Propriétés thermodynamiques des cristaux d'apatite dans les verres borosilicatés

Isabelle Bardez-Giboire[1], Pierre Benigni[2], Myriam Chartier[1], Sylvie Poissonnet[3], Georges Mikaelian[2], Jacques Rogez[2]
[1] CEA, DEN, DE2D, SEVT, LDMC – Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France
[2] IM2NP – UMR 7334 CNRS & Universités d'Aix-Marseille et de Toulon, Faculté des Sciences, Avenue Escadrille Normandie Niémen – Service 251 – 13397 Marseille Cedex 20, France
[3] CEA, DEN, DANS, DMN, SRMP – Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Résumé :

Aujourd'hui, les verres borosilicatés, de type R7T7, constituent la matrice de référence pour le conditionnement des déchets de haute activité issus du retraitement des combustibles usés. Une limitation à l'augmentation du taux de déchets dans ces verres réside dans la formation de phases cristallines de type oxyapatites calciques riches en terres rares ($Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$) au cours du refroidissement des verres en conteneur. De précédentes études ont d'ores et déjà montré que l'ensemble des terres rares n'ont pas un rôle équivalent en termes d'influence sur la tendance des verres à cristalliser sous forme d'apatites [1], [2]. Pour comprendre l'origine de ces différences, une étude calorimétrique a été entreprise sur des verres et vitrocéramiques du système SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O – CaO – Al_2O_3 – TR_2O_3 et sur les apatites correspondantes $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ (avec TR = La, Nd ou Gd). Le but est de pouvoir déterminer et comparer les enthalpies de précipitation de ces oxyapatites au sein des verres en fonction de la nature de la terre rare. La méthode retenue est la calorimétrie de chute-dissolution en bain d'oxydes 2PbO-B_2O_3 à haute température.

[1] A. Kidari, J-L. Dussossoy, E. Brackx, D. Caurant, M. Magnin, I. Bardez-Giboire, *J. Am. Ceram. Soc.* (2012) 1.
[2] A. Quintas, Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare (2007).