl. That would be in good agreement with the experimental density measured by helium pycnometry, because it was the closest of the three to the theoretical density. The first substantial weight loss (3a) is consequently due to the decomposition of a small amount of remaining nitrate, and the second can be attributed to the decomposition of the carbonate itself. The latter decomposes

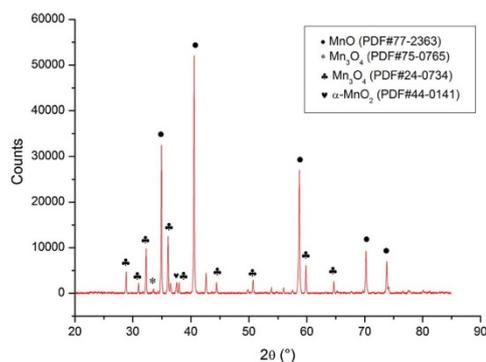


Fig. 3. PXRD of rhodochrosite after thermal treatment at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ under air.

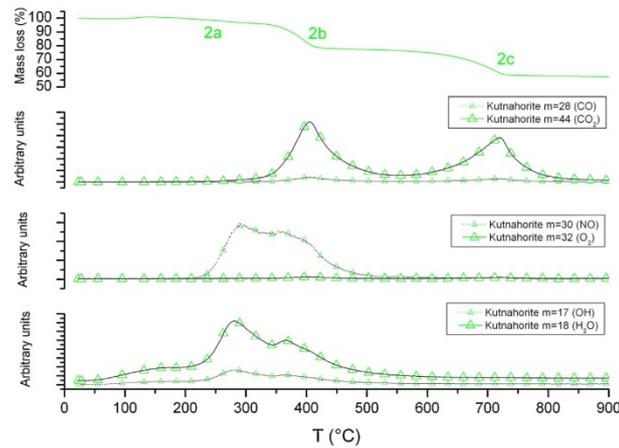


Fig. 4. Mass loss as a function of temperature for kutnahorite (argon atmosphere with a heating rate of 10 °C min⁻¹) and the corresponding MS signals.

first into sub-stoichiometric barytocalcite Ca and CaCO₃, then into BaCO₃ and CaO as shown by the XRD patterns at 650 and 1000 °C, respectively (Fig. 7).

3.2.4. Conclusion

Barytocalcite and kutnahorite show a thermal decomposition process including the formation of an intermediate carbonate. The most stable carbonate is barytocalcite, with a decarbonation onset temperature of 600 °C, whereas the thermal stability of other carbonates is guaranteed only below 225 °C for rhodochrosite and 300 °C for kutnahorite. These results are consistent with the polarizing power of cations within ionic solids such as carbonates. The bigger the ion, the more distorted the

electron cloud of the neighboring anion. Given that the ionic radius ranges of Ba²⁺, Ca²⁺ and Mn²⁺ are [1.35...1.61 Å], [1.00...1.34 Å] and [0.66...0.96 Å], respectively,¹⁴ the energy required to break the ionic bond increases from MnCO₃ to CaCO₃ and then to BaCO₃.

3.3. Pressureless sintering

Pressureless sintering was investigated for the three carbonates using a heating rate of 1 °C min⁻¹ up to 800 °C. Concerning barytocalcite, a significant shrinkage was recorded from 450 °C on, which can be considered to be related to the material sintering. However for the two other carbonates, the

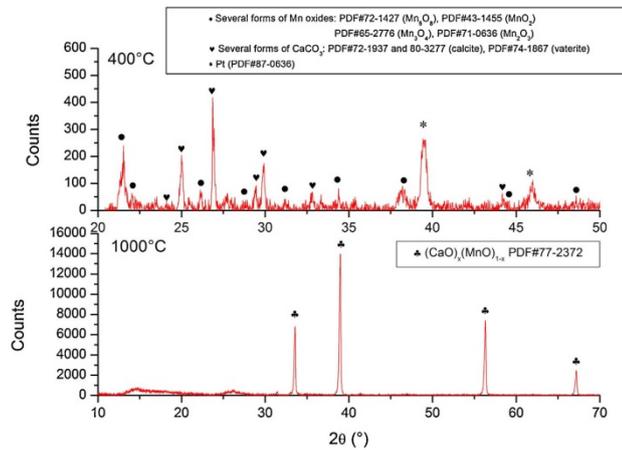


Fig. 5. HT-XRD of kutnahorite heated under air at 400 °C (Pt signal was due to the heating filament) and PXRD of kutnahorite after thermal treatment at 1000 °C under air.

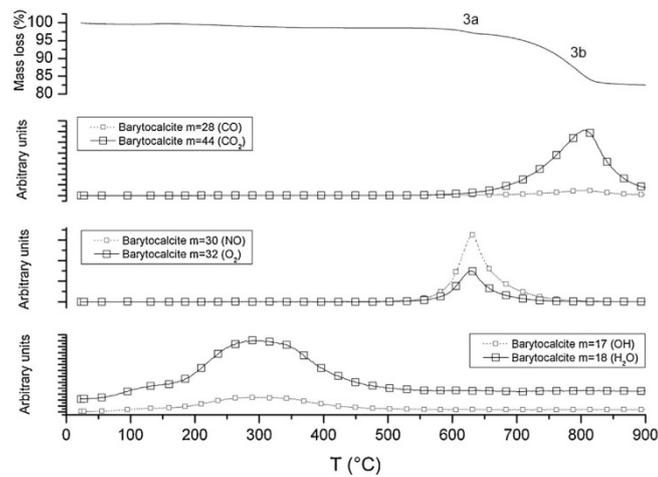


Fig. 6. Mass loss as a function of temperature for barytocalcite (argon atmosphere with a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) and the corresponding MS signals.

shrinkage (observed from 600 to 650 $^{\circ}\text{C}$) probably resulted from the sintering of by-products, as the carbonate decomposition had already started well before.

The transformation of the dilatometry curves using the CHR method was performed only for barytocalcite, due to the very low thermal stability of the other carbonates (Fig. 8). The dotted line indicates the previously determined decarbonation onset temperature. Variations of activation energy were observed in the temperature range investigated. Above 600 $^{\circ}\text{C}$, decarbonation and sintering overlap, whereas below 450 $^{\circ}\text{C}$, densification had not started. Consequently, the sintering activation energies Q were calculated only in the [450–600 $^{\circ}\text{C}$] ranges, respectively.

The values are consistent with those reported for other ceramics such as uranium dioxide¹⁵ and hydroxyapatite.¹⁶ The activation energy greatly decreases when the temperature increases, due to the activation of the driving forces.

3.4. Spark plasma sintering

Even if barytocalcite seemed to be the most promising material, SPS sintering of the other two carbonates was also studied because it is well known that a uniaxial pressure can shift the sintering onset temperature.^{5,17} Dilatometry was investigated under a pressure of 40 MPa for the three carbonates, using a

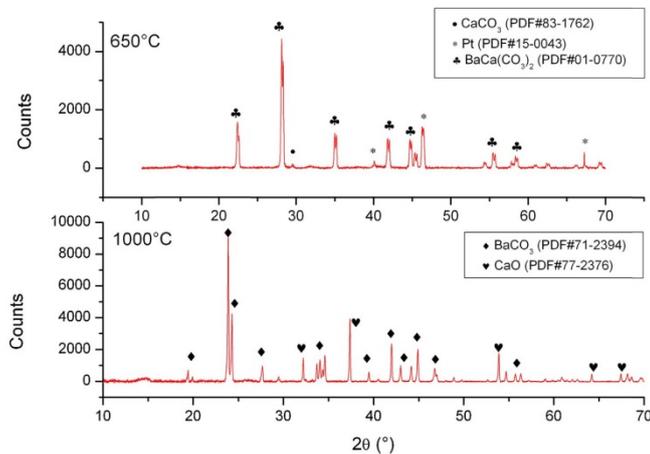


Fig. 7. HT-XRD of barytocalcite heated under air at 650 $^{\circ}\text{C}$ (Pt signal was due to the heating filament) and PXRD of barytocalcite after thermal treatment at 1000 $^{\circ}\text{C}$ under air.

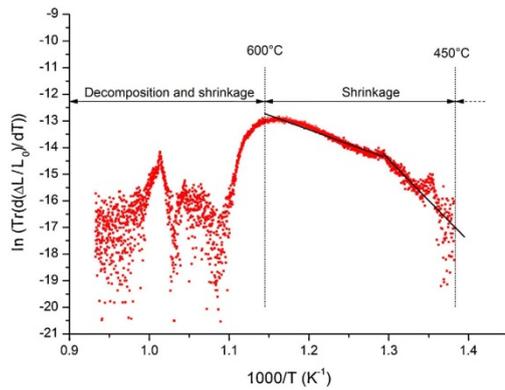


Fig. 8. Transformed shrinkage curve obtained using CHR.

heating rate of $50\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The gas pressure variations in the chamber were recorded simultaneously with the shrinkage and temperature (Fig. 9).

Due to its lower thermal stability, the highest gas pressure rise in the chamber was that of rhodochrosite. Even if the release onset temperatures could be changed compared to mass spectrometry results, as SPS operating conditions were not rigorously identical to those of mass spectrometry analysis (different heating rates and atmospheres), the gas pressure variations can be interpreted through the general decomposition processes described previously. It appears that densification and decarbonation continued to be overlapping phenomena for rhodochrosite and kutnahorite.

Despite this, the effects of the temperature, pressure, heating rate and time on densification were investigated for the three

carbonates (Table 2). Each carbonate was sintered in an appropriate temperature range where shrinkage had started irrespective of the decarbonation reaction progress.

As expected, PXRD analyses (Fig. 10) revealed the undesirable presence of decomposition products in rhodochrosite and kutnahorite samples, *i.e.* Mn_3O_4 for rhodochrosite, and CaCO_3 , MnO and Mn_2O_3 in the case of kutnahorite. These decomposition products are consistent with the decomposition process described in Section 3.2. Regarding barytocalcite, impurities such as sodium nitrite are present. The presence of nitrate was supposed in this powder because NO release had been identified by SM (Section 3.2.3). The powder characterization (Section 3.1) did not enable clear identification of sodium nitrate/nitrite because this impurity was probably not well crystallized after powder synthesis, it melts at around $300\text{ }^\circ\text{C}$ (consequently not visible on the HT-XRD pattern obtained at $650\text{ }^\circ\text{C}$) and is decomposed at higher temperature (consequently not visible on the PXRD pattern obtained at $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Sodium comes from the sodium carbonate involved in the synthesis of barytocalcite.⁶ After synthesis, the exact form of the impurity is not well known (nitrate or nitrite). However, the thermal treatment of nitrate under low oxygen pressure favors the dissociation of nitrate into nitrite.¹⁸ Since sintering was performed under vacuum, the result was consistent with the detection of nitrite. This phase decomposes at $630\text{ }^\circ\text{C}$ with NO and O_2 releases, as seen in Fig. 6. Below this temperature, sodium nitrite is supposed to be a liquid at above $300\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁸ Thus sintering of barytocalcite between $300\text{ }^\circ\text{C}$ and $630\text{ }^\circ\text{C}$ probably occurs in the presence of a liquid phase. The sample B6, sintered above the decarbonation onset temperature, contained traces of calcium carbonate in addition. With the appearance of these secondary phases, the mass percentage of initial carbonate can greatly decrease.

Concerning rhodochrosite and kutnahorite, decarbonation and densification were concomitant. However, decarbonation did not lead to a lack of charges nor to the creation of charge

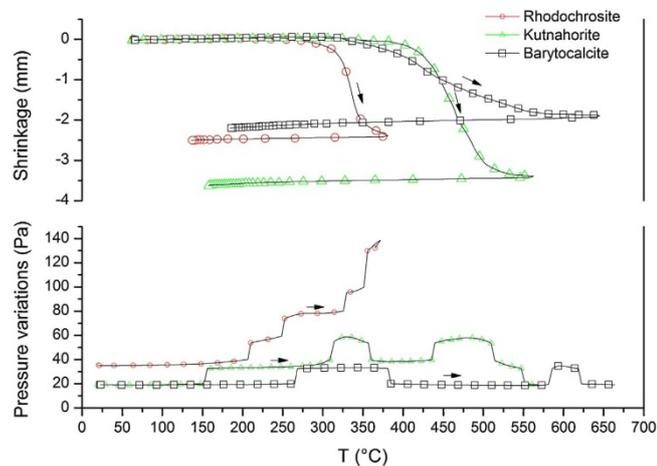


Fig. 9. Shrinkage curves and gas pressure in the chamber for rhodochrosite, kutnahorite and barytocalcite (arrows indicate the direction the temperature was changed).

Table 2

Sintering conditions and sample characteristics for the carbonates investigated (R, K, and B for rhodochrosite, kutnahorite and barytocalcite respectively, followed by an identification number).

Sample identifier	Temperature (°C)	Time (min)	Pressure (MPa)	Heating rate (°C min ⁻¹)	Wt.% of initial carbonate	Relative density (%)
<i>Rhodochrosite MnCO₃</i>						
R1	270	2	40	50	100	47
R2	320				87	63
R3	270	30	70	50	85	63
R4	320				73	71
R5	270	30	40	200	73	49
R6	320				57	57
R7	320	2	90 ^a	50	92	87
R8				200	93	95
<i>Kutnahorite CaMn(CO₃)₂</i>						
K1	460	2	40	50	75	72
K2				200	71	75
K3			80 ^b	50	88	95
K4			70		75	86
K5		30			77	95
<i>Barytocalcite BaCa(CO₃)₂</i>						
B1	330	2	70	200	–	59
B2	450				97	91
B3	330	30	70	50	–	81
B4	450				96	94
B5	510				97	95
B6	670	1	40	50	93	96

^aThe powder was cold compacted at 90 MPa (the green density was 48.8% instead of 47.3%).

^bThe powder was cold compacted at 80 MPa.

carriers ($\text{CO}_3\text{CO}_3 = \text{O}\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{g})$)¹⁹ and, consequently did not activate densification mechanisms. It could even seem, that decarbonation hinders the densification stage, as shown for example by the comparison of samples R2 and R6. A long dwell time at 320 °C was responsible for the decrease of the density and the wt.% of the remaining initial carbonate. Diminishing the dwell temperature has little interest because a long dwell time did not enable a significant increase in density (samples R1 and R5), whereas the decrease of the remaining initial carbonate with dwell time was substantial. On the other hand, increasing the pressure enabled dense pellets (95%) to be obtained while limiting the decarbonation (around 90 wt.% of remaining initial carbonate in samples R8 and K3). Compared to rhodochrosite or kutnahorite, the densification stage of barytocalcite was not hindered by decarbonation. Consequently, dense (95%) almost pure pellets (97 wt.% of carbonate, the remainder being the sodium nitrite impurity) were obtained using a sintering pressure of 70 MPa only (sample B5). The positive effect of the pressure on decarbonation limitation could be explained by a displacement of the decarbonation equilibrium reaction, according to Le Chatelier's law. In fact, more carbon dioxide might be trapped in the porous network of the pellet (due to a higher green density, an earlier sintering onset, etc.).

All barytocalcite samples which were heated rapidly, typically at 200 °C min⁻¹, were cracked. The SEM observations of these samples revealed a special microstructure at the agglomerate scale: a dense layer surrounding an inner part which is porous and full of cracks (Fig. 11a). It seems that the agglomerates burst due to an internal overpressure. The gas pressure variations in

the chamber for heating rates of 50 and 200 °C min⁻¹ were compared up to 450 °C (Fig. 11b). Whereas the gas pressure remained relatively constant during the whole cycle for a 50 °C min⁻¹ heating rate, a sudden large increase was noticed for the 200 °C min⁻¹ heating ramp. This is clear evidence of a heating ramp influence on powder degassing. In barytocalcite samples, the elimination of water (only gas possible in this temperature range) seemed to be more difficult than in the other powders, even if the MS-TGA analyses showed that the amount of water was relatively low. Several hypotheses could be developed: the agglomerates were initially denser than in the other powders, when decarbonation occurs it makes the agglomerates porous and thus helps water release, wetting of the barytocalcite grains by liquid NaNO₂ above 300 °C hinders gas emission, etc.

As kutnahorite and rhodochrosite initially contain 38% and 29% more carbon than barytocalcite, their carbon content after sintering can be still competitive for a densification rate above 90% (Fig. 12). In addition, in the case of kutnahorite decarbonation leads to the appearance of an intermediate phase (*i.e.* calcium carbonate) that limits the carbon loss. Even if decarbonation is not desired in principle, kutnahorite and rhodochrosite offer a great opportunity to maximize the carbon content of the final material irrespective of its composition.

3.5. Optimized SPS experiments with barytocalcite

The sintering of barytocalcite was more closely studied: a sintering map was established with additional experiments

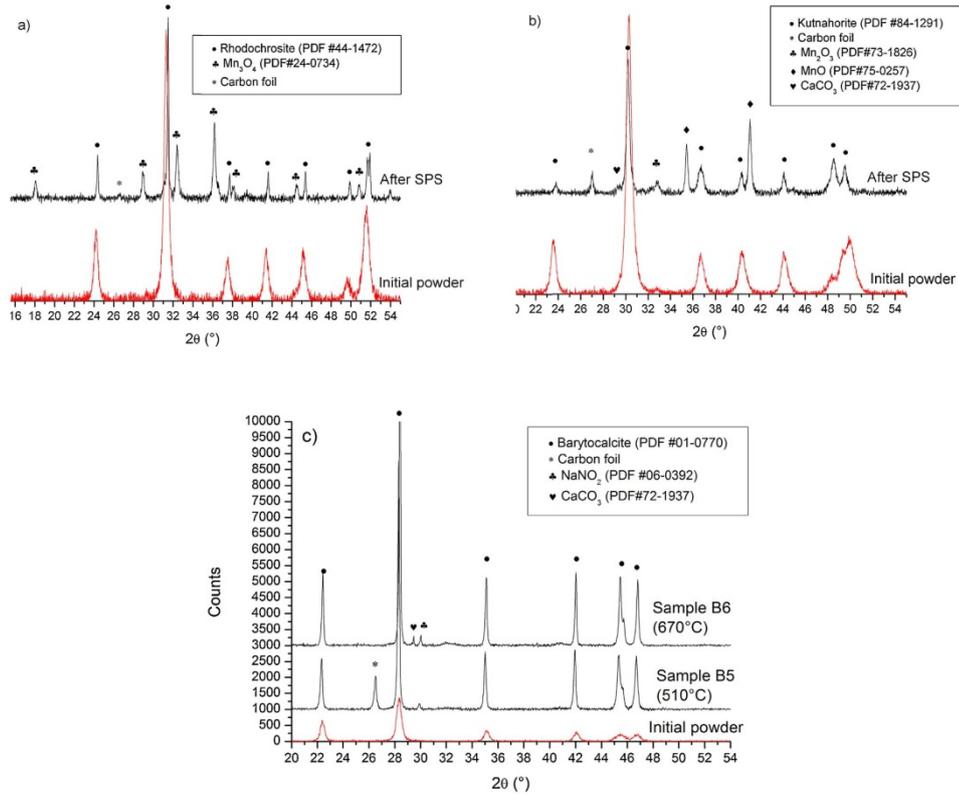


Fig. 10. Typical PXRD patterns of (a) rhodochrosite samples, (b) kutnahorite samples and (c) barytocalcite samples.

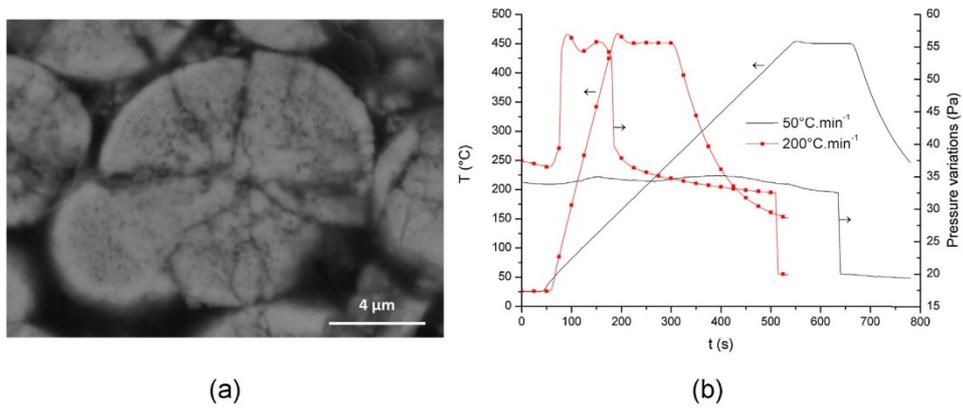


Fig. 11. (a) Barytocalcite pellet heated at $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under 70 MPa (sample B1) and (b) pressure variations in the chamber for heating rates of 50 and $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

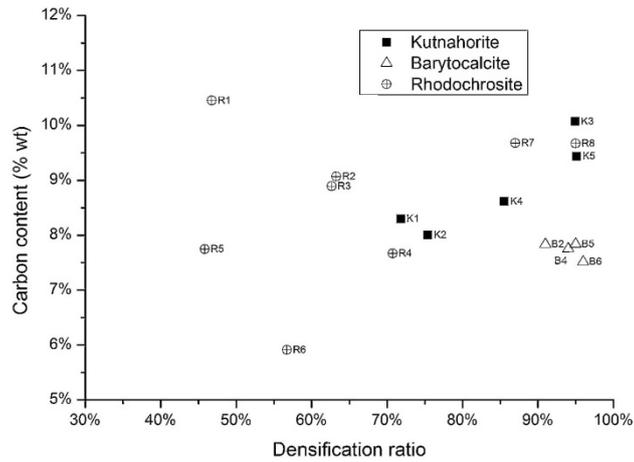


Fig. 12. Carbon content versus densification ratio.

(Fig. 13a). There was clear evidence of grain growth when the densification rate was higher than 92%, as shown in Fig. 13b.

Larger pellets were seen, given that the sintering occurs without decarbonation. The diameter of the pellets increased to 20 mm and 30 mm while keeping the same thickness. All operating conditions were maintained constant except the pressure, which could not be 70 MPa for the largest diameter due to the low maximum load of the apparatus. The characteristics of the different pellets are presented in Table 3. The final carbon contents were almost the same between the samples, and they were close to the expected theoretical value (7.86 wt.%) assuming that there were 3 wt.% of sodium nitrite in the sample.

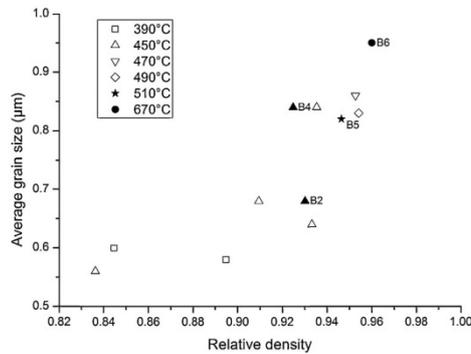
The microstructures are relatively similar in terms of density and grain size although the shrinkage profiles are slightly different (Fig. 14). For the 10 mm sample, data for 450 °C was

not available and was replaced by data acquired at 470 °C. The thermal gradient within the sample, specific to each sample and die size, could explain these differences, which also exist for the gas pressure variation inside the chamber. In the 30 mm diameter sample, powder degassing may also be facilitated by decreasing the pressure applied.

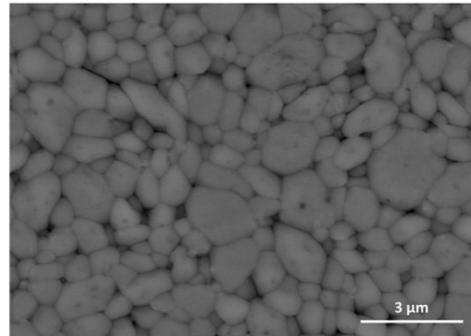
The Young and shear moduli of a 20 mm-long cantilever were measured by two non-destructive methods. The results are reported in Table 4.

These values are consistent with the mechanical properties of porcelain. The difference in the values can be explained by sample heterogeneities.

Future developments will be devoted first to the determination of barytocalcite leachability, to investigate effective carbon immobilization feasibility. Further experiments will also be



(a)



(b)

Fig. 13. (a) Sintering map of barytocalcite (solid symbols for experiments shown in Table 2 and empty symbols for additional experiments), (b) SEM image of barytocalcite bulk (thermally etched sample).

Table 3
Characteristics of barytocalcite pellets with different sizes.

T (°C)	t (min)	Heating rate (°C min ⁻¹)	P (MPa)	Ø (mm)	Relative density (%)	Carbon content (mass %)	Grain size (µm)
450	30	50	70	10	94	7.85 ± 0.18	0.9 ± 0.1
			70	20	93	7.81 ± 0.59	0.9 ± 0.1
			40	30	92	7.78 ± 0.28	0.9 ± 0.1

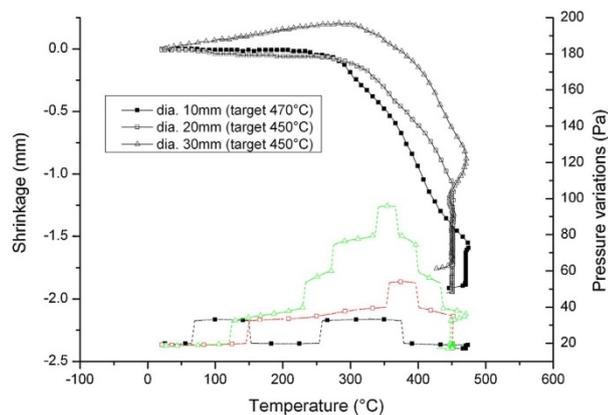


Fig. 14. Sample shrinkage and corresponding pressure variations in the chamber (dotted lines) for barytocalcite samples of different sizes (data at 470 °C shown for the 10 mm sample).

Table 4
Mechanical characteristics of SPS-sintered barytocalcite.

Method	Parameter	Values (GPa)	Ratio G/E
UToF	E modulus	68	0.38
	G modulus	26	
RFDA	E modulus	39	0.36
	G modulus	14	

carried out to obtain suitable sintering of kutnahorite (without intermediate phases). The presence of concomitant calcium carbonate in the bulk must be taken into account, especially for leachability aspects.

4. Conclusion

The immobilization of carbon-14 was investigated through a sintering study of three ceramics, whose sinterability is strongly impacted by decarbonation. For rhodochrosite and kutnahorite, densification and decarbonation are concomitant phenomena. Decarbonation can be drastically reduced by the application of appropriate pressure during the temperature cycle. Thus rhodochrosite and kutnahorite pellets with a relative density of 95% with almost the theoretical carbon content were obtained after 2 min at 320 and 460 °C respectively, under 90 and 80 MPa respectively of load instead of the more usual 40 MPa. Concerning barytocalcite, the decarbonation and sintering zones are 150 °C apart. Pellets of 10 mm, 20 mm and 30 mm diameter were tested without carbon loss. A relative density of 92%

was reached after 30 min at 450 °C under a load of 40 MPa and a heating rate of 50 °C min⁻¹. This study has thus confirmed the attractiveness of barytocalcite as a potential matrix for C-14 conditioning.

Acknowledgments

The authors would like to thank Dipl.-Ing. Ulrike Jehring and Dipl.-Ing. Thomas Hutsch (Fraunhofer IFAM, Dresden) for the mechanical property measurements.

References

- Scheele RD, Burger LL. Selection of a carbon 14 fixation form, PNL 4447 DE83003319; 1982.
- Grandjean A, Leturcq G. Natural sintering of carbonate powder for use as a carbon-14 immobilization matrix. *J Nucl Mater* 2005;345:11–8.
- Hideki I. Method for sintering calcium carbonate under atmospheric pressure. Patent JP7242415 (1995-09-19).
- Yamasaki N, Weiping T, Jiajun K, Hosoi K. Low-temperature sintering of calcium and magnesium carbonate by the hydrothermal hot-pressing technique. *J Mater Sci Lett* 1995;14:1268–70.
- Campayo L, Le Gallet S, Grin Y, Courtois E, Bernard F, Bart F. Spark plasma sintering of lead phosphovanadate $Pb_3(VO_4)_{1.6}(PO_4)_{0.4}$. *J Eur Ceram Soc* 2009;29:1477–84.
- Massoni N, Rosen J, Chartier M, Cozzika T. Study of barytocalcite as a conditioning matrix for carbon 14: comparison of several synthesis routes. *J Nucl Mater* 2013;441:152–8.
- German R. A measure of the number of particles in agglomerates. *Int J Powder Metall* 1996;32:365–73.

8. Young WS, Cutler IB. Initial sintering with constant rates of heating. *J Am Ceram Soc* 1970;**53**:659–63.
9. Chung FH. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis. *J Appl Crystallogr* 1974;**7**:513.
10. Launeau P, Archanjo CJ, Picard D, Arbaret L, Robin P-Y. Two- and three-dimensional shape fabric analysis by the intercept method in grey levels. *Tectonophysics* 2010;**492**:230–9 www.sciences.univ-nantes.fr/lpgnantes/SPO
11. ASTM E112 – 12 Standard test methods for determining average grain size.
12. ASTM E1876 – 09 Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration.
13. Stern Kurt H. High temperature properties and decomposition of inorganic salts. Part 3. Nitrates and nitrites. *J Phys Chem Ref Data* 1972;**3**.
14. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A* 1976;**32**:751.
15. Lahiri D, Ramana Rao SV, Hemantha Rao GVS, Srivastava RK. Study on sintering kinetics and activation energy of UO₂ pellets using three different methods. *J Nucl Mater* 2006;**357**:88–96.
16. Jokanović V, Jokanović B, Marković D, Živojinović V, Pašalić S, Izvonar D, et al. Kinetics and sintering mechanisms of hydro-thermally obtained hydroxyapatite. *Mater Chem Phys* 2008;**111**:180–5.
17. Anselmi-Tamburini U, Garay JE, Munir ZA. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. *Scr Mater* 2006;**54**:823–8.
18. Olivares RI. The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres. *Solar Energy* 2012;**86**:2576–83.
19. Bernache-Assollant D. *Chimie-physique du frittage*. Ed. Hermes; 1993. ISBN 2866013433.



Investigation of the sintering of barytocalcite with BaCO₃ as a secondary phase for immobilizing carbon-14



Nicolas Massoni ^{a,*}, Sophie Le Gallet ^b

^a CEA, DEN, DTCD, SECM, Marcoule, BP17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

^b Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne Franche-Comté, 9 Av. Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

HIGHLIGHTS

- Lowers the sintering activation energy from 230 to 160 kJ mol⁻¹.
- Changes the sintering process from volume diffusion to grain boundary diffusion.
- Increases the shrinkage rate and allows to reach higher densities of the pellet.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 December 2015

Received in revised form

7 April 2016

Accepted 18 April 2016

Available online 20 April 2016

Keywords:

Barytocalcite

Carbon-14

Sintering

ABSTRACT

The effect of a secondary phase (BaCO₃) on the sintering of synthetic barytocalcite has been investigated. It was found that this phase impacts the sintering positively by lowering the sintering activation energy from 230 to 160 kJ mol⁻¹, by increasing the shrinkage rate and by reaching higher densities. However, BaCO₃, originally dispersed in the powder, was segregated by diffusion during sintering with a large part of it being located at the grain boundaries. The dense pellet is made of both phases barytocalcite and BaCO₃, what should be avoided to give the best leaching resistance. Thus the BaCO₃ presence should be limited as much as possible by controlling the reactants stoichiometry during the synthesis.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

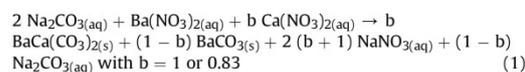
1. Introduction

In order to immobilize carbon-14 arising from spent nuclear fuel reprocessing, different host materials have been considered, such as carbide [1], graphite [2], polymers [3] and carbonates [4–9]. Barytocalcite (BaCa(CO₃)₂) has been envisaged as a potentially interesting material with good intrinsic characteristics. However, the sintering of carbonates is difficult due to the low thermal stability of such materials. Starting from the double alkali process used to solubilize gaseous carbon dioxide, the precipitation of barytocalcite involves calcium and barium nitrates with a stoichiometric amount of reactants. However, local deviations from stoichiometry can occur when large volumes of reactants are involved, unlike under laboratory conditions where well-controlled, limited amounts of reactants are used. Thus it has been already shown that, depending on the experimental

conditions, the precipitation of the BaCO₃ phase is concomitant with that of barytocalcite [4,10]. However, Grandjean et al. showed that the sintering of a ceramic made with barytocalcite and BaCO₃ was different from that of a pure barytocalcite. They attributed this difference in sintering behavior to a solid state reaction between BaCO₃ and barytocalcite [10]. The study described here was carried out to provide a deeper understanding of the sintering and impact on stability of barytocalcite in the presence of BaCO₃.

2. Experimental procedure

Synthetic powders of barytocalcite with and without BaCO₃ were obtained by room temperature aqueous precipitation according to the following reaction (Eq. (1)):



* Corresponding author.

E-mail address: nicolas.massoni@cea.fr (N. Massoni).

The protocol used has been already described [4]. All reagents were analytical grade. The presence of BaCO_3 was obtained by deliberately adding more barium nitrate than calcium nitrate. Its presence in the powder would limit the global carbon content, since barium carbonate hosts less carbon (6.09 wt%) than barytocalcite (8.08 wt%). The powder denoted *p*-BAR (*pure barytocalcite*) hereafter refers to barytocalcite without second phase ($b = 1$, molar ratios $\text{Ba}/\text{Ca} = 1$, $\text{Ba}/\text{C} = 0.5$, $\text{Ca}/\text{C} = 0.5$) and *i*-BAR (*impure barytocalcite*) to barytocalcite with BaCO_3 ($b = 0.83$, molar ratios $\text{Ba}/\text{Ca} = 1.2$, $\text{Ba}/\text{C} = 0.54$, $\text{Ca}/\text{C} = 0.46$). An additional powder was prepared by manually mixing *p*-BAR with a commercial BaCO_3 powder (17 wt%, Alfa Aesar, <63 μm) in a clay mortar, hereafter labeled *w* + BAR (*witherite plus barytocalcite*). In the case of insufficient washings, *p*-BAR and *i*-BAR would be likely to contain NaNO_3 and $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ impurities, respectively.

Grain size distribution was measured by laser granulometry on a Coulter LS100. The specific surface areas were measured with a Micromeritics Gemini 2360 surface analyzer by nitrogen adsorption, using the BET method. The powders were heated for 5 h at 130 °C under nitrogen before measurement. The structural characterization of the powders was carried out by X-Ray Diffraction (XRD) with a Panalytical X'Pert MPD Pro (Bragg-Brentano geometry, copper radiation, X'Celerator detector). BaCO_3 quantification was performed by Rietveld refinement [11]. The powder purities were verified by Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses in a Setaram MHTC. The device was calibrated by melting a pure element (aluminum). All measurements were performed in air with alumina crucibles and the same mass of reactants (200 mg). To quantify the amount of residual sodium nitrate, different samples of alumina with 1, 5 and 10 wt% of sodium nitrate were measured. It was not possible to make a mixture containing less than 1 wt% with sufficient precision. According to the DSC theory, the area corresponding to the exothermic peak of the sodium nitrate melting is related to C_p and dependent on the mass involved in the reaction. A linear relation between the mass of NaNO_3 and the area of the peak was found, and used as a calibration curve to quantify sodium nitrate in *p*-BAR and *i*-BAR. The thermal stability of *p*-BAR and *i*-BAR was checked by a Setaram Differential Thermal Analysis and Gravimetry (DTA-TG) device at 10 °C min^{-1} under air with alumina crucibles and a typical sample mass of 70 mg. The samples were analyzed by infrared spectroscopy with a Bruker Vertex 70, using the attenuated total reflection technique with an average of 20 scans. The carbon content was measured by total carbon analysis (LECO CS230). The samples were acidified to convert inorganic carbon to CO_2 , which was quantified by infrared spectroscopy. Five consecutive measurements were performed.

Dilatometry tests were carried out on a Setaram Setsys 16/18 under air. Two kinds of measurement were performed in order to determine the main sintering mechanisms and their respective activation energies. The slope of the plot $\ln(\Delta L/L_0) = f(\ln t)$, with $\Delta L/L_0$ the relative shrinkage during isothermal treatment, is proportional to $1/n$ with n the exponent related to the main sintering mechanism. This relation is correct for the initial stage of sintering only. The value of n is 2 and 3 for volume diffusion and grain boundary diffusion, respectively. The Dorn technique provides direct access to the average activation energy of sintering Q [12]. It consists of recording isothermal shrinkage rates v_1 at T_1 for a sintering time t . The sample is then rapidly heated up from T_1 to T_2 with $T_2 - T_1 = 50$ °C, and the shrinkage rate at T_2 is recorded. The sequence is repeated as often as desired. The activation energy is calculated by Eq. (2).

$$Q = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{T_2 v_2}{T_1 v_1} \right) \quad (2)$$

with R the ideal gas constant. The main hypothesis for this model is that the microstructure should remain unchanged during the increment, which was true for the natural sintering experiments. This technique has been successfully employed, as reported in the literature [13,14], and was carried out between 250 and 550 °C for *p*-BAR and *i*-BAR. Once these fundamental analyses were done, a Hot Uniaxial Pressure (HUP) assisted sintering technique was tested as well, at a 25 MPa pressure in argon atmosphere. The powder masses involved in these experiments were about 1.5 g for the natural and HUP sinterings. In all the experiments, the pellets were 10 mm wide. The densification ratios (DR) of the pellets were determined by the Archimedes method. All the samples were cut, polished and then metallized with platinum prior to observation with an FEG-SEM Zeiss Supra 55 equipped with an Oxford EDX analyzer.

3. Results and discussion

In this section, the synthesized powders have been characterized before sintering. A comparative sintering study was lead and differences between samples were highlighted.

3.1. Microstructural characterization of the powders

The results concerning the powder syntheses are summarized in Fig. 1. The monoclinic barytocalcite precipitated in *p*-BAR and *i*-BAR, while the BaCO_3 phase precipitated in presence of an excess of

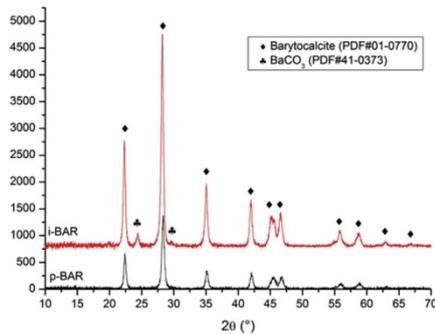


Fig. 1. XRD patterns of *p*-BAR and *i*-BAR with their respective characteristics.

	<i>p</i> -BAR ^a	<i>i</i> -BAR ^a
BaCO_3 (wt. %) ^a	0 ^a	17 ^a
$\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ^b	28 ^a	22 ^a
Crystallite size (nm) ^a	10 ^a	2 ^a
d_{v50} (μm) ^a	7.1 ^a	9.5 ^a
BaCO_3 ^b	- ^a	29 ^a
Crystallite size (nm) ^a	- ^a	29 ^a
Theoretical carbon content (wt. %) ^a	8.08 ^a	7.84 ^a (7.74) ^a
Experimental carbon content (wt. %) ^a	7.85 ± 0.33 ^a	7.80 ± 0.04 ^a

^a(calculated by the carbon contents in $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ and BaCO_3 weighted by their mass ratio of 88% and 12%, respectively). In brackets, the carbon content calculated from the composition determined by the Rietveld analysis (17 wt. % of BaCO_3)^a

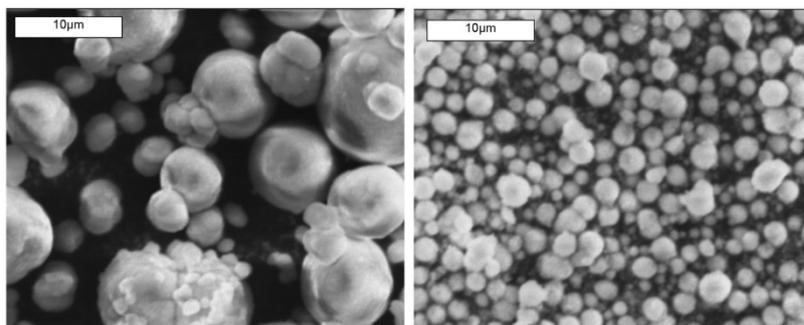


Fig. 2. SEM images of *p*-BAR (left) and *i*-BAR (right) powders.

barium in the solution (*i*-BAR only). The BaCO_3 content of 17 wt%, determined by Rietveld refinement, was slightly higher than the expected 12 wt%, calculated from the molar ratios of reactants. Assuming a stoichiometric pure barytocalcite (without $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), the experimental carbon content (7.80 wt%) would seem to prove that the true BaCO_3 content would be between 12 and 17 wt% (carbon contents of the corresponding mixtures: 7.74 and 7.84 wt%). The experimental carbon content in *p*-BAR is lower than expected (2.8% less). Assuming a pure barytocalcite (without NaNO_3), therefore the barytocalcite would be not stoichiometric. Synthesis conditions displaying a Na_2CO_3 excess compared to the cationic reactants (case of *i*-BAR) would seem favorable to the precipitation of a more stoichiometric barytocalcite.

The specific surface areas were 7.1 ± 0.1 and $9.5 \pm 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for *p*-BAR and *i*-BAR, respectively. The size distribution of *p*-BAR showed a bimodal population of particles centered on 1 and 10 μm , with $d_{v50} = 10 \mu\text{m}$. The size distribution of *i*-BAR was more homogeneous with a d_{v50} of 2 μm , as confirmed by SEM observations of the powders (Fig. 2). For a same crystallite size (grains) of about 25 nm, the powder was more agglomerated in *p*-BAR. Taking into account the specific surface area, the agglomerates were porous in both powders.

The infrared spectra of *p*-BAR and *i*-BAR show a relative consistency (Fig. 3a).

The expected vibration bands of barytocalcite were observed, in

good agreement with the literature [15] i.e. the out-of-plane (ν_2) and in-plane (ν_4) bending vibrations located at 865 and 690 cm^{-1} , the weak symmetric stretching vibration (ν_1) at 1070 cm^{-1} , and the large asymmetric stretching band (ν_3) between 1100 and 1600 cm^{-1} . These bands are linked to the carbonate unit environment. Both infrared spectra were almost the same, despite the presence of BaCO_3 in *i*-BAR, because the vibration bands of barium carbonate and barytocalcite were superimposed. The main differences compared to the literature came from the ν_3 and ν_4 bands. The ν_4 band at 690 cm^{-1} showed a significant shoulder located at 710 cm^{-1} in *p*-BAR and *i*-BAR that could be attributed to a band of the nitrate unit [16]. Unfortunately, the other characteristic band of this unit at 1405 cm^{-1} could not be observed, owing to the large band ν_3 of the carbonate unit. The ν_3 band in *i*-BAR is shifted to a higher energy and its width was significantly reduced compared to the spectra of *p*-BAR. The structural environment of the carbonate units in the barytocalcite should be less disordered in *i*-BAR than in *p*-BAR. The experimental carbon contents would tend to confirm this result. The barytocalcite in *p*-BAR was supposed to be less stoichiometric, due to the greater difference between the experimental and theoretical carbon contents than *i*-BAR. Another explanation for the difference of the ν_3 band could lie in the presence of BaCO_3 , which offers a barium-only environment to the CO_3 unit, whereas the barytocalcite phase offers a calcium-barium environment for the same molecule. The infrared spectra of commercial BaCO_3 showed a ν_3 band similar to the ν_3 band of *i*-BAR in

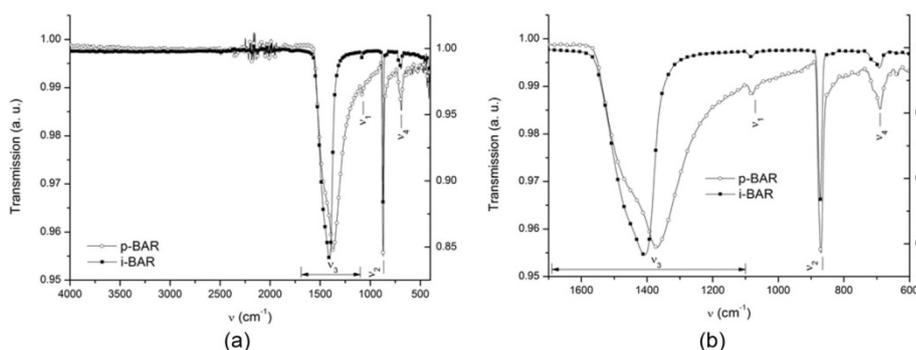


Fig. 3. (a) Infrared spectra of *p*-BAR and *i*-BAR and (b) focus on the 4 bands of the carbonate unit.

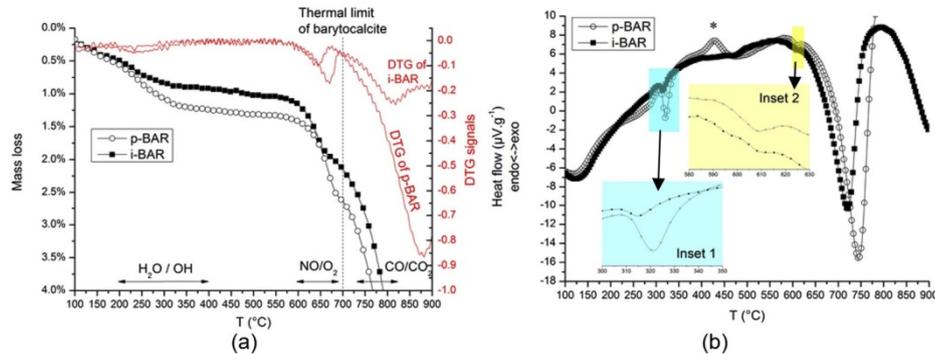


Fig. 4. (a) Mass loss of *p*-BAR and *i*-BAR and the corresponding DTG (mass change rate) signals. The arrows indicate the temperature ranges of species outgassing under a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ramp (b) DSC signals of *p*-BAR and *i*-BAR under a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ramp, inset 1: sodium nitrate melting, inset 2: decomposition of sodium nitrate.

terms of shape and position.

3.2. Thermal characterization of the powders

The thermal stabilities of *p*-BAR and *i*-BAR powders are reported in Fig. 4a. These data were compared with the temperature ranges of H₂O, CO/CO₂ and NO/O₂ volatilization previously determined on a barytocalcite powder [8]. The DSC signals of *p*-BAR and *i*-BAR powders are given in Fig. 4b. The additional DSC measurements for the establishment of the calibration curve (about NaNO₃ content) are not shown.

Mass losses were observed in the temperature ranges of H₂O, NO/O₂ and CO/CO₂ outgassing. The releases of CO/CO₂ were previously attributed to the decomposition of barytocalcite, the NO/O₂ to the decomposition of sodium nitrate impurities, and H₂O to the substitution of carbonate groups by hydroxyl groups in the barytocalcite structure [5]. The IR analyses did not confirm the presence of hydroxyl units in the powders (no band around 3500 and 1600 cm⁻¹). However, the hypothesis that a substitution by hydrogen carbonate (HCO₃) units has occurred, was ruled out because no simultaneous water and carbon oxide releases were observed [5]. In addition, experimental carbon contents lower than those given in theory support this idea of substitution by hydroxyl groups.

The mass loss due to water outgassing was higher for *p*-BAR (0.8% instead of 0.5%). Assuming a pure barytocalcite (without NaNO₃), that would represent substitution rates of $x = 0.12$ and 0.08 (if barium vacancies formation) for *p*-BAR and *i*-BAR respectively. These low substitution rates together with the acquisition of the infrared spectra in 20 scans could explain the absence of an OH band on the spectra.

The mass loss due to NO/O₂ outgassing was also higher for *p*-BAR and occurs at a higher temperature than *i*-BAR as seen on DTG signals. The NaNO₃ decomposition is corroborated by the endothermic peak on the DSC signals at 605 °C. From the endothermic peak attributed to the melting of NaNO₃ at 311 °C (*p*-BAR) and 307 °C (*i*-BAR) [Fig. 4], 1.65 and 0.41 wt% of NaNO₃ were estimated from the calibration curve for *p*-BAR and *i*-BAR respectively. It is worth noting that 1.65 wt% of NaNO₃ in the powder lead to a decrease in the global carbon content of 1.6 wt% (7.95 instead of 8.08 wt%), which still remained higher than the experimental content). This impurity was not detected by XRD owing to the extremely low amounts involved. In between, an exothermic peak located at 430 °C (marked by an asterisk) was detected for *p*-BAR

only. This peak could be related to the barytocalcite. This phase exhibited a reversible order-disorder transition at $500 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ under CO₂ atmosphere and hydrothermal conditions [17]. Since the DSC measurement was performed up to 1000 °C, barytocalcite decomposed, and the reversible transformation could not be detected on the DSC signals during the cooling. The use of different experimental conditions from those of Chang may shift the occurrence of this transition. Another explanation could be the possible presence of alstonite (PDF03-0322) [18], a polymorph of barytocalcite which crystallizes in a pseudo-orthorhombic system which could transform into barytocalcite between 420 and 450 °C. But this transformation appears to be endothermic according to Wagman [19]. The same scheme for the third possible form paralstonite may be possible but there are no data about it. The absence of paralstonite could not be rigorously certified because of the XRD technique detection limit, as seen in this study with sodium nitrate. Eventually, this exothermic peak at 430 °C could also be attributed to the transformation of metastable crystals (such as oxycarbonate) formed after the water outgassing. As the substitution rate was found to be higher in *p*-BAR, that could explain why the exothermic peak was only visible for this sample. Both barytocalcite phases started to decompose beyond 700 °C, in coherence with the previous results [8].

In this section we have confirmed that *i*-BAR contains BaCO₃. Both powder have traces of sodium nitrate resulting from their

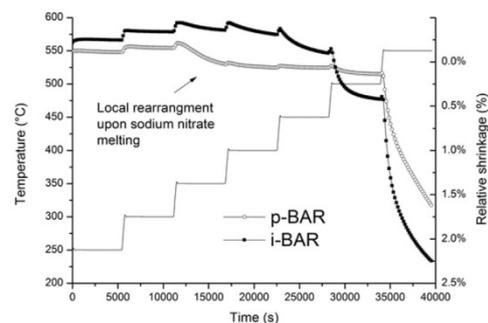


Fig. 5. Dilatometric curves of *p*-BAR and *i*-BAR.

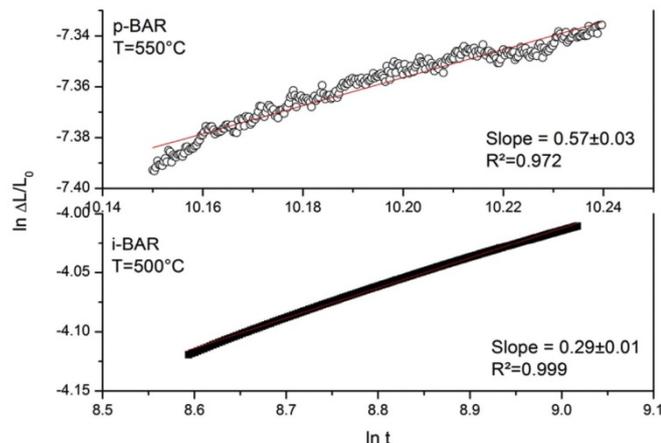


Fig. 6. Transformed shrinkage curves of *p*-BAR and *i*-BAR.

syntheses. Both powders are made of rounded grains and *i*-BAR median diameter is five times lower than *p*-BAR. This could impact their sintering behavior. Their thermal behaviors are quite equivalent regarding at the decarbonation temperature of 700 °C. An exothermic event at 430 °C obtained for *p*-BAR only remains not clearly understood.

3.3. Sintering study

In this section, we have studied the sintering behavior of both powders. Two approaches were tried with no applied pressure and then with pressure. The impact of BaCO₃ into *i*-BAR is characterized in detail to determine whether its beneficial or not.

3.3.1. Pressureless sintering

The dilatometric curves of *p*-BAR and *i*-BAR studied by the Dorn technique are given in Fig. 5. The global linear shrinkages are rather low, about 1.6% for *p*-BAR and 2.3% for *i*-BAR, despite nanometric grains (25 nm on average).

The behaviors of *p*-BAR and *i*-BAR were identical up to 300 °C. A shrinkage was measured on the 350 °C dwell, attributed to the melting of sodium nitrate and the resulting rearrangement of the compact. For *i*-BAR, the same phenomenon occurred but was barely visible because the NaNO₃ content was four times lower than in *p*-BAR. The liquid could not provide enough capillary forces to allow a continuous and widespread repacking of the grains. Moreover, the pressure applied during the natural sintering (0.6 kPa) was weak and limited the rearrangement.

i-BAR started to sinter from the 400 °C dwell (100 °C below the *p*-BAR sintering onset temperature). The sintering became significant from the 500 °C and 550 °C dwells respectively for *i*-BAR and *p*-BAR. Both powders sintered in presence of liquid sodium nitrate that decomposes beyond 600 °C.

The apparent energy of sintering was calculated at 500 °C for *p*-BAR and *i*-BAR following Eq. (2). The sintering activation energies calculated were equivalent to usual values for ceramics [13,14,20–22]. The values were about 230 kJ mol⁻¹ and 160 kJ mol⁻¹ respectively, indicating that different sintering

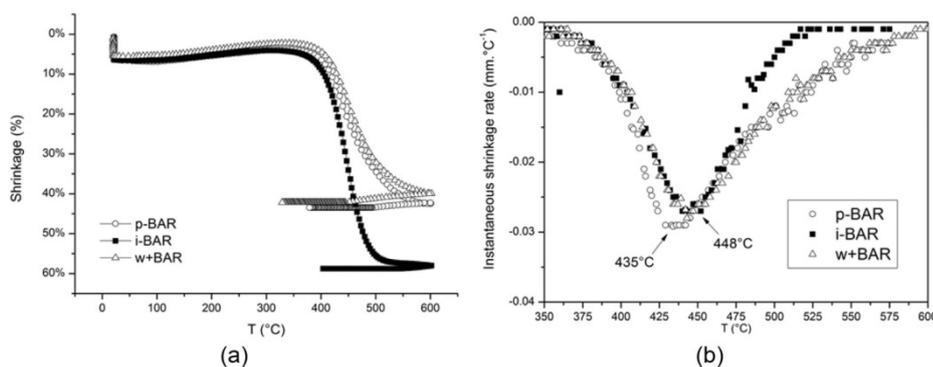


Fig. 7. (a) Constant heating rate curves at 10 °C min⁻¹ of *p*-BAR, *w*+BAR and *i*-BAR for HUP experiments (pressure of 25 MPa in argon) (b) Shrinkage rates for HUP experiments, the temperatures of maximal rates are indicated in the figure.

mechanisms probably operate in the two powders. To confirm this hypothesis, two additional experiments were performed, where *p*-BAR and *i*-BAR were kept at 550 °C and 500 °C respectively. The mechanism exponent was determined from the transformed shrinkage curves shown in Fig. 6.

It appears that *p*-BAR sintered according to an overall volume diffusion mechanism ($1/0.57 = 1.754 \approx 2$) [23]. For *i*-BAR, the slope diminished to a lower value ($1/0.29 = 3.448 \approx 3$), indicating a diffusion limited by a grain boundary mechanism. The main sintering mechanism switched from volume diffusion to grain boundary diffusion due to the agglomerate size change and/or the presence of BaCO₃. Diffusion kinetics did not increase in the same way when the grain size decreased. In particular, the kinetics of superficial diffusion and grain boundary diffusion rose much faster than the other kinetics [24]. However, the presence of the secondary phase and its particular localization during sintering, as shown in the next section, support the hypothesis that the sintering mechanism change could be also attributed to the presence of BaCO₃ in *i*-BAR.

3.3.2. Hot-pressed sintering

The *p*-BAR and *i*-BAR powders were hot pressed (HUP) giving the corresponding shrinkage curves reported in Fig. 7a. To clarify the role of the BaCO₃ phase in the *i*-BAR sintering, the shrinkage of *w* + BAR (mixture of *p*-BAR and commercial BaCO₃) was measured in the same conditions. The shrinkage rates of the three samples are given in Fig. 7b.

The initial shrinkages observed at room temperature (Fig. 7a) came from the cold compaction of the powders at 25 MPa. The green densities were almost equivalent for the three samples, i.e. 51% for *p*-BAR and *w* + BAR, and 48% for *i*-BAR.

The three powders started to shrink at around 375 °C. The final densities were 92% for *p*-BAR, 91% for *w* + BAR and 97% for *i*-BAR of theoretical density. At 600 °C, complete densification was not reached, although all shrinkage kinetics were equal to zero.

The shrinkage rates reached their maximum at 435 °C (*p*-BAR) and 448 °C (*w* + BAR and *i*-BAR) and their values were almost identical. However, their profiles were different. For *i*-BAR, the

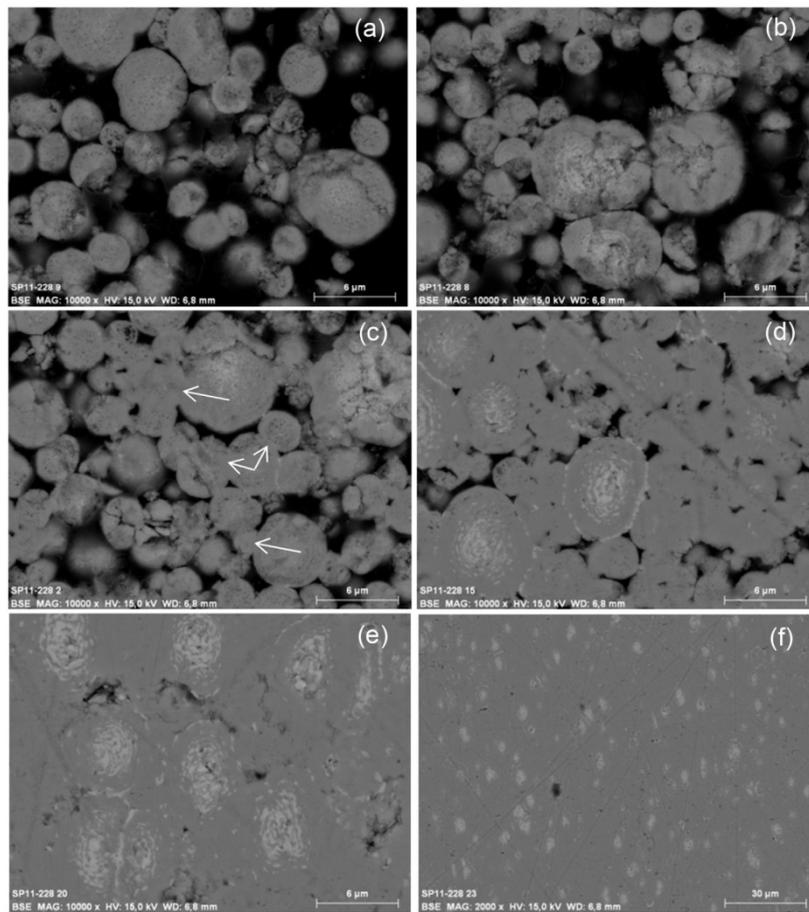


Fig. 8. SEM observations of *i*-BAR sintered at different sintering temperatures (interrupted HUP experiments): (a) 300 °C, (b) 330 °C, (c) 360 °C, (d) 450 °C, (e) 480 °C and (f) 600 °C. BaCO₃ is in white in the images.

profile was symmetric, typical of a sharp grain size distribution (in this case, agglomerates instead of grains) and of a regular microstructural evolution during sintering. On the other hand, the profile was asymmetric for *p*-BAR and *w* + BAR. Below 448 °C, the data for *w* + BAR and *i*-BAR were superimposed, suggesting that shrinkage was controlled by the presence of BaCO₃. Beyond 448 °C, the shrinkage behavior of *w* + BAR switched to that of *p*-BAR, suggesting that shrinkage was thereafter controlled by the agglomerate size. A possible correlation between the maximal shrinkage rate of *p*-BAR at 435 °C and the unexplained exothermic event seen on the DSC at 430 °C was suggested. However the two measurements were not done in the same experimental conditions, and thus a direct link could not be made.

Interrupted HUP experiments were also performed for *i*-BAR at 300 °C (no consolidation), 330 °C (after NaNO₃ melting), 360 °C (shrinkage onset), 450 °C (maximum shrinkage rate), 480 °C and 600 °C (end of sintering). The sample microstructures were observed by SEM (Fig. 8).

The agglomerates in the powders were sufficiently hard to remain almost undamaged under a pressure of 25 MPa (Fig. 8a). Consequently, intergranular porosities would have to be eliminated. Due to larger agglomerates in the *p*-BAR and *w* + BAR powders, the elimination of this porosity would be more difficult, which can explain the poor densities of these samples (around 90%).

At 360 °C, the first necks (between the agglomerates) were formed (Fig. 8c), in agreement with the sintering onset temperature determined in Fig. 7a. The agglomerates still appeared porous; the water outgassing was not completed and the shrinkage kinetics (within the agglomerates) could be also reduced by the presence of gas trapped in the intragranular porosity. The phenomenon would be accentuated for *p*-BAR or *w* + BAR (larger agglomerates, more water).

From 450 °C, the elimination of intragranular and intergranular porosities began to take place. As sintering progressed, the BaCO₃ grains were more and more visible (Fig. 8d, e, f), due to the coalescence or sintering of these grains. During the aqueous synthesis of the powders, the BaCO₃ phase was located mainly in the center of the agglomerates, but also at the boundaries, due to the slightly lower solubility constant of BaCO₃ ($K_{S(BaCO_3)} = 2.58 \times 10^{-9}$ versus $K_{S(CaCO_3)} = 3.36 \times 10^{-9}$ [25]) and the initial excess of barium compared to calcium (Fig. 8d). Although BaCO₃ seemed to reduce the diffusion kinetics at low temperature (below 448 °C, Fig. 7b), dense microstructures within the agglomerates were reached at higher temperatures (480 °C, Fig. 8e). An explanation could be the existence of a barytocalcite-type solid solution (already observed by Chang at 550 °C, under 15 kbar of CO₂ [17]). The distribution at the nanometric scale of barytocalcite and BaCO₃ in *i*-BAR was probably more favorable for the solid-state reaction, compared to the rough mixture in *w* + BAR. According to the Rietveld analysis, a small barium deficiency could exist in BaCO₃ (*i*-BAR), but given the low number of reflections available for the refinement this hypothesis cannot be rigorously supported. However, an incomplete BaCO₃ structure could explain its rapid diffusion through the barytocalcite phase and the sintering enhancement visually observed in Fig. 8d compared to the grains freed from BaCO₃. The BaCO₃ EDX measurements always showed the presence of calcium, attributed to the barytocalcite alone. For the barytocalcite phase, the 1:1 stoichiometry of barium and calcium in the barytocalcite was confirmed by EDX.

In this section, the direct observation of *i*-BAR grains during sintering show that a part of BaCO₃ diffuses to the necks of the

grains and enhances the sintering. This observation is consistent with the dilatometry pressureless tests where *i*-BAR powder sinters according to a grain boundary diffusion mechanism, while *p*-BAR follows a volume diffusion mechanism instead. The same powders have final densities above 92% under hot-pressed tests with *i*-BAR denser than *p*-BAR thanks to the presence of BaCO₃.

4. Conclusion

This work was carried out to provide supplementary information about the sintering of barytocalcite with the presence of a possible secondary phase (BaCO₃). This phase seemed to modify the sintering kinetics as well as the final microstructure. The microstructure change is the most critical, because an excessive Ba overstoichiometry could lead to a considerable amount of BaCO₃ with barytocalcite, lowering the global carbon content on a mass basis. In the roadmap for a carbon-14 disposal, these results confirm that barytocalcite is a promising candidate but its synthesis should be carefully done.

Acknowledgments

The authors would like to thank Théodore Cozzika, Myriam Chartier, Karine Ressayre and Jeremy Rosen for the technical support given to this study. The authors are also grateful to Cyrielle Rey from the ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule) for the COT measurements performed throughout study.

References

- [1] Angelini, P.; DeVore, C. E.; Lackey, W. J.; Blanco, R. E.; Stinson, D. P., Method of deposition of silicon carbide on Substrates and Product 1984. US Patent 4459338.
- [2] C.W. Forsberg, G.D. Del Cul, B.B. Spencer, E.D. Collins, in: Proc. International HLW Management Conference, 2003, Las Vegas.
- [3] A.A. Moghissi, H.W. Godbee, S.A. Hobart, Radioactive Waste Technology, The American Society of Mechanical Engineers, 1986.
- [4] A.G. Croff, An Evaluation of Options Relative to Te Fixation and Disposal of ¹⁴C-contaminated CO₂ as CaCO₃, 1976. ORNL TM-5171.
- [5] R.D. Scheele, L.L. Burger, Selection of a Carbon 14 Fixation Form, 1982. PNL 4447DE83003319.
- [6] P. Taylor, Solubility and Stability of Inorganic Carbonates: an Approach to the Selection of a Waste Form for Carbon-14, 1987. Report AECL-9073.
- [7] N. Massoni, J. Rosen, M. Chartier, T. Cozzika, J. Nucl. Mater. 441 (2013) 152–158.
- [8] N. Massoni, S. Le Gallet, S. Hoffmann, P. Launeau, Y. Grin, F. Bernard, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 297–308.
- [9] N. Massoni, C. Marcou, J. Rosen, P. Jollivet, J. Nucl. Mater. 454 (2014) 230–237.
- [10] A. Grandjean, G. Leturcq, J. Nucl. Mater. 345 (2005) 11–18.
- [11] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 22 (1967) 151.
- [12] R. Maddin (Ed.), Creep and Recovery, American Society for Metals, 1957.
- [13] Ph. Dehaut, L. Bourgeois, H. Chevrel, J. Nucl. Mater. 299 (2001) 250–259.
- [14] D. Lahiri, S.V. Ramana Rao, G.V.S. Hemantha Rao, R.K. Srivastava, J. Nucl. Mater. 357 (2006) 88–96.
- [15] B. Scheetz, W. White, Am. Min. 62 (1977) 36–50.
- [16] Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. K. Nakamoto, second ed., Wiley Interscience.
- [17] L.L.Y. Chang, J. Geol. 73 (1965) 346–368.
- [18] F. Sartori, Lithos 8 (1975) 199–207.
- [19] Wagman, et al., J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (1982).
- [20] F. Zuo, A. Badev, S. Saunier, D. Goeuriot, R. Heuguet, S. Marinel, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 3103–3110.
- [21] V. Pouchly, K. Maca, Z. Shen, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 2275–2283.
- [22] Y. Xiea, Z. Chena, Y. Wua, M. Yanga, L. Weib, H. Hua, Ceram. Int. 40 (2014) 16543–16547.
- [23] D. Bernache-Assollant, in: Hermes (Ed.), Chimie-physique du frittage, 1993. ISBN 2866013433.
- [24] J.M. Hausonne, J.L. Barton, P. Bowen, C.P. Carry, Céramiques et verre 16, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005. ISBN 2-88074-605-1.
- [25] Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed., CRC Press, 2004.



The use of barytocalcite for carbon 14 immobilization: One-year leaching behavior



Nicolas Massoni*, Céline Marcou, Jérémy Rosen, Patrick Jollivet

CEA, DEN, Marcoule, BP17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2014

Accepted 30 July 2014

Available online 11 August 2014

ABSTRACT

The spent nuclear fuel reprocessing process is one of the anthropogenic sources of carbon-14, and since this element is highly mobile in the geosphere, its sequestration is necessary. Several phases and industrial solutions to immobilize this radionuclide have been studied, including the barytocalcite phase $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ at 8.08 wt.% of C, which has many advantages such as its low specific volume of carbon. Recently, different options to synthesize this phase have been reported. Here we report on the aqueous durability of barytocalcite, studied for one year with pure water at 30 °C, in order to complete the behavior studies. Unexpected leaching behavior was encountered: it had been supposed that barytocalcite would only leach slowly, but after 1 year, it was no longer present. It appears that its simple CaCO_3 and BaCO_3 constituents precipitated, though the overall carbon loss was low during the period studied. This research gives a new insight into the behavior of this phase regarding carbon-14 immobilization.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

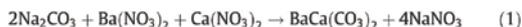
In order to immobilize carbon-14 (C-14) coming from the nuclear fuel cycle, different options have been considered [1]. Recently, a double barytocalcite carbonate, $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, was proposed as a potentially interesting material for C-14 immobilization [2,3]. This phase combines potentially useful features such as a low specific volume of carbon, relatively good sinterability [4] and high compatibility with the established C-14 trapping and stabilization processes [5]. Based on an aqueous precipitation of carbonate with compatible reagents, barytocalcite synthesis appears quite robust. It has been shown that a dense sample of barytocalcite could be obtained in a few minutes by spark plasma sintering [4]. In order to complete existing research, the aqueous durability of the phase needed to be studied. The literature gives brief reports of previous barytocalcite leaching behavior studies [3,6]. However, this data was not acquired in representative conditions for C-14. Clearly, the aqueous resistance of barytocalcite needed more detailed investigation under appropriate conditions. Because of its weak irradiating behavior, the tests reported here were carried out at 30 °C in pure water. This paper reports the results of short leaching experiments (<1 day) and also the results for a one-year powdered barytocalcite leaching test. In an additional experiment, a dense

pellet of barytocalcite was also leached for a short time. This scoping study was done to evaluate the promise of this phase for C-14 conditioning and give elements to pursue or not our efforts in this direction.

2. Experimental procedure

2.1. Barytocalcite synthesis

The preparation protocol was based on previous work [2]. All the reagents were analytical grade. Barium and calcium nitrates were dissolved together in 300 mL of water. An aqueous solution of sodium carbonate was also prepared and dispensed into the barium–calcium solution at a controlled flow rate of 100 mL min⁻¹. The white precipitate which formed immediately was washed with deionized water and filtered twice, and finally dried overnight at 120 °C. Barytocalcite was obtained following the reaction below (Eq. (1)):



Sintered samples of barytocalcite have been obtained by spark plasma sintering and characterized to check the absence of open porosity and that no decarbonation has occurred [4]. The barytocalcite monolith leaching experiment involved a near fully dense 13 mm diameter pellet, with 3% porosity as determined by the Archimedes method.

* Corresponding author.

E-mail address: nicolas.massoni@cea.fr (N. Massoni).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.077>

0022-3115/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

2.2. Barytocalcite aqueous alteration tests

The barytocalcite powder leaching experiments were carried out at 30 °C in deionized water (18.2 MΩ cm). Three experiments (E-20, E-50 and E-100) were performed at low surface-area to solution–volumes (SA/V), respectively 20, 50 and 100 m⁻¹, to minimize the possible influence of dissolved chemical species on the dissolution rate. These experiments were carried out in polytetrafluoroethylene (PTFE) reactors (open to atmospheric exchanges) and samples were not stirred. The barytocalcite masses were respectively 4.2, 10.5 and 21.4 mg for E-20, E-50 and E-100. Another test (E-HS), at a very high SA/V ratio of 55000 m⁻¹, was designed to measure the barytocalcite dissolution rate under saturated conditions in an airtight stainless steel reactor (no gas exchange with the atmosphere). There was no gas space in the reactor. The samples were not stirred again. The barytocalcite mass added to the reactor was 3.152 g. More informations about powder characteristics and preparation can be found in the results section. The alteration test for the barytocalcite pellet was carried out at room temperature over a 3 day period.

2.3. Characterization of the solutions

The stainless steel sampling tube was equipped with a 5 μm filter to prevent the uptake of barytocalcite particles. The leachate pH was measured at 30 °C, and solution samples were taken from the reactors and filtered at 0.45 μm before analysis. The E-HS solutions were analyzed after dilution by a factor of 5 with deionized water, while the others were analyzed directly. The Ca and Ba concentrations in solution were analyzed using IC (Ionic Chromatography) while (CO₃)²⁻ carbonate was analyzed with a total carbon analyzer (LECO CS230). The analytical uncertainty was ±5% for the E-100 and E-HS tests and ±10% for E-20 and E-50. The normalized mass losses (NL in g m⁻²) for element *i* were calculated allowing for the leaching solution volume variation due to sampling for analysis, and for powder surface variation with a shrinking core model [7] assuming barytocalcite grains were spherical particles, using the following formulae:

$$NL(i)_{n-1} = \frac{1}{x_i \cdot SA} \cdot V_0 \cdot C_{j-1} \quad (2)$$

$$NL(i)_n = \frac{1}{x_i \cdot SA} \cdot \left[\left(V_0 - \sum_{j=1}^{j=n-1} V_j \right) \cdot C_{j=n} + \sum_{j=1}^{j=n-1} V_j \cdot C_j \right] \quad (3)$$

where C_j is the concentration of element *i* in solution for the *j*th sample (g m⁻³), x_i the mass fraction of element *i* in the barytocalcite ($x_{Ca} = 0.135$, $x_{Ba} = 0.462$, $x_C = 0.081$), SA the barytocalcite surface area (m²) in contact with solution, V_0 the initial solution volume (m³) in the reactor and V_j the volume (m³) of the *j*th sample. The absolute uncertainty for NL corresponds to the uncertainty on the element concentrations plus 5% for the surface area (the uncertainty for the volume was negligible). The dissolution rate (g m⁻² d⁻¹) corresponds to the slope of the linear regression of $NL = f(t)$.

2.4. Characterization of solids

The pristine and altered powders were characterized by X-ray Diffraction (XRD) with a Panalytical X'Pert MPD Pro (Bragg–Brentano geometry, nickel filtered-copper radiation, X'Celerator detector). The diffraction patterns were analyzed with EVA software after classical background suppression. A Micromeritics Gemini 2375 device was used to measure specific surfaces of the powders under nitrogen, using samples previously degassed overnight at 120 °C under nitrogen. The granulometry range was measured by laser with a Coulter LS100 device.

The altered barytocalcite powder sample was dried overnight at 120 °C before being resined and polished. Scanning electron microscopy (SEM) analysis was carried out with a Zeiss apparatus operating at 15 kV and coupled to a PGT ADS analyzer. Polished cross sections were studied after Pt metallization.

3. Results

3.1. Powder characterization

The XRD pattern indicated the presence of BaCa(CO₃)₂ as the major constituent of the powder. The presence of an impurity, NaNO₂, was also detected. The powder was composed of micrometer-sized agglomerates of barytocalcite crystallites (Fig. 1).

The specific surface area of the barytocalcite powder for the size fraction between 2 and 60 μm was 4.76 ± 0.24 m² g⁻¹. The uncertainty for the specific surface area takes into account nitrogen adsorption measurement error and the uncertainty regarding the representativeness of the powder sample analyzed. The granulometry was found to be from $d_{10} = 1.2$ μm to $d_{90} = 33$ μm, with a median value at $d_{50} = 12.3$ μm and d_x where *x* is the *x*th decile of the cumulative proportion of the powder. Assuming idealized spherical grains with an identical diameter of 12.3 μm and a density of 3.72 g cm⁻³, an approximate geometric surface would be 0.13 m² g⁻¹. This means that the ratio between specific and geometric surface should be about 40. This aspect has been clarified in the discussion section, and the dissolution rates were calculated using the BET surface area.

3.2. Low SA/V leaching

The element concentrations and pH measured at 30 °C at various sampling intervals for experiments E-20, E-50 and E-100 are given in Table 1 below.

In the three tests, carbonate concentrations were lower than the quantification limit (0.5 mg L⁻¹) and consequently the data was unusable. The Ba and Ca concentrations measured for each experiment were nearly identical and increased with time, indicating that the barytocalcite had dissolved congruently. This was confirmed by the NL time profiles (Fig. 2).

Ba and Ca concentrations also increased with the SA/V ratio and pH mean values, which were about 7.8, 8.4 and 9.2 respectively for E-20, E-50 and E-100. After 2.5 h, the barytocalcite dissolved weight fractions calculated based on Ca concentration were around 29%, 43% and 48% respectively, justifying the surface correction by the shrinking core model. Ca concentration was chosen as it was the higher. Barytocalcite dissolution rates were calculated with the Ca concentration (r_{Ca}) and with the Ba concentration (r_{Ba}) and are shown in Table 2. The data at 1.5 h. for E-20 was not considered.

Dissolution rates r_{Ca} and r_{Ba} were identical for the E-20 and E-50 tests, whereas a difference of 30% was found for the E-100 test. This difference was significant. It was observed that dissolution rates diminished with increasing SA/V, underlining the solution saturation phenomena. The dissolution reaction of barytocalcite can be described as follows [6] (Eq. (4)):



This reaction was consistent with the pH measured for the previous tests. Since the latter were carried out in equilibria with the atmosphere, it is known that pH is controlled by the HCO₃⁻/total carbon ratio [8]. The predominance of HCO₃⁻ ions compared to CO₃²⁻ and dissolved CO₂ was observed for pH between 6 and 9. These values were measured for the three previous tests.

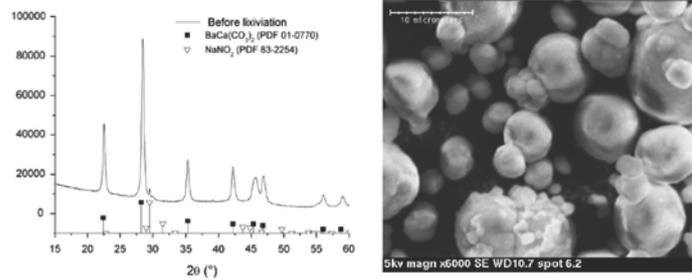


Fig. 1. X-ray pattern and SEM image of the powder.

Table 1
Calcium and barium concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) and NL (g m^{-2}) in *italics*, pH measured at 30 °C versus time for experiments E-20, E-50 and E-100.

Time (h)	E-20			E-50			E-100		
	Ca	Ba	pH	Ca	Ba	pH	Ca	Ba	pH
0.5	0.45	1.33	8.20	3.09	3.17	8.15	16.12	11.32	8.89
	0.00	0.02		0.02	0.02		0.05	0.04	
1.0	1.57	2.56	7.40	5.56	6.49	8.12	17.37	15.71	9.08
	0.02	0.04		0.03	0.04		0.06	0.05	
1.5	7.91	4.35	7.85	8.93	8.07	8.51	20.48	18.33	9.14
	-	0.06		0.06	0.05		0.07	0.06	
2.0	3.94	4.46	7.87	8.86	9.73	8.34	22.03	21.16	9.19
	0.06	0.07		0.06	0.06		0.08	0.07	
2.5	4.92	5.74	7.76	10.23	10.32	8.56	24.50	23.09	9.28
	0.08	0.09		0.07	0.07		0.09	0.08	

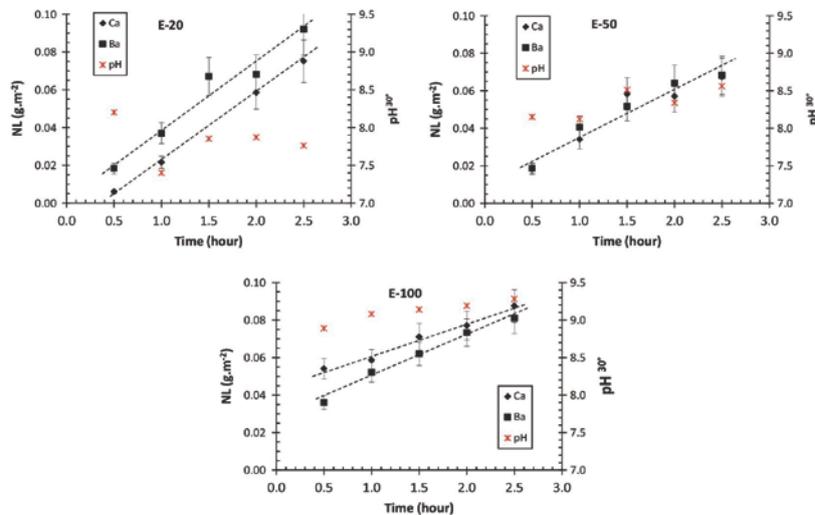


Fig. 2. Normalized calcium and barium mass losses and pH measured at 30 °C versus time for tests E-20, E-50 and E-100 (error bars are related to the analytical method).

The saturation deviation was given by the term $(1 - Q/K)$ where Q is the ion activity product and K the solubility product of baryto-calcite. Calculations using the CHESSE geochemical code [9] showed that Ba^{2+} and Ca^{2+} concentrations in solution were five times lower at $\text{pH} = 9.2$ than at $\text{pH} = 7.8$, and led to saturation deviations of 0.99,

0.95, and 0.72 for E-20, E-50 and E-100 respectively. For E-20 and E-50, the solutions were far from saturation as the term $(1 - Q/K)$ values were 0.987 and 0.954 respectively. However, the dissolution rate in E-50 was approximately 30% lower than that measured for E-20. Thus this decrease in the baryto-calcite dissolution rate was

Table 2
Dissolution rates calculated from Ca and Ba concentrations in experiments E-20, E-50 and E-100.

	r ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)		
	E-20	E-50	E-100
r_{Ca}	0.84 ± 0.02	0.58 ± 0.11	0.41 ± 0.03
r_{Ba}	0.82 ± 0.11	0.59 ± 0.08	0.53 ± 0.04

not linked to the increase of Ba and Ca in concentration with the SA/V ratio. The difference in alteration rates observed in the three tests was therefore related to pH variations between experiments. The dissolution rate r_{Ca} continues diminishing with pH, whereas r_{Ba} remains stable below $\text{pH} = 8.4$ as shown in Fig. 3.

These results were in agreement with those of Chou et al. [10] who showed that dissolution rates at room temperature for calcite and aragonite (both polymorphs of CaCO_3) were lower than that of witherite (BaCO_3) for $7 < \text{pH} < 9$. It was observed that dissolution rates for simple carbonate CaCO_3 and BaCO_3 were higher than the barytocalcite rate by one order of magnitude for the same pH. The mathematical extrapolation of r_{Ca} and r_{Ba} to a pH value of 7 lead to a dissolution rate of approximately $1.2 \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$. Another experiment carried out at 100°C in a strongly renewed solution [3] lead to a dissolution rate of barytocalcite about 3 orders of magnitude higher than the measurements found in this study. It would appear that dissolution rates are highly dependent on temperature when solution saturation is not reached. In comparison with SON68 glass (the high level waste containment matrix), the typical increase in dissolution rate from 30°C to 100°C is about 2 orders of magnitude [11].

3.3. High SA/V leaching

Elementary concentrations and pH measured at 30°C for E-HS are reported in Table 3, and Fig. 4 gives the time evolution of NL for Ca, Ba and C. SEM images of powders (after 1 h, 3 h, 5 h, 1 day and 364 days) and XRD powder patterns (after 1 day and 364 days) in pure water at 30°C are shown in Figs. 5 and 6 respectively.

The initial pH of water was 7.2. During the first 20 min of the test, the solution pH became acid ($\text{pH} < 5$). This drop can be assigned to barium and calcium precipitation following Eq. (2). After 30 min the pH value increased to neutrality from 7 days on. During this period, the pH seems to be controlled by the equilibrium pH of CaCO_3 or BaCO_3 dissolution, whose values are about 6.08 and 5.93, respectively [6]. The equilibrium pH of barytocalcite is about 5.95 in the same reference. After that, the pH became basic ($\text{pH} > 9$) as the frit attached to the end of the submerged rod used for the solution sampling plugged. It was then necessary to open

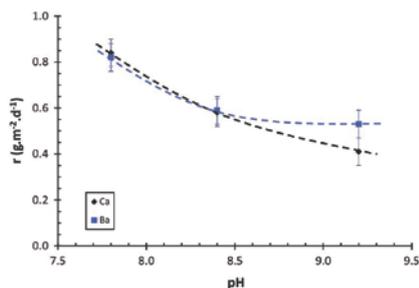


Fig. 3. Evolution of calcium and barium dissolution rates versus pH.

Table 3
Calcium, barium and carbon concentration (mmol L^{-1}) and pH measured at 30°C versus time in experiment at very high SA/V (E-HS).

Time ^a	Ca	Ba	C	pH^{30°
5 min	1.714	0.143	1.937	3.22
10 min	0.467	0.124	1.396	3.79
20 min	0.170	0.122	0.749	4.89
30 min	0.120	0.113	0.617	6.25
1 h	0.134	0.114	1.319	6.51
3 h	0.135	0.114	1.172	6.71
5 h	0.122	0.105	0.926	6.87
7 h	0.117	0.106	0.977	6.99
1 d	0.197	0.103	1.445	6.70
3 d	0.414	0.071	3.100	5.60
7 d	0.125	0.101	1.013	9.97
14 d	0.165	0.066	6.561	9.57
56 d	0.151	0.081	1.121	9.89
91 d	0.149	0.068	0.766	9.86
180 d	0.150	0.076	0.079	9.79
364 d	0.108	0.055	2.704	9.69

^a Min = minute, h = hour, d = day.

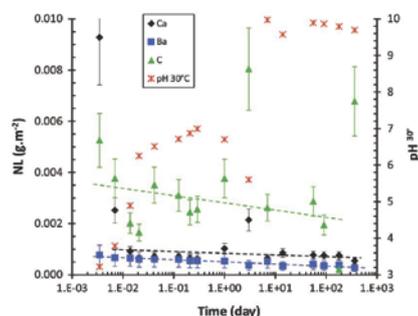


Fig. 4. Normalized calcium, barium and carbon mass losses and pH measured at 30°C versus time for test at very high SA/V ratio (E-HS).

the air-tight reactor for each sampling from the 7th day. After 7 days, the introduction of CO_2 should not lead to an increase of the pH, although it has reached 10 approximately. This indicates that another unknown mechanism is responsible of the increase of the pH.

The Ca concentration changes followed two distinct behaviors. The maximum concentration of Ca was found for the 1st sampling after only 5 min of leaching. Thereafter, its concentration decreased continuously and steeply till 20 min, to stabilize between 20 min and 364 days. On the contrary, the Ba concentration up to 20 min was lower than that for Ca by factors of 12 (at 5 min) and 4 (at 10 min), and then slowly decreased from 20 min to 364 days. The evolution of carbon concentration varied, but the general trend was a decrease with time, as for Ba and Ca. Except the two first samplings, the NL of Ba and Ca were nearly identical whereas the NL of carbon was higher by a factor of 4. It should be noted that the abrupt rise of pH at 7 days did not influence the NL of Ba, but the Ca concentration slightly increased.

The Fig. 5 shows the morphological evolution of barytocalcite powder during 1 day into deionized water.

Concerning powder morphology evolution during leaching, SEM images of altered powders at different terms were observed (Fig. 5). At t_0 , the powder consisted of micronic agglomerates formed by successive layers of homogeneous crystallites of barytocalcite. After 1 h in water, the agglomerates remained cohesive but a clear pitting effect was observed. It was supposed that the first outer layer dissolved and BaCO_3 might have reprecipitated

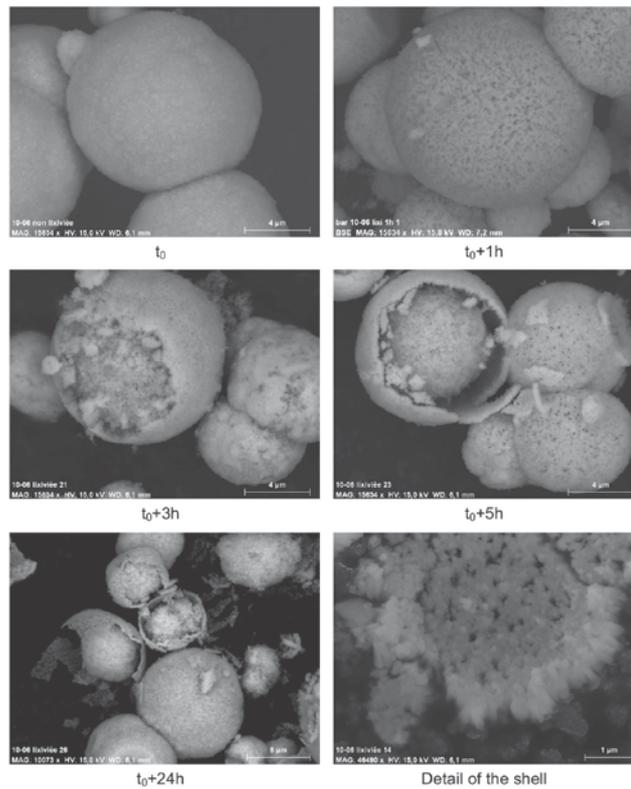


Fig. 5. Morphological changes of barytocalcite with time during 1 day.

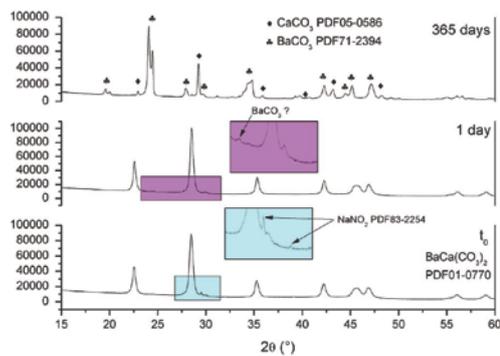


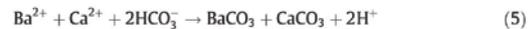
Fig. 6. XRD patterns for pristine, 1-day and 365-day altered barytocalcite.

immediately, but local saturation did not occur for CaCO_3 . The dissolution of NaNO_2 as an impurity [2] might worsen this first reprecipitation. From 3.5 h to 24 h, a progressive decohesion of the agglomerates was noted.

The X-ray patterns of barytocalcite powders altered during 1 day and 1 year were compared to non-altered barytocalcite in

Fig. 6. The XRD pattern after one day showed that barytocalcite was dominant and NaNO_2 has been dissolved. It was clear that CaCO_3 was not detected by XRD after 1 day. However, the presence of BaCO_3 remains possible because a small peak could be supposed at the position of the maximal reflection of the BaCO_3 observed after 364 days. This could explain the negative slopes of the NL for Ba and Ca and also the fact that BaCO_3 precipitated more rapidly than CaCO_3 .

Based on the previous observations, XRD data (Fig. 6) and SEM images (Fig. 5) and the general dissolution behavior of carbonate in acid media, it was supposed that from 0 to 20 min, an acidic pH enhanced barytocalcite dissolution. As reported by Eq. (4), a high number of Ba^{2+} and Ca^{2+} ions were produced and the precipitation of BaCO_3 and CaCO_3 occurred. The reaction involved was very similar to the oceanic sedimentary process (Eq. (5))



The precipitation rates for CaCO_3 and BaCO_3 were about 9.4 and $9.1 \times 10^{-7} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ respectively and were lower than the dissolution rate of barytocalcite measured for the three tests by approximately 6 orders of magnitude. The minimal dissolution rate could be calculated by assuming that Ca did not precipitate during the first 5 min of the E-HS test, leading to a value $r_{\text{Ca,min}}$ of $2.7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (for a pH of 3.2). This rate was higher than that previously determined in E-20, despite the higher SA/V ratio. This confirms

that dissolution rates calculated at low SA/V were related to a pH effect. The work by Van der Lee [9] showed that the dissolution rate of CaCO_3 varies by about 2 orders of magnitude when the pH changes from 7 to 3. This indicates that Ca had already started to precipitate after 5 min of barytocalcite leaching; otherwise the $r_{\text{Ca,min}}$ would have been much higher than the value previously calculated.

Geochemical calculations with CHESS revealed that witherite (BaCO_3) precipitated before calcite (CaCO_3) because of a lower solubility product K , which is consistent with the presence of more Ca than Ba in solution at low pH for the E-HS experiment. These calculations, carried out for a pH of 9.9, lead to Ca and Ba concentrations at equilibrium of 0.107 and 0.044 mmol L^{-1} respectively.

After 364 days, the powder morphology presented interesting characteristics. All the barytocalcite had dissolved, but CaCO_3 and BaCO_3 had reprecipitated in an empty core-double shell agglomerate (Fig. 7). The agglomerate core is believed to be the mold of the initial agglomerate of barytocalcite. The first shell in contact with the core was formed of BaCO_3 only, whereas CaCO_3 was located in the second part of the shell. This confirmed the previous observations made during experiments on the preferential precipitation of BaCO_3 .

Thus in the E-HS experiment, it seems that the equilibrium between barytocalcite dissolution and carbonate precipitation would be reached after one year for a SA/V ratio of 55000 m^{-1} and a mean pH of 9.9. The calculations indicate that calcium and barium could precipitate only into carbonate, and not hydroxide for example, which might explain the difference between NL(Ba,Ca) and NL(C).

The effective carbon loss after 364 days was calculated with the NL value and gave about 0.3 wt.% of the initial amount of carbon. Another calculation based on the total carbon analysis measurements of the altered powder gave 0.2 ± 0.1 wt.%.

3.4. Aqueous alteration on a dense pellet

The surface characterization of the 3-day altered pellet revealed the presence of CaCO_3 . The presence of BaCO_3 is expected, but the

strongest diffraction lines may be hindered by the presence of the amorphous bump caused by the encapsulating resin (Fig. 8).

It could be supposed that a depleted layer of barium and calcium of lower than 1 μm exists. Although reprecipitated carbonates were not observed by SEM even at a higher magnification, their presence was confirmed by XRD. This confirmed the results obtained with the barytocalcite powder.

4. Discussion

The results show that the carbon loss of barytocalcite after 1 year in pure water was rather low. There is no limiting phenomenon such as an alteration gel or passivation layer which would lower not only the carbon loss but the first reprecipitation of barium carbonate and then calcium carbonate as well. Saturation conditions were reached, as the experiment was carried out in an air tight reactor during 7 days. Admittedly for the next samplings, the reactor was opened but the CO_2 added is supposed to be low. However the solubility product of barium carbonate is very low, facilitating its precipitation. It could be interesting to study the behavior of barytocalcite in renewed conditions, particularly as a higher carbon loss than that found in our experiments was expected. In the hypothetical situation of a geological disposal of carbon-14 in barytocalcite, it is expected that water diffusion will be slow, thus ensuring a very weak renewal of leaching products leading to carbonate reprecipitation.

To obtain absolute values for carbon loss, it is necessary to understand the fundamentals of water infiltration into porous media in order to determine what the effective reactive surface is. Traditionally the Washburn equation [12] has been used to describe the dynamic of water in a cylindrical capillary. This has been used as a basis for some papers dealing with the spread of capillary-pressure driven water within particle beds. Agglomerates were assumed to be porous spheres with a radially symmetric infiltration. The kinetics relate to the porosity of the agglomerate and properties of the liquid such as dynamic viscosity and contact angle [13]. It has been shown that the volumetric hydration ratios for silica beds of 10 nm primary particles (for an agglomerate of

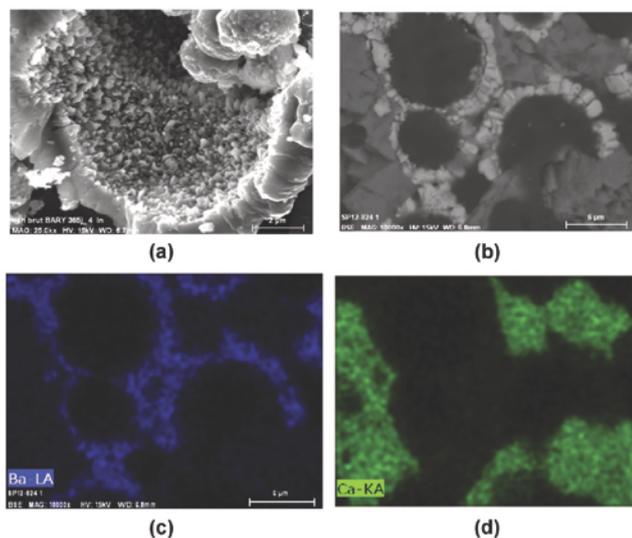


Fig. 7. Calcium and barium separation into reprecipitation shells after 1 year (a): observed without preparation (b) after polishing (c) barium and (d) calcium locations.

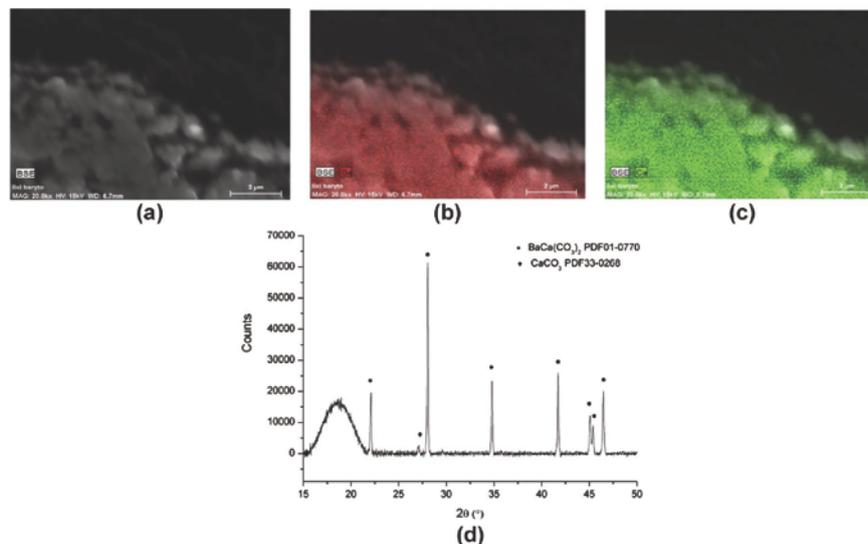


Fig. 8. Cross-section of the altered barytocalcite pellet (a) BSE contrasted image (b) barium and (c) calcium locations (d) XRD pattern.

100 μm) were about 90%, leading to an almost complete water infiltration into the agglomerate during a 30 min experiment [14]. If the calculation of the ratio between specific surface and geometric surface (identical to that made in part 3.1) is made in this case, the value is up to 10^4 . By comparison with the barytocalcite powder, it can be reasonably supposed that for a lower ratio, the agglomerate should be entirely hydrated. Moreover the shortest sample time in the low SA/V leaching tests is about 0.5 h, meaning that hydration should have reached its steady state. This was confirmed by the linearity of the curves $N_L = f(t)$ from 0.5 to 2.5 h. For the high SA/V leaching test, even if the three first samples were taken before 30 min, it is supposed that hydration is complete because of the lower ratio of the barytocalcite than for the silica beds used in the previous study. In another paper, it has also been shown that depending on the porous architecture, water penetration can cause rearrangements and/or cracking of the agglomerate, opening new paths for a greater hydration [15]. This behavior cannot be supposed or observed for the barytocalcite powder, but it would help to reach a complete hydration. These two studies support our hypothesis that the reactive surface of the agglomerate should be the specific surface. As a possible future study, computational simulation of capillary infiltration in fine particle agglomerates could be carried out using the Boltzmann lattice method [16].

Considering the chemical dissociation of a 'double' carbonate such as barytocalcite $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ into its simple CaCO_3 and BaCO_3 carbonate constituents under leaching, the interest of barytocalcite synthesis and sintering for the waste stream should be discussed. This is especially so given carbon-14 management at the Sellafield reprocessing plant, where BaCO_3 and CaCO_3 have been precipitated from the waste stream and cemented. This leads to a waste form with a volume ranging from 12.6 to 17.2 L for 1 kg of carbon. The alkaline environment of the cement gives very good carbonate conservation conditions. The barytocalcite solution leads to a waste form of 3.3 L for 1 kg of carbon, representing a massive volume reduction and already highlighted by previous work [3]. It would be interesting to enclose the barytocalcite behind a concrete barrier to provide a more carbon stable environment. In presence of

aqueous silica and ionic barium, calcium and carbon, geochemical calculations with CHESSE have shown that a silicate of calcium can precipitate. Even if the kinetic of the reaction is very fast, carbon can be solubilized by the barium ion into BaCO_3 for example. In presence of the calcium carbonate and aqueous silica, the carbonate remains stable. It was shown that carbon in a cementitious environment is solubilized by portlandite leading to CaCO_3 and/or mono or hemi carboaluminate [17]. This solution would increase the volume of the waste form, but could give better storage conditions by stabilizing barytocalcite within an alkaline environment.

5. Conclusion

This paper reports the aqueous durability of barytocalcite in pure water at 30 °C for a one year period. It was shown that dissolution rates measured at low SA/V (far from saturation of the media) and high SA/V were about $1.2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at pH = 7. Nevertheless the carbon loss after one year was very low because the rapidity of saturation enabled the reprecipitation of BaCO_3 and CaCO_3 , as found in oceanic sedimentation. These unexpected results have highlighted that the initial advantage of barytocalcite about the volume reduction of final wastes can be balanced by the conversion into its simple constituents in contact with stagnant water. Thus the potentiality of barytocalcite for C-14 conditioning is impacted. It should also be noted that the durability of this phase can be potentially increased by placing the phase in an alkaline environment, such as concrete. Thus carbon-14 management is seen to be dependent not only on the intrinsic properties of the waste form, but also of the nature of the storage environment and its design concept.

References

- [1] R.D. Scheele, L.L. Burger, Selection of a carbon 14 fixation form, PNL 4447 428DE83003319, 1982.
- [2] N. Massoni, J. Rosen, M. Chartier, T. Cozzika, J. Nucl. Mater. 441 (2013) 152–158.
- [3] A. Grandjean, G. Leturcq, J. Nucl. Mater. 345 (2005) 11–18.

- [4] N. Massoni, S. Le Gallet, S. Hoffmann, P. Launeau, Y. Grin, F. Bernard, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1013/j.eurceramsoc.2014.08.002>.
- [5] **Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14**, International Atomic Energy Agency, Technical Reports Series, vol. 421, 2004.
- [6] R.M. Garrels, M.E. Thompson, R. Siever, *Am. J. Sci.* 258 (1960) 402–418.
- [7] C. Jégou, S. Gin, F. Larché, *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 216–229.
- [8] C. Mehrbach, C.H. Culbertson, J.E. Hawley, R.M. Pytkowicz, *Limnol. Oceanogr.* 18 (1973) 897–907.
- [9] J. Van der Lee, L. De Windt, V. Lagneau, P. Goblet, *Comp. Geosci.* 29 (2003) 265.
- [10] L. Chou, R.M. Garrels, R. Wollast, *Chem. Geol.* 78 (1989) 269.
- [11] P. Jollivet, S. Gin, S. Schumacher, *Chem. Geol.* 207 (2012) 330–331.
- [12] E.W. Washburn, *Phys. Rev.* 17 (1921) 273.
- [13] F. Bohin, I. Manas-Zloczower, D.L. Feke, *Rubber Chem. Technol.* 67 (1994) 602–609.
- [14] Y.Y. Law, D.L. Feke, I. Manas-Zloczower, *Powder Technol.* 237 (2013) 427–431.
- [15] L.L. Popovich, D.L. Feke, I. Manas-Zloczower, *Powder Technol.* 104 (1999) 68–74.
- [16] C. Pomchaitaward, I. Manas-Zloczower, D.L. Feke, *Adv. Powder Technol.* 14 (2003) 295–311.
- [17] C.A. Utton, E. Gallucci, J. Hill, N.B. Milestone, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 236–243.



Crystal structure of $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ by Rietveld refinement

Nicolas Massoni^{a,*} and Pierrick Chevreux^{a,b}^aCEA, DEN, DTCD, Marcoule, BP17171, F-30207 Bagnols sur Ceze, France, and ^bCRPG, CNRS UMR-5873, Université de Lorraine, BP 20, F-54501 Vandoeuvre les Nancy cedex, France. *Correspondence e-mail: nicolas.massoni@cea.fr

Received 1 September 2016

Accepted 6 September 2016

Edited by A. Van der Lee, Université de Montpellier II, France

Keywords: crystal structure; powder diffraction; sodium hafnium disilicate.**CCDC reference:** 1502957**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/e

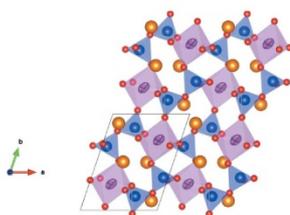
The structure of triclinic disodium hafnium disilicate, $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$, has been determined by laboratory powder X-ray diffraction and refined by the Rietveld refinement. The structure is a framework made of alternate layers of HfO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra linked by common O atoms. Sodium atoms are located in the voids of the framework, aligned into tunnels along the [010] direction. $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ is isostructural with the parakeldyshite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ phase.

1. Chemical context

Laboratory work in order to explore the chemistry of compounds with radioactive elements such as actinides is difficult because of the emission of ionizing radiation. To overcome this problem, these radionuclides are often replaced by a stable element having similar properties as the radioactive element, for instance by using elements with a similar ionic radius or with the same oxidation state. Hence actinides are often replaced by neodymium, zirconium, europium, or hafnium (Ramsey *et al.*, 1995). The reactivity of uranium with an Na–Si–O glass at high temperatures was thus simulated by using hafnium instead of uranium. We have obtained samples with different phases among which was a sodium hafnium disilicate, similar to the sodium zirconium silicate already observed in a similar glass (Plaisted *et al.*, 1999). The structure of the sodium hafnium disilicate is discussed in this paper.

2. Structural commentary

The $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ phase is isostructural with the parakeldyshite phase (Voronkov *et al.*, 1970; Fleischer *et al.*, 1979). As reported in Table 1, the cell parameters of the $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ phase are slightly smaller than those of parakeldyshite, and the volume of the cell is 0.8% smaller. For the $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ phase, the HfO_6 octahedral and the SiO_4 tetrahedral volumes are about the same as the analogous Zr octahedral and Si tetrahedral volumes in parakeldyshite. The SiO_4 tetrahedral volume of the $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ phase is about 5% smaller than that in parakeldyshite. It is thus in the latter tetrahedron that the bond lengths differ significantly whereas the other bond lengths are quite similar in both phases. The sodium coordination polyhedral volumes are quite similar in volume for the two phases, about 30.1 \AA^3 . A polyhedral view of the $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ structure is given in Fig. 1. The $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ phase is capable of ion exchange on the sodium site thanks to the sufficient dimension of the sodium tunnels in the [010]



OPEN ACCESS

1434 <http://dx.doi.org/10.1107/S2056989016014225>

Acta Cryst. (2016). E72, 1434–1437

Table 1

Cell parameters, selected distances (Å), angles (°) and volumes (Å³) for the title phase compared to parakeldyshite.

Cell parameters of Na₂ZrSi₂O₇ are from Ferreira *et al.* (2001).

Na ₂ HfSi ₂ O ₇		Na ₂ ZrSi ₂ O ₇	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	6.6123 (2), 8.7948 (3), 5.41074 (15)	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	6.6364 (4), 8.8120 (5), 5.4233 (3)
α , β , γ	92.603 (2), 94.084 (2), 71.326 (2)	α , β , γ	92.697 (4), 94.204 (3), 71.355 (3)
<i>V</i> _{cell}	297.25 (2)	<i>V</i> _{cell}	299.61 (3)
Hf1 octahedron		Zr octahedron	
O1—O7	4.15 (4)	O1—O7	4.22 (2)
O4—O5	4.28 (3)	O4—O5	4.24 (2)
O3—O6	4.22 (4)	O3—O6	4.18 (2)
Hf1—O7	2.23 (3)	Zr—O7	2.13 (2)
Hf1—O1	1.92 (3)	Zr—O1	2.08 (2)
Hf1—O3	2.30 (3)	Zr—O3	2.11 (2)
Hf1—O4	2.04 (2)	Zr—O4	2.16 (3)
Hf1—O5	2.26 (3)	Zr—O5	2.09 (3)
Hf1—O6	1.93 (2)	Zr—O6	2.03 (2)
Hf1—O7—Si2	116.7 (6)	Zr—O7—Si2	124.0 (4)
Polyhedron volume	12.5	Polyhedron volume	12.4
Si1 tetrahedron		Si1 tetrahedron	
Si1—O2 ⁱ	1.55 (3)	Si1—O2 ⁱ	1.62 (2)
Si1—O3 ⁱ	1.37 (4)	Si1—O3 ⁱ	1.58 (1)
Si1—O4 ⁱ	1.66 (3)	Si1—O4 ⁱ	1.55 (1)
Si1—O1	1.68 (3)	Si1—O1	1.57 (1)
Polyhedron volume	1.94	Polyhedron volume	2.02
Si2 tetrahedron		Si2 tetrahedron	
Si2—O2	1.77 (3)	Si2—O2	1.67 (2)
Si2—O7 ⁱ	1.61 (3)	Si2—O7 ⁱ	1.64 (1)
Si2—O5	1.61 (3)	Si2—O5	1.62 (1)
Si2—O6	1.60 (3)	Si2—O6	1.53 (1)
Polyhedron volume	2.12	Polyhedron volume	2.14
Si1—O—Si2 bridging angle	136.7 (5)	Si1—O—Si2 bridging angle	130.9 (5)

Symmetry code: (i) $-x, -y, -z$.

direction (Kostov-Kytin *et al.*, 2008). Since these dimensions are the same in both phases, ion exchange should also be possible in the Na₂HfSi₂O₇ phase. A numerical comparison of the structures of the parakeldyshite and the Na₂HfSi₂O₇ phase

was performed with *COMPSTRU* (de la Flor *et al.*, 2016). The structures' similarities were estimated by different parameters such as the measure of similarity Δ (Bergerhoff *et al.*, 1999). This parameter was determined to be 0.018 for a maximum distance between paired atoms of 1 Å, indicating that structures are effectively isostructural. Since hafnium simulates uranium, the existence of the Na₂USi₂O₇ phase can also be supposed.

3. Database survey

The crystal chemistry of zirconosilicates can be described in terms of an *MT* framework with *MO*₆ octahedra and *TO*₄ tetrahedra (*M* = Zr, *T* = Si; Ilyushin & Blatov, 2002). The voids in the *MT* framework are filled with alkaline or alkaline earth elements coordinated in an eight-vertex polyhedron. The crystal system of sodium zirconosilicates can vary from triclinic (Na₂ZrSi₂O₇) to monoclinic (Na₂ZrSi₄O₁₁) or trigonal (Na₈ZrSi₆O₁₈). If we focus on the chemistry of zirconosilicates with Si₂O₇ diortho groups and their analogs (Pekov *et al.*, 2007), the triclinic phase is privileged such as the parakeldyshite Na₂ZrSi₂O₇ phase (Ferreira *et al.*, 2001) or the keldyshite (Na,H)₂ZrSi₂O₇ phase (Khalilov *et al.*, 1978). The potassium analogue, however, is monoclinic as in the case of khibinskite K₂ZrSi₂O₇ (Chernov *et al.*, 1970; Nosyrev *et al.*, 1976).

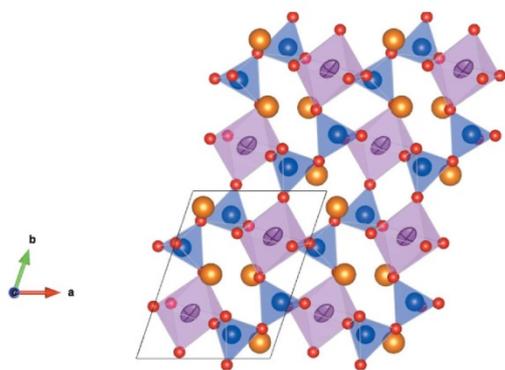


Figure 1
Polyhedral representation of the Na₂HfSi₂O₇ phase with SiO₄ units (blue), HfO₆ units (green) and sodium (yellow) with displacement ellipsoids drawn at the 99% probability level.

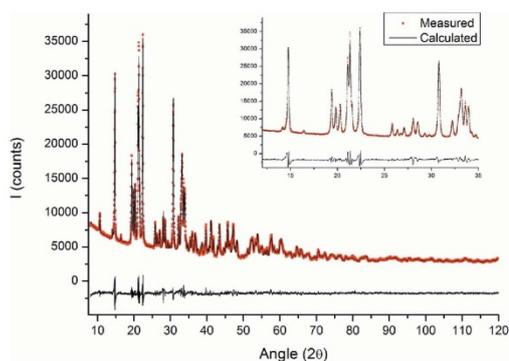


Figure 2 Comparison of observed (red squares) and calculated (solid line) intensities for $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$. The difference pattern appears below. Inset: focus on the 12–35° 2θ range.

4. Synthesis and crystallization

The synthesis of sodium hafnium disilicate was based on the two-step synthesis protocol of parakeldyshite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Lin *et al.*, 1999; Ferreira *et al.*, 2001). The first step was the synthesis of the Hf–petarasite phase $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl}\cdot\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ with zirconium totally substituted by hafnium. Adequate quantities of sodium silicate solution (27% SiO_2 , 8% Na_2O), sodium chloride, hafnium chloride, potassium chloride, sodium hydroxide and water were mixed thoroughly in a polytetrafluoroethylene (PTFE) vessel at room temperature for 30 minutes. A gel was obtained with a pH value around 13. The PTFE vessel was put in a Parr digestion apparatus for a hydrothermal synthesis over 10 days at 523 K. The resulting powder was washed, filtered, and dried overnight at 393 K. In spite of the drying process, the powder was still hydrated. Powder X-ray diffraction showed the compound to be isostructural to petarasite. The second step was the calcination of Hf–petarasite over 15 h at 1373 K under air which lead to a white powder. SEM observation of the powder showed large grains with Na, Hf, Si and O and smaller grains with supplementary K. The chemical composition of the major phase was determined by EDS to have the following stoichiometry $\text{Na}_{1.7\pm 0.2}\text{Hf}_{1.0}\text{Si}_{2.3\pm 0.1}\text{O}_{7.3\pm 0.9}$ as compared to the theoretical stoichiometry of $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$. Thus the major phase is very close to the expected one. The sample was analysed by differential thermal analysis to determine its melting point. There was no thermal event indicating a melting until 1623 K and the sample was still in powder form. The $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ phase therefore has a higher melting point than parakeldyshite which is below 1523 K (Ferreira *et al.*, 2001).

5. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. Observed and calculated intensities for $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ are shown in Fig. 2 along with the

Table 2

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$
M_r	392.6
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperature (K)	293
a, b, c (Å)	6.6123 (2), 8.7948 (3), 5.41074 (15)
α, β, γ (°)	92.603 (2), 94.0843 (18), 71.3262 (18)
V (Å ³)	297.25 (2)
Z	2
Radiation type	Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.540562, 1.544390$ Å
Specimen shape, size (mm)	Flat sheet, 25 × 25
Data collection	
Diffractometer	Panalytical XPert MPD Pro
Specimen mounting	Packed powder pellet
Data collection mode	Reflection
Scan method	Step
2θ values (°)	$2\theta_{\min} = 8.013$ $2\theta_{\max} = 120.013$ $2\theta_{\text{step}} = 0.017$
Refinement	
R factors and goodness of fit	$R_p = 0.024$, $R_{\text{wp}} = 0.032$, $R_{\text{exp}} = 0.015$, $R(F) = 0.024$, $\chi^2 = 4.973$
No. of parameters	67

Computer programs: *X'Pert Data Collector* (PANalytical, 2011), *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014), *VESTA* (Momma & Izumi, 2011) and *publCIF* (Westrip, 2010).

difference pattern. The reliability factors of the refinement were quite poor because of an amorphous bump attributed to the second minor phase. Hence the reliability factors were negatively impacted. The isotropic ADP's of the oxygen atoms were constrained to be equal in volume in order to avoid a slightly negative ADP value on O5. The residual electron density is about $2.4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, which is less than 10% of the electron density of a Hf atom. The occupancies of all atoms were fixed to unity.

Acknowledgements

NM would like to thank Professor Philippe Deniard (Institut des Matériaux de Nantes) for his continuous support of the Rietveld refinements. The authors gratefully acknowledge AREVA and ANDRA for their financial support of this work.

References

- Bergerhoff, G., Berndt, M., Brandenburg, K. & Degen, T. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 147–156.
- Chernov, A. N., Maksimov, B. A., Ilyukhin, V. V. & Belov, N. V. (1970). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **193**, 1293–1296.
- Ferreira, P., Ferreira, A., Rocha, J. & Soares, M. R. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 355–363.
- Fleischer, M., Chao, G. Y. & Mandarino, J. A. (1979). *Am. Mineral.* **64**, 652–659.
- Flor, G. de la, Orobengoa, D., Tasci, E., Perez-Mato, J. M. & Aroyo, M. I. (2016). *J. Appl. Cryst.* **49**, 653–664.
- Ilyushin, G. D. & Blatov, V. A. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 198–218.
- Khalilov, A. D., Khomyakov, A. P. & Makhmudov, S. A. (1978). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **238**, 573–575.
- Kostov-Kytin, V., Fujiwara, K., Nakayama, N. & Nikolova, R. (2008). *Proc. Bulg. Geol. Soc.* pp. 13–14.

- Lin, Z., Rocha, J., Ferreira, P., Thursfield, A., Agger, J. R. & Anderson, M. W. (1999). *J. Phys. Chem. B*, **103**, 957–963.
- Momma, K. & Izumi, F. (2011). *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272–1276.
- Nosyrev, N. A., Treushnikov, E. N. & Voronkov, A. A. (1976). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **231**, 1351–1353.
- PANalytical (2011). *X'Pert Data Collector*. PANalytical BV, Almelo, The Netherlands.
- Pekov, I. V., Zubkova, N. V., Pushcharovsky, D. Yu., Kolitsch, U. & Tillmanns, E. (2007). *Crystallogr. Rep.* **52**, 1066–1071.
- Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. (2014). *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **229**, 345–352.
- Plaisted, T., Hrma, P., Vienna, J. & Jiricka, A. (1999). *Proceedings of MRS* **608**, 13–14.
- Ramsey, W. G., Bibler, N. E. & Meaker, T. F. (1995). *WM Symposia, Waste Management*, **95**, 23828–23907.
- Voronkov, A. A., Shumyatskaya, N. G. & Pyatenko, Yu. A. (1970). *Zh. Strukt. Khim.* **11**, 932–933.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supporting information

Acta Cryst. (2016). E72, 1434-1437 [doi:10.1107/S2056989016014225]

Crystal structure of Na₂HfSi₂O₇ by Rietveld refinement

Nicolas Massoni and Pierrick Chevreux

Computing details

Data collection: *X'Pert Data Collector* (PANalytical, 2011); cell refinement: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014); data reduction: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014); program(s) used to solve structure: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014); program(s) used to refine structure: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014); molecular graphics: *VESTA* (Momma & Izumi, 2011); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

Disodium hafnium disilicate

Crystal data

Na ₂ HfSi ₂ O ₇	<i>Z</i> = 2
<i>M_r</i> = 392.6	<i>F</i> (000) = 356
Triclinic, <i>P</i> 1	<i>D_s</i> = 4.387 Mg m ⁻³
<i>a</i> = 6.6123 (2) Å	Cu <i>Kα</i> ₁ radiation, λ = 1.540562, 1.544390 Å
<i>b</i> = 8.7948 (3) Å	<i>T</i> = 293 K
<i>c</i> = 5.41074 (15) Å	Particle morphology: plate-like
<i>α</i> = 92.603 (2)°	white
<i>β</i> = 94.0843 (18)°	flat sheet, 25 × 25 mm
<i>γ</i> = 71.3262 (18)°	Specimen preparation: Prepared at 1393 K and
<i>V</i> = 297.25 (2) Å ³	100 kPa

Data collection

Panalytical XPert MPD Pro diffractometer	Data collection mode: reflection
Radiation source: sealed X-ray tube	Scan method: step
Specimen mounting: packed powder pellet	2θ _{min} = 8.013°, 2θ _{max} = 120.013°, 2θ _{step} = 0.017°

Refinement

<i>R_p</i> = 0.024	67 parameters
<i>R_{wp}</i> = 0.032	0 restraints
<i>R_{exp}</i> = 0.015	6 constraints
<i>R</i> (<i>F</i>) = 0.024	Weighting scheme based on measured s.u.'s
6423 data points	(Δ/σ) _{max} = 0.005
Profile function: pseudo-Voigt	Background function: Legendre polynoms

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Na1	0.8823 (15)	0.0970 (12)	0.2630 (18)	0.035 (4)*
Na2	0.3456 (14)	0.5024 (10)	0.7608 (18)	0.011 (3)*
Hf1	0.2880 (3)	0.2710 (2)	0.2201 (3)	0.0158 (7)
Si1	0.6528 (13)	0.1435 (9)	0.7769 (13)	0.010 (3)*

Acta Cryst. (2016). E72, 1434-1437

sup-1

supporting information

Si2	0.9381 (12)	0.3380 (8)	0.6861 (15)	0.006 (2)*
O1	0.307 (2)	0.0382 (17)	0.172 (3)	0.0030 (15)*
O2	0.865 (2)	0.1777 (14)	0.727 (2)	0.0030 (15)*
O3	0.494 (2)	0.2081 (15)	0.530 (3)	0.0030 (15)*
O4	0.562 (2)	0.2522 (15)	0.020 (3)	0.0030 (15)*
O5	-0.003 (2)	0.3116 (14)	0.401 (3)	0.0030 (15)*
O6	0.120 (2)	0.3300 (14)	0.872 (3)	0.0030 (15)*
O7	0.284 (2)	0.5148 (14)	0.288 (3)	0.0030 (15)*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Hf1	0.0148 (10)	0.0177 (11)	0.0126 (10)	0.0003 (7)	0.0035 (7)	0.0111 (8)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

O1—Hf1	2.017 (15)	Na1—Na1 ^{vii}	3.169 (13)
O1—Si1 ⁱ	1.568 (17)	Na1—Na2 ^v	3.363 (13)
O2—Si1	1.567 (18)	Na1—Hf1 ^{viii}	3.513 (12)
O2—Si2	1.660 (17)	Na1—Si1 ⁱⁱ	2.919 (12)
O3—Hf1	2.060 (13)	Na1—Si1	3.210 (13)
O3—Si1	1.644 (15)	Na1—Si1 ^{vii}	3.140 (11)
O4—Na1	2.450 (15)	Na1—Si2	3.132 (13)
O4—Si1 ⁱⁱ	1.622 (15)	Na2—Na2 ^v	3.590 (14)
O5—Na1 ⁱⁱⁱ	2.323 (18)	Na2—Na2 ^{ix}	3.174 (13)
O5—Si2 ⁱⁱⁱ	1.605 (16)	Na2—Hf1	3.556 (9)
O6—Hf1 ^{iv}	2.115 (13)	Na2—Hf1 ^{iv}	3.399 (10)
O6—Si2 ⁱⁱⁱ	1.497 (16)	Na2—Hf1 ^v	3.590 (10)
O7—Na2 ^v	2.441 (18)	Na2—Si1	3.161 (10)
O7—Si2 ^v	1.625 (13)	Na2—Si2 ^v	3.052 (11)
Na1—Na1 ^{vi}	3.453 (14)		
Hf1—O1—Si1 ⁱ	161.7 (9)	Na2 ^{ix} —Na2—Si1	76.2 (3)
Si1—O2—Si2	136.8 (8)	Na2 ^{ix} —Na2—Si2 ^v	153.7 (4)
Hf1—O3—Si1	175.1 (10)	Hf1—Na2—Hf1 ^{iv}	102.1 (3)
Na1—O4—Si1 ⁱⁱ	89.2 (6)	Hf1—Na2—Hf1 ^v	119.7 (3)
Na1 ⁱⁱⁱ —O5—Si2 ⁱⁱⁱ	104.3 (9)	Hf1—Na2—Si1	66.6 (2)
Hf1 ^{iv} —O6—Si2 ⁱⁱⁱ	153.3 (10)	Hf1—Na2—Si2 ^v	59.6 (2)
Na2 ^v —O7—Si2 ^v	134.4 (9)	Hf1 ^{iv} —Na2—Hf1 ^v	126.1 (3)
O4—Na1—O5 ^{viii}	97.2 (6)	Hf1 ^{iv} —Na2—Si1	62.6 (2)
O4—Na1—Na1 ^{vi}	91.7 (4)	Hf1 ^{iv} —Na2—Si2 ^v	134.1 (4)
O4—Na1—Na1 ^{vii}	152.6 (6)	Hf1 ^v —Na2—Si1	102.9 (3)
O4—Na1—Na2 ^v	51.1 (4)	Hf1 ^v —Na2—Si2 ^v	97.7 (3)
O4—Na1—Hf1 ^{viii}	109.2 (5)	Si1—Na2—Si2 ^v	125.7 (4)
O4—Na1—Si1 ⁱⁱ	33.8 (4)	O1—Hf1—O3	88.5 (5)
O4—Na1—Si1	95.1 (5)	O1—Hf1—O6 ⁱⁱ	91.8 (5)
O4—Na1—Si1 ^{vii}	143.7 (5)	O1—Hf1—Na1 ⁱⁱⁱ	51.7 (4)
O4—Na1—Si2	103.7 (5)	O1—Hf1—Na2 ⁱⁱ	123.8 (4)

supporting information

O5 ^{viii} —Na1—Na1 ^{vi}	114.1 (6)	O1—Hf1—Na2	131.8 (4)
O5 ^{viii} —Na1—Na1 ^{vii}	89.9 (5)	O1—Hf1—Na2 ^v	136.4 (4)
O5 ^{viii} —Na1—Na2 ^v	46.9 (4)	O3—Hf1—O6 ⁱⁱ	171.1 (6)
O5 ^{viii} —Na1—Hf1 ^{viii}	36.4 (4)	O3—Hf1—Na1 ⁱⁱⁱ	107.6 (5)
O5 ^{viii} —Na1—Si1 ⁱⁱ	113.7 (5)	O3—Hf1—Na2 ⁱⁱ	124.6 (5)
O5 ^{viii} —Na1—Si1	85.7 (5)	O3—Hf1—Na2	50.0 (4)
O5 ^{viii} —Na1—Si1 ^{vii}	94.3 (5)	O3—Hf1—Na2 ^v	71.4 (5)
O5 ^{viii} —Na1—Si2	29.8 (4)	O6 ⁱⁱ —Hf1—Na1 ⁱⁱⁱ	79.4 (4)
Na1 ^{vi} —Na1—Na1 ^{vii}	109.5 (3)	O6 ⁱⁱ —Hf1—Na2 ⁱⁱ	48.7 (4)
Na1 ^{vi} —Na1—Na2 ^v	116.9 (4)	O6 ⁱⁱ —Hf1—Na2	133.2 (3)
Na1 ^{vi} —Na1—Hf1 ^{viii}	79.2 (3)	O6 ⁱⁱ —Hf1—Na2 ^v	102.6 (4)
Na1 ^{vi} —Na1—Si1 ⁱⁱ	58.3 (3)	Na1 ⁱⁱⁱ —Hf1—Na2 ⁱⁱ	127.8 (2)
Na1 ^{vi} —Na1—Si1	158.2 (4)	Na1 ⁱⁱⁱ —Hf1—Na2	111.9 (2)
Na1 ^{vi} —Na1—Si1 ^{vii}	52.3 (2)	Na1 ⁱⁱⁱ —Hf1—Na2 ^v	171.0 (2)
Na1 ^{vi} —Na1—Si2	141.2 (4)	Na2 ⁱⁱ —Hf1—Na2	102.1 (2)
Na1 ^{vii} —Na1—Na2 ^v	125.8 (4)	Na2 ⁱⁱ —Hf1—Na2 ^v	53.9 (2)
Na1 ^{vii} —Na1—Hf1 ^{viii}	92.0 (3)	Na2—Hf1—Na2 ^v	60.3 (2)
Na1 ^{vii} —Na1—Si1 ⁱⁱ	156.1 (5)	O1 ⁱ —Si1—O2	111.9 (8)
Na1 ^{vii} —Na1—Si1	59.0 (3)	O1 ⁱ —Si1—O3	113.6 (9)
Na1 ^{vii} —Na1—Si1 ^{vii}	61.2 (3)	O1 ⁱ —Si1—O4 ^{iv}	109.9 (9)
Na1 ^{vii} —Na1—Si2	70.6 (3)	O1 ⁱ —Si1—Na1	97.9 (6)
Na2 ^v —Na1—Hf1 ^{viii}	71.7 (3)	O1 ⁱ —Si1—Na1 ^{iv}	76.2 (6)
Na2 ^v —Na1—Si1 ⁱⁱ	76.5 (3)	O1 ⁱ —Si1—Na1 ^{vii}	61.5 (6)
Na2 ^v —Na1—Si1	83.1 (3)	O1 ⁱ —Si1—Na2	150.4 (7)
Na2 ^v —Na1—Si1 ^{vii}	135.6 (5)	O2—Si1—O3	104.6 (8)
Na2 ^v —Na1—Si2	55.9 (3)	O2—Si1—O4 ^{iv}	105.7 (9)
Hf1 ^{viii} —Na1—Si1 ⁱⁱ	104.5 (4)	O2—Si1—Na1	52.6 (6)
Hf1 ^{viii} —Na1—Si1	117.6 (3)	O2—Si1—Na1 ^{iv}	77.6 (6)
Hf1 ^{viii} —Na1—Si1 ^{vii}	64.0 (3)	O2—Si1—Na1 ^{vii}	50.5 (5)
Hf1 ^{viii} —Na1—Si2	62.2 (3)	O2—Si1—Na2	97.4 (6)
Si1 ⁱⁱ —Na1—Si1	123.9 (4)	O3—Si1—O4 ^{iv}	110.8 (7)
Si1 ⁱⁱ —Na1—Si1 ^{vii}	110.6 (4)	O3—Si1—Na1	64.3 (6)
Si1 ⁱⁱ —Na1—Si2	132.4 (4)	O3—Si1—Na1 ^{iv}	167.4 (6)
Si1—Na1—Si1 ^{vii}	120.1 (3)	O3—Si1—Na1 ^{vii}	121.8 (6)
Si1—Na1—Si2	56.5 (3)	O3—Si1—Na2	59.9 (5)
Si1 ^{vii} —Na1—Si2	103.3 (3)	O4 ^{iv} —Si1—Na1	150.5 (8)
O7 ^v —Na2—Na1 ^v	99.3 (5)	O4 ^{iv} —Si1—Na1 ^{iv}	57.1 (5)
O7 ^v —Na2—Na2 ^v	45.5 (4)	O4 ^{iv} —Si1—Na1 ^{vii}	125.7 (6)
O7 ^v —Na2—Na2 ^{ix}	60.6 (4)	O4 ^{iv} —Si1—Na2	55.6 (5)
O7 ^v —Na2—Hf1	96.4 (4)	Na1—Si1—Na1 ^{iv}	123.9 (4)
O7 ^v —Na2—Hf1 ^{iv}	113.5 (4)	Na1—Si1—Na1 ^{vii}	59.9 (3)
O7 ^v —Na2—Hf1 ^v	35.8 (3)	Na1—Si1—Na2	103.3 (3)
O7 ^v —Na2—Si1	68.4 (4)	Na1 ^{iv} —Si1—Na1 ^{vii}	69.4 (3)
O7 ^v —Na2—Si2 ^v	110.4 (5)	Na1 ^{iv} —Si1—Na2	107.6 (3)
Na1 ^v —Na2—Na2 ^v	91.8 (3)	Na1 ^{vii} —Si1—Na2	147.9 (4)
Na1 ^v —Na2—Na2 ^{ix}	97.3 (3)	O2—Si2—O5 ^{viii}	100.7 (8)
Na1 ^v —Na2—Hf1	117.5 (3)	O2—Si2—O6 ^{viii}	106.7 (8)
Na1 ^v —Na2—Hf1 ^{iv}	124.7 (3)	O2—Si2—O7 ^v	102.8 (8)

supporting information

Na1 ^v —Na2—Hf1 ^v	64.7 (3)	O2—Si2—Na1	55.3 (5)
Na1 ^v —Na2—Si1	167.6 (4)	O2—Si2—Na2 ^v	103.7 (6)
Na1 ^v —Na2—Si2 ^v	58.2 (3)	O5 ^{viii} —Si2—O6 ^{viii}	116.1 (9)
Na2 ^v —Na2—Na2 ^{ix}	106.1 (3)	O5 ^{viii} —Si2—O7 ^v	109.8 (8)
Na2 ^v —Na2—Hf1	60.3 (2)	O5 ^{viii} —Si2—Na1	46.0 (6)
Na2 ^v —Na2—Hf1 ^{iv}	142.8 (3)	O5 ^{viii} —Si2—Na2 ^v	53.3 (5)
Na2 ^v —Na2—Hf1 ^v	59.4 (2)	O6 ^{viii} —Si2—O7 ^v	118.2 (8)
Na2 ^v —Na2—Si1	80.2 (3)	O6 ^{viii} —Si2—Na1	131.2 (6)
Na2 ^v —Na2—Si2 ^v	68.4 (3)	O6 ^{viii} —Si2—Na2 ^v	149.4 (8)
Na2 ^{ix} —Na2—Hf1	141.7 (3)	O7 ^v —Si2—Na1	110.3 (6)
Na2 ^{ix} —Na2—Hf1 ^{iv}	66.1 (3)	O7 ^v —Si2—Na2 ^v	57.1 (6)
Na2 ^{ix} —Na2—Hf1 ^v	60.0 (3)	Na1—Si2—Na2 ^v	65.9 (3)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x, y, z+1$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+2, -y, -z$; (vii) $-x+2, -y, -z+1$; (viii) $x+1, y, z$; (ix) $-x+1, -y+1, -z+2$.

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 293.0 K Chemical Formula: Hf Na₂ Si₂ O₇
 Empirical Formula: Hf Na₂ O₇ Si₂ Weight %: Hf45.46 Na11.71 O28.52 Si14.31
 Atomic %: Hf8.33 Na16.67 O58.33 Si16.67 Compound Name: Sodium Hafnium Silicate Entry Date: 09/01/2019

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Diffractometer Cutoff: 11.00 Å Intensity: Diffractometer - Integrated
 I/Ic - CW ND: 0.11

Crystal System: Triclinic (Anorthic) SPGR: P-1 (2)
 Author's Unit Cell [a: 6.6123(2) Å b: 8.7948(3) Å c: 5.41074(15) Å α : 92.603(2)° β : 94.0843(18)°
 γ : 71.3262(18)° Volume: 297.25 Å³ Z: 2.00 MolVol: 148.63 c/a: 0.818 a/b: 0.752 c/b: 0.615]
 Calculated Density: 4.387 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0002, 30)

Space Group: P-1 (2) Molecular Weight: 392.63 g/mol
 Crystal Data [a: 6.612 Å b: 8.795 Å c: 5.411 Å α : 92.60° β : 94.08° γ : 71.33° XtlCell Vol: 297.25 Å³
 XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.818 a/b: 0.752 c/b: 0.615]
 Reduced Cell [a: 5.411 Å b: 6.612 Å c: 8.795 Å α : 71.33° β : 87.40° γ : 85.92° RedCell Vol: 297.25 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	2	-x,-y,-z

ADP Type: U

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Uiso	AET
Na	1			0.8823	0.097	0.263	1.0	0.035	
Na	2			0.3456	0.5024	0.7608	1.0	0.011	
Hf	3			0.288	0.271	0.2201	1.0	0.0158	
Si	4			0.6528	0.1435	0.7769	1.0	0.01	
Si	5			0.9381	0.338	0.6861	1.0	0.006	
O	6			0.307	0.0382	0.172	1.0	0.003	
O	7			0.865	0.1777	0.727	1.0	0.003	
O	8			0.494	0.2081	0.53	1.0	0.003	
O	9			0.562	0.2522	0.02	1.0	0.003	
O	10			-0.003	0.3116	0.401	1.0	0.003	
O	11			0.12	0.33	0.872	1.0	0.003	
O	12			0.284	0.5148	0.288	1.0	0.003	

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric AC Space Group: P-1 (2)

AC Unit Cell [a: 6.6123(2) Å b: 8.7948(3) Å c: 5.41074(15) Å α : 92.603(2)° β : 94.0843(18)° γ : 71.3262(18)°]

Subfiles: Inorganic Pearson Symbol: aP24.00

References:

Type	DOI	Reference
------	-----	-----------

Primary Reference		Massoni, N., CEA, DEN, DTCD, Bagnols sur Ceze, France. Private Communication 2016.
-------------------	--	--

Structure		Massoni, N., Chevreux, P. "Crystal structure of Na ₂ Hf Si ₂ O ₇ by Rietveld refinement." Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun. 2016, 72, 1434.
-----------	--	---

Database Comments: Processing Information: Rietveld refinement. Sample Preparation: Prepared by carrying the hydrothermal synthesis of Na₅ Hf₂ Si₆ O₁₈ (Cl O H) · 2 H₂ O out over 10 days at 523 K. The obtained powder was calcined at 1373 K for 15 hours. Structures: Isostructural with the parakelydshite Na₂ Zr Si₂ O₇ phase. Temperature of Data Collection: 293 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (199 of 203) - Hf Na₂ Si₂ O₇ - 00-068-0198 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
10.61222	8.329440	74	0	1	0		26.57688	3.351180	<0	1	-1	1	
14.15210	6.252950	28	1	0	0		26.70371	3.335550	28	0	-2	1	
14.75121	6.000310	682	1	1	0		27.06574	3.291750	95	2	1	0	
16.41569	5.395460	15	0	0	1		27.33965	3.259390	10	0	2	1	
19.37054	4.578570	367	0	-1	1		28.02733	3.180960	208	1	2	1	
19.80147	4.479890	236	0	1	1		28.52597	3.126480	174	2	0	0	
20.27306	4.376730	267	1	-1	0		29.27929	3.047730	38	1	-2	0	
21.07644	4.211680	547	-1	0	1		29.75427	3.000150	24	2	2	0	
21.29038	4.169840	221	-1	-1	1		30.74937	2.905290	430	-2	-1	1	
21.31686	4.164720	625	0	2	0		30.77336	2.903080	414	1	3	0	
21.53036	4.123900	209	1	2	0		32.19213	2.778300	136	-2	0	1	
22.38105	3.969040	1000	1	0	1		32.21381	2.776480	51	0	3	0	
22.95640	3.870850	2	1	1	1		32.85654	2.723620	164	2	1	1	
25.81005	3.448980	118	-1	1	1		33.03379	2.709410	214	-2	-2	1	
26.33760	3.381080	64	-1	-2	1		33.18094	2.697730	449	0	0	2	

© 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

00-068-0198

Mar 13, 2019 2:00 PM (MarAdminLocal)

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
33.57361	2.667070	328	-1	2	1		55.08239	1.665880	54m	0	5	0	
33.92294	2.640400	278	1	-2	1		55.08239	1.665880	54m	1	4	2	
33.96203	2.637450	41	2	0	1		55.09064	1.665650	15	0	-2	3	
34.26621	2.614730	33	-1	-3	1		55.14704	1.664080	12	3	-2	0	
34.67783	2.584630	28	0	-1	2		55.78026	1.646680	11	3	1	2	
35.26914	2.542640	15	2	2	1		55.78358	1.646590	12	1	-1	3	
35.41011	2.532840	34	-1	0	2		55.80974	1.645880	15	4	2	0	
35.41878	2.532240	33	-1	-1	2		56.41346	1.629690	43	0	4	2	
35.74447	2.509910	24	2	3	0		57.26007	1.607590	19	-3	2	1	
35.86131	2.502000	36	1	3	1		57.27836	1.607120	13	-4	-2	1	
35.99356	2.493110	94	0	-3	1		57.28576	1.606930	13	2	5	1	
36.72463	2.445140	108	0	3	1		57.41773	1.603550	22	3	0	2	
36.97352	2.429250	83	-2	1	1		57.45650	1.602560	28	0	-5	1	
37.52982	2.394510	23	1	1	2		57.51929	1.600960	56	-2	0	3	
38.31850	2.347020	25	2	-1	1		57.69703	1.596450	54	4	3	0	
38.45658	2.338910	22	-2	-3	1		57.71404	1.596020	49	-2	-2	3	
38.65637	2.327280	37	-1	1	2		58.26593	1.582210	21	-3	1	2	
38.68057	2.325880	23	-1	-2	2		58.30916	1.581140	53	0	5	1	
39.32404	2.289290	15	0	-2	2		58.62836	1.573290	11	3	-2	1	
39.44533	2.282530	40	1	-3	0		58.91447	1.566330	15	-1	-3	3	
39.72779	2.266950	175	1	-1	2		59.30601	1.556920	34	-1	2	3	
40.22740	2.239940	26	0	2	2		59.50533	1.552180	11	3	3	2	
40.65408	2.217410	46	2	3	1		59.98025	1.541020	55	1	-2	3	
41.06510	2.196160	174	1	4	0		60.03696	1.539700	54	-3	-4	2	
41.08837	2.194970	41	1	2	2		60.23849	1.535030	13	4	1	1	
41.12911	2.192890	14	3	1	0		60.34000	1.532690	43	-3	-5	1	
41.21792	2.188370	27	2	-2	0		60.36044	1.532220	60	2	1	3	
41.68505	2.164920	105	-2	-1	2		60.62392	1.526190	26	0	-3	3	
42.91153	2.105840	26	-2	0	2		60.62655	1.526130	25	-4	0	1	
42.95392	2.103860	26	-1	3	1		60.72638	1.523860	24	2	-4	0	
43.36378	2.084920	27	-2	-2	2		61.28554	1.511290	32	3	-1	2	
43.37689	2.084320	31	3	0	0		61.99304	1.495730	22	1	-5	0	
43.41694	2.082490	75	-3	-1	1		62.46071	1.485650	31	-2	-5	2	
43.41979	2.082360	83	0	4	0		62.80886	1.478250	11	3	5	1	
43.74212	2.067760	18	-1	-4	1		62.82022	1.478010	20	4	0	1	
43.96169	2.057940	11	-3	-2	1		63.01306	1.473950	15	-4	-4	1	
44.59092	2.030350	41	-1	-3	2		63.73858	1.458910	19	3	-3	0	
44.92346	2.016090	15	2	1	2		63.84032	1.456830	10	1	6	0	
45.10539	2.008380	32	1	-2	2		64.47466	1.444020	13	1	-5	1	
45.12720	2.007460	36	2	-2	1		64.50471	1.443420	19	1	5	2	
45.25566	2.002060	14	1	4	1		64.61512	1.441220	19	3	4	2	
45.30247	2.000100	24	3	3	0		64.61713	1.441180	18	-3	2	2	
45.67475	1.984660	79	-3	0	1		64.63021	1.440920	15	-4	-1	2	
45.67816	1.984520	80	2	0	2		64.65486	1.440430	14	-3	-1	3	
45.68813	1.984110	82	3	1	1		65.04197	1.432790	32	0	-5	2	
46.08408	1.967980	52	-2	-4	1		65.62995	1.421370	21	-4	-3	2	
46.32111	1.958460	42	0	-4	1		65.66792	1.420640	20	-2	-6	1	
46.32436	1.958330	37	0	-3	2		65.67625	1.420480	20	-1	-6	1	
46.41165	1.954850	10	3	2	1		65.75967	1.418880	11	-3	3	1	
46.85938	1.937210	60	-2	1	2		66.00497	1.414200	22	-1	3	3	
46.90531	1.935420	42	2	2	2		66.16749	1.411120	12	1	-3	3	
47.11484	1.927300	35	0	4	1		66.76902	1.399860	16	-2	-4	3	
47.14467	1.926150	39	1	3	2		67.30826	1.389950	12	-3	-3	3	
47.23232	1.922780	178	-3	-3	1		67.40226	1.388240	11	0	6	0	
47.51099	1.912150	12	0	3	2		67.48274	1.386780	11	4	-1	1	
47.66661	1.906270	13	3	0	1		67.66430	1.383500	13	2	6	1	
47.70089	1.904980	52	-2	-3	2		67.87094	1.379790	17	4	5	0	
48.19031	1.886770	55	2	4	1		68.00086	1.377470	31	0	-4	3	
48.22048	1.885660	81	3	-1	0		69.44805	1.352260	11	0	-6	1	
49.74622	1.831340	16	3	3	1		69.64776	1.348870	17	0	0	4	
50.44016	1.807760	10	-3	1	1		70.47017	1.335130	22	-1	0	4	
50.71851	1.798490	12	0	0	3		70.51628	1.334370	24	-3	1	3	
51.16189	1.783940	60	3	4	0		70.54665	1.333870	23	3	2	3	
51.69780	1.766700	30	0	-1	3		70.56731	1.333530	22	-2	4	2	
51.83076	1.762480	11	-3	-1	2		71.21337	1.323010	18	3	0	3	
51.93206	1.759280	44	-1	-1	3		71.38812	1.320200	19	2	-4	2	
52.01722	1.756600	31	-1	0	3		71.87816	1.312400	12	3	6	1	
52.08256	1.754550	22	1	5	0		71.89842	1.312080	12	1	-5	2	
52.11225	1.753620	24	3	-1	1		72.32552	1.305380	17	-4	2	1	
52.21663	1.750360	21	-3	-2	2		72.40132	1.304200	12	-1	5	2	
52.24809	1.749380	19	0	1	3		73.45515	1.288070	14	-2	3	3	
52.40729	1.744440	43	-1	3	2		73.91700	1.281160	24	-2	-1	4	
52.45194	1.743060	58	-1	-4	2		74.37845	1.274350	13	0	2	4	
52.53239	1.740580	35	1	-3	2		74.41600	1.273800	15	-1	4	3	
53.01654	1.725820	41	-2	3	1		76.16585	1.248830	11	5	3	1	
53.06062	1.724490	32	-2	2	2		76.17448	1.248710	12	-1	-3	4	
53.26781	1.718270	26	1	-4	1		76.65028	1.242140	12	3	-4	1	
53.38614	1.714740	57	-1	4	1		78.04226	1.223430	17	3	4	3	
53.41976	1.713740	42	2	5	0		78.07415	1.223010	12	-3	-5	3	
53.68049	1.706030	21	2	-3	1		79.86249	1.200060	11	5	5	0	
53.83321	1.701550	76	1	0	3		79.92169	1.199320	10	1	3	4	
53.90785	1.699370	89	-3	0	2		80.64065	1.190430	14	-5	-5	1	
54.21242	1.690540	13	-2	-4	2		82.12933	1.172580	14	4	2	3	
54.54625	1.680980	14	-1	1	3		82.80657	1.164700	16	-3	0	4	
54.73637	1.675590	51	2	-2	2								

© 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 2 / 2

Reinvestigation of the crystal structure of
 $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ apatite by Rietveld refinement

Nicolas Massoni,* Ronan Hegron and Lionel Campayo

CEA, DEN, DE2D, Marcoule, BP17171, F-30207 Bagnols sur Ceze, France. *Correspondence e-mail: nicolas.massoni@cea.fr

Received 16 May 2018

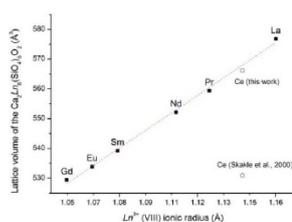
Accepted 7 June 2018

Edited by M. Weil, Vienna University of
Technology, Austria**Keywords:** crystal structure; powder diffraction;
cerium calcium silicate oxide apatite; rede-
termination.**CCDC reference:** 1848048**Supporting information:** this article has
supporting information at journals.iucr.org/e

$\text{Ca}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ apatites with $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb crystallize in space group $P6_3/m$. The crystal structure of apatite-type $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [dicalcium octacerium hexakis(silicate) dioxide], which has been synthesized by calcination, was refined from powder X-ray diffraction data using the Rietveld method. A database survey shows that contrary to the previously published $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ structure [Skakle *et al.* (2000). *Powder Diffraction*, **15**, 234–238], the cell volume of the structure reported here is consistent with those of other Ln apatites.

1. Chemical context

Contaminated metallic wastes produced by the nuclear industry need to be managed. This is often achieved by melting them with an oxide slag to make the waste packages more dense and to concentrate the residual plutonium or uranium oxide contamination of the metal. Laboratory work on actinides is facilitated by the use of surrogates that mimic their properties of interest. Cerium can thus be used to simulate the presence of plutonium (Ramsey *et al.*, 1995). The reactivity of cerium(IV) oxide added to melted stainless steel and an $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ glass slag under neutral conditions and at high temperature was studied. Powdered stainless steel from Alfa Aesar and an $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ lab-made glass frit were fused at 1723 K under argon for 6 h in a graphite crucible. Cerium(IV) oxide was introduced to simulate PuO_2 . The Ellingham diagram predicts that Ce^{IV} is reduced to Ce^{III} under these conditions, which is the predominant cerium form at 1723 K. The same behavior is expected for Pu (Ellingham, 1944). After melting, SEM observations of the sample showed that cerium was concentrated in the glass, as expected, but in two different forms. Cerium is present in the homogeneous part of the glass, at a typical content of 5 wt.% but is also found inside large crystals of hundreds of micrometers across. The X-ray diffractogram of bulk material shows an amorphous bump, attributed to the glass, and a typical pattern for an apatite structure in space group type $P6_3/m$. The approximate composition of this phase was determined as $\text{Ca}_{2.4\pm 0.3}\text{Ce}_{7.6\pm 0.3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and a cell volume of roughly 560 \AA^3 . However, the diffraction data is inconsistent with the PDF card for $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (#00-055-0835; ICDD, 2015) with a cell volume of 530.96 \AA^3 (Skakle *et al.*, 2000). The difference between the two volumes, 5.2%, cannot be explained by the difference in composition between the two phases. For instance, the cell volumes of the apatites $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (#00-028-0228) and $\text{Ca}_{2.8}\text{Nd}_{7.8}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$



OPEN ACCESS

Acta Cryst. (2018). E74, 955–959

electronic reprint

<https://doi.org/10.1107/S2056989018008435> 955

research communications

Table 1

Selected bond lengths (Å) and angles (°) in the redetermined structure and the already published Ce apatite structure (Skakle *et al.*, 2000) and $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Bond length and angles	Skakle <i>et al.</i> (2000)	This work	La-apatite (Smith & McCarthy, 1977)
Ca/Ln—O1	2.51 (3)	2.468 (10)	2.485
Si1—O1	1.42 (5)	1.590 (16)	1.616
Si1—O2	1.59 (6)	1.614 (13)	1.625
Si1—O3	1.62 (3)	1.608 (7)	1.621
O1—Si1—O2	123 (2)	114.7 (7)	94.93
O1—Si1—O3	109.2 (21)	108.5 (5)	108.22
O2—Si1—O3	106.5 (20)	108.2 (5)	110.94
O3—Si1—O3	99.4 (17)	108.6 (4)	105.35
Distortion index of the SiO_4 tetrahedron*	0.04458	0.00396	0.00139

* as calculated by VESTA (Momma & Izumi, 2011).

(#04-007-5969) are 552.20 and 551.76 Å³, respectively, a difference of just 0.08%. Moreover, the difference between the cell volumes of $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (#00-029-0337) and $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (#04-007-9090) is 0.3%. In other words, the 5.2% difference between the cell volume of $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Skakle *et al.*, 2000) and $\text{Ca}_{2.4\pm 0.3}\text{Ce}_{7.6\pm 0.3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (this work) cannot be explained by their differing calcium contents. These are the reasons why the structure of $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ was reinvestigated in the present work.

2. Structural commentary

Apatites are mineral phases whose general formula is $A_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2$, where $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, or many rare earth elements, $X = \text{B}, \text{Si}, \text{P}, \text{V}, \text{As}$ and $Z = \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}, \text{O}$, etc. (Byrappa & Yoshimura, 2001). Generally, apatites crystallize in the hexagonal crystal system in space group $P6_3/m$. There are two types of A cations in these structures: Type I (Wyckoff position 4f) A cations are aligned along the threefold rotation axes. These cations are separated on each of these axes by one-half the value of the c parameter. Type I cations are sometimes called columnar cations. They are ninefold coordinated by oxygen atoms and these columns of AO_9 polyhedra are linked together by XO_4 tetrahedra, with three of the oxygen atoms belonging to one column and the fourth to an adjacent column (Elliott, 1994). This results in a skeleton of XO_4 tetrahedra (point group symmetry $m.$) alongside the columnar A cations. This skeleton defines channels that are collinear to the c axis and which correspond to the sixfold screw axes. The Z anions and the remaining A cations, also called type II cations and located on mirror planes ($6h$), are located inside these channels with the Z anions positioned in ellipsoidal cavities along the c axis. Type II cations are sevenfold coordinated, and these sites are smaller than those centered on type I cations. For the present structure, type I cations are statistically occupied by Ca and Ce whereas type II cations are solely occupied by Ce.

The refined title structure is displayed in Fig. 1. In the case of the synthesized $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ apatite, the possible substitution of trivalent Ce by tetravalent Ce would require one positive charge, which should be balanced by replacing calcium by a monovalent cation. No such element was

detected by energy-dispersive X-ray fluorescence (EDS). Such a substitution of Ce^{3+} by Ce^{4+} in a britholite was investigated by Terra (2005). However, the characterization of the substitution gave unclear results, revealing that the substitution was not successful. This indicates that the presence of tetravalent Ce in the synthesized apatite is also unlikely. It should be noted that there is no obvious explanation for the differences between our structure model (in particular in terms of lattice parameters) and the structure model with the same composition reported by Skakle *et al.* (2000; #00-055-0835). These authors stated that the difference might result from a different synthesis route, *i.e.* hydrothermal for their Ce-apatite versus solid-state routes for other Ln-apatites. However, in our opinion, differences in the synthesis route can result only in slight differences between the resulting structures for a given composition. On the other hand, differences occur mainly because of slight variations in the composition, especially for wet synthesis routes for which the presence of carbonate or hydrogenphosphate in the structure can be difficult to avoid. Another known source of variations in the lattice volume is the presence of radiation defects, but this does not seem relevant here. Table 1 reports some bond lengths compared with the already published Ce-apatite #00-055-0835 (Skakle *et al.*, 2000) and La-apatite #00-029-0337 (Smith & McCarthy,

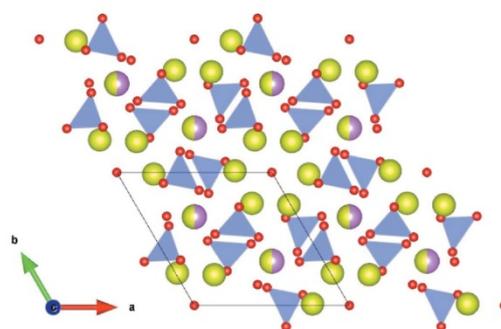


Figure 1
Polyhedral representation of the $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ structure. SiO_4 tetrahedra are in blue, the mixed Ca/Ce sites are shown as pink/yellow and the Ce sites as yellow spheres, respectively.

Table 2
Cell parameters (Å) and volumes (Å³) for the title phase compared with isotypic Ca₂Ln^{III}₈(SiO₄)₆O₂ phases.

Ln	Gd	Eu	Sm	Nd	Ce	Ce	La	Pr
Ref. PDF	28–0212	29–0320	29–0365	28–0228	This work	55–0835	29–0337	29–0362
<i>a</i>	9.421 (2)	9.440 (2)	9.466	9.529 (5)	9.59912 (6)	9.4343 (3)	9.651	9.565
<i>c</i>	6.888 (2)	6.918 (2)	6.949	7.022 (1)	7.09284 (6)	6.8885 (4)	7.151	7.060
<i>V</i>	529.4	533.9	539.2	552.2	566.00 (1)	530.98 (4)	576.8	559.4

1977). As already noticed by Skakle *et al.* (2000), the Si1–O1 bond length of their structure model was rather short (1.42 Å), with the corresponding SiO₄ tetrahedron highly distorted, as shown by the distortion index calculated by VESTA (Momma & Izumi, 2011). The Si–O bond lengths of the redetermined structure are in good agreement with expected values and those of other La-apatites (Table 1). Likewise, the distortion index of the SiO₄ tetrahedron is smaller with an order of magnitude for the redetermined structure and other La-apatites.

3. Database survey

The focus here is on silicate oxide apatites containing calcium and lanthanides. For most lanthanides, the structures published with the highest notation index are those of Ca₂Ln₈(SiO₄)₆O₂ apatites, indicating that they were refined in terms of lattice parameters and atomic positions. The cell parameters in apatite structure are highly dependent on the nature of the lanthanide. Structure data for La (#00-029-0337), Pr (#00-029-0362), Sm (#00-029-0365), Eu (#00-029-0320), Gd (#00-028-0212) apatites (Smith & McCarthy, 1977), as well as the Ce (#00-055-0835) (Skakle *et al.*, 2000) and the Nd (#00-028-0228) apatite (Fahey *et al.*, 1985) have been reported. Fig. 2 shows the ionic radius of Ln³⁺ in a VIII-coordinated environment (Shannon, 1976) as a function of the volume of the Ln-apatite.

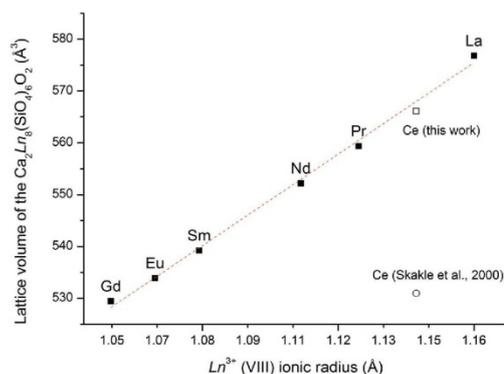


Figure 2
Plot of the volume of Ca₂Ln^{III}₈(SiO₄)₆O₂ Ln-apatites versus ionic radii of Ln³⁺ ions in a VIII-coordinated environment.

The linear correlation indicates that the ionic radius of the lanthanide controls the cell volume. For the Ce-apatite (#00-055-0835), the cell volume in the published structure is 530.96 Å³, which does not follow the general trend (Skakle *et al.*, 2000). However, the structure reported in the current article fits with the linear correlation between ionic radius and cell volume. Table 2 compiles the corresponding lattice parameters and cell volumes.

The database survey was extended to cerium-based P_{63/m} phases and identified a number of silicate apatites (also known as britholites) as possible matches. The Ce_{9.33}(SiO₄)₆O₂ phase, characterized by Rocchini *et al.* (2000), has a chemical composition similar to the structure reported here as it contains Ce^{III} without calcium (#00-054-0618, *a* = 9.598 Å, *c* = 7.106 Å, *V* = 566.91 Å³). Natural britholite with composition Ca₄(Ce,La,Nd,Ca,Th)₆(SiO₄)₆O₂ (#00-046-1294; *a* = 9.59 Å, *c* = 7.04 Å, *V* = 561.53 Å³) is a silicate apatite that contains a combination of rare earth elements with cerium (Orlandi *et al.*, 1989). The lattice parameters are very close to the values reported in this paper but this phase is too rich in calcium, *i.e.* 10.11 wt.% compared with 4.5 wt.% for the Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ apatite. Oxyfluorinated silicate phases should also be considered. Within this compositional frame, the closest synthetic britholite reported is cerium calcium strontium silicate fluoride oxide (#01-077-0619; *a* = 9.64 Å, *c* = 7.08 Å, *V* = 569.64 Å³) the formula of which is (Ce_{0.4}Ca_{0.35}Sr_{0.25})₄(Ce_{0.86}Ca_{0.14})₆(SiO₄)₆(O_{0.5}F_{0.38})₂ (Genkina *et al.*, 1991). This apatite seems to be an isotope of the current redetermined structure because its calcium content is similar (5.26 wt.% versus 4.5 wt.%). However, this material differs from the one reported here because it contains Sr (5.13 wt.%) and fluorine (0.85 wt.%).

4. Synthesis and crystallization

The usual synthesis protocol for Ca₂Ln₈(SiO₄)₆O₂ apatites is a calcination of CaO, Ln₂O₃ and SiO₂ in appropriate amounts under air above 1673 K (Nicoleau *et al.*, 2016). A trivalent Ln precursor is used, with the same oxidation state as found in the final apatite. However, cerium oxide is usually only available as CeO₂, in which cerium is tetravalent. The synthesis of Ce₂O₃ is known to be quite difficult and this phase is not fully stable under air (Bärmighausen & Schiller, 1985; Strydom & van Vuuren, 1987; Perrichon *et al.*, 1994; Hamm *et al.*, 2014). Hence, a particular synthesis protocol was adopted to successfully prepare the Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ phase. Metallic silicon was added to a mixture of CeO₂, SiO₂ and CaO to

ensure a double reaction during the thermal treatment: (i) *in situ* reduction of CeO_2 to Ce_2O_3 with oxidation of Si to SiO_2 and (ii) synthesis of the apatite by calcination of Ce_2O_3 , SiO_2 and CaO. Silicon was chosen because it reduces CeO_2 to Ce_2O_3 and is inert to CaO, SiO_2 and the alumina crucible used for the reaction (Ellingham, 1944). Moreover, the product of the reaction relates to the final composition of the apatite without by-products. The following amounts of precursors were used: 688.5 mg of CeO_2 , 28.1 mg of Si, 120.2 mg of SiO_2 and 56.1 mg of CaO. The mixture was manually milled three times in an agate mortar and gently pressed in an alumina crucible. The sample was then heat treated under argon at 1873 K for 1 h with a heating ramp of 10 K min^{-1} , then cooled at a controlled rate of 30 K min^{-1} . A radially and axially shrunk pellet was obtained with a homogeneous brownish color, which was crushed in an agate mortar before X-ray diffraction measurements. The powdered sample was analyzed in a Panalytical XPert MPD Pro diffractometer in Bragg Brentano geometry for 5 h with 2θ varying between 15 and 130° , using copper radiation. The powder was polished for SEM observation and EDS measurements. The average composition measured from six points was $\text{Ca}_{2.1}\text{Ce}_{7.9}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, which is close to the fixed composition of $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ chosen for the refinement.

5. Refinement

Details of the data collection and structure refinement are summarized in Table 3 and Fig. 3. The occupancies of the Si and O atoms were fixed to unity in agreement with the general observation that there are no vacancies on these sites for apatites. The total occupancies of the $6h$ and $4f$ sites were constrained to unity and the $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ composition was kept fixed. The $6h$ site was considered as fully occupied by cerium since the refined calcium content was very low (0.9%). It is the same case as in the Pr-apatite structure (#00-029-0362) but not for the La (#00-029-0337) and Nd (#00-028-0228) apatites where calcium contents on the $6h$ site were deter-

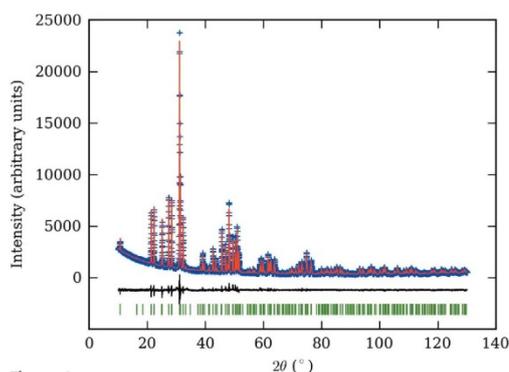


Figure 3 Experimental and calculated X-ray powder data profiles of $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, with difference plot.

Table 3 Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
M_r	1785.6
Crystal system, space group	Hexagonal, $P6_3/m$
Temperature (K)	293
a, c (Å)	9.59912 (6), 7.09284 (6)
V (Å ³)	566.00 (1)
Z	1
Radiation type	Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.540562, 1.544390 \text{ \AA}$
Specimen shape, size (mm)	Flat sheet, 25×25
Data collection	
Diffractometer	Panalytical XPert MPD Pro
Specimen mounting	Packed powder pellet
Data collection mode	Reflection
Scan method	Step
2θ values ($^\circ$)	$2\theta_{\min} = 10.023$ $2\theta_{\max} = 130.010$ $2\theta_{\text{step}} = 0.017$
Refinement	
R factors and goodness of fit	$R_p = 0.045$, $R_{\text{wp}} = 0.059$, $R_{\text{sym}} = 0.034$, $R(F) = 0.046$, $\chi^2 = 3.098$
No. of parameters	28

Computer programs: *Data Collector* (Panalytical, 2011), *JANA2006* (Petríček *et al.*, 2014), *VESTA* (Momma & Izumi, 2011) and *publCIF* (Westrip, 2010).

mined to be 1.4% and 4%, respectively. The $4f$ site was modelled as half-occupied by Ca and Ce ions. Isotropic displacement parameters (U_{iso}) were constrained to 0.008 \AA^2 for the $4f$ site atoms, 0.006 \AA^2 for the $6h$ site atoms, 0.005 \AA^2 for Si and 0.003 \AA^2 for oxygen sites. The residual electron density is 5.75 e \AA^{-3} at a distance of 0.97 \AA from site Ce_b .

Acknowledgements

NM would like to thank Professor Philippe Deniard from the Institut des Matériaux de Nantes for ongoing support in performing Rietveld refinements.

References

- Bärnighausen, H. & Schiller, G. (1985). *J. Less-Common Met.* **110**, 385–390.
- Byrappa, K. & Yoshimura, M. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology*. Norwich, NY: William Andrew Publishing.
- Ellingham, H. J. T. (1944). *J. Soc. Chem. Ind.* **63**, 125–160.
- Elliott, J. C. (1994). *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, pp. 64–70. Amsterdam: Elsevier.
- Fahey, J. A., Weber, W. J. & Rotella, F. J. (1985). *J. Solid State Chem.* **60**, 145–158.
- Genkina, E. A., Malinovskii, Yu. A. & Khomyakov, A. P. (1991). *Kristallografiya*, **36**, 39–43.
- Hamm, C. M., Alff, L. & Albert, B. (2014). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640**, 1050–1053.
- ICDD (2015). *The Powder Diffraction File*. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA.
- Momma, K. & Izumi, F. (2011). *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272–1276.
- Nicoleau, N., Angeli, F., Schuller, S., Charpentier, T., Jollivet, P. & Moskura, M. (2016). *J. Non-Cryst. Solids*, **438**, 37–48.
- Orlandi, P., Perchiazzi, N. & Mannucci, G. (1989). *Eur. J. Mineral.* **1**, 723–725.
- Panalytical (2011). *Data Collector*. Panalytical, Almelo, The Netherlands.

- Perrichon, V., Laachir, A., Bergeret, G., Fréty, R., Tournayan, L. & Touret, O. (1994). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 773–781.
- Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. (2014). *Z. Kristallogr.* **229**, 345–352.
- Ramsey, W. G., Bibler, N. E. & Meaker, T. F. (1995). *WM Symp. Waste Manage.* **95**, 23828–23907.
- Rocchini, E., Trovarelli, A., Llorca, J., Graham, G., Weber, W., Maciejewski, M. & Baiker, A. (2000). *J. Catal.* **194**, 461–478.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Skakle, J. M. S., Dickson, C. L. & Glasser, F. P. (2000). *Powder Diffr.* **15**, 234–238.
- Smith, C. & McCarthy, C. M. (1977). Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. ICDD Grant-in-Aid.
- Strydom, C. A. & van Vuuren, C. P. J. (1987). *J. Therm. Anal.* **32**, 157–160.
- Terra, O. (2005). PhD thesis. Université Paris Sud, Paris, France.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supporting information

Acta Cryst. (2018). E74, 955-959 [https://doi.org/10.1107/S2056989018008435]

Reinvestigation of the crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ apatite by Rietveld refinement

Nicolas Massoni, Ronan Hegron and Lionel Campayo

Computing details

Data collection: *Data Collector* (Panalytical, 2011); cell refinement: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014); data reduction: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014); program(s) used to solve structure: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014); program(s) used to refine structure: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014); molecular graphics: *VESTA* (Momma & Izumi, 2011); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

Dicalcium octacerium hexakis(silicate) dioxide

Crystal data

$\text{Ca}_2\text{Ce}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$D_x = 5.239 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 1785.6$	Cu $K\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.540562, 1.544390 \text{ \AA}$
Hexagonal, $P6_3/m$	$T = 293 \text{ K}$
$a = 9.59912 (6) \text{ \AA}$	Particle morphology: plate-like
$c = 7.09284 (6) \text{ \AA}$	brown
$V = 566.00 (1) \text{ \AA}^3$	flat sheet, $25 \times 25 \text{ mm}$
$Z = 1$	Specimen preparation: Prepared at 1873 K and
$F(000) = 796$	100 kPa, cooled at 30 K min^{-1}
y	

Data collection

Panalytical XPert MPD Pro diffractometer	Data collection mode: reflection
Radiation source: sealed X-ray tube	Scan method: step
Specimen mounting: packed powder pellet	$2\theta_{\min} = 10.023^\circ$, $2\theta_{\max} = 130.010^\circ$, $2\theta_{\text{step}} = 0.017^\circ$

Refinement

$R_p = 0.045$	28 parameters
$R_{\text{wp}} = 0.059$	0 restraints
$R_{\text{exp}} = 0.034$	9 constraints
$R(F) = 0.046$	Weighting scheme based on measured s.u.'s
6881 data points	$(\Delta\sigma)_{\max} = 0.005$
Profile function: pseudo-Voigt	Background function: Legendre polynoms

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Ca_a	0.333333	0.666667	-0.0009 (7)	0.008*	0.5
Ce_a	0.333333	0.666667	-0.0009 (7)	0.008*	0.5

Acta Cryst. (2018). E74, 955-959

sup-1

electronic reprint

supporting information

Ce_b	0.23194 (13)	-0.01214 (18)	0.25	0.006*
Si_c	0.4040 (6)	0.3713 (6)	0.25	0.005*
O1_c	0.3293 (13)	0.4865 (12)	0.25	0.003*
O2_c	0.5980 (14)	0.4634 (13)	0.25	0.003*
O3_c	0.3410 (7)	0.2594 (8)	0.0668 (9)	0.003*
O4_d	0	0	0.25	0.003*

Geometric parameters (Å, °)

Ca_a—Ca_a ⁱ	3.534 (7)	Ce_a—O1_c	2.468 (10)
Ca_a—Ca_a ⁱⁱ	3.559 (7)	Ce_a—O1_c ^{vi}	2.468 (8)
Ca_a—Ce_a	0	Ce_a—O1_c ^{vii}	2.468 (13)
Ca_a—Ce_a ⁱ	3.534 (7)	Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	2.437 (11)
Ca_a—Ce_a ⁱⁱ	3.559 (7)	Ce_a—O2_c ^{iv}	2.437 (10)
Ca_a—Si_c ⁱⁱⁱ	3.246 (6)	Ce_a—O2_c ^v	2.437 (13)
Ca_a—Si_c ^{iv}	3.246 (8)	Ce_b—O3_c ^{viii}	2.396 (7)
Ca_a—Si_c ^v	3.246 (5)	Ce_b—O3_c ^{ix}	2.396 (7)
Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	2.437 (11)	Ce_b—O4_d	2.2870 (15)
Ca_a—O2_c ^{iv}	2.437 (10)	Si_c—O1_c	1.590 (16)
Ca_a—O2_c ^v	2.437 (13)	Si_c—O2_c	1.614 (13)
Ce_a—Ce_a ⁱ	3.534 (7)	Si_c—O3_c	1.600 (7)
Ce_a—Ce_a ⁱⁱ	3.559 (7)	Si_c—O3_c ⁱⁱ	1.600 (7)
Ca_a ⁱ —Ca_a—Ca_a ⁱⁱ	180.0 (5)	Ca_a ⁱ —Ce_a—O2_c ^v	43.5 (3)
Ca_a ⁱ —Ca_a—Ce_a	0	Ca_a ⁱⁱ —Ce_a—Ce_a ⁱ	180.0 (5)
Ca_a ⁱ —Ca_a—Ce_a ⁱ	0.0 (5)	Ca_a ⁱⁱ —Ce_a—Ce_a ⁱⁱ	0.0 (5)
Ca_a ⁱ —Ca_a—Ce_a ⁱⁱ	180.0 (5)	Ca_a ⁱⁱ —Ce_a—O1_c	43.9 (2)
Ca_a ⁱ —Ca_a—Si_c ⁱⁱⁱ	57.01 (10)	Ca_a ⁱⁱ —Ce_a—O1_c ^{vi}	43.87 (19)
Ca_a ⁱ —Ca_a—Si_c ^{iv}	57.01 (11)	Ca_a ⁱⁱ —Ce_a—O1_c ^{vii}	43.9 (3)
Ca_a ⁱ —Ca_a—Si_c ^v	57.01 (9)	Ca_a ⁱⁱ —Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	136.5 (3)
Ca_a ⁱ —Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	43.5 (3)	Ca_a ⁱⁱ —Ce_a—O2_c ^{iv}	136.5 (3)
Ca_a ⁱ —Ca_a—O2_c ^{iv}	43.5 (3)	Ca_a ⁱⁱ —Ce_a—O2_c ^v	136.5 (3)
Ca_a ⁱ —Ca_a—O2_c ^v	43.5 (3)	Ce_a ⁱ —Ce_a—Ce_a ⁱⁱ	180.0 (5)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—Ce_a	0	Ce_a ⁱ —Ce_a—O1_c	136.1 (2)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—Ce_a ⁱ	180.0 (5)	Ce_a ⁱ —Ce_a—O1_c ^{vi}	136.13 (19)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—Ce_a ⁱⁱ	0.0 (5)	Ce_a ⁱ —Ce_a—O1_c ^{vii}	136.1 (3)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—Si_c ⁱⁱⁱ	122.99 (10)	Ce_a ⁱ —Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	43.5 (3)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—Si_c ^{iv}	122.99 (11)	Ce_a ⁱ —Ce_a—O2_c ^{iv}	43.5 (3)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—Si_c ^v	122.99 (9)	Ce_a ⁱ —Ce_a—O2_c ^v	43.5 (3)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	136.5 (3)	Ce_a ⁱⁱ —Ce_a—O1_c	43.9 (2)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—O2_c ^{iv}	136.5 (3)	Ce_a ⁱⁱ —Ce_a—O1_c ^{vi}	43.87 (19)
Ca_a ⁱⁱ —Ca_a—O2_c ^v	136.5 (3)	Ce_a ⁱⁱ —Ce_a—O1_c ^{vii}	43.9 (3)
Ce_a—Ca_a—Ce_a ⁱ	0	Ce_a ⁱⁱ —Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	136.5 (3)
Ce_a—Ca_a—Ce_a ⁱⁱ	0	Ce_a ⁱⁱ —Ce_a—O2_c ^{iv}	136.5 (3)
Ce_a—Ca_a—Si_c ⁱⁱⁱ	0	Ce_a ⁱⁱ —Ce_a—O2_c ^v	136.5 (3)
Ce_a—Ca_a—Si_c ^{iv}	0	O1_c—Ce_a—O1_c ^{vi}	73.8 (4)
Ce_a—Ca_a—Si_c ^v	0	O1_c—Ce_a—O1_c ^{vii}	73.8 (4)
Ce_a—Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	0	O1_c—Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	94.4 (3)

supporting information

Ce_a—Ca_a—O2_c ^{iv}	0	O1_c—Ce_a—O2_c ^{iv}	153.3 (4)
Ce_a—Ca_a—O2_c ^v	0	O1_c—Ce_a—O2_c ^v	126.7 (3)
Ce_a ⁱ —Ca_a—Ce_a ⁱⁱ	180.0 (5)	O1_c ^{vi} —Ce_a—O1_c ^{vii}	73.8 (4)
Ce_a ⁱ —Ca_a—Si_c ⁱⁱⁱ	57.01 (10)	O1_c ^{vi} —Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	126.7 (4)
Ce_a ⁱ —Ca_a—Si_c ^{iv}	57.01 (11)	O1_c ^{vi} —Ce_a—O2_c ^{iv}	94.4 (3)
Ce_a ⁱ —Ca_a—Si_c ^v	57.01 (9)	O1_c ^{vi} —Ce_a—O2_c ^v	153.3 (6)
Ce_a ⁱ —Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	43.5 (3)	O1_c ^{vii} —Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	153.3 (3)
Ce_a ⁱ —Ca_a—O2_c ^{iv}	43.5 (3)	O1_c ^{vii} —Ce_a—O2_c ^{iv}	126.7 (5)
Ce_a ⁱ —Ca_a—O2_c ^v	43.5 (3)	O1_c ^{vii} —Ce_a—O2_c ^v	94.4 (4)
Ce_a ⁱⁱ —Ca_a—Si_c ⁱⁱⁱ	122.99 (10)	O2_c ⁱⁱⁱ —Ce_a—O2_c ^{iv}	73.2 (5)
Ce_a ⁱⁱ —Ca_a—Si_c ^{iv}	122.99 (11)	O2_c ⁱⁱⁱ —Ce_a—O2_c ^v	73.2 (5)
Ce_a ⁱⁱ —Ca_a—Si_c ^v	122.99 (9)	O2_c ^{iv} —Ce_a—O2_c ^v	73.2 (3)
Ce_a ⁱⁱ —Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	136.5 (3)	O3_c ^{viii} —Ce_b—O3_c ^{ix}	139.4 (4)
Ce_a ⁱⁱ —Ca_a—O2_c ^{iv}	136.5 (3)	O3_c ^{viii} —Ce_b—O4_d	105.0 (2)
Ce_a ⁱⁱ —Ca_a—O2_c ^v	136.5 (3)	O3_c ^{ix} —Ce_b—O4_d	105.0 (2)
Si_c ⁱⁱⁱ —Ca_a—Si_c ^{iv}	93.17 (18)	Ca_a ^x —Si_c—Ca_a ^{xi}	65.98 (17)
Si_c ⁱⁱⁱ —Ca_a—Si_c ^v	93.17 (18)	Ca_a ^x —Si_c—O1_c	136.4 (2)
Si_c ⁱⁱⁱ —Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	28.7 (3)	Ca_a ^x —Si_c—O2_c	46.6 (4)
Si_c ⁱⁱⁱ —Ca_a—O2_c ^{iv}	64.6 (4)	Ca_a ^x —Si_c—O3_c	114.9 (5)
Si_c ⁱⁱⁱ —Ca_a—O2_c ^v	97.0 (4)	Ca_a ^x —Si_c—O3_c ⁱⁱ	62.4 (3)
Si_c ^{iv} —Ca_a—Si_c ^v	93.17 (16)	Ca_a ^{xi} —Si_c—O1_c	136.4 (2)
Si_c ^{iv} —Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	97.0 (3)	Ca_a ^{xi} —Si_c—O2_c	46.6 (4)
Si_c ^{iv} —Ca_a—O2_c ^{iv}	28.7 (4)	Ca_a ^{xi} —Si_c—O3_c	62.4 (3)
Si_c ^{iv} —Ca_a—O2_c ^v	64.6 (3)	Ca_a ^{xi} —Si_c—O3_c ⁱⁱ	114.9 (5)
Si_c ^v —Ca_a—O2_c ⁱⁱⁱ	64.6 (3)	O1_c—Si_c—O2_c	114.7 (7)
Si_c ^v —Ca_a—O2_c ^{iv}	97.0 (2)	O1_c—Si_c—O3_c	108.5 (5)
Si_c ^v —Ca_a—O2_c ^v	28.7 (3)	O1_c—Si_c—O3_c ⁱⁱ	108.5 (5)
O2_c ⁱⁱⁱ —Ca_a—O2_c ^{iv}	73.2 (5)	O2_c—Si_c—O3_c	108.2 (5)
O2_c ⁱⁱⁱ —Ca_a—O2_c ^v	73.2 (5)	O2_c—Si_c—O3_c ⁱⁱ	108.2 (5)
O2_c ^{iv} —Ca_a—O2_c ^v	73.2 (3)	O3_c—Si_c—O3_c ⁱⁱ	108.6 (4)
Ca_a—Ce_a—Ca_a ⁱ	0	Ce_a—O1_c—Ce_a ⁱⁱ	92.3 (5)
Ca_a—Ce_a—Ca_a ⁱⁱ	0	Ce_a—O1_c—Si_c	129.2 (3)
Ca_a—Ce_a—Ce_a ⁱ	0	Ce_a ⁱⁱ —O1_c—Si_c	129.2 (3)
Ca_a—Ce_a—Ce_a ⁱⁱ	0	Ca_a ^x —O2_c—Ca_a ^{xi}	93.0 (5)
Ca_a—Ce_a—O1_c	0	Ca_a ^x —O2_c—Ce_a ^x	0.0 (5)
Ca_a—Ce_a—O1_c ^{vi}	0	Ca_a ^x —O2_c—Ce_a ^{xi}	93.0 (5)
Ca_a—Ce_a—O1_c ^{vii}	0	Ca_a ^x —O2_c—Si_c	104.7 (4)
Ca_a—Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	0	Ca_a ^{xi} —O2_c—Ce_a ^x	93.0 (5)
Ca_a—Ce_a—O2_c ^{iv}	0	Ca_a ^{xi} —O2_c—Ce_a ^{xi}	0.0 (5)
Ca_a—Ce_a—O2_c ^v	0	Ca_a ^{xi} —O2_c—Si_c	104.7 (4)
Ca_a ⁱ —Ce_a—Ca_a ⁱⁱ	180.0 (5)	Ce_a ^x —O2_c—Ce_a ^{xi}	93.0 (5)
Ca_a ⁱ —Ce_a—Ce_a ⁱ	0.0 (5)	Ce_a ^x —O2_c—Si_c	104.7 (4)
Ca_a ⁱ —Ce_a—Ce_a ⁱⁱ	180.0 (5)	Ce_a ^{xi} —O2_c—Si_c	104.7 (4)
Ca_a ⁱ —Ce_a—O1_c	136.1 (2)	Ce_b ^v —O3_c—Si_c	146.2 (5)
Ca_a ⁱ —Ce_a—O1_c ^{vi}	136.13 (19)	Ce_b—O4_d—Ce_b ^{viii}	120.00 (5)
Ca_a ⁱ —Ce_a—O1_c ^{vii}	136.1 (3)	Ce_b—O4_d—Ce_b ^{viii}	120.00 (6)

supporting information

Ca_a ⁱ —Ce_a—O2_c ⁱⁱⁱ	43.5 (3)	Ce_b ^{xii} —O4_d—Ce_b ^{xiii}	120.00 (6)
Ca_a ⁱ —Ce_a—O2_c ^{iv}	43.5 (3)		

Symmetry codes: (i) $x, y, -z-1/2$; (ii) $x, y, -z+1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, z-1/2$; (iv) $y, -x+y+1, z-1/2$; (v) $x-y, x, z-1/2$; (vi) $-y+1, x-y+1, z$; (vii) $-x+y, -x+1, z$; (viii) $y, -x+y, z+1/2$; (ix) $y, -x+y, -z$; (x) $-x+1, -y+1, z+1/2$; (xi) $-x+1, -y+1, -z$; (xii) $-y, x-y, z$; (xiii) $-x+y, -x, z$.



Hafnium solubility determination in soda-lime aluminosilicate glass

P. Chevreaux^{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, Vandœuvre 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 xxx

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 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 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 , $\text{Ca}_2\text{HfSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_4\text{Hf}_2(\text{SiO}_4)_3$ and $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ 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.chevreaux@cea.fr (P. Chevreaux).

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% HfO₂. Cachia [17] reported a higher conditional solubility at the same temperature, between 1.8 and 2.2 mol% HfO₂ in the same glass by modifying the experimental protocol. In the Na₂O-B₂O₃ system, Res [18] observed that increasing the Na₂O concentration improved the HfO₂ solubility up to 12 mol% HfO₂ at 1400 °C for a glass containing 18 mol% Na₂O. 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 Na₂O relative to Al₂O₃. At 1450 °C, the highest solubility measured in a Na-rich glass was 14.4 mol% HfO₂. 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 HfO₂ in peralkaline glasses (Na₂O mol% > Al₂O₃ mol%) in the system SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O was linearly and positively correlated with the molar Na₂O/(Na₂O + Al₂O₃) ratio. The solubility of HfO₂ 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 HfO₂ dissolution seems to be different in peraluminous glasses (Na₂O mol% < Al₂O₃ mol%). In the peraluminous melts, the HfO₂ measured solubility by Davis [8] is lower than 3 mol% and, B₂O₃ and Al₂O₃ may help to solubilize it. Ellison [20] showed that hafnium solubility decreased in B-free peraluminous melts in the system SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O with the SiO₂ content increasing and measured solubility limits lower than 1 mol% HfO₂ in equilibrated liquids at 1400 °C. Above the solubility limit, the HF-bearing crystallized phases were mainly monoclinic hafnia (HfO₂) [8,9,18] and occasionally hafnon (HfSiO₄) [10,20].

All these authors had melted their glasses under oxidizing conditions, namely in air and in Pt-Rh, ZrO₂ or Al₂O₃ 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% Na₂O while B being sodium free (Table 1) and for two bracketing temperatures (1250 °C and 1400 °C). Redox conditions during the Hf-doped glasses melting 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

Table 1
Targeted chemical compositions of main glasses.

Sample name	Glass composition (mol%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	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

(3Al₂O₃-2SiO₂) and some impurities such as Fe₃Si. Ar atmosphere was used to prevent these crucibles from corrosion.

2.2. Glass fabrication

2.2.1. Starting glasses

The A and B glasses (Table 1) were prepared with the following commercial precursors: SiO₂ (Sifracco, 0.994); Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich, 1); CaO (Aldrich, 0.999); Al₂O₃ (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 HfO₂ 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% HfO₂ to the Na-rich glass (Table 1). This value of 1.56 mol% HfO₂ 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 (HfO₂ 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 HfO₂ 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 HfO₂ 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 HfO₂, ranging from 1.56 mol% to 10 mol% HfO₂ 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% HfO₂-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

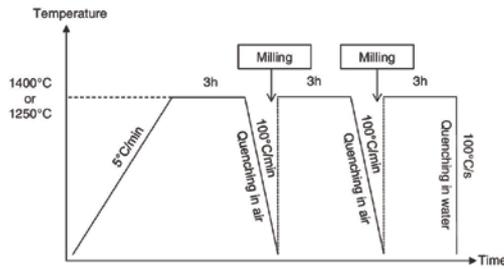


Fig. 1. The general procedure of glass elaboration for Hf solubility measurements.

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 $5 \cdot 10^5$ 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 K α radiation, solid detector X'Celerator) using the EVA software from Bruker AXS company. The data acquisition was completed in the step scan mode ($10-90^\circ 2\theta$, step size $0.017^\circ 2\theta$, 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% HfO₂ (158 μ m 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 HfO₂, hexagonal Na₄Hf₂(SiO₄)₃ and triclinic Na₂ZrSi₂O₇ (more details in Section 3.2.2). Graphite C₆ 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

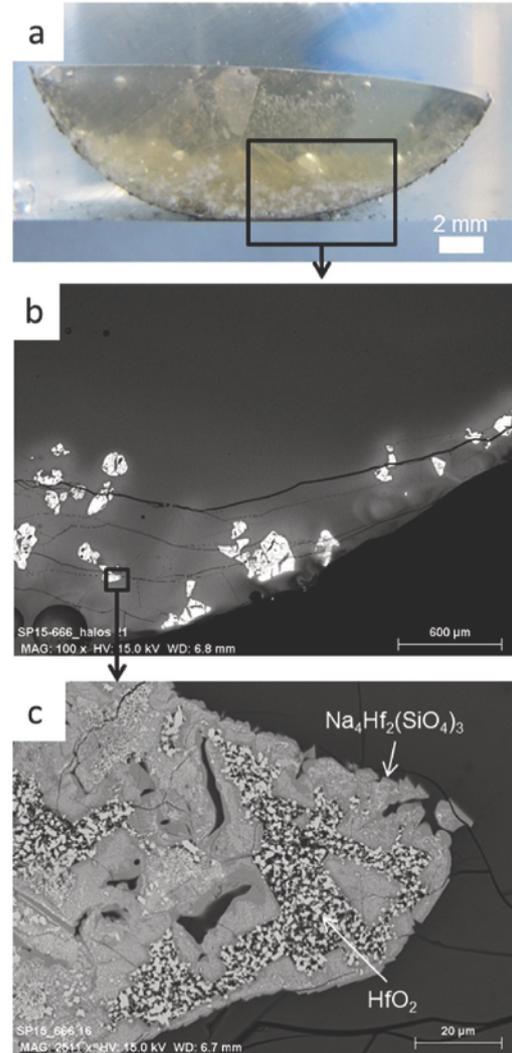


Fig. 2. Picture (a) and scanning electron microscopy images (b) and (c) of heterogeneities observed in Hf-doped glass (C3 sample).

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, $\text{Na}_4\text{Hf}_2(\text{SiO}_4)_3$ and HfO_2 crystals are identified by SEM (Fig. 2c) contrary to the crystalline phase $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. White halos surrounding these 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 synthesized 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

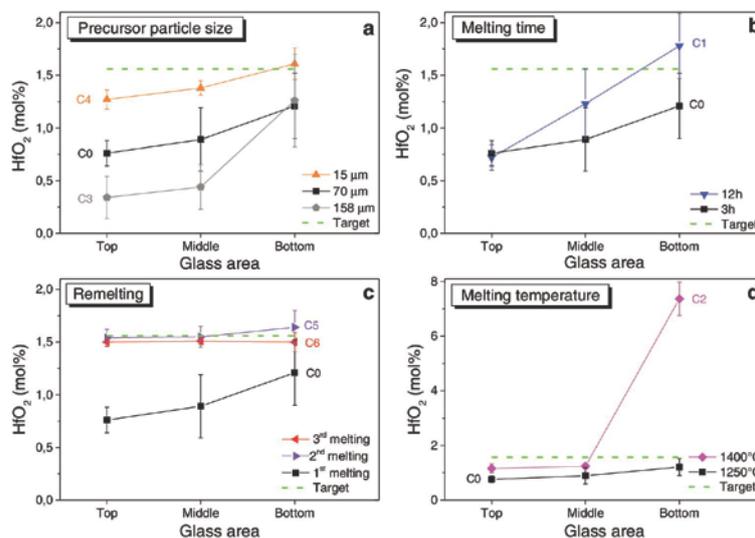


Fig. 3. Variation in HfO_2 concentration as a function of glass area for several glasses elaborated in different conditions. Impact of (a) HfO_2 particle size, (b) melting time, (c) remelting, (d) melting temperature. HfO_2 concentration as related to mole percent. Error bars represent the random standard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

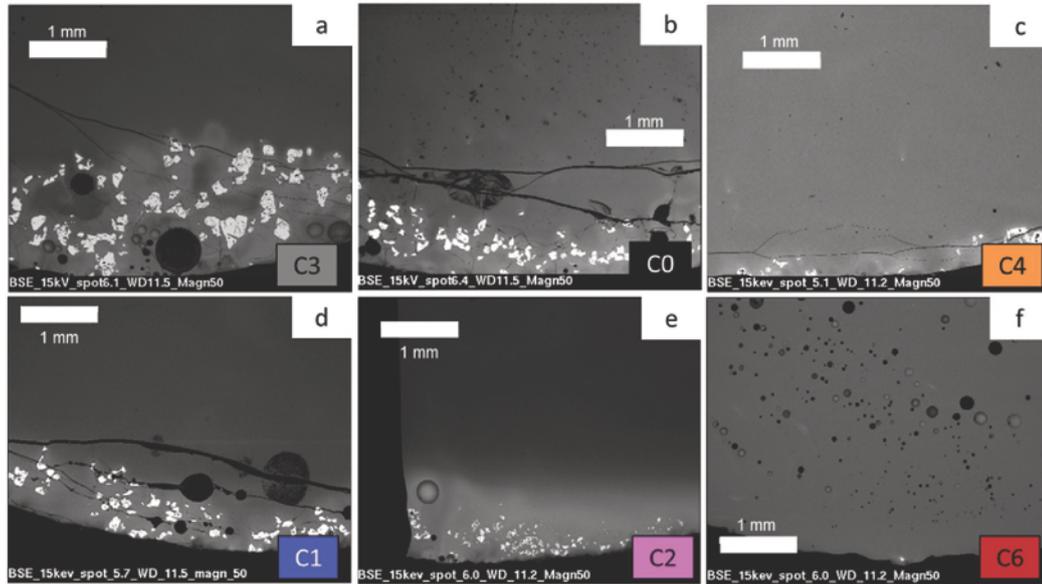


Fig. 4. SEM images of Hf-doped glasses melted in different conditions: effect of (a,b,c) particle size, (b,d) melting time, (b,e) melting temperature, and (b,f) remelting. The name of observed glasses is given at the bottom right corner.

crystals and the surrounding Hf concentration is estimated up to 7.5 mol% HfO₂ in the melt. Above that layer, the Hf concentration is below 1.56 mol%. The crystalline phase Na₄Hf₂(SiO₄)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 Na₂O to the metallic form Na⁰ at high temperature [25]. In these experiments, the glass lost, respectively, 14% and 28% of Na₂O 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 HfO₂ 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 HfO₂ 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 HfO₂ concentration measurements in a HfO₂-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% HfO₂ melted in C-SiC crucible at 1250 °C (AS8 sample) showed a concentration gradient, and consequently, the HfO₂ 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	Air	1.5 ^a < S _C < 2 ^c	3
	1250	C-SiC	Air - Ar	Air - Ar	2.5 ^b < S _C < 3 ^c	/
	1400	Pt-Au	Air	Air	5 ^a < S _C < 7 ^c	6–6.5
	1400	C-SiC	Air - Ar	Air - Ar	3 ^b < S _C < 5 ^c	4.5
B-series	1400	Pt-Au	Air	Air	3 ^a < S _C < 4 ^c	5.5–6
	1400	C-SiC	Air - Ar	Air - Ar	3.5 ^b < S _C < 4 ^c	3.5–4
	1400	C _g	Air - Ar	Air - Ar	/	6

^a Homogeneous glass.

^b Glass containing dendritic crystals.

^c Glass containing crystals.

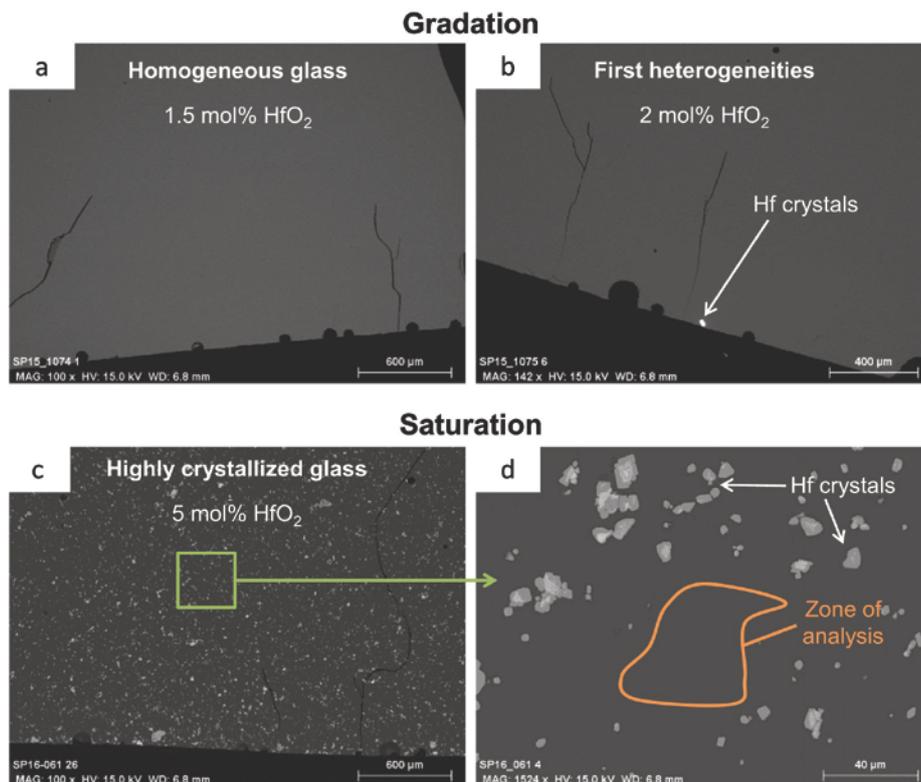


Fig. 5. SEM images of HF-doped A glasses, elaborated in Pt-Au crucible at 1250 °C, containing (a) 1.5 mol%, (b) 2 mol% and (c,d) 5 mol% HfO₂, showing the two methods for the solubility measurements (gradation and saturation).

solubility limit was not determined for it. Furthermore, an excess of hafnium above the saturation solubility should not significantly change the saturation concentration of HfO₂.

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% HfO₂ at 1400 °C.

The hafnium concentration of HfO₂-saturated melts increases with the melting temperature, from 3 mol% HfO₂ at 1250 °C to 6–6.5 mol% HfO₂ 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% HfO₂. 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% HfO₂ for A melts and 3.5–4 mol% HfO₂ 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 (3Al₂O₃-2SiO₂) diffuses in the glass as proven by the enrichment of Al₂O₃ and SiO₂ in AS7 and BS2 samples (Table 4).

3.2.2. Hafnium crystallization

The mineralogy of the different crystals-bearing glasses above the HfO₂ 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 Na₄Hf₂(SiO₃)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 HfO₂ 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 HfO₂. Some cristobalite (SiO₂) is also detected (around 30 wt%). At lower temperature, the other crystalline phase (40 wt%) seems to correspond to the triclinic parakelyshite Na₂ZrSi₂O₇ 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 Na₂HfSi₂O₇. 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 Na₂O by CaO is also likely to occur in that crystal. Since no XRD pattern of Na₂HfSi₂O₇ is referenced in the literature to our knowledge, we have first considered the same space group for Na₂HfSi₂O₇ than for parakelyshite. The atomic positions of parakelyshite 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 Na₂HfSi₂O₇ crystalline phase are extracted from the refinement and given in Table 7. In order to validate the refinement, the sodium hafnium disilicate Na₂HfSi₂O₇ was synthesized 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 ₂ O ₃ (mol%)	CaO (mol%)	Na ₂ O (mol%)	HfO ₂ (mol%)	Fe ₂ O 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 ₄ Hf 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 ₄ Hf 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 ₂ HfSi ₄ O 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 Ca₂HfSi₄O₁₂, tetragonal HfSiO₄ and HfO₂ crystals are observed by SEM (Fig. 7d) and detected by XRD (Fig. 6). The main phase is Ca₂HfSi₄O₁₂ (89 wt%) and other phases are HfO₂ (6 wt%) and HfSiO₄ (5 wt%). In reducing conditions, the crystallized phases are HfSiO₄ and HfO₂ according to XRD results (Fig. 6). For glasses melted in C-SiC crucibles, HfO₂ 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). HfO₂ 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 HfO₂ 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 HfO₂ and CaO and an enrichment of other oxides (SiO₂ and Al₂O₃) are noticed (Table 8). Those crystals are not observed using Pt-Au crucibles.

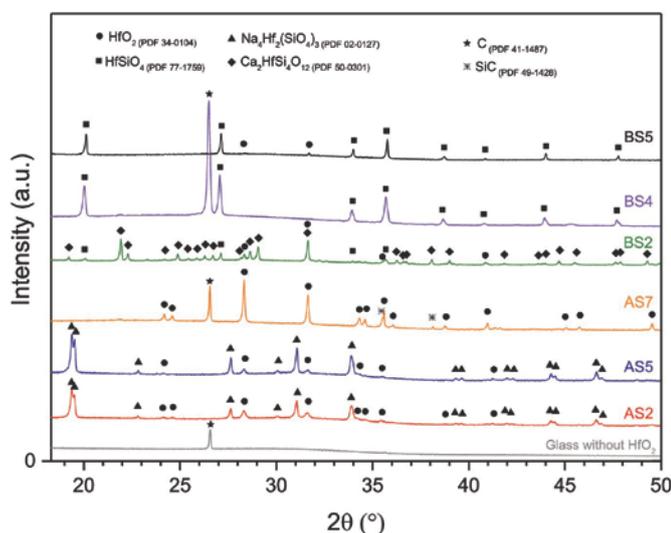


Fig. 6. XRD patterns of Hf-doped glasses elaborated in oxidizing and reducing conditions at 1250 °C or 1400 °C. The glass sample without adding HfO₂ was melted in C-SiC crucible at 1400 °C for 3 h. Note that the enlarge part of patterns between $2\theta = 18\text{--}50^\circ$ is shown to get better insight of the diffraction peaks due to the crystallization.

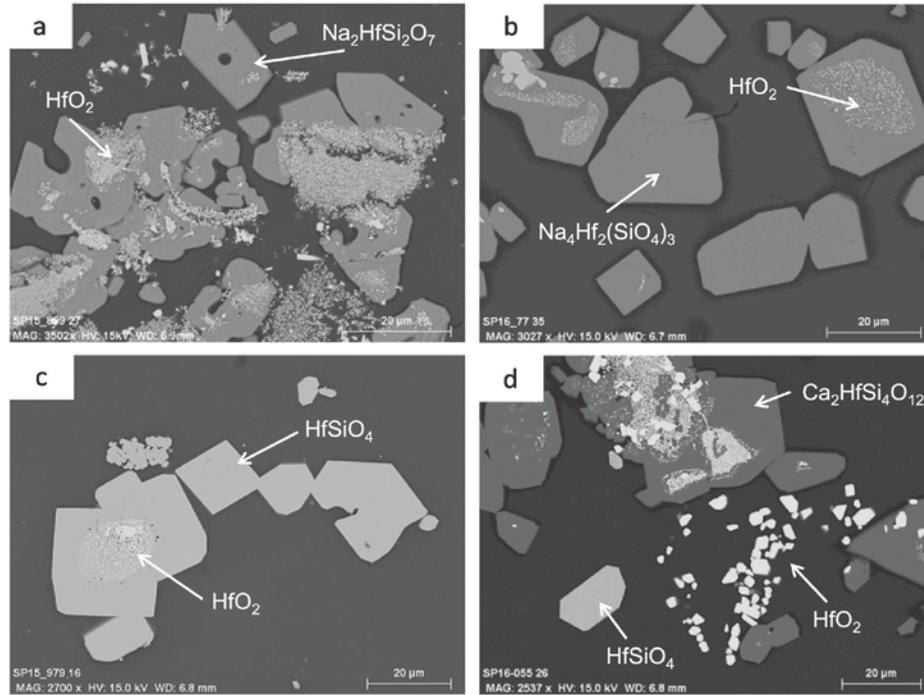


Fig. 7. SEM images of crystals in HfO_2 -saturated glasses from A starting glass (a) at 1250 °C in C-SiC crucible, (b) at 1250 °C or 1400 °C in Pt-Au crucible and from B starting glass at 1400 °C (c) in C-SiC or C crucibles, (d) in Pt-Au crucible.

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, $2.59 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $2.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ for A and C glasses in contrast to $9.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ for HfO_2 . Experimental measurements indicate that A and C melt viscosities are below $200 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ at 1250 °C and close to $50 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 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 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) of spherical particles in a melt can be described by the Stokes' law:

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

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

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 $\pm 2 \text{ wt}\%$.

Glass	Crystal mass fraction (wt%)						χ^2 ^a
	$\text{Ca}_2\text{HfSi}_4\text{O}_{12}$	$\text{Na}_4\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$	$\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$	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 $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ 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 $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$	58.3	16.7	16.7	8.3	0
Measured composition of the $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ crystal	60.1	17.6	11.6	8.4	2.4

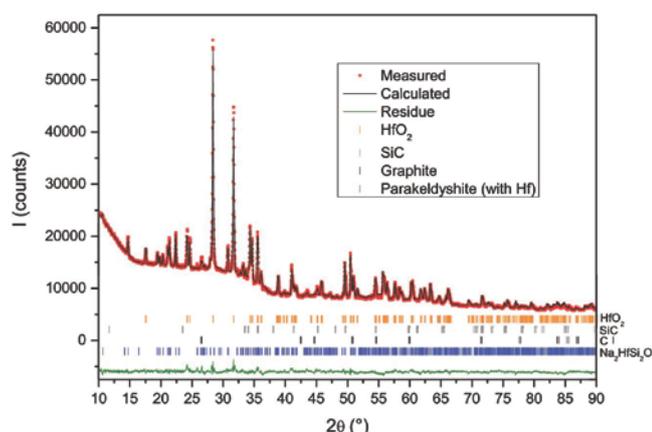


Fig. 8. Rietveld refinement of XRD pattern containing the detected $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ crystalline phase in the A glass with 10 mol% HfO_2 melted in C-SiC at 1250 °C (AS8).

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%):

$$M^* = \frac{M'O + M''_2O}{M'O + M''_2O + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (2)$$

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:

$$M^* = \frac{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

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 $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ crystals present in the studied sample, extracted from the whole pattern decomposition, and of the triclinic $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ crystals.

Crystalline phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	Ref
$\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$	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
$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	6.6364	8.8120	5.4233	92.69	94.20	71.36	299.6	[26]

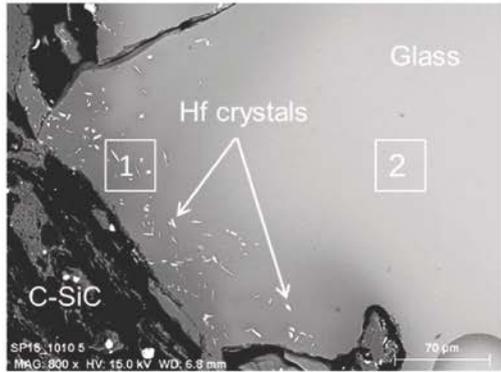


Fig. 9. SEM image of the interface between the C-SiC crucible and the glass in the AS6 sample, showing (1) and (2) different areas.

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 ₂ O ₃ (mol%)	CaO (mol%)	Na ₂ O (mol%)	HfO ₂ (mol%)	Fe ₂ O 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

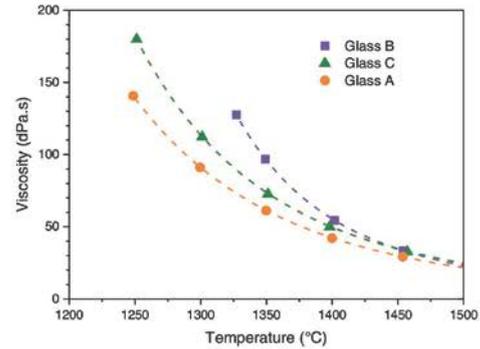


Fig. 11. Steady state viscosity of glass melts for different compositions as a function of the temperature. The dash lines represent the VFT model and the symbols are the measured data. Note that all glasses are totally homogeneous within the measuring range.

might cause a steric hindrance more significant than Na. This assumption to explain the low HfO₂ solubility difference between ASS and BS4 melts needs further experiments to confirm it.

Fig. 12 presents our results compared to previous studies, with the HfO₂ solubility plotted as a function of the M^{*} ratio. The HfO₂ 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 HfO₂ solubility but its role still remains unclear [8].

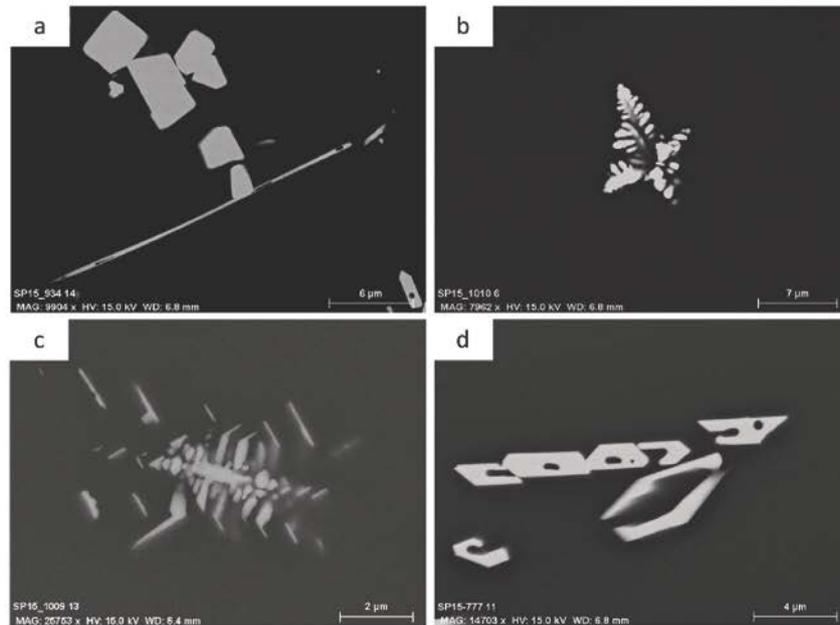


Fig. 10. SEM images of Hf-bearing crystals observed in Hf-doped A glasses melted in C-SiC crucible at 1400 °C with several morphologies (a) needle shaped, (b,c) dendritic shaped and (d) crown shaped.

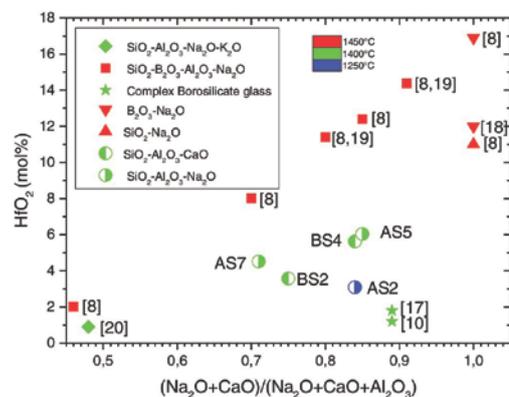


Fig. 12. Comparison of hafnium solubility in A and B glasses to hafnium solubility in several types of glasses from the literature. HfO_2 concentration in mole percent is plotted as the function of the M^* ratio $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 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 poikilolithically 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 $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ 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 isomorphous character between the $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ and the parakeldyshite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ can be explained by close ionic radii for Hf and Zr for the same coordination number [32]. All detail about the structure of $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ 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 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) > \text{Al}_2\text{O}_3$), 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 , $\text{Ca}_2\text{HfSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_4\text{Hf}_2(\text{SiO}_4)_3$ and $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ 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 $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ crystalline phase has been evidenced in Na-rich aluminosilicate melts and for temperatures close to 1250 °C. The Rietveld refinement of $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ has been successfully performed. The $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ phase structure appears to be very similar than the parakeldyshite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ 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 $\text{U}^{\text{VI}}\text{-U}^{\text{V}}\text{-U}^{\text{IV}}$ [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 ($f\text{O}_2$) 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. Fréchet, N.J. Kreidl (Eds.), *Borate Glasses: Structure, Properties, Applications*, Springer US, Boston, MA 1978, pp. 399–411.
- [2] J.N. Cachia, X. Deschanel, 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. Yudin, Immobilization of UO_2 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 XXI*, Materials Research Society, Warrendale 2008, pp. 397–404.
- [10] C. Lopez, X. Deschanel, 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 aluminosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 296 (2001) 93–101.
- [12] X. Deschanel, S. Peugot, 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 aluminosilicate 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 Montpellier II, 2005 239.
- [18] M.A. Res, J. Bednarik, S. Hart, H. Schonberger, Transformation of $\text{Na}_2\text{O-HfO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Na}_2\text{HfSi}_2\text{O}_7$ 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. Diff. Theor. Gen. Crystallogr.* A32 (1976) 751–767.



Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state



Muriel Neyret^{a,*}, Marion Lenoir^a, Agnès Grandjean^a, Nicolas Massoni^a, Bruno Penelon^a, Mohammed Malki^{b,c}

^a CEA, DEN, DTCD, Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

^b CEMHTI CNRS UPR 3079, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

^c Université d'Orléans – Polytech Orléans, BP 6749, 45067 Orléans Cedex 2, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 October 2014

Received in revised form 1 December 2014

Accepted 2 December 2014

Available online xxxxx

Keywords:

Borosilicate glasses;
Electrical conductivity;
Glass structure;
Alkali diffusion;
Alkali field strength

ABSTRACT

Ionic transport of alkali was investigated in the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ glass system (with R = Li, Na, K or Cs) by using impedance spectroscopy measurements at the glassy state. Transport mechanisms are also understood on the basis of glass structural analysis, such as X-ray total scattering and Raman spectroscopy, which helped to describe the alkali distribution and the network structure of borosilicate glasses.

It was shown that an alkali size increase induces a glass network expansion, with weaker binding forces between alkali and non-bridging oxygens (NBO) and a change in network polymerization, with a Q^2 unit increase and a “quasi-absence” of borosilicate unit in the case of lithium glass. The glass structure evolution with alkali size leads to a change in its macroscopic properties, especially glass transition temperature and electrical conductivity.

The alkali conduction mechanism is described by an interstitial pair migration based on Frenkel defects in ionic crystals, which is thermally activated. Based on electrical conductivity data, activation energy of conductivity and alkali jump distances were calculated. The latter were linked to the values of bond lengths as determined by X-ray total scattering experiments, which pointed out a likely heterogeneous distribution of alkali in the borosilicate glasses studied.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Borosilicate glasses based on the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ternary system are currently the most employed glasses for nuclear waste immobilization [1]. They are also used for other applications: chemically resistant laboratory glassware, optical glasses, sealing glasses, for example. Knowledge of ionic mobility in these glasses is of great importance for a proper understanding of these materials, their melting processes and their applications.

Alkali diffusion phenomena were approached by using radioactive tracers, by electrical conductivity measurements and by numerical simulations [2], allowing the authors to propose some model of ionic transport depending on temperature and glass composition [3–7]. Souquet proposed a model to account for electrical conductivity results in binary silicate glasses in both the solid and the molten states. This model assumes that, like in ionic crystals, the displacement of cations would result from the migration of interstitial pairs [3]. In the simple sodium–borosilicate or sodium–boroaluminosilicate systems, the effect of composition on ionic transport has already been investigated [8–11] and the obtained results support the hypothesis that Na^+ cations diffuse

by a point defect mechanism [11]. In the case of nuclear glass, different alkali ions are present in the matrix such as Li, Na, K or radiocesium, which have a different impact on the physical properties of these confinement matrices. Understanding the impact of these species on the glass structure in correlation with their diffusivities is of great importance to design confinement glass matrix. This paper investigates the effect of alkali nature on the ionic conductivity of ternary borosilicate glasses, with the results discussed in the light of the model proposed by Souquet et al. [3]. Transport mechanisms are also understood on the basis of glass structural analyses such as X-ray total scattering and Raman spectroscopy, which help to describe the alkali distribution and the network structure of borosilicate glasses.

One early model of the glass network was that of Zachariasen [12], in which the network was characterized by the absence of symmetry, periodicity and long-range order ($>8 \text{ \AA}$); in particular, modifier cations were thought to be randomly distributed within the network. This model was then challenged by the Modified Random Network theory (MRN) proposed by Greaves [13], which revealed a new intermediate-range order and a microstructure characterized by the microsegregation of modifier cations. In alkali silicates the alkali form clusters, and in glass-forming compositions these join to create channels. Structural changes of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ternary glasses based on interactions between sodium and boron atoms were also described by the initial

* Corresponding author.

E-mail address: muriel.neyret@cea.fr (M. Neyret).

model proposed by Yun and Bray [14,15], in different composition ranges, as a function of two structural parameters: the K ratio ($[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$) and the R ratio ($[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$). Bunker et al. reviewed this model by proposing a new danburite-like group whose composition was $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [16], and the latest advances in Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and in Raman spectroscopy enabled the R- and K-ratios to be refined [17–19]. The effect of modifier cation field strength, defined as the ratio of the formal valence to the square of the cation–oxygen bond length [20], has already been investigated via its influence on borosilicate glass structure [21–26], or on silicate and borate glasses' transition temperature [27,28].

By combining experimental structural information and electrical conductivity data, this paper analyzes the effect of alkali field strength on borosilicate glass structure and transport mechanisms.

2. Experimental

2.1. Glass preparation

Borosilicate glasses were synthesized in 100 g batches in a platinum crucible using reagent-grade silica, orthoboric acid, and sodium, lithium, potassium or caesium carbonate powders. Silica and carbonate powders were previously dried for 24 h at 1273 K and 623 K respectively, whereas H_3BO_3 was used in its as-received form. The mixture was melted at the process temperature (Table 1), and refined for 3 h at the same temperature. It was quenched by pouring onto a stainless steel plate.

The composition of the glasses studied is SiO_2 – B_2O_3 – R_2O with $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ or Cs . The alkali oxide theoretical concentration is 20 mol% in all the glasses. The labels SBRX–Y refer to R (alkali) borosilicates, with $X = \text{SiO}_2$ and $Y = \text{R}_2\text{O}$ concentrations respectively in mol%, the B_2O_3 content (in mol%) being given by $100 - (X + Y)$. The compositions of these glasses were checked with the X-ray fluorescence technique, used for all elements except for Li (whose concentration was characterized by atomic absorption spectroscopy) and B (whose concentration was characterized by ICP atomic emission spectroscopy), and are shown in Table 1: alkali oxide concentration varies from 17.2 mol% to 20.8 mol% in the different glasses and is determined with a maximum relative error of 1%. Note that the actual R_2O content decreases slightly from Li_2O to Cs_2O due probably to the increase of melting temperature that would generate some alkali oxide volatilization.

The glass transition temperature (T_g) was measured with differential thermal analysis (92–16.18 Setaram TG Analyser) with an uncertainty of ± 8 K at 773 K. The glass sample and an inert control specimen (alumina) were placed symmetrically in an enclosure and heated at a rate of 10 K/min.

The glass densities were measured using a hydrostatic balance based on the Archimedes principle, with an uncertainty of 2×10^{-3} g/cm³. The measurement of a monolithic sample was repeated 5 times to obtain a mean value.

2.2. Raman spectroscopy

Unpolarized Raman spectra were measured on a Jobin-Yvon T64000 confocal micro-Raman spectrometer equipped with a charge-coupled-

device (CCD) detector. Sample excitation was obtained using an Ar + laser (514.532 nm). All spectra were recorded between 200 and 1600 cm^{-1} , and corrected for temperature and frequency-dependent scattering intensity using the recommended factor [29].

2.3. X-Ray total scattering

Glass structure was determined by X-ray total scattering experiments followed by atomistic modelling. The glass powder was crushed and suitably prepared to collect X-ray total scattering data on a Panalytical X'Pert MPD Pro with a Bragg Brentano geometry and a Zr-filtered Mo radiation ($\lambda = 0.7107$ Å). Good quality data for glass structure determination could be obtained with a Mo source [30,31]. Data was acquired from 1.5 to $155.23^\circ 2\theta$ for 24 h to insure sufficient statistics. To enhance data collection, especially at high angle, automatic slits were used. Measurements were corrected for background, polarization, absorption, Compton scattering, and then normalized using the PdfgetX2 software [32] to obtain the total scattering structure function $F(Q) = Q[S(Q)-1]$, where Q is the momentum transfer in Å^{-1} . The Lorch function was employed for the SBR53–20 glasses. This function was then Fourier transformed to determine the reduced pair distribution function $G(r)$, abbreviated as PDF (Eq. (1)):

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 (g(r) - 1) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1)$$

where $g(r)$ is the pair-distribution function, r is the distance between the origin and the atom considered, and ρ_0 the atomic density [33].

Concerning the calculation of the summation over the Q -space, a Q_{max} of 17.18 Å^{-1} was reached. The PDF function showed peaks for each pair distance existing in the glass over the r -space. Consequently all pairs existing in the glass structure could be convoluted. In this study the presence of 4 elements for each sample stands for 10 pairs. To insure adequate pair deconvolution, a structural modelization was carried out by Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) [34]. It works by modelling the experimental total structure factor $F(Q)$ and the modelled structure factor of a simulated box of typically 1500 atoms representing the atomic glass structure. The 1500 atoms were divided into 4 groups of atoms for each of the 4 elements of the glass. Each group of atoms had adequate properties to differentiate themselves. The refinement consisted of three steps. First, the structure was randomized and equilibrated with ionic charges and Lennard–Jones potentials, defined by the well depth parameter ϵ and the range parameter σ chosen in agreement with the literature [35]. Besides other parameters, the pair distances of known pairs and $F(Q)$ were checked. Second, the empirical potential was introduced by increasing its value until a good fit of the function $F(Q)$ was obtained. The partial and the element coordination numbers are always checked at this stage. Finally the structure was averaged by the accumulation of several thousand iterations. When completed, the structural model could give a variety of information such as bond lengths, angles, and coordination. Prior to this work, this technique had been successfully trialled with amorphous silica [36].

The boron environment was also determined using the Dell and Bray theory [37]. The K ratio is equal to 2 for all SBR53–20 glasses, and leads to a mean boron coordination of 3.6. This parameter was used amongst others, such as bond lengths, as a confidence parameter for modelling accuracy.

2.4. Electrical conductivity measurements

Electrical conductivity measurements were performed, using a setup described in detail elsewhere [38].

The complex impedance ($Z^* = Z' + jZ''$) of the glasses was measured in the frequency range 1 Hz–1 MHz using a Solartron SI1260 impedance spectrometer and a Labview data acquisition programme.

Table 1
Analysis results for composition, melting temperature and properties of SBR53–20 glass samples.

Glass	SBLi53-20	SBNa53-20	SBK53-20	SBCs53-20
<i>Composition (mol%)</i>				
SiO_2	53.4	53.5	55.1	58.1
B_2O_3	25.8	26.1	25.8	24.7
R_2O	20.8	20.4	19.1	17.2
Melting temperature (K)	1373	1473	1523	1573
T_g (K)	781	830	864	873
Density (g/cm ³)	2.314	2.493	2.448	3.121

Platinum was sputtered to form electrodes (surface: $S = 1 \text{ cm}^2$) on both faces of the glass pellets (thickness: $e = 1 \text{ mm}$), which were then placed in a horizontal tubular furnace. The temperature was measured with a Pt/Pt-10%Rh thermocouple located about 1 mm from the sample. The complex impedance measurements were carried out from room temperature up to about T_g at a heating rate of 2 K/min. The static or dc-electrical conductivity was determined using the relation:

$$\sigma = \frac{e}{S} \cdot \frac{1}{R_{dc}} \quad (2)$$

where e is the glass pellet thickness, S the electrode surface and R_{dc} the pure resistance of the sample ($Z'' = 0$) [38].

3. Results

3.1. Glass structure

The SBR53-20 glasses were first characterized by X-ray scattering, followed by EPSR modelling and Raman spectroscopy in order to determine their structure.

Following the electrostatic model of a point charge [20], the field strength (F_c), which is the electrostatic force applied by the ion to its first neighbours (oxygen, in oxide glasses), is defined by:

$$F_c = \frac{Z}{a^2} \quad (3)$$

where Z is the charge number ($Z = 1$ for an alkali cation), and a the cation–oxygen bond length (R–O).

The X-ray scattering experiments associated with the atomistic model provide interesting information regarding atom distribution in glasses as well as bond lengths, especially R–O and R–R, on which we will focus in this work.

- R–O distances enable calculation of the ionic radius of characterized alkali ions and the field strength, assuming that the oxygen radius is equal to 1.40 Å [39].
- R–R distances enable an estimation of the alkali distribution in the network.

The Fig. 1 shows the $F(Q)$ fit obtained after successful EPSR modelling. From the simulated box of atoms modelled, partial pair distributions have been extracted.

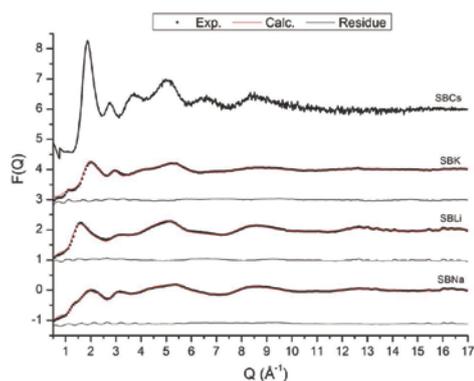


Fig. 1. $F(Q)$ fit obtained after EPSR modelling for Li, Na and K-glasses (only the raw spectrum is shown for the Cs-glass, see text for details).

Fig. 2 shows the R–O distribution (Fig. 2a) and the R–R distribution (Fig. 2b), for each glass studied. Note that the SBCs53-20 glass could not be characterized, as EPSR modelling could not be carried out with this glass data.

The R–O distances calculated vary from 2 Å for Li–O to 2.8 Å for K–O (Table 2). These values are in very good agreement with literature data [31,33,40–42].

R–R distances depend on the alkali nature although Na–Na and Li–Li distances are very close, and rather concentrated between 2.5 and 3.5 Å. The line corresponding to K–K distances is less widely distributed and centred on 3.5 Å.

Further results will be expressed as a function of alkali ionic radii, which were determined from these X-ray experiments for Li, Na, K, or from literature data for Cs.

For these glasses, the Raman spectra are given in Fig. 3.

The intensity of the 630 cm^{-1} band, attributed to danburite-like rings involving two SiO_4 and two BO_4 tetrahedra is characteristic of borosilicate units [19], and decreases as alkali field strength increases from Cs to Li (ionic radius decreases). The composition of such a danburite-like structure would then be $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, in line with the conclusions of Bunker et al. [16]. Due to the large size of alkali ions, however, it is reasonable to assume that only isolated danburite-like rings can exist in an alkali-borosilicate glass.

The $850\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ band, characteristic of the symmetric elongation vibrations of Si–O bonds [19], shifts to the high frequencies when the alkali size increases. This band can be deconvoluted in four Gaussian lines at about $950 \text{ (Q}^2 \text{ unit vibration)}$, $1100 \text{ (Q}^3 \text{ unit vibration)}$ and $1150 \text{ cm}^{-1} \text{ (Q}^4 \text{ unit vibration)}$ (see Figure S1 for fitting procedure, and Table S1 for Gaussian parameters, in Supplementary information). To obtain an accurate deconvolution, a fourth band was necessary at the 1050 cm^{-1} position. This line, which is still under discussion, can be considered to represent a vibrational frequency assignable to a Si–O^δ bridging oxygen stretching mode or alternatively, to a vibration in structural units associated with the metal cation [19].

An interesting parameter obtained thanks to this deconvolution, the silica polymerization rate (P%), can be defined with the following equation:

$$P(\%) = \frac{(4Q_4 + 3Q_3 + 2Q_2 + Q_1)}{4} \quad (5)$$

This parameter corresponds to the rate of Si–O–Si bonds per silica (for example, 100% means pure SiO_2). This parameter is also reported in Table 2. When the ionic radius increases (as alkali field strength decreases), the silica polymerization rate increases (Fig. 4).

Molar volumes (deduced from density data) and the transition temperature of the glasses studied are represented in Fig. 5. The molar volume (Eq. (5)) was calculated for each sample using the relationship:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (4)$$

where M is the molar mass and ρ is the density.

This data was compared to literature data for $80\text{SiO}_2\text{--}20\text{R}_2\text{O}$ ($R = \text{Li, Na, K, or Cs}$) disilicate glasses [43].

A nonmonotonic increase of the molar volume when alkali ionic radius increases (alkali field strength decreases) from Li to Cs was observed. Moreover, for a given alkali cation, the molar volume had the same value for disilicate and borosilicate glasses. This result seems surprising because it indicates that the boron atoms have no effect on the compactness of the network, despite of the existence of the planar three coordinated BO_3 units.

Following the same trend as the polymerization rate, the glass transition temperature increases when ionic radius increases (alkali field strength decreases), with a break in the linearity for the Li glass (Fig. 5). A more polymerized and rigid network leads to higher glass

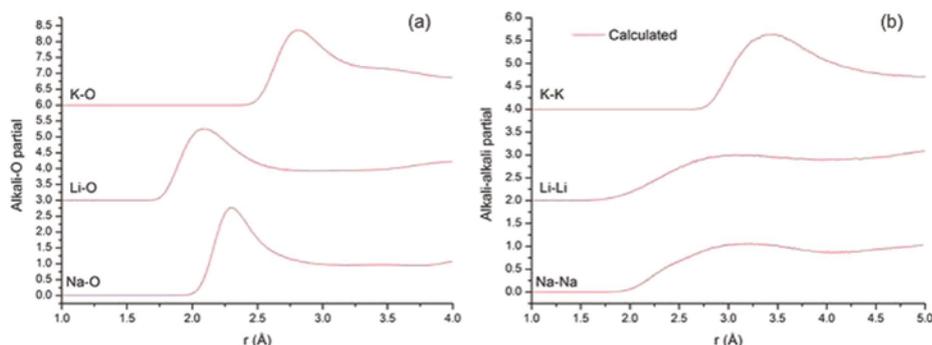


Fig. 2. R–O distance distribution (a) and R–R distance distribution (with R = Li, Na, K) (b) (Arbitrary y-scale).

transition temperature. Whatever the cation involved, these are 100 K higher for the borosilicate glasses studied than for disilicate glasses, meaning that the presence of boron atoms strengthens the glass network.

3.2. Electrical conductivity

Electrical conductivity was measured in the four samples as a function of temperature to about the glass transition temperature, using the setup described in the experimental section. The results were plotted in the Arrhenius coordinates as $\log(\sigma T)$ versus $10^4/T$ for each glass composition (Fig. 6).

The same Arrhenius behaviour, characterized by a linear variation of $\log(\sigma T)$ versus $10^4/T$, was observed for all the glasses studied. This is characteristic of a thermally activated transport, in agreement with previous results [11], which can be described by Eq. (6):

$$\sigma T = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

where E_a is the activation energy and A_0 is the pre-exponential factor.

These two parameters were determined by fitting the linear part of the curve (below T_g) and are reported in Table 3.

From this experimental data, it can be seen that the activation energy E_a decreases when alkali field strength increases. Whatever the temperature studied, electrical conductivity increases when alkali field strength increases.

Table 2

R–O distances (from our XRD experiments and from literature), R–R distances in the SBR53-20 glasses (R = Li, Na, K, Cs), alkali ionic radii (calculated assuming that oxygen radius is 1.40 Å, from Shannon [39]) and field strength. Silica polymerization rate (from Raman spectroscopy experiments) of SBR53-20 glasses.

	SBLi53-20	SBNa53-20	SBK53-20	SBCs53-20
<i>From XRD-EPSR experiments</i>				
R–O distance (Å)	2.0	2.3	2.8	Not calculated
<i>From X-ray experiments</i>				
R–O distance (Å)	1.85 to 2.14	2.28 [42]	2.79 [33]	3.0 [31]
<i>From literature data</i>				
R–R distance (Å)	[40,41] 2.5 to 3.5	2.5 to 3.5	3.5	Not calculated
<i>From Raman spectroscopy</i>				
Ionic radius (Å)	0.61	0.86	1.39	1.60
Field strength (Å ⁻²)	0.25	0.19	0.13	0.11
<i>From Raman spectroscopy</i>				
Silica polymerization rate (%)	66	69	73	78

4. Discussion

The glasses studied contained nearly the same molar concentration of alkali oxides (R_2O , R = Li; Na; K; Cs). Their molar volume increases with the ionic radius (calculated using XRD data). Moreover, the transition temperature and electrical conductivity clearly depend on the alkali ion's nature. As the alkali molar concentration was almost the same for all the glasses, it can be considered that any change in the transport property (electrical conductivity) is due to a change in alkali nature (ionic radius, field strength), but also due to the borosilicate network adapting to incorporate these different alkali ions (glass structure). These two effects are difficult to separate but by examining all the data presented in the results section, an attempt will be made to give some explanations for the differences observed in these glass samples.

4.1. Glass network evolution with alkali nature

The molar volume of glasses increases with the alkali cation size, but this increase is not linear with the alkali ionic radius (Fig. 5a). In fact the behaviour shows an expansion of the glass network due to the increase of the size of the alkali from Li to Cs, and also to the weakening of the binding forces between the alkali metal and the non-bridging oxygen atoms. This is confirmed by the increase in R–O distances when field strength is weaker. This trend comes from the structural rearrangement, which can be shown by Raman spectroscopy results. The non-linear evolution of molar volume with the cation size might be explained by the actual R_2O content which is slightly different in the four glasses.

The intensity of the 630 cm^{-1} Raman band is characteristic of borosilicate units [19] and increases with the alkali ionic radius (cf. Fig. 3a). It can thus be concluded that these units are formed preferentially when the alkali cations are larger. Similar results have already been observed on alkali borosilicate glasses (Li, Na, K) from Raman spectra by Ollier et al. [21], who showed that a danburite-like structure is formed more easily with K than with Li or Na, and by Du and Stebbins [22] from ^{17}O NMR experiments on glasses with the same composition as the SBR53-20 glasses: the Si–O–B links are lesser in a Li glass than in a Na or K glass. In this study the 630 cm^{-1} band was not observed in the SBLi53-20 spectrum (cf. Fig. 3a). This is in agreement with the non-mixing of silicate and borate networks, and with the ease of phase separation in Li borosilicate glasses. The formation of borosilicate groups is easier in the presence of the largest alkali cations.

From a structural point of view, the network polymerization in borosilicate glasses can be characterized by the concentration of Q^n units. Many authors, basing their conclusions on experimental or simulation results, have shown that the alkali field strength might influence the

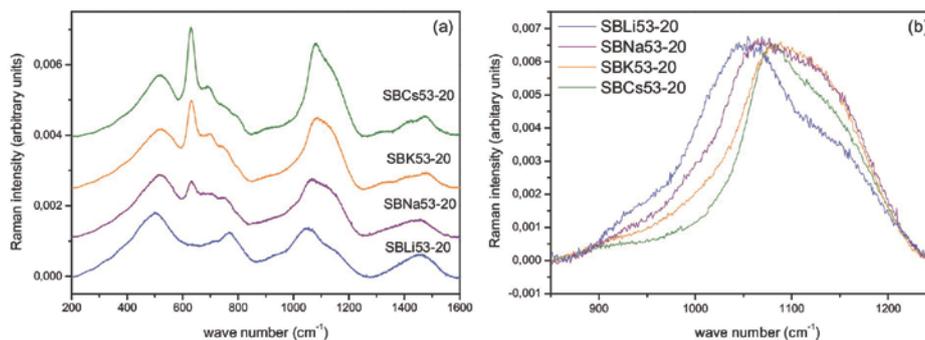


Fig. 3. Raman spectra of SBR53-20 glasses (a) in the 200–1600 cm^{-1} range and (b) in the 850–1250 cm^{-1} range, normalized to the same intensity (at room temperature).

equilibrium $Q^3 \leftrightarrow Q^2 + Q^4$ of silicate species in binary silicate glasses [23–26]: increasing the field strength increases $Q^2 + Q^4$ at the expense of Q^3 units. Another easier way to estimate an average silica polymerization consists of calculating the polymerization rate ($P\%$, Eq. (5)). Our Raman spectrum fitting enabled this polymerization parameter to be determined and showed that this assumption is also valid for borosilicate glasses, as shown by Fig. 4. Clearly, the average polymerization rate $P\%$ increases when the field strength decreases.

These results are also consistent with the evolution of the transition temperature depending on the alkali ion nature (Fig. 5b). It is well known that the increase of T_g is intimately linked to an increase of the glassy network connectivity [27,28]. The difference measured for T_g with disilicates (Fig. 5b) is explained by the presence of boron. In fact, cations are not only used to form non-bridging oxygens (NBO) by breaking Si–O–Si or Si–O–B bonds, but also to compensate for four-coordinate boron (B^{IV}). An increase in B^{IV} species implies less alkali in the silicate network as modifier, and thus a higher polymerization rate. As for the molar volume, the non-linear evolution of T_g with alkali size might be explained by the R_2O content which is slightly different in the four glasses.

Greaves proposed a model to represent the oxide glass network [13] and introduced the Modified Random Network (MRN) notion: according to this author, the glass could consist of former-rich regions separated by modifier-rich ones. Small cations, like Li^+ and Na^+ , would be more heterogeneously distributed in the network than larger ones, with polymerized areas (former-rich) separated by depolymerised areas (rich in Q^2 units and alkali cations). These depolymerised areas

would decrease the whole network's connectivity, and enhance the tendency for phase separation in Li or Na glasses.

In order to better understand the alkali distribution in the network of the SBR53-20 glasses, a comparison can be made between the experimental R–R distances ($R-R_{exp}$), deduced from our X-ray experiments, and the statistical R–R distances ($R-R_{stat}$) [44], which may be approximated by the quantity $2r_{ws}$, r_{ws} being the Wigner–Seitz radius:

$$2r_{ws} = 2 \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

where N is the alkali concentration.

In the three SBR53-20 glasses (with $R = Li, Na$ or K), the statistical $R-R_{stat}$ distance values are about twice as large as those of the experimental $R-R_{exp}$ distances, confirming the clustering of alkalis in oxide glasses. It is interesting to note that potassium borosilicate glass, in spite of having a lower tendency to undergo phase separation and although K is larger than Li or Na ions, seems to have also a heterogeneous structure similar to Li or Na borosilicate. This observation has also been reported by other authors [22] from NMR experiments on borosilicate glasses.

These conclusions are also confirmed by the borate effect on the glass structure. As shown on the Raman spectra, it is clear that the amount of danburite-like units increases when the field strength decreases. There is no such unit in the case of Li -glass while Cs -glass has a large danburite-like structure. This indicates that Li -glass is close to a mixing of Li -silicate glass and pure borate glass, whereas Cs -glass has a borosilicate structure with a link between silica and boron.

4.2. Alkali diffusion

The electrical conductivity in borosilicate glasses is due to alkali migration within the glassy network. In amorphous materials with no long-range order, the diffusion mechanism, which depends on the temperature studied, still remains under debate.

For temperatures below T_g , some authors claim that there is a collective jump mechanism [4]. Others propose a defect mechanism considered as a local density fluctuation in these amorphous materials [5]. However, for silicate oxide glasses, a single ionic jump mechanism appears to have obtained a consensus in the literature [3]. The diffusion mechanism proposed by Souquet et al., based on a classical approach initially developed for ionic crystals, assumes that the cation displacement would result from the migration of interstitial cation pairs. In a silicate glass, most monovalent cations are associated with non bridging oxygen atoms ("normal position"). Vibrations enable some partial dissociations which lead to the formation of point defects, as is the case in crystalline structures. When a cation acquires enough energy from

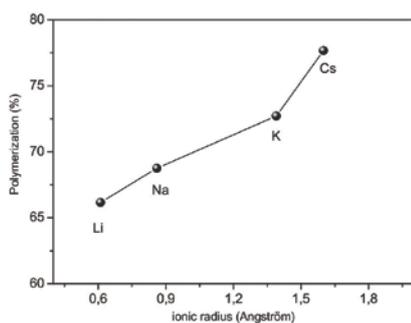


Fig. 4. Silica polymerization rate ($P\%$) for SBR53-20 glasses vs the ionic radius of alkali cations.

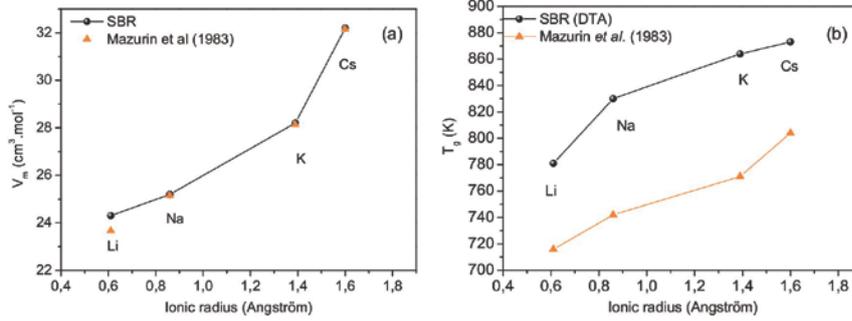


Fig. 5. Molar volume (V_m) (a) and glass transition temperature (T_g) (b) of the SBR53-20 glasses versus alkali ionic radius. Comparisons with alkali disilicates (Mazurin et al. [43]).

the thermal vibrations to jump from its "normal position", it could be considered in an "interstitial position" and the site it previously occupied becomes a vacancy. In oxide glasses for which alkali concentration is over 10 at.%, "normal" sites are close together, and a departing cation is expected to share a neighbouring nonbridging oxygen with another cation. Two cations sharing the same non-bridging oxygen atom, one cation on a "normal" site, and one cation on a "defect site", form an "interstitial cation pair", equivalent to a Frenkel defect in an ionic crystal. Below T_g the formation of these pairs is thermally activated and their migration is dominated by a single-jump mechanism.

We next examine the influence of alkali nature on the diffusion mechanism in our borosilicate glasses in the light of the model proposed by Souquet et al [45].

In this model, the pre-exponential term A_0 can be reduced to:

$$A_0 = \frac{F^2 v_0 \ell^2 C_R}{6R} \quad (8)$$

where ℓ is the mean distance between two cationic sites, v_0 is the cation attempt frequency (Hz) and C_R is the concentration of alkali (mol/cm³). Kamitsos et al. used infrared spectroscopy on alkali diborates to show that the cation attempt frequency increases by a factor 4 when ionic radius decreases from Cs to Li [46]. Using the same technique, El-Egili et al. measured the attempt frequency of Na⁺ in borosilicate glasses of different compositions, and found it to be equal to 2.10¹³ Hz for a Na concentration of 20 mol% [47]. In this study, the cation attempt frequency was estimated using the reference value found by El-Egili et al. for Na and

applying the ratio measured by Kamitsos et al. for each other alkali. The alkali concentration C_R can be calculated using the experimental data obtained in this study (Table 4):

$$C_R = \frac{\rho Z_R}{M} \quad (9)$$

where ρ is the density of the glass, Z_R is the fraction of R (alkali) in the glass composition and M is the molar mass (Table 1).

The fitting of our experimental data for electrical conductivity enabled determination of the mean distance between two cationic sites, ℓ , during the diffusion process as predicted by this equation. The data obtained are reported in Table 4 and can be compared to the experimental $R-R_{exp}$ distances deduced from X-ray experiments.

As shown here, there is a good agreement between the two sets of values. The jump distance depends on the nature of the alkali in these borosilicate glasses: it decreases when the field strength increases. This is consistent with the local structure described above using Raman spectroscopy.

Fig. 7 shows the variation of the activation energy obtained from fitting electrical conductivity data as a function of the ionic radius of the alkali ion. The activation energy E_a increases quasi-linearly when the alkali ionic radius increases from Li to Cs (Table 3).

Souquet et al. collected from 15 to 25 experimental conductivity results to determine the activation energy of conductivity in alkali disilicates below T_g [48]. In these glasses, the activation energy values did not vary significantly with the type of alkali cation and were close to 0.65–0.7 eV, which corresponds to the value found for Li borosilicate glasses in our experiments. In a previous study [11], our group showed that in the case of sodium-borosilicate glasses the activation energy of conductivity can be separated into two terms: one corresponding to the activation energy of Na⁺ bonded to four-coordinate boron (B^{IV}) and the other corresponding to the activation energy of Na⁺ ions bonded to non-bridging oxygens (NBO). Here, Raman spectra showed that the Li-borosilicate glass seems to have no (or almost no) borosilicate units, meaning that (as for disilicate glasses) the activation energy of Li diffusion is governed only by the Li⁺ bonded to NBO. It is known to be much lower than the activation energy value of ions bonded to B^{IV} [10,11]. In Na or K borosilicate glasses, the activation energy of conductivity is higher than in disilicates, i.e. the presence of boron tends to

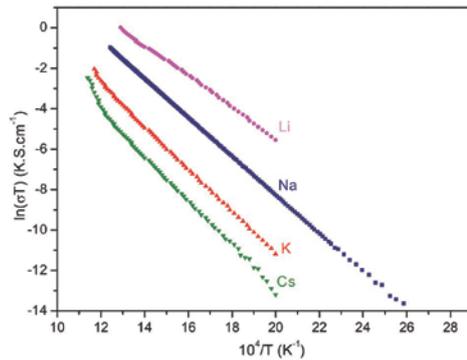


Fig. 6. Electrical conductivity of the SBR53-20 glasses ($R = \text{Li, Na, K or Cs}$) versus temperature.

Table 3
Arrhenius parameters obtained by fitting electrical conductivity data to $T < T_g$ with the Arrhenius model.

	SBLi53-20	SBNa53-20	SBK53-20	SBCs53-20
A_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$)	1.8×10^4	2.2×10^4	2.2×10^4	1.8×10^4
E_a (eV)	0.67	0.78	0.91	0.98

Table 4

Experimental R–R_{exp} distances deduced from XRD experiments, statistical R–R_{stat} distances in the SBR53-20 glasses (as the results are distributed, a range of values is given). Alkali concentration (C_a) and R–R distance (or ℓ) determined from electrical conductivity measurements (T < T_g).

	SBLi53-20	SBNa53-20	SBK53-20	SBCs53-20
R–R _{exp} distance (Å)	2.5 to 3.5	2.5 to 3.5	3.5	–
N (·10 ⁻³ Å ⁻³)	5.1	4.9	4.1	3.2
R–R _{stat} distance (Å)	7.2	7.3	7.8	8.4
C _a (·10 ⁻³ mol/cm ³)	8.5	8.1	6.7	5.3
ℓ (Å)	2.4	3.4	4.5	6.5

increase the activation energy of conductivity. In these glasses, alkali cations are used to compensate for B^{IV}, which leads to the increase of activation energy. The larger the alkali ionic radius is, the larger is the difference in activation energy between borosilicates and disilicates. Wu et al. used NMR experiments to show that in aluminoborosilicates the modifier cation field strength affects the boron coordination [49]: as field strength becomes higher (ionic radius decreases), the fraction of B^{IV} decreases, so that a lower fraction of alkali is needed to compensate for B^{IV}.

5. Conclusion

Borosilicate glass samples were synthesized with different alkali cations (Li, Na, K or Cs) with the same molar concentration (approximately 20%). After measuring the glass transition temperature and densities of these glasses, their network structure was studied by X-ray total scattering analysis and Raman spectroscopy. The alkali diffusion in these glasses was studied using electrical conductivity measurements up to about T_g.

X-ray total scattering experiments, performed on Li-, Na- and K-glasses, enabled the determination of first, the alkali ionic radii, which are in agreement with literature data, and then, of the distances between alkali, in agreement with a heterogeneous distribution of alkali (presence of alkali-rich areas), whatever the alkali (Li, Na or K) is.

Alkali size increase thus induces the following.

- A glass network expansion,
- weaker binding forces between alkali and NBO,
- a change of network polymerization, with a Q³ unit increase and a quasi-absence of borosilicate units in the case of lithium glass.

The glass structure evolution with alkali size difference induces a change in its macroscopic properties, especially glass transition temperature and electrical conductivity.

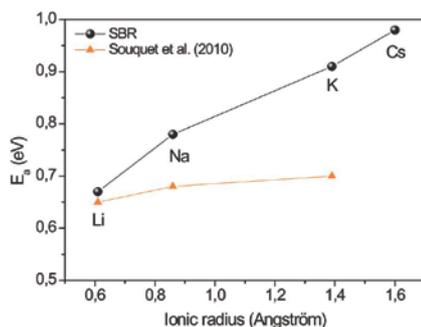


Fig. 7. Activation energy of the SBR53-20 glasses versus alkali ionic radius. Comparisons with alkali disilicates (Souquet et al. [48]).

As a consequence the variations observed in the glass properties are linked to the nature of the alkali present within the network, but they are also linked to the borosilicate matrix adaption to these different alkali ions.

Alkali diffusion mechanisms were studied by electrical conductivity measurements below T_g. Whatever the alkali involved, the conductivity follows an Arrhenius law characteristic of a thermally activated mechanism, with jump distances close to the R–R distance measured by X-ray experiments and activation energy strongly linked to the specific structure of these glasses.

All the above data obtained from fitting electrical conductivity experiments in the glassy state confirm that decreasing the field strength from Li ion to Cs ion in borosilicate glass leads to (i) an expansion of the glassy structure, involving a greater jump distance for the alkali diffusion and (ii) a higher miscibility between the silicate units and the borate units, involving higher activation energy of diffusion.

Acknowledgements

We thank AREVA for financial support, Dr D.T. Bowron (from ISIS Facility) for fruitful discussions about EPSR modelizations and Dr D.R. Neville (from IPG) for access to Raman spectroscopy apparatus.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.002>.

References

- [1] M.J. Plodinec, *Glass Technol.* 41 (2000) 186.
- [2] V.A. Zhabrev, S.I. Sviridov, *Glass Phys. Chem.* 29 (2) (2003) 140.
- [3] J.L. Souquet, M. Levy, M. Duclot, *Solid State Ionics* 70&71 (337) (1994).
- [4] H.R. Schober, B.B. Laird, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6746.
- [5] A. Grandjean, Y. Limoge, *Acta Mater.* 45 (1997) 1585.
- [6] A.W. Imre, S. Voss, H. Mehrer, *J. Non-Cryst. Solids* 333 (2004) 231.
- [7] H. Mehrer, A.W. Imre, E. Tanguet-Nijolep, *J. Phys. Conf. Ser.* 106 (2008) 012001.
- [8] M.M. Smedskjaer, Q. Zheng, J.C. Mauro, M. Potuzak, S. Morup, Y. Yue, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 3744.
- [9] X. Wu, R. Dieckmann, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2846.
- [10] X. Wu, R.E. Youngman, R. Dieckmann, *J. Non-Cryst. Solids* (2013) 168.
- [11] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2731.
- [12] Z.W. Zachariassen, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841.
- [13] G.N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 203.
- [14] Y.H. Yun, P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* 27 (1978) 363.
- [15] Y.H. Yun, S.A. Feller, P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* 33 (1979) 273.
- [16] B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Phys. Chem. Glasses* 31 (1) (1990) 30.
- [17] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth, H. Doweidar, I.A. Gohar, *Phys. Chem. Glasses* 34 (1993) 52.
- [18] L.S. Du, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3508.
- [19] D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neville, *Am. Mineral.* 94 (2009) 777.
- [20] A. Dietzel, *Z. Electrochim.* 48 (1942) 9.
- [21] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Wallez, D. Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids* 341 (2004) 26.
- [22] L.S. Du, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 315 (2003) 239.
- [23] B.O. Mysen, D. Virgo, L.W. Fryer, *Am. Mineral.* 67 (1982) 686.
- [24] A. Pedone, G. Malavasi, A.N. Cormack, U. Segre, M.C. Menziani, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3144.
- [25] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 53.
- [26] J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 106 (1988) 359.
- [27] F. Berkemeier, S. Voss, A.W. Imre, H. Mehrer, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3816.
- [28] I. Avramov, Ts. Vassilev, I. Penkov, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 472.
- [29] J.D. Frantz, B.O. Mysen, *Chem. Geol.* 121 (1995) 155.
- [30] V. Petkov, *Mater. Today* 11 (2008) 28.
- [31] K.B. Aleynikova, E.N. Zinchenko, R.S. Bubnova, M.I. Georgievskaya, S.K. Filatov, *Glas. Phys. Chem.* 35 (3) (2009) 284.
- [32] X. Qiu, J.W. Thompson, S.J.L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 678.
- [33] T. Egami, S.J.L. Billinge, *Pergamon Mater. Ser.* vol. 7 (2003) vii-x (ISBN 0080426980).
- [34] A.K. Soper, *Mol. Simul.* 38 (2012) 1171.
- [35] L. Cormier, D. Ghaleb, J.M. Delaue, G. Calas, *Phys. Rev. B* 61 (21) (2000) 14495.
- [36] N. Massoni, O. Bouty, *Workshop ADD 2011 Analysis of diffraction data in real space Grenoble*, 2011.
- [37] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 1.
- [38] C. Simonnet, J. Phalippou, M. Malki, A. Grandjean, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 2805.
- [39] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751.

- [40] S. Ispas, T. Charpentier, F. Mauri, D.R. Neuville, *Solid State Sci.* 12 (2010) 183.
- [41] B. Park, A.N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids* 255 (1999) 112.
- [42] O. Bouty, J.M. Delaye, S. Peugnet, *Procedia Chem.* 7 (2012) 540.
- [43] O.V. Mazurin, M.V. Streltsina, T.P. Shvaiko-shvaikovskaya, *Part A Handbook of Glass Data*, Elsevier ed., 1983.
- [44] G.N. Greaves, *Phys. Rev. B* 52 (9) (1995) 6358.
- [45] J.L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, *Solid State Ionics* 105 (1998) 237.
- [46] E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5807.
- [47] K. El-Egili, *Physica B* 325 (2003) 340.
- [48] J.L. Souquet, M.L. Ferreira Nascimento, A.C. Martins Rodrigues, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 034704.
- [49] J. Wu, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 362 (2013) 73.

Résumé :

En France, le cycle actuel de traitement du combustible usé génère un rejet de carbone 14 (déchet à vie longue, période ≈ 5730 ans) dans la géosphère. Ce document apporte des premiers éléments scientifiques et techniques pour évaluer la faisabilité d'un conditionnement du carbone, en tant qu'alternative aux rejets. Un matériau de type céramique a été choisi en raison d'un volume spécifique de 2 à 4 L.kg⁻¹ de carbone, contre 12 à 17 L.kg⁻¹ de carbone pour la cimentation actuellement mise en œuvre industriellement à l'étranger, afin de limiter les volumes produits en prévision d'un stockage géologique potentiel. La phase barytocalcite BaCa(CO₃)₂ a été étudiée en termes de (i) mode de synthèse compatible avec la forme existante du carbone 14 dans le cycle (ii) solidification par traitement thermique et (iii) résistance à la lixiviation. La barytocalcite a pu être obtenue par précipitation et densifiée à plus de 95% avec un frittage SPS de 30 min à 450°C sous 70 MPa typiquement, et ce, sans perte de carbone. Toutefois, le matériau présente une durabilité chimique limitée en eau pure à 30°C mais le carbone relâché précipite sous la forme de BaCO₃ et CaCO₃. Malgré cela, la potentialité de la barytocalcite en tant que matériau de conditionnement du carbone 14 reste réelle en raison des propriétés de rétention du site de stockage potentiel. Dans une seconde partie, ce document présente des résultats de caractérisation par diffusion et diffraction de rayons X appliqués à des matériaux liés à la R&D sur le traitement de déchets nucléaires.

Mots clé : carbone, déchets nucléaires, conditionnement.

Abstract :

In France, the current recycling process of the spent nuclear fuel produces a carbon-14 release in the geosphere (long life radionuclide, half-life ≈ 5730 y). This document provides scientific and technical data to evaluate the feasibility of carbon conditioning as an alternative to its release. A ceramic type material was chosen because of a specific volume of 2-4 L/kg of carbon, against 12-17 L/kg of carbon for the cementation process currently implemented industrially abroad, to limit the volumes in the case of a potential geological storage. The barytocalcite phase BaCa(CO₃)₂ has been studied in terms of (i) synthesis process compatible with the existing form of carbon-14 in the cycle (ii) solidification by heat treatment and (iii) leach resistance. The barytocalcite has been obtained by precipitation and densified to more than 95% with SPS sintering for 30 min at 450°C under 70 MPa, without any loss of carbon. This phase has a limited chemical durability in pure water at 30°C but the released carbon ions precipitate as BaCO₃ and CaCO₃. However the potentiality of barytocalcite as a carbon 14 conditioning matrix remains interesting because of the retention properties of the potential storage site. In a second part, this document provides the results of characterizations made by X-rays scattering and diffraction on different phases in relation with the nuclear waste conditioning R&D.

Keywords : carbon, nuclear wastes, conditioning.