



**HAL**  
open science

# Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires

Sarah Mougnaud

► **To cite this version:**

Sarah Mougnaud. Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2016. Français. NNT : 2016SACLS322 . tel-01510825

**HAL Id: tel-01510825**

**<https://theses.hal.science/tel-01510825>**

Submitted on 20 Apr 2017

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

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

NNT : 2016SACLS322

THÈSE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY  
PRÉPARÉE À  
L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE N° 571

Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité Chimie

Par

**Sarah Mougnaud**

Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la  
lixiviation des verres borosilicatés nucléaires

**Thèse présentée et soutenue à Bagnols-sur-Cèze, le 19 octobre 2016**

**Composition du Jury :**

M. Bertrand Poumellec	Directeur de recherche, UP Sud	Président
Mme Nathalie Moncoffre	Directrice de recherche, IPNL	Rapporteur
M. Nicolas Clavier	Chargé de recherche, ICSM	Rapporteur
M. Yves Bréchet	Professeur des universités, CEA	Examineur
M. Patrick Simon	Directeur de recherche, CNRS	Examineur
M. Jean-Philippe Renault	Chercheur, CEA	Directeur de thèse
Mme Magaly Tribet	Chercheuse, CEA	Encadrante
Mme Nolwenn Chouard	Chargée d'affaire, AREVA	Invitée



## REMERCIEMENTS

Ces trois années de thèse ont été pour moi une belle aventure, enrichissante tant d'un point de vue scientifique que d'un point de vue humain. Je tiens à remercier ici les personnes qui m'ont aidée ou ont partagé un bout de cette aventure avec moi.

Cette thèse s'est déroulée au sein du Service d'Étude et Comportement des Matériaux de conditionnement : je tiens à remercier Bruno Lorrain pour m'avoir accueillie mais également suivie pendant ces trois années, toujours avec beaucoup d'intérêt et de bienveillance. J'ai travaillé au quotidien au sein du Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs : merci à Christophe Jégou pour son aide et le temps qu'il a passé avec moi pour discuter de mes résultats.

Je souhaite remercier les membres de mon jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse : ce fut un honneur et un plaisir de discuter de mes résultats avec vous lors de ma soutenance et par la suite. Merci donc à Bertrand Poumellec d'avoir accepté de présider ce jury et pris le temps de commenter ce manuscrit avec beaucoup de précision ; merci à Nathalie Moncoffre et Nicolas Clavier d'avoir accepté le rôle de rapporteurs, pour votre relecture attentive et vos commentaires pertinents ; merci également à Yves Bréchet et Patrick Simon, examinateurs de ce travail, pour vos questions et vos commentaires ainsi que pour les discussions qui ont suivi la soutenance. Je tiens enfin à remercier Nolwenn Chouard d'avoir accepté de participer au jury : merci à toi et à Sophie Betremieux d'avoir suivi cette thèse pendant 3 ans.

Cette thèse a été dirigée par Jean-Philippe Renault : merci pour ton suivi, pour ta présence et ton aide pendant les campagnes d'irradiation, pour tes conseils toujours avisés et tes remarques pertinentes. Tu as su me pousser à toujours aller plus loin dans l'exploitation de mes résultats et mes raisonnements scientifiques.

Au quotidien, ce travail de thèse a été encadré par Magaly Tribet. Je tiens à te remercier encore une fois pour ta disponibilité, ta présence, ta rigueur dans les corrections (je n'oublie pas que j'ai changé la police de tous les « gamma » de ce manuscrit ! ☺) mais surtout pour tous ces super moments qu'on a passés ensemble, pour ton soutien, ta confiance, ta gentillesse et ta bonne humeur de chaque instant !

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres de mon laboratoire : vous avez fait de chaque journée de ces trois ans un plaisir, grâce à votre gentillesse et votre joie de vivre. Vous m'avez également beaucoup aidée, pour les manips comme pour les discussions et je vous suis très reconnaissante du temps que vous m'avez consacré. Un petit merci particulier à Magali pour nos discussions et tes conseils toujours avisés, ainsi qu'à Caro, Véro, Annie, Bruno et Julien pour votre aide sur Atalante et Sylvain pour ta disponibilité et ta sérénité inébranlable. Enfin, merci à Jean-Luc d'avoir partagé ton bureau avec moi pendant trois ans. Tes conseils et ton soutien m'ont été précieux et je n'oublierai pas les moments partagés !

J'ai aussi passé beaucoup de temps dans les couloirs et les labos du LCLT et du LDMC ! Je voudrais remercier particulièrement Patrick, Jean-Louis, Chantal et Bruno pour le temps que vous avez passé à m'expliquer les manips, même si ça m'a coûté quelques gâteaux !

J'ai également parcouru beaucoup de kilomètres pour mes expériences et dans chaque laboratoire, des personnes m'ont accueillie et aidée. Merci à l'équipe du LIONS bien entendu, mais aussi à Bruno Boizot et Olivier Cavani du LSI, Francis Harrault et Raphaël Gobin du CEA Saclay, Martiane Cabié du CP2M à Marseille, Gérard Panczer de l'ILM à Lyon. Je remercie particulièrement Laurent Dupuy de Biophy Research pour son aide et l'intérêt qu'il a porté à mon travail pendant toute la durée de notre collaboration et jusqu'au jour de ma soutenance ! Merci également à l'équipe du CEMHTI d'Orléans : Patrick et Aurélien bien sûr, pour le temps que vous m'avez consacré et votre aide et vos conseils précieux, Rachelle qui m'a été d'un soutien précieux pendant ces manips, mais aussi Nicole et l'ensemble des techniciens du laboratoire (dont Jean-Pascal Rivierre, que je n'oublie pas de citer comme promis) qui ont pris soin de mes échantillons jusque tard dans la nuit ! Je tiens à remercier particulièrement Thibault Charpentier pour le temps qu'il a passé à tenter de m'expliquer le monde fou de la RMN du solide et pour les expériences, mais aussi Arnaud Poulesquen et Adeline Dannoux-Papin pour leur aide avec la RPE. Merci également à Laurent Loumy et Hervé Largilliers qui ont passé du temps à créer mon porte-échantillon à partir de rien. Une partie de mon travail s'est concentrée sur une approche en simulation : merci à Christophe Mattera pour l'initiation au code MCNPX mais aussi pour les discussions et son aide lors de l'écriture de l'article. Enfin, un grand merci à Renaud Podor et Joseph Lautru pour les superbes images MEB que vous avez réussi à tirer de mes échantillons !

J'ai une pensée particulière pour l'ensemble des thésards/post-doc/CDD du LMPA, LCLT et LDMC avec qui nous avons partagé des moments en conférence, aux JSM ou à la marcoulienne : merci pour ces instants souvent inoubliables ! Une spéciale dédicace à Mélina qui a ouvert la voie et m'a toujours fait profiter de son « retour d'expérience » ☺  
Merci pour ces bons moments et pour ton aide.

Bon courage à Alexandre et Trilce, profitez-en à fond parce que même si c'est dur parfois, c'est une expérience unique et vous ne regretterez pas (Fabien je pense que le plus dur est passé ☺). Merci pour tous les bons moments qu'on a partagé ensemble ! Un merci particulier à mes partenaires d'apéro à Avignon (du CEA ou pas) sans qui rien n'aurait été pareil cette année : restez comme vous êtes les Gosus ! Merci à Nina et Benoît qui m'ont accueillie et soutenue pendant mes tournées à Saclay ! Et enfin merci à mes copines Caro et Nono qui ont toujours été là, depuis de nombreuses années et jusqu'à la soutenance : votre présence m'a beaucoup touchée.

Je terminerai en remerciant ma famille. Celle du sud qui a accueilli à bras ouverts la « petite parisienne » que j'étais depuis le début : merci pour votre gentillesse et votre optimisme sans faille. Et celle « du nord » (il paraît qu'au-dessus de Montélimar c'est le nord). Merci à mes grands-parents qui sont venus jusqu'ici pour me soutenir. J'ai une pensée particulière pour mon grand-père, mineur des premières heures à la Cogema, qui a su me raconter le nucléaire autrement. Je ne saurai jamais assez remercier mes parents : merci pour votre confiance sans limite depuis l'école maternelle, pour votre amour et votre présence tellement précieuse. Merci à mon petit frère qui est toujours si fier de moi et à qui je dis rarement que je suis très fière de lui. Enfin, j'ai eu la chance de vivre cette aventure et de partager tous ces moments avec mon amoureux : merci pour tout, pour ta confiance, ton soutien, ta générosité, ton humour et tout ce qui fait de toi ce que tu es. Sans toi rien n'aurait été pareil.





# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction</b> .....	<b>17</b>
1 Les déchets radioactifs en France .....	19
1.1 Production et gestion des déchets radioactifs en France .....	19
1.2 Les déchets de l'industrie électronucléaire.....	20
1.3 La gestion des déchets de Haute Activité.....	23
2 Le stockage des déchets vitrifiés.....	24
2.1 Concept .....	24
2.2 Évolution du stockage à long terme.....	25
3 Objectif du travail de thèse.....	26
<b>Chapitre 1</b> .....	<b>27</b>
<i>État de l'art et position du problème</i> .....	27
1 Le verre : structure et altération par l'eau .....	29
1.1 Structure du verre et propriétés .....	29
1.2 Altération par l'eau .....	33
1.3 Bilan.....	37
2 Interactions rayonnements-matière.....	38
2.1 Généralités .....	38
2.2 Effets de l'irradiation sur la structure et les propriétés du verre.....	42
2.3 Effets de la radiolyse de l'eau.....	46
2.4 Bilan.....	48
3 Effets de l'irradiation sur le verre au contact de l'eau .....	49
3.1 La radiolyse de l'eau aux interfaces .....	49
3.2 Effets de l'irradiation sur la cinétique d'altération du verre par l'eau .....	50
3.3 Effets de l'irradiation sur la structure de la pellicule d'altération.....	53
3.4 Comportement des actinides au cours de l'altération.....	54
3.5 Bilan.....	54
4 Conclusion : organisation de l'étude et du document .....	55
<b>Chapitre 2</b> .....	<b>57</b>
<i>Méthodologie et protocoles expérimentaux</i> .....	57
1 Les verres étudiés .....	59
1.1 Compositions.....	59
1.2 Élaboration des verres.....	61
1.3 Mise en forme .....	62
1.4 Caractérisations initiales des échantillons de verre .....	62
2 Protocoles expérimentaux.....	64
2.1 Expériences sur verres non radioactifs irradiés de façon externe .....	65
2.2 Expérience sur verre radioactif .....	76
3 Techniques de caractérisations.....	79
3.1 Analyses du lixiviat .....	79
3.2 Analyses du solide .....	83
4 Conclusion du chapitre .....	90
<b>Chapitre 3</b> .....	<b>91</b>
<i>Effets d'un dépôt d'énergie électronique sur la pellicule d'altération de verres simples</i> .....	91
1 Introduction .....	93
2 Dépôt d'énergie à bas TEL : irradiations aux électrons.....	95
2.1 Effets d'une pré-irradiation du verre sur son altération par l'eau .....	95
2.2 Stabilité de la pellicule d'altération sous irradiation électronique .....	114
2.3 Bilan : comparaison entre le comportement sous irradiation du verre initial et du verre altéré.....	127
3 Dépôt d'énergie à haut TEL : irradiations avec des Particules Alpha .....	132
3.1 Effets d'une pré-irradiation du verre sur son altération .....	133

3.2	Stabilité de la pellicule d'altération sous irradiation électronique .....	144
3.3	Bilan sur l'effet de l'irradiation électronique à haut TEL sur l'altération .....	149
4	Conclusion du chapitre .....	150
<b>Chapitre 4</b>	<b>.....</b>	<b>153</b>
	<i>Effet d'un dépôt d'énergie balistique sur l'altération d'un verre simple .....</i>	<i>153</i>
1	Introduction .....	155
2	Résultats.....	156
2.1	Contrôle de la cinétique hors irradiation .....	156
2.2	Effet de la dose cumulée sur la pellicule d'altération en régime de vitesse résiduelle .....	161
2.3	Morphologie des pellicules d'altération développées .....	167
2.4	Effet de l'irradiation sur l'interface pellicule d'altération/verre non altéré .....	169
3	Discussion.....	177
4	Conclusion du chapitre .....	181
<b>Chapitre 5</b>	<b>.....</b>	<b>183</b>
	<i>Altération d'un verre radioactif émetteur alpha .....</i>	<i>183</i>
1	Introduction .....	185
2	Modélisation du système .....	186
2.1	Objectif et principe.....	186
2.2	Résultats.....	189
2.3	Bilan de la modélisation .....	200
3	Résultats expérimentaux .....	202
3.1	Cinétique d'altération .....	202
3.2	Comportement du Cm.....	215
4	Conclusion du chapitre .....	218
<b>Conclusion générale</b>	<b>.....</b>	<b>221</b>
<b>Annexes</b>	<b>.....</b>	<b>231</b>
	<i>Informations complémentaires .....</i>	<i>231</i>
1	La radiolyse de l'eau.....	233
2	Composition des verres type R7T7 .....	237
2.1	R7T7 industriel (intervalles de composition).....	237
2.2	SON68.....	238
3	Caractéristiques des différents lots de verre utilisés dans cette thèse .....	239
3.1	Verres initiaux .....	239
3.2	Verres altérés .....	241
4	Détails des expériences d'irradiations externes .....	242
4.1	Irradiations aux électrons avec accélérateur ALIENOR .....	242
4.2	Irradiations aux électrons avec accélérateur SIRIUS .....	245
4.3	Irradiations aux alphas avec cyclotron au CEMHTI .....	248
4.4	Irradiations aux ions Au : accélérateur ARAMIS.....	249
5	Résultats des tests de lixiviation .....	251
5.1	Série 0 : verre Z4C4-Eu non irradié.....	251
5.2	Série 1 : verre Z4C4-Eu non irradié + irradié 10 MGy Alienor .....	252
5.3	Série 2 : verre Z4C4-La non irradié + irradié 10 MGy Alienor.....	254
5.4	Série 3 : verre Z4C4-Eu non irradié + irradié 500 MGy Sirius .....	257
5.5	Série alpha : poudre de verre Z4C4-Eu + pastille non irradiée + pastille irradiée .....	259
5.6	Série ions Au – ISG.....	261
5.7	Série ions Au – Z4C4-Eu.....	263
5.8	Verre dopé <sup>244</sup> Cm .....	265
6	Quantification des défauts en RPE.....	268
<b>Références bibliographiques</b>	<b>.....</b>	<b>269</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Classification et mode de gestion des déchets radioactifs [ANDRA 2015b] .....	19
Figure 2 - Crayons et assemblages de combustibles [CEA] .....	20
Figure 3 - Composition du combustible nucléaire usé (en pourcentage massique) d'après [ANDRA 2015b] .....	21
Figure 4 – Principales étapes du procédé PUREX (d'après [DEN 2008]). La zone grisée est l'étape qui nous intéresse dans la suite de ce manuscrit .....	22
Figure 5 - Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets radioactifs existants en 2013 [ANDRA 2015b] .....	23
Figure 6 – Concept du stockage géologique profond [Schumacher et al. 2016] .....	24
Figure 7 - Les différentes barrières isolant le colis de verre de l'environnement [Schumacher et al. 2016].....	25
Figure 8 - Phases schématisées de l'évolution tardive des colis de déchets en champ proche dans un stockage en formation géologique profonde (d'après [CEA 2002]).....	25
Figure 9 - Modèles décrivant la structure de verres de silice a) Modèle de Zachariassen b) Modèle de Greaves	29
Figure 10 – Principe de confinement des produits de fission dans la matrice vitreuse [DEN 2009] .....	32
Figure 11 - Évolution du débit de dose (a) et de la dose cumulée (b) dans un colis de verre R7T7 typique calculée par décroissance isotopique à l'aide du logiciel CALDERA.....	33
Figure 12 - Illustration de l'évolution de la vitesse d'altération.....	36
Figure 13 - Structure de la pellicule d'altération, d'après le modèle développé par les équipes du CEA (les épaisseurs des différentes couches sont purement illustratives).....	36
Figure 14 - Répartition de l'énergie déposée lors d'une désintégration $\alpha$ dans un verre émettant un noyau de recul de 0,1 MeV et une particule $\alpha$ de 5 MeV environ.....	39
Figure 15 - Phénomène prépondérant pour l'interaction rayonnement gamma-matière selon le numéro atomique du matériau et l'énergie du rayonnement .....	40
Figure 16 - Différents types d'irradiations externes pour simuler les effets de la radioactivité.....	42
Figure 17 – Clichés AFM des traces ioniques formées par irradiation avec des ions $^{238}\text{U}^{+32}$ (0,46 MeV/u) d'un verre a) CJ1 (Si-B-Na) et b) SON68 [Mir 2015] .....	43
Figure 18 - Variation de la dureté pour un verre dopé en curium ou un verre irradié aux ions lourds (Kr, Au) avec l'énergie déposée (issue de [Peuget et al. 2006b]).....	45
Figure 19 - Mécanismes élémentaires de la radiolyse de l'eau pure (d'après [Tribet 2007, Plante 2010, Rolland 2012, Kohan et al. 2013] .....	47
Figure 20 - Représentation schématique de l'étude bibliographique réalisée .....	48
Figure 21 - Vitesse initiale de différents verres en fonction de la température (d'après [Advocat et al. 2001])..	52
Figure 22 – Récapitulatif des différents effets observés et de la chronologie des phénomènes d'altération et d'irradiation – les couleurs indiquent les numéros des chapitres correspondant aux expériences.....	56
Figure 23 - Deux démarches complémentaires utilisées pour les études des effets d'une irradiation externe sur l'altération du verre .....	65
Figure 24 - Réacteurs Savillex® en PFA utilisés pour les lixiviations de verres non radioactifs.....	66
Figure 25 - Conteneur utilisé pour les irradiations sur l'accélérateur ALIENOR (à droite : photo, à gauche : vue schématique en coupe du conteneur rempli).....	68
Figure 26 - Système d'irradiation ALIENOR.....	69
Figure 27 - Simulation du dépôt d'énergie dans l'échantillon (partie inférieure du conteneur) .....	69
Figure 28 – A gauche, tube en titane et porte-échantillon en cuivre développés pour les irradiations sur l'accélérateur SIRIUS ; à droite, modélisation du dépôt d'énergie d'un électron par le code MCNPX.....	70
Figure 29 - Schéma de la voie de faisceau extrait du cyclotron du CEMHTI .....	71
Figure 30 - Description de la cellule en PCTFE utilisée pour les irradiations au CEMHTI. À gauche, photo d'une cellule montée, à droite, vue en coupe (plans de N. Raimboux) .....	72
Figure 31 - Simulation SRIM [Ziegler et al. 2008] de l'irradiation par un faisceau d'ions Au multi-énergies du verre Z4C4-Eu pour les ions pris séparément, la somme pondérée de ces profils et le profil de dépôt d'énergie simulé en mode multi-ions (la valeur de dE/dX est donnée pour 1 ion) .....	73
Figure 32 – Profil d'implantation des ions Au dans le verre ISG d'après l'analyse Tof-SIMS (rouge) et la simulation SRIM 2008 (bleu) [Ziegler et al. 2008].....	74
Figure 33 – Description de la mise en œuvre des irradiations aux ions Au de monolithes de verre .....	74
Figure 34 - Dépôt d'énergie électronique par les ions pour une irradiation avec des Au de 3,5 MeV dans Z4C4-Eu .....	75
Figure 35 – Débits de dose et doses cumulées $\alpha$ pour un colis type R7T7 .....	77
Figure 36 – Pot de lixiviation utilisé pour le verre radioactif et détail du joint Hélicoflex® recouvert d'or .....	77

Figure 37 - Transitions électroniques analysées pour l'ion $\text{Eu}^{3+}$ .....	84
Figure 38 - Principe de la spectroscopie Raman (issue de [Simon 2015]).....	85
Figure 39 - Montage utilisé pour l'acquisition de spectres Raman in-situ (irradiations avec des particules $\alpha$ ) – Photographie et schéma de principe .....	86
Figure 40 - Spectres Raman acquis in-situ sur un échantillon de verre altéré et irradié sous eau en mode continu (courbes noires) ou résolu en temps (courbes rouges). La luminescence de $\text{Eu}^{3+}$ est bien visible dans les deux cas (spectres de droite) mais dans le cas du mode résolu en temps, le spectre Raman, minoritaire, devient visible (spectres de gauche) .....	87
Figure 41 - Démarche en deux axes suivie pour les études présentées dans ce chapitre (cette figure a été présentée également au Chapitre 2) .....	94
Figure 42 - Spectres Raman du verre Z4C4-La irradié (à 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR) et non irradié, après retrait de la ligne de base et normalisation en intensité ; les attributions classiques des bandes sont indiquées sur la figure (d'après [Molieres 2012] et [Mir 2015]). Les spectres ont été acquis entre 100 et 1400 $\text{cm}^{-1}$ car la luminescence masquait le signal Raman au-delà.....	96
Figure 43 - Spectres Raman du verre Z4C4-Eu irradié (à 500 MGy sur l'accélérateur SIRIUS) et non irradié, données brutes (à gauche) et focus sur la région des $\text{Q}^n$ après retrait de la ligne de base et normalisation en intensité (à droite, bleu) ; focus sur la région des B(III) après retrait de la ligne de base (à droite, vert) les attributions classiques des bandes sont indiquées sur la figure (d'après [Mir 2015]).....	96
Figure 44 - Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ du verre Z4C4-Eu non irradié, irradié à 10 MGy en mode pulsé et irradié à 1 GGy en mode continu. Les spectres ont été normalisés en intensités. Les attributions classiques des bandes $\text{Q}_n$ sont indiquées.....	97
Figure 45 - Spectres de luminescence (en mode continu) acquis sur le verre Z4C4-Eu non irradié, irradié à 10 MGy en mode pulsé et irradié à 500 MGy en mode continu. Les lignes de bases ont été retirées et l'intensité normalisée. Les transitions électroniques de l' $\text{Eu}^{3+}$ sont indiquées.....	98
Figure 46 - Luminescence de l'euporium en mode résolu en temps acquis sur le verre Z4C4-Eu non irradié et irradié à 10 MGy en mode pulsé (les spectres ont été normalisés en intensité sur la raie résiduelle du laser (à 532 nm) .....	99
Figure 47 – Rapports entre l'aire de la bande $\text{Eu}^{2+}$ et la somme des aires des pics $\text{Eu}^{3+}$ issus des spectres de luminescence résolus en temps acquis sur des échantillons de verre Z4C4-Eu non irradié (Réf NI) ou irradiés à différentes doses, en mode continu (Sirius) ou pulsé (Alienor).....	100
Figure 48 - Spectres RPE acquis sur différents échantillons de verre Z4C4-E. Les spectres ont été normalisés par rapport à la masse d'échantillon et à l'atténuation utilisée. Encadré : signal simulé des différents types de défauts créés sous irradiation électronique dans des verres borosilicatés, d'après [Boizot et al. 1998] .....	101
Figure 49 - Spectres RPE des verres Z4C4-Eu et Z4C4-La irradiés sur ALIENOR à 10 MGy. Les signaux ont été normalisés par rapport à la masse de l'échantillon et à l'atténuation utilisée .....	102
Figure 50 – Spectres RPE des verres Z4C4-Eu irradiés jusqu'à 10 MGy en mode pulsé (ALIENOR) et continu (SIRIUS).....	102
Figure 51 – Comparaison des spectres RPE du verre Z4C4-Eu irradié à une dose de 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR acquis à différentes dates et sur deux appareils différents.....	103
Figure 52 - Pertes de masse normalisées et fractions lixiviées calculées d'après les relâchements en bore lors de deux séries de lixiviations statiques à 90 °C et S/V initial = 200 $\text{cm}^{-1}$ d'un verre sain et d'un verre irradié.....	105
Figure 53 – Évolution a) de la concentration en Si en solution et b) du pH à 90 °C pour les verres de la série 2 (Z4C4-La pré-irradié 10 MGy sur Alienor ou non pré-irradié).....	106
Figure 54 - Caractérisations des pellicules d'altérations issues des verres sains (en noir) et des verres irradiés à 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR (en rouge) : a) spectres Raman acquis sur les échantillons issus du verre dopé lanthane et b) spectres RMN acquis sur les échantillons issus du verre dopé euporium.....	108
Figure 55 - Spectres de luminescence en mode résolu en temps acquis sur les pellicules d'altérations issues des verres Z4C4-Eu sain (en noir) ou préalablement irradié à 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR (en rouge) .....	109
Figure 56 - Spectres de luminescence en mode continu acquis sur les pellicules d'altérations issues des verres Z4C4-Eu sain (en noir) ou préalablement irradié à 500 MGy sur l'accélérateur SIRIUS (en rouge) .....	110
Figure 57 – Spectres RPE a) du verre Z4C4-Eu irradié 500 MGy sur SIRIUS et de la pellicule d'altération issue de ce verre et b) du verre Z4C4-Eu non irradié et de la pellicule d'altération issue de ce verre .....	110
Figure 58 – Effet d'un traitement thermique à 90 °C sur le spectre RPE du verre Z4C4-Eu irradié à 500 MGy (accélérateur Sirius) .....	111
Figure 59 – Spectres RPE acquis sur des verres altérés issus d'un verre Z4C4-Eu non irradié (noir) et d'un verre Z4C4-Eu irradié 500 MGy sur l'accélérateur SIRIUS (vert) [Série 3] .....	112

Figure 60 – Comparaison des spectres RPE normalisés en intensité du verre irradié à 500 MGy (en rouge) et de la pellicule d'altération issue de ce verre (en vert) [Série 3].....	113
Figure 61 – Suivi d'altération à cœur des verres a) Z4C4-Eu et b) Z4C4-La : pertes de masse normalisées (PMN) en bore et fractions lixiviées .....	114
Figure 62 - Analyse ATG-ATD du verre Z4C4-Eu (non irradié) altéré à cœur .....	115
Figure 63 – Clichés MEB d'un grain de verre altéré non irradié (à gauche) et irradié à 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR (à droite). L'analyse EDS de ces grains de verres altérés permet de mettre en évidence la limite entre la pellicule d'altération avec le verre non altéré (le Zr est retenu dans la pellicule d'altération, contrairement au Na).....	117
Figure 64 – Cliché MEB d'un grain de verre Z4C4-Eu altéré puis irradié sur l'accélérateur SIRIUS jusqu'à une dose de 400 MGy .....	118
Figure 65 - Spectres Raman acquis sur différents échantillons de verres Z4C4-Eu altérés à cœur. a) référence non irradiée ; b) irradié sous air après séchage, 8,7 MGy (ALIENOR) ; c) irradié sous lixiviat désaéré, 10 MGy (ALIENOR) ; irradié sous air après séchage, 100 MGy (SIRIUS) ; irradié sous air après séchage, 1 GGy (SIRIUS)	119
Figure 66 – Zones d'intérêt analysées après retrait de la ligne de base et normalisation en intensité des spectres Raman des verres Z4C4-Eu altérés à cœur. a) référence non irradiée ; b) irradié sous air après séchage, 8,7 MGy (ALIENOR) ; c) irradié sous lixiviat désaéré, 10 MGy (ALIENOR) ; irradié sous air après séchage, 100 MGy (SIRIUS) ; irradié sous air après séchage, 1 GGy (SIRIUS). À gauche, bande des Q <sup>n</sup> et à droite, bande de déformation Si-O-Si et B-O-Si.....	119
Figure 67 – Spectres expérimentaux et données de la base RRUFF pour identification des phases cristallisées observées localement sur les verres altérés. Les spectres expérimentaux (en noir) ont été obtenus par soustraction d'un spectre présentant un pic fin correspondant à une phase cristallisée et de son équivalent sans pic de phase cristallisée .....	120
Figure 68 - Spectres RMN MAS du <sup>29</sup> Si acquis sur des gels d'altération issus du verre Z4C4-Eu, avant irradiation ou après irradiation à 10 MGy (accélérateur ALIENOR) et 1 GGy (accélérateur SIRIUS) .....	121
Figure 69 – Spectres RMN CP-MAS <sup>1</sup> H- <sup>29</sup> Si de verres Z4C4-Eu altérés puis irradiés avec l'accélérateur ALIENOR, dans leur lixiviat désaéré sous argon (5 et 10 MGy) ou après séchage et sous air (8,7 MGy) .....	122
Figure 70 - Spectres de luminescence continue acquis sur la pellicule d'altération du verre Z4C4-Eu avant et après irradiation à différentes doses sur l'accélérateur ALIENOR .....	123
Figure 71 – À gauche, spectres de luminescence résolue en temps acquis sur des échantillons de verre Z4C4-Eu altérés à cœur et irradiés dans différentes conditions ; à droite, rapports Eu <sup>2+</sup> /Eu <sup>3+</sup> calculés à partir de la déconvolution des différentes bandes (l'échelle utilisée pour la Figure 47 est reprise ici pour comparaison)..	124
Figure 72 - Spectres RPE acquis sur les pellicules d'altérations du verre Z4C4-Eu avant (noir) et après irradiation dans différentes conditions, sur les deux accélérateurs et à différentes doses .....	125
Figure 73 – Spectres RPE normalisés en intensités du verre non altéré irradié (orange) et du verre altéré puis irradié (bleu). Les valeurs des g sont indiquées sur les spectres .....	126
Figure 74 - Résultat de la double intégration permettant la quantification relative des défauts créés sous irradiation électronique sur le gel d'altération, dans différentes conditions d'irradiation. La ligne en pointillés sert de guide visuel .....	127
Figure 75 - Spectres de luminescence des ions Eu <sup>3+</sup> pour un verre initial (non irradié – courbe rouge) et un verre altéré (non irradié – courbe noire) .....	128
Figure 76 - Comparaison des spectres RPE acquis sur le verre Z4C4-Eu non altéré et irradié à 0,5 GGy (rouge) et sur la pellicule d'altération issue du verre Z4C4-Eu, irradiée à 1 GGy (bleu) .....	129
Figure 77 – Quantités de défauts dans l'ensemble des échantillons de verre, altérés (bleu) ou non (rouge), irradiés à différentes doses. Les lignes en pointillés servent de guide visuel .....	129
Figure 78 – Illustration schématique de la différence de TEL entre a) l'électron et b) la particule $\alpha$ .....	132
Figure 79 – Spectres Raman acquis pendant l'irradiation du verre Z4C4-Eu .....	133
Figure 80 – Spectres Raman acquis en mode résolu en temps, dans la configuration in-situ, a) sur le verre Z4C4-Eu irradié à 410 MGy, sous faisceau ou après arrêt du faisceau de particules $\alpha$ et b) sur le verre Z4C4-Eu avant irradiation et après irradiation à 410 MGy, après arrêt du faisceau.....	134
Figure 81 – Spectres Raman ex-situ du verre avant (noir) et après (rouge) irradiation avec des particules $\alpha$ jusqu'à une dose de 410 MGy.....	135
Figure 82 – Spectres de luminescence acquis pendant l'irradiation du verre Z4C4-Eu .....	135
Figure 83 - Spectres de luminescence acquis en mode résolu en temps, dans la configuration in-situ, a) sur le verre Z4C4-Eu irradié à 410 MGy, sous faisceau ou après arrêt du faisceau de particules $\alpha$ et b) sur le verre Z4C4-Eu avant irradiation et après irradiation à 410 MGy, après arrêt du faisceau.....	136

Figure 84 – Spectres de luminescence de l'Eu <sup>3+</sup> acquis sur un verre Z4C4-Eu avant (noir) et après (rouge) irradiation avec des particules $\alpha$ jusqu'à une dose de 410 MGy .....	137
Figure 85 – Schéma d'une pastille de verre irradiée aux particules $\alpha$ .....	137
Figure 86 – Pertes de masse normalisées calculées pour le bore et le sodium et épaisseur altérée calculée d'après les PMN en bore, lors de l'altération des pastilles de verre Z4C4-Eu irradiées aux particules $\alpha$ et non irradiées. Les résultats sont ici représentatifs de la poudre de verre non irradiée ajoutée au fond du réacteur .....	138
Figure 87 - Évolution de la concentration en solution du silicium lors de l'altération des pastilles de verre irradiée aux particules $\alpha$ et non irradiée. Les résultats sont ici représentatifs de la poudre de verre non irradiée ajoutée au fond du réacteur .....	139
Figure 88 - Pellicule d'altération développée sur la pastille de verre Z4C4-Eu non irradiée .....	140
Figure 89 - Pellicule d'altération développée dans la zone irradiée (au centre) de la pastille de verre Z4C4-Eu préalablement irradié aux particules $\alpha$ à 410 MGy.....	140
Figure 90 – Pellicule d'altération développée dans la zone non irradiée (le bord) de la pastille de verre Z4C4-Eu préalablement irradié aux particules $\alpha$ à 410 MGy.....	140
Figure 91 – Profils de concentration en B et en Na selon la profondeur dans les trois zones d'intérêt. L'intensité a été normalisée par rapport au Zr puis à l'intensité dans le verre non altéré, prise comme référence .....	141
Figure 92 - Profil de concentration en B selon la profondeur dans les trois zones d'intérêt, entre 1500 et 5000 nm. L'intensité a été normalisée par rapport au Zr puis à l'intensité dans le verre non altéré, prise comme référence. Les lignes droites en pointillés sont des indicateurs de la pente de la montée à l'interface .....	143
Figure 93 – Cliché MEB d'une pastille de verre Z4C4-Eu altérée à 90°C à S/V = 1 cm <sup>-1</sup> , enrobée et polie sur la tranche .....	145
Figure 94 – a) Schéma d'une pastille irradiée sous eau et b) Cliché d'une pastille altérée après irradiation sous eau à 0,4 GGy, vue de dessus analysée par microscopie optique.....	146
Figure 95 – Spectres Raman acquis pendant l'irradiation, dans son lixiviat, d'un verre Z4C4-Eu altéré .....	146
Figure 96 – Spectres Raman ex-situ acquis sur les pellicules d'altérations des pastilles irradiées dans différentes conditions et non irradiées (ZNI = zone périphérique non irradiée de la pastille).....	147
Figure 97 – Spectres de luminescence acquis pendant l'irradiation, dans son lixiviat, d'un verre Z4C4-Eu altéré .....	148
Figure 98 – Principe de mise en œuvre des irradiations aux ions Au .....	155
Figure 99 – Pertes de masse normalisées calculées à partir des concentrations en bore et en sodium déterminées par ICP-AES sur des prélèvements réguliers de lixiviat.....	156
Figure 100 – Évolution des concentrations en Si dans le lixiviat des deux verres étudiés. Les lignes en pointillés représentent les limites de solubilité de la silice amorphe à 90°C pour la gamme de pH des lixiviats .....	157
Figure 101 – Profil ToF-SIMS des différents éléments i selon la profondeur (exemple de la zone non irradiée de l'échantillon ISG - fluence IX – altéré 82 jours) .....	158
Figure 102 – Évolution de l'épaisseur altérée en fonction du temps, pour le verre Z4C4-Eu (orange) et le verre ISG (bleu), calculée d'après l'analyse ToF-SIMS des zones non irradiées des monolithes (symboles pleins) ou d'après les relâchements en bore dans le lixiviat, représentatifs de la poudre de verre (symboles vides) .....	160
Figure 103 - Profil ToF-SIMS des différents éléments i selon la profondeur (exemple de la zone irradiée de l'échantillon ISG - fluence IX – altéré 82 jours). Le profil est donné après normalisation par rapport au profil du Zr puis normalisation par la valeur maximum .....	161
Figure 104 – Profils de concentration en B dans les échantillons de verre ISG, irradiés à différentes fluences (+ zones non irradiées en noir) altérés 13 jours.....	162
Figure 105 – Épaisseurs des pellicules d'altération développées dans les zones irradiées ou non irradiées des échantillons de verre ISG et Z4C4-Eu altérés respectivement 13 et 8 jours .....	163
Figure 106 – Évolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération développée dans les zones irradiées et non irradiées des échantillons de verre ISG et Z4C4-Eu irradiés respectivement à 2,79.10 <sup>21</sup> keV/cm <sup>3</sup> et 2,25.10 <sup>20</sup> keV/cm <sup>3</sup> .....	164
Figure 107 – Épaisseurs altérées en fonction de la racine carrée du temps pour le verre ISG dans les zones non irradiées (bleu) et dans les zones irradiées à 2.10 <sup>20</sup> keV/cm <sup>3</sup> (vert foncé) et 2,79.10 <sup>21</sup> keV/cm <sup>3</sup> (vert clair). Les deux séries (ZI et ZNI) sont ajustées par régression linéaire et la pente et le coefficient de corrélation sont indiqués sur le graphique. Le point marqué en rouge a été ignoré pour l'ajustement car il ne semble pas pertinent .....	165
Figure 108 – Évolution du coefficient de diffusion apparent avec l'endommagement balistique pour les zones irradiées (bleu foncé et orange) et pour les références non irradiées (carrés bleu clair et rouge) des deux verres étudiés. L'erreur a été fixée à 10 %.....	166

Figure 109 – Schéma de la fracture de l'échantillon et de l'observation de la tranche réalisée au MEB .....	167
Figure 110 – Clichés MEB acquis sur a) un échantillon de verre ISG irradié à une dose balistique de $3,34.10^{21}$ keV.cm <sup>-3</sup> , et altéré pendant 13 jours et b) un échantillon de verre Z4C4-Eu, irradié à une dose balistique de $2,79.10^{21}$ keV.cm <sup>-3</sup> , et altéré pendant 23 jours. Les images numérotées 1 sont une vue d'ensemble de la limite entre zone irradiée et zone non irradiée et les images numérotées 2 sont des agrandissements .....	168
Figure 111 – Clichés MET de l'échantillon Z4C4-Eu irradié à $2,79.10^{21}$ keV.cm <sup>-3</sup> et altéré 3 jours dans a) la zone irradiée et b) la zone non irradiée. Les lignes blanches correspondent à la couche de métallisation .....	169
Figure 112 – Profils de concentration en B pour la zone irradiée et non irradiée de l'échantillon de verre ISG irradié à une dose balistique de $3,34.10^{21}$ keV.cm <sup>-3</sup> altéré pendant 13 jours.....	170
Figure 113 – Profil de concentration en B pour les zones non irradiées du verre Z4C4-Eu altéré à différentes durées. Les pentes des montées sont indiquées en pointillés, la première pente servant de référence (100 %) et les suivantes ayant été calculées par rapport à celle-ci. Les croix marquent le début de la montée du profil en bore .....	170
Figure 114 – Paramètre $\omega$ traduisant la rugosité de l'interface d'après les profils ToF-SIMS sur le bore en fonction de l'épaisseur altérée, pour les échantillons de verre Z4C4-Eu dans les zones non irradiées (bleu) ou irradiées à $2,25.10^{20}$ keV.cm <sup>-3</sup> (orange), pour différentes durées d'altération.....	171
Figure 115 – Profil ToF-SIMS en bore pour des échantillons de verre ISG dans une zone non irradiée après 32 jours d'altération (épaisseur altérée = 103 nm) et dans une zone irradiée à $5,59.10^{19}$ keV.cm <sup>-3</sup> après 13 jours d'altération (épaisseur altérée = 101 nm).....	172
Figure 116 – Représentation schématique de l'orientation des analyses ToF-SIMS et cartographies EELS sur les monolithes altérés .....	172
Figure 117 – Cartographies EELS au seuil du bore réalisées à l'interface pellicule d'altération/verre non altéré dans des lames FIB de l'échantillon ISG irradié à une dose balistique de $3,34.10^{21}$ keV.cm <sup>-3</sup> , et altéré pendant 13 jours extraites a) dans la zone non irradiée ou b) dans la zone irradiée .....	173
Figure 118 – Exemple de profil en intensité selon l'axe des Z sur la zone irradiée de l'échantillon ISG. L'intensité en B est donnée en unités arbitraires .....	174
Figure 119 – Profils en bore selon l'axe Z issus du traitement des cartographies EELS au seuil du bore, pour différentes hauteurs X de zone d'analyse, sur la zone irradiée de l'échantillon .....	174
Figure 120 – Profils en bore selon l'axe Z issus du traitement des cartographies EELS au seuil du bore pour une hauteur de zone d'analyse X = 170 nm, pour l'échantillon ISG dans la zone irradiée (orange) et non irradiée (bleue).....	175
Figure 121 - Profils en bore selon l'axe Z issus du traitement des cartographies EELS au seuil du bore pour une hauteur de zone d'analyse h = 170 nm, pour l'échantillon ISG dans la zone irradiée (orange) et non irradiée (bleue) ; résultats des ajustements avec l'Équation 18 .....	175
Figure 122 – Ajustements des profils en bore des zones irradiées et non irradiées .....	176
Figure 123 – Évolution du coefficient de diffusion apparent avec l'endommagement balistique pour les zones irradiées (carrés bleu foncé) et pour les références non irradiées (carrés bleu clair). L'évolution de la dureté Vickers est tracée également pour comparaison (cercles roses).....	177
Figure 124 – Évolution de la bande de vibration caractéristique de l'angle Si-O-Si pour un verre CJ1 irradié avec des ions Au [de Bonfils et al. 2010].....	178
Figure 125 – Schéma d'évolution de la structure des verres de borosilicates sous l'effet des désintégrations $\alpha$ .....	179
Figure 126 – Évolution au cours du temps du débit de dose dans un colis type R7T7 .....	185
Figure 127 – Représentation schématique, utilisée pour la simulation, d'un grain de verre entouré d'eau. L'interface verre/eau est considérée comme l'origine de l'axe. $d_s$ représente la distance entre une surface définie et l'origine, tandis que $d_L$ représente la distance entre le centre de la couche considérée et l'origine. ....	188
Figure 128 – Représentation schématique de la maille unitaire de l'empilement choisi pour simuler une poudre de verre .....	189
Figure 129 – Profil du flux de particules traversant les différentes interfaces correspondant aux couches élémentaires éloignées d'une distance $d_s$ de l'interface .....	190
Figure 130 - Profil du débit de dose dans les couches éloignées d'une distance $d_L$ de l'interface .....	191
Figure 131 – Évolution du TEL en fonction de l'énergie de la particule incidente, dans le verre et dans l'eau (d'après SRIM 2008 [Ziegler et al. 2008]).....	193
Figure 132 – Évolution des valeurs de TEL normalisées par la masse volumique dans l'eau et dans le verre, pour des particules incidentes d'énergie comprise entre 10 keV et 5,8 MeV. En rouge, droite de régression linéaire .....	193

Figure 133 – Profil de débit de dose à l’interface verre/eau d’après les calculs de simulation par MCNPX ; ajustements par une exponentielle décroissante de chaque segment (Origin 9.1) .....	194
Figure 134 – Profil de débit de dose à l’interface verre/eau d’après la simulation par MCNPX et d’après le modèle général proposé (Équation 25 et Équation 26) .....	195
Figure 135 – Représentation schématique de la maille unitaire de l’empilement choisi pour simuler une poudre de verre : a) schéma en 3 dimensions des grains de verres et b) représentation schématique des différents points importants et des plans intéressants dans la cellule .....	196
Figure 136 – Détail du plan B de la maille unitaire, avec 2 grains de verre et leur champ d’irradiation représentés .....	197
Figure 137 – Cartographie du débit de dose dans les plans A et B .....	198
Figure 138 - Cartographie du débit de dose dans un plan de 3 sphères dans le cas de points de contact entre les sphères.....	200
Figure 139 - Pertes de masse normalisées calculées d'après les prélèvements bruts pour les trois éléments traceurs : B, Na et Li .....	203
Figure 140 – Évolution des pertes de masse normalisées en bore en fonction du temps pour le verre dopé en <sup>244</sup> Cm, le verre dopé en <sup>239</sup> Pu et la référence non radioactive.....	204
Figure 141 – Pertes de masse normalisées calculées d’après les relâchements en bore en solution sur les fractions filtrées, en fonction de la racine carrée du temps d’altération ; ajustement par régression linéaire .	206
Figure 142 - Pertes de masse normalisées calculées d’après les relâchements en bore en solution sur les fractions filtrées, en fonction de la racine carrée du temps d’altération, pour les deux expériences de référence .....	207
Figure 143 - Évolution des concentrations en Si en solution (mg/l) et valeurs de la littérature. L’erreur sur ces concentrations est évaluée à 3 % et les barres d’erreurs sont contenues dans les symboles.....	208
Figure 144 – Évolution de la teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans le lixiviat du verre dopé au <sup>244</sup> Cm .....	210
Figure 145 – Évolution du rapport r/r0 entre la vitesse d’altération d’un verre SON68 au temps t et sa vitesse initiale d’altération selon le pH de la solution [Gin et al. 2001a].....	211
Figure 146 – Données de la littérature([Gin et al. 2001a] et [Rolland 2012]) sur la vitesse résiduelle d’altération de verres type R7T7 selon le pH et comparaison avec ce travail (verre dopé en <sup>244</sup> Cm).....	212
Figure 147 – Évolution de la concentration en curium en solution (une échelle logarithmique a été utilisée en ordonnée) .....	215
Figure 148 - Mécanismes élémentaires de la radiolyse de l'eau pure (d’après [Tribet 2007, Plante 2010, Rolland 2012, Kohan et al. 2013] .....	233
Figure 149 - Grappes formées autour de la trajectoire d'une particule incidente (tirée de [Foos 1994]).....	234
Figure 150 - Évolution des rendements primaires dans l'eau neutre en fonction de la température (tirée de [Ferradini et al. 1999] d’après [Elliot et al. 1993]) .....	236
Figure 151 - ATG-ATD du verre Z4C4-Eu (non altéré) .....	240
Figure 152 - ATG-ATD du verre Z4C4-Eu altéré à cœur.....	241
Figure 153 - Conteneur utilisé pour les irradiations sur l'accélérateur ALIENOR (à droite : photo, à gauche : vue schématique en coupe du conteneur rempli).....	242
Figure 154 - Système d'irradiation ALIENOR.....	243
Figure 155 - Simulation du dépôt d'énergie dans l'échantillon (partie inférieure du conteneur). L'abscisse est exprimée en millimètres .....	243
Figure 156 - Schéma de la configuration des irradiations sur l'accélérateur SIRIUS.....	245
Figure 157 - Tube en titane et porte-échantillon en cuivre développés pour les irradiations sur l'accélérateur SIRIUS.....	246
Figure 158 - Courbe de saturation réalisée pour le verre altéré à 100 % et irradié à 1 GGy .....	268

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Définition des unités $Q^n$ du réseau silicaté, avec BO pour Bridging Oxygens et NBO pour Non-Bridging Oxygens.....	30
Tableau 2 - Classification des principaux oxydes utilisés dans ce travail .....	31
Tableau 3 - TEL de différentes particules dans l'eau .....	40
Tableau 4 - Compositions théoriques des verres utilisés (en pourcentages massiques d'oxydes).....	59
Tableau 5 - Composition théorique du verre complexe type R7T7 dopé à 0,43% en $^{244}\text{CmO}_2$ .....	60
Tableau 6 - Composition isotopique du précurseur utilisé pour la fabrication du verre, donnée initialement par le fabricant, puis vérifiée par calorimétrie en 2001 et calculée par décroissance radioactive avec le code de calcul CALDERA (seuls les isotopes majoritaires sont présentés) .....	61
Tableau 7 - Récapitulatif des paramètres des expériences (* la valeur de surface spécifique pour le verre dopé au $^{244}\text{Cm}$ a été mesurée sur un échantillon non radioactif de poudre préparée selon le même protocole).....	64
Tableau 8 – Doses d'irradiations électroniques atteintes sur différents échantillons selon l'accélérateur utilisé.....	67
Tableau 9 - Caractéristiques des accélérateurs d'électrons utilisés .....	67
Tableau 10 – Conditions d'endommagement du verre Z4C4-Eu avec des ions Au multi-énergies (d'après simulation SRIM 2008 et après correction).....	75
Tableau 11 - Caractéristiques du verre complexe dopé en $^{244}\text{Cm}$ (A230) (les valeurs données ici correspondent aux sommes des doses électroniques et balistiques) .....	76
Tableau 12 – Incertitudes associées aux différentes analyses de solution .....	82
Tableau 13 – Incertitudes associées aux différentes grandeurs calculées.....	82
Tableau 14 - Géométrie utilisée selon les techniques de caractérisations et le matériau analysé .....	83
Tableau 15 – Paramètres des séries de lixiviation réalisées pour étudier l'effet de la pré-irradiation du verre sur son comportement à l'altération .....	105
Tableau 16 – Valeurs de vitesse d'altération calculée entre 0 et 1 jour pour 2 séries de lixiviation, d'après les pertes de masse normalisées en B. Ces vitesses ayant été calculées à partir de l'origine et du premier point, aucune erreur n'y a été associée, il s'agit d'un ordre de grandeur.....	106
Tableau 17 – Vitesses d'altération calculées dans le régime de vitesse résiduelle pour la série 2 à partir des points à 7 j, 10 j et 17 j .....	107
Tableau 18 – Concentrations des différents éléments du lixiviat du verre Z4C4-Eu après désaération par bullage Ar, mise en conteneur Ti, irradiation et remise à l'air .....	116
Tableau 19 – Compositions molaires élémentaires du verre étudié par [Olivier et al. 2005] et de la pellicule d'altération du verre Z4C4-Eu .....	122
Tableau 20 – Épaisseurs des pellicules d'altérations des trois zones d'intérêt calculées par rapport au profil du bore .....	142
Tableau 21 – Vitesses résiduelles calculées d'après les relâchements en bore sur la poudre de verre .....	158
Tableau 22 – Coefficients de diffusion apparents calculés dans les zones irradiées et non irradiées du verre ISG .....	165
Tableau 23 – Paramètres d'ajustements des profils en bore dans la zone irradiée ou non .....	176
Tableau 24 – Caractéristiques du verre dopé au $^{244}\text{Cm}$ utilisé pour la modélisation du dépôt d'énergie à l'interface verre/eau .....	186
Tableau 25 – Compositions massiques (en %wt en oxydes) du verre utilisé pour la modélisation du dépôt d'énergie à l'interface verre/eau .....	187
Tableau 26 – Parcours d'une particule $\alpha$ dans les matériaux considérés, calculé à l'aide du logiciel SRIM 2008 [Ziegler et al. 2008] .....	187
Tableau 27 – Masses volumiques de l'eau et du verre et valeurs du TEL dans ces matériaux pour une particule $\alpha$ de 3,2 MeV .....	192
Tableau 28 – Paramètres d'ajustement des exponentielles décroissantes utilisées pour décrire le profil du débit de dose dans le verre et dans l'eau et valeur du coefficient de corrélation correspondant .....	195
Tableau 29 – Débits de dose calculés en différents points de la maille unitaire (pour rappel, le débit de dose au cœur du verre vaut 20 570 Gy/h).....	198
Tableau 30 – Comparaison entre les vitesses finales d'altération de différentes expériences sur un verre type SON68 .....	205
Tableau 31 – Concentration en anions mesurées en fin d'expérience sur les fractions brutes des lixiviats du verre dopé en $^{244}\text{Cm}$ et des verres de référence.....	209
Tableau 32 – Facteur de rétention calculé pour le curium par rapport au bore .....	217

Tableau 33 - Rendements primaires pour le rayonnement gamma du $^{60}\text{Co}$ ou des électrons (0.1 - 10 MeV) et pour un pH compris entre 3 et 11 [Le Caer 2011].....	235
Tableau 34 – Intervalles de composition et composition moyenne (en pourcentages massiques d'oxydes) pour les verres industriels R7T7 [CEA 2010].....	237
Tableau 35 – Composition théorique du verre SON68, simulant non radioactif du verre R7T7 industriel [Rolland 2012] .....	238
Tableau 36 – Conditions d'élaboration des verres. Les verres ont été fondus à $T_E$ puis coulés puis recuits 1h à $T_R$ . Le verre refroidit ensuite à $V_1$ pendant $T_1$ puis éventuellement à $V_2$ pendant $T_2$ .....	239
Tableau 37 – Composition des verres altéré à cœur d'après les analyses ICP-AES .....	241
Tableau 38 - Paramètres d'acquisition et dose totale reçue par les échantillons irradiés sur l'accélérateur SIRIUS .....	247
Tableau 39 - Conditions d'endommagement du verre ISG avec des ions Au multi-énergies (d'après simulation SRIM 2008 [Ziegler et al. 2008] et après correction) .....	249

# Introduction



# 1 LES DÉCHETS RADIOACTIFS EN FRANCE

## 1.1 Production et gestion des déchets radioactifs en France

En France, différents secteurs sont à l'origine de la production de déchets radioactifs : l'industrie électronucléaire est le principal producteur (60 % du volume total) mais d'autres activités comme la recherche (27 %), le secteur médical (1 %) et de la défense (9 %) par exemple sont également concernées [ANDRA 2015b].

Le caractère radioactif de ces déchets impose un traitement particulier notamment en termes de sûreté. Afin de permettre une gestion adaptée, ces déchets sont classés selon 2 critères :

- leur niveau de radioactivité : selon la quantité et la nature des éléments qu'ils contiennent, 4 niveaux d'activité se distinguent : très faible activité (TFA), faible activité (FA), moyenne activité (MA) ou haute activité (HA) ;
- leur durée de vie : elle dépend de la période radioactive des principaux radionucléides contenus dans le déchet. Une période inférieure à 31 ans, pour laquelle l'activité est divisée par 1000 après environ 300 ans, est considérée comme courte ; au-delà il s'agit de déchets à vie longue. Les déchets dont la période est inférieure à 100 jours sont traités dans les filières traditionnelles une fois que le niveau de radioactivité a décru suffisamment.

		PÉRIODE		
		Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
ACTIVITÉ	Très faible activité (TFA)	<i>Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles</i>	<b>Stockage de surface</b> <i>(Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)</i>	
	Faible activité (FA)		<b>Stockage de surface</b> <i>(Centre de stockage de l'Aube - CSA)</i>	<b>Stockage à faible profondeur</b> <i>(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)		<b>Stockage réversible profond</b> <i>(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>	

Figure 1 - Classification et mode de gestion des déchets radioactifs [ANDRA 2015b]

Les déchets sont ainsi classés en 5 catégories. Tout d'abord, on distingue les déchets de très faible activité (TFA) ainsi que les déchets de faible ou moyenne activité avec une période radioactive courte (FMA-VC). Ces déchets sont issus généralement de la maintenance, du fonctionnement et du démantèlement des installations nucléaires. Faiblement radioactifs, ils sont stockés dans les sites de surface de Morvilliers et Soullaines dans l'Aube. Les déchets à vie longue de faible activité (FA-VL) sont essentiellement des déchets radifères et les déchets de graphite provenant des réacteurs de première génération Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG)[ANDRA 2015a]. Enfin, les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) et de haute activité (HA) sont principalement issus de l'industrie électronucléaire et notamment du traitement des combustibles usés des réacteurs actuels.

## 1.2 Les déchets de l'industrie électronucléaire

### 1.2.1 Le cycle du combustible

Dans un souci d'indépendance énergétique, la France a depuis les années 1970 fait le choix d'utiliser majoritairement l'industrie électronucléaire pour sa production d'électricité civile. Actuellement plus de 75 % de la production totale d'électricité française est d'origine nucléaire [RTE 2015] grâce au fonctionnement de 58 réacteurs à eau pressurisée (REP).

Deux types de combustibles sont utilisés dans les réacteurs français :

- le combustible UOx (pour Uranium Oxide) composé de dioxyde d'uranium ;
- le combustible MOx (pour Mixed Oxide) composé d'oxydes mixtes uranium et plutonium, dans lequel le plutonium est issu du retraitement du combustible utilisé.

Le combustible nucléaire se présente sous la forme de pastilles céramiques cylindriques introduites dans le cœur des réacteurs nucléaires sous la forme d'assemblages de crayons ou gaines de combustibles (Figure 2).

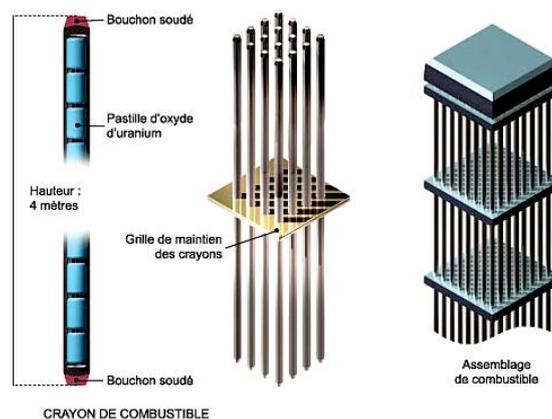


Figure 2 - Crayons et assemblages de combustibles [CEA]

Après 3 ans passés en réacteur, le combustible nucléaire utilisé est composé d'uranium (environ 95 %), de plutonium (1 %), de produits de fissions formés pendant les réactions de fission (PF, 4 %) et d'actinides mineurs (AM,  $\approx 0,1$  %) créés par captures neutroniques successives [IAEA 2009] (Figure 3).

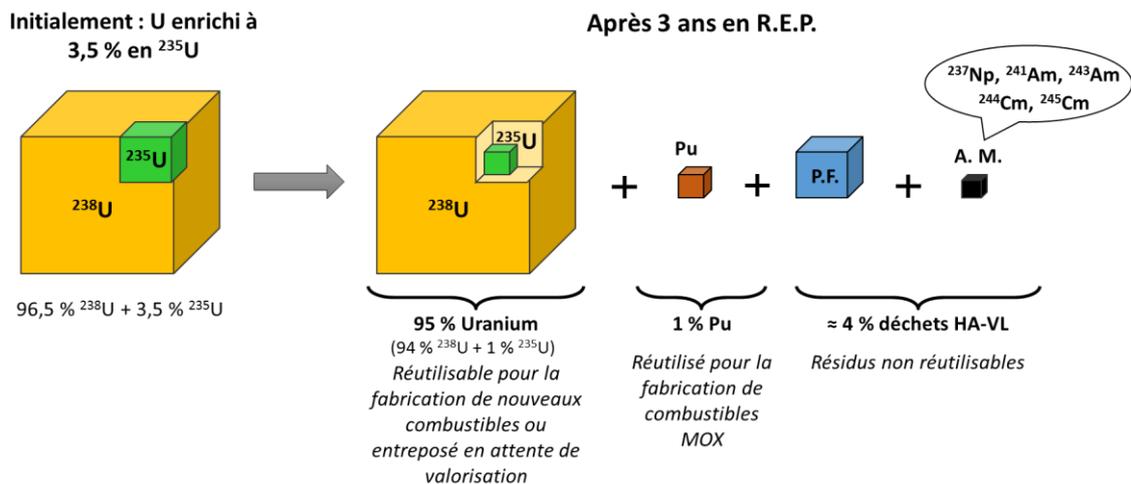


Figure 3 - Composition du combustible nucléaire usé (en pourcentage massique) d'après [ANDRA 2015b]

Afin de préserver les ressources en uranium et de conditionner au mieux les déchets ultimes issus des centrales nucléaires, la France a fait le choix depuis les années 1980 d'un cycle du combustible nucléaire « fermé », c'est-à-dire que le combustible usé est retraité pour pouvoir ensuite réutiliser les éléments valorisables comme l'uranium et le plutonium.

Le combustible usé est entreposé dans un premier temps afin de diminuer sa puissance thermique puis va être transporté à l'usine d'AREVA de La Hague pour y être retraité par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction).

### 1.2.2 Le procédé PUREX

Ce procédé, mis au point dès 1945, a été le seul procédé de retraitement utilisé à l'échelle industrielle en France [DEN 2008]. Il a pour objectif d'une part de séparer l'uranium et le plutonium et de les purifier afin de permettre leur réutilisation, d'autre part de conditionner les différents déchets non réutilisables sous une forme adaptée au stockage.

Le procédé se compose de différentes étapes, schématisées sur la Figure 4 :

- Mise en solution de U, Pu, des AM et PF dans l'acide nitrique concentré ;
- Compactage des déchets de structure (coques et embouts) et obtention de conteneurs standard de déchets compactés (CSD-C) ;
- Séparation et purification de U et Pu sous forme de nitrates par des cycles d'extraction liquide-liquide (l'extractant utilisé est le TriButylPhosphate noté TBP) ;
- Conversion du nitrate de Pu en oxyde ;
- Opérations de recyclage de l'acide nitrique et du solvant ;
- Opérations de traitements des effluents gazeux ;
- Vitrification des produits de fission et actinides mineurs.

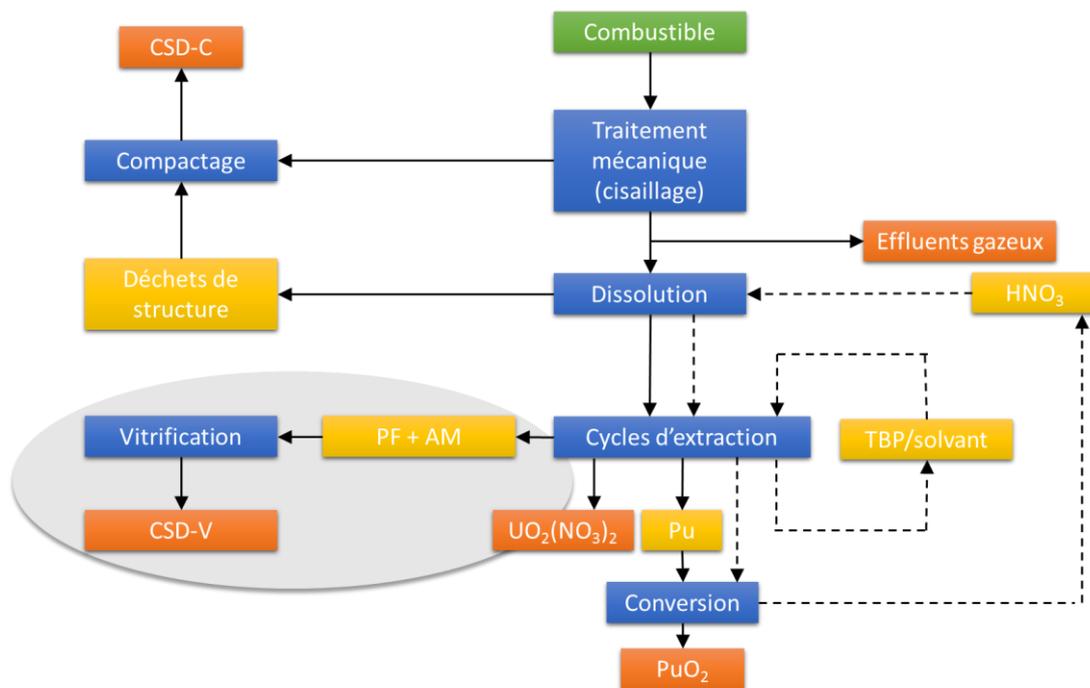


Figure 4 – Principales étapes du procédé PUREX (d'après [DEN 2008]). La zone grisée est l'étape qui nous intéresse dans la suite de ce manuscrit

Les rendements de récupération de U et Pu sont très élevés, supérieurs à 99,8 % [DEN 2008]. La quasi-totalité des PF et des AM est conditionnée dans un faible volume, sous forme de colis de verre (CSD-V : conteneur standard de résidus vitrifiés). Le taux de charge maximum pour un colis de verre est de 18,5 % en masse d'oxydes de (PF + AM). Les intervalles de composition du verre classés par famille d'éléments chimiques sont donnés en Annexe 2.1.

### 1.2.3 L'étape de vitrification des déchets de Haute Activité

Les PF et les AM, séparés de U et Pu, se trouvent dans une solution acide qui est calcinée puis mélangée à une fritte de verre dans un four à induction. Le mélange est porté à 1100 °C puis coulé dans un conteneur en acier inoxydable.

Le choix d'une matrice vitreuse pour le confinement des déchets ultimes a été motivé par la volonté d'éviter le risque de dispersion et par la capacité du verre à incorporer dans sa structure une grande quantité de radionucléides tout en étant peu sensible à l'irradiation et durable chimiquement [DEN 2009].

Ce verre est appelé R7T7, du nom des ateliers de l'usine de La Hague dans lesquels il est produit. La description de ses caractéristiques précises sera donnée au cours du Chapitre 1 de ce manuscrit. Il s'agit d'un matériau très radioactif, classé dans la catégorie HA. Ces colis de verre de Haute Activité, qui représentent seulement 0,2 % du volume total des déchets radioactifs existants en France après conditionnement, regroupent cependant 98 % de l'activité totale (Figure 5). Leur gestion à long terme est donc un enjeu majeur pour l'aval du cycle du combustible.

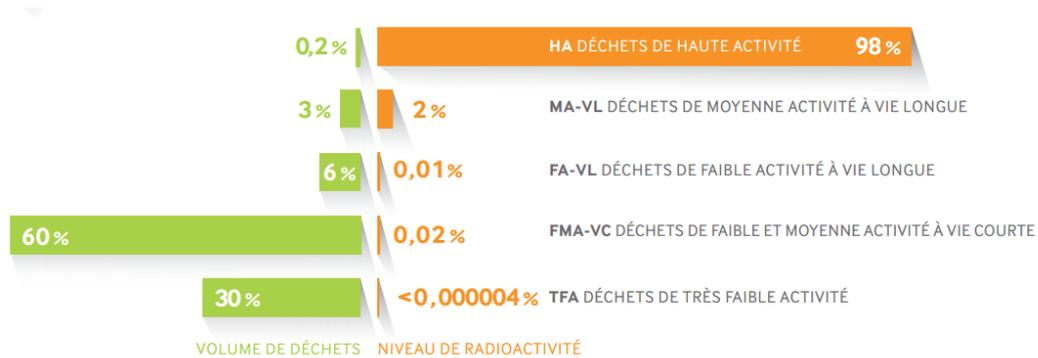


Figure 5 - Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets radioactifs existants en 2013 [ANDRA 2015b]

### 1.3 La gestion des déchets de Haute Activité

Les recherches en France concernant la gestion des déchets HA s'inscrivent dans le cadre de deux lois, la loi « Bataille » de 1991 [Bataille 1991] et la loi programme du 28 juin 2006 [Loi 2006] et s'articulent autour de trois axes :

- L'étude des techniques relatives à la séparation/transmutation des éléments radioactifs à vie longue, dans le but de réduire la radioactivité ainsi que le volume des déchets radioactifs ;
- L'étude de la faisabilité d'un stockage réversible des déchets en couche géologique profonde. Les travaux de recherche sont coordonnés par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs, l'ANDRA ;
- L'étude de la possibilité de construire de nouvelles installations d'entreposage ou de modifier celles déjà existantes.

Le travail de ce doctorat s'inscrit dans le second axe de recherche.

## 2 LE STOCKAGE DES DÉCHETS VITRIFIÉS

### 2.1 Concept

La faisabilité du stockage des colis de verre dans un milieu argileux a été démontrée par l'ANDRA en 2005. Cette voie a été choisie afin de protéger l'homme et l'environnement de ces déchets grâce à une barrière géologique, et d'éviter de reporter la charge d'une gestion à long terme sur les générations futures.

Le site actuellement retenu pour le stockage géologique est le site de Bure dans le département de la Meuse où l'ANDRA possède un laboratoire de recherche souterrain, permettant de réaliser des essais en condition réelle de stockage [ANDRA 2005]. Il a été retenu car les propriétés de la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien répondent aux critères attendus pour un stockage géologique profond : épaisseur et profondeur de la couche géologique, roche sédimentaire dure et peu perméable à l'eau qui s'oppose donc à la migration des radionucléides hors du site, faible sismicité mais également absence de ressource géothermique exceptionnelle par exemple [Cigéo 2016].

Le projet de conception du centre de stockage des déchets HA et MA-VL a été baptisé Cigéo (centre industriel de stockage géologique). Les études de l'Avant-Projet Sommaire (APS) se terminent actuellement et les options techniques sont choisies dans les grandes lignes. La demande d'autorisation de création de Cigéo doit être déposée en 2018 et si elle est acceptée, la réception du premier colis est prévue pour 2030.

Dans ce concept, les colis de verre sont destinés à être stockés dans des alvéoles creusées à 500 m de profondeur et revêtues d'un chemisage en acier. Les colis sont descendus par des systèmes automatisés dans une descenderie et placés dans les micro-tunnels avec des colis intercalaires, de façon à limiter la puissance thermique.

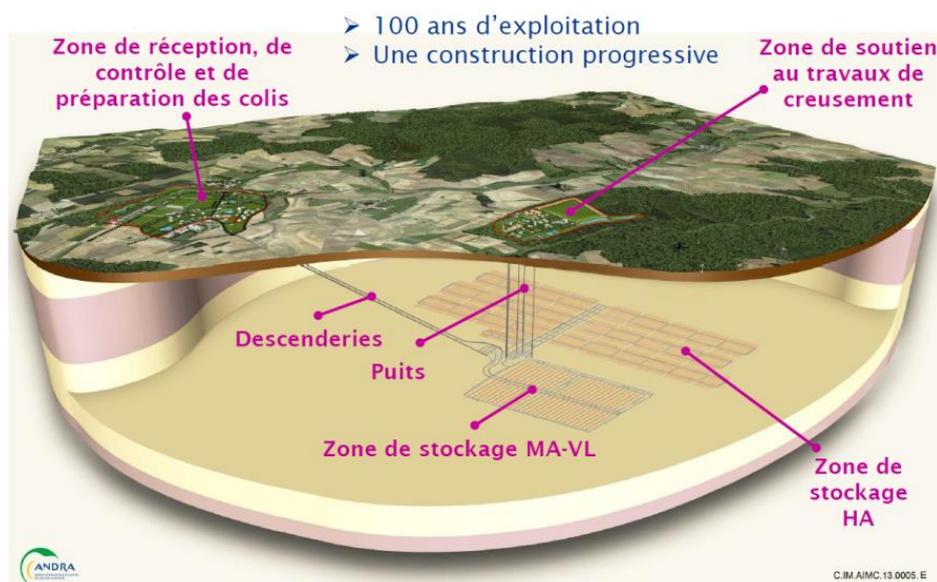


Figure 6 – Concept du stockage géologique profond [Schumacher et al. 2016]

La construction du site sera progressive afin de pouvoir bénéficier d'un retour d'expérience à chaque étape et d'ajuster éventuellement les choix techniques.

La sûreté du stockage repose sur un concept de multi-barrières : plusieurs couches successives séparent le colis radioactif de l'environnement.

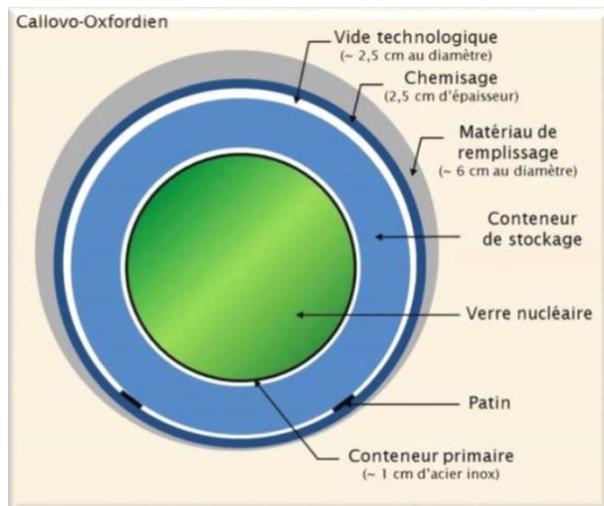


Figure 7 - Les différentes barrières isolant le colis de verre de l'environnement [Schumacher et al. 2016]

La première couche est le colis de verre lui-même, qui confine et immobilise les déchets. Le verre est coulé directement dans un conteneur en acier inoxydable (conteneur primaire). Un sur-conteneur en acier (conteneur de stockage) est ajouté. Les colis sont positionnés dans des galeries chemisées en acier autour desquelles un matériau de remplissage (type ciment) est ajouté. La dernière barrière est naturelle, c'est la couche géologique elle-même.

La conception du stockage a été définie afin de limiter la température en tout point à 90 °C, température au-dessous de laquelle la composition de la couche argileuse n'est pas modifiée.

## 2.2 Évolution du stockage à long terme

Lors de la mise en place des colis, la couche géologique sera asséchée dans un premier temps, avant que l'eau du site ne se rééquilibre avec les roches du milieu. L'eau du site aura alors un pH proche de la neutralité et le milieu deviendra rapidement désaéré et réducteur.

Progressivement l'eau du site arrivant au contact des différentes barrières de confinement va les dégrader et atteindre le colis de verre lui-même après une durée de l'ordre de quelques milliers d'années (Figure 8). Les performances du stockage reposent donc en partie sur le comportement à long terme du verre en contact avec l'eau et sa capacité à retarder la dissémination des radionucléides.

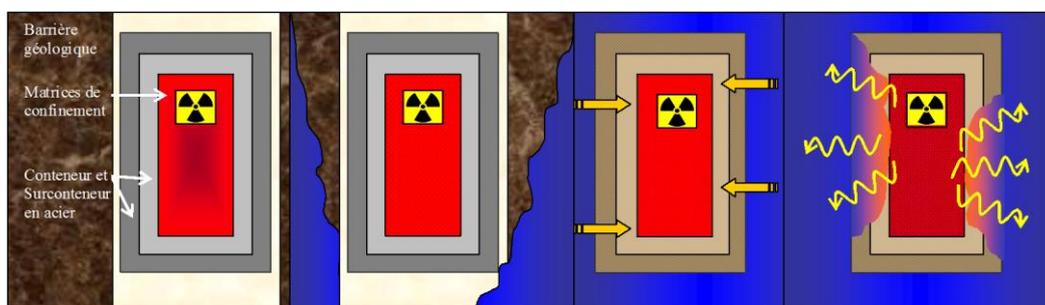


Figure 8 - Phases schématisées de l'évolution tardive des colis de déchets en champ proche dans un stockage en formation géologique profonde (d'après [CEA 2002])

### 3 OBJECTIF DU TRAVAIL DE THÈSE

L'un des axes essentiels dans la démonstration de sûreté du stockage en couche géologique profonde est la détermination du comportement à long terme du verre nucléaire, et plus particulièrement sa durabilité chimique vis-à-vis de l'eau, considérée comme le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans l'environnement. L'altération du verre par l'eau a été intensément étudiée hors irradiation et a montré qu'un régime de vitesse résiduelle pilotait ces phénomènes à long terme. Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier l'effet de l'irradiation sur l'altération du verre nucléaire par l'eau, d'un point de vue structural et mécanistique.

Dans un premier chapitre, un état des lieux des connaissances sur le sujet est proposé. Le second chapitre décrit la démarche et les méthodes utilisées au cours de ce travail. Les trois chapitres suivants présenteront les résultats de ces recherches, distingués selon la nature des irradiations étudiées.

# Chapitre 1

## ÉTAT DE L'ART ET POSITION DU PROBLÈME

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter la problématique de cette thèse à travers les divers résultats des études scientifiques sur le sujet et les pistes restant à explorer. Les éléments essentiels pour aborder les études sur le verre et sa structure sont rappelés, puis une partie des résultats de trente ans de recherche sur l'altération des verres nucléaires est résumée. Dans un second temps, les principaux effets des rayonnements sur le verre et sur l'eau sont explicités. Enfin, un état de l'art des connaissances concernant l'effet des rayonnements ionisants sur l'altération du verre par l'eau conclut ce chapitre et mène à la présentation du présent sujet de thèse et de l'organisation de ce manuscrit.

---



# 1 LE VERRE : STRUCTURE ET ALTÉRATION PAR L'EAU

## 1.1 Structure du verre et propriétés

### 1.1.1 Définition

Un verre est un solide amorphe, ne possédant donc aucun ordre à longue distance, et présentant le phénomène de transition vitreuse [Zarzycki 1982, Shelby 2005]. Bien que d'autres types de verres existent (verres fluorés, verres de chalcogénures), la grande majorité des verres utilisés aujourd'hui, dont les verres nucléaires, sont des verres d'oxydes, dont la structure a généralement été figée par une trempe, c'est-à-dire un refroidissement suffisamment rapide pour ne pas laisser au système le temps de se réarranger et de cristalliser.

### 1.1.2 Structure à courte distance

Même si la structure des verres est amorphe à grande distance, il existe un ordre à courte (2-5 Å) et moyenne (5-20 Å) distances [Elliott 1991] et on peut ainsi parler de structure du verre. La première théorie décrivant la formation des verres a été esquissée par Goldschmidt en 1926 puis complétée par Zachariasen dans les années 30 [Zachariasen 1932]. Il a proposé des règles définissant les conditions que doit remplir un oxyde pour former un verre et décrit la structure du verre de silice comme un assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés par leurs sommets de façon aléatoire : c'est ce qui sera appelé le modèle *Continuous Random Network* (CRN) (Figure 9-a). Zachariasen suggère que les cations modificateurs tels que  $\text{Na}^+$  se placent dans les trous formés entre les tétraèdres du réseau formateur. Greaves [Greaves 1985] a proposé dans les années 80 de modifier ce modèle pour prendre en compte l'environnement des  $\text{Na}^+$  : le réseau principal de cations formateurs contient des chemins de percolation de modificateurs (Figure 9-b). Ce modèle est appelé *Modified Random Network* (MRN).

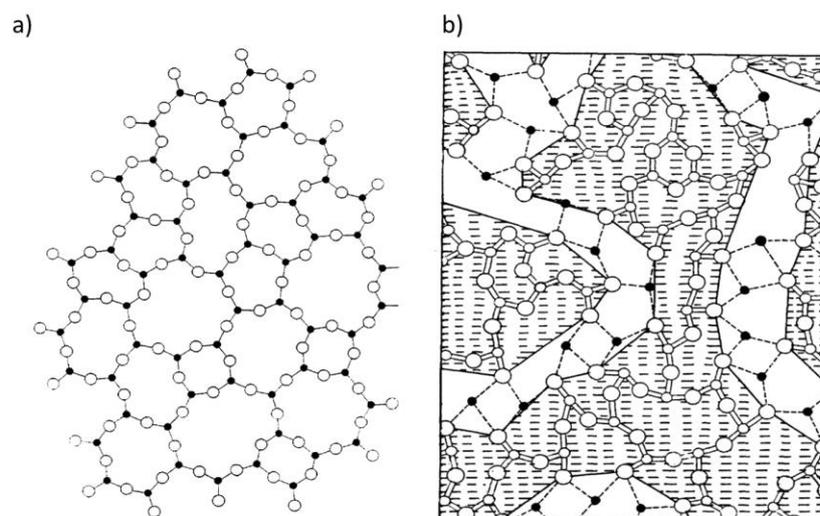


Figure 9 - Modèles décrivant la structure de verres de silice a) Modèle de Zachariasen b) Modèle de Greaves

### 1.1.3 Les verres borosilicatés

Les verres nucléaires actuellement produits en France sont des verres borosilicatés, nous allons donc nous focaliser sur cette catégorie uniquement. Ils sont très répandus dans notre quotidien : on peut citer à titre d'exemple les verres Pyrex© utilisés pour leur bonne résistance aux chocs thermiques.

Nous allons ainsi détailler le rôle des différents éléments participant à la structure d'un verre borosilicaté.

#### 1.1.3.1 Classification des oxydes selon leur rôle

On peut définir trois types d'oxydes selon leur rôle dans la formation du verre : les oxydes formateurs, les oxydes modificateurs et les oxydes intermédiaires.

Les **oxydes formateurs**, tels que  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{B}_2\text{O}_3$  peuvent former un verre à eux-seuls. Les cations ( $\text{M}^{n+}$ ) sont liés aux oxygènes par des liaisons ionocovalentes (M-O-M). Dans le cas de la silice vitreuse, le réseau est formé de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés par leurs sommets de façon désordonnée.

Les verres borosilicatés contiennent du silicium et du bore, mais pour des raisons d'immiscibilité, les seules unités  $\text{SiO}_4$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  ne peuvent pas former un verre. Il est donc nécessaire, pour obtenir ce type de verre, d'ajouter des oxydes modificateurs.

Les **oxydes modificateurs** peuvent être formés à base de métaux alcalins (type  $\text{M}_2\text{O}$ , comme  $\text{Na}_2\text{O}$ ) et alcalino-terreux (type  $\text{MO}$ , comme  $\text{CaO}$ ). Les cations de ces oxydes dépolymérisent la structure du réseau formateur (silicaté ou boraté) en amenant l'apparition d'oxygènes non pontants (*Non-Bridging Oxygens*, NBO) :

- $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{M}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si-O}^- \circ\circ\circ \text{M}^+ + \text{M}^+ \circ\circ\circ \text{O-Si}\equiv$
- $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{MO} \rightarrow \equiv\text{Si-O}^- \circ\circ\circ \text{M}^{2+} \circ\circ\circ \text{O-Si}\equiv$
- $=\text{B-O-B}= + \text{M}_2\text{O} \rightarrow =\text{B-O}^- \circ\circ\circ \text{M}^+ + \text{M}^+ \circ\circ\circ \text{O-B}=\text{}$

L'ion modificateur est lié à l'oxygène par une liaison ionique (symbolisée par  $\circ\circ\circ$ ). Pour distinguer les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  selon leur nombre d'oxygènes pontants, la terminologie  $\text{Q}^n$  est utilisée, avec n le nombre d'oxygènes pontants ( $\text{Q}^4$  correspond ainsi à la structure de silice vitreuse pure avec 4 oxygènes pontants par tétraèdre - Tableau 1).

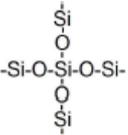
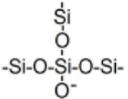
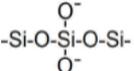
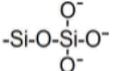
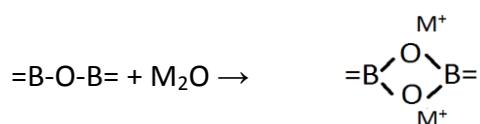
$\text{Q}^n$	$\text{Q}^4$	$\text{Q}^3$	$\text{Q}^2$	$\text{Q}^1$	$\text{Q}^0$
<b>BO</b>	4	3	2	1	0
<b>NBO</b>	0	1	2	3	4
<b>Schéma</b>					

Tableau 1 – Définition des unités  $\text{Q}^n$  du réseau silicaté, avec BO pour Bridging Oxygens et NBO pour Non-Bridging Oxygens

La distribution des unités  $\text{Q}^n$  peut être étudiée par RMN du  $^{29}\text{Si}$  ou par spectroscopie Raman (zone  $850 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  pour les elongations des Si-O dans les tétraèdres).

L'ajout d'alcalins sur le réseau boraté peut également mener à la formation de bore tétraédrique  $B^{IV}$  par la réaction :



Le rapport entre le nombre de bores tétraédriques et le nombre total d'atomes de bore est défini par le nombre  $N_4$ . Il peut être calculé expérimentalement par RMN du  $^{11}B$  par exemple. Différents modèles détaillent la structure des verres borosilicatés simples ( $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ ) selon les rapports entre les teneurs des trois éléments [Bunker *et al.* 1990, Du *et al.* 2003]. Les cations modificateurs peuvent également jouer le rôle de compensateurs de charges pour les unités telles que  $[ZrO_6]^{2-}$  et  $[AlO_4]^-$ , sans provoquer de rupture du réseau.

Enfin, les **oxydes intermédiaires** peuvent jouer le rôle de modificateurs ou bien celui de formateurs s'ils sont en présence d'oxydes modificateurs. Par exemple,  $Al^{3+}$  a un rôle de modificateur dans un verre de silice mais de formateur si des alcalins sont présents car ceux-ci compensent la charge excédentaire [Raffelly-Veslin *et al.* 2008]. Les unités  $[AlO_4]^-$  et  $[ZrO_6]^{2-}$  sont généralement compensées préférentiellement aux  $[BO_4]^-$ . Le Zr est toujours en coordinence 6, créant en majorité des liaisons Si-O-Zr, bien que des liaisons B-O-Zr soient également présentes. Toutes les unités  $[ZrO_6]^{2-}$  sont compensées par Na s'il est en quantité suffisante.

Le Tableau 2 ci-dessous donne les principaux oxydes utilisés dans les verres étudiés au cours de cette thèse selon leur classification d'après Zachariasen.

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
$SiO_2$	$Na_2O$	$Al_2O_3$
$B_2O_3$	$CaO$	$ZrO_2$

Tableau 2 - Classification des principaux oxydes utilisés dans ce travail

### 1.1.3.2 Rôle des terres rares dans la structure du verre

Dans ce travail de thèse, des terres rares ont été utilisées car elles entrent dans la composition des verres nucléaires, peuvent servir de sondes structurales et également d'analogues aux actinides pour certaines propriétés. En effet, les terres rares ont un rôle structural proche de certains actinides (comme Am et Cm) dans le verre nucléaire [DEN 2009] et sont retenues dans la pellicule d'altération de la même façon que ces derniers [Molieres *et al.* 2014].

Les terres rares sont une famille d'éléments chimiques comprenant les quinze lanthanides, du lanthane au lutétium, dont la sous-couche 4f est remplie progressivement, auxquels il convient d'ajouter, sur recommandation de l'IUPAC, le scandium et l'yttrium, en raison de

leurs propriétés chimiques proches. Seuls le lanthane et l'euporium ont été utilisés ici : leurs configurations électroniques sont  $(Xe) 6s^2 5d^1$  et  $(Xe) 6s^2 4f^7$  respectivement.

Les terres rares ont plutôt un rôle de modificateur de réseau dans les verres borosilicatés, proche de celui d'un atome de Ca qui serait plus chargé [Molieres 2012] : un ajout de terre rare induit une diminution de la coordinance des atomes de B ( $B^{IV} \rightarrow B^{III}$ ) et la création de NBO. Les terres rares se placent généralement dans deux types de sites au sein du réseau d'un verre borosilicaté : un premier site de type silicaté et un second site de type boraté, aluminoboraté ou silicaté (distinct) selon la composition du verre [Pucker *et al.* 1996, Ollier *et al.* 2001, de Bonfils *et al.* 2007, Molieres *et al.* 2014].

On peut noter que La et Eu sont principalement au degré d'oxydation +III dans les verres [Molieres 2012], mais Eu peut être trouvé au degré d'oxydation +II dans les verres irradiés [Malchukova *et al.* 2010b]

### 1.1.3.3 Le verre R7T7

Afin de réduire le volume des déchets issus du traitement du combustible usé et d'obtenir un déchet ultime sous forme solide répondant aux exigences de sûreté, différentes matrices de conditionnement des solutions de produits de fission ont été testées. C'est finalement le verre qui a été retenu en France dès les années 1960 du fait de sa stabilité thermique, sa résistance à l'auto-irradiation et sa durabilité chimique [DEN 2009].

Le verre R7T7, fabriqué dans les usines de La Hague dans les ateliers R7 et T7 à partir des solutions de retraitement du combustible usé issu de la filière des réacteurs à eau légère, comporte une trentaine d'oxydes, dont les principaux sont donnés en Annexe 2.1.

La structure désordonnée du verre permet aux radionucléides de n'être pas seulement enrobés par la matrice de verre, mais de participer aux liaisons chimiques établies dans le réseau vitreux. La Figure 10 illustre ce mode de confinement.

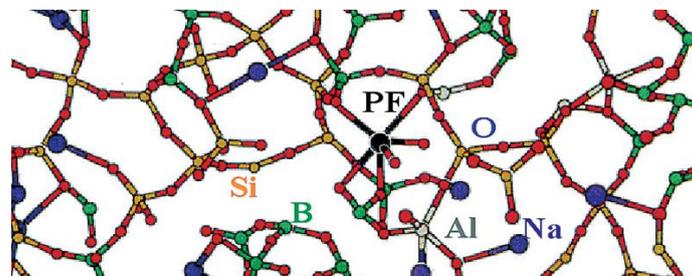


Figure 10 – Principe de confinement des produits de fission dans la matrice vitreuse [DEN 2009]

Les produits de fission à vie courte (comme  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ ) sont responsables du débit de dose  $\beta/\gamma$  prédominant pendant les 300 premières années de stockage du colis de verre. C'est ensuite la radioactivité  $\alpha$ , due aux actinides mineurs tels que  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$  et  $^{244}\text{Cm}$ , qui contrôle l'activité globale du colis [Weber 2014]. L'évolution avec le temps du débit de dose et de la dose cumulée dans un colis de verre R7T7 typique est présentée sur la Figure 11.

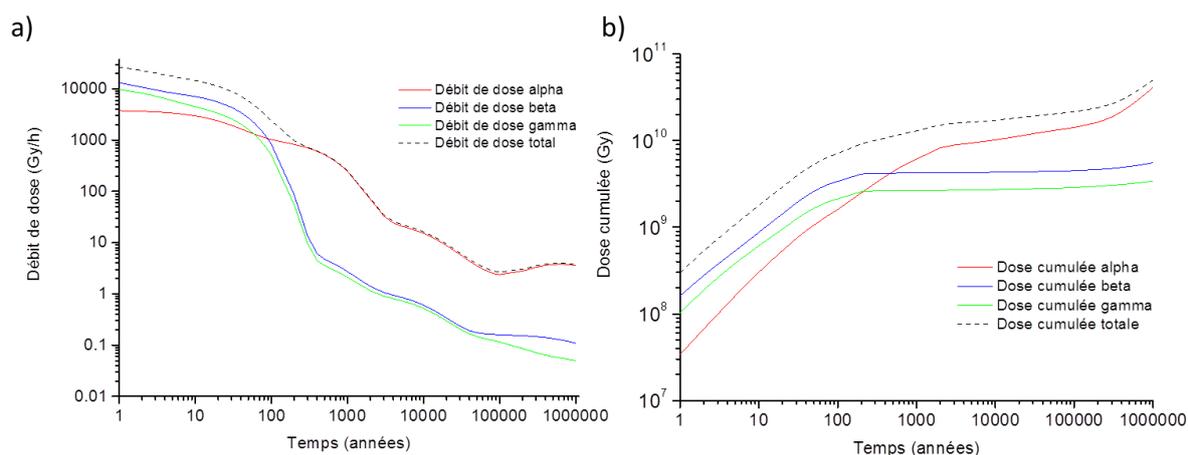


Figure 11 - Évolution du débit de dose (a) et de la dose cumulée (b) dans un colis de verre R7T7 typique calculée par décroissance isotopique à l'aide du logiciel CALDERA

Un analogue non radioactif au verre R7T7, appelé SON68, a été développé afin de pouvoir étudier ses propriétés en s'affranchissant des difficultés expérimentales liées à la radioactivité du verre R7T7. Sa composition est présentée en Annexe 2.2. Dans cette composition, les produits de fission sont simulés par leur isotope stable et les actinides mineurs par des terres rares qui ont un rôle structural analogue.

## 1.2 Altération par l'eau

En condition de stockage géologique profond, l'eau est la principale cause de dégradation des différentes barrières de confinement et du colis lui-même. L'arrivée de l'eau est estimée après un temps de quelques centaines à quelques milliers d'années une fois le colis mis en stockage [ANDRA 2009]. L'eau serait ainsi le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans l'environnement. Depuis une trentaine d'années, de nombreuses études se sont donc attachées à comprendre les mécanismes et les cinétiques d'altération afin de prédire le mieux possible le comportement à long terme des verres de type R7T7.

### 1.2.1 Les mécanismes mis en jeu

Lors de la mise en contact de l'eau et d'un verre borosilicaté, des échanges d'éléments ont lieu et mènent à la lixiviation du verre, aboutissant à la formation d'une pellicule d'altération à l'interface verre/eau. Ce phénomène a été très étudié **hors irradiation** [Vernaz *et al.* 1992, Frugier *et al.* 2008, Gin *et al.* 2013a] et les principales conclusions de ces études sont rappelées ci-dessous.

Différents mécanismes entrent en jeu lors de la lixiviation du verre par l'eau. Ils interviennent simultanément mais sont plus ou moins prépondérants selon l'avancement de la réaction et les conditions d'altération.

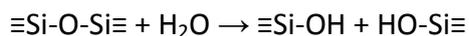
#### 1.2.1.1 L'interdiffusion

Aux premiers instants de mise en contact, l'eau pénètre dans le verre (hydratation) puis les protons de la solution s'échangent avec les alcalins de la surface du verre par un mécanisme d'interdiffusion [Doremus 1975, Chave 2007]. On parle de diffusion réactive car il y a une

réorganisation de la structure locale du verre, notamment des changements de coordinence du bore [Bouyer *et al.* 2006]. La pénétration de l'eau dans le verre est régie par une loi de vitesse proportionnelle à la racine carrée du temps, caractéristique d'un mécanisme diffusif. Ce mécanisme mène à la formation d'une couche dite de verre hydraté, désalcalinisée, appauvrie en éléments mobiles.

### 1.2.1.2 L'hydrolyse

Lorsque l'épaisseur de la couche de verre hydraté augmente, les échanges ioniques se font de plus en plus lentement, et l'hydrolyse du réseau vitreux devient alors prédominante. Les liaisons pontantes Si-O-Si sont rompues par hydrolyse ce qui conduit à la dépolymérisation du réseau selon la réaction [Frugier *et al.* 2008]:



Lorsque les 4 liaisons de l'atome de Si sont rompues, on a relâchement d'acide orthosilicique  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Les liaisons avec les autres éléments majeurs du verre (Al, Zr..) peuvent également être attaquées par l'eau. Tant que la solution est assez diluée pour éviter toute recondensation, le verre se dissout à la vitesse initiale  $V_0$ . La dissolution est congruente pour les éléments majeurs, tels que Si, B, Na, Ca et Al pour le verre SON68 [Frugier *et al.* 2008]. Les relâchements en éléments traceurs lors de la phase d'hydrolyse sont proportionnels au temps.

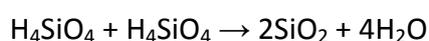
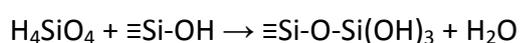
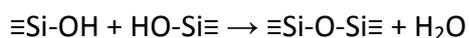
Il y a en réalité compétition entre le mécanisme d'interdiffusion et l'hydrolyse. À l'instant initial, la vitesse d'interdiffusion est très importante, puis elle diminue progressivement avec le temps (loi en racine carrée). L'hydrolyse devient ensuite prédominante.

### 1.2.1.3 La recondensation

Au fur et à mesure de la dissolution des espèces, leur teneur en solution augmente et une partie de ces espèces solubilisées se réorganise par des processus locaux de condensation-précipitation à la surface du verre pour former une couche amorphe, poreuse et hydratée appelée « gel » [Gin 2000].

Des études ont montré par traçage isotopique de  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{18}\text{O}$  que le gel a une signature différente du verre sain et de la solution marquée [Valle *et al.* 2010]: il ne s'agit donc pas d'un squelette du verre initial mais bien d'une nouvelle couche formée à la fois à partir du verre initial et de la solution altérante.

Deux modèles sont aujourd'hui utilisés pour décrire la formation du gel. Il peut s'agir d'un processus de condensation in-situ [Dran *et al.* 1988, Vernaz *et al.* 1992, Jegou *et al.* 2000, Frugier *et al.* 2008] des espèces hydrolysées ou bien d'une précipitation d'une phase amorphe lors de l'atteinte de la saturation localement vis-à-vis de la solution [Geisler *et al.* 2010, Geisler *et al.* 2015, Hellmann *et al.* 2015]. Ces mécanismes sont par exemple, pour la silice [Iler 1979] :



Ces deux mécanismes ne sont pas nécessairement antagonistes et peuvent coexister. La concentration en solution en silice devient stationnaire lorsque les vitesses d'hydrolyse et de précipitation/recondensation se compensent.

#### 1.2.1.4 La précipitation de phases secondaires

Selon les conditions d'altération et la composition du verre, des phases secondaires peuvent précipiter à l'interface gel/solution. Il s'agit généralement de phyllosilicates, de zéolites ou de silicates de calcium hydratés.

#### 1.2.2 Cinétiques d'altération

Lorsque l'eau arrive au contact du verre, les mécanismes d'interdiffusion puis d'hydrolyse sont prépondérants. Le verre s'altère à sa **vitesse initiale**  $V_0$ , qui sera sa vitesse d'altération maximale. À titre d'exemple, le verre SON68 à pH neutre et à 90°C, s'altère à une vitesse initiale de  $0,9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  (soit  $320 \text{ nm}\cdot\text{j}^{-1}$ ). En milieu statique, l'altération ralentit ensuite : c'est la phase de **chute de vitesse**. Cette phase intermédiaire est associée à l'effet combiné de l'atteinte d'un état stationnaire et du caractère passivant de la pellicule d'altération qui se forme par hydrolyse/recondensation et joue un rôle de barrière diffusive [Van Iseghem *et al.* 2009].

Il a été montré que la vitesse d'altération ne s'annule jamais dans un système clos, même si elle est fortement diminuée après l'étape de chute de vitesse [Frugier *et al.* 2008] (sauf bien entendu après altération totale du verre). La phase de **vitesse résiduelle** est le régime cinétique qui prédomine à long terme pour un système fermé, sans renouvellement de la solution. Deux mécanismes interviennent dans ce régime : la diffusion réactive des éléments (alcalins et bore principalement) à travers la pellicule d'altération déjà formée et la précipitation de phases secondaires. La précipitation de ces phases secondaires, en consommant les éléments relâchés par le gel, peut maintenir l'altération [Frugier *et al.* 2006].

Bien que, dans le cas général, le régime de vitesse résiduelle contrôle le système fermé à long terme, des phénomènes de **reprises d'altération** ont été observés dans des cas particuliers (pH élevé,  $T > 90 \text{ °C}$ ). Ils ont été corrélés à la précipitation de certaines phases secondaires : zéolites de façon systématique et parfois hydrates de calcium et de silicium [Fournier *et al.* 2014]. Ces zéolites sont formées par les éléments de la matrice vitreuse dissoute et leur formation maintient l'altération. La perte du caractère passivant de la couche d'altération par consommation des Al et Si qu'elle contient pour former des zéolites serait à l'origine de ce phénomène.

L'évolution classique de la vitesse d'altération d'un verre est schématisée sur la Figure 12. Le terme de « progrès de réaction » est fréquemment utilisé pour situer une expérience par rapport à cette courbe d'évolution classique. Expérimentalement, on peut se placer à fort ratio S/V afin que les premières étapes soient rapidement passées pour se focaliser sur le régime de vitesse résiduelle : on parle alors de « fort progrès de réaction ». Au contraire, à « faible progrès de réaction », les conditions expérimentales permettent de maintenir la réaction aux premiers stades de l'altération.

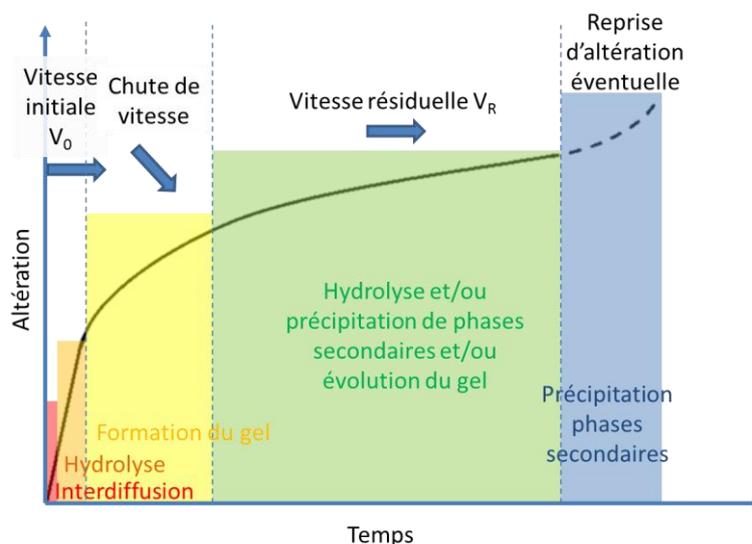


Figure 12 - Illustration de l'évolution de la vitesse d'altération

De nombreux facteurs peuvent influencer la cinétique d'altération, comme par exemple la température, le pH, la composition du verre et de la solution altérante [Vienna *et al.* 2013, Gin *et al.* 2015a], mais ils ne seront pas détaillés dans ce chapitre.

### 1.2.3 Structure de la pellicule d'altération

Les différentes étapes de la lixiviation du verre borosilicaté par l'eau mènent à la formation d'une pellicule d'altération dans laquelle on distingue principalement une couche de **verre hydraté** formée par interdiffusion, un **gel d'altération** formé par hydrolyse/recondensation du silicium et des **phases secondaires** formées par cristallisation. La Figure 13 illustre ces différentes couches et les mécanismes associés. Globalement, la couche amorphe (verre hydraté et gel) de la pellicule d'altération est plus organisée que le verre initial, le réseau silicaté y est plus polymérisé [Ledieu 2004].

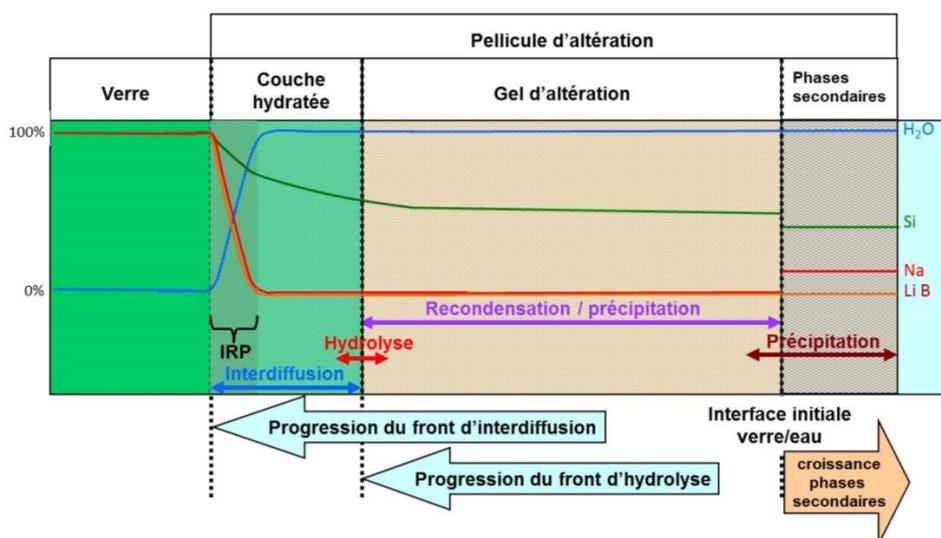


Figure 13 - Structure de la pellicule d'altération, d'après le modèle développé par les équipes du CEA (les épaisseurs des différentes couches sont purement illustratives)

### 1.2.3.1 L'interface réactive passivante (IRP)

La zone de cette pellicule d'altération qui freine le transport des espèces réactives est appelée Interface Réactive Passivante (IRP) mais sa nature et sa localisation précise font encore débat actuellement. Il pourrait s'agir d'une couche formée par recondensation des espèces hydrolysées mais de faible porosité [Cailleteau *et al.* 2008, Hellmann *et al.* 2015] ou d'un squelette du verre situé dans la zone de verre hydraté [Gin *et al.* 2013b]. Cette dernière hypothèse est appuyée par les récentes avancées de S. Gin [Gin *et al.* 2015a].

### 1.2.3.2 Les terres rares dans la pellicule d'altération

E. Molières a étudié spécifiquement le rôle des terres rares au cours de l'altération du verre, leur influence sur les cinétiques et leur place au sein de la pellicule d'altération [Molieres 2012]. Ses expériences ont montré que les terres rares sont très fortement retenues dans la pellicule d'altération (facteur de rétention<sup>1</sup> entre 0,98 et 1). Elles sont hydrolysées mais très peu mobiles donc elles sont recondensées au sein de la pellicule d'altération. Plusieurs processus sont proposés : co-précipitation avec le silicium formant un silicate de terre rare, chimisorption au sein du réseau silicaté (répartition homogène) ou nano-précipitation sous forme d'oxy-hydroxydes de terres rares. Les terres rares sont réparties de façon homogène à l'échelle du micromètre dans le réseau silicaté de la pellicule d'altération. L'environnement des terres rares est donc modifié au cours de l'altération par l'eau. Le nombre de sites pour l'euporium peut diminuer [Ollier *et al.* 2001] ou augmenter [Molieres 2012] selon la composition du verre initial. De plus, les sites sont dans un environnement plus symétrique dans la couche d'altération que dans le verre initial [Ollier *et al.* 2003].

## 1.3 Bilan

La structure et la stabilité du verre borosilicaté en font un matériau de choix, capable d'incorporer les radionucléides issus des déchets de l'industrie nucléaire en vue de leur confinement et leur gestion à long terme, notamment dans le cadre d'un stockage géologique profond. Après quelques centaines à quelques milliers d'années, l'eau souterraine arrivera au contact du colis et les nombreuses études expérimentales et théoriques permettent de prévoir qu'à l'interface verre/eau, une pellicule d'altération passivante devrait se former, représentant alors une barrière à la lixiviation, principal vecteur de dissémination des radionucléides dans l'environnement. Le verre nucléaire industriel est soumis à sa propre radioactivité  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , et ceci pendant plusieurs milliers d'années. Dans le cadre des études sur sa durabilité en condition de stockage, il est donc nécessaire de tenir compte des effets de ces rayonnements.

---

<sup>1</sup> Le facteur de rétention permet de quantifier la propension d'un élément du verre à être retenu au sein de la pellicule d'altération au cours de la lixiviation. Il est défini par rapport à un élément traceur et est égal à 1 pour un élément entièrement retenu et à 0 pour l'élément traceur de l'altération.

## 2 INTERACTIONS RAYONNEMENTS-MATIÈRE

### 2.1 Généralités

#### 2.1.1 Les différents rayonnements et leur interaction avec la matière

Un rayonnement est défini comme un mode de propagation de l'énergie dans l'espace sous forme d'onde électromagnétique ou de particules [Foos 1994]. Les rayonnements cèdent tout ou partie de leur énergie à la matière qu'ils traversent, ce phénomène pouvant induire des modifications dans la matière irradiée. Un rayonnement est dit ionisant lorsque l'énergie qu'il cède au matériau suffit à arracher des électrons. Nous nous focaliserons sur ces rayonnements ici. On distingue parmi eux :

- les rayonnements électromagnétiques constitués de photons : rayons X et  $\gamma$  ;
- les rayonnements particuliers, chargés ( $\alpha$ , électrons, ions positifs) ou neutres (neutrons).

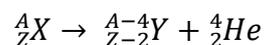
Les principales sources d'irradiation dans les verres nucléaires, liées aux radionucléides confinés en leur sein, sont les décroissances  $\alpha$  dues aux actinides, les décroissances  $\beta$  dues aux produits de fission et les transitions  $\gamma$  accompagnant les décroissances  $\alpha$  et  $\beta$  [CEA 2010, Vernaz *et al.* 2012]. Ces trois types de rayonnement interagissent différemment avec la matière.

On peut distinguer deux types d'interaction :

- des interactions de type **balistique**. Il s'agit de processus balistiques, c'est-à-dire des chocs élastiques entre la particule incidente et les noyaux de la matière, chacun conservant son cortège électronique ;
- des interactions de type **électronique**. Il s'agit d'ionisations et d'excitations produites lors d'interactions inélastiques entre les électrons du matériau et le champ électrique de l'ion incident.

##### 2.1.1.1 Les désintégrations $\alpha$

Une désintégration  $\alpha$  correspond à un noyau père X qui fissionne pour donner un noyau de recul (noyau fils, Y) et une particule  $\alpha$  (un atome d'hélium), selon la réaction :



L'énergie libérée par cette désintégration est répartie entre le noyau de recul et la particule  $\alpha$ . La Figure 14 décrit la répartition énergétique de l'interaction entre ces particules et la matière [Sombret 1984, Rolland 2012] :

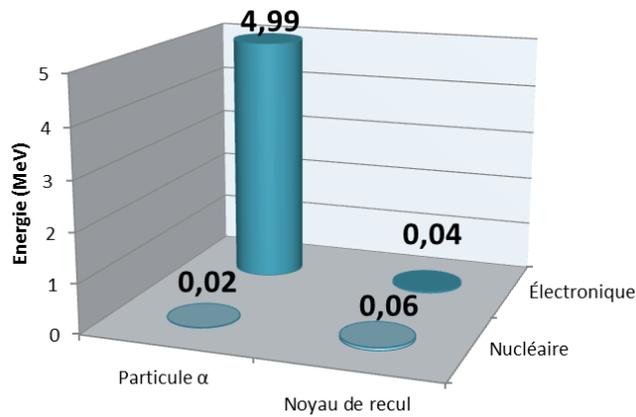
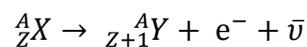


Figure 14 - Répartition de l'énergie déposée lors d'une désintégration  $\alpha$  dans un verre émettant un noyau de recul de 0,1 MeV et une particule  $\alpha$  de 5 MeV environ

Ainsi, la majeure partie de l'énergie est transférée à la particule  $\alpha$  qui interagit avec la cible *via* des excitations et des ionisations le long de son parcours dans la matière. Sa trajectoire est quasiment rectiligne sauf en fin de parcours, lorsque son énergie devient très faible. Le noyau de recul transfère la majeure partie de son énergie aux noyaux par des processus balistiques.

### 2.1.1.2 Les désintégrations $\beta$

Une désintégration  $\beta$  désigne la modification du noyau père *via* la transformation d'un neutron en proton ( $\beta^-$ ) ou inversement ( $\beta^+$ ) et s'accompagne de l'émission d'un électron et d'un antineutrino  $\bar{\nu}$  (pour la désintégration  $\beta^-$ ) ou d'un positon et d'un neutrino (pour la  $\beta^+$ ) [Foos 1994]. À titre d'exemple, une désintégration  $\beta^-$  peut donc s'écrire :



L'énergie est essentiellement répartie entre l'électron et le neutrino, mais l'interaction de ce dernier avec la matière est négligeable. Les électrons incidents déposent l'essentiel de leur énergie par interactions avec les électrons de la matière : ionisation et excitation. Une partie de leur énergie est également émise sous forme de rayonnement électromagnétique, notamment le rayonnement de freinage, appelé *Bremsstrahlung*. Dans le cas des verres nucléaires, les électrons sont émis avec des énergies de l'ordre du MeV.

### 2.1.1.3 Le rayonnement $\gamma$

Certaines transitions nucléaires induisent l'excitation du noyau fils, qui retrouve un état plus stable en restituant une partie de son énergie *via* l'émission de photons  $\gamma$ , d'énergie quasiment égale à la différence entre l'état excité et l'état fondamental (ou moins excité) du noyau. Les photons  $\gamma$  interagissent avec la matière essentiellement par trois types d'effets [Lemaignan 2012]:

- l'effet photoélectrique ;
- l'effet Compton ;
- l'effet de matérialisation.

L'importance relative de ces trois types d'interactions dépend de l'énergie des photons ainsi que du numéro atomique du matériau [Tabata *et al.* 1991] (voir Figure 15).

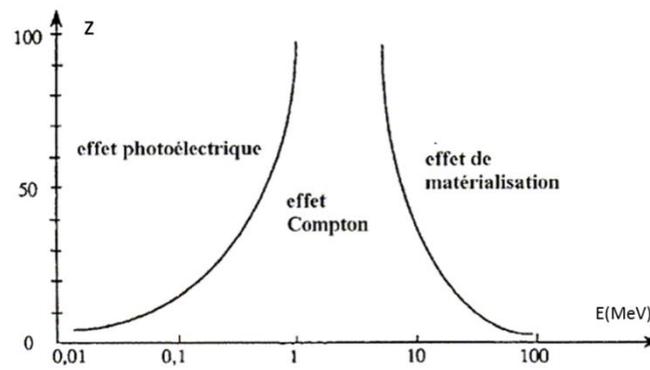


Figure 15 - Phénomène prépondérant pour l'interaction rayonnement gamma-matière selon le numéro atomique du matériau et l'énergie du rayonnement

Dans le cas du verre nucléaire, les photons  $\gamma$ , d'énergie de l'ordre de 1 MeV, interagissent principalement avec la matière par effet Compton : l'électron Compton éjecté crée des excitations et des ionisations le long de son parcours.

#### 2.1.1.4 Le Transfert d'Énergie Linéique (TEL)

On a vu que l'énergie se déposait principalement par processus électroniques dans le cas de la particule  $\alpha$  comme dans celui des électrons. Toutefois, il faut tenir compte de la distribution spatiale des ionisations le long du parcours de la particule. Cette grandeur est représentée par la valeur du Transfert d'Énergie Linéique (TEL), définie comme la quantité d'énergie cédée par la particule au milieu (dE) sur une distance dx :

$$TEL = - \frac{dE}{dx} \quad \text{Équation 1}$$

Le TEL s'exprime généralement en  $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Les valeurs de TEL de différentes particules dans l'eau, calculées à partir du logiciel SRIM [Ziegler *et al.* 2008] ou données par la base de données ESTAR [NIST-01], sont présentées dans le tableau ci-dessous, à titre d'exemple.

Particule	Photons $\gamma$ du $^{60}\text{Co}$	Électrons		Particule $\alpha$
Énergie (MeV)	1,17	2,5	10	5
TEL dans l'eau ( $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	0,23	0,19	0,21	91

Tableau 3 - TEL de différentes particules dans l'eau

On peut ainsi noter que les effets des rayonnements gamma de  $\approx 1$  MeV sont similaires à ceux des irradiations avec des électrons (1-10 MeV) puisqu'ils induisent l'éjection d'un électron Compton (même type de processus, même ordre de grandeur de densité d'ionisation). Les radioactivités  $\beta$  et  $\gamma$  sont donc fréquemment traitées ensemble.

## 2.1.2 Application à l'étude expérimentale des effets d'irradiation sur le verre

### 2.1.2.1 Grandeurs utilisées

L'énergie cédée à la matière par un rayonnement, par unité de masse, est désignée par le terme de dose absorbée  $D$ . On l'exprime généralement en Gray (Gy), qui équivaut à un joule absorbé par kilogramme de matière.

Le débit de dose absorbée  $\dot{D}$  est la dose absorbée par unité de temps. On l'exprime en Gray par heure par exemple.

### 2.1.2.2 Comment étudier les effets de l'irradiation sur le comportement à long terme du verre ?

L'objectif de ce travail est de déterminer l'impact de l'irradiation sur le comportement à long terme du verre, jusqu'à plusieurs milliers d'années. Pour étudier ces effets à l'échelle du laboratoire, il est indispensable de trouver des moyens d'accélérer le temps artificiellement.

Un verre nucléaire réel est soumis à différents types de désintégrations, leur proportion et leur intensité (débit de dose) évoluant avec l'âge du colis (Cf. Figure 11). Plusieurs approches expérimentales sont envisageables pour simuler les effets de ces rayonnements à des temps particuliers.

#### Dopage en radionucléides

Afin d'étudier plus spécifiquement un type de radioactivité ( $\beta/\gamma$  ou  $\alpha$ ), ou de jouer sur la dose cumulée ou le débit de dose de l'échantillon au moment de l'expérience, une matrice de verre peut être dopée en radionucléides. Le choix de l'élément et de sa teneur se fait alors en fonction de la dose et du débit de dose que l'on souhaite atteindre. Par exemple, un dopage avec du  $^{239}\text{Pu}$  permet d'obtenir un verre émetteur  $\alpha$  dont le débit de dose correspond à celui du colis de verre après environ 150 ans de stockage [Rolland *et al.* 2013a]. Cette méthode présente l'avantage d'être représentative car l'ensemble de l'échantillon (et de son environnement le cas échéant) est irradié de façon isotrope.

#### Irradiations externes

Cette méthode consiste à irradier des verres non radioactifs à l'aide d'accélérateurs de particules ou d'irradiateurs. Cette approche offre l'avantage de pouvoir étudier différents types d'effets (électroniques, balistiques) en les découplant et surtout en s'affranchissant des limitations expérimentales imposées par l'étude de matériaux radioactifs (manipulation en caisson blindé ou en boîte à gants, techniques de caractérisations limitées...).

Différents types d'installations peuvent être utilisés afin de simuler les effets de la radioactivité. La Figure 16 résume ces différentes possibilités.

Un accélérateur d'électrons (d'énergie inférieure à  $\approx 10$  MeV) ou un irradiateur  $\gamma$  (photons d'énergie d'environ 1 MeV, cas du  $^{60}\text{Co}$  couramment utilisé pour générer ce type d'irradiation) peuvent être utilisés. L'énergie se dépose de manière électronique *via* des excitations et des ionisations dans le milieu, de la même façon que pour des verres émetteurs  $\beta/\gamma$ .

Une irradiation avec des ions lourds (Kr ou Au par exemple, générés par un accélérateur) de faible énergie (quelques MeV au maximum) induit un endommagement principalement balistique [Peuget *et al.* 2006b], ce qui permet de simuler les effets du noyau de recul issu

d'une désintégration  $\alpha$ . En utilisant différents types d'ions lourds, on peut décorréler les effets en modulant la part d'énergie déposée par processus balistiques ou par processus électroniques.

Enfin, il est possible d'irradier avec des ions He, ce qui permet de reproduire directement les effets de la particule  $\alpha$ . Bien que la majorité de son énergie se dépose par ionisation et excitation, comme dans le cas d'irradiations aux électrons ou aux rayons  $\gamma$ , utiliser la particule  $\alpha$  permet de tenir compte de la différence de Transfert d'Énergie Linéique (TEL).

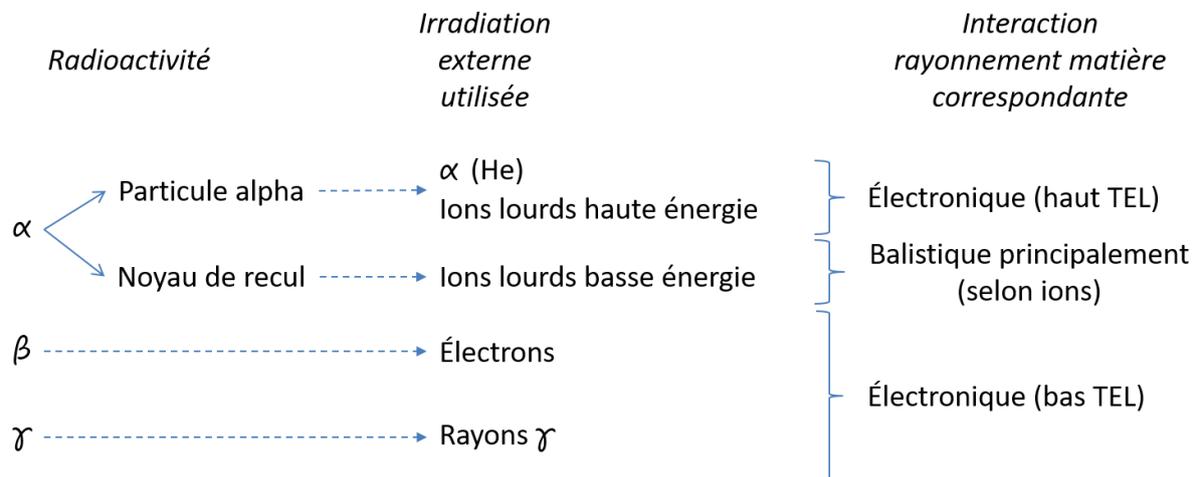


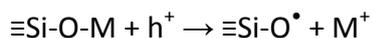
Figure 16 - Différents types d'irradiations externes pour simuler les effets de la radioactivité

## 2.2 Effets de l'irradiation sur la structure et les propriétés du verre

Les effets de l'irradiation sur le verre peuvent être classés en deux catégories vues précédemment : les effets électroniques et les effets balistiques.

### 2.2.1 Effets électroniques

Des défauts ponctuels sont créés par ionisation dans le réseau vitreux. Une partie de ces défauts sont paramagnétiques et ont été largement étudiés sur des verres de silice. On peut citer les centres  $E'$  correspondant à un électron piégé sur un atome de Si ( $\equiv\text{Si}^\bullet$ ), les NBOHC (non-bridging oxygen hole centers) correspondant à  $\equiv\text{Si-O}^\bullet$  ou encore les radicaux peroxy ( $\equiv\text{Si-O-O}^\bullet$ ) [Griscom 1985]. Ces différents défauts sont créés sous irradiation par rupture de liaisons dans le réseau vitreux. Dans des verres contenant des alcalins, la capture d'un trou dans un site formé d'une liaison ionique induit la libération de l'ion  $M^+$ , alors libre de diffuser au sein du réseau [Weber *et al.* 1997]:



Il a été montré que le nombre de défauts paramagnétiques créés sous irradiation atteignait la saturation à partir d'une dose de  $10^4$  Gy [Boizot *et al.* 2001], et que la composition du verre et le type d'irradiation (rayons X ou électrons) avaient peu d'influence sur la nature de ces défauts [Boizot *et al.* 1998]. D'autres modifications ont été observées sur des verres simples soumis à une irradiation aux électrons de l'ordre du GGy, par exemple :

- l'augmentation du degré de polymérisation du réseau ;
- le changement de coordinance du bore qui passe d'un environnement tétraédrique ( $B^{IV}$ ) à un environnement trigonal ( $B^{III}$ ) ;

- la diminution de la concentration en modificateurs de réseau en surface ;
- l'augmentation de la concentration en O<sub>2</sub> moléculaire dissous ;
- la densification du verre lié à la diminution de l'angle moyen Si-O-Si.

Ces modifications ont été attribuées à la migration et à la ségrégation des alcalins [Boizot *et al.* 1998, Boizot *et al.* 2000, Boizot *et al.* 2005].

Il est possible de limiter ces changements structuraux en réduisant la migration des alcalins [Boizot *et al.* 2005] :

- La modification des proportions en alcalins dans le verre permet une diminution du coefficient de diffusion des ions alcalins par le *Mixed Alkali Effect* (MAE)<sup>2</sup> [Isard 1969] ;
- Le dopage en fer [Olivier *et al.* 2005] ou en terres rares [Malchukova *et al.* 2007a, 2007b, Malchukova *et al.* 2010b] limite la création de défauts sous irradiation par capture des électrons (réduction), ces défauts étant des précurseurs de la migration des alcalins.

Les interactions électroniques de haute énergie peuvent également créer des traces ioniques. L'énergie électronique de l'ion lourd incident est transférée au matériau irradié selon un mécanisme en plusieurs étapes. D'après le modèle de la pointe thermique, c'est lors de la phase de chauffe que les traces ioniques sont créées : l'énergie d'excitation électronique est transférée au réseau vitreux par diffusion inélastique électron-phonon, ce qui engendre une augmentation de la température le long du passage de l'ion. Lorsque la température dépasse le point de fusion du matériau, un désordre dynamique est localement créé puis trempé (la température chute rapidement jusqu'à s'équilibrer avec celle du matériau environnant). Les propriétés physiques de la trace, qui se présente comme un cylindre de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et de quelques nanomètres de profondeur, peuvent ainsi être différentes de celles du verre initial [Mendoza 2011]. Ces traces ont été observées expérimentalement par microscope à force atomique (AFM) (Figure 17).

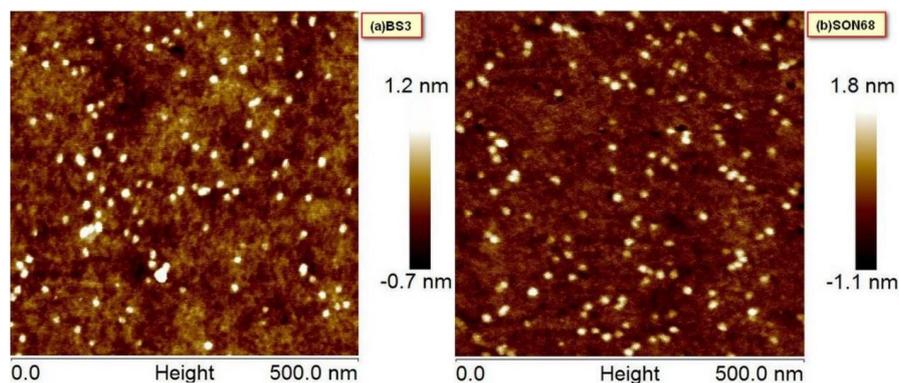


Figure 17 – Clichés AFM des traces ioniques formées par irradiation avec des ions <sup>238</sup>U<sup>+32</sup> (0,46 MeV/u) d'un verre a) CJ1 (Si-B-Na) et b) SON68 [Mir 2015]

<sup>2</sup> Lorsque, dans un verre, un alcalin est progressivement substitué par un autre, les variations de ses propriétés physiques ne sont pas linéaires avec la teneur, et présentent le plus souvent un minimum ou un maximum. Ce phénomène est appelé effet des alcalins mixtes ou « Mixed Alkali Effect ».

### 2.2.2 Effets balistiques

Les processus balistiques induisent, par des collisions élastiques, un transfert d'énergie cinétique aux atomes cibles. Si cette énergie est inférieure à l'énergie seuil de déplacement des atomes ( $\approx 25$  eV), l'amplitude de vibration de l'atome augmente [Lemaignan 2012]. Localement on a ainsi une augmentation de l'agitation thermique et donc un échauffement allant parfois jusqu'à la fusion locale [Weber *et al.* 1997].

Si l'énergie transmise est supérieure à l'énergie seuil, cela induit des déplacements atomiques qui créent un réarrangement au sein du réseau vitreux et des défauts atomiques. Si l'énergie transmise est très grande, l'atome éjecté transfère à son tour son énergie cinétique aux atomes environnants, ce qui crée une cascade de déplacements. La notion de « déplacements par atome » (dpa) permet de quantifier les effets balistiques induits par une irradiation dans un matériau : une irradiation générant 2 dpa signifie que chaque atome du matériau aura été déplacé en moyenne 2 fois. Dans le cas des verres nucléaires, ces déplacements atomiques résultent principalement des désintégrations  $\alpha$  et notamment de l'émission du noyau de recul. Chaque noyau de recul dans le verre induit entre 1 000 et 2 000 déplacements sur un faible parcours de l'ordre de 30 à 40 nm.

L'effet d'un dépôt d'énergie par processus balistique sur le verre a été étudié *via* des observations de verres radioactifs ou de verres non radioactifs irradiés aux ions lourds.

L'étude de verres dopés en actinides a montré que la dose cumulée modifiait les propriétés mécaniques du verre : le module d'Young et la dureté diminuent (- 30 % et - 25 % respectivement) tandis que la ténacité augmente (+ 45 %) avec la dose cumulée [Inagaki *et al.* 1993, Peugeot *et al.* 2004, Peugeot *et al.* 2014]. Ces modifications sont attribuées aux seuls dégâts balistiques. Le débit de dose ne semble pas influencer l'évolution de la dureté.

L'évolution de la dureté pour des verres irradiés de façon externe aux ions lourds est identique à celle d'un verre dopé en actinides (voir Figure 18), ce qui montre qu'une irradiation aux ions lourds permet une bonne simulation qualitative des dégâts balistiques dus aux désintégrations  $\alpha$  [Peugeot *et al.* 2006a, Peugeot *et al.* 2006b]. Il faut noter toutefois que, dans certains cas, des effets de couplage entre particule  $\alpha$  et noyaux de recul sont à prendre en compte pour quantifier les effets balistiques sur le verre. En effet, il a été montré qu'une irradiation externe aux ions lourds pouvait produire des modifications structurales plus importantes qu'une auto-irradiation  $\alpha$  [Mir 2015].

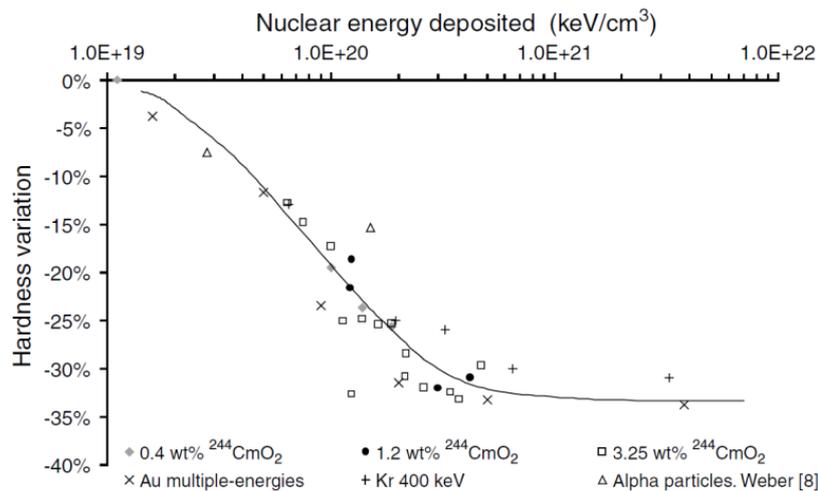


Figure 18 - Variation de la dureté pour un verre dopé en curium ou un verre irradié aux ions lourds (Kr, Au) avec l'énergie déposée (issue de [Peuget et al. 2006b])

La fragilité, définie comme le rapport entre la dureté et la ténacité par Lawn et Marshall [Lawn et al. 1979], diminue ainsi sous l'effet des interactions balistiques du noyau de recul lors des désintégrations  $\alpha$  : le verre devient plus déformable. Le gonflement ( $\approx 0,5\%$ ) des verres dopés au  $^{244}\text{Cm}$  a été largement observé et plusieurs explications ont été avancées. Selon Y. Inagaki [Inagaki et al. 1992] ce gonflement proviendrait de la formation de bulles d'He au sein du verre, mais d'après S. Peuget [Peuget et al. 2006a], cette formation ne suffit pas à expliquer ce phénomène, qui serait plutôt à relier aux changements structuraux induits par les interactions balistiques lors de l'irradiation. Ces modifications macroscopiques sont liées à des modifications structurales.

Les variations de la dureté avec la dose cumulée peuvent être corrélées à une diminution des angles entre les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et une augmentation de la distribution des tailles d'anneaux de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Des conversions de  $\text{B}^{\text{IV}}$  en  $\text{B}^{\text{III}}$  ont été également observées [Mendoza et al. 2012, Peuget et al. 2013] ce qui pourrait expliquer la diminution de la dureté et la dépolymérisation du réseau par la création de NBO [de Bonfils et al. 2010] :



Ces modifications structurales peuvent également expliquer le gonflement du verre. En effet, les volumes locaux autour des atomes de bore tricoordinés et des NBO sont plus importants. De plus, la dépolymérisation du réseau semble favoriser l'écoulement plastique, ce qui expliquerait la diminution de la dureté et du module élastique ainsi que l'augmentation de la ténacité [Peuget et al. 2006a, de Bonfils et al. 2007, de Bonfils et al. 2010, Peuget et al. 2014]

Les modifications observées sur les propriétés mécaniques peuvent être expliquées par le modèle de la trempe locale : le long de sa trajectoire, le noyau de recul crée un échauffement local puis la zone endommagée se refroidit brutalement. Le verre fortement endommagé correspond alors à une structure de température fictive plus élevée. Ce modèle est en adéquation avec les résultats de modélisation par dynamique moléculaire [Delaye et al. 2011] et par une étude comparative entre les effets d'une trempe très rapide (1 000-10 000 K/min) et ceux de l'irradiation [Peuget et al. 2013]. Les effets de l'irradiation restent

toutefois plus importants dans les conditions considérées que ceux de la trempe, expérimentalement limitée à environ 1000 K/min [Maugeri *et al.* 2012, Peugeot *et al.* 2013] : ils correspondraient aux effets d'une trempe extrapolés à  $10^{10}$  K/min. De plus, des effets tels que la diminution de l'angle Si-O-Si n'ont pas été observés lors d'une trempe.

Il est important de noter que ces effets, bien que présentant les mêmes tendances, varient en intensité selon la composition des verres.

### 2.2.3 Production et accumulation d'He

Lors d'une désintégration  $\alpha$ , un atome d'He est formé par capture de 2 électrons par la particule  $\alpha$ . Ce gaz peut se placer dans les sites interstitiels, peut former des bulles ou encore s'échapper de la matrice en diffusant. L'accumulation d'He dans les verres pourrait ainsi conduire à leur gonflement. Cependant, des concentrations très importantes en He sont nécessaires à la nucléation et la matrice vitreuse semble bien accommoder une concentration importante en bulles d'He [Gutierrez *et al.* 2014].

### 2.2.4 Évolution des terres rares sous irradiation

Un dépôt d'énergie de type électronique entraîne l'évolution de l'environnement local des terres rares dans les verres. On peut citer notamment les travaux de E. Malchukova [Malchukova *et al.* 2006, Malchukova *et al.* 2007a, 2007b, Malchukova *et al.* 2010b, 2010a], qui a décrit les évolutions de différentes terres rares dans des verres borosilicatés simples sous irradiation  $\gamma$  et aux électrons. L'état de valence de l'ion peut être modifié (par exemple, les ions  $\text{Eu}^{3+}$  sont réduits en  $\text{Eu}^{2+}$ ) par capture électronique et les sites dans lesquels les terres rares sont insérées peuvent évoluer (la proportion de  $\text{Gd}^{3+}$  situés dans un environnement de formateurs plutôt que de modificateurs décroît sous irradiation). Des irradiations aux ions Au de différentes énergies ont été menées sur des verres simples dopés à l'euporium [de Bonfils *et al.* 2007]. Ces expériences ont montré une réduction de la symétrie des sites de l' $\text{Eu}^{3+}$  ainsi qu'une distribution des types de site élargie après irradiation.

### 2.2.5 Bilan

L'irradiation a de nombreux effets sur la structure du verre et engendre parfois l'évolution de ses propriétés macroscopiques. L'irradiation modifie également la chimie de solutions irradiées et notamment de l'eau. En situation de stockage, après arrivée de l'eau au contact du colis, l'irradiation due au verre radioactif affectera ainsi la chimie de celle-ci. Dans le cadre de l'étude de l'altération des verres nucléaires par l'eau, il convient donc de prendre en compte ces modifications, décrites dans la partie suivante.

## 2.3 Effets de la radiolyse de l'eau

La radiolyse de l'eau désigne l'ensemble des processus chimiques initiés par l'interaction entre un rayonnement ionisant et l'eau. Elle a été découverte en 1902 par Giesel [Giesel 1902] qui observa la décomposition de l'eau sous l'influence d'un sel de radium dissous. La compréhension de ces processus est essentielle dans de nombreux domaines ; par exemple, le corps humain étant constitué d'eau à plus de 70 %, les effets chimiques créés par un rayonnement doivent être maîtrisés en radiothérapie ; de même dans l'industrie nucléaire, car la plupart des réacteurs sont refroidis à l'eau [Ferradini *et al.* 1999]. Dans l'optique d'un stockage géologique profond de colis de déchets nucléaires, il est également nécessaire de

connaître les modifications chimiques induites par les rayonnements issus du verre sur l'eau lorsqu'elle arrivera au contact du colis.

Lorsque l'énergie d'un rayonnement est absorbée par l'eau, des processus radiolytiques complexes interviennent successivement. Ils sont détaillés en Annexe 1 et résumés sur la Figure 19.

Entre l'absorption du rayonnement et les premières  $10^{-15}$  s, l'énergie est transférée au milieu pendant une **étape physique** *via* des ionisations et des excitations des molécules d'eau.

Dans une seconde **étape physico-chimique**, entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  s, les espèces formées préalablement réagissent et se réorganisent pour atteindre un équilibre thermique. Ces réactions ont lieu autour de la trajectoire de la particule incidente, la concentration en espèces radiolytiques n'est donc pas homogène dans la solution.

Lors de l'**étape chimique**, les espèces ainsi formées vont diffuser et réagir entre elles, dans leur voisinage immédiat (chimie hétérogène) ou après diffusion sur de courtes distances (chimie homogène). Cette étape conduit à l'établissement d'un équilibre chimique, et on considère la solution comme homogène après environ  $10^{-6}$  s.

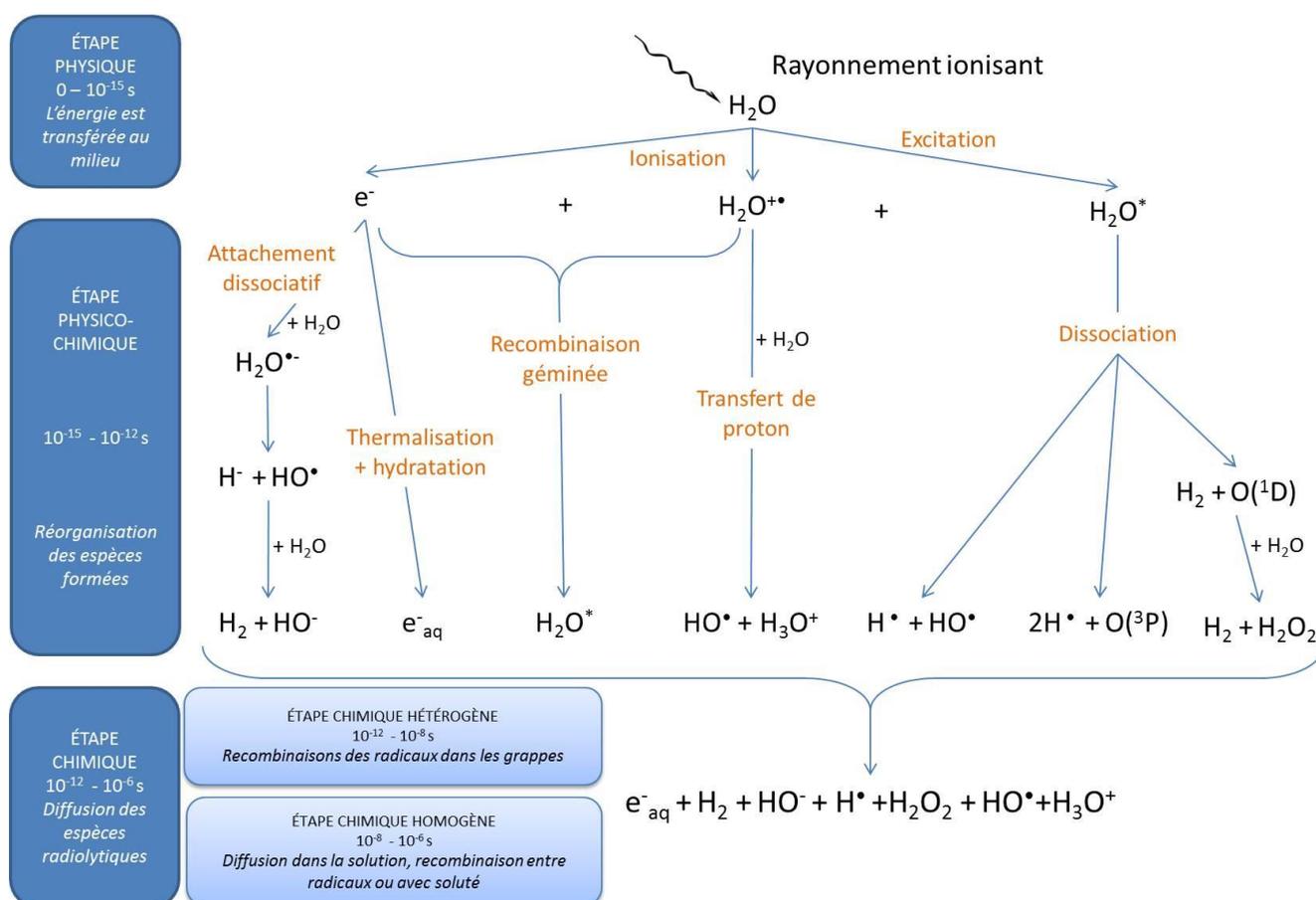


Figure 19 - Mécanismes élémentaires de la radiolyse de l'eau pure (d'après [Tribet 2007, Plante 2010, Rolland 2012, Kohan et al. 2013])

Les espèces radiolytiques résultant de ces processus constituent les espèces primaires [Meesungnoen et al. 2002]. On quantifie la formation de chacune de ces espèces primaires grâce aux valeurs de Rendement Radicalaire et Moléculaire (RRM) primaires [Ferradini et al.

1999], exprimés dans le système international en mol/J mais plus généralement en nombre de molécules d'espèce primaire  $i$  pour 100 eV d'énergie déposée (moléc./100 eV) et noté  $G_i$ . Des exemples de RRM et les différents facteurs influençant ces valeurs sont donnés en Annexe 1.

Nous avons abordé ici les processus liés à l'irradiation de l'eau pure. Il faut noter que dans le cas d'une eau non pure (contenant un gaz dissous ou des espèces dissoutes), les processus de radiolyse se complexifient. Lorsque de l'eau aérée est irradiée, la radiolyse de l'air au contact de l'eau entraîne la décomposition du diazote, qui conduit à la formation d'acide nitrique dans le lixiviat [Burns *et al.* 1982b, Kanda *et al.* 2005a]. De même, la décomposition du  $\text{CO}_2$  peut engendrer la production d'acide oxalique. On peut également noter que des espèces transitoires telles que  $\text{H}_3\text{O}^+$  peuvent entraîner une acidification temporaire. En plus de la modification éventuelle du pH de la solution, la radiolyse des espèces dissoutes dans la solution irradiée, comme les carbonates contenus dans l'eau souterraine du Callovo-Oxfordien qui doit accueillir le site de stockage est à considérer car elle peut engendrer la production, transitoire ou stable, de nouveaux composés dans la solution.

## 2.4 Bilan

Les rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  engendrés par les désintégrations ayant lieu au sein du colis de verre interagissent avec la matière environnante, c'est-à-dire le verre lui-même mais également l'eau lorsqu'elle arrivera à son contact et ce *via* deux types de processus : les interactions de type électroniques et les interactions de type balistiques. L'étude des effets des rayonnements sur le verre et sur l'eau et de l'altération du verre par l'eau de façon indépendante ne suffit pas à comprendre les effets des irradiations sur l'altération du verre par l'eau. Il faut ainsi tenir compte des deux phénomènes, successivement ou simultanément. La démarche suivie lors de cette étude bibliographique est schématisée sur la Figure 20 et les résultats des études sur l'altération du verre sous rayonnement sont détaillés dans la partie suivante.

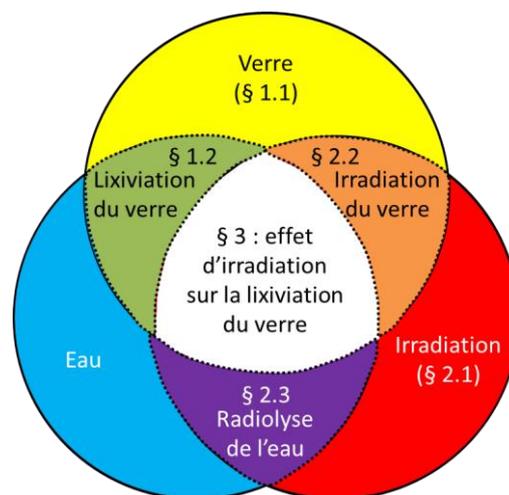


Figure 20 - Représentation schématique de l'étude bibliographique réalisée

## 3 EFFETS DE L'IRRADIATION SUR LE VERRE AU CONTACT DE L'EAU

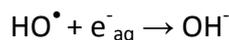
### 3.1 La radiolyse de l'eau aux interfaces

Lorsqu'un rayonnement ionisant traverse un milieu hétérogène constitué d'une phase aqueuse et d'une phase minérale solide, il interagit avec ces deux milieux et les mécanismes de radiolyse vus précédemment peuvent en être modifiés [Petrik *et al.* 2001].

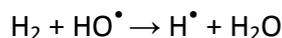
Dans l'industrie nucléaire, l'étude des mécanismes de radiolyse aux interfaces oxyde/eau est primordiale, pour les mécanismes de corrosion sous irradiation dans les réacteurs [LaVerne *et al.* 2002, Vandenberg *et al.* 2013] ou dans le contexte du stockage géologique [Petrik *et al.* 1999] par exemple. C'est pourquoi de nombreuses études se sont focalisées sur les rendements en espèces moléculaires ( $H_2$  et  $H_2O_2$ ) lorsque l'eau est en contact avec un oxyde.

Il a tout d'abord été montré que l'énergie déposée dans le solide était transférée du cœur du matériau (la silice par exemple) vers l'interface avec l'eau [Schatz *et al.* 1998], en suggérant un transfert d'énergie *via* la génération d'électrons hydratés dans la phase aqueuse. Par la suite, un mécanisme mettant en jeu un exciton a été proposé [Petrik *et al.* 2001]. Celui-ci se décompose en deux étapes : migration du cœur du matériau solide vers la surface puis transfert de l'énergie. L'efficacité du transfert d'énergie dépend beaucoup de la forme d'adsorption : il est plus efficace pour des molécules d'eau physisorbées que chimisorbées. L'exciton peut migrer sur environ 5 nm.

P. Rotureau, par l'étude de la radiolyse de l'eau confinée dans la silice poreuse [Rotureau *et al.* 2005], confirme un transfert d'énergie efficace entre la silice et les molécules d'eau adsorbées et montre que la radiolyse directe de l'eau est plus efficace lorsqu'elle est confinée. En effet, la recombinaison entre le radical  $H^\bullet$  et l'électron hydraté serait favorisée par le confinement. De plus, les  $HO^\bullet$  réagissent avec les électrons hydratés selon la réaction :



ce qui limite l'attaque du  $H_2$  formé par le radical  $HO^\bullet$  :



Il a également été montré que  $HO^\bullet$  pouvait réagir avec la silice, par un mécanisme qui reste encore à préciser. Plusieurs études ont montré que le rendement en dihydrogène augmentait lorsque la quantité d'eau par rapport à la surface d'oxyde diminuait [LaVerne *et al.* 2002, Klett *et al.* 2013]. Une explication possible est le piégeage des radicaux  $HO^\bullet$  par l'oxyde [Klett *et al.* 2013].

Les effets constatés sur les rendements en  $H_2O_2$  sont similaires à ceux obtenus sur les rendements en  $H_2$  [Le Caer *et al.* 2007]. Ce produit radiolytique est un sujet d'étude important du fait de son pouvoir oxydant. Le rendement en  $H_2O_2$  augmente lorsque la taille des pores dans lesquels l'eau est confinée diminue. Cet effet de confinement favorise en fait la recombinaison entre les radicaux  $HO^\bullet$ .

Le mécanisme général suivant est ainsi proposé [Le Caer *et al.* 2007, Klett *et al.* 2013] : l'ionisation du matériau induit la formation d'une paire électron/trou (1) qui s'associent pour former un exciton (2). Celui-ci diffuse vers la surface de l'oxyde et est capté par l'eau

adsorbée à la surface, ce qui induit la rupture homolytique de la liaison H-O (3). Les radicaux  $H^\bullet$  formés peuvent alors se recombinaison entre eux pour former du  $H_2$  moléculaire (4). Le peroxyde d'hydrogène est formé par recombinaison de deux radicaux  $HO^\bullet$  (5).

- 1)  $SiO_2 \xrightarrow{\text{rayonnement}} e^- + h^+$
- 2)  $e^- + h^+ \rightarrow {}^3\text{exciton}$
- 3)  ${}^3\text{exciton} + H-OH \rightarrow H-O^\bullet + H^\bullet$
- 4)  $H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2$
- 5)  $HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$

L'énergie est préférentiellement piégée à l'interface par l'eau adsorbée plutôt que par les hydroxyles de surface Si-OH [Brodie-Linder *et al.* 2010]. En effet des expériences sur des silices mésoporeuses de type SBA-15 ont montré que les Si-OH ne permettaient pas de produire du dihydrogène lorsqu'ils n'étaient pas en présence d'eau. Le site final de transfert d'énergie est ainsi la molécule d'eau.

L'effet du débit de dose a également été étudié par S. Le Caër [Le Caer *et al.* 2007] en irradiant avec des électrons de 10 MeV l'eau confinée dans des verres nanoporeux. Si le débit de dose est très important ( $1,6 \text{ Gy}\cdot\text{ns}^{-1}$ ), aucune augmentation du rendement en  $H_2O_2$  n'est constatée, ce qui peut sembler surprenant au premier abord. Cela est dû au fait que des paires électrons/trous sont créées en très grande concentration, donc les excitons sont formés en grande quantité localement ce qui induit la formation de biexcitons. Ceux-ci restent piégés dans les défauts du verre et très peu d'excitons parviennent à l'interface oxyde/eau. Le rendement en  $H_2O_2$  reste donc comparable à celui de l'eau pure.

## 3.2 Effets de l'irradiation sur la cinétique d'altération du verre par l'eau

Nous l'avons vu précédemment, l'irradiation peut modifier la structure du verre ainsi que la chimie de la solution par radiolyse de l'eau, et des transferts d'énergie du solide vers le liquide ont lieu. Les mécanismes d'altération du verre par l'eau peuvent ainsi être modifiés par l'irradiation.

Les effets de l'irradiation sur la cinétique d'altération du verre ont été étudiés expérimentalement en se focalisant sur les différentes étapes de l'altération et en faisant varier différents paramètres tels que la dose cumulée ou le débit de dose [Tribet *et al.* 2014].

### 3.2.1 Effet de la modification de la chimie de la solution sur la cinétique d'altération du verre

Nous avons vu que sous irradiation, la solution lixiviante pouvait être modifiée, et il est nécessaire de déterminer l'impact de ces modifications sur l'altération du verre. Le pH de la solution peut être modifié sous irradiation, de façon transitoire ou non, par la formation d'espèces comme  $H_3O^+$ , d'acide oxalique ou d'acide nitrique, et l'acidification du lixiviat peut modifier les mécanismes d'altération, car les réactions mises en jeu lors de la lixiviation du verre sont dépendantes du pH [Advocat *et al.* 1991, Gin *et al.* 2001b]. Toutefois, dans des conditions désaérées, aucune modification du pH n'a été observée pour une solution formée initialement d'eau pure ou d'eau de Bure [Rolland *et al.* 2012]. La radiolyse de l'eau induit également la formation de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  mais cette espèce ne semble pas avoir d'effet sur l'altération du verre [McVay *et al.* 1981, Rolland *et al.* 2013b].

### 3.2.2 Effets d'une pré-irradiation du verre sur sa cinétique d'altération

Une pré-irradiation aux électrons [Burns *et al.* 1982a] n'induit pas d'effets significatifs sur son altération en vitesse initiale, même à forte dose (de l'ordre du GGy). En revanche, certaines expériences ont montré que la pré-irradiation de verres avec des ions lourds (Pb, Ar) de faibles énergies (1 - 2 keV) induit une forte augmentation de la vitesse initiale d'altération [Dran *et al.* 1980, Hirsch 1980]. Burns [Burns *et al.* 1982a] n'a lui constaté aucune différence entre la vitesse initiale d'altération d'un verre non radioactif et d'un verre dopé en émetteur  $\alpha$ , ayant cumulé une dose de 1 à  $6.10^{18}$   $\alpha/g$ . Il explique les différences constatées par le fait que l'utilisation d'un faisceau d'ions (Ar et Pb) induit des effets secondaires qui ne sont pas représentatifs d'une auto-irradiation  $\alpha$ . Par exemple, ces ions ne pénétrant que sur quelques dizaines de nanomètres, il peut y avoir un effet de charge de la surface ainsi qu'une pulvérisation préférentielle de certains éléments de la couche externe, ce qui induit une modification de la composition chimique en extrême surface. On peut ajouter que la forte augmentation constatée n'a lieu que sur certaines compositions de verre, or ce paramètre peut jouer un rôle important. En effet, des expériences plus récentes ne montrent pas d'écart entre la réactivité chimique de verres SON68 irradiés aux ions lourds (Au) et non irradiés [Peuget *et al.* 2007].

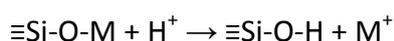
Ainsi, les modifications structurales induites pas les effets électroniques et balistiques d'une irradiation ne semblent pas affecter significativement la réactivité chimique du verre aux premiers instants [Peuget *et al.* 2007].

### 3.2.3 Altération du verre sous irradiation

Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement aux études mettant en œuvre de façon simultanée les irradiations et l'altération du verre.

#### 3.2.3.1 Effets de l'irradiation sur l'interdiffusion

Rappelons qu'aux premiers instants de contact entre l'eau et le verre, les protons de la solution s'échangent avec les alcalins de la surface du verre par un mécanisme d'interdiffusion selon la réaction :



Or l'irradiation peut induire la migration des alcalins [Boizot *et al.* 2005] ainsi que des défauts dans la structure vitreuse. Ojovan a montré par une approche calculatoire que pour un verre de silicate d'alcalins, la vitesse d'échange d'ions augmentait avec la dose et le débit de dose  $\gamma$  [Ojovan *et al.* 2004]. Dans ce cas, l'augmentation de la température diminue les effets de l'irradiation. En effet, le mécanisme d'échange d'ion (hors irradiation) est activé thermiquement, donc la contribution de l'irradiation devient négligeable à haute température (90 °C pour une dose de  $4.10^8$  Gy).

#### 3.2.3.2 Effets de l'irradiation sur la vitesse initiale d'altération

Les études portant sur le régime de vitesse initiale d'altération ont été conduites avec renouvellement de la solution, en mode dit « dynamique ». L'étude de verres complexes radioactifs émetteurs  $\alpha/\beta/\gamma$  a montré que la vitesse initiale d'altération ne semble pas modifiée par rapport à une référence non radioactive [Advocat *et al.* 2001] ; l'énergie d'activation, calculée à partir des vitesses initiales pour différentes températures, est similaire pour les verres radioactifs et pour les références non radioactives (Figure 21).

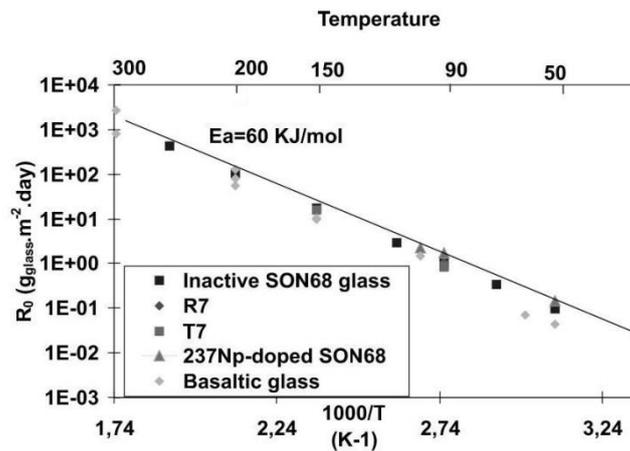


Figure 21 - Vitesse initiale de différents verres en fonction de la température (d'après [Advocat et al. 2001])

Les verres radioactifs dopés en émetteurs  $\alpha$ , de doses cumulées et de débits de doses variés, présentent une vitesse initiale d'altération comparable à celles de verres non radioactifs [Burns et al. 1982a, Wellman et al. 2005, Peugeot et al. 2006a, Peugeot et al. 2007] ce qui montre que l'activité  $\alpha$  ne modifie pas de façon significative la vitesse initiale d'altération du verre. On peut donc conclure que la structure du verre et la chimie de la solution ne sont pas suffisamment modifiées par les interactions électroniques et balistiques pour que la réactivité chimique aux premiers instants soit affectée.

### 3.2.3.3 Effets de l'irradiation sur le régime de chute de vitesse

Il est difficile d'étudier spécifiquement le régime de chute de vitesse car de nombreux paramètres sont à prendre en compte. Dans cette partie sont présentées les études réalisées en mode « statique », sans renouvellement de la solution, mais à S/V relativement faible (typiquement inférieur à  $1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les travaux de McVay portant sur l'effet de l'irradiation  $\gamma$  semblent indiquer une augmentation de la vitesse d'altération [McVay et al. 1981] sur des verres américains. Cette augmentation est attribuée au changement de la chimie de la solution sous irradiation. L'acidification du lixiviat due à la radiolyse de l'eau aérée peut en être en partie responsable mais pas uniquement. En effet, en conditions désaérées, l'augmentation de la vitesse est toujours significative. L'influence du peroxyde d'hydrogène radiolytiquement formé sur l'altération du verre ayant été écartée, la variation de vitesse est probablement due à des radicaux [Burns et al. 1982a]. Burns replace cependant cette expérience dans un contexte de stockage et signale qu'une eau souterraine chargée en ions réduirait les concentrations en radicaux et les augmentations observées en laboratoire seraient ainsi négligeables. Pederson confirme les résultats de McVay [Pederson et al. 1983] et suggère une augmentation due à des espèces transitoires, donc produites en faible concentration, qui ne devraient pas influencer significativement sur la vitesse à long terme.

Les résultats de S. Fillet [Fillet 1987] qui a étudié l'altération de verres SON68 dopés en émetteurs  $\alpha$  montrent que la phénoménologie d'altération du verre n'est pas modifiée par radiolyse  $\alpha$ . Des écarts entre les différents verres dopés et la référence non radioactive sont constatés à  $90 \text{ °C}$  sur les relâchements en bore notamment, mais aucune corrélation avec l'activité du verre n'a pu être mise en évidence. De plus, ces écarts ne se retrouvent pas à  $50 \text{ °C}$ . On peut noter que d'autres études comme celle de Pederson [Pederson et al. 1983]

montrent un effet de l'irradiation (ici  $\gamma$ ) sur la vitesse d'altération à 50 °C, qui ne se retrouve pas à 90 °C. L'influence de la température pourrait être expliquée par la vitesse d'échange des ions qui augmente avec la température, ce qui réduit l'effet de l'irradiation à 90 °C [Ojovan *et al.* 2004].

Dans le cas d'un verre industriel émetteur  $\alpha/\beta/\gamma$ , les pertes de masse normalisées sont équivalentes à celles d'un équivalent non radioactif après 28 et 91 jours d'altération, les auteurs concluent donc à l'absence d'effet de l'irradiation sur l'altération du verre [Miyahara *et al.* 1989]. On peut citer également une étude plus récente sur un verre type SON68 dopé en émetteurs  $\alpha/\beta/\gamma$  : il a dans ce cas été observé que la chute de vitesse intervient après un temps 5 fois plus long pour le verre radioactif par rapport à l'équivalent non radioactif [Advocat *et al.* 2001]. Ce retard à la chute de vitesse a été attribuée à l'acidification du milieu, l'altération ayant été menée sous air.

### 3.2.3.4 Effets de l'irradiation sur la vitesse résiduelle d'altération

L'altération de verres industriels américains (SRL, Savannah River Laboratory) a été étudiée dans les années 1990 [Feng *et al.* 1993] et des tests à fort progrès de réaction ( $200 \text{ cm}^{-1}$  sur deux ans) ont suggéré que le simulant non radioactif était moins durable que le verre réel. Cet effet semble lié à l'augmentation significative du pH dans le cas du simulant non radioactif, n'ayant pas eu lieu pour le verre radioactif à cause de la radiolyse de l'air qui acidifie le milieu.

Plus récemment, les travaux de S. Rolland [Rolland *et al.* 2013a] ont montré que la vitesse résiduelle d'altération dans l'eau pure de verres radioactifs de type R7T7 dopés soit en émetteurs  $\beta$  à faible débit de dose (0,06 Gy/h) soit en émetteurs  $\alpha$  (débit de dose de l'ordre de 150 Gy/h) était comparable à celle d'un équivalent non radioactif, les différentes étapes de l'altération présentant des caractéristiques semblables et aucune modification de la pellicule d'altération n'ayant été observée.

Les effets d'une irradiation externe  $\gamma$  sur l'altération à long terme d'un verre complexe non radioactif ont été étudiés également, en eau pure [Rolland *et al.* 2013b] et dans de l'eau souterraine synthétique [Rolland *et al.* 2012]. L'eau souterraine a montré une bonne stabilité à l'irradiation  $\gamma$ . Les espèces radiolytiques ou les défauts éventuellement créés (dans le verre ou le gel d'altération) par irradiation n'ont pas d'effet significatif sur la cinétique résiduelle dans ces deux cas. La pellicule d'altération formée sous irradiation ne semble pas modifiée non plus.

## 3.3 Effets de l'irradiation sur la structure de la pellicule d'altération

Nous avons vu qu'une chute de vitesse retardée et moins importante que pour une référence non radioactive était soupçonnée pour un verre émetteur  $\beta/\gamma$  (fort débit de dose)[Advocat *et al.* 2001]. Cet effet pourrait être expliqué par la mise en place d'une pellicule d'altération moins protectrice à l'interface verre/eau, même si l'hypothèse d'un effet indirect lié à l'acidification est privilégiée. En revanche, aucune différence n'a été constatée pour les pellicules d'altérations développées sur un verre complexe irradié par des rayonnements  $\gamma$  externes à fort progrès de réaction [Rolland *et al.* 2013b].

S. Rolland [Rolland *et al.* 2013a] a de plus montré que la pellicule d'altération développée en conditions d'auto-irradiation par un verre radioactif complexe dopé en émetteurs  $\alpha$ , pour un

débit de dose de l'ordre de 150 Gy/h ne présentait aucune modification morphologique par rapport à celle développée sur son équivalent non radioactif.

### 3.4 Comportement des actinides au cours de l'altération

Nous pouvons noter que plusieurs études se sont concentrées sur le devenir des actinides lors de la lixiviation du verre. Globalement les facteurs de rétention observés dépendent beaucoup des conditions expérimentales, mais, dans les conditions qui nous intéressent ici (eau pure, 90 °C, fort progrès de réaction), on peut distinguer deux groupes d'actinides : le premier, composé d'U et de Np, présente généralement un facteur de rétention plus faible (0,8 - 0,9 en milieu oxydant) que le second, constitué de Th, Pu, Am et Cm, qui sont plus insolubles et présentent un facteur de rétention supérieur à 0,99 [Bates *et al.* 1983, Inagaki *et al.* 1997, Rai *et al.* 2005].

La faible partie des actinides passant en solution se retrouve souvent sous forme colloïdale dans la solution. On peut observer la présence d'U dans les phyllosilicates, contrairement aux autres éléments qui restent systématiquement dans le gel (Th, Pu, Am, Np).

À notre connaissance, malgré ces différents éléments, aucune étude n'a été menée pour comprendre spécifiquement l'évolution éventuelle de la pellicule d'altération sous irradiation.

### 3.5 Bilan

De façon générale, il semble que la phénoménologie d'altération du verre soit peu modifiée par l'irradiation, notamment dans les conditions d'un stockage géologique de déchets vitrifiés (dose cumulée et débit de dose au moment de l'arrivée de l'eau au contact du colis). En effet, la vitesse initiale d'altération est comparable sous irradiation et hors irradiation et on constate systématiquement une chute de vitesse liée à la formation d'une pellicule d'altération, même si les valeurs des vitesses d'altération peuvent varier sous irradiation. Dans ce cas, les études réalisées jusqu'à ce jour semblent montrer que cette différence soit attribuée à une modification de la chimie du lixiviat par radiolyse [Vienna *et al.* 2013], mais très peu de données sont disponibles à fort progrès de réaction.

On peut souligner qu'un certain nombre d'études s'est concentré sur les modifications des cinétiques d'altération sous irradiation, mais très peu de données existent sur l'effet de l'irradiation sur la structure et la morphologie de la pellicule d'altération elle-même.

## 4 CONCLUSION : ORGANISATION DE L'ÉTUDE ET DU DOCUMENT

Les déchets ultimes issus du traitement des combustibles usés français sont confinés au sein d'une matrice de verre borosilicaté complexe. Afin d'assurer la gestion de ces colis de verre sur le long terme, la solution du stockage géologique profond a été retenue. Dans ces conditions, le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans la géosphère et la biosphère est l'altération du verre par l'eau souterraine.

Nous avons vu dans ce chapitre que de nombreuses études se sont concentrées sur les mécanismes et la cinétique de lixiviation des verres et ont permis d'en extraire les mécanismes fondamentaux. Des mécanismes d'interdiffusion, d'hydrolyse et de recondensation ont été mis en évidence, menant à la formation d'une pellicule d'altération multicouches, à une vitesse d'altération d'abord linéaire puis qui chute pour atteindre une valeur très faible à long terme appelée vitesse résiduelle.

La grande majorité de ces études a été menée hors irradiation. Or, du fait des produits de fission et des actinides mineurs confinés au sein de la matrice vitreuse, il est nécessaire de tenir compte des effets des rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sur l'altération du verre. En effet, les rayonnements ionisants interagissent avec le verre lui-même mais aussi avec l'eau autour et peuvent modifier la structure du verre initial, la chimie de l'eau environnante et les mécanismes d'altération. Les études précédentes ont montré que la phénoménologie d'altération était assez peu modifiée sous irradiation et que la réactivité chimique aux premiers instants d'un verre pré-irradié était similaire à celle d'un verre sain. Les cinétiques d'altération des verres sous irradiation sont globalement du même ordre de grandeur, même si les valeurs peuvent différer selon les conditions expérimentales.

La plupart de ces travaux se focalise sur la cinétique mais assez peu de données existent sur les effets de l'irradiation sur la structure et la morphologie de la pellicule d'altération. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier spécifiquement les effets de l'irradiation sur la mise en place et l'évolution de la pellicule d'altération d'un point de vue structural et mécanistique.

Dans le **Chapitre 2**, les méthodologies expérimentales utilisées pour répondre à cette problématique sont détaillées. Deux approches différentes ont été retenues : l'irradiation externe de verres de composition simplifiée et l'étude d'un verre complexe auto-irradiant.

En effet, l'étude de matériaux simplifiés permet d'exacerber, afin de les mettre en évidence plus facilement, les effets de l'irradiation, car ils y sont plus sensibles que des matériaux complexes. D'autre part, un panel plus large de techniques de caractérisation devient accessible. L'utilisation d'irradiations externes permet de découpler les effets électroniques (haut TEL et bas TEL) et balistiques qui sont présents simultanément dans un verre radioactif et donc d'étudier plus particulièrement un type d'interaction. Cela permet également de s'affranchir des difficultés expérimentales liées à l'étude de matériaux radioactifs. L'étude de verres simples irradiés de façon externe est séparée en deux parties distinctes : l'étude des effets électroniques sur la mise en place et l'évolution de la pellicule d'altération, qui fait l'objet du **Chapitre 3** ; l'étude de l'impact de l'endommagement balistique du verre sur la mise en place de la pellicule d'altération, qui fait l'objet du **Chapitre 4**.

Afin de se rapprocher d'une situation réaliste, une étude a été mise en œuvre de façon expérimentale et par modélisation sur un verre complexe radioactif, émetteur  $\alpha$ , dont la composition est similaire au verre industriel. Ce travail est détaillé dans le **Chapitre 5**.

Dans ces différentes expériences, l'altération et l'irradiation ne sont pas toujours simultanées. Les différents types d'effets de l'irradiation étudiés sont représentés sur la Figure 22 en fonction de la chronologie des phénomènes d'altération et d'irradiation, l'un par rapport à l'autre. Les couleurs représentent les chapitres de ce manuscrit qui abordent les résultats correspondants.

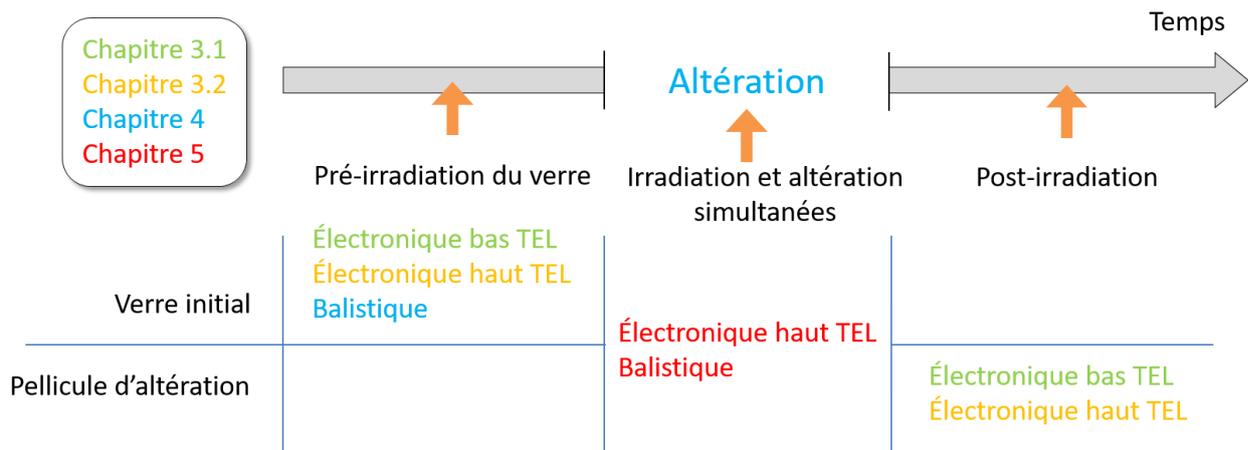


Figure 22 – Récapitulatif des différents effets observés et de la chronologie des phénomènes d'altération et d'irradiation – les couleurs indiquent les numéros des chapitres correspondant aux expériences

# Chapitre 2

## MÉTHODOLOGIE ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter la démarche expérimentale choisie pour répondre aux problématiques définies précédemment. Les protocoles sont détaillés et les différentes techniques de caractérisation utilisées sont présentées.

---



## 1 LES VERRES ÉTUDIÉS

### 1.1 Compositions

Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur deux types de compositions de verre : des verres dits « simples », utilisés comme des systèmes modèles afin d'accéder à un grand nombre de techniques de caractérisations et de mettre plus facilement en évidence les éventuelles modifications liées à l'irradiation et les mécanismes associés, et un verre « complexe », dont la composition chimique est similaire à celle du verre industriel type R7T7 et qui est soumis à une auto-irradiation  $\alpha$ , plus proche du cas réel. Les compositions théoriques de ces verres sont données dans la suite de ce paragraphe.

#### 1.1.1 Composition des verres simples

Trois compositions différentes de verres simples ont été utilisées et sont précisées dans le Tableau 4.

	Z4C4-Eu	Z4C4-La	ISG
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52,34	52,34	56,18
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19,14	19,14	17,34
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	17,14	17,14	12,17
<b>CaO</b>	3,19	3,19	4,98
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	7,38	7,38	3,28
<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,81		
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		0,81	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			6,06

Tableau 4 - Compositions théoriques des verres utilisés (en pourcentages massiques d'oxydes)

Les verres Z4C4-Eu et Z4C4-La ont été définis à partir de la composition du verre Z4C4 (ou 4Zr) étudié par B. Bergeron [Bergeron *et al.* 2010] et C. Cailleateau [Cailleateau 2008] en ajoutant un dopage en terres rares. Ce verre a été sélectionné notamment pour sa teneur importante en Zr, ce qui induit une augmentation de la vitesse d'altération à fort progrès de réaction par rapport aux verres dans la stœchiométrie du SON68. Ceci permet d'obtenir rapidement une couche d'altération importante, pour des études portant plutôt sur la structure de la pellicule d'altération et non sur la cinétique. L'absence d'aluminium permet d'éviter la formation de phases secondaires comme les phyllosilicates [Chave 2007] et d'obtenir ainsi un matériau altéré homogène. Des terres rares ont été utilisées car elles entrent dans la composition des verres nucléaires, peuvent servir de sondes structurales et également d'analogues aux actinides pour certaines propriétés. En effet, les terres rares ont un rôle structural proche de certains actinides (comme Am et Cm) dans le verre nucléaire [DEN 2009] et sont retenues dans la pellicule d'altération de la même façon que ces derniers [Molieres *et al.* 2014].

Le verre ISG (International Simple Glass) a été choisi car c'est une référence internationale respectant la stœchiométrie du verre R7T7 pour les principaux éléments. Il est utilisé par différentes équipes de recherche depuis les années 2010 afin de pouvoir mettre en relation

les nombreuses études sur l'altération du verre de type nucléaire ainsi que les modélisations associées [Gin *et al.* 2013a].

### 1.1.2 Composition du verre complexe

La composition du verre étudié est basée sur celle du verre modèle SON68, dans lequel toutes les teneurs dans les différents éléments ont été diminuées de façon proportionnelle afin de pouvoir doper le verre à 0,43 % massique en  $^{244}\text{CmO}_2$ . La composition théorique de ce verre est donnée dans le Tableau 5 :

Oxyde	% massique d'oxyde théorique	Oxyde	% massique d'oxyde théorique
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,76	<b>MnO<sub>2</sub></b>	0,39
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,12	<b>Cs<sub>2</sub>O</b>	1,12
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	10,20	<b>BaO</b>	0,62
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,99	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,20
<b>CaO</b>	4,07	<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,93
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	1,99	<b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,96
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,02	<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,65
<b>NiO</b>	0,43	<b>CmO<sub>2</sub></b>	0,43
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,53	<b>PuO<sub>2</sub></b>	0,045
<b>ZnO</b>	2,53	<b>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,46
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,29	<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	0,03
<b>SrO</b>	0,34	<b>CdO</b>	0,03
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	2,75	<b>SnO<sub>2</sub></b>	0,02
<b>MoO<sub>3</sub></b>	1,77	<b>TeO<sub>2</sub></b>	0,23

Tableau 5 - Composition théorique du verre complexe type R7T7 dopé à 0,43% en  $^{244}\text{CmO}_2$

Le curium a été introduit à partir d'un précurseur dont la composition isotopique est précisée dans le Tableau 6, initialement et aux dates d'élaboration du verre et de début de lixiviation. La composition initiale est donnée par le fournisseur, et une mesure de calorimétrie a été réalisée pour vérifier la composition au moment de l'élaboration du verre. L'isotopie en début de lixiviation est calculée par décroissance radioactive à l'aide du code CALDERA, développé en interne CEA et utilisant la base de données JEF v2.2b. Les données concernant la dose cumulée et le débit de dose seront abordées dans la partie 2.2 de ce chapitre.

Isotope	% molaire élémentaire		
	Initialement (08.10.1998)	À l'élaboration (01.06.2001)	En début de lixiviation (16.04.2014)
<sup>240</sup> Pu	0	7,92	36,90
<sup>243</sup> Cm	0,81	0,76	0,57
<sup>244</sup> Cm	82,16	74,28	45,48
<sup>245</sup> Cm	8,05	8,05	8,06
<sup>246</sup> Cm	8,23	8,23	8,24
<sup>247</sup> Cm	0,39	0,39	0,39
<sup>248</sup> Cm	0,36	0,36	0,36

Tableau 6 - Composition isotopique du précurseur utilisé pour la fabrication du verre, donnée initialement par le fabricant, puis vérifiée par calorimétrie en 2001 et calculée par décroissance radioactive avec le code de calcul CALDERA (seuls les isotopes majoritaires sont présentés)

## 1.2 Élaboration des verres

Les verres simplifiés ont été élaborés au Laboratoire de Développement de Matrices de Conditionnement (CEA). Les verres ont été préparés à partir d'un mélange de précurseurs sous forme de poudres d'oxydes ou de carbonates. Une fois chaque précurseur pesé, l'ensemble a été mélangé puis versé dans un creuset en platine rhodié, choisi pour son inertie chimique aux températures requises. Le mélange de poudre a ensuite été chauffé avec une rampe en température d'environ 100 °C/h jusqu'à la température d'élaboration, puis affiné pendant 3 h. Le verre fondu a été coulé, soit directement sur une plaque en acier inoxydable, soit dans des creusets en graphite afin de subir un recuit qui permet le relâchement des contraintes internes.

Le verre complexe dopé en <sup>244</sup>Cm a été élaboré sur chaîne blindée au sein de l'entité DHA<sup>3</sup> de l'installation ATALANTE<sup>4</sup>. Comme précédemment, un mélange de précurseurs (sous forme de poudres d'oxydes, de carbonates et de nitrates) est mélangé puis versé dans un creuset en platine. L'oxyde de curium précurseur a été dissous dans une solution d'acide nitrique à 1 N, cette solution étant ajoutée au mélange de poudres des autres éléments. Le creuset platine a été placé dans un contre-creuset en alumine, et l'ensemble a été chauffé avec une rampe en température d'environ 100 °C/h jusqu'à 1200 °C, puis affiné pendant 3 h. Le verre fondu a été trempé jusqu'à environ 600 °C puis refroidi lentement, directement dans son creuset platine, afin de relâcher les contraintes résiduelles [Peuget *et al.* 2006a].

Les détails des températures d'élaboration et des rampes en température pour les recuits sont donnés en Annexe 3.1.

<sup>3</sup> Déchets de Haute Activité

<sup>4</sup> Atelier Alpha et Laboratoires pour ANALyses, Transuraniens et Etudes de retraitement

## 1.3 Mise en forme

### 1.3.1 Poudres

Afin d'obtenir des poudres de granulométrie précise, les verres ont été broyés dans des bols en carbure de tungstène. Selon la granulométrie voulue, deux méthodes de tri ont été utilisées :

- Pour les granulométries 40-63  $\mu\text{m}$  et 63-125  $\mu\text{m}$ , la poudre est tamisée puis lavée dans de l'acétone pour les verres non radioactifs, dans de l'eau pour le verre radioactif ;
- Pour les granulométries 2-5  $\mu\text{m}$  et 10-20  $\mu\text{m}$ , la poudre est triée par décantation dans l'acétone, en utilisant la loi de Stokes<sup>5</sup>, puis lavée dans l'acétone.

Elles ont ensuite été séchées pendant quelques heures à 50 °C.

### 1.3.2 Monolithes

Deux types de monolithes ont été utilisés dans cette thèse : des pastilles cylindriques (géométrie développée dans la partie 2.1.3.2) et des pastilles rectangulaires (géométrie développée dans la partie 2.1.3.3).

Les pastilles cylindriques, d'un diamètre de  $8,1 \pm 0,5$  mm ont été extraites du barreau de verre par carottage puis découpées en pastilles d'épaisseur  $630 \pm 5$   $\mu\text{m}$ , polies ensuite sur les deux faces jusqu'au grade de 1  $\mu\text{m}$ .

Les pastilles rectangulaires (6 mm de largeur, 12 mm de longueur et 1 à 2 mm d'épaisseur) ont été découpées dans les barreaux de verre, puis polies jusqu'au grade de 1  $\mu\text{m}$  sur l'une des faces. La face non polie a été gravée à l'aide d'une pointe diamantée afin de différencier les pastilles.

Toutes les pastilles ont été nettoyées par ultrasons dans l'éthanol et séchées quelques heures à 50 °C.

## 1.4 Caractérisations initiales des échantillons de verre

Afin de caractériser au mieux les échantillons de verre sur lesquels les expériences d'irradiations ont été mises en œuvre, différentes analyses ont été effectuées avant mise en altération ou irradiation. Il est à noter que ces mêmes types de caractérisations ont également été réalisés sur les matériaux altérés.

La composition des verres a été vérifiée par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Spectroscopy*), après mise en solution de la poudre par attaque acide. L'erreur associée est de  $\pm 3$  % (Cf. Tableau 12).

La surface spécifique des poudres de verre a été déterminée par la méthode BET [Brunauer *et al.* 1938] d'adsorption/désorption de krypton à 77 K avec un dégazage préalable de

<sup>5</sup> Loi de Stokes (où  $v$  = vitesse de sédimentation,  $r$  = rayon du grain, assimilé à une sphère,  $g$  = accélération de la pesanteur,  $\rho$  = masse volumique,  $\eta$  = viscosité dynamique du fluide) :

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g \cdot (\rho_{\text{verre}} - \rho_{\text{fluide}})}{9 \cdot \eta}$$

4 heures à 200 °C sous vide (1 µm Hg au minimum). L'erreur associée est de ± 5 % (Cf. Tableau 12).

La température de transition vitreuse du verre initial Z4C4-Eu, ainsi que la teneur en eau de ce verre après altération a été déterminée par ATG/ATD<sup>6</sup> sur un appareil Setsys Evolution de SETARAM, entre 30 °C et 1300 °C (verre initial) ou 800 °C (verre altéré) à 10 °C / min, sous une atmosphère d'argon et dans des creusets en alumine.

L'ensemble des caractéristiques ainsi déterminées sur les différents échantillons utilisés est détaillé en Annexe 3.

---

<sup>6</sup> Analyse thermogravimétrique/Analyse thermodifférentielle

## 2 PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

On peut distinguer deux types d'expériences distincts : les expériences sous irradiation externe de verres simples non radioactifs et une expérience de lixiviation d'un verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$ . Si les paramètres d'altération sont globalement similaires, l'altération d'un verre radioactif impose une mise en œuvre particulière qui sera donc traitée à part.

Le Tableau 7 précise les paramètres d'irradiations et d'altérations utilisés dans chaque expérience.

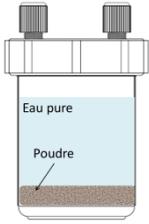
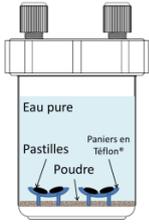
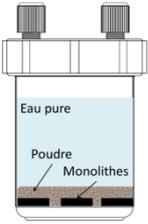
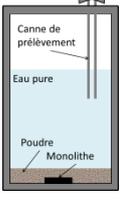
Type d'irradiation	Électroniques			Alphas		Balistiques		Auto-irradiation
	Électrons		Z4C4-Eu	Ions Or		Dopage en $^{244}\text{Cm}$		
	Faibles doses	Fortes doses		Z4C4-Eu	Z4C4-Eu		ISG	
<b>Nom du verre</b>	Z4C4-Eu	Z4C4-La	Z4C4-Eu	Z4C4-Eu	Z4C4-Eu	ISG	Verre dopé $^{244}\text{Cm}$	
<b>Poudre / Monolithes</b>	Poudre	Poudre	Poudre	Poudre + monolithes	Poudre non irradiée + monolithes irradiés		Poudre + 1 monolithe non dopé	
<b>Configuration altération</b>								
<b>Irradiation avant ou après lixiviation</b>	Avant ou après	Avant ou après	Avant ou après	Avant	Après	Avant	Avant	Simultanées
<b>S/V (cm<sup>-1</sup>)</b>	200	200	200	200	1	200	200	25
<b>Granulométrie de la poudre (µm)</b>	2-5	2-5	2-5	10-20	63-125	40-63	40-63	63-125
<b>Durée de lixiviation (jours)</b>	42 – 90	55	45 - 90	55	44	70	82	> 700 (en cours)
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	2,36 ± 0,1	2,05 ± 0,1	2,36 ± 0,1	0,46 ± 0,02	0,036 ± 0,002	0,114 ± 0,006	0,083 ± 0,004	≈ 0,064 *
<b>Température</b>	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C
<b>Mode de chauffe</b>	Étuve	Étuve	Étuve	Étuve	Étuve	Étuve	Étuve	collier chauffant
<b>Altération à cœur de la poudre</b>	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non
<b>Irradiation sous eau/ « à sec »</b>	Sous eau + à sec	Sous eau	À sec	Sous air	Sous eau + à sec	À sec	À sec	Sous eau

Tableau 7 - Récapitulatif des paramètres des expériences (\* la valeur de surface spécifique pour le verre dopé au  $^{244}\text{Cm}$  a été mesurée sur un échantillon non radioactif de poudre préparée selon le même protocole)

Les détails de la mise en œuvre sont précisés dans la suite du paragraphe pour chaque type d'irradiation externe (partie 2.1) et pour le verre radioactif (partie 2.2). Notons que le terme « sous eau » signifie que le verre altéré a été irradié dans son lixiviat, tandis que le terme « à sec » signifie que le verre, altéré ou non, a été irradié sous forme de poudre séchée, sous air ou sous atmosphère contrôlée quand cela était possible. Ces détails sont précisés par la suite.

## 2.1 Expériences sur verres non radioactifs irradiés de façon externe

### 2.1.1 Principe et mise en œuvre

Les irradiations ont été réalisées avec des accélérateurs de particules. Deux types d'expériences ont été menés. D'une part, le verre initial (non altéré) a été irradié puis mis en altération (démarche 1). Cette configuration nous permet d'observer l'effet des modifications induites par l'irradiation dans le verre sur la mise en place de sa pellicule d'altération, d'un point de vue cinétique et structural. D'autre part, le verre a été en premier lieu mis en altération dans l'eau et une pellicule d'altération s'est développée à l'interface verre/eau. Par la suite, la pellicule d'altération ainsi formée a été irradiée, soit en contact avec son lixiviat soit sous air, après séchage des échantillons (démarche 2). Cette configuration nous permet de déterminer le comportement à l'irradiation de la pellicule d'altération et de le comparer au comportement à l'irradiation du verre initial. Ces deux démarches complémentaires sont résumées sur la Figure 23.

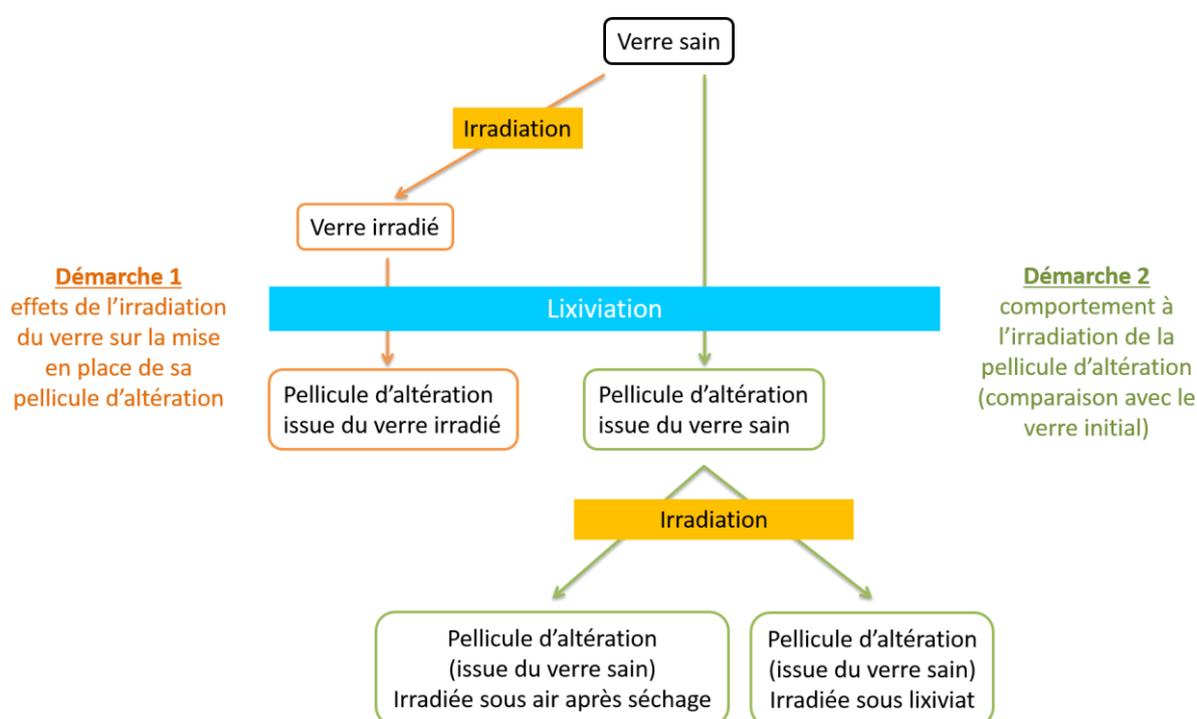


Figure 23 - Deux démarches complémentaires utilisées pour les études des effets d'une irradiation externe sur l'altération du verre

### 2.1.2 Lixiviations

Les verres étant non radioactifs, toutes les lixiviations ont été réalisées dans des réacteurs Savillex® en PFA (Perfluoroalkoxy – voir Figure 24) à 90 °C, à un rapport surface de verre sur volume de solution (S/V) fixé (précisé dans le Tableau 7). La surface de verre est déterminée à partir de la surface développée par la poudre et le cas échéant par la surface géométrique des monolithes ajoutés. La solution altérante est une eau initialement pure (Milli-Q®, résistivité = 18,2 MΩ.cm).

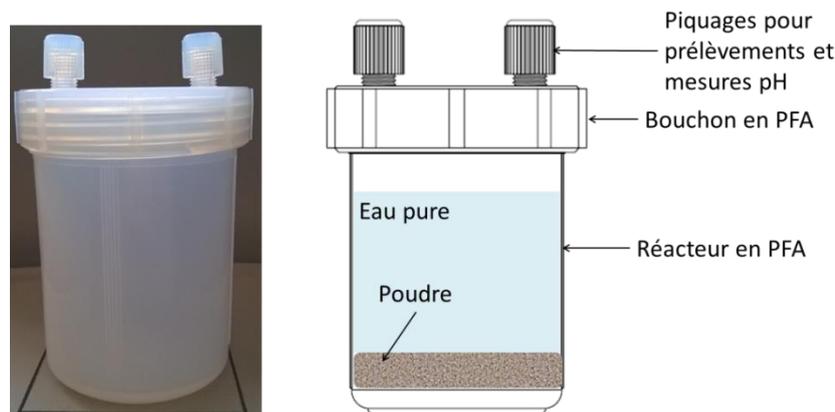


Figure 24 - Réacteurs Savillex® en PFA utilisés pour les lixiviations de verres non radioactifs

L'étanchéité du réacteur est assurée par un ruban Téflon®, mais certaines expériences ont été en plus placées dans une double-enveloppe contenant quelques millilitres d'eau pure pour éviter une trop grande perte d'eau par évaporation. Dans tous les cas, le volume final de lixiviat est toujours d'au moins 85 % du volume initial. L'ensemble réacteur et double enveloppe est enfin placé dans une étuve qui assure un maintien de la température à 90 °C.

### 2.1.3 Irradiations

Les irradiations externes ont été réalisées sur des accélérateurs de particules dont le principe de fonctionnement ainsi que la mise en œuvre sont rappelés brièvement. La méthode de calcul de la dose absorbée par l'échantillon est également précisée pour chaque type d'irradiation. Il est à noter que les irradiations ont toujours été réalisées à température ambiante, mais le faisceau peut induire un échauffement local. Lorsque cela était possible, la température a été contrôlée pendant les irradiations (thermocouple et tests préliminaires avec des alliages métalliques de température de fusion connue), de façon à ce que la température du système ne dépasse pas 90 °C.

### 2.1.3.1 Irradiations aux électrons : accélérateurs ALIENOR et SIRIUS

Deux accélérateurs ont été utilisés pour les irradiations aux électrons de façon à accéder à des doses cumulées différentes. Il s'agit dans les deux cas d'accélérateurs linéaires d'électrons, mais l'un induit un faisceau pulsé et l'autre un faisceau continu. Les différentes doses atteintes selon l'accélérateur utilisé sont précisées dans le Tableau 8.

	Irradié...	ALIENOR	SIRIUS
<b>Verre initial (référence)</b>			10 MGy
	À sec	10 MGy	100 MGy
			500 MGy
<b>Verre altéré</b>			10 MGy
	À sec	8,7 MGy	100 MGy
			1000 MGy
	Sous lixiviat	5 MGy	
		10 MGy	

Tableau 8 – Doses d'irradiations électroniques atteintes sur différents échantillons selon l'accélérateur utilisé

Les énergies utilisées ne sont pas les mêmes, et par conséquent les parcours des électrons dans le milieu étudié est différent. La configuration et la géométrie du porte-échantillon utilisé ont donc été adaptées à chaque environnement. Les caractéristiques techniques [CPAMIR 2013] et les paramètres utilisés pour les deux accélérateurs sont comparés dans le Tableau 9.

	ALIENOR	SIRIUS
<b>Type d'accélérateur</b>	LINAC	Pelletron
<b>Énergie</b>	10 MeV	2,5 MeV
<b>Parcours des e<sup>-</sup> dans l'eau</b>	5 cm	1,25 cm
<b>Faisceau</b>	Pulsé	Continu
<b>Durée de l'impulsion</b>	10 ns	
<b>Fréquences d'impulsion</b>	30 Hz	
<b>Charges par impulsion</b>	50 nC	
<b>Intensité</b>		50 µA maximum
<b>Taille du faisceau</b>	Centimétrique	Centimétrique
		Balayage ou Défocalisation
<b>Débit de dose moyen</b>	≈ 0,3 kGy/s	≈ 4 – 7 kGy/s
<b>Dose maximale atteinte dans ce travail</b>	10 MGy	1 GGy

Tableau 9 - Caractéristiques des accélérateurs d'électrons utilisés

Les échantillons ont été irradiés sous forme de poudre dans des conteneurs cylindriques en titane (nuance T40), ayant subi au préalable un recuit à l'air pour passer la surface (formation d'oxyde de titane inerte chimiquement). Le titane a été choisi pour son inertie chimique par rapport à l'irradiation. Il a été montré que le titane pouvait augmenter les

rendements radiolytiques de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans certaines conditions [Suh *et al.* 2000], mais aucune modification significative de ces rendements en  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a été constatée sous irradiation gamma entre expérience et modélisation dans des conteneurs similaires (à l'aide du logiciel Chemsimul) [Rolland 2012], sans doute à cause de la faible surface de contact entre le titane et le lixiviat.

### Accélérateur pulsé ALIENOR

ALIENOR (Accélérateur Linéaire d'Électrons NanOseconde pour l'étude de la Radiolyse, CEA Saclay) est un accélérateur linéaire à radiofréquence. Les particules sont accélérées par un champ électrique à haute fréquence sous formes de pulses d'électrons très courts (10 ns dans ces expériences). L'énergie en sortie de faisceau est de 10 MeV et la fréquence des pulses a été fixée à 30 Hz.

Les échantillons ont été irradiés dans les conteneurs développés par S. Rolland [Rolland 2012]. Ils ont toutefois été allongés par rapport au modèle initial afin de laisser un ciel gazeux suffisamment important pour éviter toute surpression due à la formation des gaz de radiolyse ( $P < 4$  bars). Un schéma est proposé sur la Figure 25.

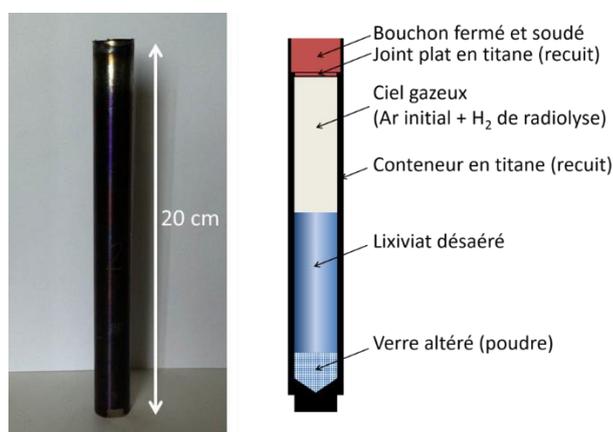


Figure 25 - Conteneur utilisé pour les irradiations sur l'accélérateur ALIENOR (à droite : photo, à gauche : vue schématisée en coupe du conteneur rempli)

Le lixiviat a été séparé de la poudre de verre altéré et a été désaéré par un bullage d'argon pendant 1 h. Les conteneurs ont été remplis avec le verre altéré et le lixiviat en boîte à gants sous atmosphère d'argon, puis un joint en titane a été ajouté avant de visser le bouchon. Les conteneurs sont ensuite fermés à la clé dynamométrique (35 N.m) et soudés.

Ces précautions ont été nécessaires afin d'éviter la production d'acide nitrique par radiolyse de l'air au contact de l'eau qui entraîne la décomposition du diazote [Burns *et al.* 1982b, Kanda *et al.* 2005a]. L'acidification du milieu ainsi engendrée peut perturber les mécanismes, car les réactions mises en jeu lors de la lixiviation du verre sont dépendantes du pH [Advocat *et al.* 1991, Gin *et al.* 2001b].

Pour les irradiations sans lixiviat (verre initial ou verre altéré séché) la poudre a simplement été placée dans les conteneurs, fermés sous air mais non soudés.

Les conteneurs en titane sont placés devant le faisceau comme le montre la Figure 26. Les électrons accélérés traversent successivement une fenêtre d'extraction en Ti puis quelques centimètres d'air, le conteneur et s'arrêtent sur la cage de Faraday qui permet de compter les pulses d'électrons envoyés.

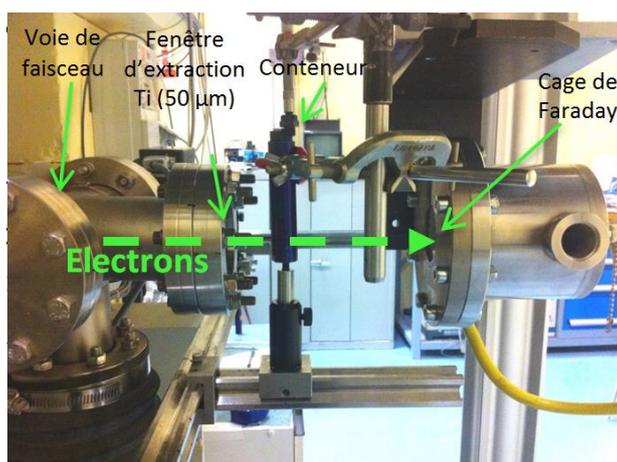


Figure 26 - Système d'irradiation ALIENOR

Les électrons du faisceau incident perdent leur énergie le long de leur parcours à travers l'air, les parois en titane du conteneur et le verre (altéré ou non) lui-même. Le dépôt d'énergie de ces électrons dans le verre selon la distance parcourue dans le conteneur a été simulé par le code MCNPX [Waters *et al.* 2007] et le résultat est présenté sur la Figure 27 (courbe rouge). Le profil d'énergie déposée n'est pas homogène, c'est pourquoi le conteneur est retourné à la moitié du temps d'irradiation (courbe violette). Le dépôt d'énergie total dans le gel est alors relativement homogène (courbe verte).

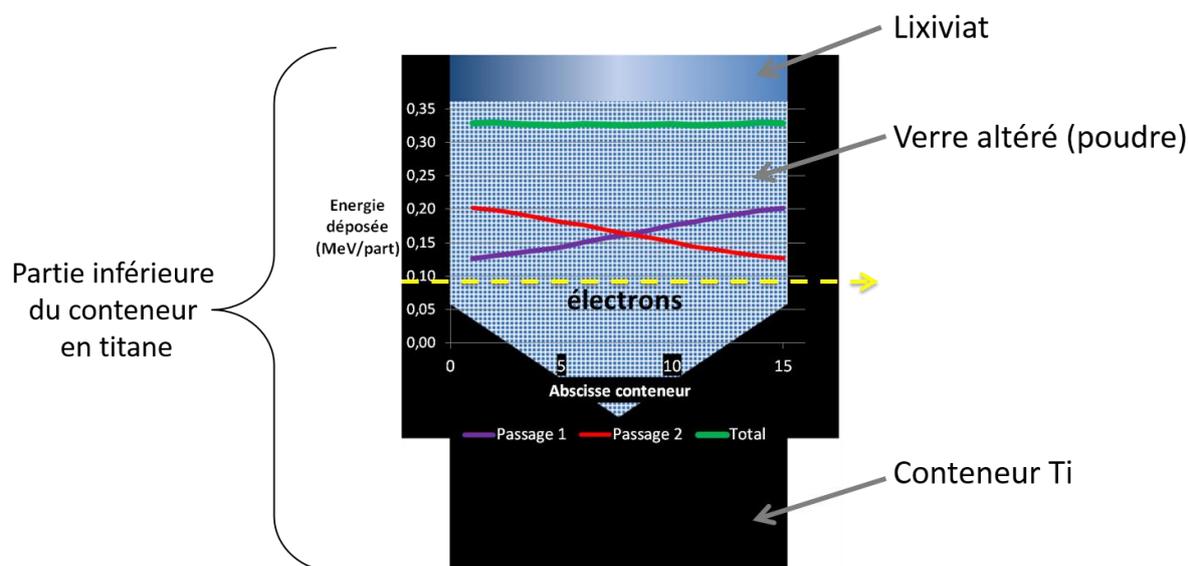


Figure 27 - Simulation du dépôt d'énergie dans l'échantillon (partie inférieure du conteneur)

La dose absorbée par l'échantillon a été déterminée lors de chaque irradiation par la méthode de Fricke [Fricke *et al.* 1966], la solution de Fricke étant placée dans le même type de conteneur que les échantillons. Cette méthode est détaillée en Annexe 4.1.3.

### Accélérateur continu SIRIUS

SIRIUS (Système d'Irradiation pour l'Innovation et les Utilisations Scientifiques, Laboratoire des Solides Irradiés, Gif-sur-Yvette) est un accélérateur électrostatique NEC Pelletron. Les électrons sont accélérés par la différence de potentiel entre deux électrodes qui produit un champ électrique statique. Les électrons sont produits avec une énergie de 2,5 MeV.

Du fait de leur plus basse énergie, le parcours des électrons est plus faible. Ils ne peuvent donc pas traverser le même type de système que présenté plus haut et un autre type de conteneur a été développé. Les tubes en titane ont été dimensionnés pour que les électrons de 2,5 MeV traversent les 2 parois du tube et l'échantillon de poudre afin d'être comptés en sortie, en atteignant un porte-échantillon en cuivre. Les parois en titane font 0,25 mm d'épaisseur et le diamètre interne est de 3,75 mm (voir Figure 28). Les électrons arrivent ainsi au contact de la poudre avec une énergie de 2,33 MeV. Les échantillons sont placés dans le tube sur une hauteur de 2 cm environ, qui correspond au diamètre du faisceau. La modélisation du dépôt d'énergie à l'aide du logiciel MCNPX lors de la traversée d'un électron (voir Figure 28) montre que celui-ci est relativement homogène sur la largeur du tube aux erreurs près, sauf sur les 500 derniers micromètres où l'on peut constater une légère diminution.

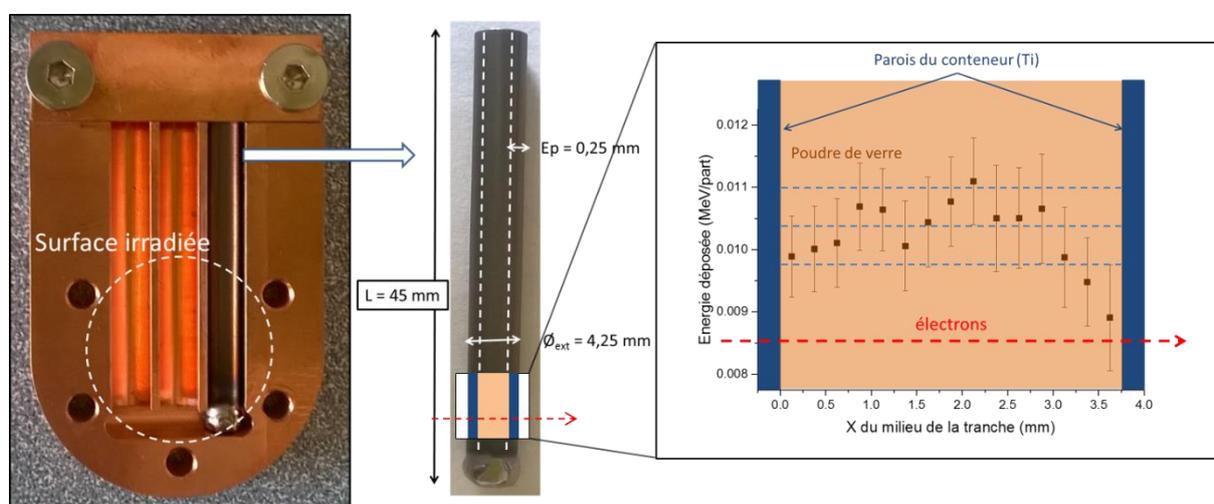


Figure 28 – A gauche, tube en titane et porte-échantillon en cuivre développés pour les irradiations sur l'accélérateur SIRIUS ; à droite, modélisation du dépôt d'énergie d'un électron par le code MCNPX

Toutes les irradiations ont été réalisées « à sec » donc sans lixiviat pour des raisons de faisabilité expérimentale. On peut noter cependant que des tests préliminaires ont permis de montrer qu'aucune acidification du lixiviat n'avait lieu lors des irradiations, même réalisées en présence d'air.

Étant donné le fort débit de dose engendré par cet accélérateur, une dosimétrie de Fricke n'est plus envisageable. La dosimétrie a donc été calculée à partir du pouvoir d'arrêt des électrons selon leur énergie dans les différents matériaux traversés (base de donnée ESTAR [NIST-01]). Le détail de ce calcul est donné en Annexe 4.2.

### 2.1.3.2 Irradiations aux particules $\alpha$ : cyclotron du CEMHTI

Les irradiations avec des particules  $\alpha$  ont été mises en œuvre sur le cyclotron isochrone du CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Orléans). Dans le cas d'un cyclotron, l'action combinée d'un champ électrique alternatif et d'un champ magnétique permet d'accélérer les particules sur une trajectoire en spirale et donc dans un espace restreint [Tullou 2016].

La Figure 29 montre les différents éléments constituant la voie de faisceau utilisée. Le faisceau est extrait à travers une fenêtre en titane de  $27\ \mu\text{m}$  (épaisseur déterminée par pesée). Un collimateur en graphite de 4 mm a été ajouté afin de focaliser le faisceau juste avant son arrivée sur la cellule porte-échantillon.

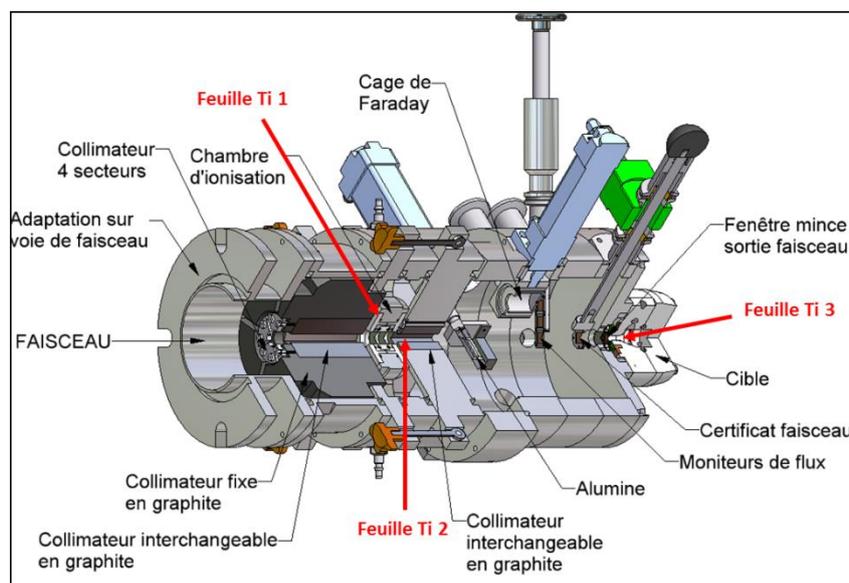


Figure 29 - Schéma de la voie de faisceau extrait du cyclotron du CEMHTI

Les particules  $\alpha$  sont produites à une énergie de 45 MeV et sont extraites dans l'air avec une énergie de 40,9 MeV.

Le courant du faisceau ne peut pas être mesuré directement sur la cellule pendant l'irradiation. Un étalonnage est donc réalisé avant l'irradiation en plaçant en bout de voie une cage de Faraday. Il permet d'accéder au rapport entre l'intensité de faisceau de 30 nA envoyée dans la cellule d'irradiation et l'intensité mesurée dans la chambre d'ionisation. Un logiciel permet de contrôler l'intensité du courant dans la chambre d'ionisation à chaque instant et de la maintenir constante pendant toute la durée de l'irradiation autour de 30 nA sur l'échantillon.

Afin de pouvoir déterminer les effets des particules  $\alpha$  sur la pellicule d'altération sans modifier son environnement, les pastilles de verre altéré ont été montées sur des cellules en PCTFE (Polychlorotrifluoroéthylène) permettant l'irradiation sous eau, développées au sein du CEMHTI et présentées sur la Figure 30. Les pastilles cylindriques de 8,1 mm de diamètre et  $630\ \mu\text{m}$  d'épaisseur servent de fenêtrée d'entrée au faisceau.

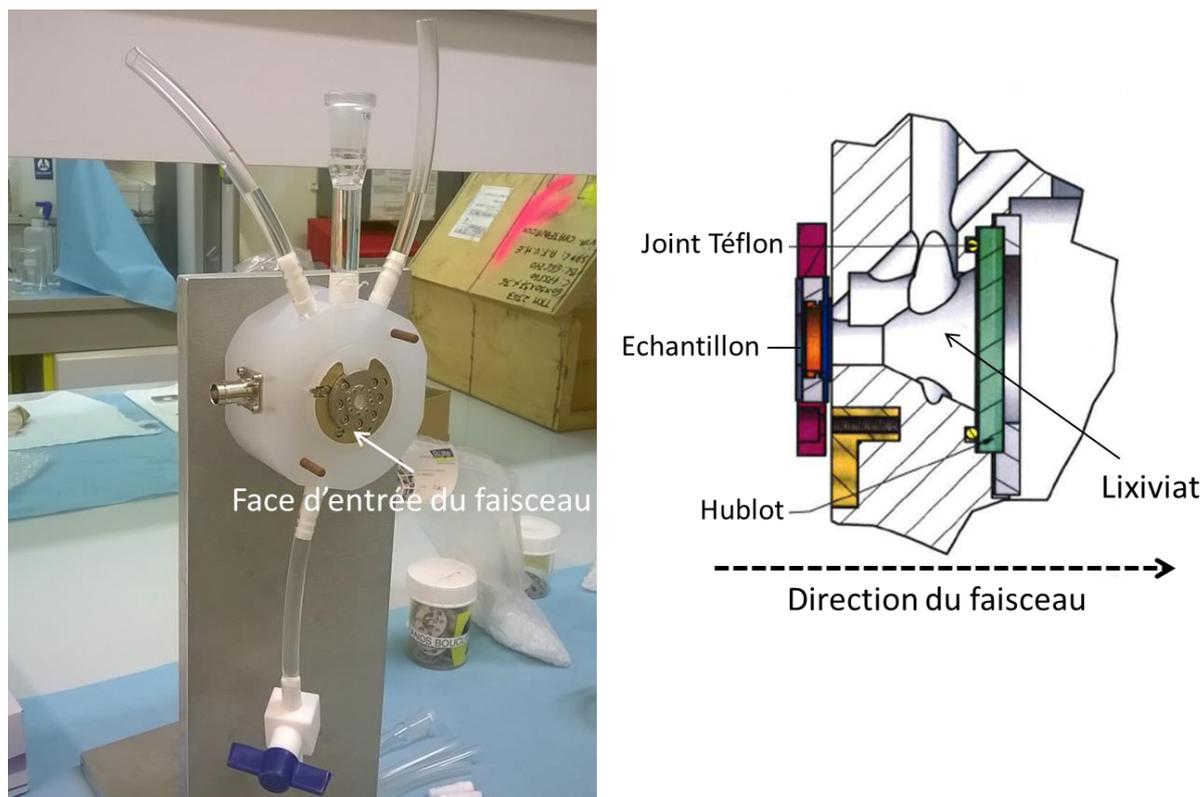


Figure 30 - Description de la cellule en PCTFE utilisée pour les irradiations au CEMHTI. À gauche, photo d'une cellule montée, à droite, vue en coupe (plans de N. Raimboux)

Les pastilles ont été dimensionnées afin que les particules  $\alpha$  ressortent de l'échantillon, à l'interface entre l'échantillon et le lixiviat, avec une énergie d'environ 5 MeV, représentative de l'énergie moyenne des particules émises dans un verre R7T7. Dans cette configuration, le lixiviat n'a pas été désaéré avant l'irradiation. Les particules  $\alpha$  ayant un faible parcours dans l'eau, seul l'air contenu dans le lixiviat pourrait être une source de production d'acide nitrique par radiolyse, ce qui est très limité.

La dose déposée dans l'échantillon et dans le lixiviat a été calculée à partir des paramètres de l'irradiation, de la géométrie de la cellule et de l'échantillon, et de l'énergie des particules en entrée et en sortie de l'échantillon (déterminée par simulation avec le code SRIM 2008 [Ziegler *et al.* 2008]). Le détail du calcul est donné en Annexe 4.3.

Il est à noter que durant les irradiations avec des particules  $\alpha$ , les échantillons de verre s'activent par des réactions nucléaires et deviennent faiblement radioactifs. Les échantillons n'ont donc pu être récupérés et analysés que plusieurs semaines après leur irradiation.

### 2.1.3.3 Irradiations aux ions Au : accélérateur ARAMIS

Les irradiations aux ions Au ont été mises en œuvre sur l'accélérateur ARAMIS du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM, Orsay). Il s'agit d'un accélérateur de type Tandem de tension nominale de 2 Megavolts, utilisant une source d'ions négatifs à pulvérisation afin de produire, après accélération et « épiluchage » de leur charge négative, des ions positifs d'une énergie inférieure à la dizaine de MeV.

Les ions Au ont été sélectionnés car ils possèdent plusieurs charges possibles et une gamme d'énergie entre 0,5 MeV et 7 MeV. De plus, la mise en œuvre de ces irradiations est

relativement aisée et ils ont été largement utilisés dans la littérature, et notamment dans les études de S. Peugot [Peugot *et al.* 2014] sur l'effet d'un endommagement balistique sur la vitesse initiale d'altération. Les échantillons ont été irradiés avec des ions or, d'énergie comprise entre 0,5 MeV et 3,5 MeV. L'utilisation d'une combinaison d'ions de différentes énergies permet d'obtenir un endommagement balistique constant sur une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  environ. La Figure 31 montre les différents profils des ions pris séparément ainsi que la simulation en mode multi-énergie avec ce spectre d'énergie.

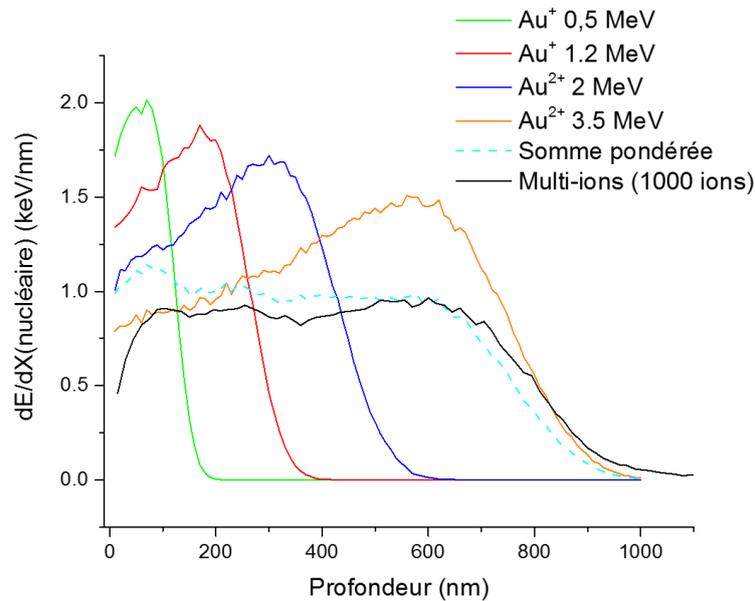


Figure 31 - Simulation SRIM [Ziegler *et al.* 2008] de l'irradiation par un faisceau d'ions Au multi-énergies du verre Z4C4-Eu pour les ions pris séparément, la somme pondérée de ces profils et le profil de dépôt d'énergie simulé en mode multi-ions (la valeur de  $dE/dX$  est donnée pour 1 ion)

Lors de l'irradiation, les ions Au s'arrêtent dans le verre à une distance dépendante de leur énergie. Le profil d'implantation des ions Au dans le verre a été contrôlé par analyse des ions négatifs en ToF-SIMS (voir la partie 3.2.3). Un écart entre la simulation SRIM [Ziegler *et al.* 2008] et le profil réel a été observé, comme présenté sur la Figure 32. La sous-estimation de la pénétration des ions Au par SRIM par rapport au profil ToF-SIMS a déjà été observée dans d'autres études [Moll *et al.* 2013] et a été attribuée à une surestimation du pouvoir d'arrêt électronique des ions lourds dans une matrice légère.

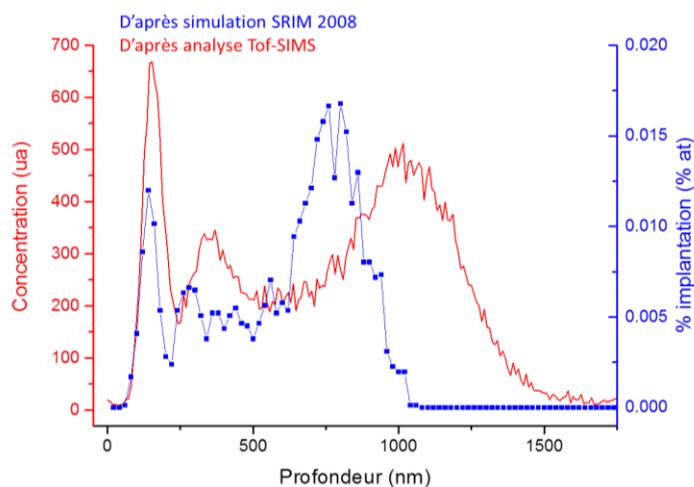


Figure 32 – Profil d'implantation des ions Au dans le verre ISG d'après l'analyse ToF-SIMS (rouge) et la simulation SRIM 2008 (bleu) [Ziegler et al. 2008]

La profondeur réellement irradiée est d'environ 1000 nm contre 700 nm d'après la simulation. Un facteur de correction de 1,4 a donc été considéré dans les calculs de dose d'irradiation.

Les échantillons irradiés se présentent sous la forme de monolithes polis. Durant l'irradiation, une partie de la surface de chaque pastille a été recouverte par un cache en aluminium afin de garder une zone non irradiée qui servira de référence après altération. Cette configuration est décrite dans la Figure 33.

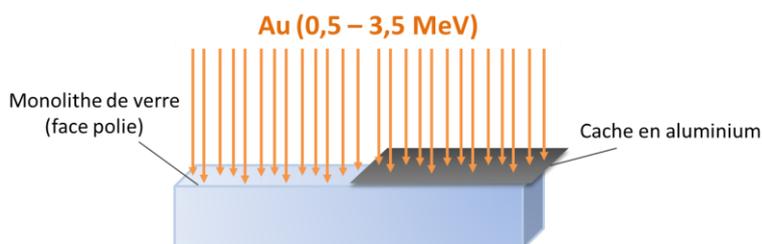


Figure 33 – Description de la mise en œuvre des irradiations aux ions Au de monolithes de verre

Les conditions d'irradiation ont été choisies afin de limiter la formation de traces ioniques. En effet, pour des ions Au de 3,5 MeV dans le verre Z4C4-Eu, la simulation SRIM [Ziegler et al. 2008] montre un dépôt d'énergie électronique dû aux ions de 2,4 keV/nm au maximum, puis qui décroît rapidement (voir Figure 34). Les récents travaux d'A. H. Mir [Mir 2015, Mir et al. 2016] ont montré que l'observation directe par AFM de la surface irradiée n'a mis en évidence aucune trace ionique pour l'irradiation d'un verre CJ1 avec des ions Au de 14 MeV, soit une énergie déposée du même ordre de grandeur (3,3 keV/nm).

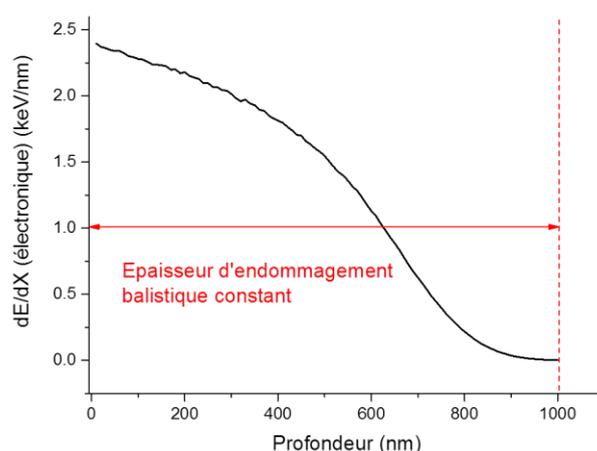


Figure 34 - Dépôt d'énergie électronique par les ions pour une irradiation avec des Au de 3,5 MeV dans Z4C4-Eu

10 fluences ont été sélectionnées afin de couvrir une large gamme de dégâts balistiques. Le Tableau 10 résume les valeurs des fluences ainsi que les valeurs de l'endommagement balistique et de la dose cumulée correspondante pour le verre Z4C4-Eu. La méthodologie de calcul dans les différentes unités de dose est explicitée en Annexe 4.4.2.

Fluences	Fluence réelle $\text{Ions.cm}^{-2}$	Z4C4-Eu			
		Endommagement balistique		Dose	Endommagement électronique
		$\text{keV}_{\text{bal}}.\text{cm}^{-3}$	$\alpha.\text{g}^{-1}$	MGy	$\text{keV}_{\text{élec}}.\text{cm}^{-3}$
I	$1,9.10^{12}$	$1,15.10^{19}$	$6,86.10^{16}$	0,7	$3,73.10^{19}$
II	$4,6.10^{12}$	$2,79.10^{19}$	$1,66.10^{17}$	1,7	$9,04.10^{19}$
III	$9,2.10^{12}$	$5,59.10^{19}$	$3,32.10^{17}$	3,4	$1,81.10^{20}$
IV	$1,9.10^{13}$	$1,15.10^{20}$	$6,86.10^{17}$	7,1	$3,73.10^{20}$
V	$3,7.10^{13}$	$2,25.10^{20}$	$1,34.10^{18}$	13,7	$7,27.10^{20}$
VI	$7,4.10^{13}$	$4,49.10^{20}$	$2,67.10^{18}$	27,5	$1,45.10^{21}$
VII	$1,9.10^{14}$	$1,15.10^{21}$	$6,86.10^{18}$	70,5	$3,73.10^{21}$
VIII	$3,7.10^{14}$	$2,25.10^{21}$	$1,34.10^{19}$	137,4	$7,27.10^{21}$
IX	$4,6.10^{14}$	$2,79.10^{21}$	$1,66.10^{19}$	170,8	$9,04.10^{21}$
X	$5,5.10^{14}$	$3,34.10^{21}$	$1,99.10^{19}$	204,2	$1,08.10^{22}$
Densité du verre ( $\text{g.cm}^{-3}$ )				2,62	
Énergie balistique moyenne déposée pour 1 ion ( $\text{keV.nm}^{-1}$ )				0,6	
Endommagement balistique pour $1 \alpha.\text{g}^{-1}$ ( $\text{keV.cm}^{-3}$ )				168	

Tableau 10 – Conditions d'endommagement du verre Z4C4-Eu avec des ions Au multi-énergies (d'après simulation SRIM 2008 et après correction)

Les valeurs étant très proches pour le verre ISG, les détails des doses et endommagements sont précisés uniquement en Annexe 4.4.1.

Il convient de préciser que la teneur en ions Au implantés reste très faible dans le verre afin de ne pas engendrer de modification chimique liée à la présence d'ions Au. Pour la plus forte fluence, l'or est implanté à hauteur de 0,02 % atomique (le détail du calcul est donné en Annexe 4.4.1).

## 2.2 Expérience sur verre radioactif

Afin de proposer une étude plus proche des conditions réelles de l'altération d'un verre nucléaire industriel, des expériences ont été menées sur un verre complexe type SON68 dopé en  $^{244}\text{Cm}$  qui est un émetteur  $\alpha$  principalement (l'énergie moyenne des particules  $\alpha$  émises est de 5,8 MeV). Ceci permet d'une part de prendre en compte le pré-endommagement du verre avant l'arrivée de l'eau au contact du colis, car il s'est écoulé environ 13 ans entre l'élaboration et la mise en altération, ce qui a permis à ce verre de cumuler une dose de désintégrations  $\alpha$  significative. D'autre part, cela nous permet de connaître les effets d'un débit de dose  $\alpha$  sur les cinétiques d'altération d'un verre complexe ainsi que sur les mécanismes mis en jeu, car l'irradiation et l'altération ont lieu dans ce cas de façon simultanée.

Les caractéristiques radiologiques du verre utilisé sont précisées dans le Tableau 11.

$[^{244}\text{Cm}]$ (% massique d'oxyde)	Débit de dose $\alpha$ (en début de lixiviation)	Dose cumulée $\alpha$ (avant le début de l'expérience – au 16/04/2014)	Dose cumulée $\alpha$ (pendant l'expérience – au 09/05/2016)
0,43	21 050 Gy/h	$\approx 3,6 \cdot 10^{18} \alpha/\text{g}$ $\approx 3,3 \text{ GGy}$	$\approx 5 \cdot 10^{17} \alpha/\text{g}$ $\approx 0,46 \text{ GGy}$

Tableau 11 - Caractéristiques du verre complexe dopé en  $^{244}\text{Cm}$  (A230) (les valeurs données ici correspondent aux sommes des doses électroniques et balistiques)

Nous avons vu que les propriétés macroscopiques des verres borosilicatés étaient modifiées par une dose cumulée  $\alpha$  jusqu'à une dose correspondant à environ  $4 \cdot 10^{18} \alpha/\text{g}$  ; au-delà de cette dose, un effet de saturation a été constaté (voir par exemple [Peuget *et al.* 2007]). Pour atteindre une dose cumulée de l'ordre de grandeur de la dose à saturation, et ce dans un délai accessible à l'échelle de temps du laboratoire, il a été nécessaire d'utiliser une concentration en  $^{244}\text{Cm}$  correspondant à un débit de dose plus important que celui du verre industriel réel ; les conditions sont donc majorantes en termes de valeur de débit de dose (la Figure 35 rappelle les données pour un colis de verre type R7T7).

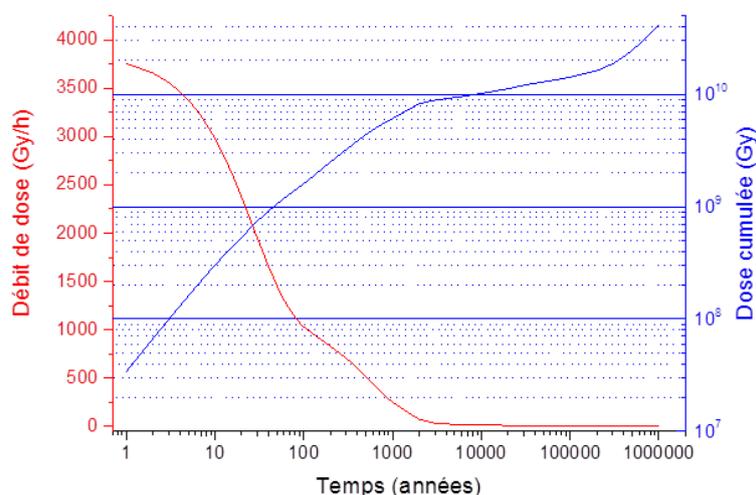


Figure 35 – Débits de dose et doses cumulées  $\alpha$  pour un colis type R7T7

L'activité très importante de ce verre impose une réalisation de l'expérience en caisson blindé sur la chaîne C19 de l'entité DHA de l'installation d'Atalante. Les expériences de lixiviation en caisson ont été réalisées dans des pots de lixiviation métalliques instrumentés : des cannes de bullages et de prélèvements ainsi qu'un manomètre et un doigt de gant pour la mesure de la température sont soudés sur le haut du pot. Afin de garantir l'inertie chimique du pot et de ses composants, le corps du pot est en titane (nuance T40) passivé par traitement thermique et le joint garantissant l'étanchéité du pot est de type Hélicoflex® recouvert d'or (voir Figure 36).

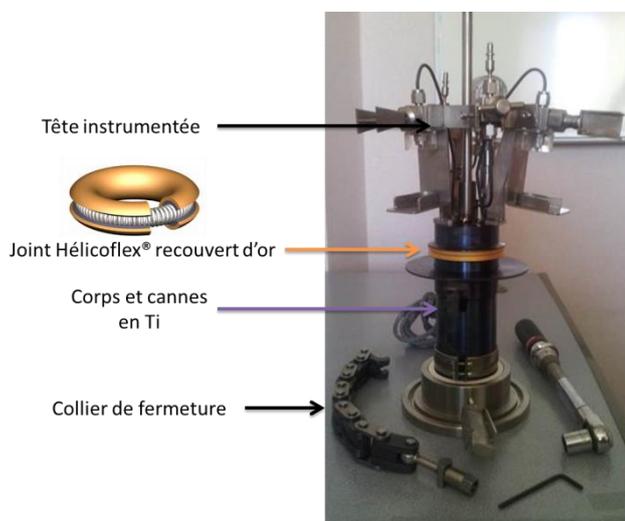


Figure 36 – Pot de lixiviation utilisé pour le verre radioactif et détail du joint Hélicoflex® recouvert d'or

Le pot a été hermétiquement fermé (le collier de fermeture est serré à 18 N.m afin que le joint assure l'étanchéité du système) et placé sous pression d'argon initialement à 4 bars afin d'empêcher toute entrée d'air et donc éviter l'acidification du lixiviat. La pression a été

suivie tout au long de l'expérience. Elle augmente légèrement au cours du temps à cause des gaz de radiolyse produits. Trois dégazages ont été réalisés depuis le début de l'expérience pour éviter toute surpression (le résultat du suivi de la pression est donné en Annexe 5.8.5).

L'expérience a été menée à 90 °C, le maintien en température étant assuré par un collier chauffant. Le rapport surface de verre sur volume de solution a été fixé à  $25 \text{ cm}^{-1}$ , la solution altérante étant une eau initialement pure et préalablement désaérée. Le verre a été placé dans le pot sous forme de poudre de granulométrie 63-125  $\mu\text{m}$  et une pastille de verre type R7T7 non radioactif a été ajoutée au fond du pot de lixiviation pour permettre des caractérisations morphologiques de la pellicule d'altération en fin de test.

### 3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

Dans cette partie, les techniques d'analyses utilisées afin d'acquérir et d'exploiter les résultats expérimentaux sont présentées. Deux catégories d'analyses peuvent être distinguées : les analyses du lixiviat, permettant le suivi de l'altération ainsi que la caractérisation de la solution après irradiation, et les analyses du solide, utilisées pour caractériser les échantillons de verre.

#### 3.1 Analyses du lixiviat

##### 3.1.1 Techniques analytiques utilisées

Afin de pouvoir suivre et contrôler la progression de l'altération du verre, des analyses du lixiviat sont effectuées régulièrement.

Le pH est mesuré directement dans le réacteur dans le cas des lixiviations de verre non radioactif, ou sur une aliquote dans le cas des lixiviations sur verre radioactif. Le potentiel d'oxydo-réduction a également été mesuré régulièrement sur une aliquote du lixiviat du verre radioactif. La mesure est réalisée avec une électrode combinée Ag/AgCl dont le potentiel est de +199 mV/ENH. La valeur du potentiel d'oxydo-réduction est donnée à titre indicatif : l'erreur sur la mesure est ici difficilement quantifiable car elle est réalisée sur une aliquote en contact avec l'air.

Les cations relâchés en solution sont analysés par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*). Il s'agit d'une méthode d'analyse basée sur la propriété des éléments de passer d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur en émettant une raie caractéristique. Cette méthode permet la détection simultanée d'une cinquantaine d'éléments. L'analyse est réalisée sur les prélèvements faits à différentes échéances, après acidification à  $\approx 0,5$  N avec de l'acide nitrique Suprapur®. Les éléments non retenus dans la pellicule d'altération et solubles dans le lixiviat tels que le bore sont généralement utilisés comme éléments traceurs de l'altération (voir partie 3.1.2.1). Trois appareils ont été utilisés selon les expériences : un ICP-AES HORIBA Jobin-Yvon JY46 nucléarisé, situé au laboratoire L30 de DHA sur l'installation ATALANTE, et deux appareils ICP-AES de l'entreprise FILAB : un appareil Thermo ICAP-6300 Duo et un appareil Perkin Elmer Optima 7300-DV.

La concentration en solution du bore a également été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible dans le cas des verres simples non radioactifs afin d'accéder au degré d'altération immédiatement après le prélèvement. Dans le cas de lixiviations avec peu de solution, l'analyse par ICP-AES n'était pas possible et seule l'analyse par spectrophotomètre UV-visible a été réalisée. Cette méthode est basée sur la réaction entre un acide amino-naphtoldisulfonique (acide H) et un aldéhyde salicylique qui, catalysée par le bore en solution, forme l'azométhine H, composé coloré qui est dosé [Capelle 1961]. L'analyse a été réalisée à l'aide de kits de dosage commerciaux Merck Spectroquant® avec un spectrophotomètre Cary® 50 Scan UV-vis, l'absorbance étant mesurée à la longueur d'onde de 405 nm. Une courbe d'étalonnage est réalisée pour chaque analyse, sur la gamme de concentration 0,05 – 2 mg/L en bore, chaque valeur résultant de 5 mesures au minimum. Le coefficient de corrélation de la régression linéaire de cette courbe est toujours supérieur à 0,99.

Les anions présents en solution ont été analysés pour le verre radioactif par chromatographie ionique sur un appareil Metrohm, avec une colonne Metrosep A Supp 16 utilisant comme éluant une solution de carbonate de sodium. Cette méthode de séparation est basée sur les différences d'affinités des analytes entre deux phases, l'une stationnaire (ici la résine échangeuse d'ions de la colonne) et l'autre mobile (éluant).

Sous irradiation (qu'elle soit externe ou générée par le verre lui-même), les mécanismes de radiolyse de l'eau induisent la formation de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  dans le lixiviat soumis au rayonnement. Sa concentration en solution a été mesurée par deux méthodes selon la valeur attendue. Pour des concentrations supérieures à  $4 \cdot 10^{-6}$  mol/L, la teneur en  $H_2O_2$  en solution est déterminée par la méthode de Ghormley [Allen *et al.* 1952]. Cette méthode est basée sur la réaction d'oxydation des ions iodure par  $H_2O_2$ , catalysée par du molybdate de potassium, et formant du  $I_2$  qui réagit avec les ions  $I^-$  en excès. Les ions triiodures de couleur jaune ainsi formés sont dosés par spectrométrie UV-visible. Entre  $1 \cdot 10^{-7}$  et  $4 \cdot 10^{-6}$  mol/L, la concentration en  $H_2O_2$  est déterminée par chimiluminescence. Le peroxyde d'hydrogène oxyde l'isoluminol, ce qui produit une lumière bleue proportionnelle à la quantité de  $H_2O_2$  présent initialement et dosée par le luminomètre TD20/20. Pour éviter les effets de matrice, la méthode des ajouts dosés est utilisée. On peut noter que la production de  $H_2O_2$  sous rayonnement s'accompagne de la formation de  $H_2$ ; ce gaz n'a pas pu être analysé dans nos expériences mais il n'a pas d'influence sur l'altération du verre, peu sensible au potentiel d'oxydo-réduction.

Enfin, la concentration en curium dans le lixiviat du verre radioactif a été déterminée en utilisant un compteur IN20 et un spectromètre  $\alpha$  Canberra Alpha Analyst. Les sources utilisées sont préparées en déposant un volume connu du lixiviat (après acidification) sur un disque en acier inoxydable. Le dépôt est alors évaporé en le plaçant environ 20 min sous épiradiateur et le disque est placé dans les détecteurs.

Les analyses en solution ont été réalisées sur les prélèvements bruts ou bien après filtration ( $0,45 \mu m$ ) ou ultra-filtration (10 000 Da). La filtration permet d'éliminer les particules fines dans la solution, notamment dans le cas de lixiviations de poudres de faible granulométrie. L'ultra-filtration permet d'éliminer d'éventuels colloïdes en solution. L'analyse de ces deux types de fraction permet donc de déterminer la présence de colloïdes.

Des analyses du lixiviat par ICP-AES et chromatographie ionique ont été également réalisées après irradiation externe du lixiviat des verres non radioactifs afin de contrôler la stabilité des concentrations en différents éléments.

### 3.1.2 Exploitation des résultats d'analyse

#### 3.1.2.1 Suivi de l'altération

Plusieurs grandeurs sont calculées d'après les analyses et sont utilisées pour caractériser l'altération.

Les pertes de masse normalisées ( $PMN_i$ ) représentent la masse d'élément  $i$  passée en solution par unité de surface, afin de tenir compte du rapport S/V. Elles sont calculées à une date de prélèvement  $T$  grâce à l'analyse de cette échéance et en tenant compte des prélèvements effectués aux échéances précédentes.

$$PMN_i = \frac{[i]_T \times V_T + \sum_{t=0}^{T-1} (V_{prélèvement(t)} \times [i]_t)}{x_i \times m \times S_{spé}} (g.m^{-2}) \quad \text{Équation 2}$$

Avec :

$[i]_t$  = concentration en solution de l'élément i à la date t ( $g.L^{-1}$ )

$V_T$  = volume de lixiviat à la date T (L)

$V_{prélèvement(t)}$  = volume de lixiviat retiré pour analyse à la date t (L)

$x_i$  = fraction massique de l'élément i dans le verre initial

$S_{spé}$  = surface spécifique du verre ( $m^2.g^{-1}$ )

$m$  = masse de verre initiale (g)

L'épaisseur équivalente  $EE_i$ , représente l'épaisseur altérée associée à l'élément i. Elle peut être calculée pour une poudre dans le cas où la granulométrie est assez importante par rapport à l'épaisseur altérée (approximation de géométrie plane, pour une granulométrie supérieure à 40  $\mu m$  dans nos conditions), à partir de la valeur de perte de masse normalisée et de la masse volumique  $\rho$  du verre considéré (en  $g.m^{-3}$ ).

$$EE_i = \frac{PMN_i}{\rho} (m) \quad \text{Équation 3}$$

La vitesse d'altération pour un élément donné i correspond à la pente de la fonction représentant les pertes de masse normalisées en fonction du temps. Elle s'exprime généralement en  $g.m^{-2}.jour^{-1}$ .

$$V_i = \frac{d(PMN_i)}{dt} (g.m^{-2}.jour^{-1}) \quad \text{Équation 4}$$

Les éléments traceurs de l'altération (très peu retenus dans la pellicule d'altération) sont généralement le bore et le sodium, l'épaisseur altérée et la vitesse d'altération sont ainsi calculées à partir de ces éléments.

La fraction lixiviée  $FL_i$  représente le rapport entre la masse de l'élément traceur i passée en solution ( $m_{i\text{ relâchée}}$ , en g) et la masse de l'élément i présente initialement dans le verre :

$$FL_i = \frac{m_{i\text{ relâchée}}}{x_i \times m} = PMN_i \times S_{spé} \quad \text{Équation 5}$$

Le facteur de rétention  $FR_i$  d'un élément i dans la pellicule d'altération donne la propension de l'élément i à être retenu dans la pellicule, par rapport à un élément traceur comme le bore dont le facteur de rétention est considéré comme nul (Équation 6).

$$FR_i = 1 - \frac{PMN_i}{PMN_{traceur}} \quad \text{Équation 6}$$

### 3.1.2.2 Erreurs expérimentales

Il est important de déterminer l'erreur expérimentale associée à chaque analyse de solution ainsi que celle associée au calcul des différentes grandeurs définies précédemment.

Les erreurs associées à chaque type de mesure sont indiquées dans le Tableau 12.

Mesure	Appareil utilisé	Erreur
Fraction massique $x_i$	ICP-AES après dissolution	$\pm 3 \%$ pour le bore
Surface Spécifique	Méthode d'adsorption BET	$\pm 5 \%$
Masses	Balances de précision	0,001 g pour $m < 50$ g
pH	pH-mètre	0,1 unités pH si mesure in-situ 0,3 unités pH si mesure à froid et ramené à 90 °C
Eh	Électrode Ag/AgCl	Valeur indicative de l'ordre de grandeur
Concentration des ions en solution	ICP-AES	$\pm 3 \%$ (si $C > 10$ mg/L) $\pm 5 \%$ (si $1 < C < 10$ mg/L) $\pm 20 \%$ (si $C < 1$ mg/L)
	Dosage B par spectroscopie UV-visible	$\pm 0,09$ mg/L
	Chromatographie ionique	$\pm 3 \%$ (si $C > 10$ mg/L) $\pm 5 \%$ (si $1 < C < 10$ mg/L) $\pm 20 \%$ (si $C < 1$ mg/L)
Concentration en $H_2O_2$	Spectromètre UV-visible (méthode de Ghormley)	$\pm 20 \%$
	Chimiluminomètre	$\pm 20 \%$

Tableau 12 – Incertitudes associées aux différentes analyses de solution

On peut écrire les grandeurs utilisées avec leur incertitude associée  $y \pm \Delta y$ ,  $y$  étant un quotient ou un produit des différentes mesures  $x$  données dans le Tableau 12 avec leurs incertitudes relatives  $\delta x$ . Ces mesures étant indépendantes, on peut calculer l'incertitude  $\Delta y$  comme étant la somme quadratique des incertitudes  $\delta x$ , en utilisant l'Équation 7 [Taylor 2000] :

$$\Delta y = \sqrt{\sum \delta x^2} \quad \text{Équation 7}$$

Où  $\delta_i$  représente l'incertitude associée à la grandeur  $i$ , utilisée dans le calcul de la grandeur  $y$ . La somme est réalisée sur toutes les sources d'incertitudes.

Les incertitudes  $\Delta$  associées aux différentes grandeurs calculées sont présentées dans le Tableau 13. Ces valeurs seront utilisées pour la suite de ce manuscrit dans l'exploitation des résultats.

Erreurs associées aux grandeurs	
Pertes de masse normalisées (PMN <sub>i</sub> )	$\pm 7 \%$
Épaisseur équivalente (EE <sub>i</sub> )	$\pm 6 \%$
Fraction lixiviée (FL <sub>i</sub> )	$\pm 4 \%$
Facteur de rétention (FR <sub>i</sub> )	$\pm 9 \%$

Tableau 13 – Incertitudes associées aux différentes grandeurs calculées

## 3.2 Analyses du solide

### 3.2.1 Techniques de surfaces et techniques de volume

Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques. De façon générale, on peut en distinguer deux types (hors imagerie électronique) : les techniques de caractérisation de surface (Tof-SIMS, Raman, luminescence) et les techniques sondant tout le volume de l'échantillon (RMN, RPE). Les échantillons se présentent soit sous forme de poudre homogène (verre sain ou verre altéré à 100 %), soit sous forme de monolithes hétérogènes (une pellicule d'altération d'épaisseur variable sur un substrat de verre sain). Le Tableau 14 détaille la géométrie utilisée selon la technique d'analyse.

Technique	Profondeur sondée	Comment caractériser...	
		La pellicule d'altération ?	Le verre sain ?
Tof-SIMS	quelques $\mu\text{m}$ (pas de l'ordre de 1 à 10 nm selon réglages)	Profil dans la pellicule d'altération	Profil au-delà de la pellicule d'altération
Raman, luminescence	Ex-situ : $\approx 1-2 \mu\text{m}$		
	In-situ : $\approx 200 \mu\text{m}$	Focalisation en surface	Focalisation dans le matériau
RMN, RPE	Ensemble du matériau		

Tableau 14 - Géométrie utilisée selon les techniques de caractérisations et le matériau analysé

On peut noter que des techniques de surface ont été utilisées afin de caractériser le matériau dans son ensemble, lorsqu'il s'agit d'un matériau homogène. L'ensemble des caractérisations a été réalisé sur les échantillons séchés pendant 24 h à 50 °C.

### 3.2.2 Caractérisations structurales

#### 3.2.2.1 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Cette technique permet de sonder un noyau particulier du matériau possédant un spin non nul ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,...). Ils sont placés dans un champ magnétique externe statique afin de lever la dégénérescence des niveaux des moments magnétiques. Une onde électromagnétique est ensuite appliquée, sous forme d'impulsion, perpendiculairement au champ statique et

perturbe l'aimantation : le retour à l'équilibre se fait par précession de Larmor et relaxation. C'est ce dernier signal qui est enregistré.

La spectroscopie RMN donne des informations sur l'environnement géométrique et chimique du noyau sondé à l'échelle nanométrique. C'est une technique de caractérisation en volume qui présente l'avantage d'être non destructive.

Les échantillons sont placés sous forme de poudre dans un rotor en zircone de 4 mm de diamètre externe. Les spectres ont été acquis sur un appareil Bruker Avance II générant un champ magnétique de 7,02 T. Pour les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$ , la rotation à l'angle magique (*Magic-Angle Spinning*, MAS) a été utilisée, avec un temps de répétition de 20 s (séquence CPMG, d'après [Larsen *et al.* 2002]). Le déplacement chimique est référencé par rapport à un échantillon de tetrakis(triméthylsilyl)silane (TKS) (signal du pic le plus intense à -9,9 ppm du TMS, plus largement utilisé dans la littérature).

### 3.2.2.2 Spectroscopie de luminescence de l'euporium

La spectroscopie de luminescence a été utilisée pour sonder l'environnement local autour de l'euporium (au degré d'oxydation + III, majoritaire dans le verre et dans la pellicule d'altération [Molieres 2012]). L'absorption d'un photon issu de l'excitation laser conduit à un passage de la population électronique sur un niveau excité. Afin de revenir à un état fondamental, le matériau émet un rayonnement qui est analysé par le spectromètre. Les transitions analysées pour l' $\text{Eu}^{3+}$  sont schématisées sur la Figure 37.

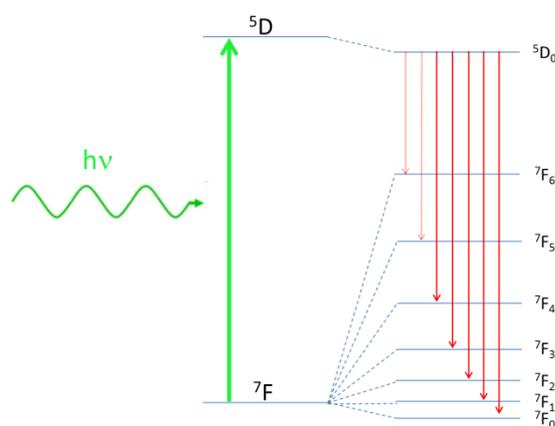


Figure 37 - Transitions électroniques analysées pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$

Les spectres de luminescence de  $\text{Eu}^{3+}$  ont été acquis sur un spectromètre Aramis à l'Institut Lumière Matière (Lyon, France) en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 473 nm et en collectant les données entre 480 et 900 nm avec un réseau de 600 traits/mm, en utilisant un filtre en intensité. Les lignes de base ont été corrigées et les spectres normalisés en intensité.

La spectroscopie de fluorescence résolue en temps a été utilisée afin de détecter la présence de  $\text{Eu}^{2+}$ , pouvant être créé par réduction de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  sous irradiation [Malchukova *et al.* 2010b]. La longueur d'onde d'excitation est de 266 nm (laser pulsé YAG:Nd $^{3+}$ , pulses de 10 mJ, 10 ns) et les paramètres temporels sont adaptés afin de privilégier le signal de  $\text{Eu}^{2+}$  ou de  $\text{Eu}^{3+}$ . Dans notre cas, le décalage temporel a été fixé à 24 ns et l'ouverture du détecteur a été fixée à 100  $\mu\text{s}$ , valeur la mieux adaptée à la détection du signal de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$ . Ces spectres

ont été acquis sur un spectromètre Shamrock SR303I à l'Institut Lumière Matière (Lyon) et ont été normalisés en intensité par rapport à la raie à 532 nm (signal résiduel du laser).

### 3.2.2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de caractériser les états vibrationnels des liaisons du matériau. Un faisceau monochromatique est appliqué sur l'échantillon sondé. La majorité des photons est absorbée, transmise ou réfléchi, mais une faible part est diffusée. Les photons diffusés conservent la fréquence incidente (on parle de diffusion Rayleigh, c'est un phénomène élastique) ou sont diffusés de façon inélastique et changent de fréquence : c'est l'effet Raman.

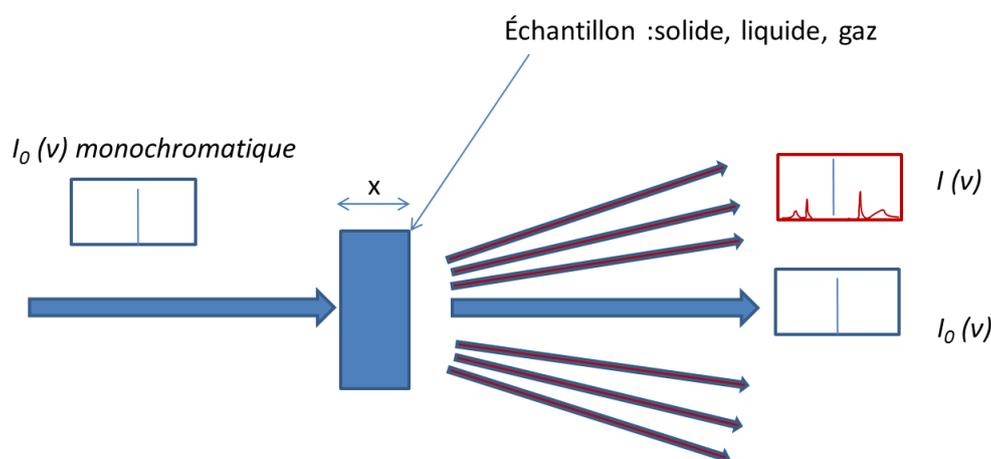


Figure 38 - Principe de la spectroscopie Raman (issue de [Simon 2015])

Pour un échantillon transparent, seul un photon sur un million est diffusé inélastiquement. Le signal Raman est donc extrêmement faible en intensité.

Cette technique, non destructive, ne nécessite pas de préparation de l'échantillon au préalable. Elle donne des informations sur la composition chimique du matériau et sur sa structure.

On peut noter que la spectroscopie Raman donne des informations complémentaires de celles de la spectroscopie RMN. En effet, la spectroscopie Raman sonde les liaisons atomiques tandis que le RMN sonde directement les noyaux. Dans les deux cas l'environnement des noyaux influence les spectres mais de façon différente.

Différentes configurations ont été utilisées pour les analyses par spectroscopie Raman au cours de cette thèse.

#### Raman ex-situ, en mode continu

Les analyses ont été réalisées sur des poudres homogènes (verre sain ou altéré à 100 %) sur un spectromètre Aramis à l'Institut Lumière Matière (Lyon, France) en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 473 nm. Les spectres Raman sont acquis avec un réseau de 1800 traits/mm entre 120 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Les lignes de base sont corrigées et les spectres normalisés en intensité.

Des spectres Raman en mode confocal ont également été acquis sur certains échantillons sous forme de monolithes afin d'accéder à l'évolution du spectre en fonction de la

profondeur dans l'échantillon et ainsi caractériser les différences entre la pellicule d'altération et le substrat de « verre sain ». Ces analyses ont été réalisées sur le spectromètre Renishaw InVia du CEMHTI, avec un laser de longueur d'onde de 514 nm d'une puissance de 50 mW. Les spectres sont acquis avec un réseau de 1800 traits/mm entre  $100\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### Raman ex-situ, en mode résolu en temps

Afin de pouvoir s'affranchir de la luminescence de l'euporium, qui est bien plus intense que le signal Raman et masque celui-ci, un mode de résolution temporel a été utilisé. Ces analyses ont été réalisées sur un appareil Jobin-Yvon T 64000 avec une excitation laser envoyée sous forme d'impulsions à une fréquence de 5 kHz ( $\approx 50\text{ }\mu\text{J/pulse}$ , durée de 30 ns), une longueur d'onde de 532 nm et un réseau de 600 traits/mm (la durée d'acquisition moyenne est de 2 min). En se plaçant sur une fenêtre de détection très réduite (30 ns) et très proche du pulse laser (décalage temporel de 370 ns), le signal Raman est favorisé par rapport au signal de luminescence (un exemple est proposé dans la configuration in-situ, paragraphe suivant).

### Raman in-situ, en mode résolu en temps

Le mode résolu en temps a également été utilisé in-situ, pendant les irradiations des pastilles de verre avec des particules  $\alpha$ . Dans ce cas, l'analyse se fait à la fois sous rayonnement et sous eau. Le montage utilisé est décrit dans le schéma ci-dessous.

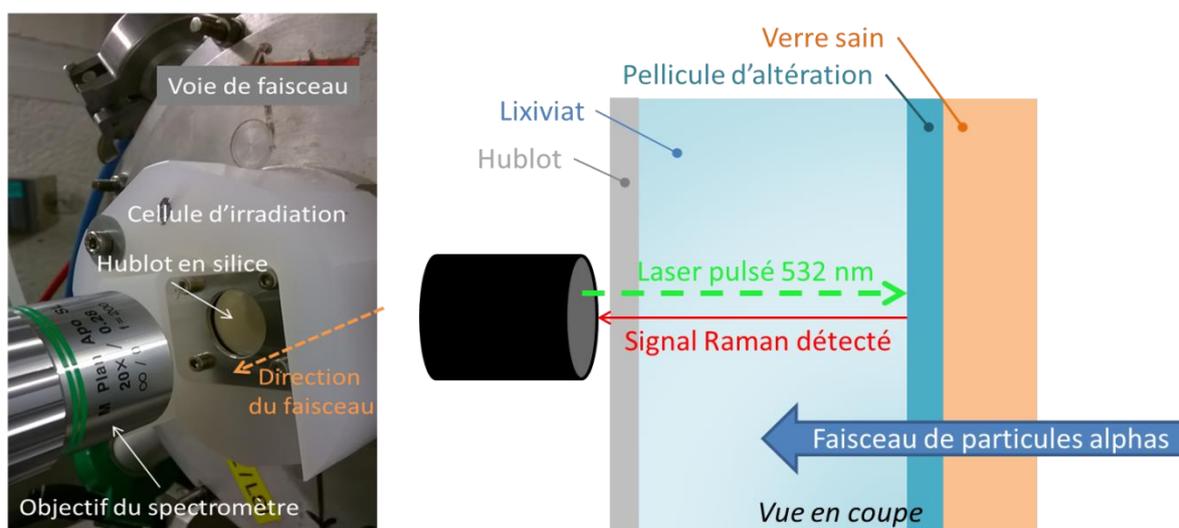


Figure 39 - Montage utilisé pour l'acquisition de spectres Raman in-situ (irradiations avec des particules  $\alpha$ ) – Photographie et schéma de principe

Les paramètres temporels ont été optimisés : ouverture de 20 ns et décalage par rapport au pulse de 1380 ns. La résolution en profondeur est fortement diminuée par rapport à une configuration ex-situ, à cause notamment de l'utilisation de fibres optiques pour le système déporté, ainsi que de la traversée de l'eau. La résolution est de l'ordre de 200-300  $\mu\text{m}$  en profondeur dans notre cas.

La Figure 40 montre bien l'intérêt d'une configuration résolue en temps dans le cas d'échantillons contenant de l'euporium et irradiés. Grâce à ce système, le spectre de luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et le signal Raman sont détectés en même temps, pendant toute la durée des expériences d'irradiations (un spectre par minute).

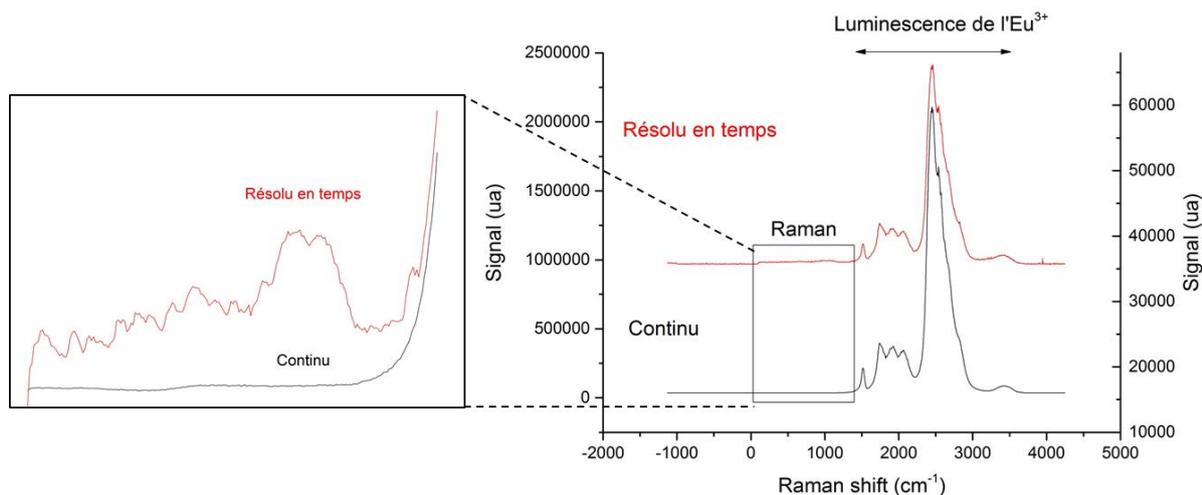


Figure 40 - Spectres Raman acquis *in-situ* sur un échantillon de verre altéré et irradié sous eau en mode continu (courbes noires) ou résolu en temps (courbes rouges). La luminescence de  $\text{Eu}^{3+}$  est bien visible dans les deux cas (spectres de droite) mais dans le cas du mode résolu en temps, le spectre Raman, minoritaire, devient visible (spectres de gauche)

### 3.2.2.4 Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique

La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) a été utilisée afin de caractériser et quantifier les défauts paramagnétiques dans les échantillons. C'est une technique analogue à la RMN mais faisant intervenir les électrons et non les noyaux. Les électrons non appariés possèdent un moment magnétique de spin orienté aléatoirement à l'état d'équilibre. L'application d'un champ magnétique statique lève la dégénérescence des niveaux. Lorsqu'une onde électromagnétique est appliquée sur l'échantillon perpendiculairement au champ statique, les électrons passent d'un état à l'autre à une fréquence donnée. La dérivée du signal ainsi obtenu donne le spectre RPE. C'est une technique extrêmement sensible (environ mille fois plus que la RMN [Ferhat 2008]) qui sonde l'ensemble du volume de l'échantillon. On peut noter que seuls les défauts paramagnétiques sont sondés ici. D'autres types de défauts, non paramagnétiques, peuvent être présents mais ne pas être détectés par cette technique, par exemple par couplage entre les spins électroniques [Griscom 1971, Brown 1975].

Afin de pouvoir comparer différents spectres entre eux, acquis sur différents appareils ou à différents moments, on peut calculer le facteur de Landé « g » correspondant au champ magnétique à la résonance, donc à l'abscisse du signal. Le facteur de Landé est donné par la formule :

$$h\nu = g\mu_B H \quad \text{Équation 8}$$

Avec  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence du champ micro-onde,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $H$  la valeur du champ magnétique.

Les échantillons ont été analysés sur un spectromètre Bruker au Laboratoire des Solides Irradiés (École Polytechnique, Palaiseau) ou au Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (CEA Marcoule, France). Les deux appareils utilisent la bande X et fonctionnent à une fréquence de 100 kHz pour la modulation du champ magnétique. Les spectres ont été normalisés par rapport à la masse d'échantillon après avoir soustrait la ligne de base. Une

référence de quantification de spin Bruker-Biospin de type « Strong-Pitch » a été utilisée pour quantifier la concentration de défauts. La méthode utilisée pour la quantification des défauts est détaillée en Annexe 6. Les courbes de saturation des trois types de matériau (verre non altéré, verre altéré et « Strong-Pitch ») ont été acquises afin de vérifier que l'on se plaçait dans le régime linéaire et que la quantification était donc réalisable. Il est à noter que l'ensemble des analyses RPE a été réalisé à température ambiante uniquement.

### 3.2.3 Profils élémentaires par Tof-SIMS

Des profils ont été réalisés par spectrométrie des ions secondaires à temps de vol (Tof-SIMS). Cette technique permet d'analyser et de quantifier selon leur profondeur les éléments d'un échantillon par des cycles successifs d'abrasion et d'ionisation. Ces profils ont été acquis chez Biophy Research (Fuveau, France) sur un appareil IONTOF Tof<sup>5</sup>. L'abrasion est réalisée par des ions  $O_2^+$  (1 keV, 285 nA, cratère de  $190 \times 190 \mu m^2$ ). Un faisceau d'ions primaires  $Bi^+$  (25 keV) est utilisé pour l'analyse des ions secondaires positifs (une surface de  $60 \times 60 \mu m^2$  a été analysée au centre du cratère).

Les éléments du verre sont analysés *via* les ions positifs secondaires suivants :  $Si^+$ ,  $B^+$ ,  $Na_2^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Zr^+$ ,  $Al^+$  et  $Eu^+$ . Les ions provenant de la solution sont également analysés sous la forme des ions  $H^+$  et  $K^+$ . Le potassium provient d'un relâchement de l'électrode au KCl plongée régulièrement dans le lixiviat pour la mesure du pH, il ne sera pas exploité par la suite. Les ions  $H^+$  proviennent en grande partie de la solution (eau libre porale ou protons liés dans la pellicule d'altération). Les paramètres ont été ajustés à partir de ceux déterminés par T. Chave [Chave 2007] (le principe de la méthode et de son application à l'analyse de pellicules d'altération sont rappelés dans cette référence).

L'analyse Tof-SIMS permet de déterminer l'évolution de la concentration des différents ions en fonction de la durée d'abrasion. Il a été vérifié sur le verre Z4C4-Eu et sur un verre complexe SON68 que la vitesse d'abrasion était identique dans le verre sain et dans sa pellicule d'altération aux erreurs de mesure près. Les profils étant ensuite calibrés en mesurant la profondeur du cratère d'abrasion grâce à un profilomètre mécanique, on obtient le profil de concentration des différents ions en fonction de la profondeur. Les profils sont également normalisés par rapport au signal du zirconium, considéré comme constant entre le verre et la pellicule d'altération. L'augmentation rapide de la concentration en bore marque l'interface entre la pellicule d'altération et le verre sain.

### 3.2.4 Morphologie

Les échantillons ont été observés par microscopie électronique afin de caractériser la morphologie de la pellicule d'altération.

#### 3.2.4.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer le matériau à l'échelle micrométrique et d'accéder à des contrastes topologiques de la surface (mode *Secondary Electrons*, SE) et à des contrastes chimiques sur une profondeur de l'ordre du micromètre (mode *Back-Scattered Electrons*, BSE).

Des analyses élémentaires semi-quantitatives sont également réalisées lors de l'observation MEB grâce à un spectromètre à rayons X par sélection d'énergie (EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*). Elles permettent notamment, grâce à l'intensité du pic du sodium par exemple, de distinguer le verre initial de la pellicule d'altération, appauvrie en sodium.

Les analyses ont été réalisées à température ambiante sur deux appareils :

- un microscope Zeiss Supra™ 55 opérant à une tension de 15 kV et couplé avec un détecteur SDD pour l'analyse EDS ;
- un microscope environnemental FEI Quanta 200 ESEM FEG couplé à un analyseur EDX Bruker XFlash ® 5010 SDD, utilisé à des tensions variables et avec une pression partielle de 90 Pa généralement.

Certains monolithes ont été fixés sur un support conducteur en carbone mais ne sont pas métallisés (utilisation du MEB en mode environnemental ou à très basse tension). D'autres monolithes ainsi que les poudres ont été enrobés dans une résine époxyde et l'ensemble a été poli par des disques abrasifs jusqu'au grade de 1 µm puis métallisé au carbone pour évacuer les charges liées au faisceau d'électrons.

### 3.2.4.2 Microscopie électronique en transmission

Certains échantillons ont également été analysés par microscopie électronique en transmission (MET). Cette technique permet d'analyser les échantillons à l'échelle du nanomètre grâce à l'observation de l'interaction entre le faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon (très mince) et les atomes de celui-ci. Des analyses élémentaires par EDS sont possibles de la même façon que pour le MEB. Le mode conventionnel donne une image directe de l'échantillon et permet d'accéder à des contrastes dus à la transparence de l'échantillon aux électrons, et donc liés à l'épaisseur et au numéro atomique moyen du matériau. Le mode à balayage (*Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM*) utilise une sonde focalisée qui parcourt l'échantillon (comme pour le MEB). L'analyse en champ clair (*Bright Field, BF*) utilise les électrons non diffractés, traversant en ligne droite l'échantillon, tandis que l'analyse en champ sombre (*DF, Dark Field*) n'utilise que les électrons ayant été diffractés/diffusés par interaction avec l'échantillon.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil MET TECNAI G2 (FEI) équipé d'un détecteur EDS au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie et de Microanalyse (CP2M, Université Saint-Jérôme, Marseille).

Les échantillons sont au préalable préparés sous forme de lames minces (de l'ordre de la centaine de nanomètres) par abrasion avec un faisceau d'ions gallium focalisé (*Focalised Ion Beam, FIB*) dans un MEB FEI Helios 600 Nanolab double faisceau au CP2M à une tension de 30 kV.

Des spectres et des cartographies par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS*) ont également été réalisées sur ces lames minces, notamment au seuil du bore, élément non détectable en EDS. Ces analyses ont été réalisées dans un MET Titan FEI 80-300 Cs opérant à 200 kV.

## 4 CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la mise en œuvre des différentes expériences menées afin d'étudier l'impact de l'irradiation sur la structure et l'évolution de la pellicule d'altération des verres nucléaires. Les contraintes expérimentales telles que la radioactivité du verre et les différents moyens d'irradiation utilisés impliquent des mises en œuvre parfois très différentes, mais des éléments comme les paramètres de lixiviation et certaines méthodes de caractérisations restent globalement similaires.

Deux approches expérimentales ont été utilisées. L'étude a été menée dans un premier temps sur des échantillons issus de verres non radioactifs de compositions simplifiées et irradiés de façon externe avec des accélérateurs de particules. Différentes particules incidentes ( $\alpha$ , électrons, ions Au) et des doses cumulées et des débits de doses variés ont été explorés (de 10 MGy à 1 GGy, de 1 à 100 MGy/h). Cette approche permet d'apporter des éléments pour mieux comprendre et compléter les résultats de la seconde approche : l'altération d'un verre complexe radioactif, qui réunit des endommagements balistiques et électroniques, une forte dose cumulée ( $\approx 3$  GGy) et un débit de dose pendant l'altération ( $\approx 0,02$  MGy/h). Cette étude permet de se rapprocher des conditions réelles.

Dans la suite de ce manuscrit, les résultats de ces expériences sont discutés. Dans un premier temps, l'effet d'une irradiation externe électronique sur la pellicule d'altération d'un verre simple est étudié (Chapitre 3), et cette approche est complétée dans un deuxième temps par l'étude de l'impact d'un endommagement balistique du verre sur la mise en place de la pellicule d'altération (Chapitre 4). Enfin, l'effet d'une auto-irradiation  $\alpha$  sur l'altération d'un verre complexe est investigué (Chapitre 5).

# Chapitre 3

## EFFETS D'UN DÉPÔT D'ÉNERGIE ÉLECTRONIQUE SUR LA PELLICULE D'ALTÉRATION DE VERRES SIMPLES

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter et discuter les résultats d'expériences d'irradiations externes permettant l'étude de l'effet d'un dépôt d'énergie de type électronique sur l'altération de verres simples. Deux types de particules ont été utilisés, électrons et particules  $\alpha$ , afin de déterminer l'effet éventuel de la valeur du Transfert d'Énergie Linéique (TEL).

---



## 1 INTRODUCTION

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que lors des désintégrations des radionucléides contenus dans le verre R7T7, deux types d'interactions avec la matière pouvaient être considérés : les interactions de type électronique et les interactions de type balistique. Dans le cas des désintégrations  $\beta$  ou des transitions  $\gamma$ , l'énergie est déposée de façon électronique, et dans le cas des désintégrations  $\alpha$ , nous avons vu que la plus grande partie ( $\approx 97\%$ ) de l'énergie se déposait également de façon électronique. Il est donc essentiel de déterminer l'effet de ce type d'irradiation sur l'altération du verre. Notons que dans le cas des électrons et des particules  $\alpha$ , même si le type d'interactions est le même, la densité d'ionisations lors du parcours de la particule dans la matière est différente : c'est la notion de Transfert d'Énergie Linéique, noté TEL par la suite. La particule  $\alpha$  de 5 MeV, caractéristique des désintégrations des actinides dans le verre R7T7, dépose son énergie sur une distance beaucoup plus faible que les électrons d'une énergie de l'ordre du MeV (Cf. partie 2.1.1.4 du Chapitre 1). Cette différence induit des modifications des phénomènes de radiolyse et des écarts sur les valeurs des rendements radiolytiques. C'est pourquoi les effets de ces deux types de particules sont étudiés dans ce chapitre.

Bien que le parcours très différent de ces particules, dans le verre et dans l'eau, impose une géométrie d'expérience différente, décrite dans le Chapitre 2, la démarche d'étude est restée similaire : des verres simples, dopés avec une terre rare utilisée comme sonde structurale, ont été étudiés. Les échantillons ont été altérés hors irradiation, dans des conditions contrôlées en régime de vitesse résiduelle à 90 °C dans une eau initialement pure. Les irradiations externes ont été réalisées sur des accélérateurs de particules :

- soit sur le verre avant altération, pour comprendre l'effet de l'irradiation préalable du verre sur son comportement à l'altération ;
- soit sur un verre déjà altéré, pour déterminer la stabilité de la pellicule d'altération sous irradiation.

Cette démarche en deux axes, présentée au cours de la partie 2.1.1 du Chapitre 2 est rappelée sur la Figure 41.

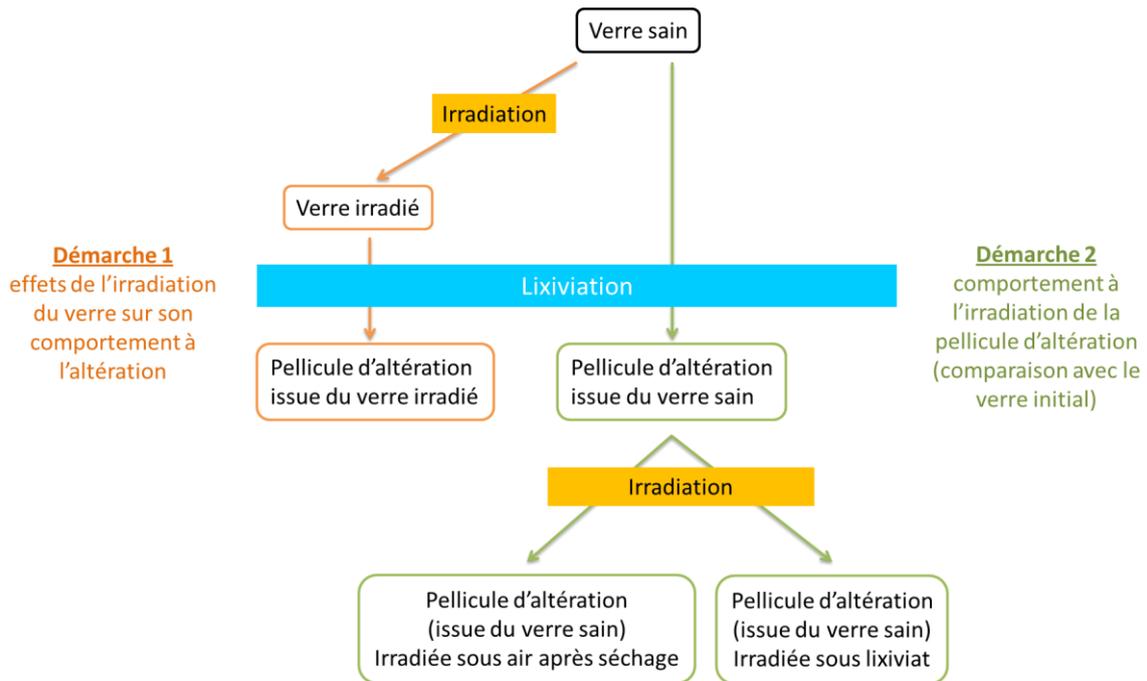


Figure 41 - Démarche en deux axes suivie pour les études présentées dans ce chapitre (cette figure a été présentée également au Chapitre 2)

Des analyses de solution ont permis le suivi cinétique des altérations mises en œuvre et différentes techniques de caractérisations structurales ont été utilisées afin de comprendre les modifications éventuelles subies par les matériaux étudiés. Ces résultats sont présentés et discutés au sein de chacun des paragraphes, puis les principales conclusions seront rappelées globalement en fin de partie.

## 2 DÉPÔT D'ÉNERGIE À BAS TEL : IRRADIATIONS AUX ÉLECTRONS

Dans cette partie, les effets d'un dépôt électronique à bas TEL sur l'altération de verres simples ont été évalués expérimentalement en utilisant deux accélérateurs d'électrons, ALIENOR et SIRIUS, qui sont complémentaires en termes de dose cumulée accessible notamment. Le détail de ces expériences a été présenté dans la partie 2.1.3.1 du Chapitre 2. Pour rappel, nous nous sommes focalisés ici sur des échantillons de verre sous forme de poudre de granulométrie très fine, afin d'obtenir un verre altéré à cœur et donc homogène. Des caractérisations en volume ont ainsi pu être utilisées. Le verre a soit été irradié puis altéré, afin de comprendre l'effet de l'irradiation du verre sur son altération (partie 2.1), soit altéré puis irradié pour déterminer le comportement de la pellicule d'altération sous irradiation (partie 2.2). Deux dispositifs d'irradiation différents ont été utilisés, en fonction de la dose cumulée visée, mais les résultats seront présentés et discutés dans leur ensemble.

### 2.1 Effets d'une pré-irradiation du verre sur son altération par l'eau

Dans un premier temps, nous présenterons les modifications qu'induit une irradiation aux électrons sur le verre initial (partie 2.1.1), puis nous discuterons de l'effet de cette pré-irradiation du verre sur son comportement à l'altération :

- d'un point de vue cinétique, dans la partie 2.1.2 : le verre irradié s'altère-t-il selon la même phénoménologie et la même vitesse que son équivalent non irradié ?
- d'un point de vue structural, dans la partie 2.1.3 : la pellicule d'altération formée sur un verre irradié est-elle similaire à celle formée sur le verre non irradié ?

#### 2.1.1 Échantillons de références : effets de la pré-irradiation sur le verre

Afin de caractériser le matériau initial ainsi que son évolution sous irradiation électronique, différentes techniques ont été mises en œuvre. La spectroscopie Raman et la RMN du  $^{29}\text{Si}$  permettent d'analyser la structure du réseau silicaté des verres, tandis que la spectroscopie de luminescence a été utilisée pour caractériser l'environnement et le degré d'oxydation de l'euporium incorporé comme dopant. Enfin, nous nous sommes intéressés aux défauts paramagnétiques créés sous irradiation, et analysés par RPE.

##### 2.1.1.1 Évolution de la structure du verre sous irradiation

En spectroscopie Raman, présentée ici pour le verre Z4C4-La après irradiation à 10 MGy en mode pulsé (Figure 42) et le verre Z4C4-Eu après irradiation à 500 MGy en mode continu (Figure 43), aucune modification significative de la structure du réseau silicaté n'a pu être mise en évidence. Il faut noter que l'attribution des bandes, notamment dans la région des  $Q^n$ , est difficile à donner avec précision car leur localisation diffère beaucoup selon l'environnement local et donc selon la composition des verres. Toutefois, on peut dire que la fréquence de la bande augmente avec l'indice « n » dans la région des  $Q^n$ . Il s'agira donc plutôt de déterminer des tendances d'évolution entre le verre irradié et le verre non irradié, plutôt que de quantifier ces bandes de façon précise.

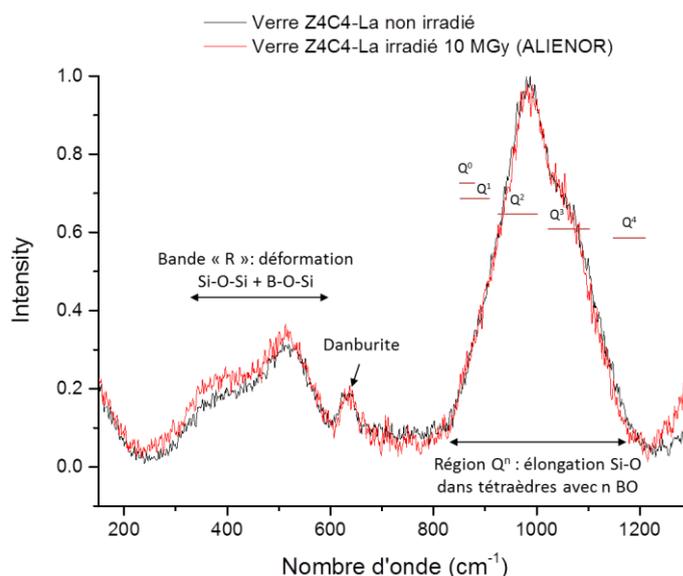


Figure 42 - Spectres Raman du verre Z4C4-La irradié (à 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR) et non irradié, après retrait de la ligne de base et normalisation en intensité ; les attributions classiques des bandes sont indiquées sur la figure (d'après [Molieres 2012] et [Mir 2015]). Les spectres ont été acquis entre 100 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  car la luminescence masquait le signal Raman au-delà

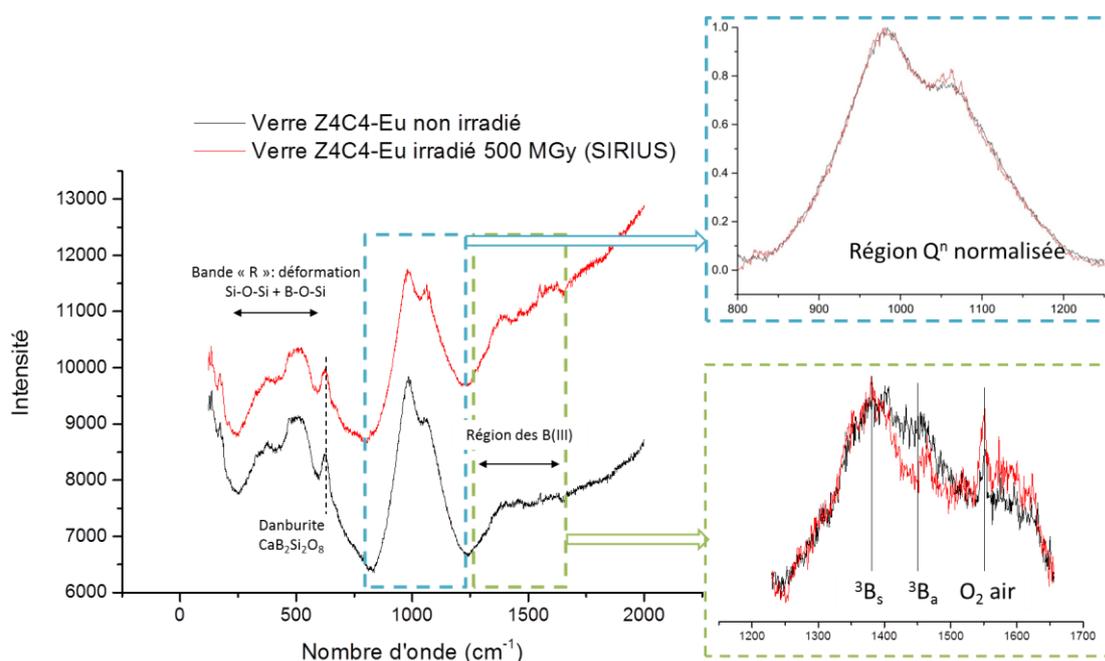


Figure 43 - Spectres Raman du verre Z4C4-Eu irradié (à 500 MGy sur l'accélérateur SIRIUS) et non irradié, données brutes (à gauche) et focus sur la région des  $Q^n$  après retrait de la ligne de base et normalisation en intensité (à droite, bleu) ; focus sur la région des B(III) après retrait de la ligne de base (à droite, vert) les attributions classiques des bandes sont indiquées sur la figure (d'après [Mir 2015])

Une légère modification de la bande des B(III) peut être distinguée après irradiation sur la Figure 43. D'après [Mir 2015], cette bande peut être déconvoluée en deux bandes distinctes,

l'une autour de  $1380\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux B(III) symétriques ( ${}^3B_s$  : un atome de B connecté à 3 oxygènes pontants) l'autre autour de  $1450\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux B(III) asymétriques ( ${}^3B_a$  : un atome de B connecté à des oxygènes pontants et non pontants). Ces bandes peuvent être déplacées après irradiation. Dans notre cas, nous pouvons distinguer une légère diminution de la contribution à plus haute fréquence, mais la faible résolution des spectres, liée au signal de luminescence, ne permet pas de déconvoluer cette bande et d'interpréter cette évolution de manière fiable.

La RMN du  ${}^{29}\text{Si}$  permet également de sonder la structure du réseau silicaté, et notamment de déterminer une éventuelle évolution de la distribution des  $Q^n$ . Les spectres acquis sur le verre irradié ou non sont présentés sur la Figure 44.

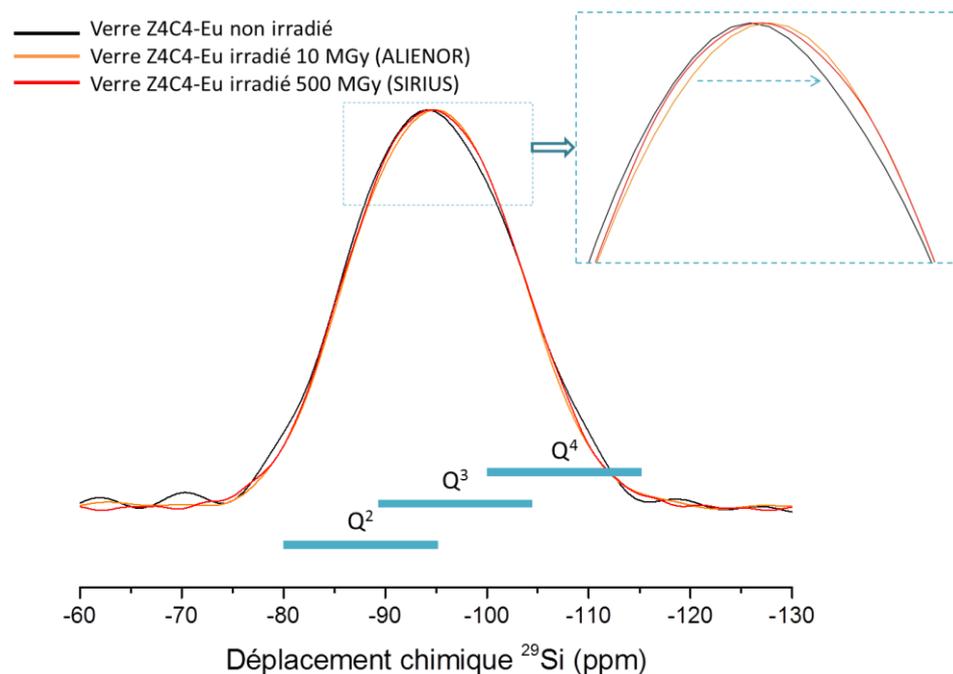


Figure 44 - Spectres RMN du  ${}^{29}\text{Si}$  du verre Z4C4-Eu non irradié, irradié à 10 MGy en mode pulsé et irradié à 1 GGy en mode continu. Les spectres ont été normalisés en intensités. Les attributions classiques des bandes  $Q_n$  sont indiquées

On peut remarquer un léger décalage vers les déplacements chimiques plus négatifs avec l'irradiation, c'est-à-dire dans le sens d'une repolymérisation du réseau silicaté, comme ce qui a été précédemment constaté dans la littérature sur d'autres compositions de verres borosilicatés irradiés à des doses plus importantes [Boizot *et al.* 2005] (Cf. partie 2.2.1 du Chapitre 1). Cependant, aucune différence n'est visible entre la dose 10 MGy et la dose 500 MGy, ce qui peut indiquer soit un effet de saturation, soit l'absence d'effet. D'après les données de la littérature [Boizot *et al.* 2003, Mir 2015], les modifications structurales sont généralement visibles à des doses électroniques supérieures au GGy. Le décalage observé ici n'est donc probablement pas significatif.

### 2.1.1.2 Évolution de l'environnement des terres rares

Des terres rares ont été ajoutées comme dopants dans la composition des verres. L'euporium étant luminescent, son environnement peut être sondé par spectroscopie de luminescence et donner ainsi des indications sur l'environnement des terres rares. Dans le

verre Z4C4-Eu, l'europium est principalement à l'état d'oxydation +III. Dans les conditions d'irradiation développées ici, aucune évolution de son environnement n'a pu être mise en évidence.

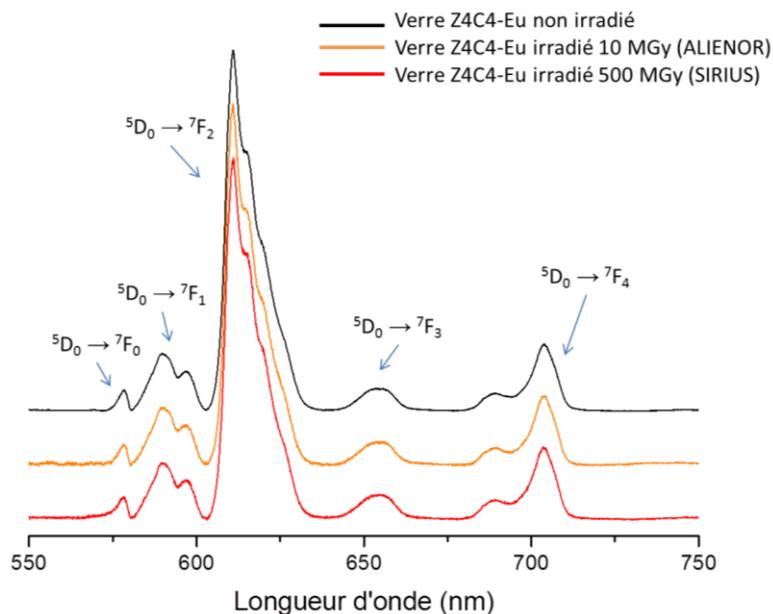


Figure 45 - Spectres de luminescence (en mode continu) acquis sur le verre Z4C4-Eu non irradié, irradié à 10 MGy en mode pulsé et irradié à 500 MGy en mode continu. Les lignes de bases ont été retirées et l'intensité normalisée. Les transitions électroniques de l' $\text{Eu}^{3+}$  sont indiquées

Des spectres de luminescence de l'europium ont également été acquis en mode résolu en temps à 266 nm, ce qui permet de détecter le signal de l' $\text{Eu}^{2+}$  en même temps que celui de  $\text{Eu}^{3+}$ , la modification des paramètres temporels permettant d'augmenter l'efficacité de détection de  $\text{Eu}^{2+}$  par rapport à celle de  $\text{Eu}^{3+}$ , du fait de l'écart entre leur temps de vie dans l'état excité. Sur la première série de verre Z4C4-Eu irradié en mode pulsé jusqu'à une dose de 10 MGy, l'effet de l'irradiation sur la réduction de  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{Eu}^{2+}$  est clairement observé (Figure 46 – courbes bleu clair et noire).

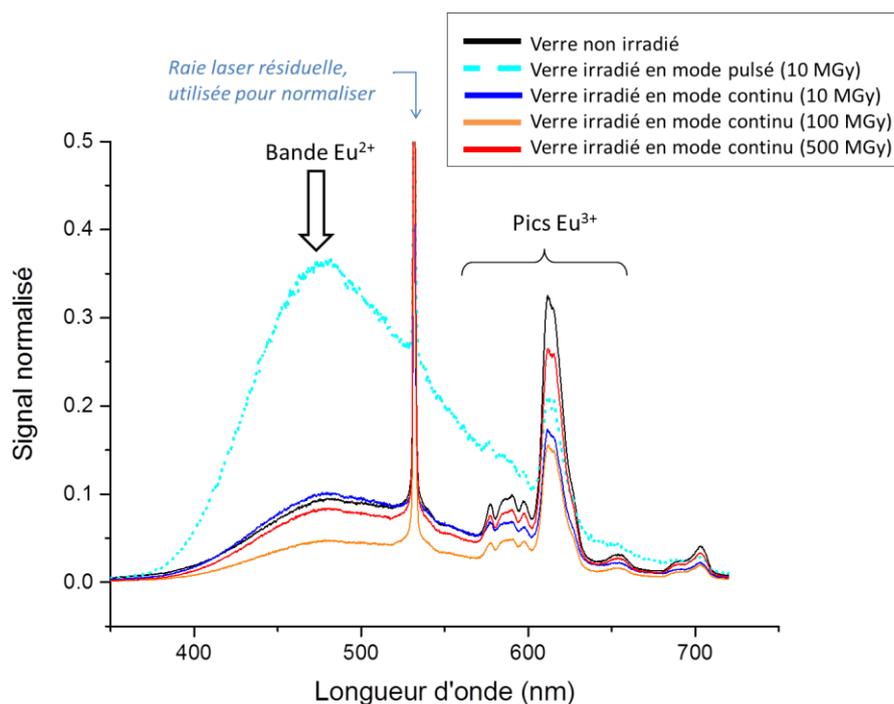
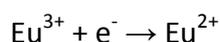


Figure 46 - Luminescence de l'euporium en mode résolu en temps acquis sur le verre Z4C4-Eu non irradié et irradié à 10 MGy en mode pulsé (les spectres ont été normalisés en intensité sur la raie résiduelle du laser (à 532 nm))

En effet, la réduction d'une partie de l' $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{Eu}^{2+}$  (Équation 9) a lieu sous irradiation, et on observe une augmentation de l'intensité relative de la bande de  $\text{Eu}^{2+}$  par rapport aux pics de  $\text{Eu}^{3+}$ .



Équation 9

Ceci est cohérent avec la littérature, qui note qu' $\text{Eu}^{3+}$  est un piège efficace pour les électrons [Malchukova *et al.* 2010b].

En revanche cette évolution n'a pas pu être mise en évidence sur les verres irradiés en mode continu, sur l'accélérateur Sirius pour des doses comprises entre 10 et 500 MGy (Figure 46). De plus, l'allure des spectres pour une même dose (10 MGy) générée sur deux accélérateurs distincts est différente. Afin de mieux comprendre ces écarts et pouvoir comparer les différents échantillons entre eux, les pics ont été déconvolués en utilisant :

- une bande liée à la matrice du verre centrée sur 560 nm ;
- une bande liée à  $\text{Eu}^{2+}$  centrée sur 480 nm ;
- les différents pics liés à  $\text{Eu}^{3+}$ .

Le ratio  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  a ensuite été calculé en utilisant l'aire de la bande  $\text{Eu}^{2+}$  et la somme des aires des pics  $\text{Eu}^{3+}$ . Le résultat de ces calculs est présenté sur la Figure 47.

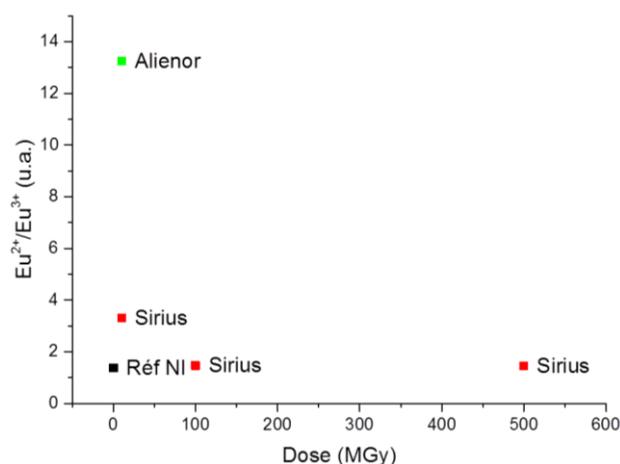


Figure 47 – Rapports entre l'aire de la bande  $Eu^{2+}$  et la somme des aires des pics  $Eu^{3+}$  issus des spectres de luminescence résolus en temps acquis sur des échantillons de verre Z4C4-Eu non irradié (Réf NI) ou irradiés à différentes doses, en mode continu (Sirius) ou pulsé (Alienor)

Pour le mode pulsé (Alienor), l'augmentation avec la dose du ratio  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  est cohérente avec la littérature [Malchukova *et al.* 2010b]. Cette évolution ne se retrouve pas dans le cas des irradiations en mode continu (Sirius) jusqu'à une dose de 500 MGy, le ratio le plus important étant trouvé pour la dose de 10 MGy.

Cette évolution pourrait s'expliquer par l'atteinte d'un maximum pour une dose de 10 MGy, mais la diminution du ratio pour des doses supérieures ne semble pas logique. Plus probablement, on peut considérer cette différence observée sur différentes doses d'irradiation en mode continu comme l'erreur expérimentale. Pour pouvoir quantifier la réduction de l'euporium dans nos échantillons, l'analyse d'échantillons étalons contenant une quantité connue de  $Eu^{2+}$  serait nécessaire. Néanmoins, d'un point de vue qualitatif, nous pouvons considérer que la quantité de  $Eu^{2+}$  est très limitée. En effet, les pics d'émission de  $Eu^{3+}$  sont des transitions f-f partiellement autorisées alors que la large bande à 480 nm correspond à une transition 5d-4f totalement autorisée. Le fait de mettre en évidence la bande  $Eu^{2+}$  seulement pour des conditions spécifiques et que son intensité soit relativement faible par rapport à celle des transitions de  $Eu^{3+}$  montre que l'on considère ici des concentrations extrêmement faibles en  $Eu^{2+}$ . On pourrait donc considérer que l'écart entre les ratios  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  pour les irradiations en mode continu est négligeable et que dans ce mode, la quantité de  $Eu^{3+}$  réduit est négligeable.

On ne retrouve pas la même intensité de signal pour  $Eu^{2+}$  dans le cas d'une irradiation en mode continu et en mode pulsé, à dose équivalente (10 MGy). On peut supposer que le mode d'irradiation (continu ou pulsé) ou le débit de dose instantané ( $4$  à  $7 \cdot 10^4$  Gy/s pour le mode continu,  $1,4 \cdot 10^9$  Gy/s pour le mode pulsé – voir Chapitre 2) a une influence sur la réduction de  $Eu^{2+}$ . Le mode pulsé semble favoriser la réduction de quelques ppm de Eu(III) dans ce type de verre. On peut également envisager un échauffement local dans le cas des irradiations sur Sirius qui favoriserait la ré-oxydation des  $Eu^{2+}$ , ou bien la création d'autres types de défauts qui pourraient « désactiver » le signal de luminescence. L'analyse des défauts est abordée dans la suite de ce chapitre.

### 2.1.1.3 Création de défauts paramagnétiques dans la structure du verre

Les défauts créés sous irradiation ont été analysés par spectroscopie RPE. Les spectres acquis pour différentes doses d'irradiation sur le verre Z4C4-Eu sont présentés sur la Figure 48.

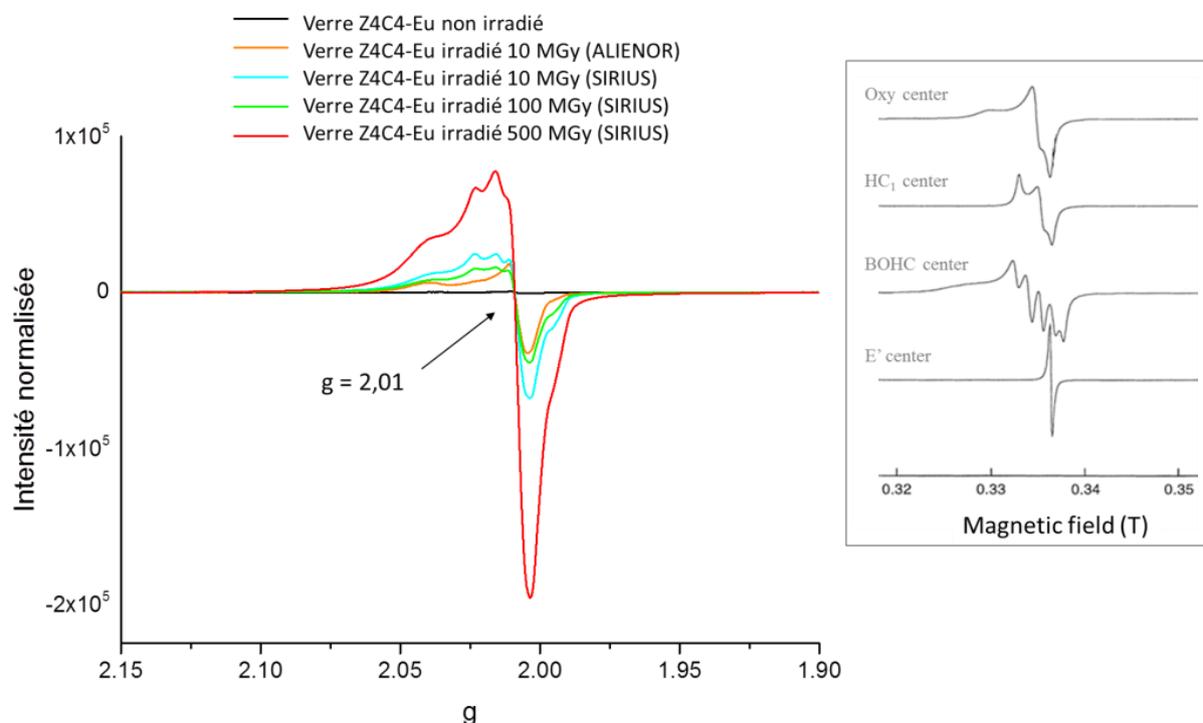


Figure 48 - Spectres RPE acquis sur différents échantillons de verre Z4C4-E. Les spectres ont été normalisés par rapport à la masse d'échantillon et à l'atténuation utilisée. Encadré : signal simulé des différents types de défauts créés sous irradiation électronique dans des verres borosilicatés, d'après [Boizot et al. 1998]

D'après cette figure, on voit nettement que des défauts paramagnétiques sont créés sous irradiation.

L'identification précise de la nature de ces défauts nécessiterait une étude spécifique, mais nous pouvons comparer la forme des signaux à ceux de la littérature sur des verres borosilicatés irradiés dans les mêmes conditions. La majorité de ces défauts peut être attribuée à des défauts oxygénés de type  $\text{Si-O-O}^\bullet$  (« oxy-center »), mais d'autres types minoritaires, probablement de type trous « hole-center,  $\text{HC}_1$  »,  $\text{Si-O}^\bullet \text{M}^+$  semblent contribuer au signal. Nous pouvons également comparer les défauts créés, pour les mêmes conditions d'irradiation, dans les verres Z4C4-Eu et Z4C4-La (Figure 49). La forme globale reste proche des défauts de type oxy-center mais des écarts apparaissent dans une zone proche de  $g = 2,025$ . Ces écarts sont probablement dus à l'environnement des défauts qui est différent selon la terre rare utilisée.

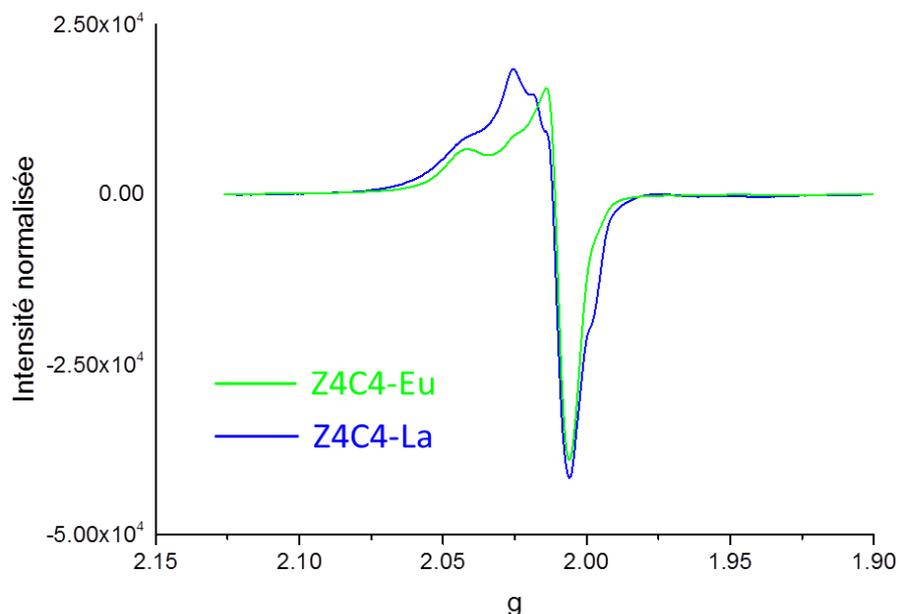


Figure 49 - Spectres RPE des verres Z4C4-Eu et Z4C4-La irradiés sur ALIENOR à 10 MGy. Les signaux ont été normalisés par rapport à la masse de l'échantillon et à l'atténuation utilisée

Nous pouvons noter que l'intensité du signal n'est pas strictement proportionnelle à la dose utilisée, mais l'ordre est globalement respecté : l'intensité du signal augmente avec la dose. Aucune saturation du signal n'a pu être mise en évidence jusqu'à une dose de 500 MGy. Une étude sur trois verres borosilicatés (4 à 6 oxydes) avait pourtant permis d'observer un effet de saturation de la quantité de défauts induits par des irradiations aux rayons X et aux électrons au-delà de 10 kGy [Boizot *et al.* 2001]. Cet effet dépend probablement de la composition du matériau irradié car cette dose de saturation n'a pas été mise en évidence pour les défauts analysés sur les verres de silice par exemple [Imai *et al.* 1994]. Les ratios entre les teneurs en oxydes sont différents entre les verres étudiés par B. Boizot et le verre Z4C4 étudié ici, notamment pour le Zr qui est en plus forte concentration dans notre verre.

La Figure 50 présente les spectres acquis sur les verres Z4C4-Eu irradiés à dose équivalente sur les accélérateurs ALIENOR et SIRIUS. On peut noter que la quantité de défauts produits est comparable, mais la forme des spectres est un peu différente.

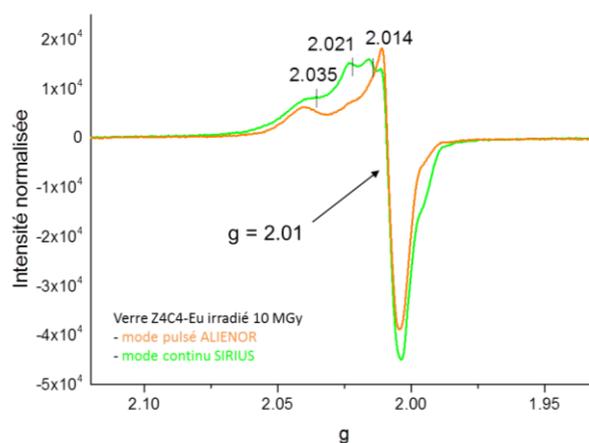


Figure 50 – Spectres RPE des verres Z4C4-Eu irradiés jusqu'à 10 MGy en mode pulsé (ALIENOR) et continu (SIRIUS)

Les valeurs des  $g$  restent cohérentes, il s'agit donc d'une différence dans la quantité d'un type de défaut, de type « hole-center » probablement, même si les valeurs des  $g$  ne sont pas strictement identiques à celles de la littérature [Boizot *et al.* 1998]. On peut envisager différentes hypothèses pour expliquer cet écart :

- L'énergie des électrons utilisés : des sections efficaces différentes peuvent induire des types de défauts différents ;
- Le débit de dose : des débits de dose très différents (débit de dose global de l'ordre du MGy/h pour l'accélérateur Alienor, de la dizaine de MGy/h pour l'accélérateur Sirius) pourraient induire des mécanismes de création de défauts différents ou modifier leurs rendements ou leur dynamique ; en effet, l'environnement des précurseurs peut avoir une incidence sur leur évolution et un débit de dose différent induit des environnements différents pour des défauts qui relaxent lentement ;
- Le mode d'irradiation peut aussi avoir une importance, puisque dans le cas d'Alienor l'irradiation est pulsée. Cela induit un débit de dose instantané très important sur une impulsion (de l'ordre de  $1,4 \cdot 10^9 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ) mais laisse le temps au système de relaxer entre les impulsions ;
- La température : on sait que les défauts sont sensibles à un recuit thermique, les études sur la silice amorphe montrent une stabilité thermique des défauts jusqu'à une température de  $\approx 300 \text{ °C}$  [Assaf-Reda 2006]. Dans nos expériences, la température a été contrôlée globalement afin de ne pas dépasser les  $90 \text{ °C}$  dans les conteneurs. Un échauffement supérieur très localisé ne peut pas être exclu, mais l'effet d'une augmentation de la température reste une hypothèse peu probable ;
- Le temps : le temps entre l'élaboration de la poudre de verre, l'irradiation et l'analyse n'est pas systématiquement équivalent pour tous les échantillons. On peut penser que durant cet intervalle de temps, les défauts pourraient évoluer (les précurseurs liés au broyage par exemple) ou le verre s'hydrater en surface, ce qui pourrait induire des écarts dans les mécanismes ou la dynamique de création de certains types de défauts [Devine 1994, Vaccaro *et al.* 2007]. Toutefois, aucune évolution de la forme du signal n'a été détectée lors de l'analyse d'un même échantillon à plusieurs intervalles de temps, comme présenté sur la Figure 51.

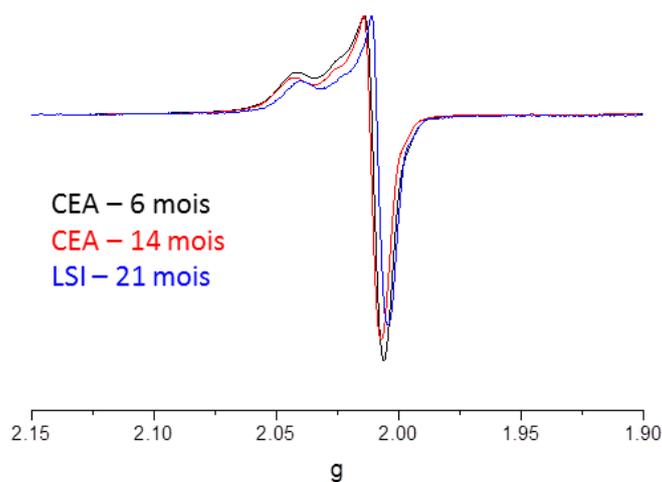


Figure 51 – Comparaison des spectres RPE du verre Z4C4-Eu irradié à une dose de 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR acquis à différentes dates et sur deux appareils différents

La RPE peut également permettre la détection des ions de transition, notamment et avec une grande sensibilité ceux dont la sous-couche est à moitié remplie dans une configuration de spin pur :  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ( $3d^5$ ) et  $Eu^{2+}$  et  $Gd^{3+}$  ( $4f^7$ ). Nous avons vu que la spectroscopie de luminescence résolue en temps avait permis la mise en évidence d'une faible part d' $Eu^{2+}$  dans le verre irradié. Le signal RPE de cet ion a donc été recherché. Un faible signal a été détecté dans le cas des verres irradiés mais n'est pas quantifiable et ne semble pas dépendre de la dose. Cela confirme donc que la concentration en  $Eu^{2+}$  est extrêmement faible, inférieure à 10 ppm en ordre de grandeur.

Globalement, les caractérisations par RPE ont montré la présence d'un nombre de défauts relativement faible. Une discussion sur la quantification des défauts paramagnétiques est proposée plus loin dans ce chapitre. On peut noter toutefois que la RPE est une technique très sensible mais qui ne permet la détection et l'analyse que de centres paramagnétiques. D'autres défauts, diamagnétiques, pourraient être présents mais non analysés par cette technique, par exemple si les spins électroniques sont couplés [Griscom 1971, Brown 1975]. Cependant, vu le peu d'évolution sous irradiation globalement observé sur la structure du verre, l'environnement de Eu et la faible quantité de défauts paramagnétiques, on ne s'attend pas à une forte contribution de la formation d'autres types de défauts.

En conclusion, le verre initial est relativement peu sensible à l'irradiation aux électrons dans ces conditions et les faibles modifications induites sur sa structure et son réseau sont globalement cohérentes avec ce qui a été montré dans la littérature.

Les modifications du verre initial, et notamment la création de défauts paramagnétiques, pourraient-elles toutefois induire une différence quant au comportement du verre à l'altération par l'eau ? Nous allons apporter des éléments de réponse dans la suite de cette partie, selon deux axes :

- la pré-irradiation du verre modifie-t-elle sa cinétique d'altération ?
- une pellicule d'altération développée sur un verre préalablement irradié possède-t-elle les mêmes caractéristiques qu'une pellicule d'altération développée sur un verre initial sain ?

### 2.1.2 Cinétique

Afin d'altérer rapidement à cœur les grains de verre et ainsi obtenir un matériau homogène, nous nous sommes placés dans des conditions adaptées ( $S/V = 200 \text{ cm}^{-1}$ , diamètre des grains entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ ). Ces conditions ne permettent pas un suivi cinétique précis car le verre s'altère complètement très vite. Nous pouvons cependant donner l'évolution de la cinétique et les ordres de grandeurs des vitesses d'altération et les comparer entre les poudres de verre irradiées et non irradiées. Notons que l'ensemble des résultats de lixiviations (concentrations en solution, valeurs de pH, calcul des pertes de masse normalisées) est donné en Annexe 5.

Afin d'évaluer l'effet d'une pré-irradiation du verre sur sa cinétique d'altération, trois séries de lixiviations ont été menées, pour des compositions et des doses cumulées différentes, décrites dans le Tableau 15. Pour chacune, les lixiviations du verre irradié et de son

équivalent non irradié, utilisé comme référence, ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, dans deux réacteurs séparés mais placés dans la même étuve. Les cinétiques d'altération ont été suivies en parallèle grâce à des prélèvements réguliers du lixiviat.

Série	Composition du verre	Accélérateur utilisé pour obtenir le verre irradié	Dose cumulée du verre irradié
Série 1	Z4C4-Eu	ALIENOR	10 MGy
Série 2	Z4C4-La	ALIENOR	10 MGy
Série 3	Z4C4-Eu	SIRIUS	500 MGy

Tableau 15 – Paramètres des séries de lixiviation réalisées pour étudier l'effet de la pré-irradiation du verre sur son comportement à l'altération

On peut se concentrer ici sur les valeurs de pertes de masse normalisées sur le bore notamment, qui a été utilisé comme traceur de l'altération. Les résultats sont illustrés sur la Figure 52 pour la série 2 et la série 3, les résultats pour la série 1 étant similaires.

a) Série 2 : Z4C4-La 10 MGy

b) Série 3 : Z4C4-Eu 500 MGy

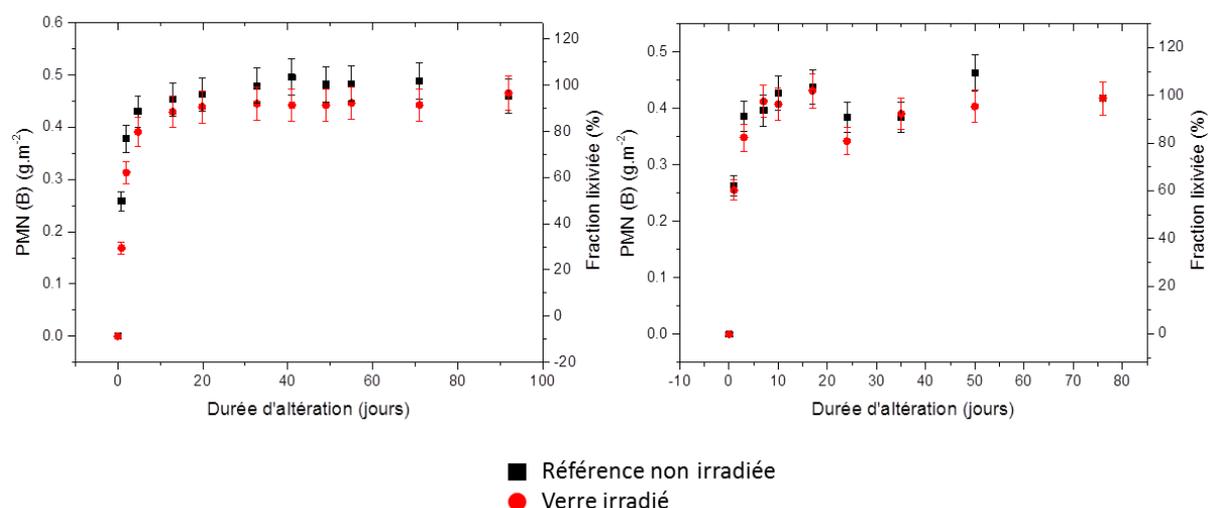


Figure 52 - Pertes de masse normalisées et fractions lixiviées calculées d'après les relâchements en bore lors de deux séries de lixiviations statiques à 90 °C et S/V initial = 200 cm<sup>-1</sup> d'un verre sain et d'un verre irradié

On peut également observer l'évolution de la concentration en Si en solution ainsi que celle du pH, pour la série 2 (Figure 53).

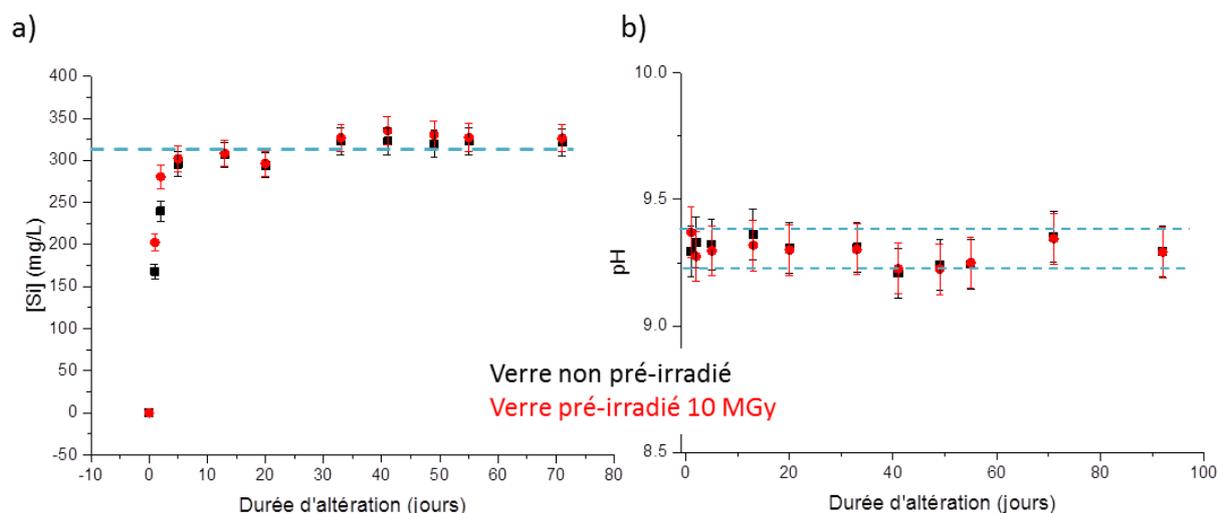


Figure 53 – Évolution a) de la concentration en Si en solution et b) du pH à 90 °C pour les verres de la série 2 (Z4C4-La pré-irradié 10 MGy sur Alienor ou non pré-irradié)

Quelle que soit la composition et la dose étudiée, la phénoménologie d'altération du verre semble cohérente avec les lixiviations classiques de verres simples.

Les relâchements en B sont très rapides en début d'altération. La vitesse « initiale » peut être estimée à partir du premier point à 1 jour (à partir de 3 jours, une régression linéaire n'est plus possible). Les résultats pour les séries 2 et 3 sont présentés dans le Tableau 16.

Série	Échantillon	Vitesse à 1 jour
Série 2 – Z4C4-La	Non irradié	≈ 0,30 g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup>
	Pré-irradié 10 MGy (Alienor)	≈ 0,20 g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup>
Série 3 – Z4C4-Eu	Non irradié	≈ 0,26 g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup>
	Pré-irradié 500 MGy (Sirius)	≈ 0,25 g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup>

Tableau 16 – Valeurs de vitesse d'altération calculée entre 0 et 1 jour pour 2 séries de lixiviation, d'après les pertes de masse normalisées en B. Ces vitesses ayant été calculées à partir de l'origine et du premier point, aucune erreur n'y a été associée, il s'agit d'un ordre de grandeur

On peut noter que la vitesse initiale d'altération d'un verre de composition similaire, sans dopage en terres rares, déterminée dans d'autres conditions expérimentales, est plus importante de deux ordres de grandeurs ( $V_0 \approx 15 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  [Bergeron *et al.* 2010] et  $V_0 \approx 11 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à pH = 8 [Cailleteau *et al.* 2008]). Nous pouvons donc penser que dans nos conditions, même après un jour d'altération, le régime de vitesse initiale est terminé et la chute de vitesse a été amorcée.

Les valeurs calculées ici sont toutes du même ordre de grandeur. On ne peut donc pas conclure à un écart significatif sur la vitesse d'altération à faible progrès de réaction entre un verre pré-irradié aux électrons et un verre initialement sain dans ces conditions. Ceci est

cohérent avec les données de la littérature, pour des verres radioactifs émetteurs  $\alpha/\beta/\gamma$  [Advocat *et al.* 2001] ou des verres pré-irradiés avec des ions lourds [Peuget *et al.* 2006a].

Après environ 3 jours d'altération, la concentration en Si atteint un plateau à environ  $325 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette valeur est comparable à la valeur de la solubilité de la silice amorphe (pour un pH entre 9,2 et 9,35, elle est comprise entre 260 et  $370 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}$ ), mais bien au-dessus de la limite de solubilité de la pellicule d'altération d'un verre SON68 par exemple (de l'ordre de  $40$  à  $80 \text{ mg.L}^{-1}$  à ces pH [Rolland 2012]). D'un point de vue structural, la pellicule d'altération développée sur ce verre doit donc être plutôt comparable à la silice amorphe et non à une pellicule d'altération d'un verre complexe. L'atteinte de cet état stationnaire marque la chute de la vitesse d'altération puis le début du régime de vitesse résiduelle.

La Figure 52 montre qu'à ce progrès de réaction, le verre est déjà altéré à  $\approx 75\%$ . La vitesse résiduelle en fin de réaction ne peut donc pas être calculée de manière fiable dans ces conditions, car le verre atteint rapidement  $95 \pm 5\%$  et la vitesse d'altération devient alors nulle. On peut estimer un ordre de grandeur de la vitesse d'altération à plus faible progrès de réaction, juste après la chute de vitesse, pour la série 2 – Z4C4-La (pour la série 3, les fluctuations ne permettent pas cette estimation). Les résultats sont présentés dans le Tableau 17.

Verre étudié	Échantillon	Vitesse d'altération ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )
Série 2 – Z4C4-La	Non irradié	$\approx 1.10^{-3}$ ( $R^2 = 0,99$ )
	Pré-irradié 10 MGy	$\approx 7.10^{-4}$ ( $R^2 = 0,90$ )

Tableau 17 – Vitesses d'altération calculées dans le régime de vitesse résiduelle pour la série 2 à partir des points à 7 j, 10 j et 17 j

Les valeurs présentées dans le Tableau 17 sont du même ordre de grandeur pour le verre irradié et non irradié, la cinétique d'altération semble donc comparable.

On peut noter que la vitesse résiduelle, déterminée sur le même verre (sans terre rare) à  $90^\circ\text{C}$  à plus fort progrès de réaction (500 jours d'altération à  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) est beaucoup plus faible, de l'ordre de  $4,4 \pm 1,8.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  [Bergeron *et al.* 2010]. La vitesse résiduelle d'altération n'est cependant jamais constante et dans des conditions classiques elle diminue au fur et à mesure du progrès de la réaction, cet écart est donc tout à fait compréhensible. Les vitesses calculées ici ne correspondent donc qu'au tout début du régime de vitesse résiduelle.

On peut noter une discontinuité dans la cinétique d'altération présentée sur la Figure 52-b autour de 20 jours d'altération, qui se retrouve sur les deux verres altérés dans des réacteurs différents mais placés dans la même étuve ; cela pourrait être dû à une moins bonne homogénéisation des lixiviats lors de ces prélèvements ou à un écart à la température de consigne de l'étuve par exemple. On peut noter également que les valeurs de pH, quelle que soit l'expérience considérée, se stabilisent dès le 2<sup>ème</sup> jour d'altération et sont semblables pour le verre irradié et la référence non irradiée. Les relâchements en solution de Si et Na sont également similaires dans le cas d'un verre irradié et non irradié.

Ces résultats permettent de conclure que les modifications induites par l'irradiation aux électrons, jusqu'à une dose de 500 MGy, du verre initial, et notamment les défauts paramagnétiques créés, n'ont aucun effet sur la cinétique globale d'altération du verre quel que soit le progrès de la réaction, dans la limite de la précision expérimentale.

### 2.1.3 Caractéristiques de la pellicule d'altération développée

Les trois séries de lixiviations décrites précédemment ont permis d'obtenir un matériau relativement homogène, car ces verres ont été altérés à  $95 \pm 5\%$ . Nous parlerons sans distinction, pour la suite de ce chapitre, de verre altéré ou de pellicule d'altération. Cette pellicule d'altération peut être soit issue d'un verre non irradié, soit issue d'un verre irradié dans différentes conditions. Les pellicules d'altération ont été caractérisées par différentes techniques.

La structure du réseau silicaté des pellicules d'altération issues des séries 1 et 2, correspondant aux verres irradiés jusqu'à une dose de 10 MGy, ont été caractérisés par spectroscopie Raman. La spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$  a également été appliquée aux échantillons issus de la série 1, et certains résultats sont présentés sur la Figure 54.

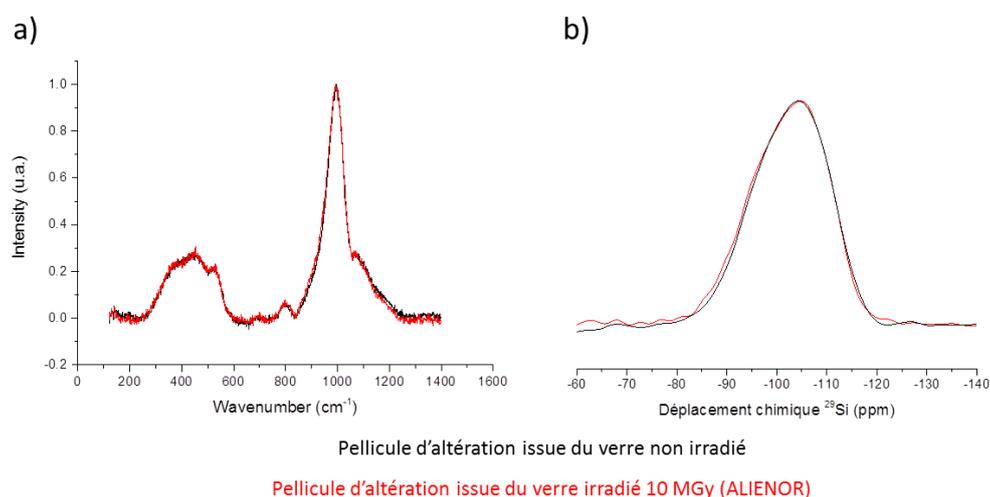


Figure 54 - Caractérisations des pellicules d'altérations issues des verres sains (en noir) et des verres irradiés à 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR (en rouge) : a) spectres Raman acquis sur les échantillons issus du verre dopé lanthane et b) spectres RMN acquis sur les échantillons issus du verre dopé europium

Les spectres obtenus en spectroscopie Raman et RMN obtenus à partir des verres altérés irradiés et non irradiés se superposent parfaitement. Ces différentes caractérisations ont donc permis de montrer que le réseau silicaté des pellicules d'altérations qui se développent sur un verre sain ou sur un verre irradié jusqu'à une dose de 10 MGy est similaire.

Nous avons vu dans la partie 2.1.1 que l'irradiation électronique pouvait réduire une partie des atomes d'euprium, initialement au degré d'oxydation (III), en Eu(II), ce qui se traduisait par un ratio  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  très différent sur les spectres de luminescence résolue en temps des verres irradiés par rapport au verre sain. Cette technique, appliquée sur les pellicules d'altération issues de la série 1, montre que les ratios  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  sont très proches (Figure 56-a). Les différences constatées entre les degrés d'oxydation de l'euprium dans les verres sains et irradiés ne se retrouvent plus après altération. La lixiviation du verre a lieu dans des conditions oxydantes : les mécanismes d'hydrolyse/recondensation locaux subis par les

différents éléments du verre et qui se retrouvent dans la pellicule d'altération (y compris Eu), ou même la pénétration de l'eau et les interactions avec les éléments du verre peuvent conduire à une ré-oxydation de cet élément.

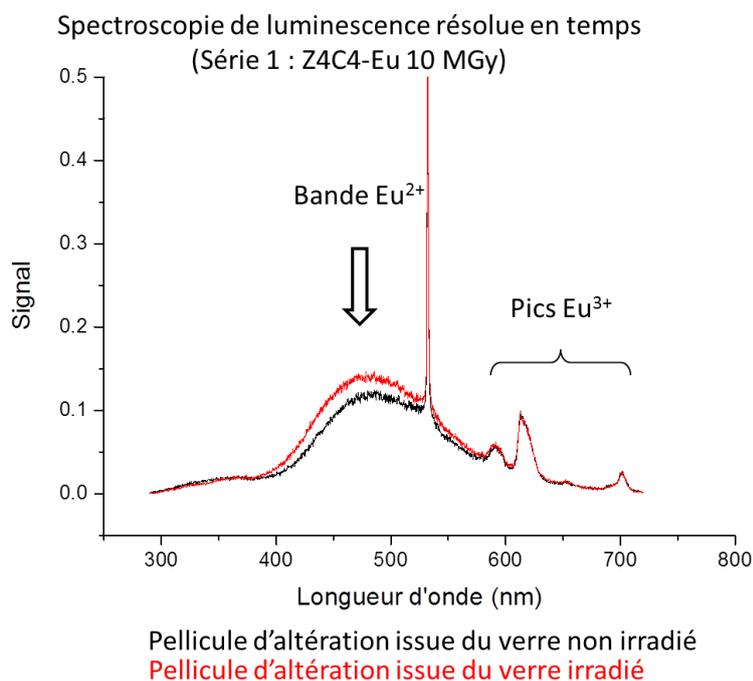


Figure 55 - Spectres de luminescence en mode résolu en temps acquis sur les pellicules d'altérations issues des verres Z4C4-Eu sain (en noir) ou préalablement irradié à 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR (en rouge)

La spectroscopie de fluorescence en mode continu a été utilisée pour caractériser l'environnement de  $\text{Eu}^{3+}$  pour les échantillons issus de la série 1 (10 MGy, non présentés ici) et pour ceux issus de la série 3 (500 MGy, présentés sur la Figure 56). L'environnement de  $\text{Eu}^{3+}$  demeure similaire pour un verre altéré issu d'un verre initialement sain ou irradié.

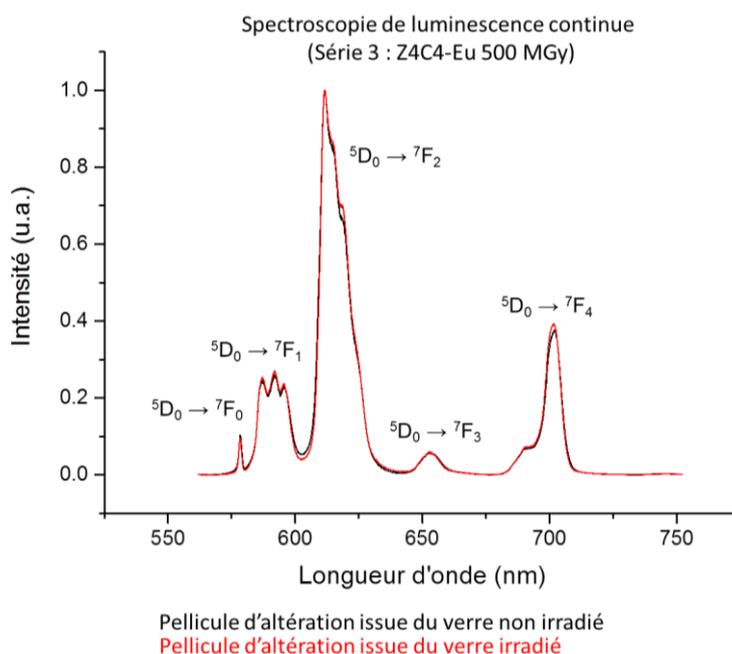


Figure 56 - Spectres de luminescence en mode continu acquis sur les pellicules d'altérations issues des verres Z4C4-Eu sain (en noir) ou préalablement irradié à 500 MGy sur l'accélérateur SIRIUS (en rouge)

Enfin, des spectres RPE ont été acquis sur les verres altérés issus des trois séries de lixiviation précédemment décrites. Les résultats étant comparables pour ces trois séries, seules les observations réalisées sur la série 3, correspondant à la plus forte dose, sont présentés ici.

En premier lieu, la comparaison des spectres RPE des verres avant et après altération (Figure 57) permet de mettre en évidence l'effet de la lixiviation sur la quantité de défauts paramagnétiques. Les défauts créés sous irradiation sont presque totalement « supprimés » (Figure 57-a, le rapport entre les intensités est de l'ordre de 80). Sur le verre non irradié (Figure 57-b), un faible signal est visible, dû aux défauts liés au broyage notamment. Sur la pellicule d'altération issue de ce verre non irradié, aucun signal n'est détectable.

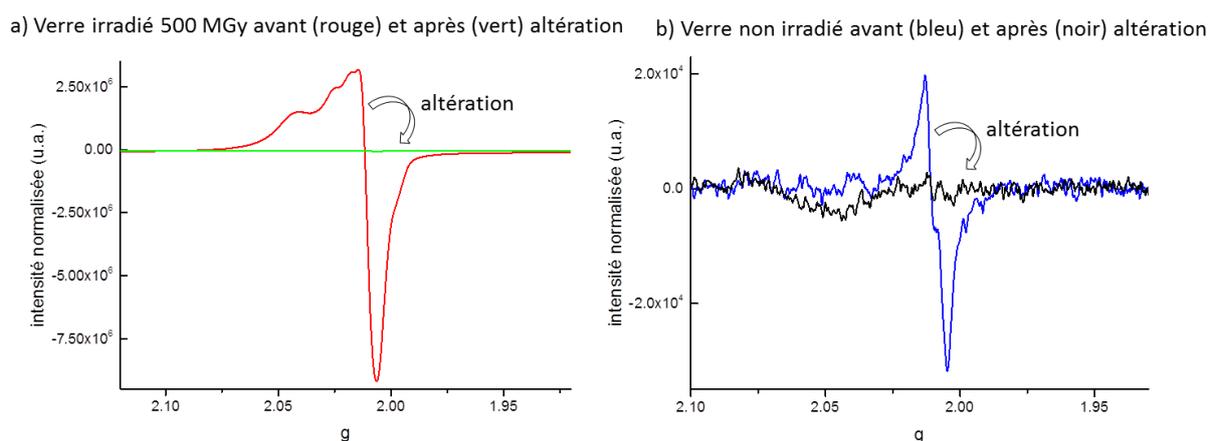
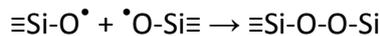


Figure 57 – Spectres RPE a) du verre Z4C4-Eu irradié 500 MGy sur SIRIUS et de la pellicule d'altération issue de ce verre et b) du verre Z4C4-Eu non irradié et de la pellicule d'altération issue de ce verre

On peut donc dire que la mise en altération du verre mène à une disparition de la grande majorité des défauts paramagnétiques. À quels processus est donc lié ce phénomène ?

- L'effet de la température ?

Les défauts paramagnétiques du réseau silicaté des verres peuvent généralement être supprimés par des interactions défaut/défaut activées thermiquement [Agnello 2000, Griscom 2011], comme par exemple :



Équation 10

On peut donc se demander si le fait de placer la poudre de verre irradié à 90 °C pendant environ 75 jours pour l'altérer ne provoque pas la recombinaison de ces défauts *via* la réaction ci-dessus.

Afin de vérifier cette hypothèse, un traitement thermique à 90 °C pendant 75 jours a été réalisé sur le verre irradié à 500 MGy. Les spectres RPE acquis sur les échantillons ayant ou non subi ce traitement thermique sont présentés sur la Figure 58.

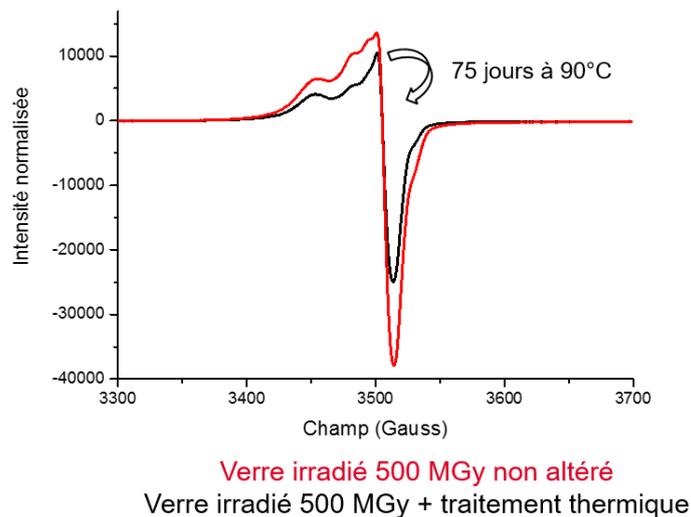


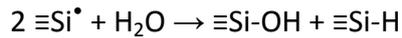
Figure 58 – Effet d'un traitement thermique à 90 °C sur le spectre RPE du verre Z4C4-Eu irradié à 500 MGy (accélérateur Sirius)

Nous pouvons constater une diminution de l'intensité du signal, pouvant être liée au recuit partiel de certains défauts. Cependant, cet effet ne peut pas expliquer l'ampleur de la diminution constatée sur la Figure 57-a. Un autre phénomène est donc probablement à prendre en compte.

- L'effet des processus de lixiviation ?

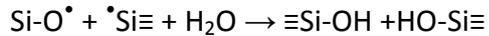
Il est possible que les processus de lixiviation eux-mêmes soient responsables de cet effet de « réparation ». En effet, lors de l'altération du verre par l'eau, le réseau silicaté est hydrolysé et restructuré.

Des études ont montré que l'eau pouvait interagir avec les défauts créés dans les réseaux silicatés des verres, comme par exemple les centres E' [Lee *et al.* 2008] :



Équation 11

Les molécules d'eau peuvent également réagir avec les défauts liés aux ruptures de liaisons [Stolen *et al.* 1976] :



Équation 12

Ainsi, cet effet de capture par l'eau peut éliminer des défauts, créés sous irradiation électronique ou par d'autres processus.

L'hypothèse d'une disparition des défauts liée aux processus d'hydrolyse du réseau silicaté semble ainsi plus probable que celle du seul effet de la température.

On a vu que l'altération diminuait significativement la quantité de défauts. On peut comparer les défauts paramagnétiques résiduels sur les pellicules d'altération issues du verre non irradié et irradié à 500 MGy (série 3). La Figure 59 (zoom de la Figure 56) montre que les défauts qui ont été créés sous irradiation sur le verre sont toujours visibles après altération, en comparaison du signal d'une pellicule d'altération issue d'un verre non irradié.

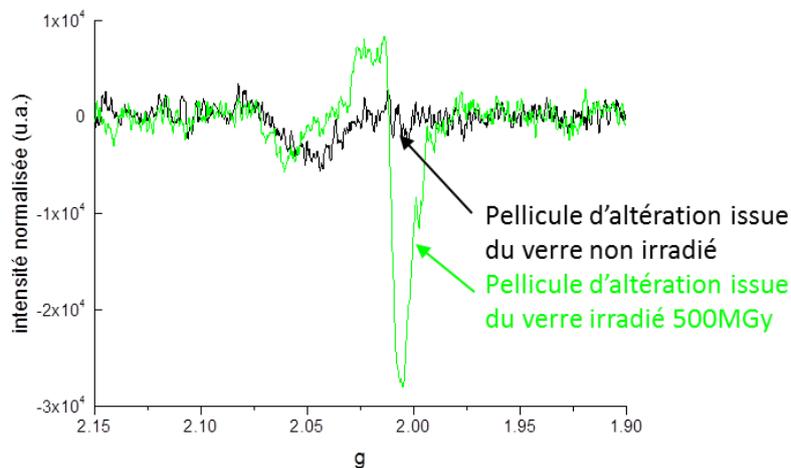


Figure 59 – Spectres RPE acquis sur des verres altérés issus d'un verre Z4C4-Eu non irradié (noir) et d'un verre Z4C4-Eu irradié 500 MGy sur l'accélérateur SIRIUS (vert) [Série 3]

Il est intéressant de noter que la forme du signal des défauts présents dans le verre irradié et dans la pellicule d'altération issue de ce verre, est comparable, bien que leur intensité soit différente (Figure 60).

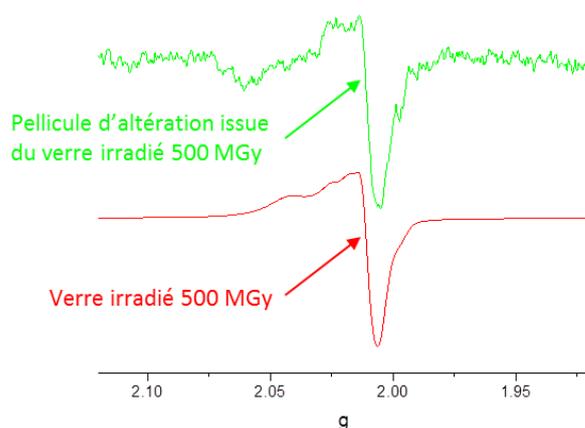


Figure 60 – Comparaison des spectres RPE normalisés en intensité du verre irradié à 500 MGy (en rouge) et de la pellicule d'altération issue de ce verre (en vert) [Série 3]

Ces défauts encore présents dans le verre altéré viennent donc probablement en partie de certains grains, d'un diamètre plus important que la granulométrie moyenne, et qui n'ont pas été altérés à cœur. Le ratio entre les intensités respectives des spectres du verre irradié et de la pellicule d'altération qui en est issue est d'environ 300. Cette valeur semble compatible avec l'hypothèse d'une quantité de verre non altéré, de l'ordre du pourcent d'après les analyses en solution.

Dans cette partie, nous avons vu que l'irradiation aux électrons d'un verre borosilicaté engendrait des effets limités sur la structure du verre mais réduisait une petite partie des atomes de Eu(III) en Eu(II) et surtout induisait la création de défauts paramagnétiques au sein du réseau vitreux. Ces modifications n'ont pas d'impact sur la cinétique d'altération du verre à fort progrès de réaction, dans les conditions explorées ici, et la pellicule d'altération issue de la lixiviation du verre irradié est similaire à celle d'un verre non irradié. De plus, le processus d'altération, par le biais de l'effet de la température ou de réactions avec l'eau, semble faire disparaître en grande partie les défauts électroniques créés sur le verre initial. Ces observations sont en accord avec les travaux de S. Rolland [Rolland 2012] qui ont permis de montrer que les processus d'altération en régime de vitesse résiduelle n'étaient pas modifiés de façon significative même sous irradiation externe  $\gamma$  : la cinétique d'altération est similaire quel que soit le débit de dose (jusqu'à  $10 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) et les pellicules d'altérations obtenues sont comparables, en termes de structure globale et de morphologie.

## 2.2 Stabilité de la pellicule d'altération sous irradiation électronique

Nous avons vu que l'irradiation électronique préalable du verre n'induisait pas de différence sur son altération. Il convient à présent de se demander si la pellicule d'altération est stable sous irradiation électronique. Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des caractérisations d'un verre qui a été altéré hors irradiation puis irradié. Dans un second temps (partie 2.3) nous comparerons le comportement sous irradiation de la pellicule d'altération et du verre non altéré.

Comme précédemment, deux compositions de verre ont été utilisées : Z4C4-Eu et Z4C4-La. Les verres ont été réduits en poudre de granulométrie 2-5  $\mu\text{m}$  puis altérés dans de l'eau initialement pure, à 90 °C, le rapport S/V ayant été fixé à 200  $\text{cm}^{-1}$ . L'altération a été suivie par des prélèvements réguliers du lixiviat, et a été arrêtée lorsque la fraction lixiviée a atteint un plateau et se stabilise à  $95 \pm 5\%$ , ceci afin d'obtenir une poudre de verre altéré homogène. Les résultats du suivi cinétique des deux lixiviations sont présentés sur la Figure 61.

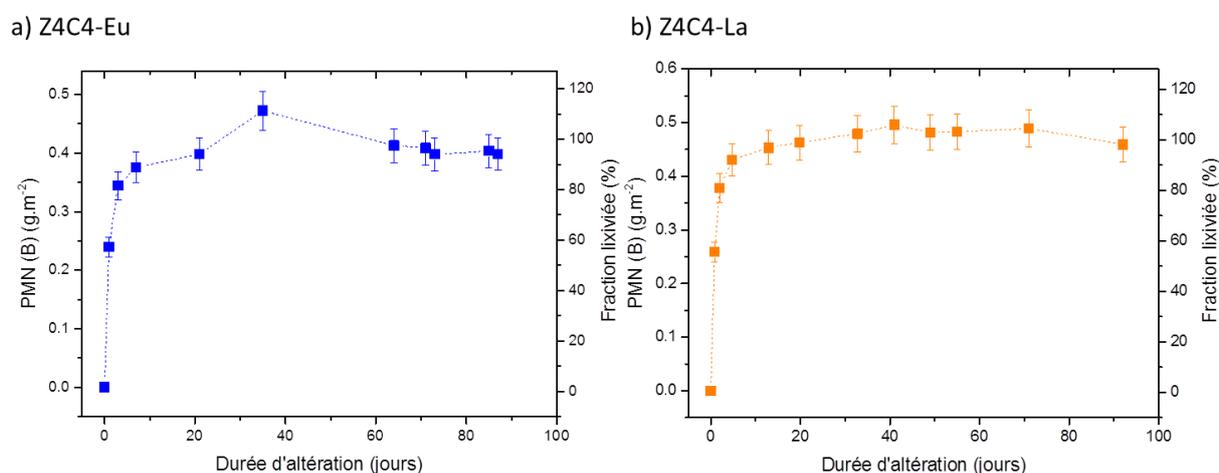


Figure 61 – Suivi d'altération à cœur des verres a) Z4C4-Eu et b) Z4C4-La : pertes de masse normalisées (PMN) en bore et fractions lixiviées

Le pH se stabilise dès le 1<sup>er</sup> jour d'altération à  $9,3 \pm 0,1$  pour les deux expériences.

Après arrêt de l'altération, la poudre de verre altéré est séparée du lixiviat et séchée quelques heures à 50 °C pour évaporer l'eau présente entre les grains. Une analyse ATG-ATD a été réalisée sur cette poudre de verre altéré séchée, elle est présentée sur la Figure 62.

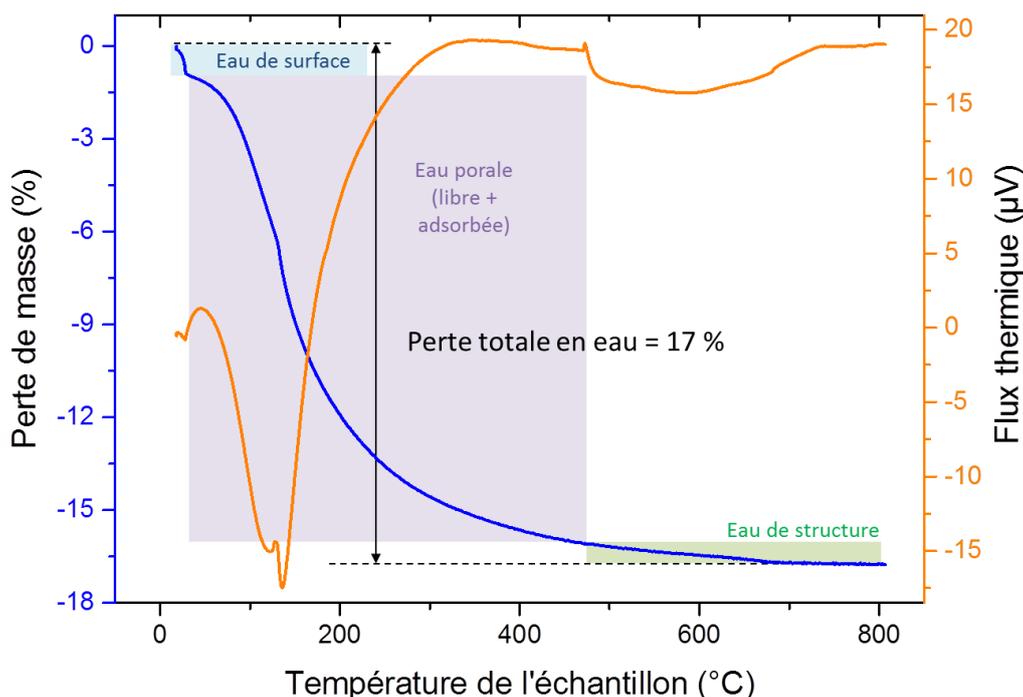


Figure 62 - Analyse ATG-ATD du verre Z4C4-Eu (non irradié) altéré à cœur

Ce graphe montre que le verre après altération et séchage macroscopique contient environ 17 % d'eau. D'après les températures de pertes de masse, la majorité de cette eau est de l'eau porale qui se trouve soit sous forme libre dans les pores, soit physisorbée. En effet, des analyses SAXS d'un verre de composition semblable altéré dans l'eau a montré que le gel d'altération était un matériau poreux et que sa porosité (de l'ordre du nanomètre) restait ouverte pendant l'altération. Ce phénomène, attribué au rôle du Zr en forte concentration, expliquait son degré d'altération important [Cailleateau *et al.* 2008]. Une petite partie ( $\approx 1,5\%$ ) de l'eau est sorbée à la surface externe des grains de verres, et environ 1 % est constituée d'eau de structure (liée chimiquement aux cations), qui part après 450 – 500 °C.

Une partie de ce verre altéré est conservé comme référence non irradiée. L'autre partie a ensuite été :

- Soit irradiée sous argon dans son lixiviat (qui est préalablement désaéré)<sup>7</sup> ;
- Soit irradiée à sec, sous air.

Les résultats seront discutés à chaque partie puis le comportement sous irradiation de la pellicule d'altération sera discuté plus globalement en le comparant au comportement du verre non altéré sous irradiation.

### 2.2.1 Stabilité de la solution sous irradiation

Dans le cas où la poudre de verre altéré est irradiée dans son lixiviat, il est nécessaire de contrôler la stabilité de la solution sous irradiation.

Les résultats des analyses par ICP-AES du lixiviat avant et après irradiation sur l'accélérateur ALIENOR sont présentés dans le Tableau 18.

<sup>7</sup> La solution a été désaérée pour éviter la production d'acide nitrique par radiolyse de l'air au contact du lixiviat, qui induirait une acidification du système.

Dose	pH <sub>90°C</sub>		Concentrations en solution (mg.L <sup>-1</sup> )				
			B	Ca	Na	Si	Zr
0 MGy (référence)	9,20	Filtré	510 ± 15	7 ± 0,3	990 ± 30	111 ± 3	0,07 ± 0,02
		Ultra-filtré	512 ± 15	6 ± 0,3	990 ± 30	113 ± 3	0,002 ± 0,001
5 MGy	9,16	Filtré	512 ± 15	8 ± 0,4	1000 ± 30	159 ± 5	0,9 ± 0,09
		Ultra-filtré	512 ± 15	7 ± 0,3	990 ± 30	116 ± 4	0,003 ± 0,001
10 MGy	9,15	Filtré	517 ± 15	8 ± 0,4	1000 ± 30	183 ± 6	0,8 ± 0,08
		Ultra-filtré	516 ± 15	7 ± 0,4	990 ± 30	113 ± 3	< LQ

Tableau 18 – Concentrations des différents éléments du lixiviat du verre Z4C4-Eu après désaération par bullage Ar, mise en conteneur Ti, irradiation et remise à l'air

Ces résultats montrent que la pellicule d'altération ne s'est pas modifiée de façon significative lors de l'irradiation, car la concentration en B et en Na, qui sont des traceurs de l'altération, n'est pas modifiée par rapport à un conteneur gardé hors irradiation.

En revanche, un écart sur la concentration en Si, Zr et Ca peut être noté sur les prélèvements filtrés après irradiation, mais qui ne se retrouve pas sur les prélèvements ultra-filtrés. Ces trois éléments sont retenus dans la pellicule d'altération. On peut donc penser que l'irradiation induit une remise en suspension de particules colloïdales de pellicule d'altération qui sont donc présentes dans la fraction filtrée mais éliminées par ultra-filtration. Cet effet peut être lié à l'échauffement/refroidissement qui a lieu sous irradiation ou à la radiolyse par exemple, qui par formation de gaz induirait le décrochement de particules de la pellicule d'altération.

## 2.2.2 Structure de la pellicule d'altération et évolution sous irradiation

### 2.2.2.1 Morphologie

La microscopie électronique à balayage a permis de caractériser la morphologie de la pellicule d'altération avant et après irradiation. Le diamètre des grains de verre altérés est globalement compris entre 2 et 5 µm, et ils sont altérés à cœur. Afin de distinguer la pellicule d'altération par rapport au verre initial, l'analyse s'est concentrée sur quelques grains d'un diamètre plus important présentant donc un cœur de verre non altéré.

La Figure 63 montre les clichés MEB de grains de verre altéré soit non irradié soit irradié à 10 MGy. On peut noter que, malgré le fait que la limite entre verre non altéré et pellicule d'altération soit peu précise (notamment du fait du polissage qui peut entraîner un étalement de certaines zones), l'épaisseur de la pellicule d'altération est de l'ordre de quelques micromètres. Cela est cohérent avec les analyses du lixiviat qui permettaient de conclure à une altération totale des grains de verre d'un diamètre de 2 à 5 µm.

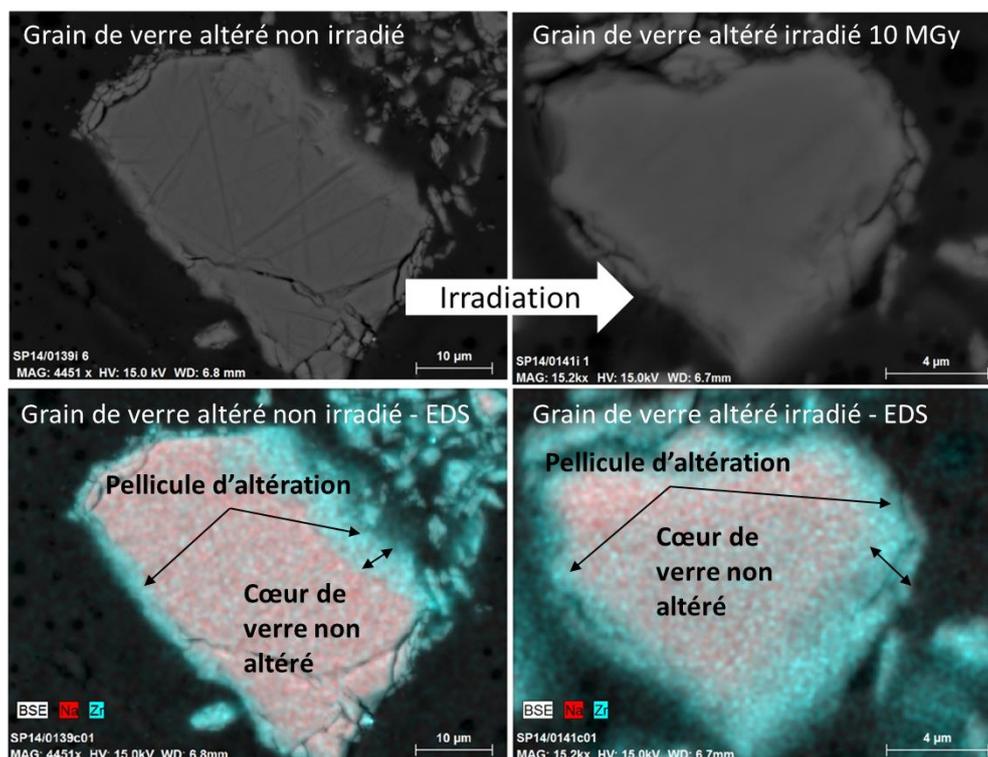


Figure 63 – Clichés MEB d'un grain de verre altéré non irradié (à gauche) et irradié à 10 MGy sur l'accélérateur ALIENOR (à droite). L'analyse EDS de ces grains de verres altérés permet de mettre en évidence la limite entre la pellicule d'altération avec le verre non altéré (le Zr est retenu dans la pellicule d'altération, contrairement au Na)

Ces clichés MEB permettent également de montrer qu'à l'échelle du micromètre, la morphologie de la pellicule d'altération n'est pas modifiée par l'irradiation électronique dans ces conditions.

Des études ont montré que des bulles de dioxygène d'une centaine de nm de rayon pouvaient se former dans des verres borosilicatés sous irradiation aux électrons à fort débit de dose et à une température de 100 °C [Ollier *et al.* 2006]. Dans nos conditions expérimentales, nous ne distinguons pas de bulles ni de porosité apparente à l'échelle de l'analyse MEB. Aucune séparation de phase ni hétérogénéité chimique n'ont été mises en évidence.

Cette observation est confirmée par l'analyse d'un grain de verre altéré irradié à plus forte dose (400 MGy) sur l'accélérateur SIRIUS, et présenté sur la Figure 64.

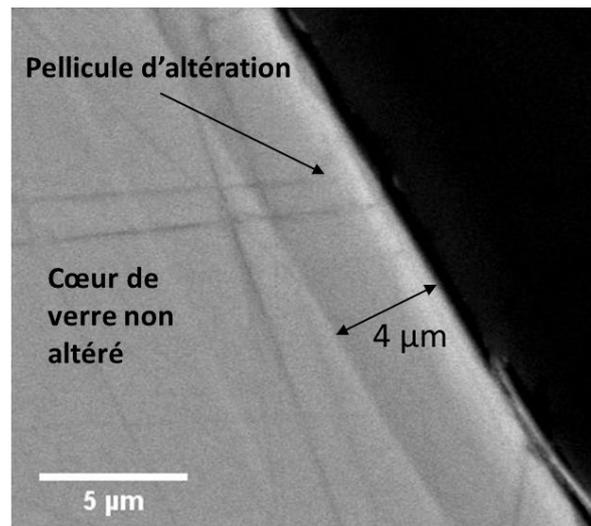


Figure 64 – Cliché MEB d'un grain de verre ZrC4-Eu altéré puis irradié sur l'accélérateur SIRIUS jusqu'à une dose de 400 MGy

Aucune modification de la morphologie de la pellicule d'altération n'est détectable à cette échelle. L'épaisseur de la pellicule d'altération est de l'ordre de 4 µm d'après ces observations MEB, ce qui est également cohérent avec les analyses en solution qui permettaient de conclure à une altération totale des grains de verre d'un diamètre de 2 à 5 µm.

#### 2.2.2.2 Structure du réseau vitreux

La structure du réseau silicaté a été sondée par spectroscopie Raman, avant et après irradiation et les spectres ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 65. L'analyse plus précise des différentes zones d'intérêt est présentée sur la Figure 66.

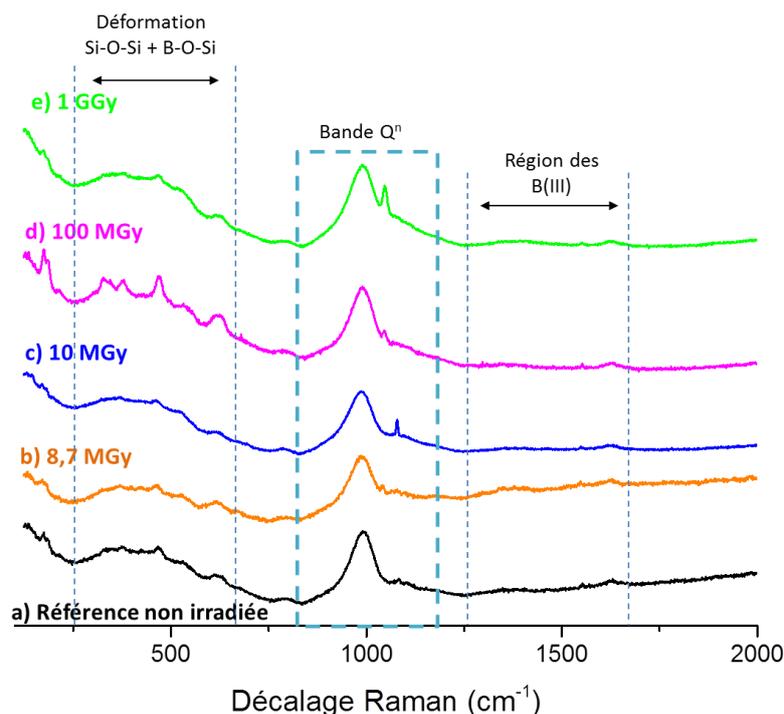


Figure 65 - Spectres Raman acquis sur différents échantillons de verres Z4C4-Eu altérés à cœur. a) référence non irradiée ; b) irradié sous air après séchage, 8,7 MGy (ALIENOR) ; c) irradié sous lixiviat désaéré, 10 MGy (ALIENOR) ; irradié sous air après séchage, 100 MGy (SIRIUS) ; irradié sous air après séchage, 1 GGy (SIRIUS)

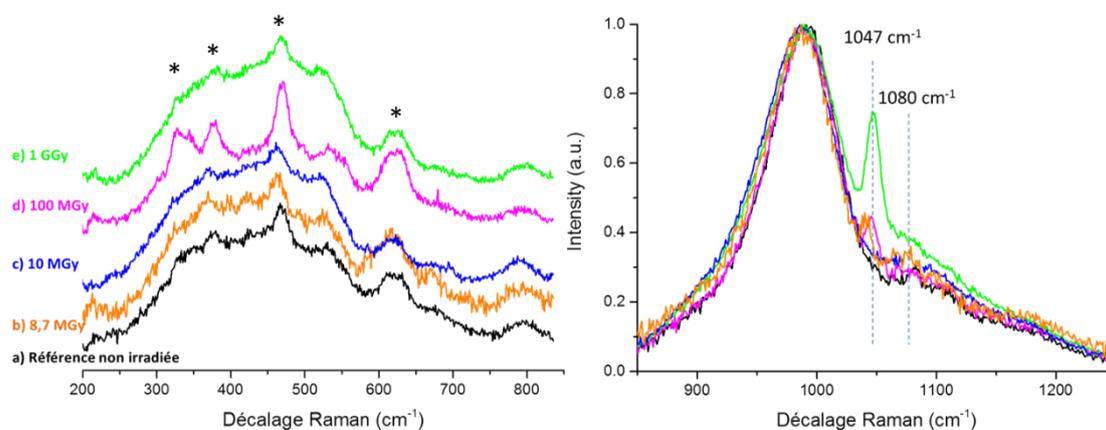


Figure 66 – Zones d'intérêt analysées après retrait de la ligne de base et normalisation en intensité des spectres Raman des verres Z4C4-Eu altérés à cœur. a) référence non irradiée ; b) irradié sous air après séchage, 8,7 MGy (ALIENOR) ; c) irradié sous lixiviat désaéré, 10 MGy (ALIENOR) ; irradié sous air après séchage, 100 MGy (SIRIUS) ; irradié sous air après séchage, 1 GGy (SIRIUS). À gauche, bande des  $Q^n$  et à droite, bande de déformation Si-O-Si et B-O-Si

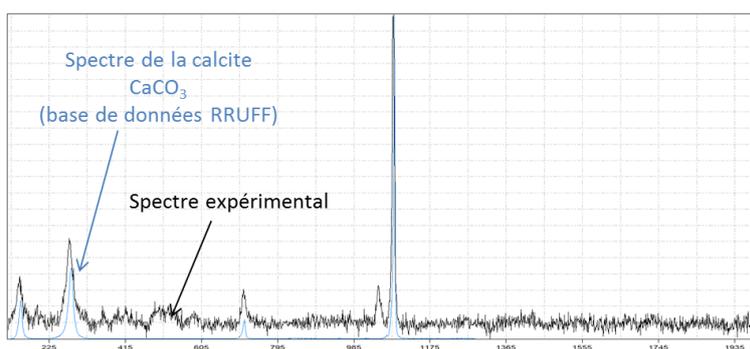
Dans la zone entre 200 et 800  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux déformations Si-O-Si et B-O-Si, on peut constater que des pics assez fins ressortent de la bande large. Ces pics correspondent probablement à des cristaux, en très faibles quantités. Ce phénomène ne semble pas lié à la dose cumulée, les pics fins étant plus marqués pour la dose de 100 MGy.

Dans la bande des  $Q^n$ , aucune évolution notable du réseau silicaté ne peut être mise en évidence par cette technique. En revanche, on peut noter des pics fins apparaissant sur

certaines spectres. Ces pics sont attribués à des cristallisations sur certaines zones. En effet, les phases cristallisées ont généralement une section efficace en Raman plus importante que la matrice de verre et apparaissent donc nettement, même si elles ne sont présentes que ponctuellement. Dans ce cas, l'analyse d'une autre zone a parfois permis d'éteindre ces pics.

Deux pics ont été observés sur différents échantillons : un pic à  $1080\text{ cm}^{-1}$  et un pic à  $1047\text{ cm}^{-1}$ . Pour déterminer la nature des phases observées, les spectres présentant ces pics ont été traités afin de soustraire le signal du verre altéré et ainsi obtenir le spectre de la phase cristallisée seule. Ces spectres sont présentés sur la Figure 67. Le logiciel CrystalSleuth [Laetsch *et al.* 2006], intégrant la base de données RRUFF [Lafuente *et al.* 2015], a ensuite été utilisé afin de déterminer la nature de la phase correspondant à ces pics.

a) Phase cristallisée correspondant au pic à  $1080\text{ cm}^{-1}$



b) Phase cristallisée correspondant au pic à  $1047\text{ cm}^{-1}$

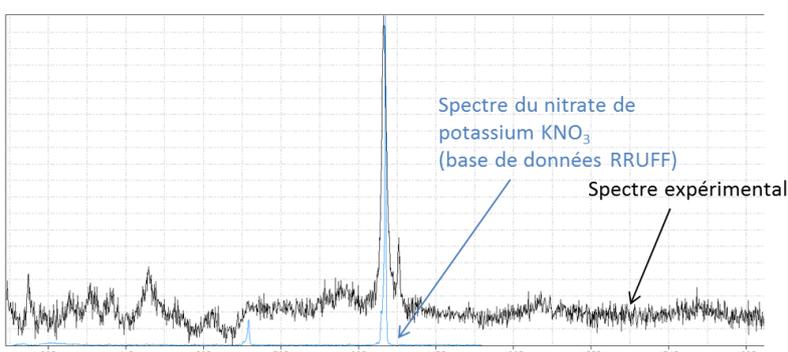


Figure 67 – Spectres expérimentaux et données de la base RRUFF pour identification des phases cristallisées observées localement sur les verres altérés. Les spectres expérimentaux (en noir) ont été obtenus par soustraction d'un spectre présentant un pic fin correspondant à une phase cristallisée et de son équivalent sans pic de phase cristallisée

Pour le pic à  $1080\text{ cm}^{-1}$ , la phase calcite est cohérente avec les paramètres de l'expérience, puisque le verre et donc le lixiviat contient du Ca qui peut réagir avec le  $\text{CO}_2$  de l'air pour former, localement, une phase calcite. De plus, une phase enrichie en Ca et en C a également été observée ponctuellement sur des verres altérés (non irradiés) par analyse EDS sur des poudres observées au MEB, ce qui confirme l'analyse précédente.

Une précipitation massive de calcite n'est toutefois pas envisageable a priori puisque le pic correspondant n'est pas observé dans toutes les zones analysées. On peut noter que la phase  $\text{CaCO}_3$  est très insoluble, et une faible quantité de  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution suffirait à faire précipiter des cristaux. La solubilité de  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau à pH 9 est de l'ordre de  $3,1 \cdot 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ . La concentration en Ca dans le lixiviat est d'environ  $1,7 \cdot 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$  donc

inférieure à cette valeur. Une précipitation locale pour une concentration plus élevée est donc envisageable, mais pas une précipitation massive à priori.

Pour le pic à  $1047\text{ cm}^{-1}$ , la meilleure correspondance est trouvée pour le nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$ . Le K peut provenir de l'électrode au KCl utilisée pour la mesure de pH pendant l'analyse. En revanche, les ions nitrates ne semblent pas pouvoir être présents en solution. Une bonne correspondance est également trouvée pour d'autres composés comme les composés cuivrés, ce qui n'est pas cohérent avec le protocole utilisé dans ces expériences. On peut donc envisager également une pollution ponctuelle des échantillons. Dans tous les cas, il s'agit a priori de phases présentes seulement localement et qui ne peuvent pas être liées directement à l'irradiation.

La structure du réseau silicaté a été sondée par spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$  et le résultat est présenté sur la Figure 68.

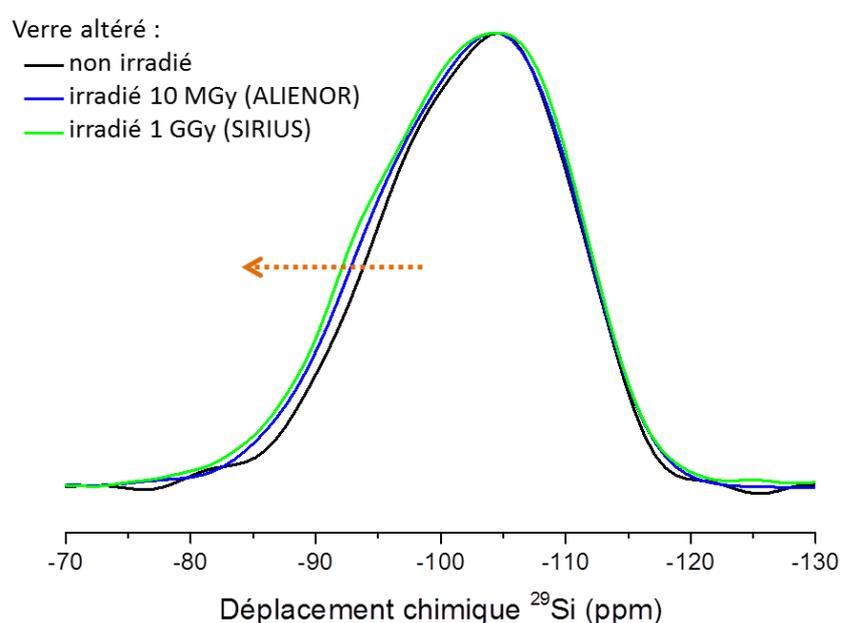


Figure 68 - Spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  acquis sur des gels d'altération issus du verre Z4C4-Eu, avant irradiation ou après irradiation à 10 MGy (accélérateur ALIENOR) et 1 GGy (accélérateur SIRIUS)

Ces spectres montrent un décalage vers les déplacements chimiques moins négatifs avec la dose cumulée, c'est-à-dire dans le sens d'une dépolymérisation du réseau silicaté. Cet effet reste limité mais il semble significatif car la tendance est confirmée sur les différents échantillons analysés. On peut noter par ailleurs qu'aucune différence n'a été détectée entre les échantillons irradiés sous air après séchage et sous lixiviat. Des spectres en polarisation croisée (CP-MAS) proton-silicium, correspondant spécifiquement aux atomes de surface, ont été acquis pour les verres Z4C4-Eu altérés puis irradiés avec l'accélérateur ALIENOR jusqu'à 10 MGy. Ils sont donnés sur la Figure 69. Il n'y a pas d'écart significatif sur ces spectres, on peut donc en conclure que l'évolution de la polymérisation concerne majoritairement les atomes de Si au sein du réseau silicaté du verre altéré et pas ceux de surface (surface des grains ou des pores).

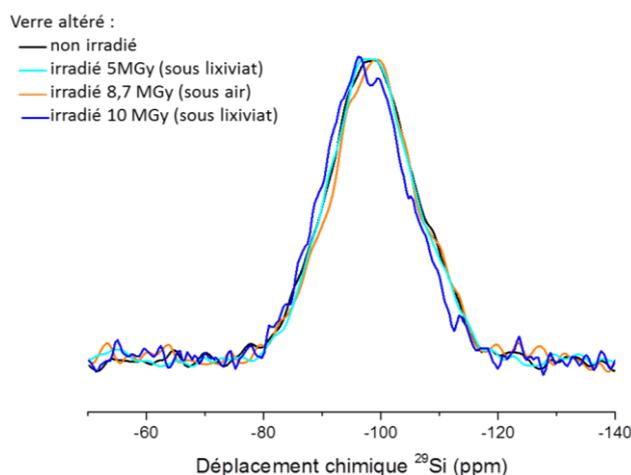


Figure 69 – Spectres RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  de verres Z4C4-Eu altérés puis irradiés avec l'accélérateur ALIENOR, dans leur lixiviat désaéré sous argon (5 et 10 MGy) ou après séchage et sous air (8,7 MGy)

La spectroscopie RMN étant une méthode de volume, une petite contribution du verre non altéré restant au cœur des grains de verre altéré est donc possible, mais comme les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  du verre non altéré avant et après irradiation ne sont pas décalés dans ce sens (voir Figure 44), l'effet constaté sur les verres altérés ne résulte donc pas du signal du verre non altéré mais correspond bien à un effet de l'irradiation sur la pellicule d'altération.

Nous pouvons noter que les deux techniques de caractérisation de la structure du verre irradié, Raman et RMN, n'induisent pas les mêmes observations. Il ne s'agit a priori pas d'une différence de sensibilité intrinsèque (en termes de limite de détection) mais cette différence est plutôt due au fait que ces deux types de spectroscopie ne sont pas impactés de la même façon par l'environnement des liaisons sondées. Dans nos conditions d'irradiations sur le verre étudié, le rapport signal sur bruit de fond est meilleur en RMN qu'en spectroscopie Raman.

Le processus chimique induisant la dépolymérisation du réseau sous irradiation n'est pas encore compris. En effet, cette tendance a été constatée sur des verres non altérés, mais attribuée à des interactions balistiques qui induisent un changement de coordinence du bore (IV  $\rightarrow$  III) et à la création de NBO [Bureau *et al.* 2008, de Bonfils *et al.* 2010].

Notons que le même effet de dépolymérisation sous irradiation électronique a été constaté sur des verres ne contenant pas de bore, et dont la composition peut donc se rapprocher de la pellicule d'altération dans notre cas [Olivier *et al.* 2005]. Le Tableau 19 permet de comparer la composition de ce verre à celle de la pellicule d'altération, calculée d'après l'analyse ICP-AES en retirant la contribution d'un cœur de verre résiduel.

% molaires élémentaires	Si	Na	Ca	Zr	Eu	O
Verre étudié par Olivier <i>et al.</i>	24	9	5			62
Pellicule d'altération du Z4C4-Eu	28	2,7	2,2	2,4	0,15	64,5

Tableau 19 – Compositions molaires élémentaires du verre étudié par [Olivier *et al.* 2005] et de la pellicule d'altération du verre Z4C4-Eu

Dans cette étude, les auteurs attribuent le comportement de ce verre au rôle du calcium, en forte proportion, pouvant modifier les processus de migration du sodium. Dans notre cas, le

Ca se trouve également en proportion non négligeable, cette hypothèse est donc plausible. Les chemins mécanistiques menant à la dépolymérisation du verre altéré sous irradiation ne sont pas connus, mais nous pouvons proposer deux types de mécanismes faisant intervenir le Ca et le Na dans la création de NBO sous irradiation :

- Dans le cas du verre Z4C4-Eu initial, toutes les unités  $[\text{ZrO}_6]^{2-}$  sont compensées par les  $\text{Na}^+$ . Lors de l'altération du verre, le Na est relâché et ce sont les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui prennent le rôle de compensateur de charge pour les unités  $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ . Notons que tout le Na n'est pas relâché, une partie est retenue dans la pellicule d'altération ( $\approx 30\%$ ). On peut penser que sous irradiation électronique, la diffusion des éléments est activée : le Na restant ou le Ca créent des NBO et ainsi induisent la dépolymérisation du réseau. Dans ce cas, il faut qu'un autre élément prenne le rôle de compensateur de charge autour des  $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ , ce qui peut être le cas des protons présents dans le matériau *via* son hydratation.
- On peut également penser que sous irradiation, les liaisons Si-O sont rompues de façon homolytique et l'hydratation est activée, ce qui crée des liaisons Si-OH. Or nous avons vu que les modifications n'étaient pas localisées sur les Si liés aux protons (RMN en polarisation croisée  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ ). Il faut donc envisager une étape supplémentaire, qui pourrait par exemple être liée au rôle spécifique du Ca : le Ca vient stabiliser la structure en formant des liaisons ioniques de type  $\equiv\text{Si-O}^- \cdots \text{Ca}^{2+} \cdots \text{O-Si}\equiv$ .

### 2.2.2.3 Environnement de l'euporium

L'évolution sous irradiation de l'environnement de l'euporium (III) dans le verre altéré a été étudiée par spectroscopie de luminescence continue. La Figure 70 montre que globalement, les spectres présentent peu d'écart. Toutefois, un léger élargissement des pics des transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  vers les faibles longueurs d'onde peut être observé pour le verre altéré irradié à 1 GGy.

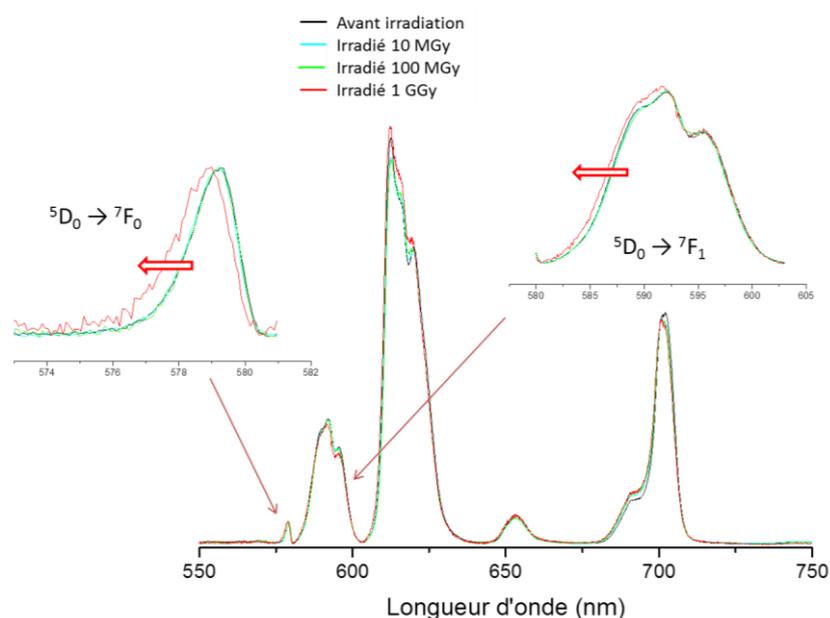


Figure 70 - Spectres de luminescence continue acquis sur la pellicule d'altération du verre Z4C4-Eu avant et après irradiation à différentes doses sur l'accélérateur ALIENOR

Dans le cas d'un seul site (un type d'environnement) pour l'euporium trivalent, le pic de la première transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  vers 580 nm doit correspondre à un singulet [Molieres 2012]. Or ce pic est légèrement dissymétrique, ce qui montre que  $\text{Eu}^{3+}$  est présent dans un site majoritaire (a priori silicaté d'après les études disponibles dans la littérature [Ollier *et al.* 2003, Molieres *et al.* 2014]) mais qu'un site minoritaire existe et que sa contribution augmente légèrement sous irradiation. Cet effet reste limité et n'est constaté qu'à partir d'une dose cumulée de 1 GGy. On peut donc dire que dans la pellicule d'altération, l'environnement de l' $\text{Eu}(\text{III})$  n'est pas modifié de façon significative sous irradiation jusqu'à une dose de 1 GGy.

La spectroscopie de luminescence résolue en temps, présentée sur la Figure 71 (à gauche), ne montre pas d'écarts significatifs dans les ratios  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ , quel que soit le mode d'irradiation ou la dose. La déconvolution des spectres permet de calculer un ratio  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  (Figure 71 – droite : l'échelle utilisé pour la Figure 47 a été reprise ici pour comparaison) : on peut noter une certaine dispersion autour de la valeur pour le verre altéré non irradié. Celle-ci peut servir de référence puisque l'euporium se trouve dans cette matrice au degré d'oxydation (III), tout comme dans le verre non altéré non irradié [Molieres 2012]. On ne peut donc pas mettre en évidence de réduction notable de l' $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{2+}$  sur ces échantillons de verres altérés.

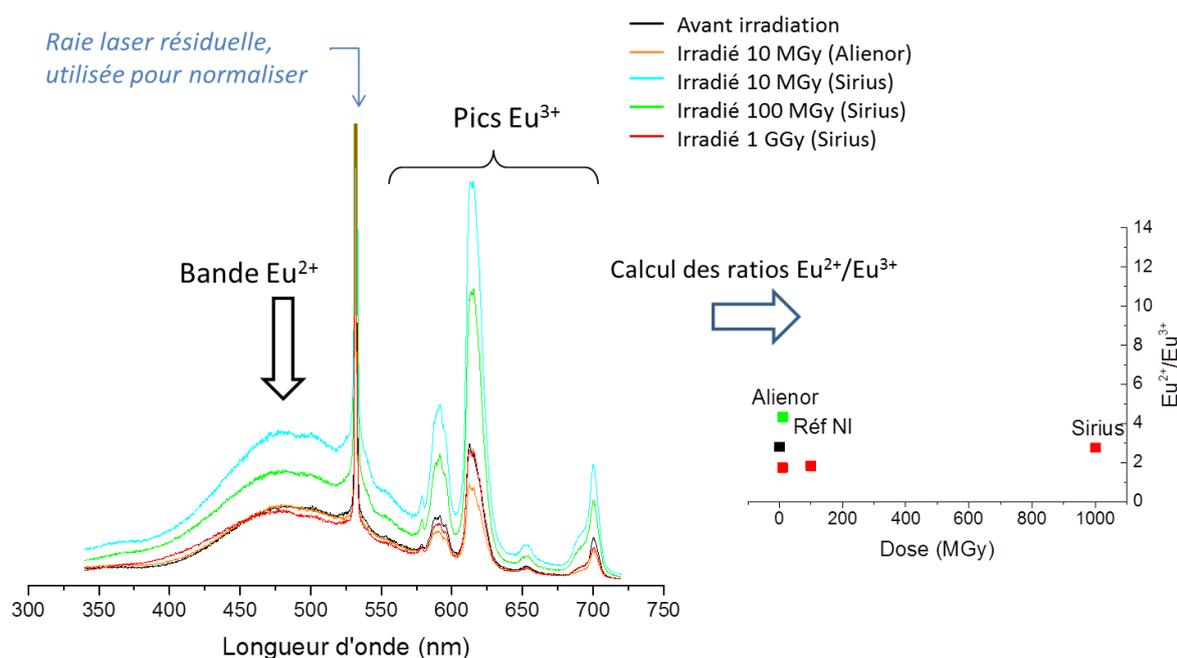


Figure 71 – À gauche, spectres de luminescence résolue en temps acquis sur des échantillons de verre ZrO<sub>2</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altérés à cœur et irradiés dans différentes conditions ; à droite, rapports  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  calculés à partir de la déconvolution des différentes bandes (l'échelle utilisée pour la Figure 47 est reprise ici pour comparaison)

Comme dans le cas des verres non altérés irradiés, le signal de l' $\text{Eu}^{2+}$  a également été recherché en spectroscopie RPE. Quelle que soit la dose d'irradiation atteinte sur les échantillons de verre altéré, le signal de l' $\text{Eu}^{2+}$  n'a jamais été détecté en RPE. Ceci confirme que le processus de réduction de l' $\text{Eu}^{3+}$  dans le verre altéré est négligeable.

### 2.2.2.4 Défauts radio-induits

La spectroscopie RPE (Figure 72) a permis de montrer que sous irradiation électronique, des défauts paramagnétiques étaient créés, et leur quantité augmente avec la dose cumulée.

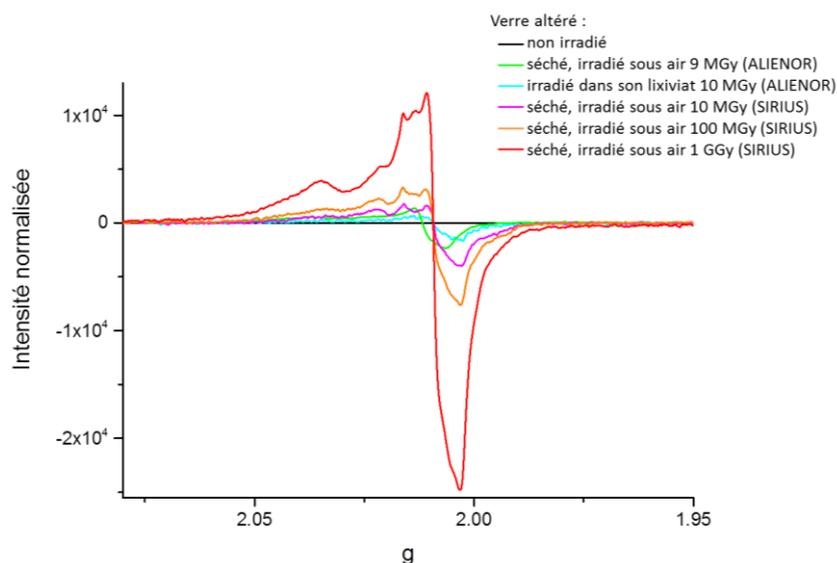


Figure 72 - Spectres RPE acquis sur les pellicules d'altérations du verre Z4C4-Eu avant (noir) et après irradiation dans différentes conditions, sur les deux accélérateurs et à différentes doses

La forme du signal ne semble pas évoluer significativement donc on peut penser que les mêmes processus de création de défauts interviennent quels que soient la dose électronique intégrée et le mode d'irradiation (pulsé/continu ; à sec/sous eau). La Figure 73 permet de comparer la forme du signal du verre altéré irradié à la plus forte dose (1 GGy) à celui du verre non altéré, irradié à 500 MGy. On peut constater que les valeurs de  $g$  des défauts majoritaires sont identiques, mais des signaux supplémentaires sont observables ( $g = 2,015$  et  $g = 1,993$ ). Ainsi, bien que la majorité des défauts semble être de la même nature que sur les verres irradiés, la contribution de chacun de ces défauts au signal total peut être différente, et une part de ces défauts est spécifique à la pellicule d'altération.

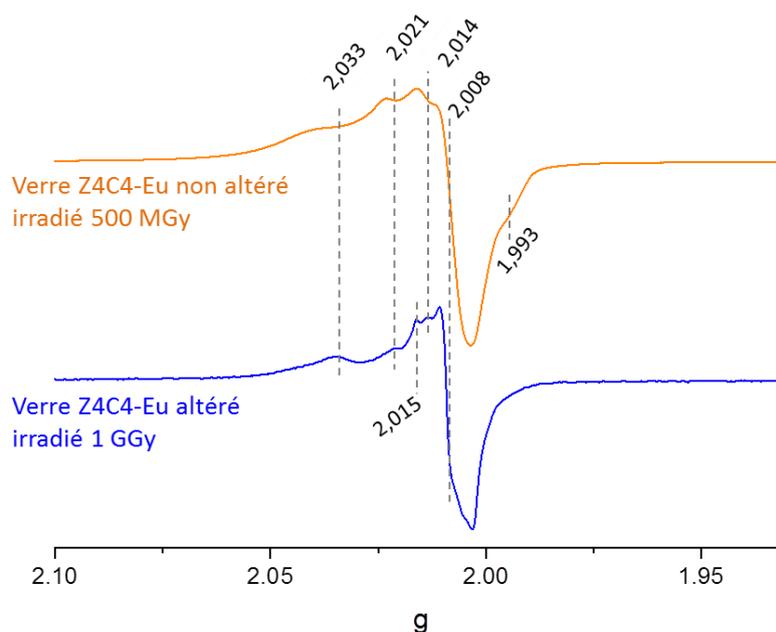


Figure 73 – Spectres RPE normalisés en intensités du verre non altéré irradié (orange) et du verre altéré puis irradié (bleu). Les valeurs des  $g$  sont indiquées sur les spectres

Par ailleurs, afin de pouvoir comparer les quantités de défauts créés sous irradiation, une méthode de quantification relative par double intégration du signal (détaillée en Annexe 6) a été appliquée sur chaque spectre et les résultats sont donnés sur la Figure 74. Une erreur de  $\pm 20\%$  a été appliquée en se basant sur la dispersion des valeurs obtenues sur un même échantillon pour des analyses différentes (date différente ou équipement différent). Afin d'avoir un ordre de grandeur de la quantité de spins, la même méthode a été appliquée à une référence "Strong-Pitch" possédant  $3,7 \cdot 10^{15}$  spins. On peut constater qu'il s'agit ici de quantités de défauts très faibles.

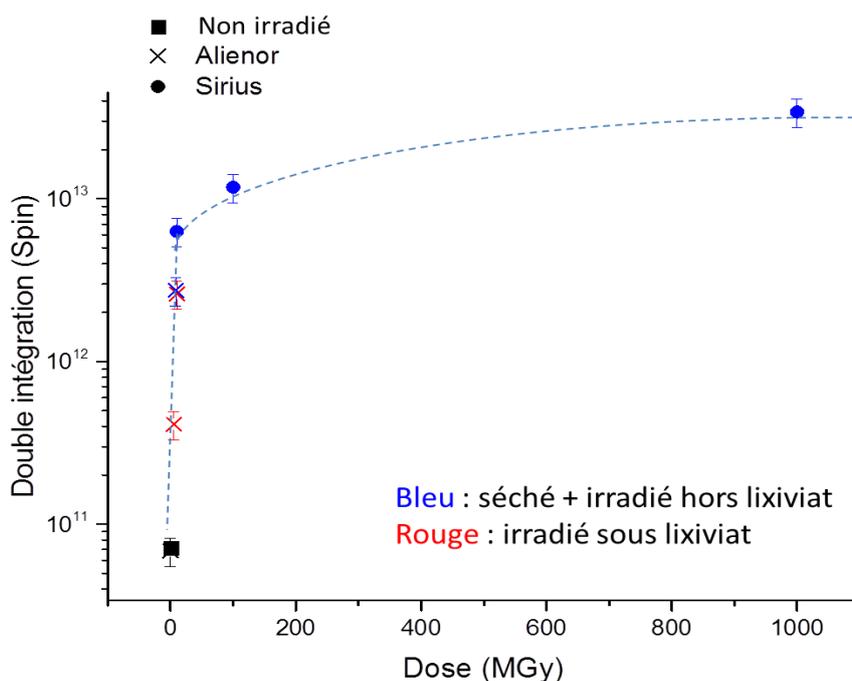


Figure 74 - Résultat de la double intégration permettant la quantification relative des défauts créés sous irradiation électronique sur le gel d'altération, dans différentes conditions d'irradiation. La ligne en pointillés sert de guide visuel

On peut dire globalement que la quantité de défauts créés ne dépend pas de l'accélérateur utilisé car le même ordre de grandeur se retrouve pour la même dose cumulée. De même, les défauts sont créés en quantité comparable pour un verre altéré irradié dans son lixiviat (rouge) ou irradié sous air après séchage à 50 °C pendant 24 h. On peut également penser, d'après les valeurs disponibles ici, que la quantité de défauts tend vers une valeur de saturation après une dose de l'ordre de 100 MGy. Cette hypothèse est cohérente avec d'autres études, sur des verres irradiés aux électrons ou aux rayons  $\gamma$ , qui montrent qu'au-delà d'une certaine dose, la quantité de défauts atteint un plateau, même si la dose seuil peut différer selon les matériaux étudiés et la nature des défauts. Elle est par exemple de  $10^4$  Gy sur des verres borosilicatés [Boizot *et al.* 2001] et de  $10^6$  Gy pour les défauts BOHC dans du verre Pyrex [Brown 1975] et les défauts NBOHC dans une silice Suprasil® [Vaccaro *et al.* 2007].

### 2.3 Bilan : comparaison entre le comportement sous irradiation du verre initial et du verre altéré

Nous avons vu par différentes techniques que la pellicule d'altération était peu modifiée sous irradiation dans ces conditions. Il est intéressant cependant de comparer son comportement à celui du verre non altéré, irradié dans les mêmes conditions.

De la même façon que pour le verre non altéré, l'environnement de l'euporium dans la pellicule d'altération n'est pas modifié de façon significative sous irradiation électronique. L'irradiation entraîne une réduction d'une partie des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans le cas du verre initial mais pas dans le cas du verre altéré. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la différence d'environnement des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans le verre et dans la pellicule d'altération. En

effet, les spectres de luminescence du verre initial et de la pellicule d'altération sont bien distincts (Figure 75).

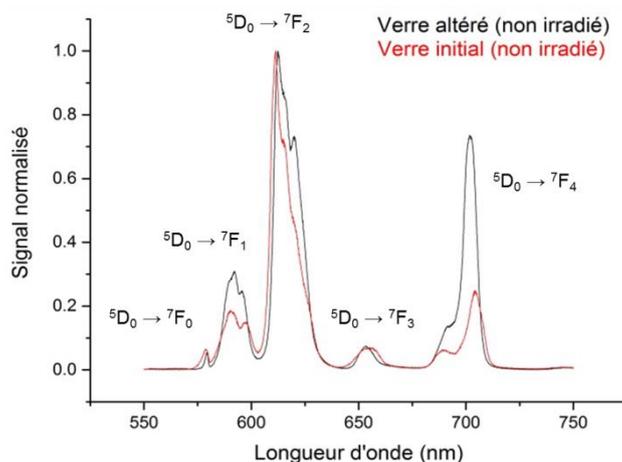


Figure 75 - Spectres de luminescence des ions  $\text{Eu}^{3+}$  pour un verre initial (non irradié – courbe rouge) et un verre altéré (non irradié – courbe noire)

On peut notamment remarquer l'évolution du rapport d'asymétrie, défini comme le ratio entre l'intensité de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  sur l'intensité de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  : il passe de 6,6 environ dans le verre initial à 3,4 environ dans le verre après altération. L'environnement des ions  $\text{Eu}^{3+}$  est moins distordu ou la covalence de la liaison Eu-O a diminué après altération. Ceci est cohérent avec les tendances observées par N. Ollier [Ollier *et al.* 2003] et E. Molières [Molieres 2012]. L'environnement de l'euporium se réorganise après altération, ce qui peut expliquer la différence de comportement sous irradiation.

Le comportement du réseau silicaté de la pellicule d'altération sous irradiation électronique est « opposé » à celui du verre non altéré en termes d'évolution structurale. En effet, des études sur d'autres compositions de verre borosilicaté [Boizot *et al.* 2000] ont montré que le degré de polymérisation du réseau silicaté du verre avait tendance à augmenter sous l'effet d'une irradiation aux électrons, et cet effet a été attribué à la migration des alcalins et notamment du sodium. Celui-ci, initialement en position de modificateur de réseau et donc de créateur de NBO, entraîne la repolymérisation du réseau en migrant hors du réseau.

Dans le cas de la pellicule d'altération, il est logique de ne pas observer le même processus. En effet, le réseau silicaté de ce matériau altéré est plus réticulé, plus polymérisé que le verre [Ledieu *et al.* 2004, Gin *et al.* 2011], et environ 70 % du sodium est relâché en solution (Tableau 19). Le calcium quant à lui occupe une position de compensateur de charge et est très peu mobile. La migration des alcalins résiduels n'est donc plus favorable dans ce type de structure, et le processus de repolymérisation précédemment décrit n'a pas lieu.

Enfin, nous avons vu que l'irradiation électronique induisait la création de défauts paramagnétiques, détectables en RPE sur le verre initial comme sur le verre altéré. Il est intéressant toutefois de comparer la quantité de défauts créés sous irradiation dans ces deux matériaux. La Figure 76 montre que le signal pour le verre non altéré est beaucoup plus intense que pour le verre altéré, pourtant irradié jusqu'à une dose deux fois plus importante.

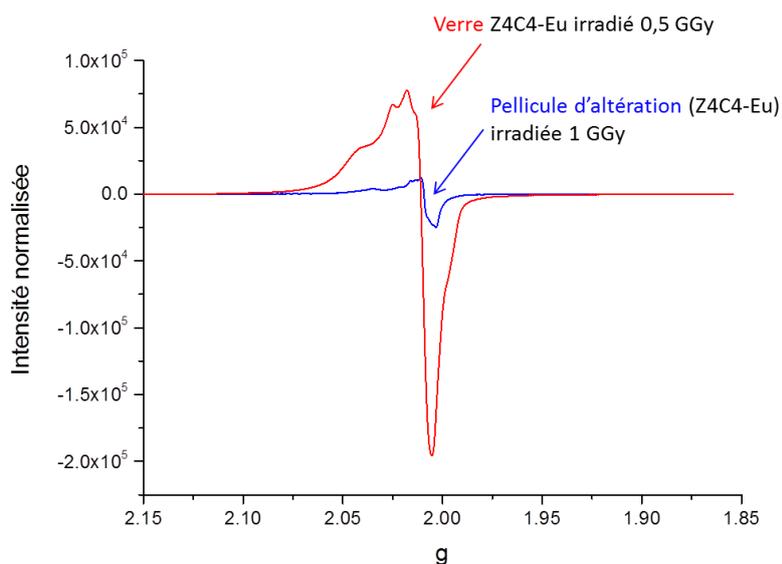


Figure 76 - Comparaison des spectres RPE acquis sur le verre Z4C4-Eu non altéré et irradié à 0,5 GGy (rouge) et sur la pellicule d'altération issue du verre Z4C4-Eu, irradiée à 1 GGy (bleu)

Il semble donc que les processus de création de défauts soient moins efficaces sur le verre altéré que sur le verre non altéré. Cette hypothèse est confirmée par la comparaison de l'ensemble des analyses faites sur les différents matériaux, irradiés à différentes doses, présentée sur la Figure 77 (l'axe des ordonnées est tracé en échelle logarithmique).

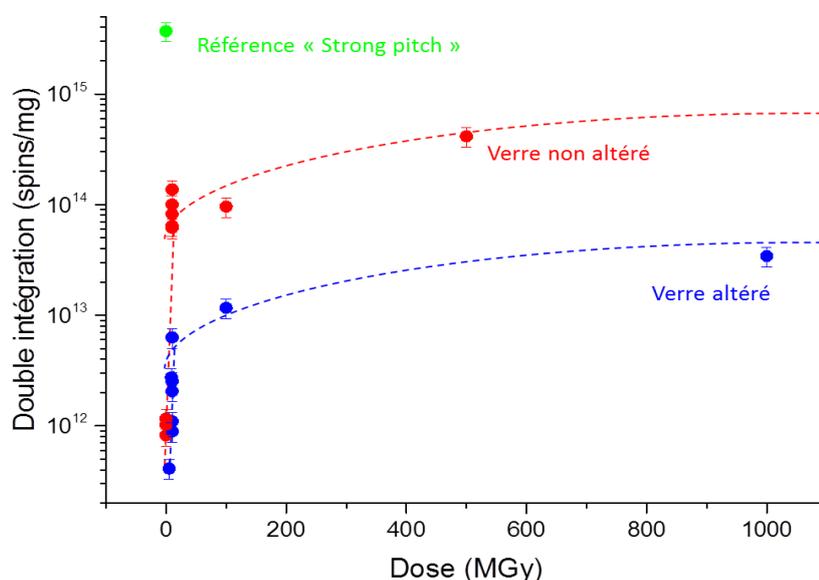


Figure 77 – Quantités de défauts dans l'ensemble des échantillons de verre, altérés (bleu) ou non (rouge), irradiés à différentes doses. Les lignes en pointillés servent de guide visuel

On peut constater qu'un ordre de grandeur sépare globalement les quantités de défauts créés sur le verre non altéré et sur le verre altéré. Cet écart se confirme également sur les échantillons issus du verre Z4C4-La. On peut noter que cet effet est perceptible visuellement : la poudre de verre est initialement blanche et se colore légèrement après irradiation, à cause de la création de centres colorés, tandis que la poudre de verre altéré reste blanche avant et après irradiation.

Le verre altéré semble donc moins sensible à la création de défauts que le verre non altéré. Une tendance à la saturation semble apparaître pour les deux matériaux, à partir d'une dose de l'ordre de 100 MGy, mais avec une quantité de défauts à saturation différente d'un ordre de grandeur.

Nous pouvons donc nous demander à quoi est due cette différence de comportement.

- Est-ce un effet de la composition du matériau ?

Une partie des défauts présents dans le verre, notamment ceux liés aux atomes de bore (BOHC) est naturellement éliminée par le processus d'altération qui entraîne la dissolution du bore en solution. Cependant, la forme du signal nous permet d'attribuer la majeure partie des défauts plutôt à des centres oxygénés qu'à des BOHC : la disparition de cette seule nature de défauts ne semble pas suffire à expliquer cette différence quantitative.

- Est-ce un effet de capture lié à l'euporium ?

Il a été montré que la présence d'atomes de Eu dans le verre pouvait réduire la quantité de défauts créés sous irradiation [Malchukova *et al.* 2010b], car ils capturent les électrons par un processus de réduction :  $\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ , l'euporium trivalent étant un piège efficace pour les électrons. Cependant, la spectroscopie de luminescence résolue en temps a montré que le ratio  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  était similaire avant et après irradiation dans la pellicule d'altération, ce qui exclut un processus de réduction significatif. On peut également ajouter que pour le verre au lanthane, ne contenant donc pas d'euporium, la quantité de défauts est également inférieure dans le cas du verre altéré par rapport au verre non altéré. Le rôle de l'euporium ne pourrait donc pas suffire à expliquer cet effet.

- Est-ce un effet de l'hydratation du matériau ?

Cet effet pourrait être expliqué par le rôle de l'eau pendant l'irradiation. En effet, nous avons vu précédemment que l'eau pouvait réagir avec les défauts sur le verre initial irradié (partie 2.1.3) :



Les mêmes processus peuvent donc intervenir pour supprimer les défauts dans le réseau silicaté du verre altéré au moment où ils se forment.

L'eau peut également empêcher la création des défauts dans le réseau en réagissant directement avec l'exciton formé lors de l'irradiation. Ce rôle protecteur de l'eau a déjà été constaté sur la silice lors de l'étude de l'irradiation, avec des électrons, de verres à porosité contrôlée (*Controlled-Pore Glasses*, CPG) hydratés ou séchés [Le Caer *et al.* 2005]. On peut également noter qu'aucune différence notable n'a pu être mise en évidence entre le verre altéré irradié dans son lixiviat et le verre altéré irradié sous air après séchage. Le matériau « séché » contient environ 20 % d'eau, située principalement dans les pores. On peut donc penser que ce rôle protecteur est joué par l'eau des pores (qu'elle soit libre ou bien sorbée sur les parois) et non par le lixiviat dans lequel on irradie la poudre de verre altéré. La taille des pores dépend des conditions d'altération ainsi que de la composition du verre, mais on peut penser ici qu'elle est probablement nanométrique. En effet, d'autres études montrent des pores de l'ordre de 2 nm [Cailleteau *et al.* 2008] ou 5 nm [Ledieu *et al.* 2004] sur des

verres de compositions simplifiées. Aucune porosité n'a été observée à l'échelle du MEB et des lames MET extraites de monolithes du même verre ayant été altéré dans les mêmes conditions ( $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S/V = 200\text{ cm}^{-1}$ ), il s'agit donc probablement de pores d'un diamètre inférieur au nanomètre.

En conclusion, nous avons étudié dans cette partie l'effet d'une irradiation aux électrons (effets électroniques avec un dépôt d'énergie de faible densité dans la matière) et globalement, ce type d'irradiation a peu d'effet sur l'altération du verre.

En effet, une irradiation préalable du verre, bien que créant des défauts et pouvant induire des modifications de faible ampleur dans la structure, n'induit aucune différence dans la cinétique d'altération de ce verre. La pellicule d'altération ainsi développée est en tous points similaire à une pellicule d'altération formée sur un verre non irradié. Le processus de lixiviation induit même une diminution nette des défauts créés sous irradiation dans la structure du verre, probablement par la réaction de ces défauts avec l'eau.

De plus, le verre une fois altéré est stable sous irradiation électronique. Un faible effet de dépolymérisation du réseau a été constaté, attribué à la composition chimique du matériau. Les processus de création de défauts paramagnétiques sont beaucoup moins efficaces sur la pellicule d'altération que sur le verre non altéré. L'hypothèse privilégiée pour expliquer cette différence est de l'attribuer au rôle protecteur de l'eau, et plus précisément de l'eau porale.

Les verres de compositions simplifiées sont généralement plus sensibles à l'irradiation que des verres complexes [Boizot *et al.* 2005]. Au vu de ces résultats, qui indiquent un effet très limité de l'irradiation électronique sur ces verres de compositions simplifiées, aucune modification majeure de la pellicule d'altération d'un verre complexe n'est donc attendue sous irradiation électronique. Cette observation est en accord avec les résultats de S. Rolland qui montrent qu'une irradiation  $\gamma$  n'a pas d'effet sur l'altération d'un verre SON68 [Rolland *et al.* 2013b].

### 3 DÉPÔT D'ÉNERGIE À HAUT TEL : IRRADIATIONS AVEC DES PARTICULES ALPHA

Les particules  $\alpha$  déposent la majeure partie de leur énergie le long de leur parcours dans le matériau cible *via* des ionisations et des excitations, selon les mêmes processus que les électrons, mais avec une densité très supérieure à celle des électrons (Figure 78).

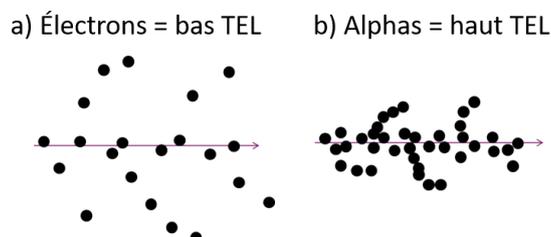


Figure 78 – Illustration schématique de la différence de TEL entre a) l'électron et b) la particule  $\alpha$

Afin de tenir compte de cette différence de TEL, des irradiations avec des particules  $\alpha$  ont été menées sur des échantillons issus du verre simple Z4C4-Eu. Du fait du faible parcours des particules  $\alpha$ , une géométrie différente de celle mise en œuvre pour les irradiations aux électrons a été adoptée ici.

Pour étudier l'effet de la pré-irradiation du verre sur son altération, des pastilles cylindriques de verre ont été irradiées par un faisceau de particules  $\alpha$  les traversant puis altérées à 90 °C dans une eau initialement pure, à fort S/V (200 cm<sup>-1</sup>).

Pour étudier l'effet de l'irradiation sur la pellicule d'altération, les pastilles cylindriques ont été préalablement altérées hors irradiation à faible S/V (1 cm<sup>-1</sup>) afin de développer une pellicule d'altération d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Nous avons choisi un faible S/V afin de développer une pellicule d'altération suffisamment épaisse pour mettre en œuvre des caractérisations in-situ notamment, mais il faut noter qu'une pellicule d'altération développée dans ces conditions présente une moins bonne tenue mécanique. Ces pastilles ont ensuite été irradiées à sec ou au contact de leur lixiviat, dans des cellules spécifiques.

Le détail de la géométrie utilisée est décrit dans la partie 2.1.3.2 du Chapitre 2. Des analyses Raman et de luminescence ont été réalisées sur ces échantillons, à partir de trois techniques différentes :

- la spectroscopie Raman in-situ en mode résolu en temps permet d'obtenir à la fois le spectre de luminescence de l'euporium et le signal Raman grâce au décalage temporel, pendant l'irradiation et à travers la cellule d'eau le cas échéant. La profondeur sondée dans ce cas est de l'ordre de 200 à 300  $\mu\text{m}$  ;
- la spectroscopie Raman ex-situ en mode résolu en temps permet de se focaliser sur le signal Raman sur des échantillons hors irradiation. La résolution en profondeur est d'environ 10  $\mu\text{m}$  ;
- la spectroscopie de luminescence en mode continu permet de se focaliser sur le signal de luminescence car le signal Raman dans ce cas est très faible, avec une meilleure résolution en profondeur, de l'ordre du  $\mu\text{m}$ .

### 3.1 Effets d'une pré-irradiation du verre sur son altération

Afin de déterminer l'impact de l'irradiation du verre sur son altération, les échantillons de verre ont été irradiés jusqu'à une dose de 410 MGy. Dans un premier temps sont présentés les résultats des analyses réalisées sur le verre, dans un second temps les résultats de l'étude de l'altération de ces verres post-irradiation sont discutés.

#### 3.1.1 Références : effets de la pré-irradiation sur le verre

Nous avons vu dans la partie 2.1.1 qu'une irradiation aux électrons à une dose de l'ordre du GGy induisait peu d'évolution sur le verre initial. Toutefois, le TEL des particules  $\alpha$  utilisées ici est bien supérieur à celui des électrons. Nous allons donc dans un premier temps déterminer les éventuelles modifications subies par le verre pendant l'irradiation aux particules  $\alpha$ , et plus particulièrement au niveau du réseau vitreux et de l'environnement de l'euporium.

##### 3.1.1.1 Structure du réseau vitreux

Des spectres Raman ont été acquis toutes les minutes pendant la durée de l'irradiation (4 h 40). Certains spectres sont présentés sur la Figure 79.

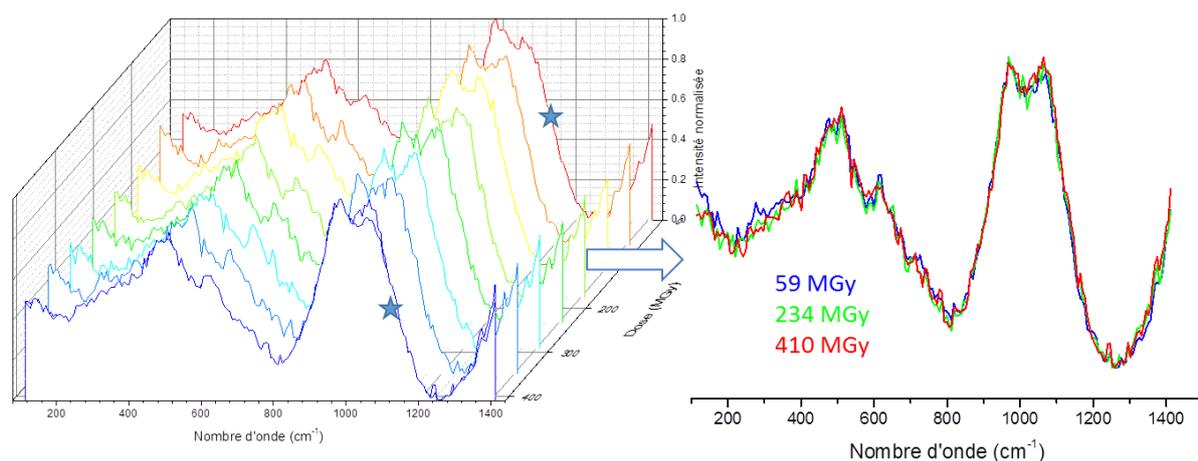


Figure 79 – Spectres Raman acquis pendant l'irradiation du verre Z4C4-Eu

Les spectres Raman sont très bruités à cause de la luminescence de l'euporium qui perturbe la ligne de base, une exploitation fine est donc difficile. Toutefois, on ne distingue pas de décalage important des pics ni de modification significative du spectre avec la dose cumulée.

On peut remarquer en revanche un léger écart entre les spectres du début et de la fin de l'irradiation (marqués d'une étoile), acquis hors irradiation, et les autres. On peut comparer par exemple les spectres à 410 MGy pris en fin d'irradiation sous faisceau et après arrêt du faisceau (Figure 80-a).

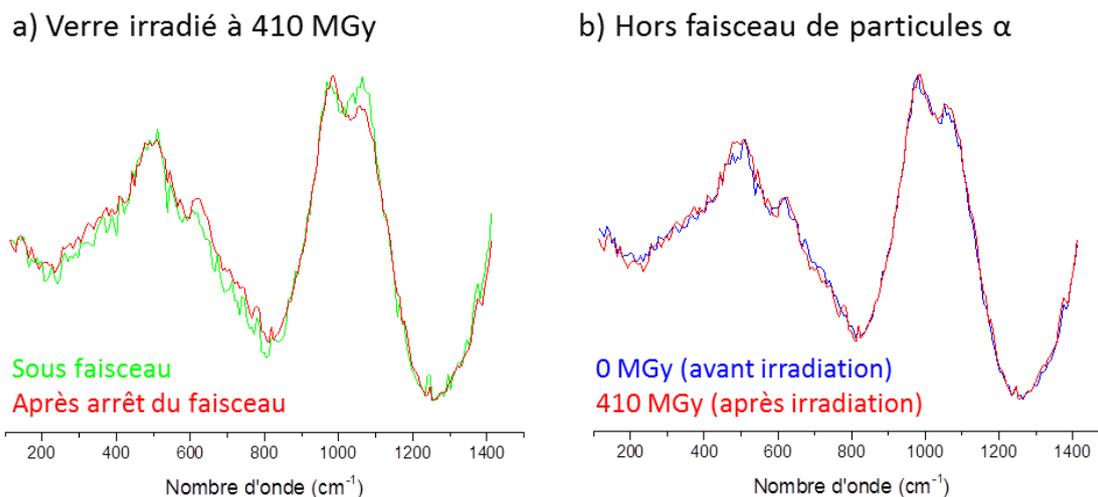


Figure 80 – Spectres Raman acquis en mode résolu en temps, dans la configuration in-situ, a) sur le verre ZrO<sub>2</sub>-Eu irradié à 410 MGy, sous faisceau ou après arrêt du faisceau de particules  $\alpha$  et b) sur le verre ZrO<sub>2</sub>-Eu avant irradiation et après irradiation à 410 MGy, après arrêt du faisceau

On peut constater que les spectres ne se superposent plus parfaitement, notamment au niveau du pic à 1060 cm<sup>-1</sup>, attribué aux espèces Q<sup>3</sup>, qui semble augmenter sous faisceau par rapport au pic à 970 cm<sup>-1</sup> attribué aux unités Q<sup>2</sup>, ce qui indique une repolymérisation du réseau. En revanche, les spectres hors faisceau à 0 MGy (avant irradiation) et à 410 MGy (après irradiation) se superposent parfaitement (Figure 80-b). On peut noter que ces spectres ont été normalisés en intensité, ces modifications, bien que faibles, sont donc probablement significatives.

Deux hypothèses pourraient expliquer ce phénomène :

- soit la modification du spectre est liée à un artefact, le faisceau de particules  $\alpha$  pourrait créer une ligne de base qui s'ajouterait au spectre et modifierait sa forme. La modification semblant avoir lieu spécifiquement sur un pic, cette hypothèse semble peu probable ;
- soit le verre est modifié de façon transitoire sous irradiation puis, après arrêt du faisceau, la structure revient à son état initial. Par exemple, le flux de particules pourrait induire localement la migration du sodium, comme ce qui a déjà été observé pour des irradiations aux électrons [Boizot et al. 2005], ce qui provoque la repolymérisation du réseau. Mais cette modification ne serait ici pas favorable pour la structure et une fois que le flux de particules s'arrête, les tétraèdres se rééquilibrent et reviennent à leur configuration initiale.

On peut ainsi penser que la structure est légèrement modifiée de façon transitoire, mais dès l'arrêt du faisceau la structure revient à son état initial. On ne peut donc pas conclure à un effet de la dose cumulée dans ces conditions.

Ce résultat est confirmé par l'analyse ex-situ (Figure 81) qui montre que les spectres Raman se superposent parfaitement après retrait de la ligne de base.

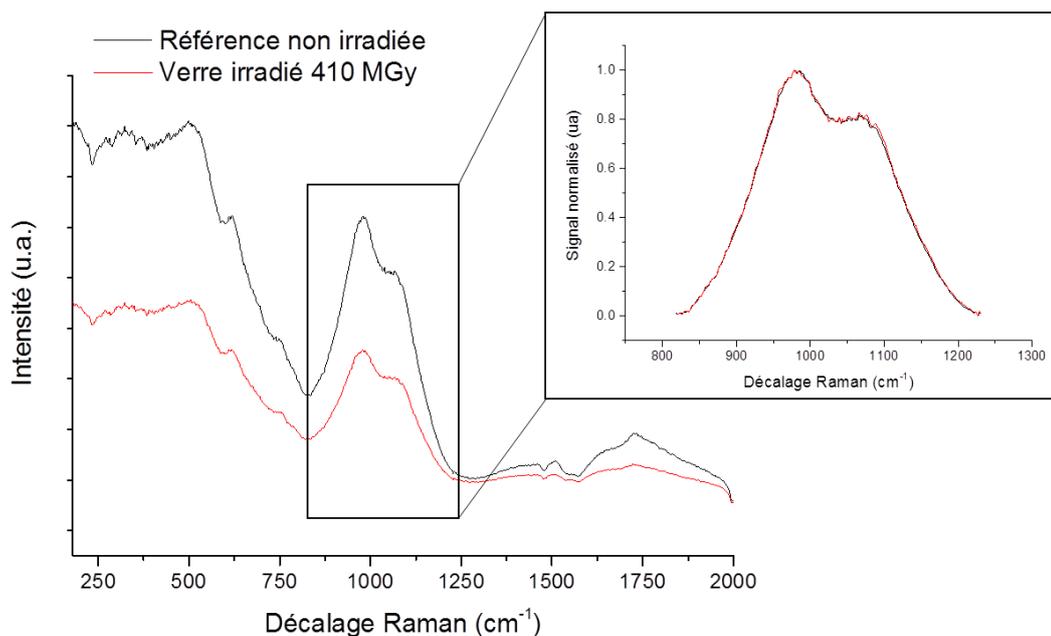


Figure 81 – Spectres Raman ex-situ du verre avant (noir) et après (rouge) irradiation avec des particules  $\alpha$  jusqu'à une dose de 410 MGy

D'après ces caractérisations, on peut donc dire que le réseau silicaté du verre Z4C4-Eu ne semble pas modifié de façon significative et permanente par une irradiation aux particules  $\alpha$  jusqu'à une dose de 410 MGy. Cela est cohérent avec d'autres études qui montrent plutôt des modifications de la structure du verre à partir d'environ 600 MGy [Mir 2015]. En revanche, les caractérisations in-situ ont permis de montrer une modification structurale transitoire qui ne perdure pas après l'arrêt du faisceau.

### 3.1.1.2 Environnement de l'euporium

L'environnement de l'euporium +III au sein du verre été sondé par spectroscopie de luminescence pendant l'irradiation. Certains des spectres, acquis toutes les minutes, sont présentés sur la Figure 82.

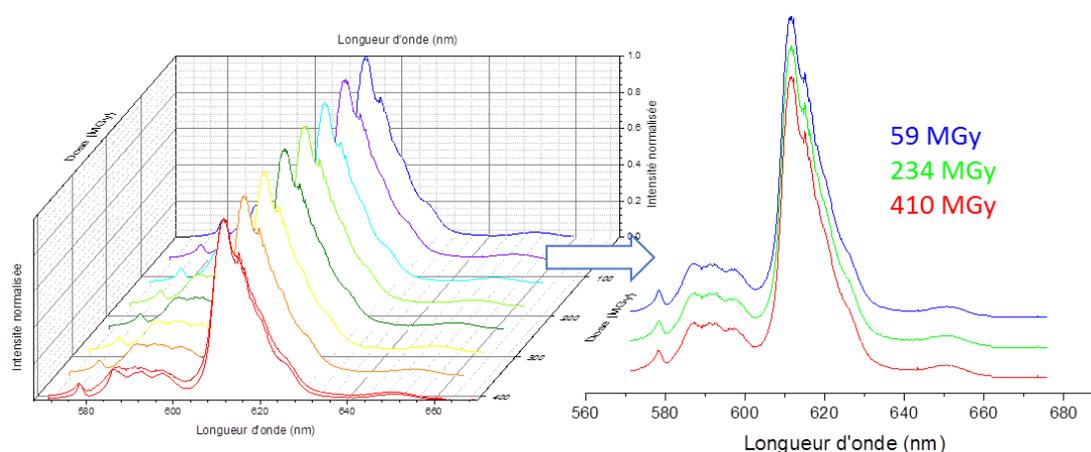


Figure 82 – Spectres de luminescence acquis pendant l'irradiation du verre Z4C4-Eu

Comme pour les spectres Raman, les spectres de luminescence ne semblent pas évoluer avec la dose cumulée, mais une différence est perceptible entre les spectres acquis sous faisceau de particules  $\alpha$  et hors faisceau (avant ou après irradiation). En effet, on peut distinguer sur la Figure 83-a) un élargissement des pics sous faisceau. Cet élargissement ne se retrouve pas entre les spectres irradiés et non irradiés une fois le faisceau de particules arrêté (Figure 83-b).

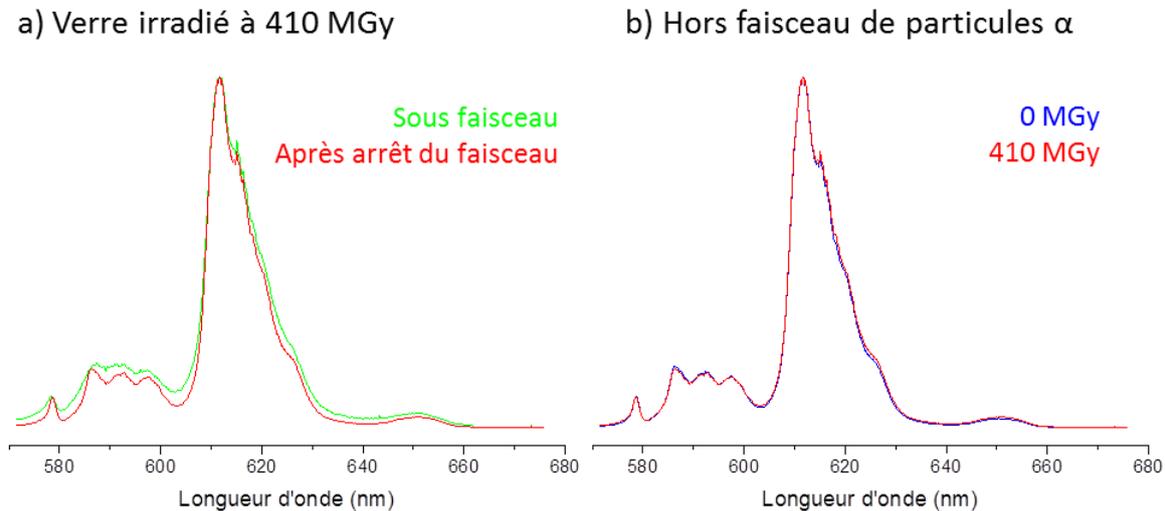


Figure 83 - Spectres de luminescence acquis en mode résolu en temps, dans la configuration *in-situ*, a) sur le verre Z4C4-Eu irradié à 410 MGy, sous faisceau ou après arrêt du faisceau de particules  $\alpha$  et b) sur le verre Z4C4-Eu avant irradiation et après irradiation à 410 MGy, après arrêt du faisceau

Cet élargissement pourrait être lié à une modification de l'environnement local de l'euporium, et plus particulièrement à une distribution des sites plus large liée à des défauts créés sous irradiation. L'euporium dans les verres borosilicatés est situé généralement dans deux sites distincts dont au moins un environnement silicaté [Molieres 2012]. La modification du réseau silicaté peut donc logiquement influencer l'environnement de l'euporium dans le verre. L'ordre local diminuerait ensuite pour revenir à sa configuration initiale une fois le faisceau de particules arrêté et les défauts relaxés.

Nous avons déjà constaté cet effet à partir d'une dose d'irradiation aux électrons de 1 GGy sur un verre altéré, mais cet effet semblait durable et non transitoire. En revanche, aucun élargissement des pics n'avait été constaté sur le verre non altéré jusqu'à une dose de 500 MGy avec des électrons.

L'analyse *ex-situ* présentée sur la Figure 84 montre que les spectres des verres irradiés et non irradiés se superposent parfaitement.

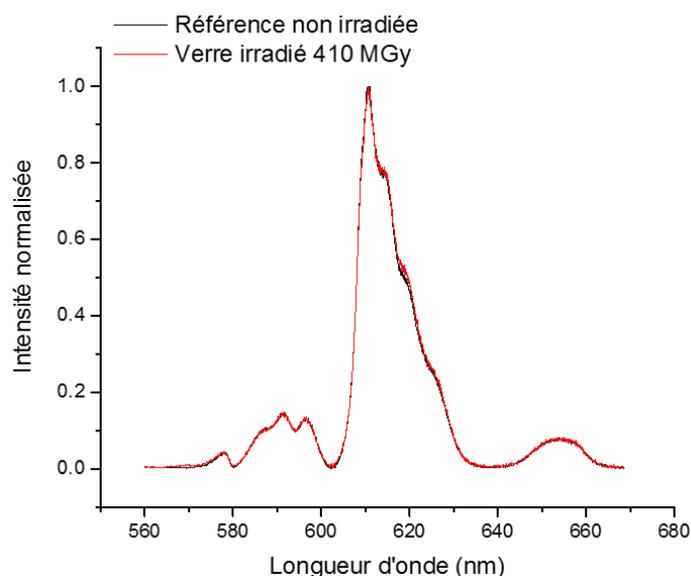


Figure 84 – Spectres de luminescence de l'Eu<sup>3+</sup> acquis sur un verre Z4C4-Eu avant (noir) et après (rouge) irradiation avec des particules  $\alpha$  jusqu'à une dose de 410 MGy

Il semble donc que ni la structure du réseau vitreux, ni l'environnement de l'euporium ne soient modifiés de façon durable par la dose cumulée, mais des évolutions transitoires ont pu être mises en évidence.

### 3.1.2 Caractéristiques de la pellicule d'altération développée

Nous avons vu que l'irradiation du verre ne modifiait pas de façon significative la structure du réseau silicaté du verre ni l'environnement de l'euporium au sein de ce réseau. Toutefois, l'irradiation peut induire des défauts, comme vu dans la partie 2.1.1 pour les électrons, ou d'autres modifications non caractérisées ici. Il est donc nécessaire de comparer la pellicule d'altération développée sur un verre sain et sur un verre irradié.

Pour cela, deux pastilles cylindriques issues du verre Z4C4-Eu, l'une non irradiée et l'autre irradiée à 410 MGy sont étudiées.

Pendant l'irradiation, la pastille a été placée dans un support et fixée par un joint, ce qui protège le bord externe de la pastille de l'irradiation, comme précisé sur la Figure 85.

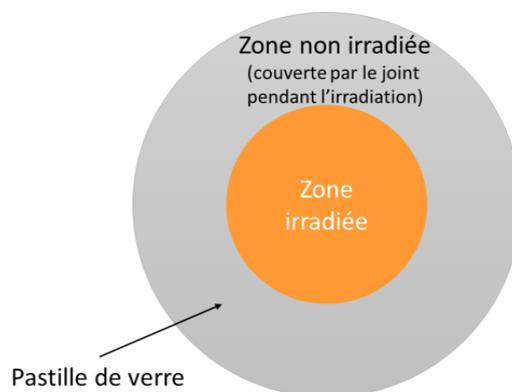


Figure 85 – Schéma d'une pastille de verre irradiée aux particules  $\alpha$

Ces deux pastilles ont été altérées dans de l'eau initialement pure et à 90 °C. Une poudre de verre non irradiée a été ajoutée au fond du réacteur afin de fixer le ratio S/V à 200 cm<sup>-1</sup>. Le suivi cinétique de l'altération a été réalisé par des prélèvements réguliers du lixiviat.

### 3.1.2.1 Contrôle de la cinétique d'altération

Afin de contrôler la cinétique d'altération, des prélèvements réguliers du lixiviat ont été analysés. Les pertes de masse normalisées ont été calculées pour les différents éléments du verre à partir des analyses des prélèvements bruts et présentées sur la Figure 86. Ces valeurs sont représentatives de l'altération de la poudre non irradiée, qui contribue à plus de 99 % de la surface développée totale. La Figure 87 présente également l'évolution de la concentration en Si dans la solution.

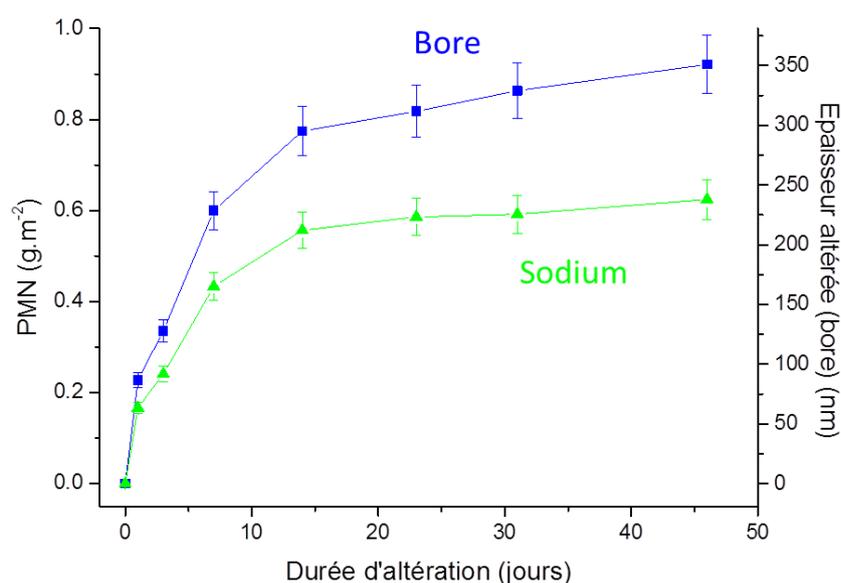


Figure 86 – Pertes de masse normalisées calculées pour le bore et le sodium et épaisseur altérée calculée d'après les PMN en bore, lors de l'altération des pastilles de verre Z4C4-Eu irradiées aux particules  $\alpha$  et non irradiées. Les résultats sont ici représentatifs de la poudre de verre non irradiée ajoutée au fond du réacteur

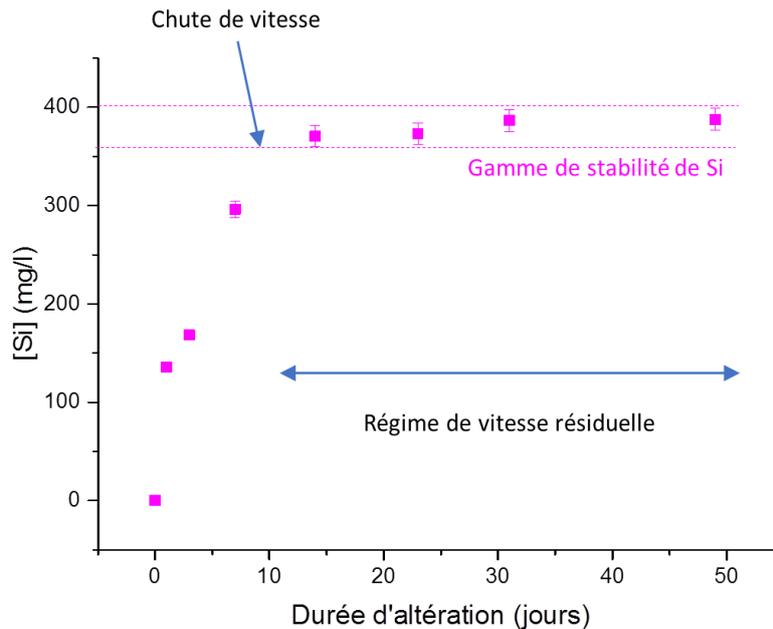


Figure 87 - Évolution de la concentration en solution du silicium lors de l'altération des pastilles de verre irradiée aux particules  $\alpha$  et non irradiée. Les résultats sont ici représentatifs de la poudre de verre non irradiée ajoutée au fond du réacteur

Nous pouvons constater dans un premier temps que les relâchements en bore et en sodium ne sont plus congruents après environ 3 jours. Le régime de vitesse résiduelle semble atteint après 15 jours d'altération. Cette hypothèse est confirmée par l'évolution de la concentration du silicium en solution, qui se stabilise à environ  $390 \text{ mg.L}^{-1}$ .

La vitesse résiduelle d'altération, calculée à partir des valeurs de pertes de masse normalisées sur le bore entre le 15<sup>ème</sup> et le dernier jour d'altération, est égale à  $4,6 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  ( $R^2 = 0,989$ ). Cette valeur est du même ordre de grandeur que la vitesse calculée lors de la lixiviation de poudres fines du même verre, irradié aux électrons ou non, juste après la chute de vitesse (partie 2.1.2). La phénoménologie d'altération est donc bien comparable avec les expériences précédentes.

À la fin de l'altération, les pastilles ont été séchées 1 h à  $50 \text{ °C}$  et analysées par MEB et ToF-SIMS. On peut alors distinguer trois zones d'intérêt :

- la pellicule d'altération développée sur la pastille de référence non irradiée ;
- la pellicule d'altération développée dans la zone irradiée de la pastille irradiée ;
- la pellicule d'altération développée dans la zone non irradiée de la pastille, en périphérie.

### 3.1.2.2 Morphologie de la pellicule d'altération

La morphologie de la pellicule d'altération développée dans les trois zones d'intérêt définies a été observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), après avoir cassé les pastilles sur la tranche afin d'accéder au faciès de la pellicule d'altération. Les clichés sont présentés sur les Figure 88, Figure 89 et Figure 90.

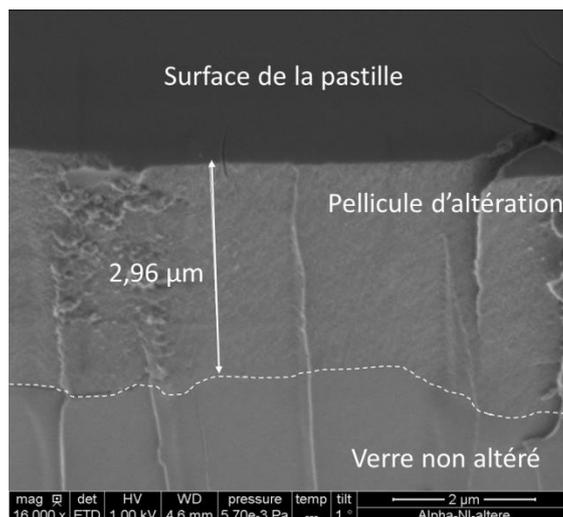


Figure 88 - Pellicule d'altération développée sur la pastille de verre Z4C4-Eu non irradiée

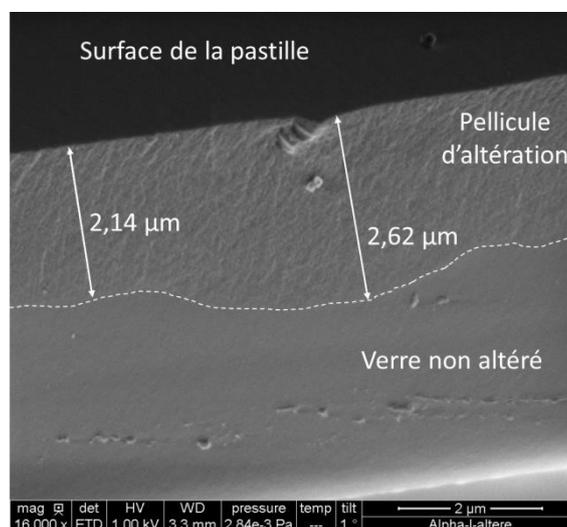


Figure 89 - Pellicule d'altération développée dans la zone irradiée (au centre) de la pastille de verre Z4C4-Eu préalablement irradié aux particules  $\alpha$  à 410 MGy

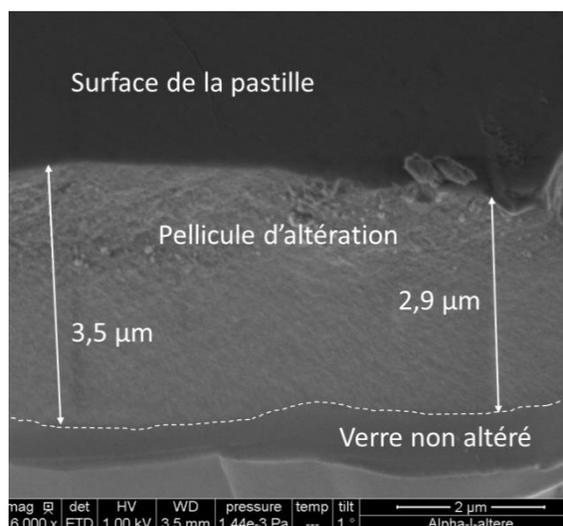


Figure 90 – Pellicule d'altération développée dans la zone non irradiée (le bord) de la pastille de verre Z4C4-Eu préalablement irradié aux particules  $\alpha$  à 410 MGy

Les largeurs des pellicules d'altération sont ici données à titre indicatif, car le protocole de cassure de l'échantillon peut induire des angles de fracture, difficiles à évaluer, qui pourraient fausser la mesure de façon significative. Les analyses de solution, représentatives de la poudre de verre placée au fond du réacteur, permettaient d'estimer l'épaisseur de la pellicule d'altération à environ 350 nm, ce qui est plus faible de presque un ordre de grandeur à l'épaisseur de la pellicule d'altération développée sur ces monolithes. Cet écart d'épaisseur entre monolithe et poudre a déjà été observé et est expliqué par un S/V apparent différent entre ce que « voit » globalement la poudre de verre et ce que « voit » les monolithes [Jollivet *et al.* 2008].

On peut constater que la texture granuleuse de la pellicule d'altération se distingue bien de celle du verre non altéré. Elle est homogène sur la profondeur et semble relativement parallèle à la surface. Aucune différence entre les 3 zones d'intérêt n'a été observée à cette échelle.

Sur la Figure 89, on peut également observer la morphologie du verre irradié sous la pellicule d'altération. Aucune fissure ni aucune bulle n'est détectable à cette échelle, le verre semble homogène.

### 3.1.2.3 Profils Tof-SIMS

Afin d'analyser plus précisément les pellicules d'altération des 3 zones d'intérêt, des profils en profondeur ont été réalisés par Tof-SIMS. Les profils donnent une intensité en unités arbitraires en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Ces profils ont donc été normalisés par rapport au profil du Zr, considéré comme retenu dans la pellicule d'altération et dont la concentration est donc supposée constante en profondeur. Les profils ont ensuite été normalisés par rapport à la concentration dans le verre non altéré.

Les profils en bore et en sodium sont présentés pour les trois zones d'intérêt sur la Figure 91. La montée en concentration marque l'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré.

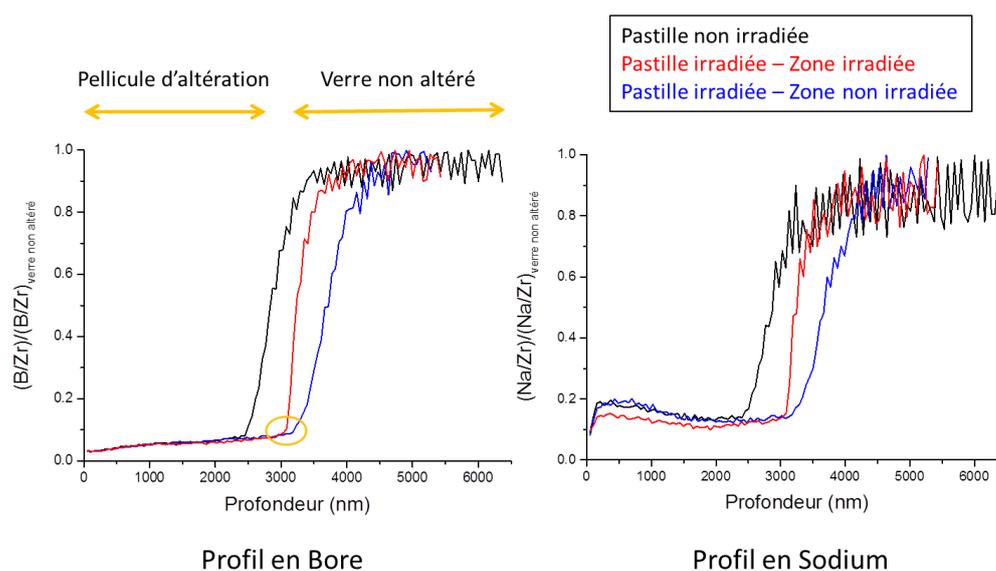


Figure 91 – Profils de concentration en B et en Na selon la profondeur dans les trois zones d'intérêt. L'intensité a été normalisée par rapport au Zr puis à l'intensité dans le verre non altéré, prise comme référence

Les profils en concentration et notamment la montée marquant l'interface verre/pellicule d'altération, sont tout à fait comparables pour le bore et le sodium.

L'épaisseur de la pellicule d'altération a été calculée, dans chaque zone analysée, comme la profondeur correspondant à une intensité en bore égale à 50 % de l'intensité dans le verre non altéré. Le résultat de ce calcul est donné dans le Tableau 20. Les épaisseurs calculées d'après les profils en sodium sont équivalentes à 1 % près.

	Épaisseur de la pellicule d'altération ( $\mu\text{m}$ )	
	Zone non irradiée	Zone irradiée
<b>Pastille non irradiée</b>	2,85	
<b>Pastille irradiée</b>	3,63	3,24

*Tableau 20 – Épaisseurs des pellicules d'altérations des trois zones d'intérêt calculées par rapport au profil du bore*

L'épaisseur d'altération se situe entre 2,8 et 3,6  $\mu\text{m}$  selon les zones, ce qui semble cohérent avec l'ordre de grandeur déterminé grâce aux clichés MEB. En revanche, ces valeurs sont supérieures de presque un ordre de grandeur aux épaisseurs calculées d'après les analyses de la solution, représentatives de la poudre. Comme discuté précédemment, ceci peut être lié à la différence d'environnement, et donc de S/V apparent, entre la poudre et les monolithes.

Les épaisseurs des pellicules d'altération dans les trois zones d'intérêt sont différentes : l'épaisseur de la pellicule d'altération pour la pastille non irradiée est inférieure à celles calculées sur la pastille irradiée. Sur cette même pastille irradiée, la zone non irradiée est plus altérée que la zone irradiée. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces écarts :

- Nous avons vu que la pellicule d'altération, à l'échelle du MEB, présentait des différences d'épaisseur localement. Un seul cratère a été réalisé pour chaque zone d'intérêt. Bien que chaque cratère moyenne le résultat sur une surface de  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ , la représentativité de l'analyse en termes d'épaisseur par rapport à l'ensemble de l'échantillon ne peut pas être affirmée ;
- L'irradiation pourrait induire une plus grande épaisseur altérée en facilitant la pénétration de l'eau dans le verre et la diffusion des éléments du verre à travers cette pellicule. Mais cette hypothèse n'expliquerait pas le fait que la zone non irradiée soit plus altérée que la zone irradiée de la même pastille ;
- Les différences d'environnement local au sein du réacteur pendant l'altération auraient un effet très important sur l'épaisseur altérée, comme ce qui a été vu entre la poudre et les monolithes. Cette hypothèse pourrait donc expliquer la différence d'épaisseur altérée entre la pastille non irradiée et la pastille irradiée.

On peut noter que le début de la montée du signal du bore, sur la pastille altérée, intervient à une épaisseur d'environ 3  $\mu\text{m}$  (entouré en jaune sur la Figure 91) pour la zone irradiée et

pour la zone non irradiée ; c'est donc surtout la différence entre les pentes qui explique la différence entre les épaisseurs calculées pour les pellicules d'altération de la même pastille.

Les différences d'épaisseurs entre deux pastilles semblent donc plutôt liées à des hétérogénéités dans la solution d'altération, et les différences entre les épaisseurs altérées sur 2 zones d'une même pastille semblent peu significatives.

En revanche, on peut s'intéresser plus précisément à la pente de la montée marquant l'interface pellicule d'altération/verre non altéré. Si des variations sur l'épaisseur de la pellicule d'altération ont été observées, le profil en lui-même ne doit a priori pas varier en fonction de l'endroit analysé. Un agrandissement est proposé sur la Figure 92.

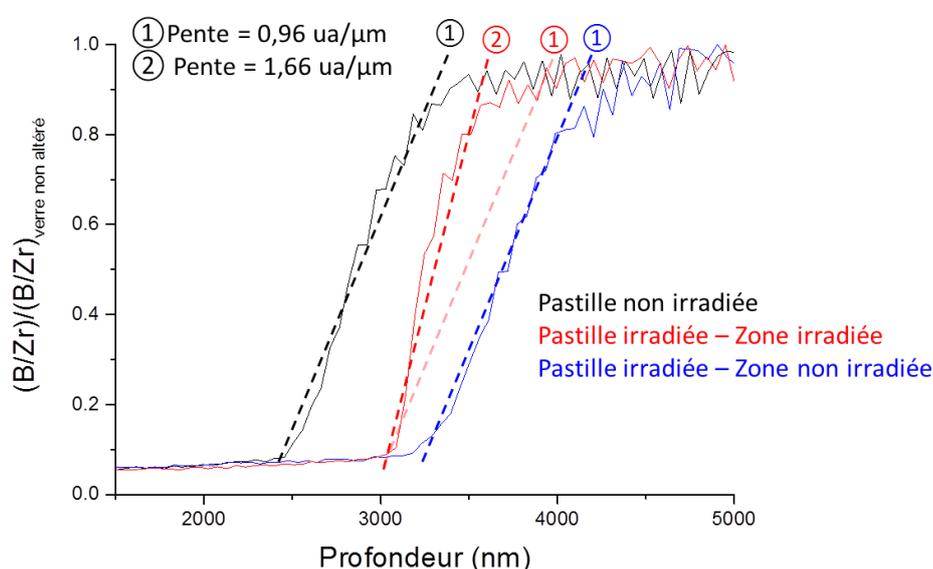


Figure 92 - Profil de concentration en B selon la profondeur dans les trois zones d'intérêt, entre 1500 et 5000 nm. L'intensité a été normalisée par rapport au Zr puis à l'intensité dans le verre non altéré, prise comme référence. Les lignes droites en pointillés sont des indicateurs de la pente de la montée à l'interface

Sur la Figure 92, les lignes en pointillés sont proposées comme guide visuel pour la pente de la montée en bore. On peut remarquer que les lignes sont parallèles dans les deux zones non irradiées, mais ne correspondent pas à la montée pour la zone irradiée. La pente pour la zone irradiée est augmentée de près de 70 % par rapport aux zones non irradiées. L'irradiation pourrait ainsi induire une interface plus nette, moins rugueuse entre la pellicule d'altération et le verre non altéré.

Cette différence est probablement liée à la rugosité initiale de la surface du verre. Les monolithes de verre ont subi un polissage optique avant irradiation mais pas de recuit : des traits de polissage peuvent donc induire une rugosité locale en surface. On pourrait penser que l'irradiation « efface » cette rugosité soit par un effet d'échauffement local soit par un effet de pulvérisation de certains atomes en surface. La surface du verre ainsi « lissée » conduirait donc à une interface plus nette après altération.

Finalement, on peut dire que les modifications induites sur le verre par irradiation aux particules  $\alpha$  sont majoritairement transitoires. D'éventuels effets comme la création de défauts dans la structure du verre ne semble pas induire de différence significative sur son comportement à l'altération en régime de vitesse résiduelle : aucune différence de morphologie n'a pu être mise en évidence et les écarts constatés sur les épaisseurs ne semblent pas significatifs. En revanche, l'interface verre/pellicule d'altération semble plus nette, moins rugueuse sur un verre irradié que sur un verre non irradié.

## 3.2 Stabilité de la pellicule d'altération sous irradiation électronique

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des caractérisations d'une pellicule d'altération développée sur une pastille de verre qui a ensuite été irradiée avec des particules  $\alpha$  jusqu'à une dose de 1 GGy.

Les pastilles ont été mises en altération dans des paniers et de la poudre de verre a été ajoutée au fond du réacteur afin d'atteindre le ratio S/V voulu et de bénéficier d'un volume de solution suffisant pour les analyses. Un faible ratio S/V a été choisi ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) afin de développer une pellicule d'altération assez épaisse pour pouvoir être analysée par spectroscopie Raman in-situ. Les analyses de solution sont représentatives de la poudre de verre placée au fond du réacteur car elle développe la majorité de la surface de verre disponible : d'après ces analyses, l'épaisseur altérée équivalente calculée est d'environ  $10 \mu\text{m}$ .

### 3.2.1 Morphologie de la pellicule d'altération avant irradiation

Dans un premier temps, nous pouvons observer l'allure de la pellicule d'altération développée sur ces monolithes, avant irradiation. Les caractérisations réalisées au MEB (présentées sur la Figure 93) montrent une épaisseur plus importante que celle prévue d'après les analyses, de l'ordre de  $50$  à  $60 \mu\text{m}$ . L'écart entre les épaisseurs d'altération déterminées sur les pastilles en contact avec la solution et d'après les analyses de solution a déjà été observé précédemment (partie 3.1.2.2) et peut s'expliquer de la même façon par un S/V apparent différent entre le cœur de la poudre et la surface des monolithes [Jollivet *et al.* 2008].

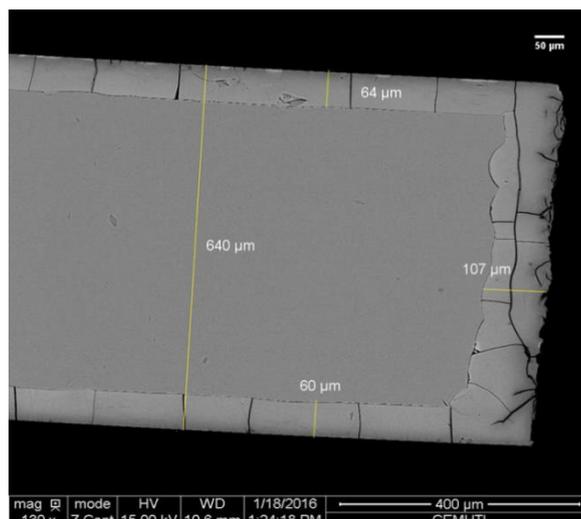


Figure 93 – Cliché MEB d'une pastille de verre ZrO<sub>2</sub>-Eu altérée à 90°C à  $S/V = 1 \text{ cm}^{-1}$ , enrobée et polie sur la tranche

On peut observer que la pellicule d'altération développée ici est craquelée à plusieurs endroits, ce qui a été observé également au microscope optique sur des pastilles non enrobées. Ceci est dû à son épaisseur très importante. Elle est peu adhérente au verre non altéré et s'est arrachée facilement lors des différentes manipulations. Cela induit une grande hétérogénéité des échantillons.

### 3.2.2 Évolution structurale sous irradiation

Les irradiations ont été réalisées dans la même configuration que pour les pastilles de verre non altérées et on peut ainsi distinguer plusieurs zones, comme décrit sur le schéma de la Figure 94-a). La zone externe a été utilisée pour fixer la pastille à la cellule d'irradiation. Un collimateur a été ajouté pour limiter le faisceau à une zone de 4 mm de diamètre. Après irradiation, les pastilles sont donc encore plus hétérogènes : un cliché pris au microscope optique est présenté sur la Figure 94-b). En effet, la pellicule d'altération semble avoir été arrachée à plusieurs endroits, et plus particulièrement dans les zones irradiées. Ceci peut être lié aux contraintes mécaniques car la pastille de verre sert de fenêtre d'entrée dans la cellule d'irradiation (Cf. Chapitre 2) et à l'irradiation en elle-même : la création de bulles par radiolyse de l'eau ou un échauffement local pourrait augmenter la déstabilisation de la pellicule d'altération et favoriser son arrachement.

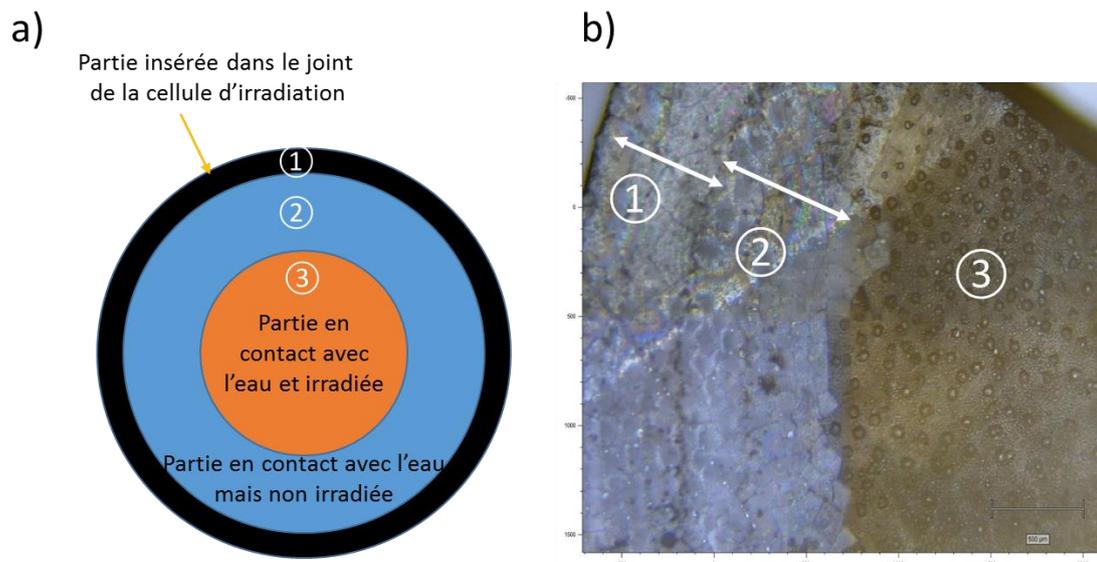


Figure 94 – a) Schéma d'une pastille irradiée sous eau et b) Cliché d'une pastille altérée après irradiation sous eau à 0,4 GGy, vue de dessus analysée par microscopie optique

L'évolution éventuelle du réseau silicaté de la pellicule d'altération a été analysée par spectroscopie Raman in-situ. On peut rappeler que la résolution en profondeur, dans la configuration d'analyse in-situ, est de l'ordre de 200 à 300 µm, valeur supérieure à l'épaisseur de la couche d'altération (qui est d'environ 60 µm). Le signal Raman qui en résulte est donc une addition du signal de la pellicule d'altération et du verre sous-jacent.

Les spectres sont acquis toutes les minutes pendant l'irradiation : certains spectres sont présentés sur la Figure 95.

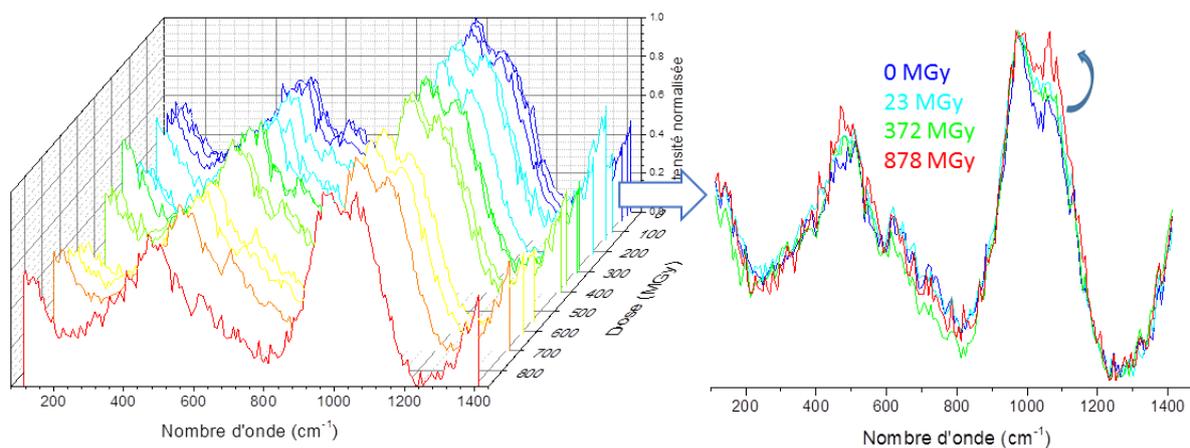


Figure 95 – Spectres Raman acquis pendant l'irradiation, dans son lixiviat, d'un verre Z4C4-Eu altéré

Aucune modification significative de la bande de déformation Si-O-Si et B-O-Si n'est détectée ici, au vu de la résolution du spectre. En revanche on peut constater une augmentation de la contribution du pic à 1060 cm⁻¹ sous irradiation, ce qui pourrait témoigner d'une repolymérisation du réseau. Cet effet est visible dès les faibles doses et il est similaire à celui observé sur le verre non altéré. Étant donnée la profondeur sondée, il est possible que la

modification du spectre soit due à la modification de la structure du verre non altéré sous-jacent et non de celle de la pellicule d'altération.

Afin de vérifier l'aspect transitoire ou persistant de cette augmentation du pic à  $1060\text{ cm}^{-1}$ , nous nous sommes intéressés au spectre acquis dans la même configuration après l'arrêt de l'irradiation. Pour l'échantillon irradié à 1 GGy, les spectres sont masqués après 880 MGy, probablement par la présence de bulles de gaz de radiolyse devant le laser du spectromètre qui ont ainsi empêché l'acquisition en fin d'irradiation. L'analyse de l'échantillon irradié à 410 MGy semble confirmer l'aspect transitoire de l'effet de repolymérisation constaté ici mais les spectres sont très bruités et ne permettent pas de conclure de manière certaine.

Afin d'affiner les résultats, des analyses Raman ex-situ (profondeur de champ d'environ  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) ont été réalisées sur les échantillons non irradiés et irradiés à 0,4 et 1 GGy. Les spectres réalisés en différents endroits des pastilles irradiées et sur la pastille non irradiée sont comparés sur la Figure 96.

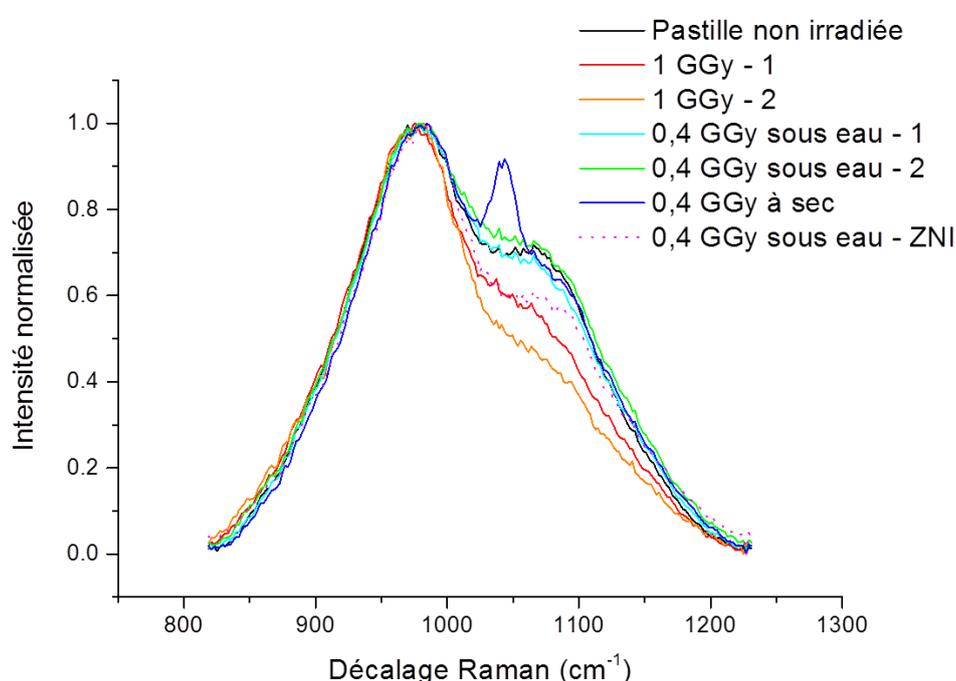


Figure 96 – Spectres Raman ex-situ acquis sur les pellicules d'altérations des pastilles irradiées dans différentes conditions et non irradiées (ZNI = zone périphérique non irradiée de la pastille)

Dans un premier temps, on peut constater que les spectres acquis à différents endroits ne se superposent pas parfaitement. Ceci est cohérent avec les hétérogénéités de surface signalées précédemment.

D'après cette figure, nous pouvons constater une diminution du pic à  $1060\text{ cm}^{-1}$  par rapport au pic à  $970\text{ cm}^{-1}$ , pour la dose de 1 GGy, ce qui pourrait indiquer une dépolymérisation du réseau silicaté sous irradiation. Cette hypothèse semble cohérente avec les résultats obtenus sur le verre altéré irradié aux électrons mais contredit l'effet constaté in-situ qui indiquait une repolymérisation. La résolution en profondeur pour les analyses ex-situ étant bien meilleure qu'in-situ, on peut penser qu'ici, c'est bien la pellicule d'altération qui est sondée et non pas le verre non altéré sous cette pellicule d'altération. Dans ce cas, la signature Raman in-situ serait celle du verre sous-jacent majoritairement.

En revanche, l'effet de dépolymérisation observé sur la Figure 96 est inclus dans l'écart vu sur les spectres acquis dans différentes zones hors irradiation. Bien qu'une tendance à la dépolymérisation du réseau silicaté avec l'irradiation ait été observée, l'hétérogénéité des échantillons rend donc difficile une interprétation fiable.

Comme pour les analyses des pellicules d'altération par ToF-SIMS, la zone non irradiée de la pastille irradiée semble avoir subi des modifications encore plus importantes que la zone irradiée. Cela pourrait montrer que les hétérogénéités de la pellicule d'altération (fissures, contraintes mécaniques,... générées sur la pellicule d'altération lors du montage de la pastille) sont plus importantes et les effets plus significatifs que ceux de l'irradiation.

Enfin, aucune différence n'a été constatée entre les échantillons irradiés à 0,4 GGy au contact de leur lixiviat (« sous eau ») ou bien hors lixiviat, après séchage (« à sec »). Un pic fin à  $1050\text{ cm}^{-1}$  est visible dans le cas de l'échantillon irradié à sec, mais son intensité varie d'un endroit à l'autre : il s'agit probablement de cristaux présents en faible quantité à la surface de l'échantillon. La nature exacte de cette phase n'a pas pu être déterminée.

En conclusion, le faible effet de l'irradiation est contenu dans les hétérogénéités de la pellicule altérée. L'effet de dépolymérisation constaté sur la pellicule d'altération après irradiation à 1 GGy est probable au regard des résultats obtenus pour une irradiation avec des électrons, mais la précision de l'analyse en regard de l'hétérogénéité des échantillons ne permet pas de l'affirmer de façon certaine.

### 3.2.3 Environnement de l'euporium

L'évolution de l'environnement de l'euporium pendant l'irradiation a été étudiée par luminescence in-situ et certains spectres sont présentés sur la Figure 97.

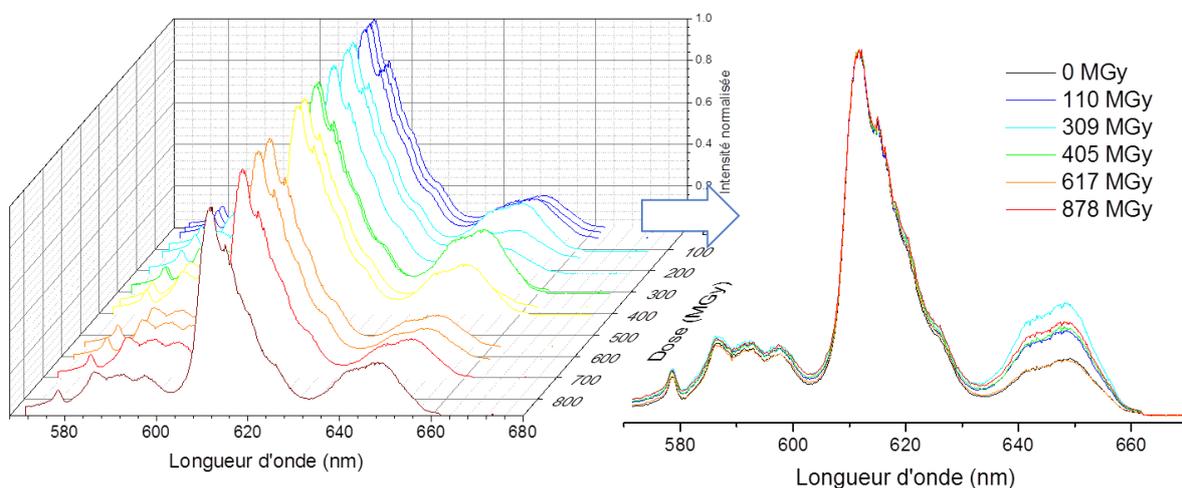


Figure 97 – Spectres de luminescence acquis pendant l'irradiation, dans son lixiviat, d'un verre Z4C4-Eu altéré

Sur les spectres non normalisés, de grandes fluctuations d'intensité ont été remarquées en fonction du temps (ou de la dose cumulée). Ces fluctuations ont été attribuées d'une part à l'apparition de bulles sous faisceau qui perturbent le signal, d'autre part à un effet de désactivation du signal de luminescence : en effet, nous savons que la création de défauts absorbants sous irradiation peut désactiver la luminescence des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  avec

$J = 0, 1$  et  $2$  sans modifier le signal de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ . Nous avons choisi ici de normaliser les spectres par rapport à la transition la plus intense et ces analyses ne montrent pas d'évolution nette de l'environnement de l' $\text{Eu}^{3+}$ . Les écarts constatés au niveau de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  ne semblent pas liés seulement à l'irradiation car ils fluctuent. Cette bande peut donner des indications sur la distorsion des sites de l'euporium mais ces évolutions ne se retrouvent pas sur la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  particulièrement sensible à l'environnement de l' $\text{Eu}^{3+}$  et classiquement utilisée pour calculer le rapport d'asymétrie.

### 3.3 Bilan sur l'effet de l'irradiation électronique à haut TEL sur l'altération

Nous avons vu qu'il était difficile de conclure de façon certaine sur l'évolution du réseau silicaté de la pellicule d'altération sous irradiation car les références non irradiées présentent des signaux également différents, ce qui témoigne de l'hétérogénéité des échantillons dans cette configuration. Une tendance à la dépolymérisation du réseau silicaté a été observée en Raman ex-situ et semble cohérente avec les résultats précédents sur les irradiations aux électrons. Cette tendance n'a pas été détectée in-situ : ceci peut être dû à la forte contribution du verre sous la pellicule d'altération, qui est modifié de façon transitoire de manière opposée, c'est-à-dire plutôt dans le sens d'une repolymérisation. De plus, l'environnement de l'euporium ne semble pas évoluer de façon significative sous faisceau de particules  $\alpha$ . Des analyses RPE et RMN n'ont pas pu être mises en œuvre car ces techniques d'analyse de volume nécessitent l'utilisation de matériaux homogènes. Cette expérience a néanmoins permis de démontrer la faisabilité expérimentale de l'irradiation d'un verre altéré, gardé au contact de son lixiviat, avec analyses Raman résolue en temps in-situ, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été mis en œuvre précédemment. Il serait intéressant de réaliser le même type d'expérience sous faisceau d'électrons sur l'accélérateur Sirius.

Ces expériences d'irradiation avec des particules  $\alpha$  ont été mises en œuvre afin de comprendre l'influence du Transfert d'Énergie Linéique (TEL) des particules sur leur effet sur l'altération. D'après les résultats présentés ici, le TEL ne semble pas avoir d'effet significatif. Toutefois, pour conclure de façon plus précise sur un éventuel effet de TEL, il faudrait améliorer les conditions expérimentales comme suit. Afin d'accéder à une caractérisation plus fine et plus reproductible, un verre altéré sur une plus faible épaisseur et à un S/V plus important peut être envisagé. La caractérisation in-situ, dans ces conditions, ne serait pas possible au vu de la profondeur sondée, mais une caractérisation ex-situ sur des appareils adaptés à des échantillons activés pourrait permettre de conclure. L'utilisation d'un verre ne contenant pas d'élément luminescent tel que l'euporium pourrait également faciliter l'exploitation des spectres Raman : le mode pulsé pour limiter le signal de luminescence ne serait plus nécessaire et la ligne de base du signal Raman serait très basse et similaire d'un échantillon à un autre. Nous avons vu également qu'une différence de rugosité était pressentie entre le verre non irradié et le verre irradié aux particules  $\alpha$ , différence qui perdurerait à l'interface pellicule d'altération-verre ce qui peut induire un écart entre les profils à l'interface verre non altéré/pellicule d'altération : cette hypothèse peut être vérifiée par analyse AFM de la surface du verre non altéré, irradié ou non. De même, une étude plus approfondie de l'homogénéité de la pellicule d'altération serait intéressante pour valider la représentativité des analyses par rapport à l'échantillon.

## 4 CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet d'un dépôt d'énergie électronique externe sur l'altération de verres simples dopés à l'euprécium ou au lanthane.

D'une part, nous avons montré que sous irradiation, des défauts ponctuels paramagnétiques sont créés au sein du réseau vitreux. Toutefois, ces défauts sur le verre initial n'impliquent pas de différence notable sur son comportement à l'altération jusqu'à une dose de 500 MGy : la cinétique d'altération est similaire et la structure des pellicules d'altération formées est semblable. Il est intéressant de noter également qu'une grande partie des défauts ponctuels créés sous irradiation dans le verre initial disparaît lors de l'altération. Les processus de lixiviation semblent donc induire la disparition d'un certain nombre de défauts créés dans le verre initial, sans doute parce que la formation de la pellicule d'altération implique des ruptures et des reformations de liaisons et conduit ainsi à effacer les défauts électroniques créés dans le verre initial.

D'autre part, nous avons vu qu'une pellicule d'altération formée par la lixiviation d'un verre initialement sain était peu sensible à l'irradiation. Aucune modification majeure de la structure n'a pu être observée jusqu'à une dose de 1 GGy, à part une légère dépolymérisation du réseau silicaté dans le cas d'une irradiation à bas TEL (électrons). Pour les irradiations à haut TEL ( $\alpha$ ), une même tendance a été observée mais ce résultat n'a pas pu être confirmé de façon aussi certaine. La pellicule d'altération semble même moins sensible à l'irradiation que le verre initial, en termes de création de défauts. En effet, des défauts paramagnétiques sont créés dans le réseau du verre altéré sous irradiation, mais en quantité bien moins importante que dans un verre non altéré soumis à une irradiation aux électrons (jusqu'à 1 GGy). On peut donc dire que le verre est moins stable que la pellicule d'altération sous irradiation, et malgré cela, il s'altère de la même façon qu'il soit irradié ou non. On peut donc penser que le faible effet de dépolymérisation de la pellicule d'altération ne devrait pas avoir de conséquences significatives sur ses propriétés passivantes.

D'un point de vue expérimental, d'autres études pourraient permettre de compléter ce travail. Afin de confirmer les résultats obtenus sous irradiation sur l'accélérateur SIRIUS en gardant le verre altéré au contact de son lixiviat, et ainsi tenir compte de la modification de la chimie de la solution sous irradiation, on peut envisager d'utiliser un verre sous forme de monolithe, dans la même géométrie que celle développée pour les irradiations sur cyclotron (et présentée dans la partie 2.1.3.2 du Chapitre 2). Toutefois, cette géométrie implique de développer une pellicule d'altération sur un substrat de verre non altéré, et donc élimine la possibilité d'utiliser des techniques de caractérisations de volume telles que la RMN. L'analyse RPE serait en revanche envisageable si le signal du substrat lui-même était connu. Pour conserver le verre altéré sous forme de poudre homogène, on peut également envisager d'instrumenter des tubes d'irradiation en modifiant leur géométrie et en ajoutant des soupapes pour éviter toute surpression due à la formation de gaz de radiolyse. Afin d'améliorer les résultats obtenus pour les irradiations aux particules  $\alpha$ , nous avons vu qu'il était possible d'altérer avec un plus fort ratio S/V et de développer une pellicule d'altération moins épaisse et plus adhérente, afin de la caractériser ensuite de façon plus fine, avec des outils adaptés.

D'un point de vue scientifique, des expériences complémentaires peuvent être envisagées afin de mieux comprendre l'effet de dépolymérisation du réseau silicaté sous irradiation

électronique. On peut par exemple élaborer un verre d'une composition chimique proche de celle du gel d'altération, pour vérifier si la différence de composition permet d'expliquer la différence de comportement sous irradiation. Pour confirmer le rôle protecteur de l'eau porale qui est soupçonné lors d'irradiations électroniques, des irradiations à très basse température pourraient être envisagées par exemple : cela figerait les interactions possibles avec l'eau et devrait donc augmenter l'impact de l'irradiation sur la création de défauts.



# Chapitre 4

## EFFET D'UN DÉPÔT D'ÉNERGIE BALISTIQUE SUR L'ALTÉRATION D'UN VERRE SIMPLE

---

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet d'un dépôt d'énergie principalement balistique dans un verre de composition simplifiée sur le développement de la pellicule d'altération en régime de vitesse résiduelle. Ce dépôt d'énergie a été réalisé en utilisant une irradiation externe avec des ions or multi-énergies, puis le verre a été mis en altération de façon à atteindre rapidement le régime de vitesse résiduelle. La pellicule d'altération ainsi formée a été caractérisée ex-situ par différentes techniques.

---



## 1 INTRODUCTION

Dans le cas d'un stockage en formation géologique profonde, l'arrivée de l'eau au contact du colis est prévue après plusieurs milliers d'années. Le verre étant émetteur  $\alpha/\beta/\gamma$ , il aura alors cumulé une dose importante (Cf. Figure 11). Nous avons vu qu'un dépôt d'énergie purement électronique sur le verre initial avait peu d'effet sur son altération. Qu'en est-il alors d'un dépôt d'énergie balistique ?

Deux aspects sont à prendre en compte. D'une part, la dose cumulée avant l'arrivée de l'eau au contact du colis, d'autre part la dose cumulée pendant l'altération du verre (endommagement et altération simultanés). L'étude présentée dans ce chapitre a pour objectif d'apporter des éléments de réponse à la première question, c'est-à-dire d'étudier l'effet d'une pré-irradiation balistique du verre sur son comportement à l'altération, mise en œuvre ensuite hors irradiation.

La démarche expérimentale entreprise pour ces expériences a été décrite dans la partie 2.1.3.3 du Chapitre 2. Pour rappel, l'étude s'est concentrée sur deux verres de composition simplifiée, un verre Z4C4-Eu et un verre ISG. Des monolithes ont été irradiés avec des ions Au de différentes énergies pour créer un endommagement constant sur une profondeur d'environ  $1\ \mu\text{m}$ , sur la moitié de la surface du monolithe (Figure 98). Dix doses balistiques croissantes ont été utilisées, d'une valeur comprise entre  $1,15 \cdot 10^{19}$  et  $3,34 \cdot 10^{21}\ \text{keV} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

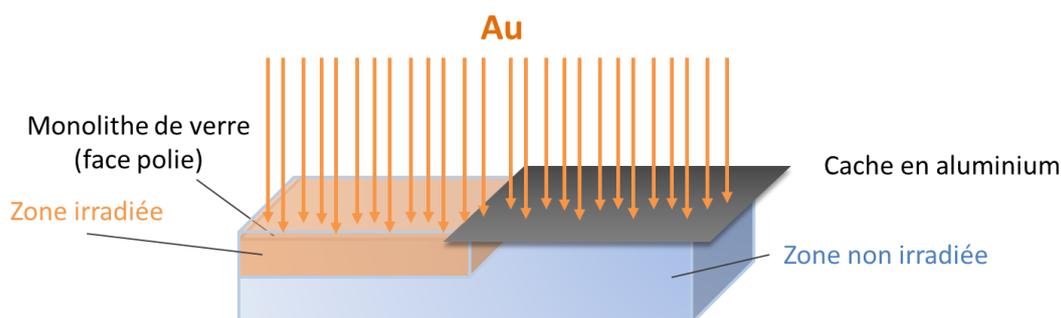


Figure 98 – Principe de mise en œuvre des irradiations aux ions Au

Ces monolithes, situés dans un même réacteur pour une composition donnée, ont ensuite été recouverts de poudre de verre (granulométrie  $40\text{-}63\ \mu\text{m}$ ) et altérés dans de l'eau initialement pure, à  $90\ \text{°C}$ , à fort S/V ( $200\ \text{cm}^{-1}$ ) et ils ont été prélevés à des échéances régulières. La pellicule d'altération a été par la suite caractérisée sur les différents monolithes, dans la partie irradiée et dans la partie non irradiée. L'ensemble des caractérisations réalisées sera présenté dans un premier temps, puis ces résultats seront discutés en fin de chapitre.

## 2 RÉSULTATS

### 2.1 Contrôle de la cinétique hors irradiation

#### 2.1.1 Suivi de l'altération par analyse du lixiviat

La cinétique d'altération a été contrôlée par l'analyse de prélèvements réguliers du lixiviat. Il est à noter que ces analyses nous informent sur l'altération de la poudre, placée au-dessus des monolithes dans les réacteurs, et qui n'est pas irradiée. L'évolution de la concentration en traceurs (bore et sodium) permet de suivre la cinétique d'altération des verres, les pertes de masse normalisées (PMN) sont présentées sur la Figure 99.

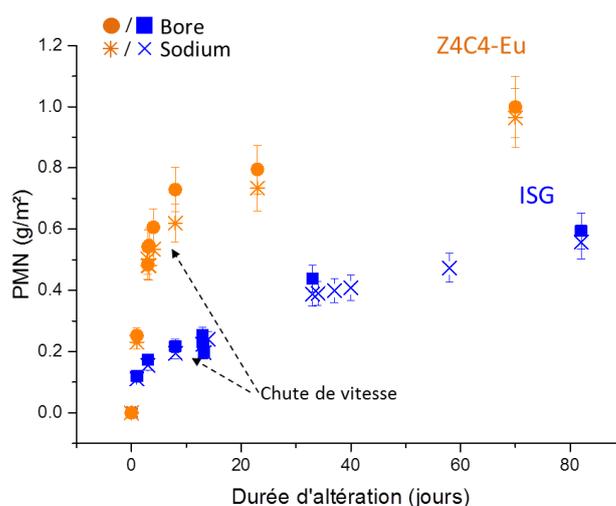


Figure 99 – Pertes de masse normalisées calculées à partir des concentrations en bore et en sodium déterminées par ICP-AES sur des prélèvements réguliers de lixiviat

Ce suivi cinétique a permis de définir les échéances des différents prélèvements de monolithes effectués, en considérant que les monolithes s'altéraient de la même façon que la poudre située au-dessus. Nous pouvons dire, d'après la Figure 99, qu'après 8 jours d'altération, le régime de cinétique résiduelle est atteint pour les deux compositions de verre. Les relâchements en B et en Na sont congruents pour les deux verres : par soucis de clarté, nous ne considérerons donc par la suite que les données concernant le bore.

Le pH du lixiviat a été contrôlé régulièrement : il se stabilise dès le premier jour d'altération à  $9,0 \pm 0,1$  pour le verre ISG et  $9,3 \pm 0,1$  à  $90^\circ\text{C}$  pour le verre Z4C4-Eu. On peut également observer l'évolution des concentrations en Si au cours du temps, présentées pour les deux verres sur la Figure 100.

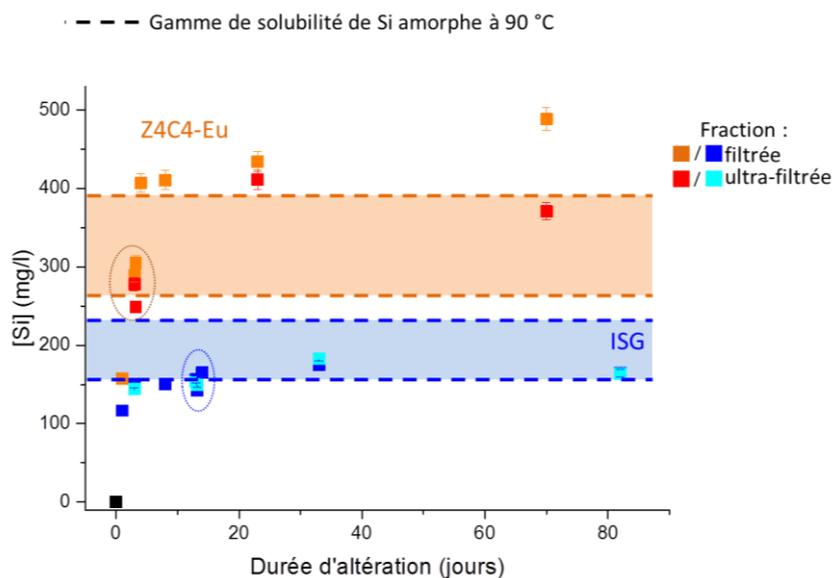


Figure 100 – Évolution des concentrations en Si dans le lixiviat des deux verres étudiés. Les lignes en pointillés représentent les limites de solubilité de la silice amorphe à 90°C pour la gamme de pH des lixiviats

On peut constater que pour les deux verres, la concentration en Si correspond à la saturation vis-à-vis de la silice amorphe, et les fractions filtrées et ultra-filtrées présentent des concentrations comparables, il n'y a donc pas de colloïdes de silicium. En fin d'expérience pour le verre Z4C4-Eu en revanche, la concentration devient supérieure à cette limite de solubilité pour la fraction filtrée mais la fraction ultra-filtrée reste dans cette gamme : on a donc apparition de colloïdes de silicium en fin de réaction pour ce verre. Des points supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette tendance et conclure. Ces données permettent de penser que, comme précédemment (partie 2.1.2 du Chapitre 3), la pellicule d'altération développée sur ces poudres de verre doit avoir une structure proche de celle de la silice amorphe. Nous pouvons également confirmer une phase de chute de vitesse autour de 5 à 8 jours d'altération, lorsque la concentration en silicium se stabilise.

Il faut noter que les réacteurs ont, à plusieurs reprises, été sortis de l'étuve et remis à température ambiante, afin d'arrêter la lixiviation le temps de mettre en œuvre les analyses des pellicules d'altération. Sur la première échéance, nous avons confirmé que les concentrations au moment de l'arrêt puis de la reprise de l'expérience étaient cohérentes (points entourés sur la Figure 100).

Ces résultats permettent de confirmer une phénoménologie classique d'altération de verres simples à fort S/V, que la remise à température ambiante ne semble pas avoir perturbée. Le verre Z4C4-Eu s'altère plus que le verre ISG : cet effet est lié principalement à la forte teneur en zirconium qui augmente son altérabilité [Cailleteau *et al.* 2011]. On peut calculer un ordre de grandeur de la vitesse résiduelle d'après les PMN en bore par régression linéaire sur les derniers points. Les résultats sont donnés dans le Tableau 21.

	Points sélectionnés pour le calcul	Vitesse résiduelle
ISG	13j ; 33j ; 82j	$(4,30 \pm 0,01) 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$
Z4C4-Eu	8j ; 23j ; 70j	$(5,0 \pm 0,9) 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$

Tableau 21 – Vitesses résiduelles calculées d’après les relâchements en bore sur la poudre de verre

Ces vitesses sont du même ordre de grandeur ( $\approx 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) que les vitesses déterminées au cours de la partie 2.1.2 du Chapitre 3, c’est-à-dire lors de l’altération de poudres de verre très fines ( $2 - 5 \mu\text{m}$ ) à  $90^\circ\text{C}$  et un S/V de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . La vitesse est toutefois plus précise ici puisque les grains de verre ne sont pas altérés à cœur. Ces valeurs sont plus importantes que des valeurs déterminées à plus fort progrès de réaction dans d’autres études de la littérature : pour un verre Z4C4, une valeur de l’ordre de  $10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  est calculée après 500 jours à  $2000 \text{ cm}^{-1}$  [Bergeron *et al.* 2010] tandis qu’un verre ISG s’altère à une vitesse d’environ  $5.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  après 1 an à  $80 \text{ cm}^{-1}$  [Gin *et al.* 2012]. Nous pouvons dire que les valeurs calculées ici correspondent donc au début du régime de vitesse résiduelle, c’est-à-dire au début de l’atteinte d’un état stationnaire.

## 2.1.2 Suivi de l’altération sur les monolithes non irradiés

### 2.1.2.1 Exploitation d’un profil ToF-SIMS

Les profils de concentration pour les différents éléments (sauf le proton) sont normalisés par rapport au profil du zirconium, considéré comme entièrement retenu au sein de la pellicule d’altération. Afin de comparer l’allure des profils pour les différents éléments et les différents échantillons, les concentrations sont ensuite normalisées par rapport à la valeur dans le verre non altéré (pour le proton également). Les profils pour le monolithe de verre ISG altéré 82 jours est proposé en exemple sur la Figure 101.

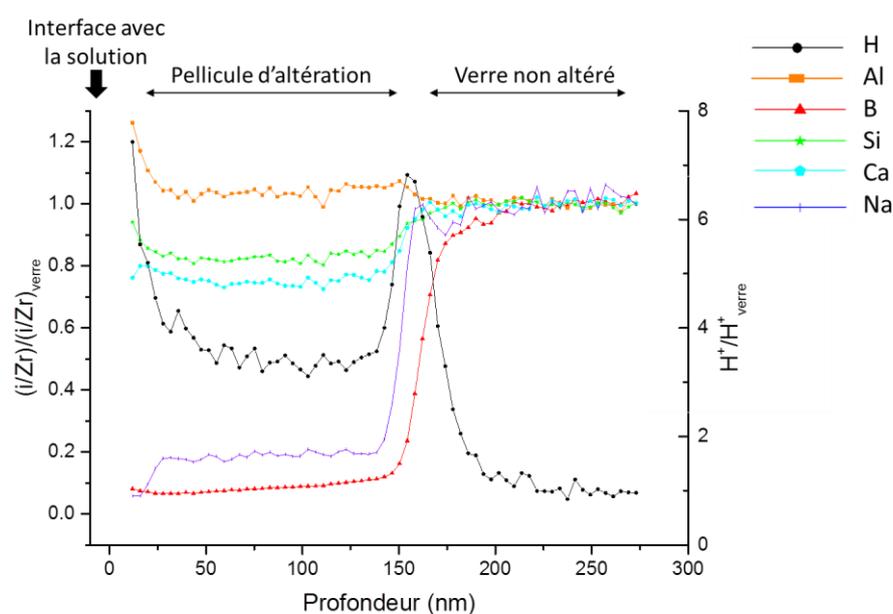


Figure 101 – Profil ToF-SIMS des différents éléments *i* selon la profondeur (exemple de la zone non irradiée de l’échantillon ISG - fluence IX – altéré 82 jours)

On peut constater que les montées en concentration en B et en Na, éléments traceurs de l'altération, marquant l'interface entre le verre non altéré et la pellicule d'altération, sont comparables, mais le profil en Na est légèrement décalé d'environ 20 nm. Ce décalage a été observé quelles que soient les conditions (composition, temps) : à l'interface entre le verre et la pellicule d'altération, il semble qu'il y ait une couche d'environ 10 à 20 nm appauvrie en B mais encore riche en Na. Cette couche présentant un gradient est formée par un mécanisme d'interdiffusion : les relâchements en B semblent précéder ceux en Na. Cet écart est présent initialement mais n'augmente pas ensuite car l'épaisseur de cette couche (10 - 20 nm) ne semble pas varier en fonction de l'épaisseur de la pellicule d'altération (entre 40 et 770 nm). Une autre étude [Gin *et al.* 2016a] montre un écart de ce type après 7 jours d'altération sur un verre ISG mais pour des progrès de réaction beaucoup plus importants (209 jours) il n'est plus visible : on peut donc penser que cette différence tend à s'estomper. Cet écart pourrait également être lié à une différence de rendement à l'interface, zone fine au sein de laquelle la chimie est différente des matrices de verre sain et de verre altéré [Chave 2007].

La teneur en Al est relativement constante entre le verre et la pellicule d'altération, tandis que Si et Ca sont présents dans la couche d'altération mais en quantité un peu inférieure par rapport au verre initial. On peut noter que cet écart peut être lié à la différence de matrice entre verre altéré et verre non altéré, malgré la normalisation par rapport au Zr.

L'eau de la solution lixivante pénètre dans la pellicule d'altération, ce qui est marqué par un enrichissement en proton de la pellicule d'altération elle-même et surtout de l'interface pellicule d'altération/verre non altéré. L'eau pénètre plus profondément dans le verre, c'est un précurseur aux relâchements en B et en alcalins. Cet enrichissement en proton à l'interface a déjà été observé dans d'autres études [Chave 2007] et n'est pas lié à l'irradiation. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce pic :

- La chimie de l'interface peut être différente de celle des matrices de verre altéré et de verre non altéré et présenter ainsi un rendement différent (les H seraient ainsi moins liés) ce qui induit un enrichissement apparent à cet endroit ;
- La migration de l'eau porale sous faisceau d'analyse, s'arrêtant à l'interface pourrait également induire un pic « artificiel », en déplaçant le proton au fur et à mesure des cycles d'abrasion/analyse ;
- L'interface peut être réellement enrichie en protons car les mécanismes d'hydrolyse et d'interdiffusion ont lieu à l'interface ; toutefois, ce pic n'est pas observé systématiquement dans la littérature, cet enrichissement peut donc dépendre des conditions d'altération.

L'augmentation brutale de la concentration en bore dans l'échantillon marque la limite entre la pellicule d'altération (appauvrie en B) et le verre non altéré, et permet ainsi de calculer l'épaisseur altérée sur les monolithes. Plus précisément, une valeur de l'épaisseur altérée peut être calculée à partir du profil de concentration en B. On définit cette profondeur comme la valeur répondant à l'Équation 15 :

$$\frac{\left(\frac{B}{Zr}\right)}{\left(\frac{B}{Zr}\right)_{\text{verre non altéré}}} = 0,5 \quad \text{Équation 15}$$

### 2.1.2.2 Comparaison des données entre la poudre et les monolithes

L'exploitation des données du ToF-SIMS permet d'accéder à l'épaisseur de la pellicule d'altération, tandis que les valeurs des pertes de masse normalisées en bore permettent de calculer une épaisseur équivalente altérée pour la poudre de verre. Nous pouvons comparer ces données sur les deux verres (Figure 102), l'épaisseur altérée dans les monolithes étant calculée dans la zone non irradiée et la poudre n'étant pas irradiée.

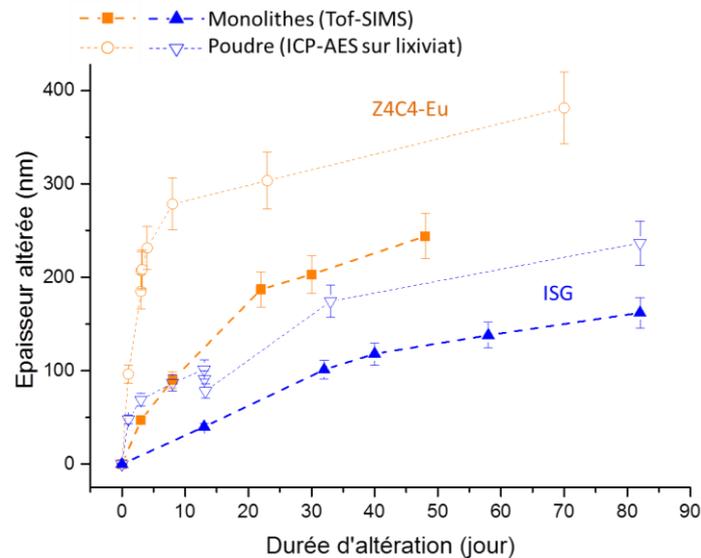


Figure 102 – Évolution de l'épaisseur altérée en fonction du temps, pour le verre Z4C4-Eu (orange) et le verre ISG (bleu), calculée d'après l'analyse ToF-SIMS des zones non irradiées des monolithes (symboles pleins) ou d'après les relâchements en bore dans le lixiviat, représentatifs de la poudre de verre (symboles vides)

On peut constater un écart significatif entre l'épaisseur altérée sur la poudre et sur les monolithes placés en dessous de celle-ci. Ceci a déjà été observé et discuté dans la partie 3.1.2 du Chapitre 3 et dans la littérature [Jollivet *et al.* 2008]: la différence peut provenir d'un S/V apparent légèrement plus élevé localement, pour des monolithes au contact de la poudre (placés sous le lit de poudre), ce qui induit des relâchements plus faibles. On peut également penser qu'il s'agit d'un artefact lié au retrait de la pellicule d'altération lorsqu'elle est séchée, comme proposé par certains auteurs [Gin *et al.* 2001b, Rebiscoul 2004, Gin *et al.* 2016b], bien que sur de si faibles épaisseurs cette hypothèse soit peu plausible. Toutefois, en régime de cinétique résiduelle, les vitesses d'altération sont cohérentes entre le lixiviat (représentatif de la poudre) et les monolithes : un calcul précis nécessiterait plus de points mais, aux erreurs expérimentales près, les vitesses d'altération sont du même ordre de grandeur.

Par la suite, nous ne considérerons que les données issues des analyses ToF-SIMS, afin de comparer les pellicules d'altération développées sur les monolithes, dans les zones irradiées et non irradiées.

## 2.2 Effet de la dose cumulée sur la pellicule d'altération en régime de vitesse résiduelle

### 2.2.1 Évolution de la pellicule d'altération en fonction de la dose

Les profils Tof-SIMS relatifs des différents éléments sont semblables à ceux qui ont été décrits dans la partie 2.1.2.1. Un exemple est donné sur la Figure 103 sur un verre ISG irradié à  $3,34.10^{20}$  keV.cm<sup>-3</sup> et altéré 82 jours. L'évolution des concentrations des différents éléments présente les mêmes caractéristiques que dans la zone non irradiée. On remarque de la même façon un pic pour les protons à l'interface et un décalage entre les profils du B et du Na. Le profil du Ca peut sembler différent, mais l'observation des profils des autres échantillons nous permet d'attribuer cet écart plutôt à la différence de profondeur altérée. Un enrichissement en Ca à l'interface est possible mais n'a pas été observé dans la littérature [Chave 2007, Arena 2016, Gin *et al.* 2016a]. Il s'agirait donc plutôt d'un effet de matrice a priori.

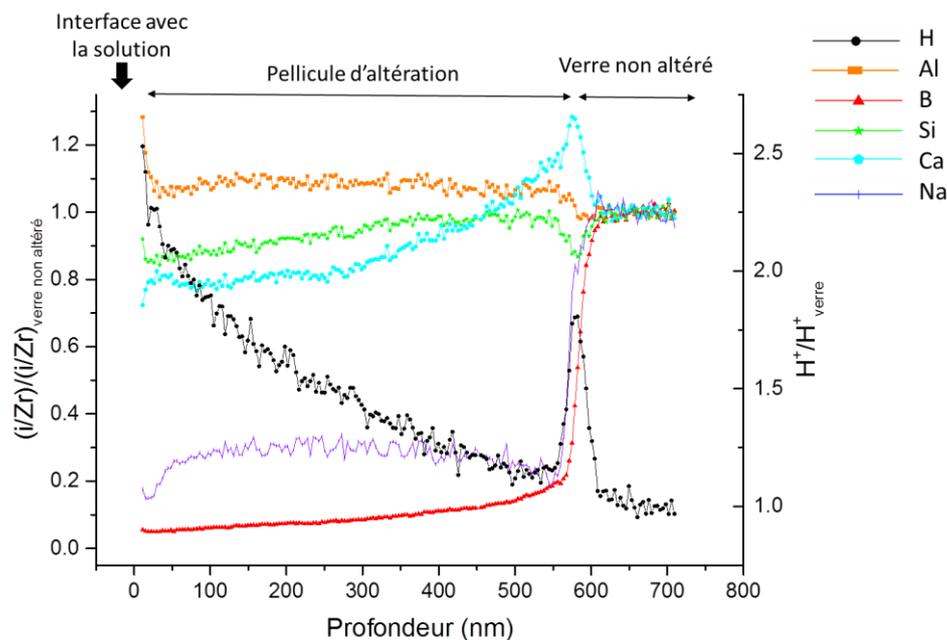


Figure 103 - Profil Tof-SIMS des différents éléments  $i$  selon la profondeur (exemple de la zone irradiée de l'échantillon ISG - fluence IX – altéré 82 jours). Le profil est donné après normalisation par rapport au profil du Zr puis normalisation par la valeur maximum

Afin de déterminer l'impact de la dose balistique sur l'altération du verre à fort progrès de réaction, les zones irradiées et non irradiées des monolithes ont été analysées par Tof-SIMS.

Sur la Figure 104 sont comparés les profils en B des échantillons de verre ISG, irradiés à différentes fluences (numérotées de I à X) et altérés 13 jours.

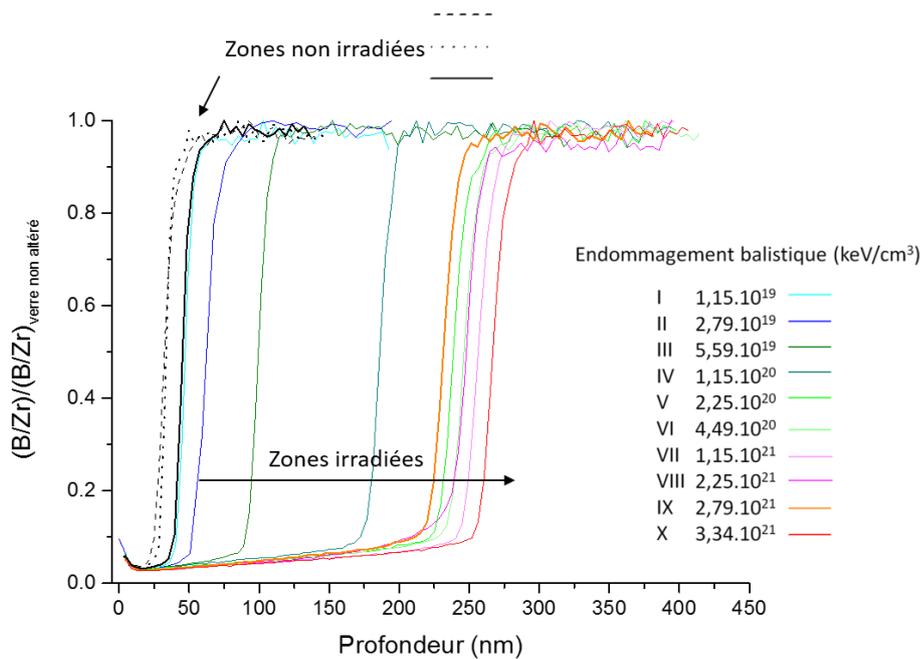


Figure 104 – Profils de concentration en B dans les échantillons de verre ISG, irradiés à différentes fluences (+ zones non irradiées en noir) altérés 13 jours

Les pellicules d'altération développées dans les zones non irradiées des différents échantillons se superposent bien. L'écart d'environ 10 nm visible sur l'un des profils peut être considéré comme l'erreur expérimentale liée à l'inhomogénéité des échantillons. Le profil pour la première fluence ne semble pas significativement modifié par rapport aux références non irradiées. En revanche pour les fluences II à V les profils semblent se décaler vers les plus grandes profondeurs, ce qui signifie que l'épaisseur altérée est de plus en plus grande. Les profils des fluences supérieures semblent toutes se situer dans la même gamme d'épaisseur ( $240 \pm 20$  nm) et ne plus dépendre de la dose. On peut signaler que la même tendance a été observée pour le verre Z4C4-Eu altéré 3 jours et 8 jours. L'ensemble des résultats des analyses ToF-SIMS sur les différents monolithes a été traité de la même façon et les épaisseurs altérées issues des profils du bore sont données en Annexe 5.7.1.

À partir de l'épaisseur altérée calculée selon l'Équation 15, on peut tracer l'épaisseur de la pellicule d'altération en fonction de l'endommagement balistique subi par le verre, i.e. en fonction de la fluence. Les zones non irradiées correspondantes sont indiquées également comme référence sur la Figure 105.

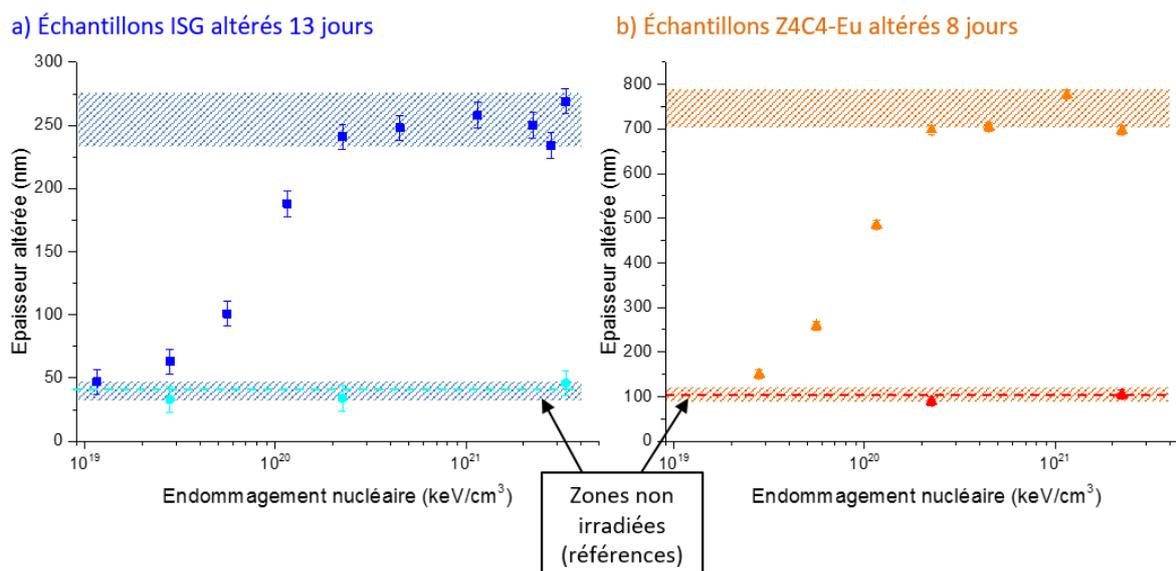


Figure 105 – Épaisseurs des pellicules d'altération développées dans les zones irradiées ou non irradiées des échantillons de verre ISG et Z4C4-Eu altérés respectivement 13 et 8 jours

Dans un premier temps, on peut confirmer que les références que constituent les zones non irradiées analysées sur différents monolithes sont cohérentes entre elles. La technique utilisée semble donc bien adaptée aux mesures réalisées ici.

On peut ensuite observer que lorsque l'endommagement balistique subi par le verre (avant sa mise en altération) augmente, l'épaisseur altérée augmente également, à progrès de réaction équivalent, jusqu'à l'atteinte d'un plateau après un endommagement balistique d'environ  $2 \text{ à } 4 \cdot 10^{20} \text{ keV} \cdot \text{cm}^{-3}$  : les épaisseurs altérées sont équivalentes pour les fluences supérieures. Pour ces échéances, on peut estimer le facteur d'augmentation entre la pellicule d'altération développée sur une zone non irradiée et sur une zone irradiée à une fluence au-delà de la saturation entre 6 et 7 selon la composition (ISG et Z4C4-Eu respectivement).

La dispersion obtenue sur les points positionnés sur le plateau peut donner une indication sur l'erreur expérimentale associée à ces analyses. En effet, l'erreur liée à l'analyse en elle-même est très faible, de l'ordre de la dizaine de nm, mais la pellicule d'altération n'est pas nécessairement homogène sur l'ensemble de l'échantillon et la représentativité de l'analyse d'un seul cratère est difficile à évaluer. On peut ainsi considérer par la suite une erreur sur la valeur de l'épaisseur altérée de l'ordre de 10 à 15 % sur ces analyses.

## 2.2.2 Évolution de la cinétique d'altération pour les fortes fluences

Les différents monolithes ont été retirés du réacteur de lixiviation à des intervalles de temps réguliers, afin de pouvoir comparer, pour une même fluence, l'évolution de l'épaisseur altérée avec le temps en régime de vitesse résiduelle. Les résultats sont présentés sur la Figure 106.

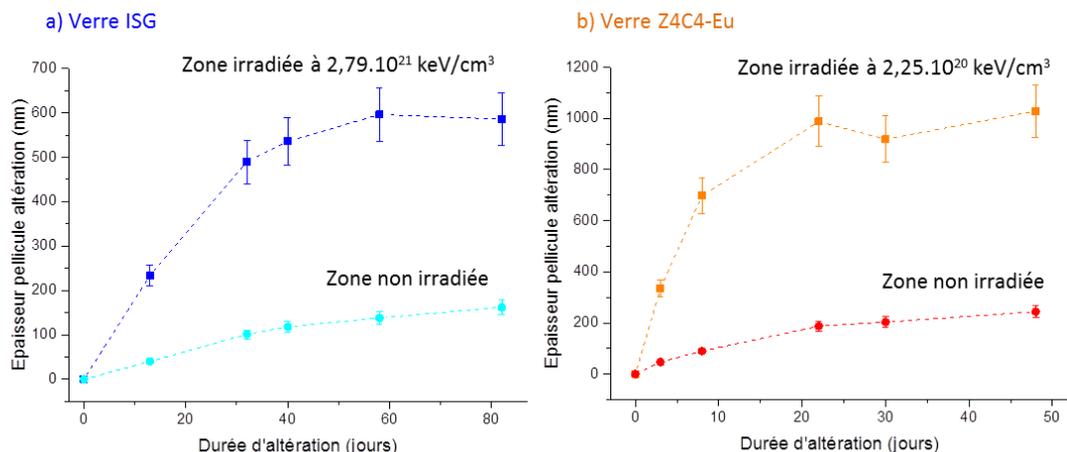


Figure 106 – Évolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération développée dans les zones irradiées et non irradiées des échantillons de verre ISG et Z4C4-Eu irradiés respectivement à  $2,79 \cdot 10^{21} \text{ keV/cm}^3$  et  $2,25 \cdot 10^{20} \text{ keV/cm}^3$

On peut constater que l'irradiation induit une augmentation significative de la vitesse d'altération jusqu'à environ 40 jours pour le verre ISG et 20 jours pour le verre Z4C4-Eu, puis les vitesses d'altération semblent devenir comparables, ce qui induit une épaisseur altérée 4 et 5 fois plus importante sur les zones irradiées en fin d'expérience pour les verres ISG et Z4C4-Eu respectivement.

Il est difficile ici de calculer une vitesse d'altération en fin d'expérience à cause de la dispersion des valeurs et du manque de statistique sur un même échantillon. L'allure de la courbe dont la pente continue de se stabiliser au cours du temps, permet cependant de penser que le verre s'altère selon un régime diffusif. On peut ainsi tracer l'épaisseur altérée en fonction de la racine carrée du temps d'altération pour le verre ISG et ajuster ces points avec une droite par régression linéaire. Nous avons vu qu'au-delà de la dose de saturation d'environ  $2 \cdot 10^{20} \text{ keV/cm}^3$ , une augmentation de la dose d'irradiation n'avait pas d'impact supplémentaire sur l'augmentation de l'altérabilité du verre. Afin d'améliorer le résultat de l'ajustement en augmentant le nombre de points, nous avons ici considéré ensemble les valeurs pour deux doses d'irradiations sur le verre ISG, situées sur le plateau :  $2 \cdot 10^{20} \text{ keV/cm}^3$  et  $2,79 \cdot 10^{21} \text{ keV/cm}^3$ . Le résultat du tracé et l'ajustement linéaire sont présentés sur la Figure 107 pour les zones irradiées et pour les zones non irradiées.

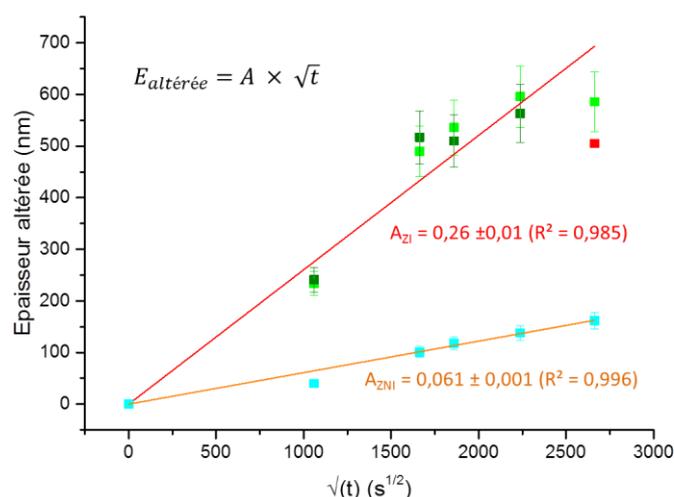


Figure 107 – Épaisseurs altérées en fonction de la racine carrée du temps pour le verre ISG dans les zones non irradiées (bleu) et dans les zones irradiées à  $2.10^{20}$  keV/cm<sup>3</sup> (vert foncé) et  $2,79.10^{21}$  keV/cm<sup>3</sup> (vert clair). Les deux séries (ZI et ZNI<sup>8</sup>) sont ajustées par régression linéaire et la pente et le coefficient de corrélation sont indiqués sur le graphique. Le point marqué en rouge a été ignoré pour l'ajustement car il ne semble pas pertinent

À partir des valeurs de pente des régressions linéaires, on peut calculer un coefficient de diffusion apparent du bore pour les deux types de zones, irradiées et non irradiées en appliquant l'Équation 16, solution de la seconde loi de Fick en considérant un plan semi infini. Le résultat est proposé dans le Tableau 22.

$$E_{altérée} = 2 \times \sqrt{\frac{D_{app} \times t}{\pi}} \quad \text{Équation 16}$$

Avec :

$E_{altérée}$  : Épaisseur altérée en chaque point (m)

$D_{app}$  : Coefficient de diffusion apparent en chaque point (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$t$  : Durée d'altération (s)

	$D_{app}$
Zones irradiées ( $2.10^{20}$ keV/cm <sup>3</sup> et $2,79.10^{21}$ keV/cm <sup>3</sup> )	$5,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-20}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Zones non irradiées	$2,9 \pm 0,05 \cdot 10^{-21}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>

Tableau 22 – Coefficients de diffusion apparents calculés dans les zones irradiées et non irradiées du verre ISG

La valeur du coefficient de diffusion calculé sur les zones non irradiées est du même ordre de grandeur, bien qu'un peu supérieure, à celle déterminée sur une poudre après 1 an

<sup>8</sup> ZI : zone irradiée / ZNI : zone non irradiée

d'altération à  $80 \text{ cm}^{-1}$  qui est de  $1,4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Gin *et al.* 2012]. Le coefficient de diffusion est en revanche augmenté (d'un facteur 20 environ) par l'irradiation dans nos conditions. Cette valeur est en accord avec l'augmentation de l'épaisseur altérée d'un facteur 4 à 5 environ pour les forts progrès de réaction, puisque l'épaisseur altérée est fonction de la racine carrée du coefficient de diffusion apparent. Nous pouvons également considérer cette augmentation du coefficient de diffusion comme un retard à l'atteinte d'une même vitesse d'altération. En effet, la vitesse d'altération est la dérivée de l'épaisseur altérée en fonction du temps et d'après l'Équation 16, on peut écrire :

$$v = \frac{dE_{\text{altérée}}}{dt} = \sqrt{\frac{D_{\text{app}}}{\pi \times t}} \quad \text{Équation 17}$$

D'après l'Équation 17, le temps d'atteinte  $t$  d'une vitesse  $v$  d'altération donnée est multiplié par 20 si le coefficient de diffusion est augmenté d'un facteur 20.

La démarche expliquée précédemment, c'est-à-dire la caractérisation par ToF-SIMS de plusieurs échéances de temps, n'a pas pu être mise en œuvre pour chacune des fluences d'irradiations. Afin de déterminer l'évolution du coefficient de diffusion apparent en fonction de la dose balistique reçue par le verre, nous avons calculé une valeur de coefficient de diffusion en considérant l'épaisseur altérée d'un seul point, l'échéance à 13 jours, et de l'origine supposée à zéro. Une valeur approximative du coefficient de diffusion a ainsi pu être calculée pour chacune des fluences d'irradiation.

L'évolution du coefficient de diffusion apparent avec la dose balistique subie par les verres ISG et Z4C4-Eu est ainsi tracée sur la Figure 108 (les zones non irradiées servant de références). Le coefficient de diffusion apparent pour les références non irradiées est de  $1,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les verres ISG et Z4C4-Eu respectivement. Pour les zones irradiées, il augmente rapidement entre  $2 \cdot 10^{19}$  et  $2 \cdot 10^{20} \text{ keV} \cdot \text{cm}^{-3}$  puis un plateau est atteint au-delà de cette dose.

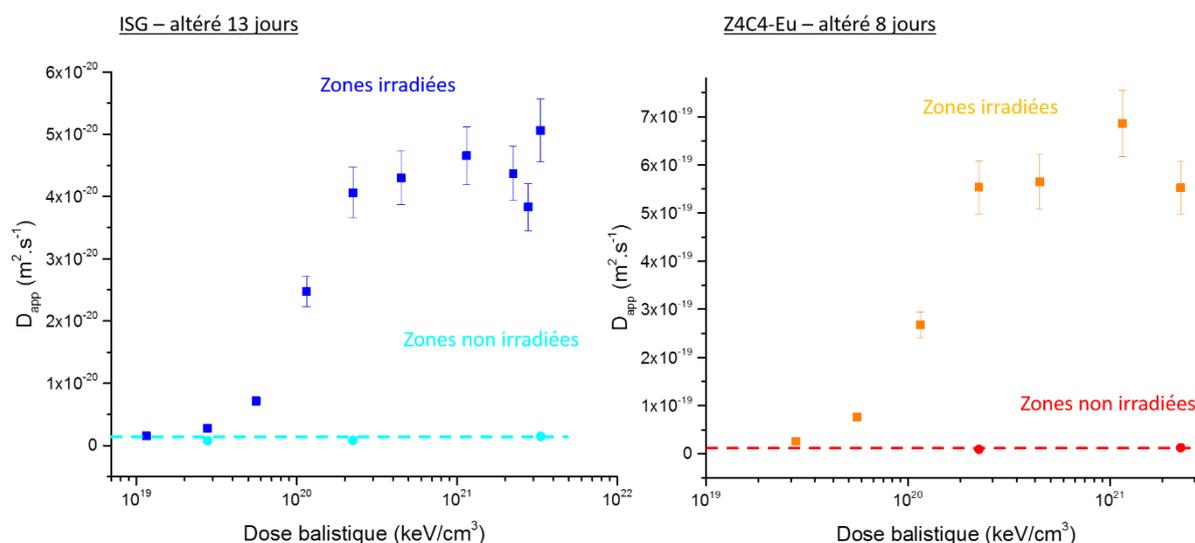


Figure 108 – Évolution du coefficient de diffusion apparent avec l'endommagement balistique pour les zones irradiées (bleu foncé et orange) et pour les références non irradiées (carrés bleu clair et rouge) des deux verres étudiés. L'erreur a été fixée à 10 %

### 2.3 Morphologie des pellicules d'altération développées

On a vu qu'à progrès de réaction équivalent, la pellicule d'altération développée sur un verre ayant cumulé une dose balistique significative était plus épaisse que celle d'un verre non irradié. Nous pouvons nous demander si cette différence est observable et également si elle induit une différence dans la morphologie de ces pellicules d'altération.

Nous avons pu observer les monolithes de verre après fracture, afin d'accéder à la tranche et ainsi observer le verre non altéré et la pellicule d'altération (pour rappel, les côtés du monolithes sont altérés également et la fracture de l'échantillon est nécessaire pour accéder à l'interface pellicule d'altération/verre non altéré). Une représentation schématique est proposée sur la Figure 109.

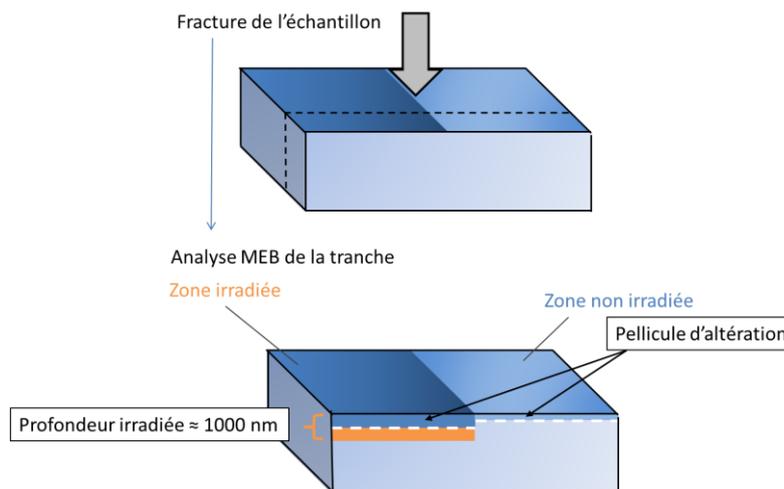


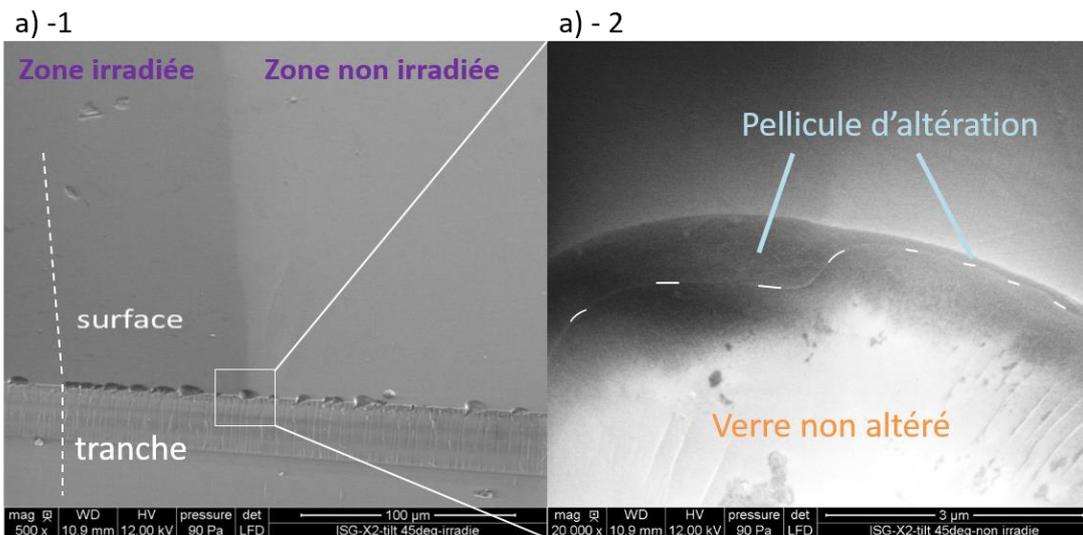
Figure 109 – Schéma de la fracture de l'échantillon et de l'observation de la tranche réalisée au MEB

Deux échantillons ont été observés au MEB :

- un échantillon de verre ISG irradié à une dose balistique de  $3,34 \cdot 10^{21} \text{ keV} \cdot \text{cm}^{-3}$  puis altéré pendant 13 jours ;
- un échantillon de verre Z4C4-Eu, irradié à une dose balistique de  $2,79 \cdot 10^{21} \text{ keV} \cdot \text{cm}^{-3}$  puis altéré pendant 23 jours.

Les clichés sont présentés sur la Figure 110.

a) Échantillon ISG ( $3,34 \cdot 10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup>, 13 jours d'altération)



b) Échantillon Z4C4-Eu ( $2,79 \cdot 10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup>, 23 jours d'altération)

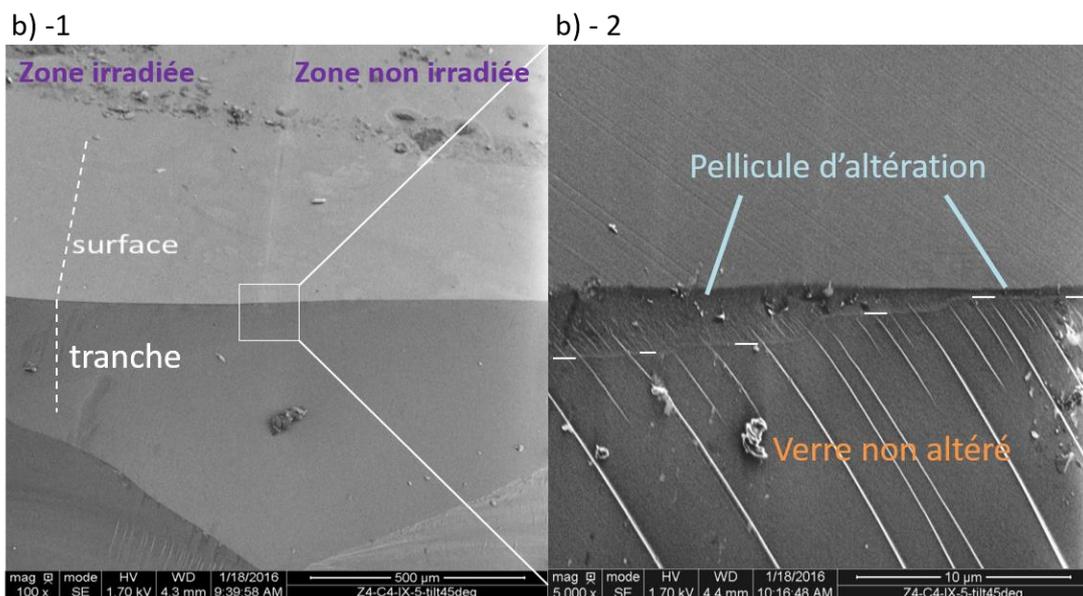


Figure 110 – Clichés MEB acquis sur a) un échantillon de verre ISG irradié à une dose balistique de  $3,34 \cdot 10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup>, et altéré pendant 13 jours et b) un échantillon de verre Z4C4-Eu, irradié à une dose balistique de  $2,79 \cdot 10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup>, et altéré pendant 23 jours. Les images numérotées 1 sont une vue d'ensemble de la limite entre zone irradiée et zone non irradiée et les images numérotées 2 sont des agrandissements

La différence d'épaisseur entre la pellicule d'altération développée du côté du verre non irradié et du côté du verre irradié est clairement visible (la limite verre non altéré/pellicule d'altération est indiquée en pointillés sur les images numérotées 2). L'épaisseur ne peut pas être mesurée de façon précise d'après ces clichés car le faciès de rupture de l'échantillon n'est pas nécessairement perpendiculaire et un angle pourrait fausser la mesure. On peut dire cependant que l'ordre de grandeur des rapports entre les épaisseurs des pellicules

d'altération dans les zones irradiées et non irradiées est cohérent avec les mesures par ToF-SIMS (facteur 5 environ).

En revanche, aucune différence dans la morphologie ou la texture de la pellicule d'altération, comme une rugosité, des bulles ou de la porosité, n'a pu être mise en évidence à cette échelle. Afin de confirmer cette observation à une échelle nanométrique, des analyses par MET ont été réalisées sur des coupes FIB dans la zone irradiée et non irradiée des échantillons. Les clichés pour l'échantillon Z4C4-Eu irradié à  $2,79.10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup> et altéré 3 jours sont proposés sur la Figure 111.

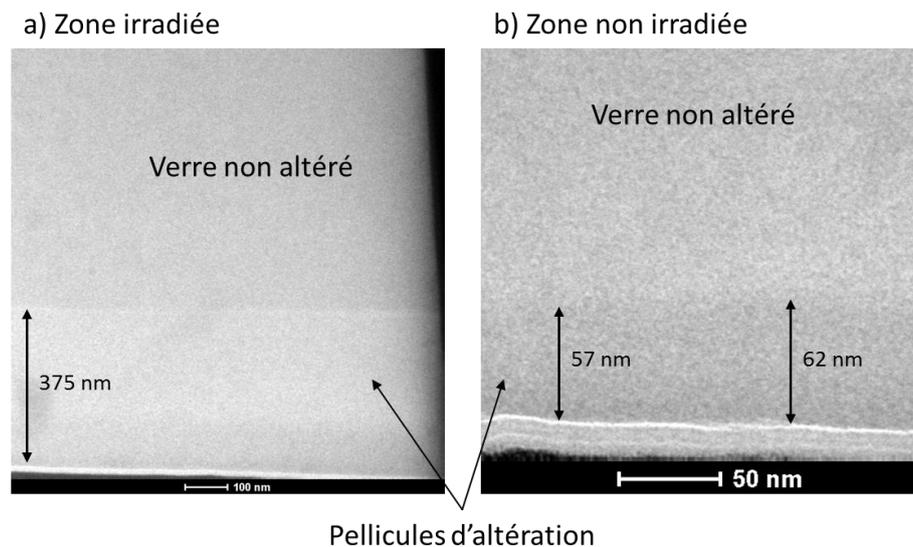


Figure 111 – Clichés MET de l'échantillon Z4C4-Eu irradié à  $2,79.10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup> et altéré 3 jours dans a) la zone irradiée et b) la zone non irradiée. Les lignes blanches correspondent à la couche de métallisation

Ces clichés confirment les épaisseurs déterminées par ToF-SIMS ainsi que l'absence de bulle ou de porosité à l'échelle du nanomètre. La morphologie de la pellicule d'altération ne semble pas modifiée de façon significative par l'irradiation préalable du verre. De plus, nous n'observons pas de strates ou de couches successives qui pourraient marquer des régimes d'altération différents liés aux arrêts et reprises des expériences.

## 2.4 Effet de l'irradiation sur l'interface pellicule d'altération/verre non altéré

Nous avons vu que l'épaisseur de la pellicule d'altération était augmentée dans les zones irradiées, mais que la morphologie de la pellicule elle-même ne semblait pas modifiée. Qu'en est-il à l'interface entre le verre non altéré et la pellicule d'altération ? Les profils ToF-SIMS en bore peuvent être comparés en modifiant l'abscisse afin de placer l'interface à 0 nm. Un exemple pour le verre ISG irradié à une dose balistique de  $3,34.10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup> altéré pendant 13 jours est proposé sur la Figure 112. On peut constater que l'interface est moins abrupte pour la zone irradiée que la zone non irradiée.

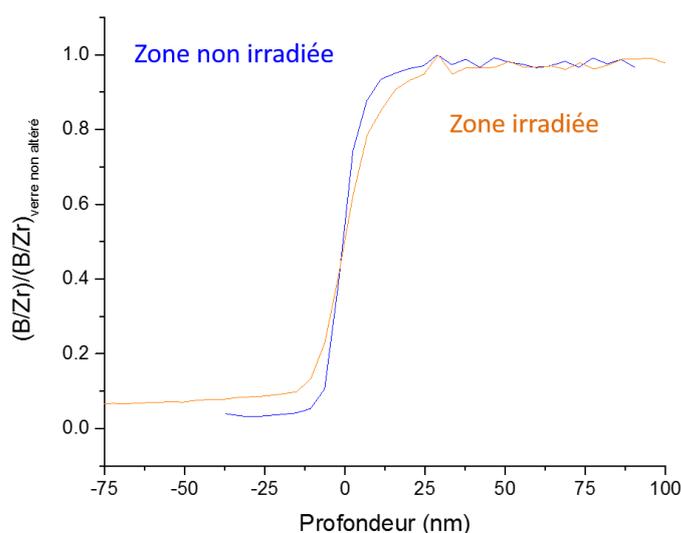


Figure 112 – Profils de concentration en B pour la zone irradiée et non irradiée de l'échantillon de verre ISG irradié à une dose balistique de  $3,34.10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup> altéré pendant 13 jours

On peut se demander si cette différence est liée directement à l'irradiation elle-même ou plutôt si elle est due à sa conséquence, c'est-à-dire à une épaisseur plus importante de la pellicule d'altération. Les zones non irradiées du verre Z4C4-Eu altéré à différentes durées sont ainsi présentées sur la Figure 113.

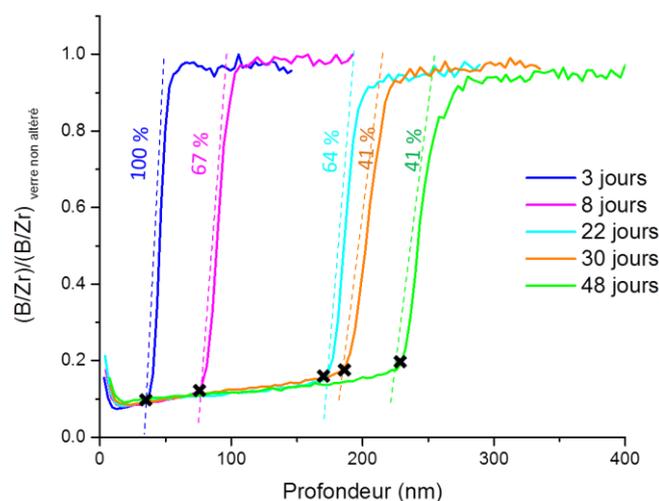


Figure 113 – Profil de concentration en B pour les zones non irradiées du verre Z4C4-Eu altéré à différentes durées. Les pentes des montées sont indiquées en pointillés, la première pente servant de référence (100 %) et les suivantes ayant été calculées par rapport à celle-ci. Les croix marquent le début de la montée du profil en bore

On peut constater que la pente diminue et donc l'hétérogénéité de la pellicule d'altération augmente selon la profondeur altérée. On peut également noter que le début de la montée du bore apparaît à une intensité de plus en plus grande avec la durée d'altération (points

marqués d'une croix sur la Figure 113). Ceci traduit le caractère protecteur de la pellicule d'altération, c'est-à-dire le fait que les atomes de bore sont de plus en plus difficiles à hydrolyser lorsque la réaction progresse.

Afin d'exploiter plus précisément ces écarts de pente, un ajustement de ces profils est nécessaire. Une démarche de modélisation de l'interface a été mise en œuvre dans une autre étude par S. Gin et G. Barba Rossa afin d'extraire, à partir des profils expérimentaux, la largeur du gradient en bore  $\sigma$ , qui caractérise la largeur de l'interface [Gin *et al.* 2016a]. Pour une zone analysée suffisamment large, on peut ajuster le profil d'intensité en bore par la fonction :

$$I_{bore}(Z) = \frac{1}{2} \times \left( 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{Z}{\omega\sqrt{2}}\right) \right) \quad \text{Équation 18}$$

Avec  $\omega$  la racine carrée de la variance de la fonction décrivant l'interface et  $\operatorname{erf}$  la fonction d'erreur de Gauss. Dans le cas d'une zone d'analyse large, on a  $\sigma \approx 1,68\omega$ . Les profils ToF-SIMS ont ici été ajustés à partir du début de la montée du profil afin de s'affranchir de la « traînée » du bore dans la pellicule d'altération. Ce travail a été réalisé sur les échantillons de verre Z4C4-Eu dans les zones non irradiées ou irradiées à  $2,25 \cdot 10^{20} \text{ keV} \cdot \text{cm}^{-3}$ , pour différentes durées d'altération. La valeur du paramètre  $\omega$  est tracée en fonction de l'épaisseur de la pellicule d'altération sur la Figure 114. D'après ce graphe, nous pouvons dire que la largeur de l'interface, à l'échelle de la dizaine de micromètres, augmente avec l'épaisseur altérée.

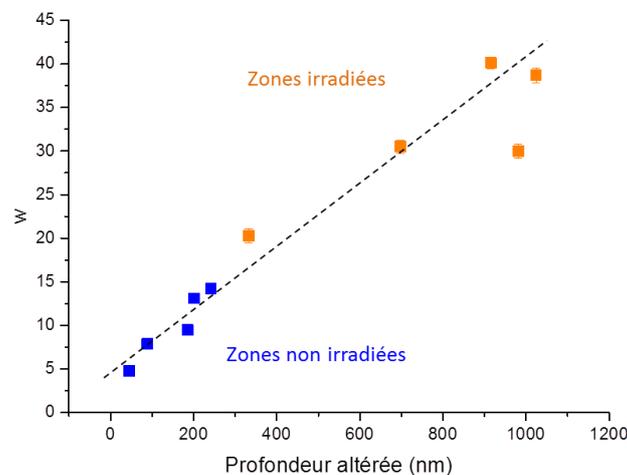


Figure 114 – Paramètre  $\omega$  traduisant la rugosité de l'interface d'après les profils ToF-SIMS sur le bore en fonction de l'épaisseur altérée, pour les échantillons de verre Z4C4-Eu dans les zones non irradiées (bleu) ou irradiées à  $2,25 \cdot 10^{20} \text{ keV} \cdot \text{cm}^{-3}$  (orange), pour différentes durées d'altération

Nous pouvons également comparer sur la Figure 115 la pente des profils en bore pour deux échantillons dont la pellicule d'altération est de même épaisseur mais l'un dans une zone irradiée (fluence III) et l'autre dans une zone non irradiée. Cette figure montre qu'il n'y a pas d'écart dans ce cas.

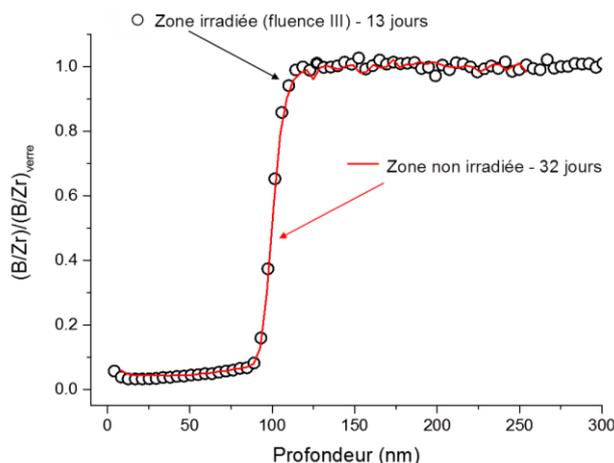


Figure 115 – Profil ToF-SIMS en bore pour des échantillons de verre ISG dans une zone non irradiée après 32 jours d'altération (épaisseur altérée = 103 nm) et dans une zone irradiée à  $5,59.10^{19} \text{ keV.cm}^{-3}$  après 13 jours d'altération (épaisseur altérée = 101 nm)

La différence de pente sur la montée du bore entre les échantillons semble donc principalement liée à l'épaisseur de la pellicule d'altération. Plus la pellicule d'altération est épaisse et plus les hétérogénéités peuvent être marquées, induisant un élargissement de l'interface qui se traduit par une pente plus faible pour la montée du profil du bore. Il faut noter que l'analyse ToF-SIMS moyenne les concentrations sur une surface de  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ . Il s'agit donc ici d'hétérogénéités à l'échelle de la dizaine de micromètres. D'autres facteurs peuvent également intervenir car certains échantillons ont des paramètres  $\omega$  proches mais des épaisseurs altérées différentes.

L'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré dans l'échantillon ISG précédemment observé a donc été étudiée à une échelle plus fine (nanomètre) par MET à travers une cartographie EELS au seuil du bore. Il faut noter dans ce cas que l'orientation de l'analyse est également différente par rapport au ToF-SIMS. En effet, le profil ToF-SIMS analyse l'échantillon dans la même direction que la croissance de la pellicule d'altération (direction Z sur la Figure 116) tandis que la cartographie EELS représente la concentration en bore dans le plan X-Z, selon la direction Y. L'interface n'est donc pas sondée selon la même orientation.

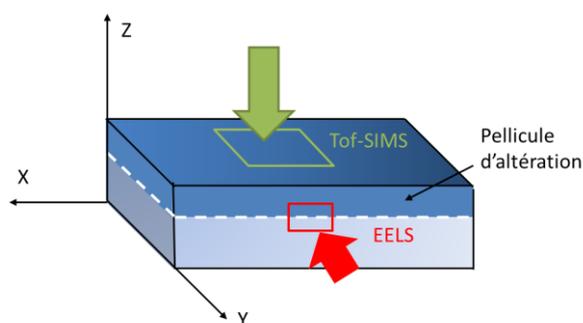


Figure 116 – Représentation schématique de l'orientation des analyses ToF-SIMS et cartographies EELS sur les monolithes altérés

La lame FIB est réamincie ( $< 100$  nm) afin que le critère de l'Équation 19 soit vérifié en chaque point :

$$\frac{T}{\lambda} < 1 \quad \text{Équation 19}$$

Avec  $T$  l'épaisseur de la lame et  $\lambda$  le libre parcours inélastique moyen. Ce critère traduit le fait qu'un électron ayant subi une perte en énergie (par une collision inélastique) en traversant la lame n'en subisse pas une seconde, ce qui permet de corréler l'intensité du pic à la concentration en bore.

Un spectre EELS au seuil du bore est réalisé sur la lame FIB en chaque point de l'image, l'intensité du pic correspondant pouvant être reliée à la concentration en bore en chaque point. Une cartographie peut ainsi être réalisée, où les zones les plus claires correspondent aux zones à forte concentration en bore tandis que les zones sombres sont celles où il y a peu de bore. On peut noter que cette méthode n'est pas quantitative de façon absolue dans notre cas mais seulement de façon relative. Elle permet de donner une évolution de la concentration en bore en fonction de la position dans l'image analysée. On obtient ainsi les images présentées sur la Figure 117.

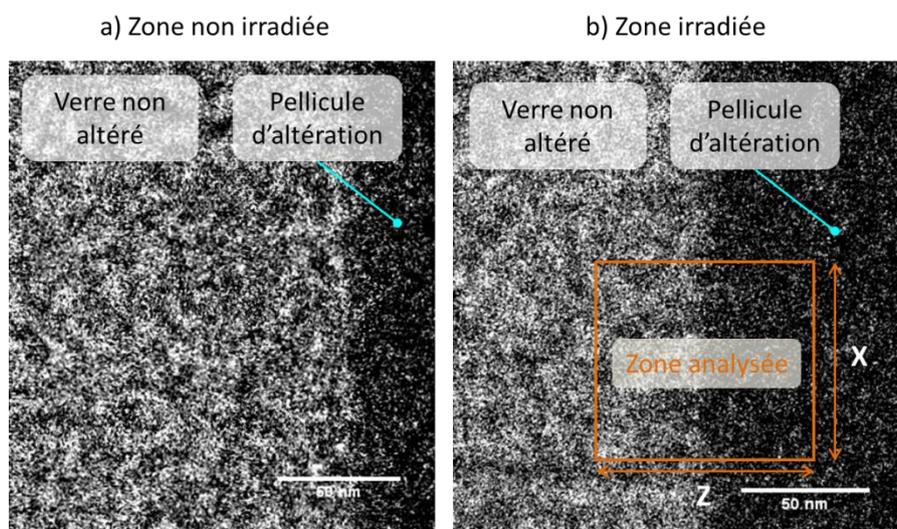


Figure 117 – Cartographies EELS au seuil du bore réalisées à l'interface pellicule d'altération/verre non altéré dans des lames FIB de l'échantillon ISG irradié à une dose balistique de  $3,34.10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup>, et altéré pendant 13 jours extraites a) dans la zone non irradiée ou b) dans la zone irradiée

Ces images sont ensuite traitées grâce au logiciel ImageJ®. Une zone d'analyse de largeur Z et de hauteur X est définie et un profil est extrait à partir des valeurs de l'image. Un exemple est proposé sur la Figure 118.

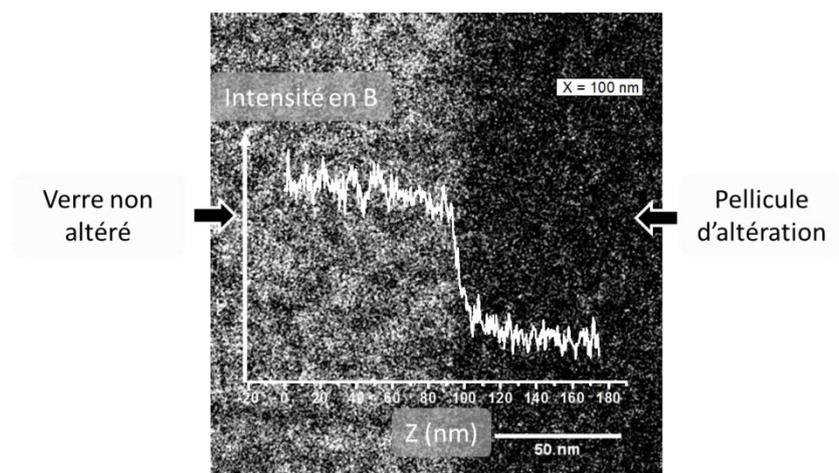


Figure 118 – Exemple de profil en intensité selon l'axe des Z sur la zone irradiée de l'échantillon ISG. L'intensité en B est donnée en unités arbitraires

Des profils sont ainsi obtenus, dans les deux zones (irradiées et non irradiées) pour une largeur Z constante et une hauteur X variant entre 20 nm et 200 nm. Différentes hauteurs X ont été étudiées afin de vérifier l'influence potentielle de la taille de la zone analysée sur le résultat.

Les profils ont été traités afin de ramener la ligne de base à 0 et d'avoir une valeur moyenne d'intensité du bore égale à 1 dans le verre non altéré. Afin de pouvoir corriger les zones irradiées et non irradiées entre elles, l'axe des Z a également été corrigé pour placer l'interface verre non altéré/pellicule d'altération, marquée par la montée en B, à  $Z = 0$ . Les profils dans la zone irradiée pour différentes hauteurs X sont présentés sur la Figure 119.

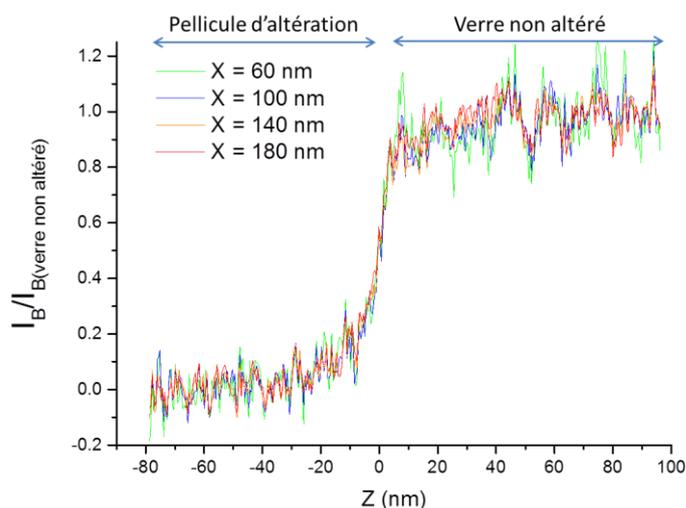


Figure 119 – Profils en bore selon l'axe Z issus du traitement des cartographies EELS au seuil du bore, pour différentes hauteurs X de zone d'analyse, sur la zone irradiée de l'échantillon

On peut constater que quelle que soit la hauteur de la zone analysée, dans cette gamme, les profils sont identiques. Seul le ratio signal/bruit est diminué lorsque la taille de la zone analysée est diminuée.

Afin de comparer l'interface pellicule d'altération/verre non altéré entre la zone irradiée et la zone non irradiée, nous avons donc choisi d'utiliser la plus grande hauteur d'image X disponible afin d'obtenir un profil dont le ratio signal/bruit est le meilleur possible.

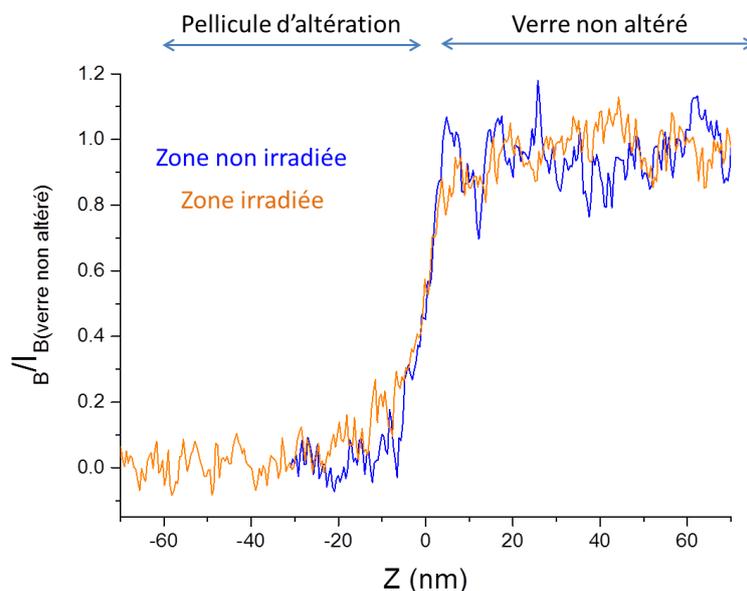


Figure 120 – Profils en bore selon l'axe Z issus du traitement des cartographies EELS au seuil du bore pour une hauteur de zone d'analyse  $X = 170$  nm, pour l'échantillon ISG dans la zone irradiée (orange) et non irradiée (bleue)

On peut constater un petit écart entre les montées en intensité du bore pour les deux zones : la zone non irradiée présente une interface plus nette, marquée par une montée du bore plus abrupte, que la zone irradiée.

Pour exploiter plus précisément ces données, les profils obtenus dans les deux zones analysées ont été ajustés en utilisant la même démarche que précédemment grâce à l'Équation 18. Le résultat est présenté sur la Figure 121 et les paramètres d'ajustements sont donnés dans le Tableau 23.

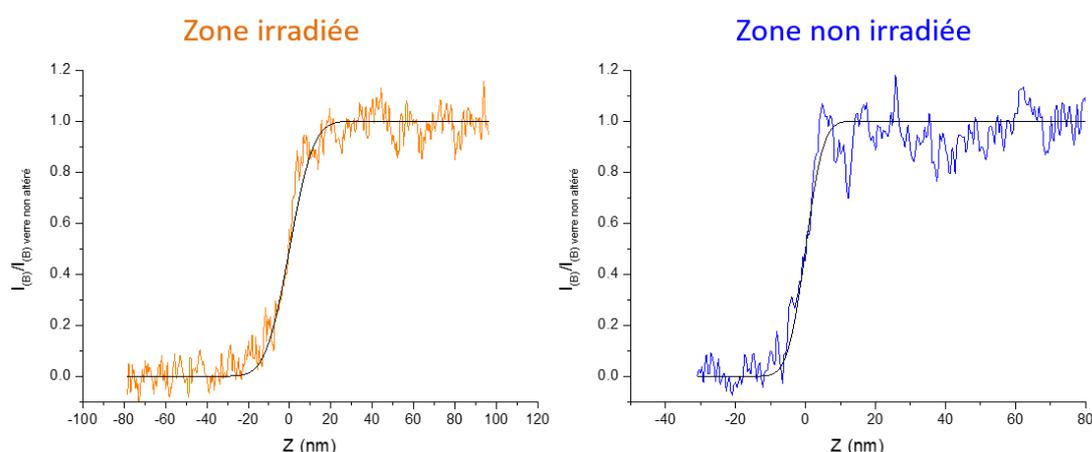


Figure 121 - Profils en bore selon l'axe Z issus du traitement des cartographies EELS au seuil du bore pour une hauteur de zone d'analyse  $h = 170$  nm, pour l'échantillon ISG dans la zone irradiée (orange) et non irradiée (bleue) ; résultats des ajustements avec l'Équation 18

	$\omega$ (nm)	$R^2$
<b>Zone irradiée</b>	$8,97 \pm 0,3$	0,98
<b>Zone non irradiée</b>	$3,99 \pm 0,3$	0,94

Tableau 23 – Paramètres d’ajustements des profils en bore dans la zone irradiée ou non

Un bon accord est obtenu entre les ajustements et les données expérimentales, bien que le ratio signal/bruit soit relativement faible. Les résultats des deux ajustements peuvent être comparés sur la Figure 122.

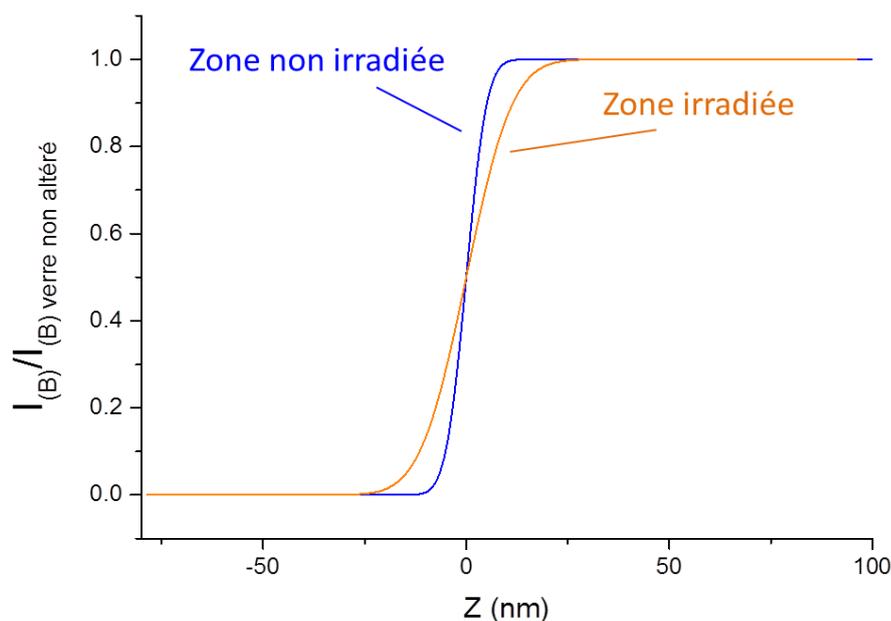


Figure 122 – Ajustements des profils en bore des zones irradiées et non irradiées

On peut donc constater que le gradient du profil dans la zone irradiée semble plus large que dans la zone non irradiée, ce qui se traduit par une valeur de  $\omega$  plus grande. Bien que la morphologie de la pellicule d’altération ne soit pas modifiée, la zone de transition à l’interface verre non altéré/pellicule d’altération semble plus large dans le cas de la zone irradiée, à l’échelle de la dizaine de micromètres (vu en ToF-SIMS) comme à celle du nanomètre (vu par EELS). Nous avons vu que cette différence de rugosité était majoritairement liée à l’épaisseur de la pellicule d’altération, plus élevée dans le cas des zones irradiées, à l’échelle de la dizaine de micromètres. Afin de vérifier cette corrélation à une échelle plus fine et d’évaluer la contribution directe de l’irradiation, une cartographie EELS pourrait être mise en œuvre sur des pellicules d’altération de la même épaisseur mais l’une irradiée et l’autre non pour pouvoir déterminer l’influence de l’irradiation seule.

### 3 DISCUSSION

Nous avons vu dans ce chapitre que l'irradiation préalable du verre induisait une augmentation de l'épaisseur altérée, à progrès de réaction équivalent, avec la dose cumulée balistique. Cette augmentation atteint un plateau à partir d'une dose seuil de 2 à  $4 \cdot 10^{20}$  keV.cm<sup>-3</sup> et correspond alors à un facteur 4 à 5 en fin d'expérience selon le verre simple étudié. Nous avons vu également que l'écart semblait se stabiliser après environ 30 à 40 jours d'altération. Nous pouvons ainsi dire que la dose cumulée balistique induit un retard à l'atteinte d'une même vitesse d'altération, d'un facteur 20 environ. Les étapes classiques de l'altération sont respectées, la morphologie de la pellicule d'altération ne semble pas modifiée par l'irradiation mais la zone de transition à l'interface entre le verre non altéré et la pellicule d'altération est plus large dans la zone irradiée. On peut en déduire que l'irradiation ne modifie pas les mécanismes fondamentaux de l'altération mais modifie leur importance vis-à-vis de la phénoménologie globale et induit une augmentation du coefficient de diffusion apparent dans le verre en régime de vitesse résiduelle.

L'augmentation du coefficient de diffusion apparent avec la dose cumulée balistique semble évoluer de la même façon que d'autres propriétés du verre avec atteinte d'un plateau traduisant un phénomène de saturation au-delà d'une certaine dose. Par exemple, l'évolution de la dureté Vickers avec la dose balistique a été étudiée par J. de Bonfils sur un verre ISG [de Bonfils *et al.* 2010]. Elle est comparée avec le coefficient de diffusion apparent déterminé dans notre étude sur la Figure 123.

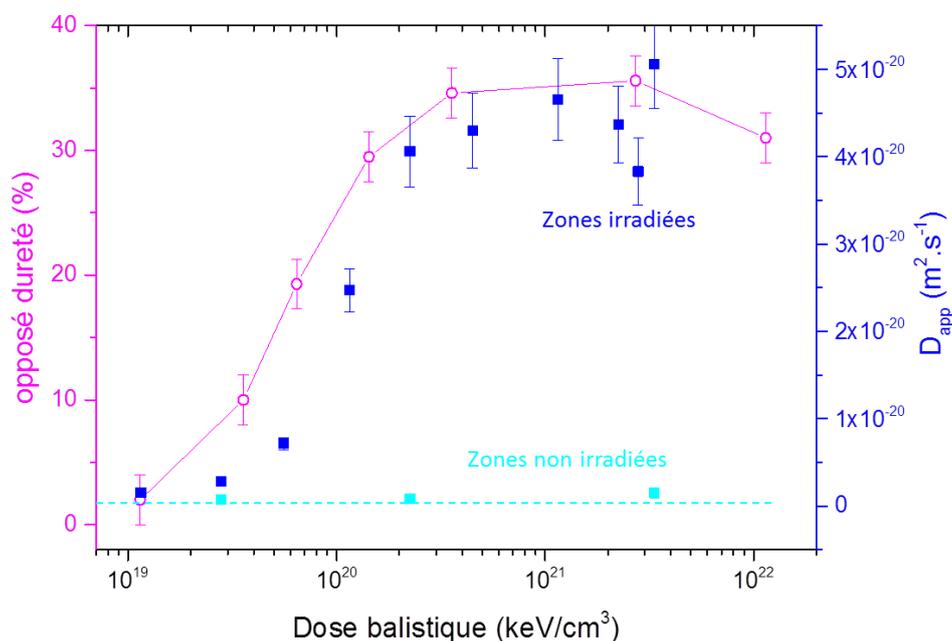


Figure 123 – Évolution du coefficient de diffusion apparent avec l'endommagement balistique pour les zones irradiées (carrés bleu foncé) et pour les références non irradiées (carrés bleu clair). L'évolution de la dureté Vickers est tracée également pour comparaison (cercles roses)

On peut ajouter que les deux verres ISG et Z4C4-Eu semblent se comporter de la même façon, même si les valeurs d'épaisseurs altérées sont plus grandes pour le verre Z4C4-Eu, qui s'altère plus rapidement. Cette observation est cohérente avec les données de la littérature

qui ont montré que les variations de propriétés physiques étaient similaires pour différentes compositions de verres borosilicatés simplifiés [de Bonfils *et al.* 2010]. L'évolution du coefficient de diffusion apparent avec la dose cumulée balistique peut donc être reliée aux modifications, directes ou indirectes, du verre sous irradiation, préalable à la mise en altération. Plus précisément, à quelles modifications du verre initial peut-on attribuer cette différence dans le coefficient de diffusion apparent ?

Cette évolution suivie d'une saturation avec l'endommagement nucléaire est classiquement observée dans la littérature pour différentes propriétés macroscopiques des verres borosilicatés. Les modifications macroscopiques du verre sous endommagement balistiques ont été explorées sur des verres simplifiés et sur le verre complexe SON68 [Peuget *et al.* 2006b, de Bonfils *et al.* 2010, Peuget *et al.* 2014]. Il a été montré que le verre subissait un gonflement et donc une diminution de la densité. Des modifications dans les propriétés mécaniques sont aussi observées, comme une diminution de la dureté et du module élastique et une augmentation de la ténacité.

Ces modifications macroscopiques sont liées à des modifications structurales :

- L'ordre à moyenne distance a été étudié par dynamique moléculaire et spectroscopie Raman. Il a été montré que lors de l'irradiation, le désordre augmente de façon globale ce qui se traduit par une augmentation des distributions angulaires et de la taille des anneaux. Les angles Si-O-Si et B-O-Si diminuent, ce qui peut être observé expérimentalement par le décalage de la bande de vibration Raman caractéristique de l'angle Si-O-Si, comme présenté sur la Figure 124. La valeur de dose balistique à saturation ( $2\text{-}5 \cdot 10^{20} \text{ keV}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) est comparable à celle qui a été déterminée pour l'évolution du coefficient de diffusion apparent dans nos expériences de lixiviation.

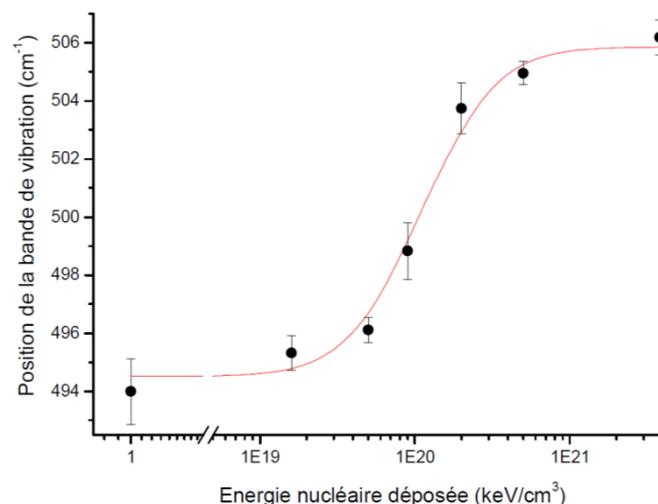


Figure 124 – Évolution de la bande de vibration caractéristique de l'angle Si-O-Si pour un verre CJ1 irradié avec des ions Au [de Bonfils *et al.* 2010]

Il a également été montré que l'énergie interne du système augmentait sous irradiation, avec un phénomène de saturation intervenant après une dose balistique inférieure d'un facteur 4 environ à la dose nécessaire à la saturation pour les autres propriétés. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de la température

fictive du verre : la structure est comparable à celle d'un verre trempé à plus haute température, dans un état de plus haute enthalpie et donc plus « désorganisé » [Delaye *et al.* 2011, Maugeri *et al.* 2012, Peugot *et al.* 2013].

- Différentes techniques expérimentales (Raman, RMN, Xanes) et des modélisations par dynamique moléculaire ont été utilisées pour décrire les évolutions de l'ordre local à courte distance dans le verre ayant cumulé une certaine dose balistique, décrit par le schéma de la Figure 125 et qui se caractérise notamment par une diminution de la coordinence du B, une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants (NBO), ce qui induit une dépolymérisation du réseau et un changement dans le rôle des Na (ils ne compensent plus les unités  $\text{BO}_4^-$  mais participent à la création de NBO) [de Bonfils 2007]. Ces effets connaissent également une saturation au-delà d'une dose d'environ  $4.10^{20} \text{ keV.cm}^{-3}$ .

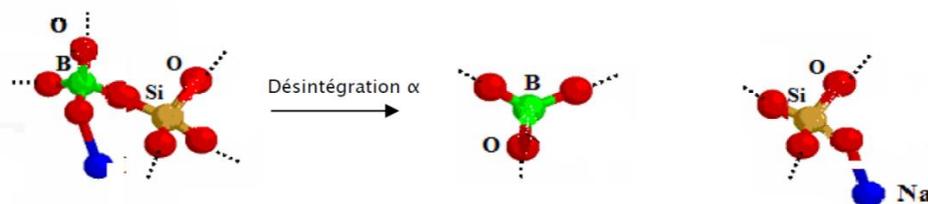


Figure 125 – Schéma d'évolution de la structure des verres de borosilicates sous l'effet des désintégrations  $\alpha$

Ainsi, la dose balistique cumulée a un impact sur la structure du verre et on peut penser que cet effet modifie le coefficient de diffusion apparent du B lors de l'altération. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer le lien entre l'évolution des modifications macroscopiques et structurales après endommagement et l'augmentation de l'épaisseur altérée en régime de vitesse résiduelle :

- Le gonflement du verre sous irradiation pourrait induire une porosité ou une fissuration du verre qui augmenteraient la surface de réaction et permettrait à l'eau de pénétrer plus facilement dans le réseau vitreux [Wellman *et al.* 2005]. Les caractérisations MET mises en œuvre sur nos échantillons n'ont pas révélé ce type de modifications, cette hypothèse n'est donc pas retenue ;
- On pourrait penser que les modifications de la structure du réseau silicaté, notamment des liaisons Si-O, induisent une augmentation de l'hydrolyse du réseau. Or des expériences sur des verres de type SON68 irradiés avec des ions Au multi-énergies ont montré que la vitesse initiale d'altération, principalement pilotée par l'hydrolyse des liaisons Si-O, n'est pas modifiée par l'irradiation dans ces conditions [Peugot *et al.* 2007]. Ce mécanisme semble de fait très peu dépendant de la géométrie locale des polyèdres constitutifs du réseau vitreux, et de sa dépolymérisation [Jegou 1998]. Cette hypothèse peut donc être écartée ;
- La modification de l'environnement, de la coordinence et du rôle des atomes de B et Na induit une déstabilisation de la structure du verre, l'énergie interne du système est augmentée : cet effet pourrait être à l'origine d'une plus grande réactivité du verre vis-à-vis de l'eau ;

- Une plus grande accessibilité de la structure du verre à l'eau peut également expliquer cette augmentation d'épaisseur altérée. Plusieurs éléments peuvent participer à cet effet. Une étude récente [Barlet *et al.* 2016] a montré par exemple que l'augmentation du nombre de NBO induisait une plus grande pénétration de l'eau dans le verre. La dépolymérisation du verre liée à l'irradiation peut donc expliquer cet effet. De même, bien que la taille moyenne des anneaux diminue sous irradiation, leur distribution s'élargit : ceci peut induire une plus grande accessibilité de la structure du verre à l'eau ce qui permet une diffusion plus rapide. De plus, nous avons vu que dans les zones irradiées, la zone de transition à l'interface entre le verre et la pellicule d'altération était plus large. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la dispersion des anneaux qui induit localement des disparités dans la pénétration de l'eau.

Il est difficile à l'heure actuelle de confirmer l'une ou l'autre de ces deux dernières hypothèses, qui peuvent également être concomitantes, mais les modifications structurales induites par l'irradiation sont clairement à l'origine de l'augmentation de l'épaisseur de la pellicule d'altération dans nos conditions.

## 4 CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact d'un dépôt d'énergie balistique sur l'altération de verres simples en régime de vitesse résiduelle.

À progrès de réaction équivalent, les résultats montrent que l'épaisseur de la pellicule d'altération est augmentée par rapport à une référence non irradiée, jusqu'à un facteur 4 à 5. Cet effet suit la même tendance que d'autres propriétés du verre : l'épaisseur altérée augmente avec la dose jusqu'à atteindre un plateau à environ  $2 \cdot 10^{20}$  keV.cm<sup>-3</sup>. Cette augmentation d'épaisseur peut être expliquée par l'augmentation du coefficient de diffusion du bore pour un verre irradié par rapport à un verre non irradié.

Cette évolution est liée aux modifications structurales du verre initial par l'irradiation : il peut s'agir d'une meilleure accessibilité de l'eau à la structure, liée à l'augmentation de la distribution en taille des anneaux des Si-O-Si et B-O-Si, ou bien à une plus forte réactivité du verre lié à son désordre et à son énergie interne plus importante. Afin de décorrélérer l'importance relative de ces deux hypothèses, des expériences avec de l'eau marquée avec des molécules de tailles différentes, déjà mises en œuvre dans d'autres études [Gin *et al.* 2015a], peuvent être envisagées.

On peut replacer cette étude dans le cadre des travaux sur les mécanismes d'altération à fort progrès de réaction. Le régime de vitesse résiduelle est piloté par une zone de frein appelée Interface Réactive Passivante (IRP) qui est à l'origine du ralentissement de la vitesse d'altération. Les récentes avancées des recherches sur sa localisation et sa nature tendent à montrer que cette zone de frein se situerait plutôt dans la couche de verre hydraté, pouvant être assimilée à un « squelette » du verre initial, formé par un échange ionique entre le verre et la solution [Gin *et al.* 2015a]. D'après les résultats présentés ici, la vitesse résiduelle semble sensible à l'état structural initial du verre, ce qui tend à conforter cette proposition : l'IRP serait ainsi une couche constituée en partie des éléments du verre dans leur structure initiale et pas une couche entièrement restructurée par les mécanismes de dissolution et précipitation, puisqu'elle ne pourrait pas dans ce cas présenter l'effet « mémoire » déterminé ici.

Nous avons étudié dans ce chapitre ainsi que dans le précédent l'effet d'irradiations externes réalisées sur des verres simples, avant ou après l'altération. Cette démarche permet de découpler et de mieux comprendre les différents effets, mais on peut se demander quelle est la représentativité de ces moyens d'irradiations externes par rapport à des désintégrations  $\alpha$  au sein du verre. En effet, le fait de n'irradier qu'avec un seul type de particule et de façon anisotrope pourrait induire des écarts par rapport à une auto-irradiation. Il faut en effet noter que des effets de synergie ont déjà été observés entre les particules incidentes, comme par exemple un effet de recuit lors de l'irradiation simultanée avec des particules  $\alpha$  et des ions lourds, c'est-à-dire dans des conditions similaires à une désintégration  $\alpha$  ayant lieu dans au sein d'un verre radioactif. De plus, nous avons utilisé ici des verres très simples : on peut se demander si les effets détectés sur ces verres modèles sont comparables à ceux qui seraient subis par le verre industriel composé d'une trentaine d'oxydes. L'objectif du Chapitre 5 sera ainsi d'apporter des éléments de réponse à ces questions.



# Chapitre 5

## ALTÉRATION D'UN VERRE RADIOACTIF ÉMETTEUR ALPHA

---

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'altération d'un verre dont les caractéristiques sont plus proches de celles du verre nucléaire en situation de stockage. Nous nous concentrerons ici sur l'étude d'un verre complexe radioactif, principalement émetteur  $\alpha$ , *via* deux approches complémentaires : la modélisation du dépôt d'énergie des particules  $\alpha$  dans le système et l'étude expérimentale de l'altération du verre.

---



## 1 INTRODUCTION

L'ensemble des expériences présentées dans les chapitres précédents mettait en œuvre des verres borosilicatés de compositions simplifiées par rapport au verre de confinement choisi en France (R7T7) et des irradiations externes réalisées sur des accélérateurs de particules. Cette approche « modèle » nous a permis de découpler les effets dus à l'irradiation et d'apporter des réponses du point de vue des mécanismes et des évolutions structurales grâce à un panel relativement large de techniques de caractérisations.

Toutefois, le système réel du verre de confinement lors de l'arrivée de l'eau à son contact est plus complexe. En effet, le verre nucléaire R7T7 comporte une trentaine d'oxydes et il est radioactif : des décroissances de type alpha, beta et gamma ont lieu en son sein et les rayonnements atteignent également son environnement. Dans un premier temps, les radioactivités beta et gamma sont majoritaires, puis la radioactivité alpha devient prédominante à partir d'environ 300 ans (Figure 126). C'est ce type de radioactivité qui va perdurer sur le long terme et notamment lors de l'arrivée de l'eau au contact du verre (après quelques milliers d'années).

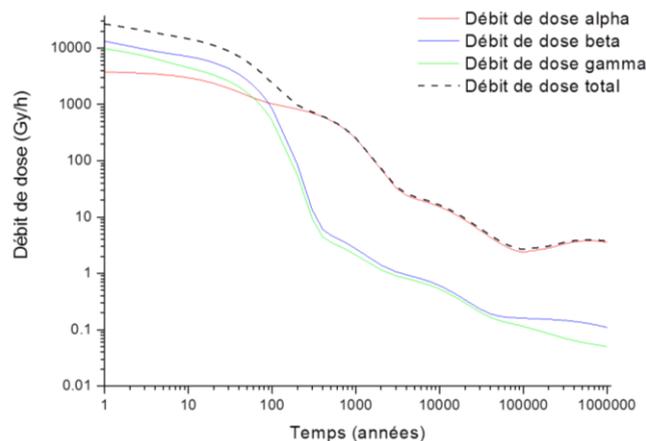


Figure 126 – Évolution au cours du temps du débit de dose dans un colis type R7T7

Dans ce chapitre nous avons voulu nous intéresser à un système plus complet et donc plus proche de la réalité en étudiant un verre complexe (type SON68) et radioactif. Nous avons choisi d'étudier un émetteur  $\alpha$  uniquement, car c'est le plus représentatif de l'état du verre au moment de l'arrivée de l'eau au contact du colis. Notre choix s'est porté sur un verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$  à 0,4 % en masse d'oxyde, dont le débit de dose  $\alpha$  est très important ( $\approx 21 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) et qui a subi une dose cumulée significative avant la mise en altération. L'objectif de cette expérience est de déterminer l'effet de la radioactivité  $\alpha$  sur la cinétique d'altération du verre complexe et sur la structure de sa pellicule d'altération.

Dans une première partie, le système a été étudié par modélisation afin de mieux comprendre comment se répartit l'énergie déposée par les particules  $\alpha$  dans l'eau, à l'interface avec le verre radioactif. Ce travail a permis d'accéder à des données de base sur le système expérimental dont l'étude fait l'objet de la seconde partie. Cette seconde partie porte sur la cinétique de lixiviation de ce verre complexe fortement radioactif, émetteur  $\alpha$  et sur le comportement du curium, élément dopant de ce verre de laboratoire et actinide mineur présent dans le verre industriel.

## 2 MODÉLISATION DU SYSTÈME

### 2.1 Objectif et principe

#### 2.1.1 Objectif

Afin de prendre en compte les effets de l'auto-irradiation  $\alpha$  sur le comportement du verre à l'altération, il est nécessaire de déterminer de quelle façon se dépose l'énergie des particules  $\alpha$  émises par le verre à l'interface entre le verre et l'eau. En effet, la chimie de l'eau peut être modifiée par les processus radiolytiques induits par la radioactivité  $\alpha$  du verre, ce qui peut avoir un impact sur les propriétés de la solution et sur l'altération du verre. De plus, le parcours de la particule  $\alpha$  est faible (45  $\mu\text{m}$  dans l'eau pour une particule d'énergie 5,8 MeV) et ceci peut induire des hétérogénéités locales au niveau de la chimie de l'eau ainsi que de la réactivité qui en découle. Une approche de modélisation a donc été retenue afin d'accéder à des données, notamment le profil de débit de dose  $\alpha$ , à une échelle micronique.

Dans la littérature, d'autres approches ont déjà été utilisées afin de déterminer le profil de débit de dose  $\alpha$  à l'interface entre l'eau et le combustible  $\text{UO}_2$ , dans le cadre des études sur le stockage géologique direct du combustible nucléaire usé [Garisto 1989, Sunder 1998, Nielsen *et al.* 2006, Poulesquen *et al.* 2006]. Cependant, ces études se sont concentrées sur le profil de débit de dose dans l'eau et n'ont pas pris en compte le profil de débit de dose du côté du matériau émetteur. De plus, à notre connaissance, aucune étude n'a à ce jour été réalisée sur le verre nucléaire.

#### 2.1.2 Mise en œuvre

##### 2.1.2.1 Matériau choisi

L'objectif de ce chapitre est d'étudier un verre complexe de type R7T7 émetteur  $\alpha$ . Le verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$  à 0,4 % en masse d'oxyde choisi dans notre étude comporte environ 30 oxydes et ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 24. Sa composition est donnée dans la partie 1.1.2 du Chapitre 2. Le verre est dopé en oxyde de Cm qui est principalement du  $^{244}\text{Cm}$  mais sa composition isotopique évolue au cours du temps (son principal descendant est le  $^{240}\text{Pu}$ ). Dans ce travail, nous avons choisi de considérer que la totalité de l'activité du verre était attribuée au  $^{244}\text{Cm}$ , celui-ci contribuant en réalité à  $\approx 99\%$  du débit de dose total.

Caractéristiques	Valeurs
Masse volumique	2,75 g.cm <sup>-3</sup>
Énergie moyenne des particules $\alpha$ émises	5,8 MeV
Débit de dose	21 kGy.h <sup>-1</sup>
Activité $\alpha$	6,1.10 <sup>9</sup> Bq.g <sub>verre</sub> <sup>-1</sup>

Tableau 24 – Caractéristiques du verre dopé au  $^{244}\text{Cm}$  utilisé pour la modélisation du dépôt d'énergie à l'interface verre/eau

Afin de limiter le temps de calcul, une composition très simplifiée de ce verre, appelée CJ1, a été utilisée [Jegou 1998]. Seuls les trois oxydes majoritaires ont été conservés, respectant cependant les ratios initiaux. Le Tableau 25 présente sa composition massique en oxydes.

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
% massique	68,1	21,0	10,9

Tableau 25 – Compositions massiques (en %wt en oxydes) du verre utilisé pour la modélisation du dépôt d'énergie à l'interface verre/eau

Cette simplification a été validée par une étude similaire menée précédemment sur un verre dopé en <sup>239</sup>Pu [Mougnaud *et al.* 2015]. En effet, l'influence du passage d'une composition à 9 oxydes à une composition à 3 oxydes a montré que les résultats sur le débit de dose n'étaient pas modifiés de façon significative, l'écart restant inférieur à 2 %, c'est-à-dire compris dans la déviation standard du calcul lui-même. En revanche, le temps de calcul était diminué de 27 %. Une composition de verre très simplifiée suffit donc à décrire correctement le système, si la densité du verre est respectée.

### 2.1.2.2 Code de calcul MCNPX

Le flux de particules et le débit de dose ont été calculés par le code MCNPX. Il s'agit de l'extension de MCNP (*Monte-Carlo N-Particle Transport Code*), qui est un code de transport basé sur la résolution de l'équation de transport de Boltzmann en utilisant la méthode aléatoire d'échantillonnage Monte Carlo [X-5\_Monte-Carlo\_Team 2003].

MCNPX a été choisi car il permet de simuler le dépôt d'énergie dû à des particules légères (électrons,  $\alpha$ ...) dans des systèmes dont la géométrie peut être adaptée aux différentes expériences. De plus, ce code de calcul présente l'avantage de simuler le passage des particules à travers les matériaux à une échelle variant du centimètre au micromètre. Le parcours des particules  $\alpha$  d'énergie 5,8 MeV (énergie moyenne des particules  $\alpha$  émises lors de la désintégration du <sup>244</sup>Cm) dans les matériaux considérés ici, le verre et l'eau, a été calculé en utilisant le logiciel SRIM 2008 [Ziegler *et al.* 2008]. Il est donné dans le Tableau 26.

Parcours maximal d'une particule $\alpha$ d'énergie 5,8 MeV :	
dans l'eau ( $\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$ )	45,6 $\mu\text{m}$
dans le verre ( $\rho = 2,75 \text{ g.cm}^{-3}$ )	13,1 $\mu\text{m}$

Tableau 26 – Parcours d'une particule  $\alpha$  dans les matériaux considérés, calculé à l'aide du logiciel SRIM 2008 [Ziegler *et al.* 2008]

L'échelle de simulation proposée par le code de calcul MCNPX est donc cohérente avec le parcours des particules  $\alpha$  dans la configuration étudiée ici.

### 2.1.2.3 Systèmes étudiés

L'altération du verre dans l'eau est couramment étudiée grâce à l'utilisation du verre sous forme de poudre. Dans un premier temps, un système simple constitué d'un grain de verre entouré d'eau a été simulé. Le grain de verre est modélisé comme une sphère dans laquelle l'émission des particules  $\alpha$  est homogène et isotrope. L'étude expérimentale, développée dans la partie 3, sur laquelle s'est appuyée la modélisation, considère une poudre de verre

de granulométrie 63 - 125  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le rayon  $R$  des grains de verre sphériques simulés a donc été fixé à 50  $\mu\text{m}$ , le diamètre de 100  $\mu\text{m}$  étant centré dans la gamme de granulométrie définie. Afin d'accéder à l'évolution du dépôt d'énergie en fonction de la distance par rapport au centre du grain, celui-ci ainsi que l'eau environnante ont été virtuellement découpés en couches successives de part et d'autre de l'interface verre/eau, sur une distance correspondant au parcours des particules (les 25 derniers micromètres du verre avant l'interface, les 50 premiers micromètres de l'eau après l'interface, qui est considérée comme l'origine de l'axe). L'épaisseur des couches ainsi définies a été adaptée à la précision nécessaire, entre 1  $\mu\text{m}$  pour les couches éloignées de l'interface et 0,25  $\mu\text{m}$  pour les couches entourant l'interface (de  $-5 \mu\text{m}$  à  $+5 \mu\text{m}$ ). Cette géométrie est décrite sur la Figure 127.

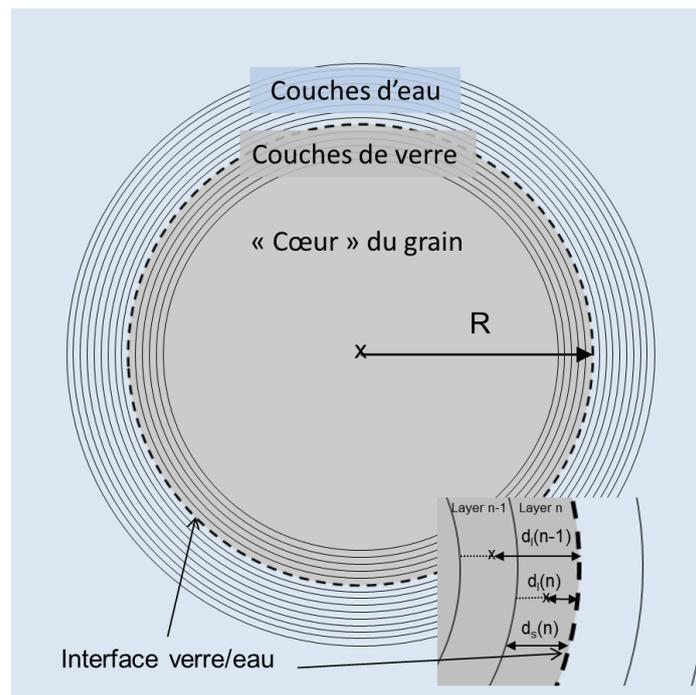


Figure 127 – Représentation schématique, utilisée pour la simulation, d'un grain de verre entouré d'eau. L'interface verre/eau est considérée comme l'origine de l'axe.  $d_s$  représente la distance entre une surface définie et l'origine, tandis que  $d_l$  représente la distance entre le centre de la couche considérée et l'origine

Nous avons vu que le parcours des particules  $\alpha$  issues du  $^{244}\text{Cm}$  dans l'eau était d'environ 45  $\mu\text{m}$ . Les particules  $\alpha$  émises par un grain de verre peuvent donc atteindre l'environnement des grains voisins. Ainsi, il convient de prendre en compte, dans le cas d'une poudre de verre constituée d'une multitude de grains immergés dans l'eau, les recouvrements entre les profils de dépôt d'énergie des différents grains. Les interactions des champs d'irradiation entre les grains ont donc été considérées dans un second temps, en modélisant la poudre de verre comme un arrangement périodique de type Cubique Centré (CC) de grains de verre sphériques. Les données expérimentales, pour une poudre de granulométrie 63 – 125  $\mu\text{m}$ , donnent une compacité de 0,5 [Blet *et al.* 2002]. Pour respecter ce critère tout en conservant un arrangement périodique de type CC, on suppose dans un premier temps que les grains de verre ne se touchent pas. La maille unitaire est décrite sur la Figure 128. Dans une expérience réelle de lixiviation sans agitation mécanique, il est évident

qu'en certains points, les grains de verre sont en contact : les différences que cela induit seront considérées également dans un second temps.

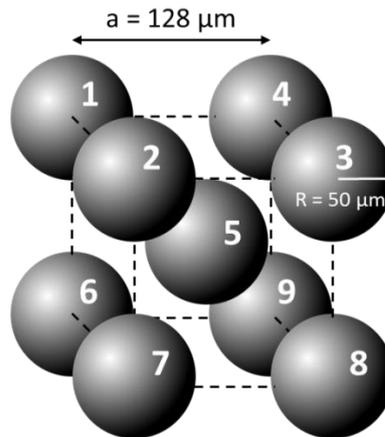


Figure 128 – Représentation schématique de la maille unitaire de l'empilement choisi pour simuler une poudre de verre

## 2.2 Résultats

### 2.2.1 Grandeurs calculées

Le code de calcul MCNPX permet d'obtenir différentes données. Nous nous sommes intéressés ici plus particulièrement au calcul du flux de particules traversant l'interface et au débit de dose de part et d'autre de l'interface. Le code de calcul donne des résultats normalisés pour une particule source, dans notre cas une particule  $\alpha$  de 5,8 MeV.

Le flux de particules « F » traversant les surfaces définies est calculé, à partir de la valeur «  $F_0$  » du flux de particules traversant chaque surface par particule source, via l'Équation 20 :

$$F = F_0 \times A \quad \text{Équation 20}$$

Avec :

F = flux de particules traversant la surface [ $\text{part.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]

$F_0$  = flux de particules traversant la surface par particule source [ $\text{part.cm}^{-2}.\text{(part\_source)}^{-1}$ ]

A = activité du système [ $\text{Bq} = \text{part\_source}.\text{s}^{-1}$ ]

Le débit de dose est calculé, dans chaque volume élémentaire (défini comme une couche de verre ou d'eau), à partir de l'énergie déposée dans ce volume pour chaque particule source, par unité de masse. L'Équation 21 donne la formule de calcul du débit de dose.

$$\dot{D} = Ed_0 \times A \times C \quad \text{Équation 21}$$

Avec :

$\dot{D}$  = débit de dose [ $\text{Gy.h}^{-1}$ ]

$Ed_0$  = densité moyenne d'énergie déposée par particule source [ $\text{MeV.g}^{-1}.\text{Part\_source}^{-1}$ ]

C = facteur de conversion =  $5.76 \cdot 10^{-7}$  [ $\text{s.h}^{-1}.\text{J.MeV}^{-1}.\text{g.kg}^{-1}$ ]

Les données de sortie calculées par le code MCNPX sont données avec la largeur de la distribution statistique correspondante.

## 2.2.2 Profil de dépôt d'énergie à l'interface

### 2.2.2.1 Évolution du flux de particules

Le flux de particules traversant chaque surface est calculé en fonction de la distance  $d_s$  entre la surface en question et l'interface verre/eau. C'est une grandeur qui évolue de façon continue à l'interface, comme le montre la Figure 129.

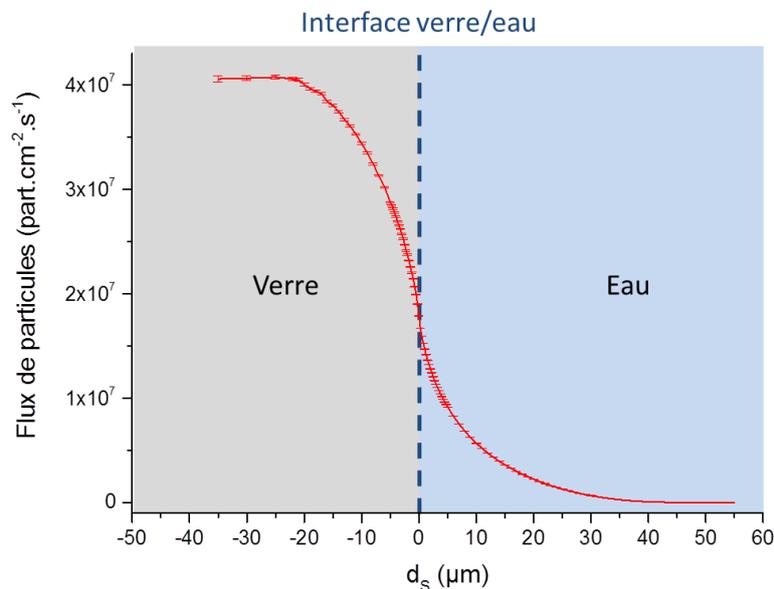


Figure 129 – Profil du flux de particules traversant les différentes interfaces correspondant aux couches élémentaires éloignées d'une distance  $d_s$  de l'interface

Nous pouvons distinguer 4 zones dans le profil du flux de particules :

- $-R < d_s < -20$  μm : le flux de particules est constant et vaut  $4,1 \cdot 10^6 \pm 0,5\%$  part./cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. On peut considérer qu'il s'agit de la valeur atteinte dans un système infini (sans interface) ;
- $-20$  μm  $< d_s < 0$  μm (interface) : le flux de particules diminue rapidement jusqu'à atteindre  $1,8 \cdot 10^6 \pm 0,2\%$  part./cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Les particules ont la possibilité de sortir du grain de verre car leur parcours ( $\approx 20$  μm) est inférieur à la distance  $d_s$ . La diminution du flux de particules déterminée ici traduit cette observation ;
- $0$  μm  $< d_s < +45$  μm : le flux de particules diminue progressivement depuis l'interface, puisque les particules  $\alpha$  sont émises uniquement dans le verre et non dans l'eau ;
- $d_s > +45$  μm : le flux de particules devient nul car les particules  $\alpha$  émises à l'extrême surface du grain de verre ne peuvent pas traverser une surface située au-delà de leur parcours maximal de 45,6 μm dans l'eau.

### 2.2.2.2 Évolution du débit de dose à l'interface

Le débit de dose a été calculé à l'intérieur de chaque couche de verre et d'eau, définie par la distance  $d_l$  entre le centre de la couche et l'interface verre/eau. La Figure 130 montre l'évolution de cette grandeur à l'interface verre/eau.

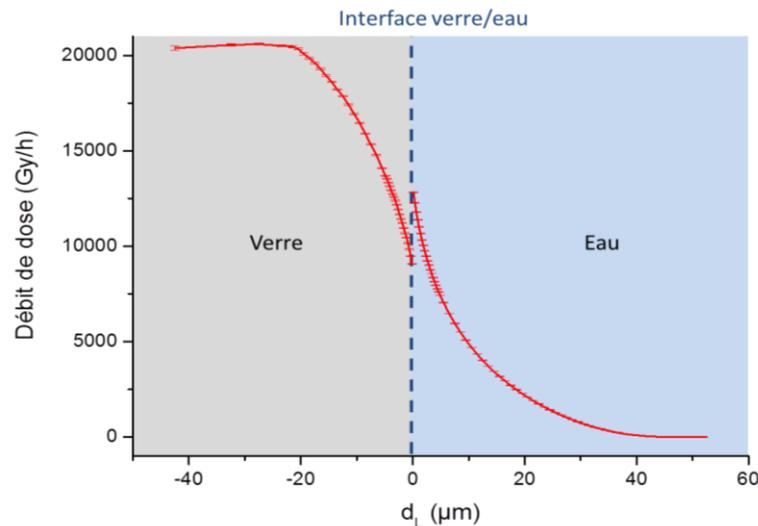


Figure 130 - Profil du débit de dose dans les couches éloignées d'une distance  $d_L$  de l'interface

L'allure globale de l'évolution du débit de dose en fonction de la distance  $d_L$  à l'interface est très comparable à celle du flux de particules. On peut de la même façon y distinguer 4 zones :

- $-R < d_L < -20 \mu\text{m}$  : le débit de dose dans le verre est constant et vaut  $20\,570 \pm 0,3 \text{ \% Gy.h}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec la valeur de  $21\,500 \text{ Gy.h}^{-1}$  calculée par décroissance isotopique d'après la composition isotopique du verre à son élaboration. Le code de calcul MCNPX permet donc de décrire avec précision le débit de dose au sein du verre, qui est ici celui d'un système infini (sans interface) ;
- $-20 \mu\text{m} < d_L < 0 \mu\text{m}$  (interface) : le débit de dose diminue de façon exponentielle jusqu'à atteindre  $9\,080 \pm 0,2 \text{ \% Gy.h}^{-1}$  à l'interface, ce qui est cohérent avec une diminution du nombre de particules traversant l'interface externe du grain de verre et donc contribuant de moins en moins au débit de dose dans le verre lorsque l'on s'approche de l'interface. Ce résultat peut être mis en relation avec les expériences de lixiviation. En effet, l'épaisseur de la pellicule d'altération développée à l'interface verre/eau est typiquement inférieure à quelques micromètres [Frugier *et al.* 2008]. Cela implique que la prise en compte du débit de dose théorique dans le volume du grain de verre est généralement une estimation majorante pour le débit de dose réel subi par la pellicule d'altération ;
- $0 \mu\text{m} < d_L < +45 \mu\text{m}$  : le débit de dose décroît exponentiellement pour passer de  $12\,830 \pm 0,2 \text{ \% Gy.h}^{-1}$  à  $0 \text{ Gy.h}^{-1}$ . Cela est cohérent avec le parcours maximum des particules  $\alpha$  de 5,8 MeV dans l'eau, émises depuis la surface externe du verre et atteignant l'eau ;
- $d_L > +45 \mu\text{m}$  : le débit de dose reste nul puisqu'aucune particule émise par le verre ne peut aller au-delà de cette distance.

### Discontinuité à l'interface

Cette courbe montre que le débit de dose à l'interface verre/eau est discontinu, contrairement à ce qui est observé pour le flux de particules. À l'interface, le débit de dose dans l'eau est supérieur au débit de dose dans le verre. Le rapport  $Q_i$  entre les débits de

dose à l'interface est égal ici à  $1,41 \pm 0,01$ . Cette discontinuité s'explique par la discontinuité des densités des matériaux à l'interface, et des valeurs de transfert d'énergie linéiques (TEL) des particules quand elles passent d'un matériau à l'autre. En effet, on peut écrire le débit de dose dans un matériau traversé par un flux de particules par l'Équation 22 [Spinks *et al.* 1990, Sunder 1998] :

$$\dot{D} = K \cdot F \cdot \left( -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE}{dx} \right) \quad \text{Équation 22}$$

Avec :

$\dot{D}$  = débit de dose [ $\text{Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ ]

K = une constante =  $1,73 \cdot 10^{12}$

F = flux de particules [ $\text{part} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$\frac{dE}{dx}$  = transfert d'énergie linéique (TEL) [ $\text{MeV} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

$\rho$  = masse volumique du matériau [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]

Cette équation peut s'appliquer au calcul d'un débit de dose  $\alpha$  à l'interface entre deux matériaux différents. Comme vu précédemment, le flux de particules doit être égal de part et d'autre de l'interface. Nous pouvons donc exprimer le rapport  $Q_i$  entre le débit de dose dans l'eau et le débit de dose dans le verre par l'Équation 23 :

$$Q_i = \frac{\dot{D}(\text{eau})}{\dot{D}(\text{verre})} = \frac{\left[ \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE}{dx} \right]_{\text{eau}}}{\left[ \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE}{dx} \right]_{\text{verre}}} \quad \text{Équation 23}$$

On peut ainsi calculer une valeur théorique du rapport  $Q_i$  entre le débit de dose dans l'eau et le débit de dose dans le verre à l'interface à partir des données de TEL et de masses volumiques. Pour une particule  $\alpha$  de 5,8 MeV, une énergie moyenne des particules lorsqu'elles sortent du grain de verre a été calculée en utilisant l'approche de Garisto [Garisto 1989] et vaut 3,2 MeV. Le TEL dans l'eau et dans le verre ont été calculées pour cette énergie à l'aide du logiciel SRIM 2008 [Ziegler *et al.* 2008] et les données correspondantes sont présentées dans le Tableau 27 :

Matériaux	Masse volumique	TEL
Eau	$1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$122,8 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$
Verre	$2,75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$245,0 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$

Tableau 27 – Masses volumiques de l'eau et du verre et valeurs du TEL dans ces matériaux pour une particule  $\alpha$  de 3,2 MeV

D'après ces données, la valeur théorique du rapport  $Q_i$  est de 1,37 soit un écart inférieur à 5 % par rapport à la valeur déterminée d'après la courbe de simulation.

Nous pouvons également nous demander si cette valeur dépend de l'énergie de la particule incidente. En effet, nous savons que le TEL dépend fortement de l'énergie pour un même matériau. Les valeurs de TEL ont été déterminées par le logiciel SRIM pour des énergies

comprises entre 0,010 et 5,8 MeV, dans l'eau et dans le verre, et sont présentées sur la Figure 131.

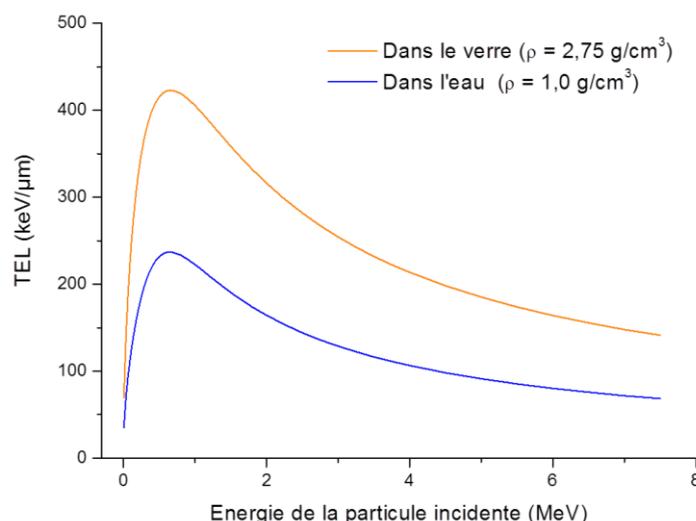


Figure 131 – Évolution du TEL en fonction de l'énergie de la particule incidente, dans le verre et dans l'eau (d'après SRIM 2008 [Ziegler et al. 2008])

L'allure de ces courbes (pour le verre et l'eau) est comparable, bien que les valeurs dans les deux matériaux soient différentes. Pour chaque énergie entre 0,010 et 5,8 MeV, les valeurs  $\left[\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE}{dx}\right]$  dans le verre et dans l'eau sont calculées et tracées sur la Figure 132 :

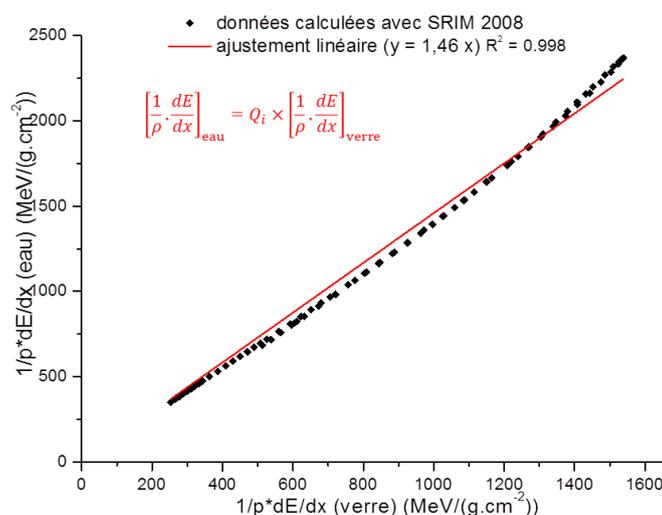


Figure 132 – Évolution des valeurs de TEL normalisées par la masse volumique dans l'eau et dans le verre, pour des particules incidentes d'énergie comprise entre 10 keV et 5,8 MeV. En rouge, droite de régression linéaire

On peut constater que quelle que soit l'énergie, dans la gamme étudiée, le rapport  $Q_i$  entre les débits de doses, calculé par une approche théorique, est constant. Une régression linéaire réalisée sur ces données donne une valeur de  $Q_i = 1,46 \pm 0,01$  ( $R^2 = 0,998$ ). Cette valeur est cohérente avec la valeur du rapport entre les débits de dose à l'interface donnée par la simulation, qui était de 1,41. L'écart est ici inférieur à 4 % seulement. On peut donc dire que la description de l'interface utilisée pour la simulation par MCNPX donne des

résultats très cohérents avec les phénomènes physiques liés à l'irradiation de l'interface. En effet, une description fine de l'interface est nécessaire pour obtenir une valeur cohérente entre les différentes méthodes de calcul car le code MCNPX donne un débit de dose moyen dans un volume et pas une valeur à un point donné. Nous avons utilisé un pas de  $0,25 \mu\text{m}$  à l'interface et cette valeur permet de déterminer un facteur  $Q_i$  cohérent, ce pas semble donc suffisant pour décrire l'interface ici.

### Ajustement des courbes

Nous avons vu que, de part et d'autre de l'interface, le débit de dose semblait décroître de façon exponentielle. En effet, les deux courbes du débit de dose, dans le verre et dans l'eau, peuvent être ajustées avec une fonction exponentielle décroissante décrite par l'Équation 24 :

$$y = A e^{-\frac{x}{\delta}} + D_0 \quad \text{Équation 24}$$

Cet ajustement est tracé sur la Figure 133 et les paramètres déterminés dans chaque cas sont donnés dans le Tableau 28 : on peut constater que le profil du débit de dose peut être ajusté avec un très bon coefficient de corrélation par une exponentielle décroissante.

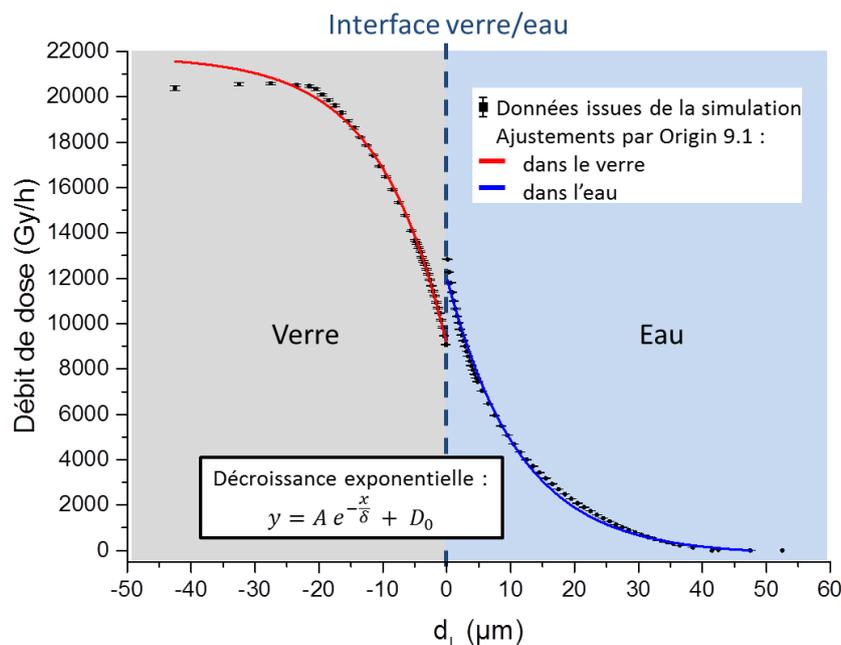


Figure 133 – Profil de débit de dose à l'interface verre/eau d'après les calculs de simulation par MCNPX ; ajustements par une exponentielle décroissante de chaque segment (Origin 9.1)

	A	$\delta$	$D_0$	$R^2$
<b>Dans le verre</b>	- 12720	- 10,6	21790	0,998
<b>Dans l'eau</b>	+ 12226	+ 11,3	-181	0,99

Tableau 28 – Paramètres d'ajustement des exponentielles décroissantes utilisées pour décrire le profil du débit de dose dans le verre et dans l'eau et valeur du coefficient de corrélation correspondant

Toutefois, afin de donner un sens physique à ces paramètres d'ajustement obtenus numériquement, nous proposons un modèle plus général. En effet, on peut décrire l'évolution du débit de dose dans le verre en fonction de la distance  $d_L$  par rapport à l'interface par l'Équation 25 :

$$\dot{D}_{verre} = \dot{D}_{cœur\ du\ verre} - \left( \frac{\dot{D}_{cœur\ du\ verre}}{2} \right) \times \exp\left( \frac{d_L}{R_{p\ verre}/4} \right) \quad \text{Équation 25}$$

Et l'évolution du débit de dose dans l'eau par Équation 26 :

$$\dot{D}_{eau} = \left( \frac{\dot{D}_{cœur\ du\ verre} \times Q_i}{2} \right) \times \exp\left( \frac{-d_L}{R_{p\ eau}/4} \right) \quad \text{Équation 26}$$

Avec dans notre cas :

$$\dot{D}_{cœur\ du\ verre} = 20\ 570\ \text{Gy/h}$$

$$Q_i = 1,41$$

$$R_{p\ verre} = \text{parcours maximal d'une particule } \alpha \text{ de } 5,8\ \text{MeV} \text{ dans le verre} = 23,1\ \mu\text{m}$$

$$R_{p\ eau} = \text{parcours maximal d'une particule } \alpha \text{ de } 5,8\ \text{MeV} \text{ dans l'eau} = 45,6\ \mu\text{m}$$

Le profil de débit de dose calculé à partir de ce modèle général est comparé aux données de simulation MCNPX sur la Figure 134.

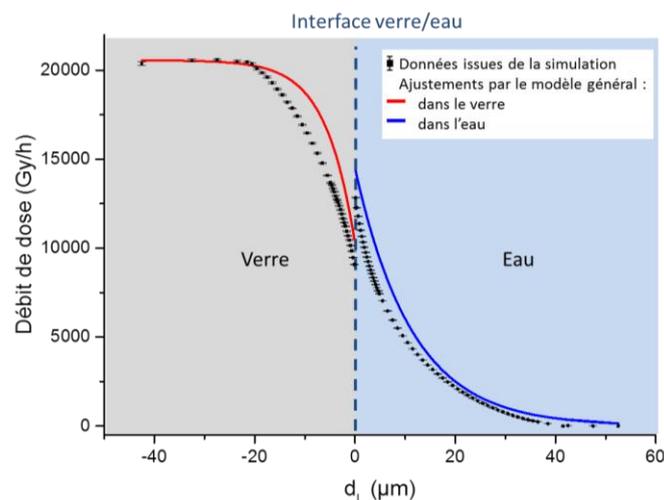


Figure 134 – Profil de débit de dose à l'interface verre/eau d'après la simulation par MCNPX et d'après le modèle général proposé (Équation 25 et Équation 26)

On peut constater que l'évolution du débit de dose à l'interface est relativement bien décrite par ce modèle très général. Le profil de débit de dose dans l'eau est très proche, tandis que

le profil du côté du verre est un peu plus éloigné mais reste comparable. L'écart entre les valeurs de la simulation et le profil donné par le modèle atteint 15 % au maximum (pour  $d_L \approx 10 \mu\text{m}$ ). L'effet du rayon du grain de verre considéré a été étudié et nous avons montré que l'approximation plane, considérée implicitement dans les équations du modèle proposé, est applicable pour un rayon supérieur à  $200 \mu\text{m}$  [Mougnaud *et al.* 2015]. L'approximation faite ici pour un rayon de  $50 \mu\text{m}$  induit donc une erreur supplémentaire.

Le facteur pré-exponentiel déterminé dans le modèle général permet de prendre en compte le fait que les particules  $\alpha$  ne sont émises que du côté du verre, et de façon isotrope : la moitié des particules émises passent à travers l'interface tandis que l'autre moitié des particules sont émises dans l'autre direction. Le facteur  $\frac{\dot{D}_{\text{coeur du verre}}}{2}$  doit donc être pris en compte. Le facteur  $Q_i$  permet de rendre compte de la discontinuité du débit de dose à l'interface et donc de calculer le débit de dose à l'interface dans l'eau à partir du débit de dose dans le verre.

### 2.2.3 Application à une poudre de verre

Nous avons pu déterminer le profil de débit de dose dans l'eau autour d'un grain de verre isolé. Nous pouvons maintenant nous interroger sur le débit de dose dans l'eau entre les grains de verre au sein d'une poudre.

La Figure 135 décrit deux plans et certains points particuliers de la maille unitaire considérée.

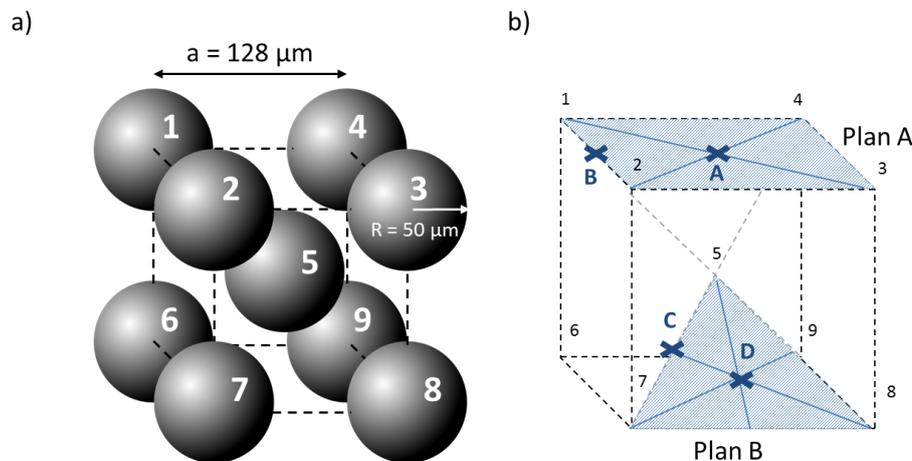


Figure 135 – Représentation schématique de la maille unitaire de l'empilement choisi pour simuler une poudre de verre : a) schéma en 3 dimensions des grains de verres et b) représentation schématique des différents points importants et des plans intéressants dans la cellule

La plus petite distance  $\Delta$  entre deux grains de verre dans une maille cubique centrée de paramètre  $a$  est la distance séparant les sphères 5 et 7 dans le plan B de la Figure 135 – b. Nous pouvons écrire la condition de non-recouvrement entre les champs d'irradiations des grains de verre de cette maille :

$$\Delta = \frac{a \times \sqrt{3}}{2} \geq 2R + 2R_{p(eau)} \quad \text{Équation 27}$$

Cette condition est illustrée sur la Figure 136.

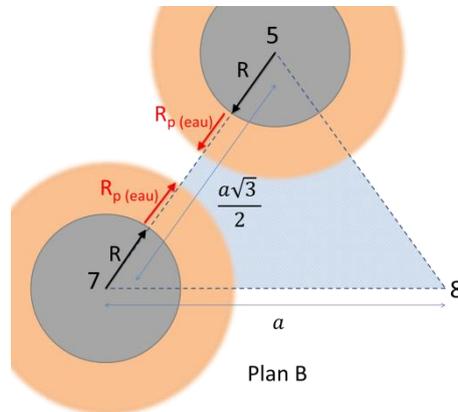


Figure 136 – Détail du plan B de la maille unitaire, avec 2 grains de verre et leur champ d'irradiation représentés

Pour des paramètres  $a$  et  $R$  correspondants aux données expérimentales d'une poudre de verre de granulométrie  $63 - 125 \mu\text{m}$  et de compacité  $0,5$ , ce critère n'est jamais respecté. On peut donc considérer que dans le cas d'une expérience de lixiviation d'une poudre de verre il y a toujours des recouvrements entre les champs d'irradiation des différents grains de verre. Il est maintenant nécessaire de déterminer si ces recouvrements peuvent induire une augmentation significative du débit de dose dans l'eau autour des grains de verre.

Dans un premier temps, le débit de dose a été calculé en certains points particuliers de la maille unitaire considérée. Ils sont notés sur la Figure 135 - b. Le débit de dose a été calculé en utilisant les données de simulation acquises grâce au code MCNPX. Le débit de dose total en un point est calculé en ajoutant les contributions des différentes sphères de la maille unitaire, d'après la distance entre le point et les surfaces de ces sphères. Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le Tableau 29. Ils montrent que le débit de dose peut être légèrement supérieur au débit de dose à l'interface qui est de  $12\,830 \text{ Gy/h}$ , par exemple au point C où le débit de dose atteint  $14\,075 \text{ Gy/h}$ . Ce débit de dose reste cependant assez proche et toujours inférieur à celui du cœur du grain de verre, qui est de  $20\,570 \text{ Gy/h}$ .

Point	Sphères les plus proches de ce point	Distance entre le point et le centre de la sphère ( $\mu\text{m}$ )	Distance entre le point et la surface de la sphère ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de sphères contribuant au débit de dose <sup>9</sup>	Débit de dose correspondant à cette distance (Gy/h)	Total par type de sphère	Débit de dose total (Gy/h)
A	1/2/3/4	90,5	40,5	4	76	304	7447
	5	64	14	2	3572	7143	
B	5	90,5	40,5	2	76	152	7295
	1 et 2	64	14	2	3572	7143	
C	7 et 5	55,4	5,4	2	7037	14074	14074
	8	106,1	56,1	2	0	0	
D	7 et 8	70,8	20,8	2	2084	4168	8858
	5	60,3	10,3	1	4690	4690	

Tableau 29 – Débits de dose calculés en différents points de la maille unitaire (pour rappel, le débit de dose au cœur du verre vaut 20 570 Gy/h)

Afin de s'assurer de la représentativité des points sélectionnés et de vérifier l'évolution du débit de dose de manière plus précise dans l'ensemble de l'eau interstitielle (entre les grains de verre), une deuxième approche a été mise en œuvre. Deux plans de la maille unitaire sont considérés, le plan A et le plan B, représentés sur la Figure 135 – b. Le débit de dose a été déterminé en chaque point de cette maille unitaire en utilisant le modèle général décrit par l'Équation 26 pour calculer la contribution de chacune des sphères du plan. Le résultat de cette cartographie est présenté sur la Figure 137.

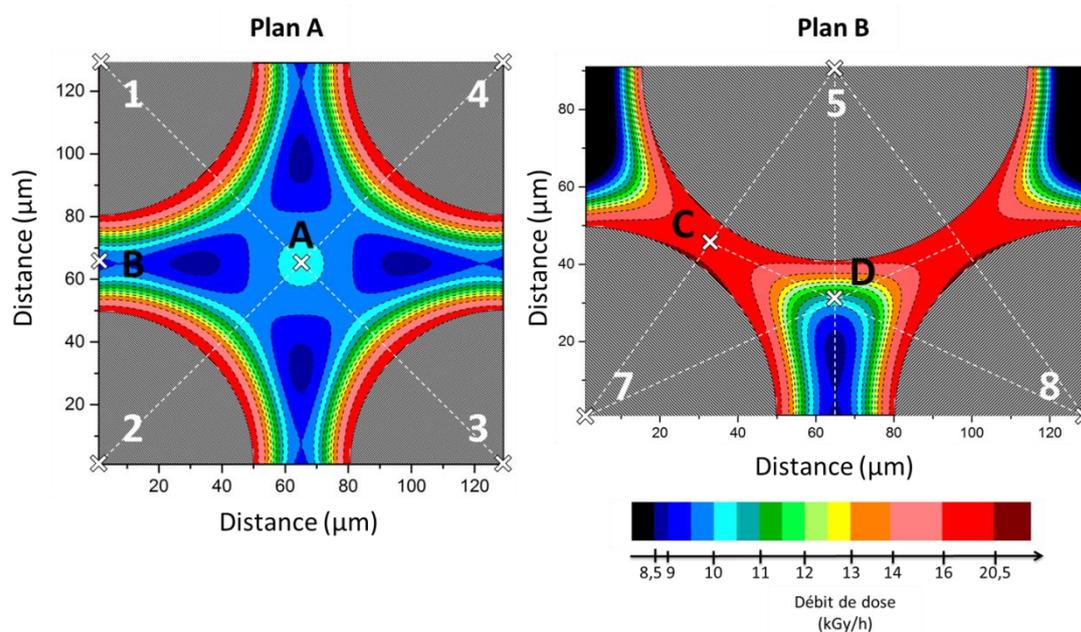


Figure 137 – Cartographie du débit de dose dans les plans A et B

<sup>9</sup> En considérant si nécessaire les sphères de la cellule voisine

- Dans le plan A, le débit de dose aux interfaces est plus important (16-20 Gy/h) que celui de l'interface d'une sphère isolée. Il reste cependant inférieur à celui du cœur du grain de verre (21 kGy/h). Le débit de dose diminue rapidement lorsque l'on s'éloigne des sphères, pour atteindre des valeurs inférieures à 10 kGy/h. On peut noter une légère augmentation au centre du plan, liée à la contribution de la sphère 5 et de son équivalent au-dessus, dans la cellule voisine ;
- Dans le plan B, le débit de dose est globalement plus important que dans le plan A car les grains de verre sont plus proches les uns des autres. Le débit de dose atteint 20,5 kGy/h à l'interface verre/eau des sphères 7 et 8.

On peut remarquer que les valeurs du débit de dose aux points représentatifs de la maille unitaire sont surestimées dans le cas de la cartographie par rapport aux calculs présentés dans le Tableau 29. Nous avons vu que les équations du modèle général, utilisé dans le cas de la cartographie, surestimaient légèrement les valeurs, d'où l'écart noté ici.

D'après ces calculs, le débit de dose peut être supérieur à celui de l'interface verre/eau d'un grain de verre isolé mais ne dépasse pas la valeur du débit de dose au cœur du grain, soit 21 kGy/h. **Prendre en compte cette valeur du débit de dose dans l'eau pour les expériences de lixiviation induit donc une légère surestimation mais reste cohérent en première approximation.**

On peut calculer une valeur majorante du débit de dose moyen dans la maille unitaire. En considérant d'une part que le plan A est reproduit 6 fois pour une maille mais que chaque plan est partagé par 2 mailles, d'autre part que le plan B est reproduit 8 fois dans une maille et n'est pas partagé avec les mailles voisines, le débit de dose moyen dans la maille peut être calculé à partir des débits de doses moyens dans chacun des plans :

$$\dot{D}_{moyen} = \frac{6 \times \frac{1}{2} \times \dot{D}_{moyen\ plan\ A} + 8 \times 1 \times \dot{D}_{moyen\ plan\ B}}{6 \times \frac{1}{2} + 8 \times 1} \quad \text{Équation 28}$$

Avec  $\dot{D}_{moyen\ plan\ A} = 11$  kGy/h et  $\dot{D}_{moyen\ plan\ B} = 13$  kGy/h, d'où un débit de dose moyen dans la maille de  $\dot{D}_{moyen} = 12,4$  kGy/h.

Cette valeur est probablement majorante car nous avons considéré les plans de la cellule les plus pénalisants en termes de recouvrement mais aussi car nous avons vu que les valeurs étaient légèrement surestimées par les équations du modèle général utilisées.

L'ensemble des valeurs présentées dans cette partie ont été calculées en faisant l'approximation d'un modèle de maille unitaire dans laquelle les grains de verre, représentés par des sphères, n'étaient pas en contact les uns avec les autres, ceci afin de respecter le critère de compacité apparente de la poudre. Or dans une expérience réelle de lixiviation mettant en jeu une poudre de verre immergée dans l'eau sans agitation mécanique, il est évident qu'en certains points, les grains de verre se touchent. Dans ce cas, il est nécessaire de déterminer si le débit de dose dans ces zones de contact augmente de façon significative. Comme précédemment, une cartographie du débit de dose a été réalisée dans un plan équivalent au plan B décrit précédemment, dans lequel les sphères 7 et 5 et 5 et 8 sont en

contact direct. L'Équation 26 a été utilisée pour calculer les contributions des différentes sphères au débit de dose en chaque point du plan. Le résultat de ces calculs est présenté sur la Figure 138.

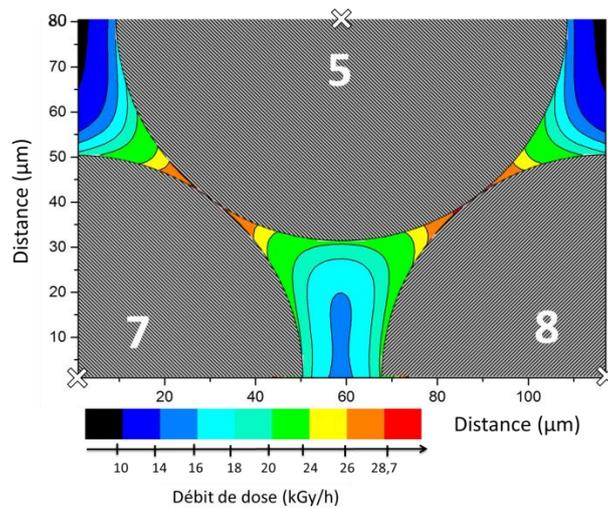


Figure 138 - Cartographie du débit de dose dans un plan de 3 sphères dans le cas de points de contact entre les sphères

Cette figure montre que dans des zones restreintes, proches des points de contact, le débit de dose peut être supérieur au débit de dose du cœur du verre (21 kGy/h). Il reste cependant toujours inférieur à 28,7 kGy/h. En effet, le débit de dose pour une zone de contact entre deux sphères ne peut dépasser une valeur maximale théorique, obtenue en ajoutant les contributions des débits de dose dans l'eau des deux sphères, pour  $d_L = 0$ . Cette valeur est donnée par l'Équation 29.

$$\dot{D}_{eau\ max} = \dot{D}_{eau\ lié\ à\ la\ sphère\ 1} + \dot{D}_{eau\ lié\ à\ la\ sphère\ 2}$$

$$\dot{D}_{eau\ max} = 2 \times \frac{\dot{D}_{cœur\ du\ verre} \times Q_i}{2} \quad \text{Équation 29}$$

$$\dot{D}_{eau\ max} = \dot{D}_{cœur\ du\ verre} \times Q_i$$

Cette valeur vaut, dans notre cas, 28,7 kGy/h. On peut donc dire que la valeur maximale du débit de dose reste du même ordre de grandeur que le débit de dose au cœur du grain de verre. De plus, les zones concernées par cette augmentation du débit de dose représentent une faible part de l'eau environnante.

### 2.3 Bilan de la modélisation

Dans cette partie, nous avons vu que le code de calcul MCNPX permettait de décrire de façon assez précise l'évolution du débit de dose dans l'eau autour des grains de verre, dans le cas d'un grain isolé et dans le cas d'une poudre. Un modèle général a également été proposé d'après ces résultats et permet de déterminer avec une bonne approximation et à partir de paramètres intrinsèques au matériau considéré, l'évolution du débit de dose à l'interface, de côté du verre comme du côté de l'eau (Équation 25 et Équation 26). L'application de ces résultats au cas d'une poudre de verre classiquement utilisée expérimentalement montre que l'utilisation de la valeur du débit de dose théorique calculé

pour le cœur du grain de verre ( $\approx 21$  kGy/h) permet une estimation majorante du débit de dose dans l'eau autour, sauf en quelques points de contact isolés. Cette conclusion peut se généraliser à d'autres types de verres, car nous avons vu que le débit de dose maximal dans l'eau restait du même ordre de grandeur que celui du cœur du grain de verre. On peut ajouter que l'évolution du débit de dose à l'intérieur du grain de verre montrait une décroissance significative dans la couche externe du grain, sur une distance d'environ  $20 \mu\text{m}$ . La pellicule d'altération créée à l'interface verre/eau reçoit donc un débit de dose inférieur à celui du cœur du grain.

### 3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons choisi dans cette partie d'étudier un verre complexe type SON68 émetteur  $\alpha$ . Un dopage à 0,4 % massique en oxyde de  $^{244}\text{Cm}$  a été utilisé afin de cumuler une dose  $\alpha$  relativement importante avant le début de l'expérience ( $\approx 3,3$  GGy). Le verre reste fortement émetteur pendant la durée de la lixiviation : le débit de dose  $\alpha$  est d'environ 21 kGy/h. Les caractéristiques radiologiques et la composition du verre étudié dans cette partie ont été détaillées dans le Chapitre 2.

L'expérience de lixiviation de ce verre a été lancée en avril 2014 et est toujours en cours. Nous ne discuterons donc ici que des données cinétiques acquises grâce aux analyses des prélèvements réguliers effectués sur le lixiviât, et non pas de données structurales car les prélèvements de poudre de verre altéré ne seront réalisés qu'en fin d'expérience (prévue pour le 2<sup>ème</sup> trimestre de 2017).

L'objectif de cette partie est de déterminer l'influence de l'auto-irradiation  $\alpha$  du verre sur sa phénoménologie et sa cinétique d'altération. Nous allons donc présenter les résultats de l'étude expérimentale de l'altération du verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$  et les discuter en les comparant aux résultats de lixiviation de deux autres verres réalisés dans les mêmes conditions [Rolland 2012, Rolland *et al.* 2013a] :

- Un verre SON68 non radioactif, désigné comme la référence ;
- Un verre radioactif dopé en émetteur  $\alpha$  (0,85 % massique en  $^{239}\text{PuO}_2$ ) et dont le débit de dose  $\alpha$  était d'environ  $150 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ , soit 140 fois plus faible que celui étudié ici, ce verre n'ayant pas cumulé de dose significative.

Toutes ces expériences de lixiviations ont été réalisées à 90°C dans une eau initialement pure, sous argon dans des pots de lixiviation instrumentés réalisés sur le même modèle que celui présenté dans la partie 2.2 du Chapitre 2, à un S/V compris entre  $20 \text{ cm}^{-1}$  et  $30 \text{ cm}^{-1}$  pour le verre non radioactif et radioactif respectivement.

#### 3.1 Cinétique d'altération

##### 3.1.1 Présentation des résultats

###### 3.1.1.1 Comportement des éléments traceurs

L'ensemble des données de lixiviation est donné en Annexe 5.8. Les pertes de masse normalisées pour les trois éléments traceurs de l'altération, le bore, le lithium et le sodium sont présentées sur la Figure 139.

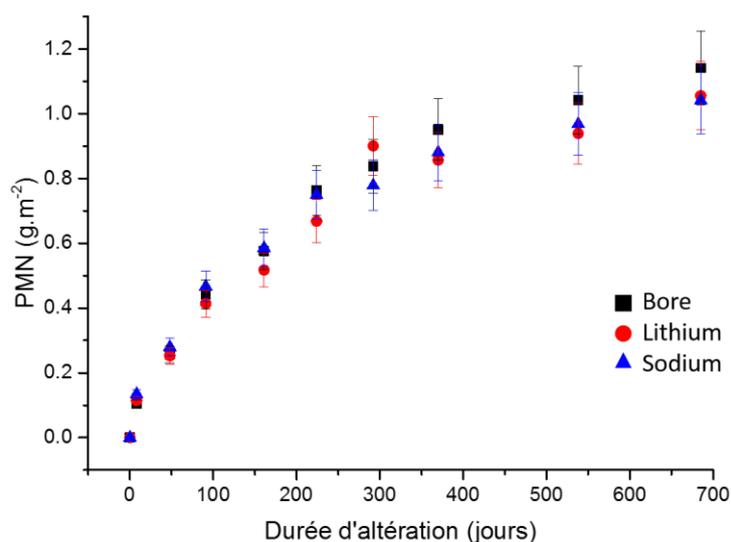


Figure 139 - Pertes de masse normalisées calculées d'après les prélèvements bruts pour les trois éléments traceurs : B, Na et Li

L'évolution des relâchements est comparable pour les trois éléments, les écarts visibles après 300 jours étant inférieurs à l'erreur expérimentale. Il y a congruence sur toute la durée de l'expérience, comme c'est le cas pour l'expérience de référence hors irradiation : la mobilité relative des alcalins ne semble donc pas modifiée de façon significative par la dose cumulée ni par le débit de dose  $\alpha$ . Par la suite, par souci de clarté dans la présentation des résultats, nous ne considérerons que les données sur le bore.

L'allure globale de la courbe nous permet de dire que la phénoménologie classique d'altération du verre est respectée. La vitesse d'altération est très importante en tout début d'expérience puis chute progressivement. La vitesse semble continuer à chuter de façon significative au progrès de réaction atteint ici, après deux ans.

L'allure des courbes de pertes de masse normalisées pour le verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$  et pour les expériences de référence peuvent être comparées sur la Figure 140.

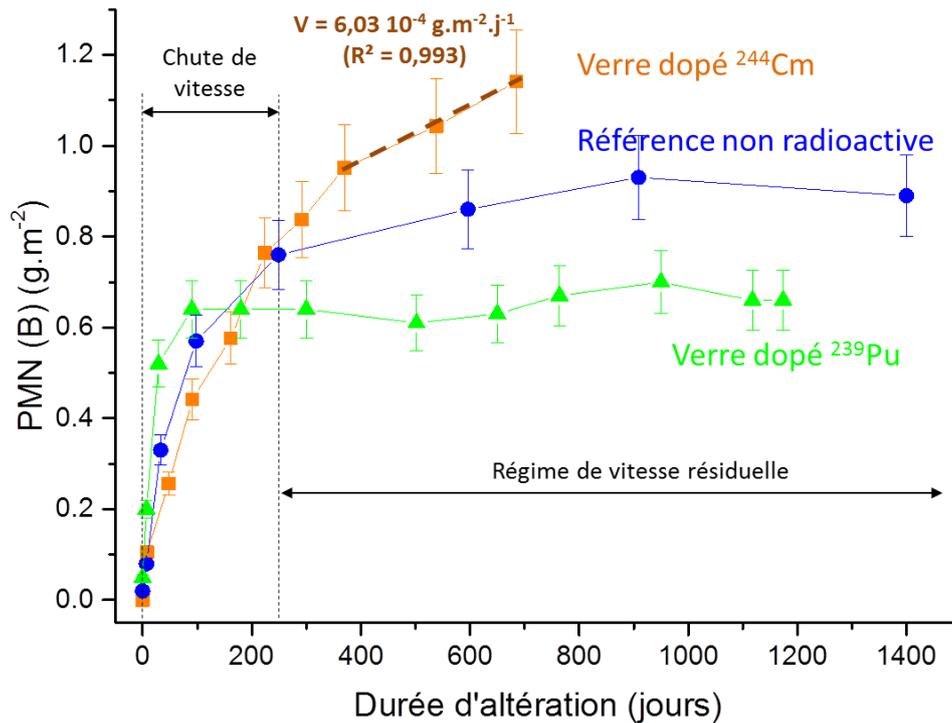


Figure 140 – Évolution des pertes de masse normalisées en bore en fonction du temps pour le verre dopé en <sup>244</sup>Cm, le verre dopé en <sup>239</sup>Pu et la référence non radioactive

On peut constater que les verres s'altèrent globalement selon la même phénoménologie. Le régime de chute de vitesse est donné à titre indicatif à partir des données sur la concentration en Si en solution notamment.

Les relâchements en bore sont dans un premier temps équivalents pour les trois verres, jusqu'à environ 250 jours d'altération, puis le verre dopé en <sup>244</sup>Cm semble s'altérer plus vite que la référence non radioactive. Le verre dopé en <sup>239</sup>Pu atteint rapidement un état stable, les relâchements sont même inférieurs à ceux de la référence non radioactive.

La vitesse d'altération du verre dopé en <sup>244</sup>Cm semble continuer de diminuer au cours du temps. On peut tout de même, à titre indicatif, calculer une valeur de vitesse à ce progrès de réaction sur les trois derniers points, par une régression linéaire. Elle est égale à  $(6,03 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ . Dans ces conditions expérimentales nous ne pouvons pas mesurer une vitesse initiale d'altération de manière précise, mais un test de lixiviation dynamique (mode Soxhlet à 100 °C) réalisé précédemment sur le même verre [Peuget *et al.* 2006a] a permis de déterminer sa vitesse initiale d'altération à partir des relâchements en solution en bore. Elle est égale à  $V_0 = 3,25 \pm 0,65 \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ . La vitesse finale calculée d'après les trois derniers points correspond donc à une chute d'un facteur 5300 par rapport à la valeur de vitesse initiale, ce qui est cohérent avec les valeurs observées dans le cas de lixiviations hors irradiation [Vernaz *et al.* 1992, Vernaz *et al.* 2001].

Les vitesses finales d'altération des expériences de références ont été calculées par S. Rolland par régression linéaire sur les derniers points des courbes et peuvent être comparées à la vitesse finale calculée pour le verre dopé en <sup>244</sup>Cm, en précisant le progrès de la réaction (S/V et durée d'altération).

Ces valeurs ainsi que des données de la littérature sont présentées dans le Tableau 30.

Étude	Conditions	Durée totale d'altération	Vitesse finale ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ )
<b>Ce travail</b>	Verre SON68 dopé $^{244}\text{Cm}$ , pH libre $\approx 7,8$ , 90 °C, statique, 25 $\text{cm}^{-1}$	700 jours	$6\cdot 10^{-4}$
<b>[Rolland 2012]</b>	Verre SON68 non radioactif, pH libre $\approx 9,8$ , 90 °C, statique, 27 $\text{cm}^{-1}$	1400 jours	$\approx 1,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$
	Verre SON68 dopé $^{239}\text{Pu}$ , pH libre $\approx 8$ , 90 °C, statique, 20 $\text{cm}^{-1}$	1200 jours	$\approx 5,5 \pm 3,2 \cdot 10^{-5}$
<b>[Vernaz et al. 1992]</b>	Verre SON68 non radioactif, pH libre, 90 °C, statique, 20 $\text{cm}^{-1}$	365 jours	$\approx 6\cdot 10^{-4}$
<b>[Gin et al. 2001a]</b>	Verre SON68 non radioactif, 90 °C, statique, 50 $\text{cm}^{-1}$ , pH libre	600 jours	$\approx 3,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$
	Verre SON68 non radioactif, 90 °C, statique, 50 $\text{cm}^{-1}$ , pH imposé = 8	600 jours	$\approx 3,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$
<b>[Gin et al. 2012]</b>	Verre SON68 non radioactif, 90 °C, statique, 80 $\text{cm}^{-1}$ , pH libre	365 jours	$4,5\cdot 10^{-4}$
		11 ans	$1,7\cdot 10^{-4}$
<b>[Gin et al. 2013b]</b>	Verre SON68 non radioactif, 90 °C, statique, 80 $\text{cm}^{-1}$ , pH libre	365 jours	$3,0\cdot 10^{-4}$

Tableau 30 – Comparaison entre les vitesses finales d'altération de différentes expériences sur un verre type SON68

D'après ces valeurs, nous pouvons dire que l'ordre de grandeur des vitesses d'altération finales mesurées dans différentes études est comparable à celui mesuré dans notre étude. Nous pouvons cependant noter des écarts entre les valeurs des différentes expériences.

Nous avons vu que théoriquement, la vitesse résiduelle d'altération n'était jamais constante mais au contraire continuait de diminuer au cours du temps [Vernaz et al. 1992]. On ne peut donc comparer que des valeurs de vitesse résiduelle à un progrès de réaction donné.

On peut ainsi écarter la valeur de  $V_R$  donnée par [Vernaz et al. 1992] puisque celle-ci est calculée pour une réaction d'une durée inférieure (1 an seulement) pour un même S/V. La comparaison avec les données de [Gin et al. 2001a] est plus cohérente. Elle montre que la vitesse est augmentée d'un facteur 2 à 3 selon le pH considéré. La comparaison la plus légitime reste finalement celle des données de [Rolland 2012], puisque la géométrie de l'expérience et le S/V sont comparables. Les expériences durent plus de 1200 jours mais les vitesses résiduelles calculées ne varient pas entre 350 jours et la fin des expériences. Toutefois, on peut noter que la vitesse finale dans l'étude de S. Rolland a été calculée d'après un nombre restreint de points pour l'expérience de référence hors irradiation, ce qui pourrait sous-estimer sa valeur, inférieure aux autres données de la littérature. La valeur de la vitesse à très fort progrès de réaction est du même ordre de grandeur ( $1,7\cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) [Gin et al. 2012] et peut également être considérée comme référence. Finalement, d'après toutes ces valeurs, nous pouvons considérer une vitesse résiduelle d'altération hors irradiation de  $2\cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  afin de discuter nos résultats.

À même progrès de réaction, la vitesse finale d'altération est ainsi augmentée d'un facteur 2 à 5 selon l'expérience de référence choisie : nous garderons pour la suite un facteur d'augmentation de 3 par rapport à une moyenne des valeurs déterminées dans des conditions proches. L'origine de cet effet sera discutée dans la partie 3.1.2.

Étant donné que les valeurs de PMN continuent de s'infléchir au cours du temps et afin de mieux comprendre la phénoménologie d'altération de ce verre, les valeurs de pertes de masse normalisées d'après les relâchements en B ont été tracées en fonction de la racine carrée du temps d'altération. Le résultat est présenté sur la Figure 141.

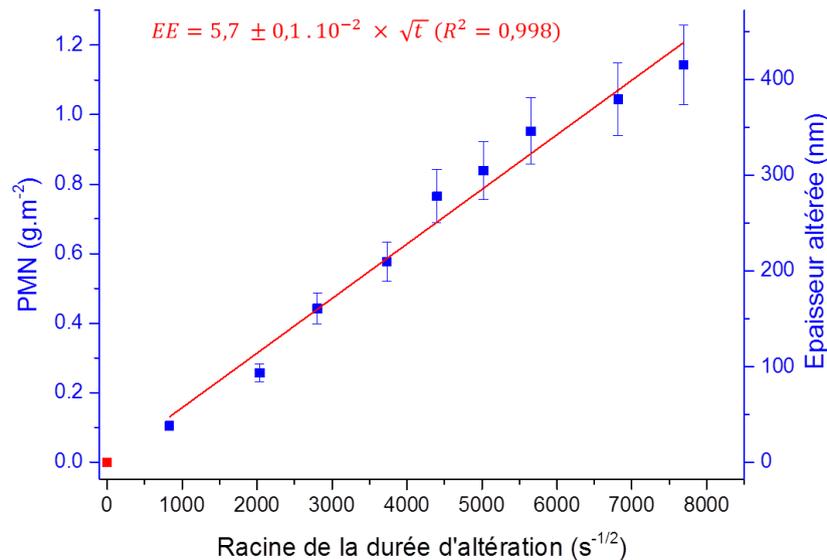


Figure 141 – Pertes de masse normalisées calculées d'après les relâchements en bore en solution sur les fractions filtrées, en fonction de la racine carrée du temps d'altération ; ajustement par régression linéaire

À partir de 8 jours d'altération, les pertes de masse normalisées peuvent être ajustées par une loi linéaire en fonction de la racine carrée du temps avec un bon facteur de corrélation. Ceci montre que l'altération suit un régime diffusif principalement. Un coefficient de diffusion apparent  $D_{app}$  peut être calculé à partir de la pente de cette droite. En appliquant la 2<sup>nd</sup>e loi de Fick (Équation 30) :

$$\text{Épaisseur altérée} = 2 \sqrt{\frac{D_{app} \times t}{\pi}} \quad \text{Équation 30}$$

Avec :

$$\text{Épaisseur altérée (m)} = \frac{PMN(B) (g.m^{-2})}{\rho (g.m^{-3})}$$

Dans notre cas, ce coefficient de diffusion vaut  $(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les expériences de T. Chave sur un verre SON68 non radioactif altéré dans des conditions similaires (90 °C, eau pure) ont permis de déterminer un coefficient de diffusion hors irradiation de  $(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  : on a donc une augmentation du coefficient de diffusion apparent d'un facteur 11. L'augmentation de la vitesse finale d'un facteur 3 précédemment

déterminée est donc bien en accord avec cette valeur puisque la vitesse est fonction de la racine carrée du coefficient de diffusion.

La Figure 142 montre clairement que l'évolution des PMN n'est pas linéaire en fonction de la racine carrée du temps dans les deux expériences de références : on peut en déduire qu'un autre phénomène est prépondérant pour ces expériences comme, par exemple, la précipitation de phases secondaires et qu'il masque le phénomène diffusif, qui intervient alors au second ordre car il est très faible.

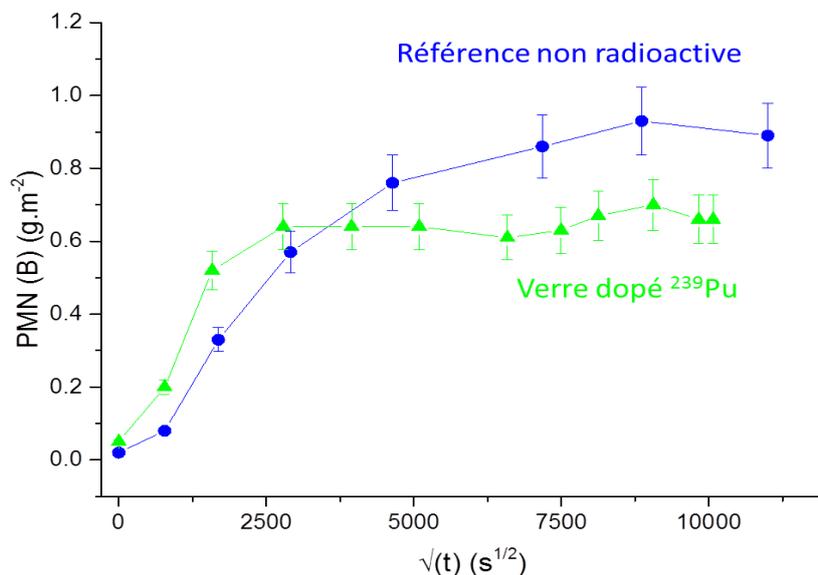


Figure 142 - Pertes de masse normalisées calculées d'après les relâchements en bore en solution sur les fractions filtrées, en fonction de la racine carrée du temps d'altération, pour les deux expériences de référence

### 3.1.1.2 Comportement du silicium et évolution du pH

Le pH du lixiviat est mesuré sur des aliquotes à 25°C et ramené à 90°C en utilisant l'Équation 31 [Advocat 1991] :

$$\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = (\text{pH}_{25^\circ\text{C}} - 0,4) \pm 0,3$$

Équation 31

Après une diminution par rapport au blanc (de 8,2 à 7,4), le pH se stabilise rapidement autour de  $8,0 \pm 0,3$ . Cette valeur est inférieure à celle de l'expérience de référence, qui se stabilise entre 9,3 et 9,6 mais plus proche du pH mesuré dans l'expérience de lixiviation du verre dopé <sup>239</sup>Pu qui se stabilisait autour de 8,5. Cette acidification est probablement liée à la production d'acide nitrique par radiolyse de l'air. En effet, bien que l'expérience d'altération ait lieu sous atmosphère d'argon, la poudre est stockée sous air puis transportée sous eau au contact de l'air avant le début de la lixiviation.

L'évolution des teneurs en Si, sur les fractions brutes, filtrées et ultra-filtrées, est donnée sur la Figure 143.

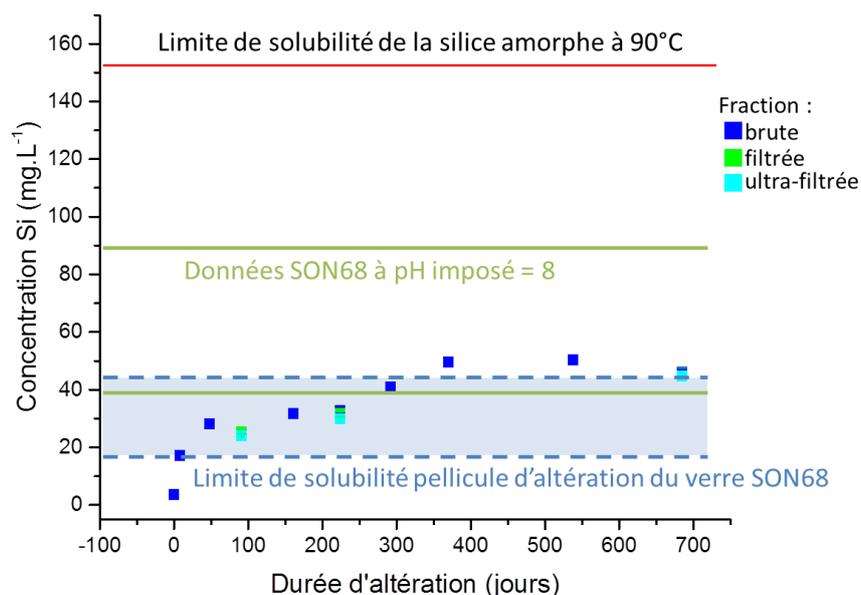


Figure 143 - Évolution des concentrations en Si en solution (mg/l) et valeurs de la littérature. L'erreur sur ces concentrations est évaluée à 3 % et les barres d'erreurs sont contenues dans les symboles

Après avoir atteint un premier plateau autour de 50 jours d'altération, la teneur en Si ré-augmente après 250 jours et semble se stabiliser à nouveau, voire décroître légèrement autour de 700 jours. L'allure de la courbe d'évolution de la teneur en Si en solution permet donc de penser que le régime de vitesse résiduelle est atteint après environ 250 jours d'altération, lorsque les relâchements en Si semblent se stabiliser durablement. On peut noter que les valeurs brutes, filtrées et ultra-filtrées sont comparables aux différentes échéances, ce qui prouve l'absence de colloïdes.

Nous pouvons comparer ces valeurs aux limites de solubilité de la pellicule d'altération du verre SON68 et de la silice amorphe :

- Pour un pH inférieur à 8,97 [Helgeson 1972], la limite de solubilité de la silice amorphe est indépendante du pH et est égale à  $155 \text{ mg/L}^{-1}$  [Rimstidt *et al.* 1980] ;
- À ce pH, la limite de solubilité (état stationnaire) de la pellicule d'altération d'un verre SON68 à  $90^\circ\text{C}$  est également indépendante du pH. Deux valeurs de solubilité du verre SON68 en acide orthosilicique ont été déterminées à  $90^\circ\text{C}$  :  $10^{-2,8} \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $44 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $10^{-3,2} \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $18 \text{ mg.L}^{-1}$  [Jégou 1998] ;
- Une expérience d'altération d'un verre SON68 non radioactif à pH imposé de 8 [Gin *et al.* 2001a] montre que la concentration en Si se stabilisait à environ  $90 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Ces différentes données sont représentées sur la Figure 143. D'après ces données, il semble que les concentrations en Si en solution soient cohérentes avec la limite de la solubilité de la pellicule d'altération observé par C. Jégou et T. Advocat hors irradiation. Ceci montre que la pellicule d'altération formée dans ces conditions a des propriétés comparables à celle formée en l'absence d'irradiation.

### 3.1.1.3 Relâchements d'ions en solution

Des analyses de solution par chromatographie ionique ont été réalisées à différentes échéances pour l'expérience d'altération du verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$ . Les valeurs pour la dernière échéance sont présentées dans le Tableau 31, mais les données complètes sont données en Annexe 5.8.3. Les valeurs déterminées dans le lixiviat des expériences de référence sont également précisées.

Système	Échéance (jours)	Concentration en espèce (mol.L <sup>-1</sup> )				
		Fluorure F <sup>-</sup>	Chlorure Cl <sup>-</sup>	Nitrite NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrate NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Sulfate SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Référence hors irradiation	1400	3.10 <sup>-5</sup>	6.10 <sup>-6</sup>	***	3.10 <sup>-6</sup>	8.10 <sup>-6</sup>
Verre dopé $^{239}\text{Pu}$	1120	3,9.10 <sup>-5</sup>	4,2.10 <sup>-5</sup>	***	5,5.10 <sup>-5</sup>	5,1.10 <sup>-5</sup>
Verre dopé $^{244}\text{Cm}$	685	2,4 ± 0,5.10 <sup>-4</sup>	1,7 ± 0,3.10 <sup>-4</sup>	5,3 ± 1,0.10 <sup>-4</sup>	1,0 ± 0,2.10 <sup>-3</sup>	2,4 ± 0,5.10 <sup>-4</sup>

Tableau 31 – Concentration en anions mesurées en fin d'expérience sur les fractions brutes des lixiviats du verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$  et des verres de référence

Nous pouvons noter tout d'abord une concentration non négligeable d'ions nitrates et nitrites, qui évolue peu dans le temps. Cette observation est cohérente avec la diminution du pH attribuée à la production d'acide nitrique liée à la radiolyse de l'air au contact du lixiviat. Le protocole utilisé pourrait induire cette production d'acide nitrique car la poudre de verre est initialement transportée sous eau et à l'air avant sa mise sous argon dans le pot de lixiviation ; de plus, les prélèvements de lixiviat sont transportés sous air avant leur analyse même si celle-ci est réalisée rapidement.

Les ions fluorures, chlorures et sulfates sont présents en concentration plus importante dans le cas du verre dopé  $^{244}\text{Cm}$ . La teneur en chlorures se stabilise dès 8 jours tandis que celle en sulfates atteint un plateau après 250 jours. La concentration en fluorures atteint une valeur moyenne dès 8 jours d'altération mais varie beaucoup, entre 0,2 et 2.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. On peut noter que la concentration totale en ions organiques (acétates et formiates) est inférieure à 1.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> et qu'elle est instable. Toutes ces concentrations ne semblent pas être corrélées à un relâchement progressif (verre, organes du réacteur de lixiviation) car les valeurs se stabilisent rapidement. Ces ions proviennent donc probablement d'une pollution initiale de la poudre de verre liée à son historique ou au protocole expérimental. On sait que le verre est entré au contact de matières organiques au cours de son transport par exemple, et ces ions pourraient provenir de la dégradation d'une pollution organique initiale. L'effet éventuel de ces anions sur l'altération du verre sera discuté dans la partie 3.1.2.

### 3.1.1.4 Rendement en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les teneurs en peroxyde d'hydrogène en solution ont été mesurées à différentes échéances dans le lixiviat du verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$ . La mesure de cette espèce, produite par la radiolyse de l'eau, peut donner des indications sur les phénomènes radiolytiques ayant lieu dans le lixiviat pendant l'expérience. L'évolution des teneurs en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est présentée sur la Figure 144.

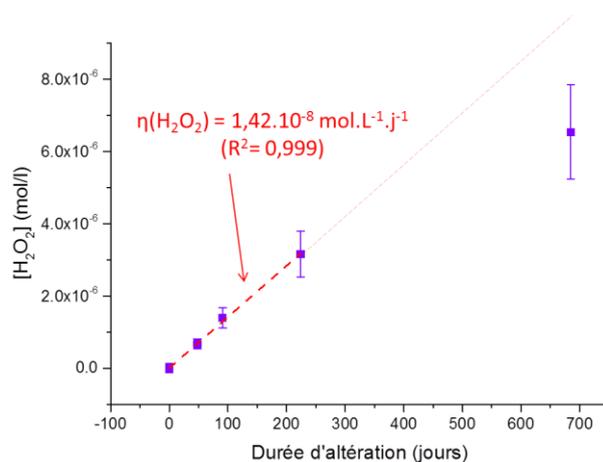


Figure 144 – Évolution de la teneur en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le lixiviat du verre dopé au <sup>244</sup>Cm

Il faut noter que dans le caisson blindé dans lequel se déroule l'expérience, un débit de dose gamma ambiant (« bruit de fond ») peut contribuer légèrement à la radiolyse du lixiviat et donc participe à la teneur en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> totale mesurée. Ce bruit de fond est estimé à environ  $7 \cdot 10^{-3} \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ . La teneur en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> induite par ce bruit de fond a été calculée grâce au logiciel Chemsimul. Elle atteint rapidement un plateau équivalent à  $1,37 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ce qui reste négligeable en comparaison des valeurs mesurées ici et de l'erreur associée.

L'évolution de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le lixiviat est linéaire jusqu'à environ 250 jours puis on tend vers un palier. Cet effet de saturation est classiquement observé et peut s'expliquer par une réaction de consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dont la cinétique s'équilibre avec celle des réactions de production de cette espèce.

Des valeurs théoriques ont été calculées, grâce à la valeur d'un débit de dose moyen dans l'eau, déterminé précédemment (partie 2.2.3, Équation 28), soit à partir d'un rendement primaire simple soit par simulation avec Chemsimul, qui prend en compte un jeu de réactions dans un milieu eau pure. Les valeurs de rendements sur la partie linéaire et la valeur de concentration en fin d'expérience sont 6 à 7 ordres de grandeurs en dessous de ces valeurs théoriques en milieu désaéré. On peut donc penser que des réactions de consommation complexes ont lieu dans le milieu du lixiviat et/ou avec les éléments du réacteur, qui ne sont pas prises en compte dans ces calculs.

### 3.1.2 Discussion sur les résultats d'altération

Les données cinétiques de l'altération du verre dopé au  $^{244}\text{Cm}$  semblent montrer que ce verre s'altère plus rapidement qu'un équivalent non radioactif (d'un facteur 3 environ), à progrès de réaction équivalent. D'après les données concernant la concentration en silicium en solution, le régime de vitesse résiduelle est bien atteint [Gin *et al.* 2013a]. Nous avons vu que les relâchements évoluaient en fonction de la racine du temps et qu'ils continuent donc de s'infléchir. On peut finalement considérer la différence de comportement à l'altération entre la référence non radioactive et le verre dopé en émetteurs  $\alpha$  comme un retard à l'instauration d'une même vitesse résiduelle, puisque celle-ci continuera à diminuer au cours du temps. Nous pouvons donc nous demander à quoi est liée cette différence de comportement.

#### 3.1.2.1 Est-ce un effet du pH ?

Nous avons vu que le pH du lixiviat est resté inférieur ( $7,4 < \text{pH}_{90^\circ\text{C}} < 8,5$ ) à celui de la référence non radioactive ( $9,3 < \text{pH}_{90^\circ\text{C}} < 9,7$ ), d'une moyenne de 1,5 unité pH. Le pH du lixiviat est mesuré sur une aliquote après refroidissement, qui a lieu sous air. Or nous avons vu que la radiolyse de l'air pouvait induire la production d'acide nitrique dans la solution et ainsi diminuer le pH [Kanda *et al.* 2005b]. La valeur mesurée sur l'aliquote pourrait donc ne pas être exactement représentative du pH effectif au sein du lixiviat, même si la mesure est faite rapidement. Néanmoins, un pH inférieur dans le lixiviat du verre radioactif reste une hypothèse probable, étant donné que le verre est transporté sous eau et à l'air avant sa mise en place dans le pot de lixiviation, fermé ensuite et placé sous argon. En supposant donc que le pH soit effectivement inférieur dans le cas de la lixiviation du verre dopé au  $^{244}\text{Cm}$  par rapport à la référence non radioactive, cela peut-il expliquer la différence de vitesse finale d'altération entre les deux ?

Les expériences de S. Gin ont permis de montrer l'influence du pH sur la vitesse résiduelle d'altération d'un verre SON68 [Gin *et al.* 2001a]. Pour un pH situé entre 7 et 10, un gel protecteur se développe et la vitesse résiduelle est de l'ordre de  $10^{-4} \text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Des différences sont toutefois observées dans les valeurs. En effet, pour un pH entre 7 et 8, la chute de vitesse est moins importante que pour un pH libre ou imposé à 9, comme présenté sur la Figure 145 [Gin *et al.* 2001a].

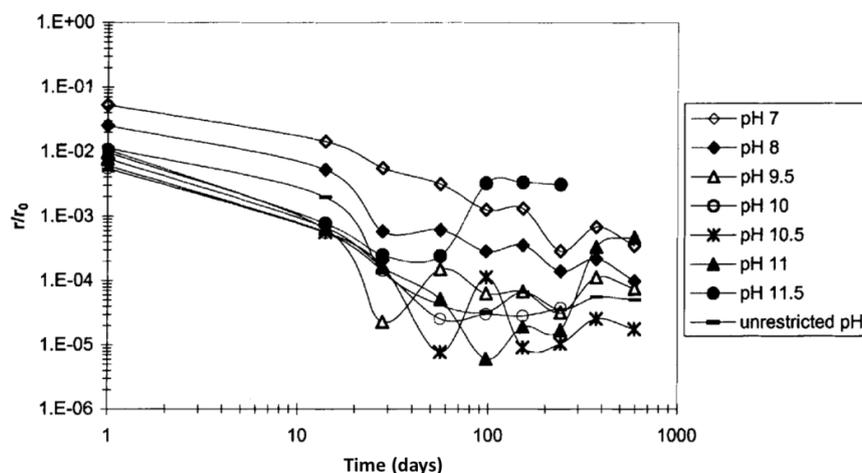


Figure 145 – Évolution du rapport  $r/r_0$  entre la vitesse d'altération d'un verre SON68 au temps  $t$  et sa vitesse initiale d'altération selon le pH de la solution [Gin *et al.* 2001a]

De plus, lorsque le pH diminue, les valeurs de vitesses résiduelles augmentent. Celles-ci sont présentées graphiquement sur la Figure 146 et comparées aux données de S. Rolland [Rolland 2012] et à cette expérience.

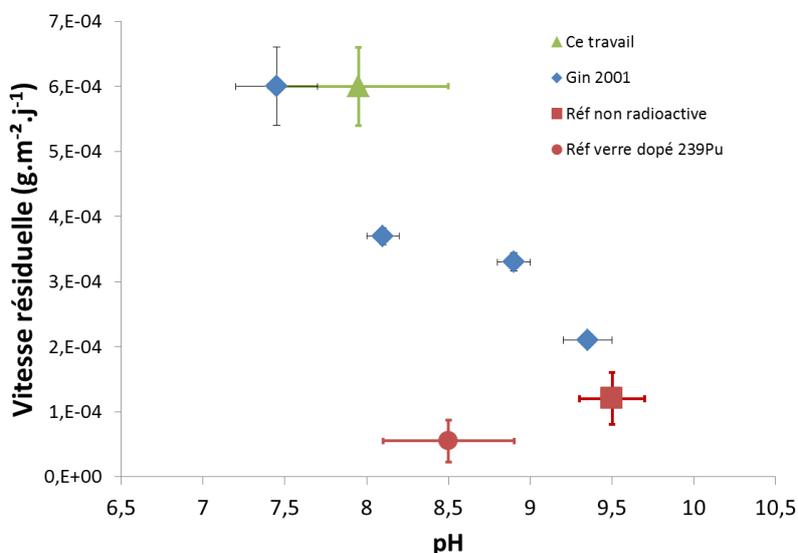


Figure 146 – Données de la littérature ([Gin et al. 2001a] et [Rolland 2012]) sur la vitesse résiduelle d'altération de verres type R7T7 selon le pH et comparaison avec ce travail (verre dopé en <sup>244</sup>Cm)

On peut constater que la diminution du pH de sa valeur d'équilibre (pH libre) à 8 n'entraîne l'augmentation de la vitesse résiduelle que d'environ 10 %, alors que la vitesse résiduelle mesurée dans notre cas est équivalente à celle mesurée pour un pH imposé de 7,5. De plus, le pH mesuré lors de l'altération du verre dopé <sup>239</sup>Pu est plus bas que celui de l'expérience de référence hors irradiation, et pourtant la vitesse résiduelle n'est pas augmentée. Les valeurs de pH mesurées lors des prélèvements dans notre expérience étant des valeurs minimum par rapport à la valeur réelle dans le réacteur, le seul effet du pH ne semble donc pas pouvoir expliquer l'augmentation de la vitesse à un même progrès de réaction.

### 3.1.2.2 Est-ce un effet des anions ?

Nous avons vu que des anions étaient présents dans le lixiviat du verre. Or ces ions peuvent former des complexes avec d'autres espèces présentes dans le lixiviat et déplacer les équilibres dans la solution. Nous pouvons donc nous interroger sur leur effet potentiel sur l'altération.

Les ions chlorures et sulfates sont présents dans l'eau souterraine du site de Bure et il a été montré que l'utilisation de cette eau comme solution lixivante hors irradiation ne modifiait pas les différents régimes d'altération [Jollivet et al. 2012]. L'effet des ions fluorures et sulfates pris séparément a été étudié par S. Rolland [Rolland 2012] à 100 cm<sup>-1</sup> et 90°C sur 500 jours : les relâchements en Si et en B notamment sont conformes à une altération en eau pure et la vitesse résiduelle n'est pas modifiée.

Des réactions de ces anions avec des radicaux sont à envisager sous irradiation. Les expériences de S. Rolland ont toutefois montré l'absence d'effets des ions fluorures et sulfates sous irradiation  $\gamma$  externe (débit de dose 800 Gy.h<sup>-1</sup>) sur l'altération du verre : l'intégralité de ces ions est retrouvée sous forme libre, ce qui confirme l'absence de

complexation. De plus, elle a montré que l'altération du verre dans l'eau de Bure sous irradiation  $\gamma$  externe jusqu'à un débit de dose de  $5 \text{ kGy.h}^{-1}$  était conforme à son équivalent hors irradiation.

Une complexation massive avec d'autres types d'ions, tels que des ions organiques pourrait favoriser l'altération du verre. Toutefois, cet effet devrait induire une diminution progressive de leur concentration et implique une forte concentration initiale, ce qui n'est pas le cas ici. On peut noter qu'aucun effet d'une concentration de l'ordre de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en oxalates et acétates sur la vitesse résiduelle n'a été mise en évidence hors irradiation lors d'études précédentes [Gin *et al.* 2015b]. Cette hypothèse semble donc peu plausible d'après ces données. Sous irradiation, les précurseurs ou les radicaux issus de ces ions, ou bien d'autres types d'ions organiques non détectés, pourraient éventuellement avoir une influence sur l'altération du verre. Pour le confirmer, une analyse par microscopie électronique des éventuelles phases formées sera réalisée sur la poudre de verre en fin d'expérience.

D'après toutes ces données, un effet des anions sur l'altération du verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$  semble donc peu probable.

### 3.1.2.3 Est-ce un effet de $\text{H}_2\text{O}_2$ ?

Nous avons vu que la mesure de la teneur en  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution peut donner des indications sur les mécanismes radiolytiques ayant lieu sous irradiation. Nous pouvons nous demander si cette espèce peut elle-même avoir une influence sur l'altération du verre.

Nous pouvons noter dans un premier temps que des études sur différents types de verres ont montré que le potentiel d'oxydo-réduction avait peu d'effet sur les cinétiques de dissolution des verres [Jantzen 1992], le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène ne devrait donc pas induire des modifications dans la cinétique d'altération.

Les travaux de Mc Vay montrent qu'une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ne modifie pas la cinétique d'altération d'un verre complexe de type PNL [McVay *et al.* 1981]. S. Rolland a de la même façon montré qu'une irradiation externe  $\gamma$  induisait une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le lixiviat d'un verre SON68, mais que cela ne modifiait ni la teneur en éléments formateurs de la pellicule d'altération (Al et Ca) ni celle en Si, ce qui montre qu'une telle concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne modifie pas la solubilité de la pellicule d'altération [Rolland *et al.* 2013b]. Enfin, l'altération d'un verre simple à 5 oxydes (CJ9) en présence de peroxyde d'hydrogène à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a été étudiée, et les pertes de masse normalisées en B et en Na sont comparables aux valeurs déterminées dans une eau initialement pure [Rolland 2012].

Ainsi, les différentes études sur ce sujet n'ont pas mis en évidence une quelconque influence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la cinétique d'altération du verre, jusqu'à une concentration de l'ordre de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , bien supérieure à celle mesurée ici. On peut donc considérer que la présence de cette espèce peut donner des indications sur les phénomènes radiolytiques se produisant dans le système verre-eau mais n'influence pas la cinétique d'altération du verre dopé en  $^{244}\text{Cm}$ .

### 3.1.2.4 Est-ce un effet de la dose cumulée ?

L'effet d'une dose cumulée balistique sur l'altération du verre a été étudié au cours du Chapitre 4. Les résultats ont montré une augmentation de l'épaisseur altérée avec la dose cumulée, attribuée à une augmentation du coefficient de diffusion apparent. Dans ce

chapitre, nous avons vu que les relâchements en éléments traceurs évoluaient linéairement en fonction de la racine carrée du temps (Figure 141) et nous en avons déduit une augmentation du coefficient de diffusion apparent d'un facteur 10 environ. D'après les résultats du Chapitre 4, l'augmentation du coefficient de diffusion est liée aux modifications structurales engendrées par le cumul de dose balistique dans le verre avant sa mise en altération.

L'effet de la dose cumulée électronique a été étudié jusqu'à une dose de 1 GGy pour les bas TEL (électrons) et les hauts TEL (particules  $\alpha$ ). Nous avons vu que la cinétique d'altération et les propriétés de la pellicule d'altération étaient comparables sur un verre simplifié. Le verre a ici cumulé une dose  $\alpha$  de 3,3 GGy, déposée à 98 % de façon électronique avant le début de la lixiviation, un effet de seuil autour du GGy est envisageable. Ainsi, l'effet d'une dose cumulée électronique ne peut pas être complètement écarté mais vu les résultats des Chapitres 3 et 4, il est probablement minoritaire par rapport aux effets de la dose cumulée balistique.

### 3.1.2.5 Est-ce un effet du débit de dose $\alpha$ ?

Pendant l'altération, le débit de dose au sein du verre étudié ici est de l'ordre de 20 kGy.h<sup>-1</sup>. Ce débit de dose  $\alpha$  pourrait-il induire une augmentation de la vitesse d'altération ?

Des expériences d'altération sous irradiation  $\gamma$  jusqu'à 10 kGy.h<sup>-1</sup> ont montré qu'un débit de dose  $\gamma$  ne modifiait pas la cinétique d'altération d'un verre complexe [Rolland *et al.* 2013b]. De plus, au cours du Chapitre 3 nous avons vu que la pellicule d'altération était a priori relativement stable sous l'effet d'un dépôt d'énergie par des électrons. On peut donc penser qu'un dépôt d'énergie à bas TEL (électrons et rayons  $\gamma$ ) n'a pas ou peu d'effet sur l'altération du verre.

Le verre étudié ici est un émetteur  $\alpha$ , il s'agit donc d'un débit de dose à haut TEL. Les travaux de S. Rolland [Rolland *et al.* 2013a] ont montré qu'un faible débit de dose  $\alpha$  ( $\approx 150$  Gy.h<sup>-1</sup>) ne modifiait pas la cinétique d'altération ni la morphologie de la pellicule d'altération développée sur un verre dopé en <sup>239</sup>Pu. Dans le Chapitre 3, nous n'avons pas mis en évidence de modification importante de la pellicule d'altération sous irradiation externe  $\alpha$  à très fort débit de dose ( $\approx 90$  MGy.h<sup>-1</sup>) même si ces résultats sont préliminaires et que des expériences complémentaires pourraient permettre de conclure de façon certaine.

Les données disponibles pour cette expérience sur un verre dopé en émetteur  $\alpha$  ne permettent pas de conclure sur l'effet d'un débit de dose  $\alpha$  important, car celui-ci ne peut pas être découplé de la dose cumulée  $\alpha$ .

### 3.1.2.6 Bilan

Finalement, les résultats présentés ici mis en parallèle des conclusions des chapitres précédents nous permettent de privilégier l'hypothèse de l'impact de la dose cumulée balistique due aux désintégrations  $\alpha$  dans le verre initial, même si des effets du débit de dose  $\alpha$  pourraient intervenir au second ordre. Un impact du pH et du débit de dose électronique n'a pu être totalement écarté mais semble très peu probable.

## 3.2 Comportement du Cm

Le comportement du curium au cours de l'altération a été suivi par des prélèvements réguliers analysés par spectrométrie  $\alpha$ .

### 3.2.1 Teneur en solution

La Figure 147 présente l'évolution de sa concentration en solution au cours du temps.

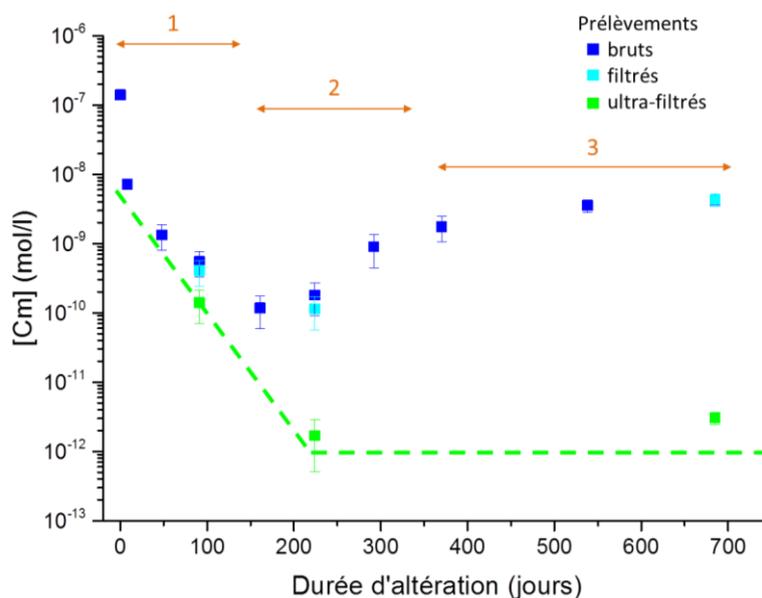


Figure 147 - Évolution de la concentration en curium en solution (une échelle logarithmique a été utilisée en ordonnée)

La concentration totale en curium en solution est maximale en tout début d'expérience, c'est-à-dire dans le prélèvement réalisé à  $t_0$ , avant la mise en chauffe. On peut ensuite distinguer trois phases successives dans ce graphique :

1. La concentration brute en Cm diminue très rapidement sur les 100 premiers jours d'altération et atteint un minimum autour de  $10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup> tandis que le verre s'altère ;
2. La concentration en Cm ré-augmente ensuite entre  $10^{-10}$  et  $10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup>. Une désorption des parois, une déstabilisation des phases formées ou une augmentation des relâchements *via* l'altération du verre peuvent expliquer ce comportement. En revanche, les teneurs en Cm dans les fractions ultra-filtrées diminuent progressivement et se stabilisent autour de  $10^{-12}$  mol.L<sup>-1</sup> ;
3. La concentration en curium total semble se stabiliser autour d'une valeur d'environ  $3 \cdot 10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup>. Des analyses à plus fort progrès de réaction seraient toutefois nécessaires pour confirmer cette tendance.

La diminution rapide de la teneur en curium peut être expliquée par une sorption partielle du curium sur les parois internes du pot de lixiviation. C'est une hypothèse probable car cet effet a déjà été observé expérimentalement [Skerencak *et al.* 2009, Rolland 2012].

L'évolution et les valeurs des concentrations en Cm en solution sont en accord avec les données de S. Rolland sur la lixiviation d'un verre de type T7 (contenant du Cm) [Rolland 2012], bien que les fluctuations dans les valeurs soient plus marquées pour le verre T7 que

dans notre cas : les dilutions très importantes nécessaires aux analyses de ce verre expliquent sans doute ces fluctuations.

On peut remarquer une nette différence entre la teneur en Cm dans les fractions filtrées et ultra-filtrées : les valeurs pour les fractions ultra-filtrées diminuent progressivement jusqu'à atteindre une valeur stable autour de  $10^{-12}$  mol.L<sup>-1</sup>. Cela montre que la quasi-totalité du Cm (99,9 %) présent en solution se retrouve sous forme de colloïdes. Cette différence n'était pas aussi nette dans les travaux de S. Rolland, les concentrations mesurées étant probablement très proches de la limite de quantification dans les solutions diluées analysées. On peut se demander quelle phase solide peut piloter le comportement du Cm en solution et conduire à une valeur de solubilité de  $10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup>.

À notre connaissance, peu de données sont disponibles sur les phases formées par le curium en solution dans nos conditions expérimentales (pH = 8, 90 °C, force ionique faible), et en particulier aucune valeur de solubilité de la phase simple hydroxyde de curium Cm(OH)<sub>3</sub> n'a été publiée. Toutefois, l'étude de Wimmer [Wimmer *et al.* 1992] sur la spéciation en solution des espèces issues de l'hydrolyse de l'ion Cm<sup>3+</sup> permet d'estimer cette valeur pour un pH de 8 et à 25 °C à  $1,4 \cdot 10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>, ce qui est supérieur aux concentrations déterminées ici. On peut ajouter que la chimie du curium est fréquemment associée à celle de l'américium, ces deux actinides ayant des comportements similaires [Guillaumont 2003]. Or la solubilité de l'hydroxyde d'américium à 25 °C en solution diluée a été évaluée à environ  $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> [Rai *et al.* 1983]. La solubilité du curium dans cette expérience (réalisée à 90 °C) n'est donc a priori pas contrôlée par cette seule phase hydroxyde. De plus, l'étude du comportement de certains actinides lors de l'altération d'un verre a montré qu'une phase simple ne pouvait pas contrôler leur solubilité à 50 °C [Jollivet *et al.* 2005].

La complexation du Cm avec certains ligands pourrait être envisagée. Elle a été étudiée par différentes techniques [Edelstein *et al.* 2006, Geipel 2006, Altmaier *et al.* 2013] mais très peu de données thermodynamiques sont disponibles. Des phases insolubles peuvent exister, comme CmF<sub>3</sub> [Stephanou *et al.* 1952], Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [Schwartz 2002] ou Cm<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [Bertrand *et al.* 2009]. Néanmoins, les conditions expérimentales considérées sont généralement très éloignées de celles de l'expérience présentée ici (milieux très concentrés notamment), un phénomène de complexation par ce type de ligands semble donc peu plausible. Cette hypothèse sera validée en fin d'expérience par l'analyse d'éventuelles phases solides à la surface des grains de verre.

Les études concernant la migration des actinides dans les milieux géologiques ont montré que le processus de sorption des actinides sur les oxydes était le mécanisme principal retardant la dissémination des actinides dans l'environnement. Plus précisément, il a été montré que le Cm(III) pouvait se sorber sur du quartz sous forme de particules en suspension ou de monocristal [Stumpf *et al.* 2008] ou sur des colloïdes de silice amorphe [Chung *et al.* 1998] *via* une réaction de complexation de surface. Les travaux de B. Panak [Panak *et al.* 2005] ont également montré que dans une solution d'acide orthosilicique H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, à un pH supérieur à 7, deux espèces complexées de silicate de curium étaient présentes, en proportion variant avec les conditions expérimentales, et que ces espèces étaient colloïdales. On peut donc penser que la différence entre la concentration en Cm dans les solutions filtrées et ultra-filtrée témoigne de la présence de colloïdes formées par la complexation de l'ion Cm<sup>3+</sup> et de l'acide orthosilicique présent en solution. Nous avons noté que la concentration en solution en silicium était équivalente pour les échantillons filtrés et ultra-filtrés, ce qui permettait de conclure à l'absence de colloïdes. Il faut cependant noter

que le curium sous forme de colloïdes représente une concentration de l'ordre de  $10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup>. Si une telle concentration de silice se retrouvait sous forme colloïdale, la différence entre fraction filtrée et ultra-filtrée resterait dans l'erreur expérimentale et donc ne serait pas détectée. Cette hypothèse semble donc plausible.

### 3.2.2 Facteur de rétention

Généralement, le facteur de rétention d'une espèce est calculé à partir des valeurs des pertes de masse normalisées de l'espèce et du traceur (ici le bore) en fin d'expérience. Dans notre cas, comme la concentration en solution du curium est maximale en début d'expérience, on peut également calculer une valeur minimum de ce facteur à partir de la valeur de PMN du curium en début d'expérience. Les résultats sont présentés dans le Tableau 32.

	Valeur de perte en masse normalisées (PMN)	Facteur de rétention par rapport au traceur
<b>Bore – fin d'expérience</b>	1,14 g.m <sup>-2</sup>	0 %
<b>Curium – fin d'expérience</b>	1,25.10 <sup>-4</sup> g.m <sup>-2</sup>	99,98 %
<b>Curium – valeur maximale</b>	2,6.10 <sup>-3</sup> g.m <sup>-2</sup>	99,77 %

Tableau 32 – Facteur de rétention calculé pour le curium par rapport au bore

Il faut noter que le curium peut également être sorbé sur les parois du pot. Il faudra donc connaître la quantité totale de curium relâché, à partir de rinçes acides du pot une fois l'expérience arrêtée, pour calculer le facteur de rétention réel et réaliser un bilan plus précis des relâchements en curium. Les données de la littérature tendent à montrer une forte rétention des actinides [Fillet 1987, Jollivet *et al.* 2005] et plus particulièrement du curium (retenu à 82 % [Rolland 2012]) dans la pellicule d'altération. L'ensemble de ces données, y compris les résultats présentés ici, nous permet de penser que le curium est peu relâché en solution lors de la lixiviation du verre.

## 4 CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre nous avons étudié l'altération d'un verre complexe radioactif, principalement émetteur  $\alpha$ , dans une eau initialement pure.

Dans un premier temps, l'étude du système a été réalisée par modélisation. L'objectif était de comprendre comment l'énergie des particules  $\alpha$  émises lors de la désintégration du  $^{244}\text{Cm}$  contenu dans le verre se déposait à l'interface entre un grain de verre et l'eau environnante. Nous avons pu déterminer un profil de débit de dose et proposer un modèle général basé sur deux équations permettant de calculer ce profil à partir de données intrinsèques au verre, en s'affranchissant de l'utilisation du code de calcul MCNPX. Cette étude nous a permis de confirmer que le fait de considérer le débit de dose théorique au sein du verre était une hypothèse majorante par rapport au calcul du débit de dose dans la pellicule d'altération et dans l'eau environnante. Nous avons pu également déterminer une valeur moyenne de débit de dose dans le volume d'eau irradiée autour de la poudre de verre.

Dans un second temps, l'altération de ce verre a été étudiée expérimentalement d'un point de vue cinétique. Les relâchements en éléments traceurs ont permis de montrer que la phénoménologie d'altération du verre ainsi que les ordres de grandeurs des vitesses d'altération étaient équivalents à ceux d'un verre non radioactif. Une augmentation d'un facteur 2 à 5 environ de la vitesse résiduelle d'altération par rapport à une référence non radioactive altérée dans les mêmes conditions, à progrès de réaction équivalent a toutefois pu être mise en évidence. D'après les résultats des chapitres précédents, le pré-endommagement du verre par son auto-irradiation  $\alpha$ , et donc la dose balistique cumulée avant sa mise en altération, est l'hypothèse privilégiée pour expliquer la différence entre les vitesses résiduelles d'altération de ces deux verres. Dans ce cas, un cumul de dose significatif induit une augmentation du coefficient de diffusion apparent d'un facteur 10 environ, et une évolution des relâchements en fonction de la racine du temps. Ceci traduit le fait que l'on observe un retard à l'atteinte d'une même vitesse, ce qui est cohérent avec une vitesse d'altération augmentée sur l'expérience abordée dans ce chapitre, pour un même progrès de réaction, par rapport aux expériences de référence. D'un point de vue mécanistique, des évolutions de structure ont été observées en fonction de la dose sur des verres dopés de même composition. On peut donc supposer que ces modifications structurales engendrent une augmentation du coefficient de diffusion apparent. On peut noter que l'augmentation de l'altérabilité du verre dopé au  $^{244}\text{Cm}$  est moins importante que ce qui a été déterminé au Chapitre 4 sur des verres simples irradiés de façon externe aux ions Au. Ceci est cohérent avec les récents résultats de A. H. Mir [Mir 2015] : les irradiations aux ions Au surestiment légèrement l'impact de la dose balistique par rapport à une auto-irradiation  $\alpha$  réelle car des phénomènes de recuit sont à prendre en compte dans ce cas. De plus, les verres simplifiés sont généralement plus sensibles aux effets de l'irradiation que les verres complexes type R7T7 [Boizot *et al.* 2005]. Bien que l'effet du cumul de dose balistique soit ainsi l'hypothèse privilégiée, il convient de rappeler que l'effet du débit de dose  $\alpha$  ne peut pas être totalement écarté ici.

Cette expérience d'altération est toujours en cours à ce jour. L'analyse des prélèvements du lixiviat à plus fort progrès de réaction permettra de confirmer les tendances déterminées ici. À l'issue de cette expérience, l'analyse du solide par microscopie (MEB, MET) et spectroscopie Raman par exemple, permettra également d'étudier la spéciation des différents éléments dans la pellicule d'altération (dans le gel et dans les phases secondaires

éventuelles). On peut noter qu'une pastille non radioactive a été placée au fond du pot de lixiviation. L'analyse de sa pellicule d'altération permettra de découpler l'effet de la chimie de la solution (pH et teneur en  $H_2O_2$  par exemple) et de l'irradiation de la pellicule d'altération pendant sa formation, de celui de la dose cumulée par le verre avant sa mise en altération.

Par la suite, et afin de confirmer l'hypothèse avancée prioritairement, en complément des analyses qui seront réalisées à la fin de cette expérience, d'autres types d'expériences pourront être mises en œuvre. En effet, dans notre cas, la dose cumulée par le verre est indissociable du débit de dose  $\alpha$  subi par le verre au cours de son altération, et les expériences d'irradiations externes avec des particules  $\alpha$  ne permettent pas d'écarter totalement la possibilité d'une déstabilisation de la pellicule d'altération par les particules  $\alpha$ . L'effet du débit de dose  $\alpha$  seul peut ainsi être étudié en analysant un verre fortement dopé  $\alpha$  mais recuit avant sa mise en altération, afin de restaurer l'état de structure initial du verre et ainsi de s'affranchir de sa dose cumulée.



# Conclusion générale



En France, les produits de fission et les actinides mineurs issus du retraitement du combustible nucléaire usé sont confinés au sein d'une matrice vitreuse appelée R7T7 et destinés à être stockés en couche géologique profonde sur le long terme. L'un des axes essentiels dans la démonstration de sûreté de cette solution de stockage est la détermination du comportement à long terme du verre nucléaire, et plus particulièrement sa durabilité chimique vis-à-vis de l'eau, considérée comme le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans l'environnement.

Une première partie de ce travail de thèse a été consacrée à un état de l'art des connaissances sur la durabilité du verre vis-à-vis de l'eau et des rayonnements. Nous avons vu que de nombreuses études se sont concentrées sur la lixiviation des verres hors irradiation et ont permis d'en extraire les mécanismes fondamentaux. Différents processus interviennent dans le processus d'altération du verre : l'interdiffusion des éléments du verre et de l'eau, l'hydrolyse du réseau vitreux, la recondensation/précipitation des espèces hydrolysées et la précipitation de phases secondaires. La prédominance de certains mécanismes par rapport aux autres dépend du progrès de la réaction et des conditions d'altération. Ainsi, chronologiquement, après une courte phase d'altération rapide du verre pilotée par l'hydrolyse du réseau silicaté (régime de vitesse initiale), la recondensation des espèces hydrolysées sous la forme d'une couche d'altération passivante marque la chute de la vitesse d'altération. Le régime de vitesse résiduelle s'instaure alors, piloté principalement par de l'interdiffusion et de la précipitation de phases secondaires et conduisant à un état stationnaire. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que la matrice vitreuse confine les radionucléides issus du retraitement du combustible : elle est donc radioactive. Les études concernant les effets des rayonnements sur la structure du verre ont montré que le verre, de par sa complexité chimique, était globalement assez stable sous irradiation. Les effets électroniques de l'irradiation sont notamment la création de défauts ponctuels, l'augmentation de la polymérisation du verre ou la diminution de la coordinence du bore. Les processus balistiques induisent quant à eux une dépolymérisation du réseau, une augmentation du désordre global, avec un gonflement de la structure par exemple. Bien que la radioactivité du colis de verre décroisse fortement en début de stockage, induisant un cumul de dose électronique et balistique dès les premières centaines d'années, le verre sera toujours radioactif (notamment émetteur  $\alpha$ ) au moment de l'arrivée de l'eau à son contact. Il est donc essentiel d'étudier l'effet des rayonnements sur les processus d'altération par l'eau. Les différentes études menées jusqu'à présent ont permis de montrer que la phénoménologie globale d'altération du verre n'était pas modifiée, bien que des écarts dans les valeurs de vitesse d'altération aient été constatés, souvent attribués à la modification de la chimie de l'eau sous rayonnement (modification du pH par radiolyse par exemple). Du point de vue de l'impact de l'irradiation sur la structure de la pellicule d'altération formée, très peu de données sont disponibles : ce travail de thèse avait ainsi pour objectif d'apporter des éléments de réponse sur cet aspect en se focalisant sur le régime de cinétique résiduelle, régime qui perdurera sur le long terme.

Plus précisément, ce travail a été orienté selon trois questions :

- Quelle est l'influence d'une irradiation préalable du verre, induisant des effets électroniques et balistiques, sur les mécanismes d'altération en régime de vitesse résiduelle et sur la structure de la pellicule d'altération ainsi formée ?

- Quelles sont les modifications induites par les effets électroniques de l'irradiation sur une pellicule d'altération déjà formée et peut-on comparer la stabilité sous irradiation de cette pellicule d'altération à celle du verre initial ?
- Qu'en est-il en condition d'auto-irradiation lorsque la pellicule d'altération se forme sous irradiation et que le verre a déjà cumulé du dommage dans sa structure avant sa mise sous eau ?

Ces questions ont été traitées selon deux approches expérimentales. D'une part, des verres de composition simplifiée non radioactifs ont été utilisés, afin d'accéder à un large choix de techniques de caractérisations structurales et d'exacerber potentiellement les effets de l'irradiation. Des terres rares, entrant dans la composition du verre nucléaire, ont parfois été ajoutées afin de connaître leur comportement et de les utiliser comme sondes structurales. L'irradiation a été générée par des accélérateurs de particules (électrons, particules  $\alpha$ , ions Au). Des irradiations externes ont été choisies car elles permettent de découpler au maximum les paramètres : le choix de la particule et de son énergie détermine la prédominance des effets électroniques et balistiques ainsi que la valeur du Transfert d'Énergie Linéique (TEL), et les doses et débits de doses étudiés peuvent couvrir une large gamme de valeurs. Enfin, la manipulation *in fine* de matériaux non radioactifs laisse une plus grande souplesse dans les études expérimentales et une plus grande accessibilité aux techniques d'analyse. D'autre part, l'altération d'un verre complexe type R7T7 dopé en  $^{244}\text{Cm}$ , émetteur  $\alpha$ , a été mise en œuvre et suivie par des analyses régulières de prélèvements de lixiviat pendant deux ans. Cette expérience permet d'étudier un matériau plus proche du verre industriel, par la complexité du verre dont la composition chimique est proche de celle du verre R7T7 produit à La Hague, ainsi que par son caractère radioactif. Le verre étudié ici a ainsi cumulé une dose significative avant sa mise en altération et les processus de lixiviation se déroulent en continu sous rayonnement.

Ces deux démarches expérimentales ont permis d'obtenir des résultats très complémentaires dont l'essentiel des conclusions est résumé ci-après.

En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'effet d'un dépôt d'énergie électronique externe à bas TEL (électrons) et à haut TEL ( $\alpha$ ) sur l'altération de verres simples dopés à l'euporium ou au lanthane.

D'une part, l'altération d'un verre préalablement irradié a été étudiée. La structure du verre initial, irradié jusqu'à une dose de l'ordre de 0,5 GGy, est très peu modifiée, hormis la création de défauts ponctuels. Un effet de repolymérisation du verre est également pressenti ainsi qu'une réduction d'une petite fraction de l' $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{Eu}^{2+}$ , détectée uniquement pour des irradiations aux électrons en mode pulsé. Par ailleurs, la nature des défauts créés sous irradiation étant légèrement différente selon le mode d'irradiation aux électrons choisi (énergie de 2,5 MeV en continu vs énergie de 10 MeV en mode pulsé), on peut penser que les paramètres des irradiations peuvent jouer sur ces effets. En revanche, l'ordre de grandeur de la quantité de défauts créés demeure le même dans les deux cas. Les verres, irradiés ou non irradiés, ont ensuite été mis en altération dans une eau initialement pure, à fort ratio surface de verre sur volume de solution (S/V) et à 90 °C afin de se placer rapidement en régime de vitesse résiduelle. Nous avons montré que les modifications induites par l'irradiation préalable du verre jusqu'à une dose de l'ordre de 0,5 GGy

n'impliquaient pas de différence notable sur son comportement à l'altération, pour des irradiations induisant des effets électroniques, que ce soit à bas TEL ou à haut TEL. La cinétique d'altération est similaire que le verre ait été préalablement irradié ou non, et la structure des pellicules d'altération formées est semblable. L'environnement des terres rares ainsi que la structure du réseau silicaté dans la pellicule d'altération semblent comparables quel que soit le vécu initial du verre, et une grande partie des défauts ponctuels créés sous irradiation dans le verre initial disparaît lors de l'altération. Nous attribuons cette « disparition » au rôle de l'eau qui réagit avec les défauts ponctuels du verre lors de l'altération. Un effet de la température peut également s'y ajouter.

D'autre part, nous avons observé le comportement sous irradiation d'une pellicule d'altération formée par la lixiviation d'un verre initialement sain. Aucune modification majeure de la structure n'a pu être observée jusqu'à une dose de 1 GGy, à part une légère dépolymérisation du réseau silicaté dans le cas d'une irradiation à bas TEL (électrons). Cet effet semble lié au rôle du Ca et du Na dans la création d'oxygènes non pontants induisant une dépolymérisation. Pour les irradiations à haut TEL ( $\alpha$ ), une même tendance a été observée mais ce résultat n'a pas pu être confirmé de façon aussi certaine. Par ailleurs, l'environnement des terres rares n'évolue pas sous irradiation au sein de la pellicule d'altération. Enfin, concernant les défauts induits par l'irradiation dans la pellicule d'altération, des défauts paramagnétiques sont créés de la même façon que lors de l'irradiation du verre initial. Leur quantité augmente avec la dose et semble atteindre une saturation au-delà du GGy. Une étude comparative a également montré que les processus de création de défauts étaient nettement moins efficaces dans la pellicule d'altération que dans le verre. L'hypothèse privilégiée pour expliquer cette différence s'oriente vers le rôle protecteur de l'eau contenue dans le verre altéré, plus précisément de l'eau porale, *via* des interactions avec les défauts créés ou bien avec leurs précurseurs. **En résumé, le verre borosilicaté est un matériau peu sensible à une irradiation induisant des effets électroniques et la pellicule d'altération semble également peu modifiée par ce type d'irradiation. Elle semble même plus stable que le verre initial, en termes de création de défauts notamment. Les caractérisations disponibles ne semblent pas montrer un effet spécifique du TEL (électrons vs particules  $\alpha$ ), même si ce résultat n'a pas pu être confirmé de façon certaine.**

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'impact d'une irradiation induisant des effets balistiques. Des verres simples ont été préalablement irradiés avec des ions Au à différentes doses avant d'être mis en altération à fort S/V et 90 °C : il s'agit donc ici d'étudier l'impact de l'irradiation du verre initial sur son altération. La pellicule d'altération développée ainsi en régime de vitesse résiduelle à la surface des monolithes de verres irradiés, a été comparée à la pellicule d'altération développée dans les mêmes conditions d'altération sur des verres initialement sains, à progrès de réaction équivalents. Quelle que soit la composition du verre, nous avons vu que l'épaisseur de la pellicule d'altération augmentait avec la dose balistique et un effet de saturation à partir d'une dose seuil d'environ  $2 \cdot 10^{20}$  keV.cm<sup>-3</sup> a été mis en évidence. Au-delà de cette dose, un plateau est observé avec une épaisseur altérée augmentée d'un facteur 4 à 5. La morphologie des pellicules d'altération développées dans les zones irradiées et dans les zones non irradiées semble comparable, une rugosité plus importante de l'interface à l'échelle du nanomètre étant toutefois présente pour la zone irradiée. Cette différence est liée majoritairement à

la différence d'épaisseur altérée, l'effet direct des modifications structurales générées par l'irradiation pouvant intervenir également.

L'augmentation de l'épaisseur altérée peut être expliquée par l'augmentation du coefficient de diffusion apparent des éléments du verre pour une zone irradiée par rapport à une zone non irradiée (facteur 20 environ), ce qui implique un retard à l'atteinte d'une même vitesse d'altération. L'augmentation du coefficient de diffusion apparent avec la dose cumulée semble évoluer de la même façon que d'autres propriétés telles que la dureté par exemple, ce qui nous permet d'attribuer cette modification à l'impact de l'irradiation sur la structure initiale du verre. Les évolutions structurales à courte et moyenne distances, telles que la modification de l'environnement des éléments formateurs ou des distances et des tailles d'anneaux, induisent des évolutions macroscopiques comme une diminution de la dureté ou de la densité. Un effet conjoint de ces modifications est donc probablement à l'origine de l'évolution de l'épaisseur altérée, et deux types d'explication peuvent être proposés. L'augmentation du coefficient de diffusion peut être lié à une plus grande accessibilité de l'eau induite par une plus grande distribution des tailles d'anneaux par exemple, ou à une dépolymérisation du réseau vitreux qui induit une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants et facilite la pénétration de l'eau. On peut également envisager que la structure du verre après irradiation, ayant une énergie interne plus élevée et correspondant à un système moins stable, soit plus réactive en présence d'eau. **Finalement, ces résultats ont permis de mettre en évidence un effet mémoire de l'impact de la dose cumulée balistique sur l'altération du verre en régime de vitesse résiduelle : à fort progrès de réaction, l'épaisseur altérée pour un verre de composition simplifiée est augmentée d'un facteur 4 à 5 au maximum.** On peut noter que dans ce travail, l'impact de l'irradiation aux ions Au sur une pellicule d'altération déjà formée n'a pas été abordé.

Enfin, une démarche plus proche du système réel a été mise en œuvre en considérant cette fois un verre de laboratoire de composition complexe type R7T7, dopé à 0,4 % en  $^{244}\text{Cm}$  qui est un émetteur  $\alpha$ . Ce verre a cumulé une dose électronique et balistique non négligeable avant sa mise en altération, et son débit de dose  $\alpha$  est toujours important pendant la lixiviation ( $\approx 21$  kGy/h). Le système que constituent les grains de verre entourés d'eau a été modélisé à l'aide du code de calcul MCNPX. **L'étude du système simple composé d'une sphère de verre entourée d'eau a permis dans un premier temps de déterminer un système d'équations donnant le profil de débit de dose à l'interface verre/eau en n'utilisant que des paramètres intrinsèques au système.** Cette étude a permis de montrer notamment que le débit de dose au sein de la pellicule d'altération était du même ordre de grandeur que celui au cœur du grain de verre, mais légèrement inférieur. Le modèle développé a ensuite été appliqué à un système plus complexe, une poudre de verre dans l'eau, pour lequel des recouvrements entre les champs d'irradiation doivent être pris en compte. Cette étude a montré la forte hétérogénéité des valeurs du débit de dose dans l'eau environnant la poudre. Une valeur moyenne de débit de dose au sein de la poudre de verre a toutefois pu être déterminée : elle est de l'ordre de 0,5 fois le débit de dose au cœur du verre. On peut donc dire que globalement, la considération de la valeur du débit de dose au cœur du grain est une hypothèse cohérente et majorante dans l'étude de ce système.

Expérimentalement, l'altération de ce verre à 90 °C et fort S/V a été suivie à travers les relâchements en solution des éléments traceurs. Ce verre présente la même phénoménologie que celle d'un verre non radioactif et les ordres de grandeurs des vitesses

sont respectés. Le régime de vitesse résiduelle a été atteint mais la vitesse d'altération de ce verre semble augmentée, à progrès de réaction équivalent, par rapport à une référence non radioactive, d'un facteur 2 à 5 selon la référence considérée. Il faut noter que la vitesse résiduelle n'est pas constante et continue de s'infléchir : cette augmentation peut ainsi être vue comme un retard à l'atteinte d'une même vitesse. Cet effet est associé à l'augmentation du coefficient de diffusion apparent d'un facteur 10 environ. Étant donnés les résultats obtenus sur les systèmes simples dont les paramètres liés à l'irradiation sont découplés, l'hypothèse privilégiée est l'effet de la dose cumulée balistique avant sa mise en altération, qui modifie les propriétés de l'Interface Réactive Passivante et augmente la valeur du coefficient de diffusion de ce verre. En effet, l'hypothèse d'un effet de la dose cumulée électronique pour expliquer cette augmentation est peu probable à la lumière des résultats obtenus sur les verres simples irradiés aux électrons et aux particules  $\alpha$ , alors que l'augmentation du coefficient de diffusion apparent (d'un facteur 20 environ) avec la dose cumulée balistique a clairement été mise en évidence. L'augmentation du coefficient de diffusion apparent est quantitativement moins importante dans le cas du verre dopé que sous irradiation externe. Ceci est cohérent avec d'autres études montrant d'une part la moindre sensibilité des verres complexes par rapport aux verres simples, d'autre part un effet plus limité à dose balistique équivalente, pour une auto-irradiation  $\alpha$  que pour une irradiation externe aux ions lourds. D'autres hypothèses sont envisagées et peuvent également intervenir au second ordre, comme l'effet d'un débit de dose  $\alpha$  important.

Le comportement du Cm a également été étudié *via* ses relâchements en solution : on retrouve peu de Cm en solution et le facteur de rétention est supérieur à 99 % : le Cm est donc très bien retenu au sein de la pellicule d'altération. Nous avons pu mettre en évidence la présence d'une phase solide colloïdale en solution. D'après les données de la littérature, la solubilité du Cm n'est pas contrôlée par une phase simple de type hydroxyde. L'une des hypothèses proposées est la sorption du Cm sur une fraction colloïdale de silice. **Enfin, cette étude nous a permis d'obtenir des données de base sur un système complexe et de montrer que la radioactivité  $\alpha$  du verre induisait un retard à l'atteinte d'une même vitesse résiduelle, lié à l'augmentation du coefficient de diffusion qui semble dû à la dose balistique cumulée par le verre avant son altération, la pellicule d'altération conservant toutefois ses propriétés de rétention vis-à-vis du curium.**

**Pour conclure, nous pouvons dire que l'irradiation préalable du verre, balistique ou électronique, ne modifie pas la phénoménologie globale d'altération du verre ni les mécanismes fondamentaux, malgré la création de défauts ponctuels et la modification de la structure du verre. Des différences dans les valeurs des coefficients de diffusion du bore hors du verre ont été notées et peuvent expliquer le retard à l'atteinte d'une même vitesse d'altération d'un verre émetteur  $\alpha$  par rapport à une référence non radioactive. Ces modifications semblent liées à la dose cumulée balistique et aux modifications structurales, à courte ou moyenne distance, du réseau vitreux initial. En revanche, la pellicule d'altération semble peu sensible aux effets électroniques des irradiations et se comporte différemment du verre initial sous irradiation : une légère tendance à la dépolymérisation a été observée et les processus de création de défauts semblent moins efficaces sur ce matériau.**

À la lumière de tous les résultats expérimentaux, on peut porter un œil critique sur les démarches expérimentales suivies au cours de ce travail, en rappelant les avantages et limites de chaque type d'approches.

Nous avons vu que très peu d'effets durables avaient été observés dans le cas d'irradiations externes aux électrons et aux particules  $\alpha$  (induisant des effets électroniques) tandis que l'impact d'une irradiation aux ions Au a été clairement mis en évidence et que les résultats sont cohérents avec ce qui est observé concernant le comportement d'un verre auto-irradiant, dopé en émetteur  $\alpha$ . **Ceci valide l'intérêt de découpler, afin de mieux les comprendre, les différents effets des rayonnements en utilisant des particules de nature et d'énergies différentes.** Cependant, cette démarche a montré certaines limites. Nous avons vu que les moyens d'irradiation utilisés pouvaient avoir des effets non représentatifs des conditions d'auto-irradiation, comme par exemple un échauffement local notable, un débit de dose très important (jusqu'à 3 ordres de grandeurs supérieur au verre industriel), un effet de pulvérisation en surface ou l'anisotropie de l'irradiation. D'ailleurs, des effets différents quantitativement ou qualitativement ont parfois été observés selon le type d'accélérateur utilisé. De plus, il a été montré que des irradiations aux ions lourds surestimaient les effets d'une auto-irradiation  $\alpha$ , à dose cumulée balistique équivalente, car dans ce cas des effets de recuit pouvaient intervenir. Les effets transitoires de l'irradiation soupçonnés lors des analyses in-situ sous irradiation  $\alpha$  nous permettent également de penser que la simultanéité des processus d'irradiation et d'altération est un facteur important ; or les irradiations avec des accélérateurs ne durent que quelques heures, l'altération doit donc être réalisée avant ou après mais ne peut être conduite simultanément. Enfin, l'utilisation d'un verre auto-irradiant permet d'étudier cette simultanéité mais elle présente également des limites : l'étude d'une dose cumulée importante implique une forte concentration en émetteur  $\alpha$  et donc un fort débit de dose associé, peu représentatif du verre industriel après quelques milliers d'années.

On peut également discuter des avantages et limitations liées à l'étude de verres de composition simplifiée au lieu du verre complexe de composition similaire à celle du verre industriel. Les expériences d'irradiation aux ions Au ont été réalisées sur deux compositions simples, les verres ISG et Z4C4-Eu, et nous avons vu que les mêmes conclusions pouvaient être tirées quelle que soit la composition, même si des écarts ont été observés d'un point de vue quantitatif. L'ajout de certains éléments pourrait avoir une influence importante sur les mécanismes d'altération ou d'irradiation, mais ils sont assez bien connus et il est possible d'en prédire le rôle. La simplification de la composition des verres par rapport au verre R7T7 (en conservant les éléments majoritaires dans les mêmes proportions), la modification de la teneur en un élément précis ou bien l'ajout de sondes structurales permet d'adapter l'étude à la question scientifique posée : s'agit-il d'une étude structurale de la pellicule d'altération ? La présence de phases secondaires est-elle souhaitable ou à proscrire ? Est-il nécessaire que la cinétique d'altération soit comparable à celle du verre complexe ou peut-on accélérer les phénomènes afin de disposer rapidement d'un matériau altéré ? De plus, les effets potentiels de l'irradiation peuvent être exacerbés en utilisant une composition adaptée, ceci afin de mieux les cerner. En effet, nous avons vu que, qualitativement, l'utilisation de verres simples permettait de rendre compte des effets de l'irradiation sur l'altération. **D'un point de vue quantitatif, des différences sont toutefois perceptibles : on peut donc dire qu'il est utile de travailler dans un premier temps avec des verres simples dont la composition a été**

**adaptée afin d'exploiter au mieux les expériences.** Les conclusions sont globalement les mêmes que la composition soit simplifiée ou non, et les paramètres importants sont assez bien connus. L'utilisation de verres simples exacerbe généralement les effets de l'irradiation, cette démarche permet donc une approche majorante. **Afin de compléter cette première étape et d'obtenir des résultats fiables d'un point de vue quantitatif, il demeure essentiel de travailler dans un second temps avec des compositions plus complexes, en respectant au mieux celle du verre industriel.**

En termes de perspectives, il sera intéressant de compléter cette étude selon plusieurs aspects. Premièrement, dans le présent travail, nous n'avons pas pu exploiter très finement les résultats obtenus sous irradiation aux particules  $\alpha$ , et conclure avec certitude sur le faible effet du TEL pressenti pour des irradiations induisant des effets électroniques. Le même type d'expériences d'irradiations avec analyses in-situ pourrait être mis en œuvre mais sur un plus grand nombre d'échantillons afin d'observer d'éventuels effets transitoires, une plus grande statistique permettant d'affiner les conclusions. Une autre série d'irradiation réalisée sur des échantillons plus homogènes, obtenus avec des pellicules d'altération plus fines (quelques micromètres d'épaisseur maximum) permettrait de caractériser avec plus de précisions les échantillons post-irradiation. En revanche, cela empêcherait d'étudier les modifications in-situ de ces pellicules d'altération sous irradiation, car la profondeur analysée serait supérieure de deux ordres de grandeurs à l'épaisseur de cette couche.

Deuxièmement, l'effet d'un dépôt d'énergie balistique sur la structure de la pellicule d'altération une fois formée n'a pas été étudié de façon spécifique mais seulement à travers l'auto-irradiation du verre complexe, ce qui ne permet pas de découpler les effets. Bien que l'hypothèse privilégiée à ce jour soit plutôt l'impact de la dose cumulée balistique sur le verre initial, cette voie sera à explorer également. Ceci pourrait être mis en œuvre sur des échantillons de verre non radioactifs préalablement altérés puis irradiés de façon externe avec des ions lourds. L'évolution de structure de la pellicule d'altération pourra ensuite être sondée selon la démarche développée ici pour les irradiations aux électrons.

Troisièmement, nous privilégions à l'heure actuelle un impact de la dose cumulée balistique sur l'altérabilité du verre pour expliquer le comportement du verre dopé en émetteur  $\alpha$ , mais nous ne pouvons pas confronter quantitativement les résultats obtenus par endommagement du verre simple par des ions lourds et endommagement du verre complexe par cumul de dose  $\alpha$ . Des travaux récents, mettant en œuvre des irradiations double faisceau (Au et particules  $\alpha$ ), ont montré un effet de « recuit » lié aux particules  $\alpha$  qui limite les modifications de structure générées par les noyaux de recul lors du cumul de dose  $\alpha$ . En mettant en œuvre ce type d'irradiation double faisceau sur un verre complexe non radioactif, puis en altérant ce verre, on pourrait vérifier quantitativement si on retrouve le comportement du verre dopé en émetteur  $\alpha$ .

Enfin, nous n'avons pas pu écarter totalement l'influence d'un fort débit de dose  $\alpha$ , généré tout au long de l'altération, sur l'augmentation de la cinétique d'altération du verre dopé. De fait, on peut envisager d'étudier l'effet du débit de dose  $\alpha$  seul sur l'altération. Pour cela, il demeure nécessaire de s'intéresser à un verre auto-irradiant afin de disposer d'un champ

d'irradiation  $\alpha$  tout au long de l'expérience d'altération. De plus, celui-ci devra présenter un débit de dose  $\alpha$  élevé (de l'ordre de quelques kGy/h) afin de cibler le cas d'une arrivée de l'eau précoce en conditions de stockage, sans pour autant avoir cumulé de dose  $\alpha$  dans sa structure. On peut ainsi prévoir de recuire le même type de verre que celui étudié au cours de cette thèse avant sa mise en altération, ceci afin de restaurer ses propriétés structurales initiales et donc de s'affranchir du cumul de dose.

# Annexes

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES



## 1 LA RADIOLYSE DE L'EAU

La radiolyse de l'eau désigne l'ensemble des processus chimiques initiés par l'interaction entre un rayonnement ionisant et l'eau. Elle a été découverte en 1902 par Giesel [Giesel 1902] qui observa la décomposition de l'eau sous l'influence d'un sel de radium dissous. La compréhension de ces processus est essentielle dans de nombreux domaines ; par exemple, le corps humain étant constitué d'eau à plus de 70 %, les effets chimiques créés par un rayonnement doivent être maîtrisés en radiothérapie ; de même dans l'industrie nucléaire, car la plupart des réacteurs sont refroidis à l'eau [Ferradini *et al.* 1999]. Dans l'optique d'un stockage géologique profond de colis de déchets nucléaires, il est également nécessaire de connaître les modifications chimiques induites par les rayonnements issus du verre sur l'eau lorsqu'elle arrivera au contact du colis. Dans ce paragraphe, nous allons rappeler les processus élémentaires mis en œuvre dans le cas simple de la radiolyse de l'eau pure, des exemples de paramètres pouvant intervenir seront donnés à la fin.

Lorsque l'énergie d'un rayonnement est absorbée par l'eau, des processus radiolytiques complexes interviennent successivement. Ils sont résumés dans la Figure 19.

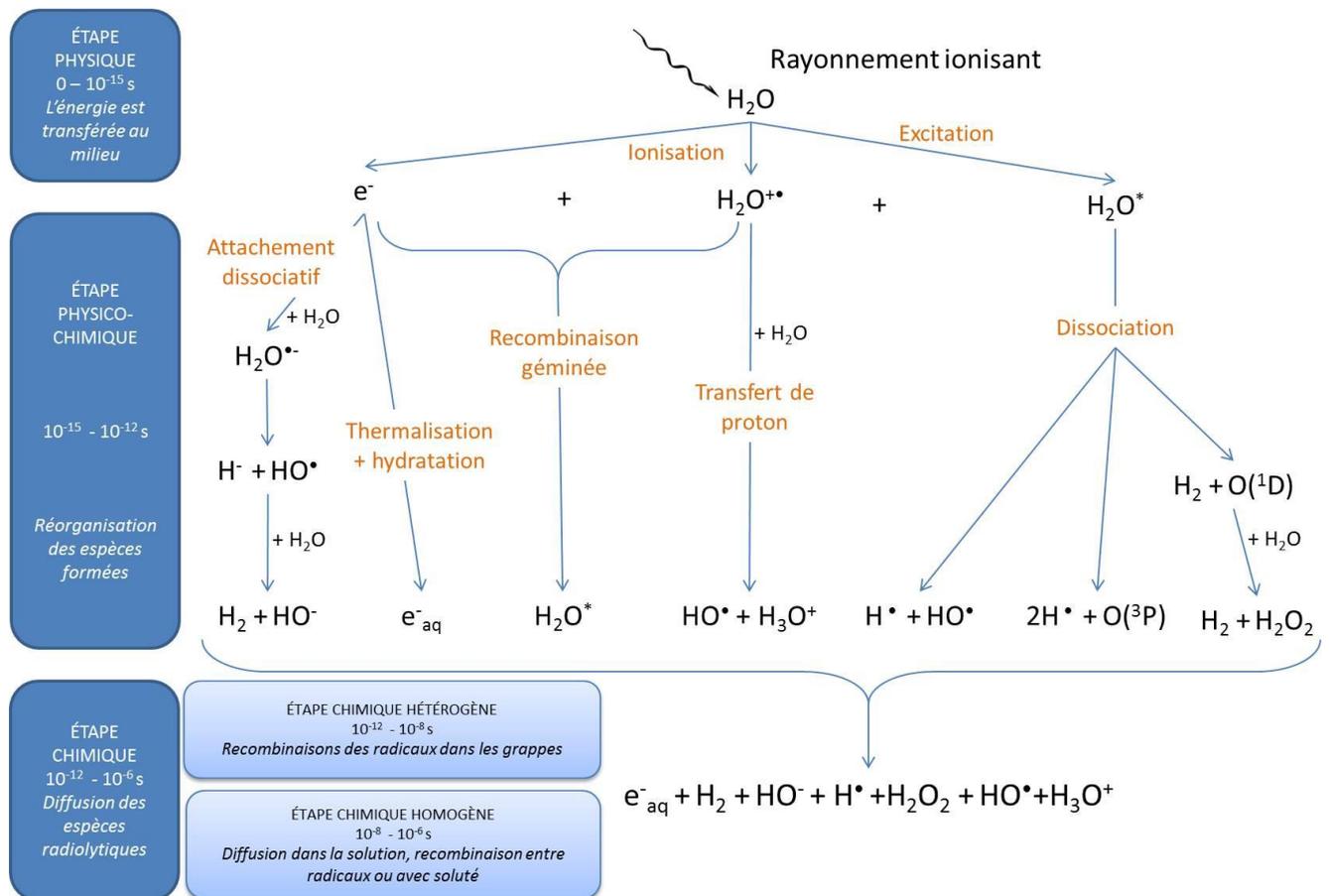


Figure 148 - Mécanismes élémentaires de la radiolyse de l'eau pure (d'après [Tribet 2007, Plante 2010, Rolland 2012, Kohan *et al.* 2013])

Entre l'absorption du rayonnement et les premières 10<sup>-15</sup> s, l'énergie est transférée au milieu pendant une **étape physique** via des ionisations et des excitations des molécules d'eau. Des électrons de subexcitation électronique sont éjectés.

Dans une seconde **étape physico-chimique**, entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  s, les espèces formées préalablement réagissent et se réorganisent pour atteindre un équilibre thermique.

- Les molécules d'eau excitées se dissocient selon 3 voies menant à des radicaux et de l'oxygène moléculaire dans son état fondamental ( $^3P$ ) ou son premier état excité ( $^1D$ ).
- Les électrons peuvent soit réagir avec une molécule d'eau selon un processus d'attachement dissociatif qui aboutit à la formation de dihydrogène, soit se recombiner avec l'ion  $H_2O^{+\bullet}$  (recombinaison géminée), soit enfin se thermaliser pour donner un électron solvaté, c'est-à-dire entouré de molécules d'eau et noté  $e^-_{aq}$  [Foos 1994]. Cette dernière espèce a été largement étudiée depuis son identification dans les années 1960, notamment grâce au développement de la radiolyse pulsée qui permettait l'étude d'espèces transitoires [Ferradini *et al.* 1999].
- Les molécules d'eau ionisées, quant à elles, sont très instables et vont réagir rapidement soit par recombinaison géminée, soit en transférant un proton à une autre molécule d'eau, formant ainsi les radicaux hydroxyles.

Toutes ces réactions ont lieu autour de la trajectoire de la particule incidente dans des grappes correspondants aux extrémités des trajectoires des électrons secondaires [Foos 1994] (voir Figure 149). La concentration en espèces radiolytique n'est donc pas homogène dans la solution à ce stade.

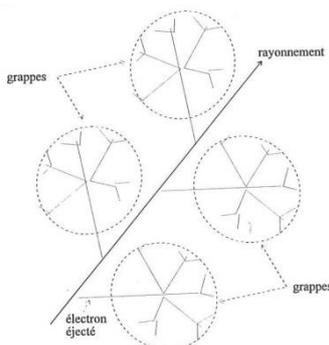
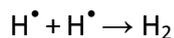


Figure 149 - Grappes formées autour de la trajectoire d'une particule incidente (tirée de [Foos 1994])

Lors de l'**étape chimique**, les espèces ainsi formées vont diffuser et réagir entre elles. Deux phases peuvent être distinguées. Du fait de leur forte concentration locale au sein des grappes, les réactions entre radicaux vont être très favorisées et aboutir à la formation d'espèces moléculaires. C'est l'étape de chimie hétérogène, qui a lieu entre  $10^{-12}$  et  $10^{-8}$  s après l'absorption du rayonnement. Les réactions qui entrent en jeu sont, par exemple [Trupin Wasselin 2000] :



Ces espèces diffusent alors dans la solution, et une étape de chimie homogène se met en place : les radicaux de différentes grappes réagissent entre eux ou avec le soluté s'il y en a un. Cette étape conduit à l'établissement d'un équilibre chimique, et on considère la solution comme homogène après environ  $10^{-6}$  s.

Les espèces radiolytiques formées durant ces trois étapes et restant après l'expansion des grappes par diffusion constituent les espèces primaires [Meesungnoen *et al.* 2002].

La formation de chacune de ces espèces primaires est quantifiée par le Rendement Radicalaire et Moléculaire (RRM) [Ferradini *et al.* 1999] primaire, exprimé dans le Système International en mol/J mais plus généralement en nombre de molécules d'espèce primaire pour 100 eV d'énergie absorbée (moléc./100 eV) et noté  $G_{\text{espèce}}$ . Quelques rendements primaires sont donnés dans le Tableau 33 à titre d'exemple.

Espèce primaire x	$e^-_{\text{aq}}$	$\text{HO}^\bullet$	$\text{H}^\bullet$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$
$G_x$ (moléc./100 eV)	2.7	2.7	0.58	0.45	0.70

Tableau 33 - Rendements primaires pour le rayonnement gamma du  $^{60}\text{Co}$  ou des électrons (0.1 - 10 MeV) et pour un pH compris entre 3 et 11 [Le Caer 2011]

De nombreux paramètres peuvent modifier les valeurs des G. On peut citer notamment :

- La nature et l'énergie du rayonnement, notamment *via* le Transfert d'Énergie Linéique (TEL). Lorsque les ionisations sont plus denses, comme dans le cas d'une particule  $\alpha$  par rapport à un rayonnement  $\gamma$ , les rendements des espèces moléculaires sont plus élevés alors que ceux des radicaux diminuent puisque leur recombinaison est favorisée.
- Le débit de dose. De la même façon que dans le cas du TEL, lorsque le débit de dose augmente, la densité d'ionisation va fortement augmenter et favoriser ainsi les recombinaisons des radicaux. Ceux-ci sont donc moins nombreux à l'issue de l'étape chimique, augmentant ainsi la concentration en espèces moléculaires.
- Le pH. Les formes acides et basiques des espèces radicalaires n'ont pas la même réactivité, et les mécanismes réactionnels s'en trouvent modifiés. Par exemple, la forme acide de l'électron hydraté,  $\text{H}^\bullet$  est moins réactive vis-à-vis des  $\text{HO}^\bullet$  que ce dernier [Ferradini *et al.* 1999].
- La température. Les RRM et les constantes cinétiques évoluent en fonction de la température [Ferradini *et al.* 1999]. A. J. Elliot montre que les RRM de plusieurs espèces évoluent linéairement avec la température (entre 20 et 300 °C) et donne les relations correspondantes. La Figure 150 ci-dessous décrit cette évolution.

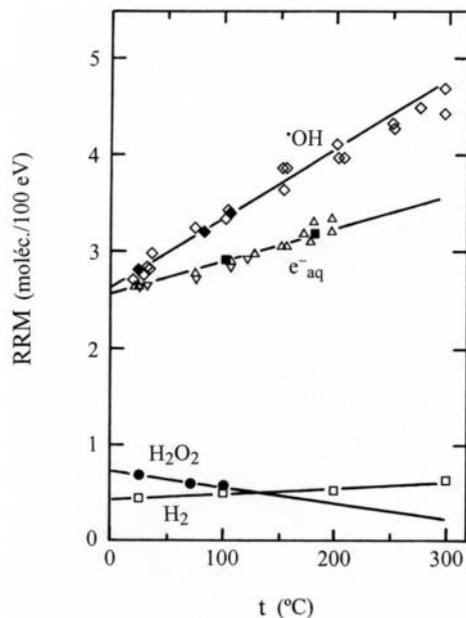


Figure 150 - Évolution des rendements primaires dans l'eau neutre en fonction de la température (tirée de [Ferradini et al. 1999] d'après [Elliot et al. 1993])

- Lorsque l'eau n'est pas pure (et désaérée), sa composition joue un rôle important dans les rendements primaires. Par exemple, les solutés peuvent réagir avec des radicaux pour donner de nouvelles espèces. De plus, la présence d'oxygène peut modifier les mécanismes de radiolyse *via* des réactions d'oxydo-réduction ; elle augmente généralement les rendements d'oxydation des solutés [Ferradini et al. 1999]. À titre d'exemple, le rendement d'oxydation des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  en solution acide, réaction à la base de la technique de dosimétrie de Fricke [Fricke et al. 1966], par le rayonnement  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$ , est presque multiplié par 2 en présence d'oxygène [Ferradini et al. 1999]. Ces paramètres sont à prendre en compte dans le cas de l'étude des lixiviats, qui sont contiennent de nombreux éléments et ne sont pas nécessairement désaérés.

## 2 COMPOSITION DES VERRES TYPE R7T7

### 2.1 R7T7 industriel (intervalles de composition)

Oxydes	Intervalle spécifié pour l'industriel (%wt)	Composition moyenne des verres industriels (%wt)
SiO <sub>2</sub>	[42,4 ; 51,7]	45,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[12,4 ; 16,5]	14,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[3,6 ; 6,6]	4,7
Na <sub>2</sub> O	[8,1 ; 11,0]	9,9
CaO	[3,5 ; 4,8]	4,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 4,5	1,1
NiO	< 0,5	0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,6	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 1,0	0,2
Li <sub>2</sub> O	[1,6 ; 2,4]	2,0
ZnO	[2,2 ; 2,8]	2,5
Oxydes de (PF + Zr + actinides) + suspension de fines	[7,5 ; 18,5]	17,0
Oxydes d'actinides		0,6
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 60	64,4

Tableau 34 – Intervalles de composition et composition moyenne (en pourcentages massiques d'oxydes) pour les verres industriels R7T7 [CEA 2010]

## 2.2 SON68

Ce nom vient des études de compositions ayant été menées sur de nombreuses compositions, et notamment des ternaires silice (S) – oxydes de PF (O) – sodium (N) et contenant du bore. Le nombre 68 correspond au pourcentage de silice. Le reste des pourcentages des différents éléments a été tronqué au cours du temps dans l'appellation.

Oxyde	% massique	Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	47,51	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,59	TeO <sub>2</sub>	0,24
MnO <sub>2</sub>	0,39	ZnO	2,42
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,89	BaO	0,63
Cs <sub>2</sub> O	1,13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	ZrO <sub>2</sub>	2,2
Na <sub>2</sub> O	10,93	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48
RuO <sub>2</sub>	0,96	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13
SrO	0,29	Li <sub>2</sub> O	2,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,92	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	Rh	0,06
NiO	0,24	MoO <sub>3</sub>	1,66
CaO	4,14	Pd	0,46

Tableau 35 – Composition théorique du verre SON68, simulant non radioactif du verre R7T7 industriel [Rolland 2012]

### 3 CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS LOTS DE VERRE UTILISÉS DANS CETTE THÈSE

#### 3.1 Verres initiaux

##### 3.1.1 Verres simples

Les verres simples utilisés au cours de cette thèse ont été élaborés à partir d'un mélange de précurseurs sous forme de poudres placé dans un creuset en platine rhodié et porté à une température d'élaboration  $T_E$  pendant un temps d'affinage de 3 h. Le verre en fusion est ensuite soit directement coulé sur plaque (trempe rapide – utilisée pour l'élaboration de poudres) soit coulé dans un creuset en graphite placé à une température de recuit  $T_R$  pendant une heure, puis refroidi lentement (rampe en température contrôlée). Le recuit permet d'évacuer les contraintes survenant au cours du refroidissement lors de la coulée, dans le but de pouvoir réaliser des monolithes dans les barreaux ainsi obtenus. Les détails des températures et des rampes sont donnés dans le Tableau 36.

Composition	Z4C4-Eu	Z4C4-La	ISG
Température d'élaboration ( $T_E$ )	1300°C	1300°C	1250°C
Température de recuit ( $T_R$ )	600°C	600°C	
Vitesse de refroidissement - 1 <sup>ère</sup> partie ( $V_1$ )	-10°C/h	-10°C/h	
Température du premier palier de refroidissement ( $T_1$ )	20 h	20 h	
Vitesse de refroidissement - 2 <sup>ème</sup> partie ( $V_2$ )	-33°C/h	-33°C/h	
Température du second palier de refroidissement ( $T_2$ )	6 h	6 h	

Tableau 36 – Conditions d'élaboration des verres. Les verres ont été fondus à  $T_E$  puis coulés puis recuits 1h à  $T_R$ . Le verre refroidit ensuite à  $V_1$  pendant  $T_1$  puis éventuellement à  $V_2$  pendant  $T_2$

Pour le verre Z4C4-Eu, deux recuits étaient nécessaires : les barreaux ont donc été brisés, refondus et recuits dans les mêmes conditions une seconde fois.

Le verre ISG élaboré a été uniquement coulé sur plaque. Les pastilles ont été préparées à partir d'un lot de verre ISG élaboré par la société MoSci Corporation (Rolla, Missouri, États-Unis). Le mélange d'oxydes a été fondu à 1300 °C dans un creuset en Si haute pureté, trempé et refondu dans un creuset en platine rhodié à 1300 °C. Le mélange a été coulé ensuite dans des creusets en graphite et recuits à 569 °C [Fournier 2015].

La température de transition vitreuse  $T_g$  du verre Z4C4-Eu a été déterminée par une analyse ATG-ATD sur un appareil Setsys Evolution de SETARAM, entre 30 °C et 1300 °C, à 10 °C / min sous une atmosphère d'argon et dans des creusets en alumine. L'analyse est présentée sur la Figure 151. La  $T_g$  est égale à 595°C. La composition du verre Z4C4-La étant très proche, la  $T_g$  est considérée comme égale. Pour le verre ISG, une valeur a été déterminée précédemment par ATG-ATD et vaut  $T_g = 576$  °C.

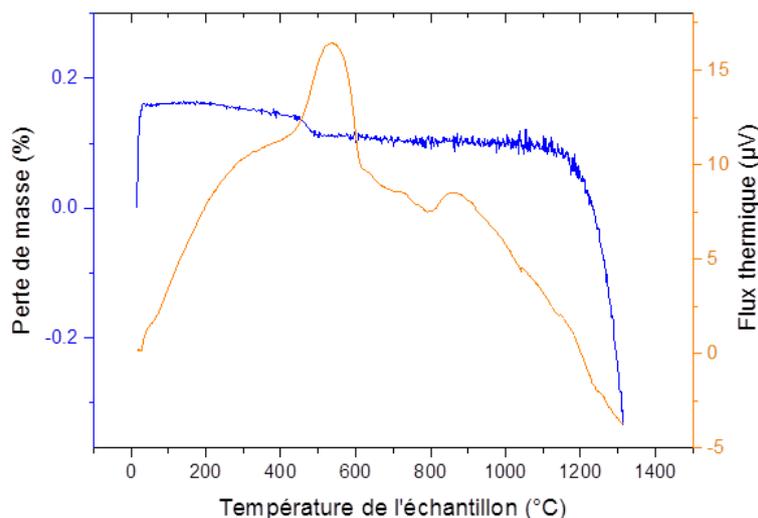


Figure 151 - ATG-ATD du verre Z4C4-Eu (non altéré)

La composition réelle des verres utilisés a été analysée par ICP-AES après mise en solution de la poudre par attaque acide. La surface spécifique des poudres de verre a été déterminée par la méthode BET [Brunauer *et al.* 1938] d'adsorption/désorption de krypton avec un dégazage préalable de 4 heures à 200 °C sous vide (1 µm Hg au minimum).

Les résultats de ces analyses sont donnés dans la partie 5 de ce chapitre, avec les résultats des tests de lixiviation réalisés sur ces échantillons.

### 3.1.2 Verre complexe dopé au $^{244}\text{Cm}$

Le verre complexe dopé en  $^{244}\text{Cm}$  a été élaboré sur chaîne blindée au sein de l'entité DHA<sup>10</sup> de l'installation ATALANTE<sup>11</sup>. Comme précédemment, un mélange de précurseurs (sous forme de poudres d'oxydes, de carbonates et de nitrates) est mélangé puis versé dans un creuset en platine. L'oxyde de curium précurseur a été dissous dans une solution d'acide nitrique à 1 N, cette solution étant ajoutée au mélange de poudres des autres éléments. Le creuset platine a été placé dans un contre-creuset en alumine, et l'ensemble a été chauffé avec une rampe en température d'environ 100 °C/h jusqu'à 1200 °C, puis affiné pendant 3 h. Le verre fondu a été trempé jusqu'à environ 600 °C puis refroidi lentement, directement dans son creuset platine, afin de relâcher les contraintes résiduelles [Peuget *et al.* 2006a].

La composition théorique donnée dans le Chapitre 2 a été confirmée par des analyses ICP-AES sur des échantillons prélevés à différents endroits des barreaux de verre [Peuget *et al.* 2003]. La teneur en Cm a été mesurée par calorimétrie.

<sup>10</sup> Déchets de Haute Activité

<sup>11</sup> ATelier Alpha et Laboratoires pour ANalyses, Transuraniens et Etudes de retraitement

### 3.2 Verres altérés

La composition des verres simples Z4C4-Eu et Z4C4-La après altération à cœur a été contrôlée par ICP-AES. Les résultats sont présentés dans le Tableau 37.

	Z4C4-Eu altéré à cœur	Z4C4-La altéré à cœur
SiO <sub>2</sub>	72,59	72,17
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68	3,53
Na <sub>2</sub> O	5,60	6,30
CaO	5,19	4,95
ZrO <sub>2</sub>	12,73	12,04
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,00

Tableau 37 – Composition des verres altéré à cœur d'après les analyses ICP-AES

La teneur en eau résiduelle dans le verre altéré a été analysée par ATG/ATD sur un appareil Setsys Evolution de SETARAM, entre 30 °C et 800 °C à 10 °C / min, sous une atmosphère d'argon et dans des creusets en alumine. Le résultat est présenté sur la Figure 152 et utilisé au cours du Chapitre 3.

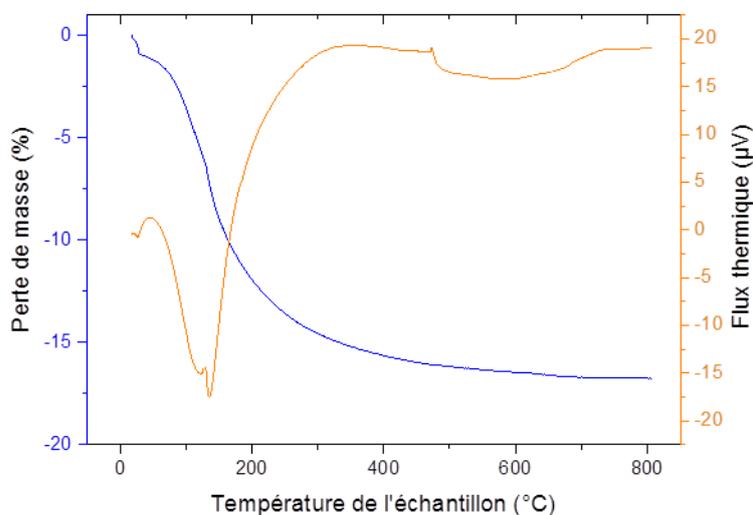


Figure 152 - ATG-ATD du verre Z4C4-Eu altéré à cœur

## 4 DÉTAILS DES EXPÉRIENCES D'IRRADIATIONS EXTERNES

### 4.1 Irradiations aux électrons avec accélérateur ALIENOR

#### 4.1.1 Porte-échantillon utilisé

Les échantillons ont été irradiés dans des conteneurs cylindriques en titane massif développés initialement par S. Rolland [Rolland 2012] et adaptés à la présente étude. Les conteneurs ont été allongés par rapport au modèle initial afin de laisser un ciel gazeux suffisamment important pour éviter toute surpression due aux gaz de radiolyse ( $P < 4$  bars). Les conteneurs sont recuits à l'air au préalable afin de former une couche d'oxyde de titane passivante. L'irradiation du verre non altéré a été mise en œuvre sous air, tandis que le verre altéré a été conservé dans son lixiviat (préalablement désaéré) et sous argon pendant les irradiations afin d'éviter toute acidification du système sous radiolyse [Burns *et al.* 1982b, Kanda *et al.* 2005a] (voir Figure 25). Les conteneurs avec lixiviat sont fermés hermétiquement à l'aide d'un joint en titane et d'un bouchon en titane vissé à 35 N.m puis soudé.

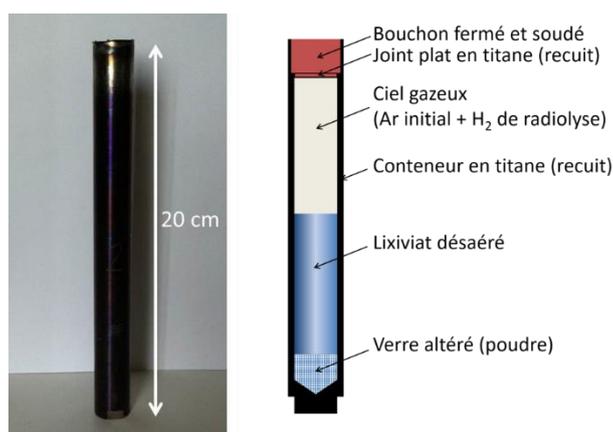


Figure 153 - Conteneur utilisé pour les irradiations sur l'accélérateur ALIENOR (à droite : photo, à gauche : vue schématique en coupe du conteneur rempli)

#### 4.1.2 Paramètres de l'irradiation

L'accélérateur ALIENOR (Accélérateur Linéaire d'Électrons NanoSeconde pour l'étude de la Radiolyse) se trouve au Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS/NIMBE, CEA Saclay, France). Les échantillons ont été irradiés par un faisceau pulsé d'électrons de 10 MeV, à une fréquence de 30 Hz et une durée d'impulsion de 10 ns.

Les conteneurs en titane sont placés devant le faisceau comme le montre la Figure 154. Les électrons accélérés traversent une fenêtre d'extraction en Ti puis quelques centimètres d'air, le bas du conteneur et s'arrêtent sur la cage de Faraday qui permet de compter les pulses d'électrons envoyés.

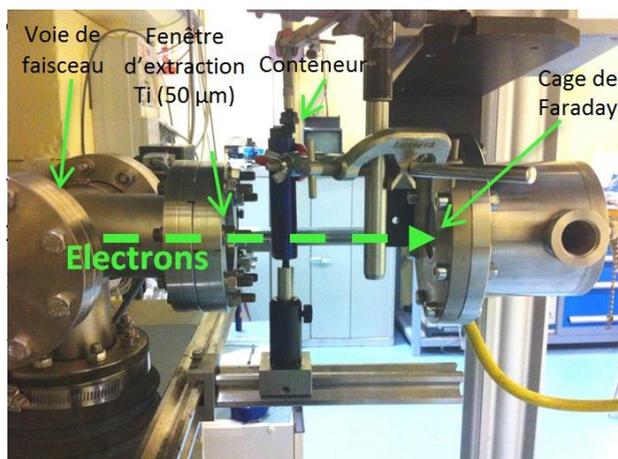


Figure 154 - Système d'irradiation ALIENOR

Les électrons du faisceau incident perdent leur énergie le long de leur parcours à travers l'air, les parois en titane du conteneur et le verre altéré lui-même. Le dépôt d'énergie de ces électrons dans le verre selon la distance parcourue dans le conteneur a été simulé par le code MCNPX [Waters *et al.* 2007] et le résultat obtenu est présenté sur la Figure 155 (courbe rouge). Le profil d'énergie déposée n'est pas homogène, c'est pourquoi le conteneur est retourné à la moitié du temps d'irradiation (courbe violette). Le dépôt d'énergie total dans le verre altéré est alors relativement homogène (courbe verte).

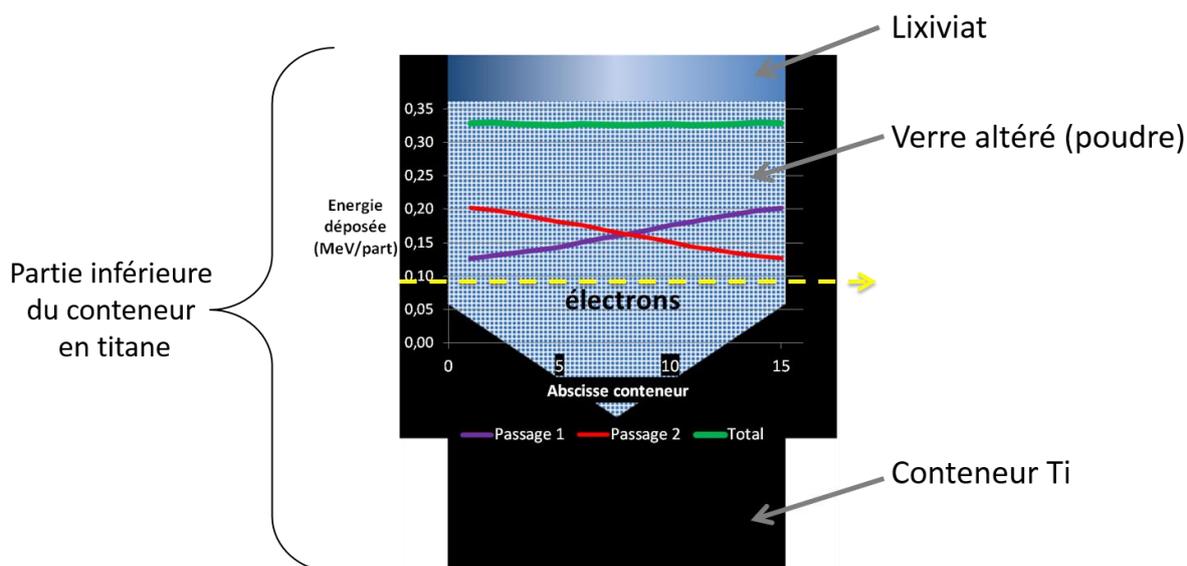


Figure 155 - Simulation du dépôt d'énergie dans l'échantillon (partie inférieure du conteneur).  
L'abscisse est exprimée en millimètres

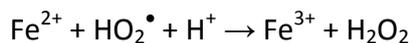
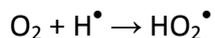
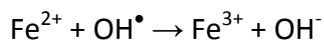
#### 4.1.3 Calcul de dose : méthode de Fricke

La dose reçue par l'échantillon dans cette configuration a été déterminée par dosimétrie de Fricke [Fricke *et al.* 1966].

Le dosimètre de Fricke a été développé à la fin des années 20. Le principe repose sur l'oxydation d'une solution aérée de sulfate ferreux [Trupin Wasselin 2000].

La solution standard utilisée est une solution de sulfate de fer à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> acidifiée à 0,8 N à l'acide sulfurique. Le dosimètre de Fricke modifié, utilisé dans ce travail, est une solution standard additionnée de NaCl à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Sous irradiation, les ions Fe<sup>2+</sup> s'oxydent selon le mécanisme suivant :



La solution de Fricke est irradiée à différentes doses (généralement quelques impulsions) et les ions Fe<sup>3+</sup> sont dosés par spectrométrie UV-visible : l'absorbance  $A$  est mesurée à 304 nm.

La dose (en Gy) absorbée par chaque solution analysée est déterminée grâce à la formule :

$$D(\text{Gy}) = \frac{N_A \times A \times 100}{\varepsilon \times 1000 \times G(\text{Fe}^{3+}) \times f \times \rho \times \ell}$$

Avec :

$$N_A = \text{nombre d'Avogadro} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ molécules} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = \text{absorbance à } \lambda = 304 \text{ nm}$$

$$\varepsilon = \text{coefficient d'extinction molaire} = 2212 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$G(\text{Fe}^{3+}) = \text{Rendement en Fe}^{3+} = 15,2 \text{ molécules}/100 \text{ eV}$$

$$f = 6,24 \cdot 10^{15} \text{ eV} \cdot \text{Gy}^{-1}$$

$$\rho = \text{densité de la solution} = 1,024$$

$$\ell = 1 \text{ cm}$$

## 4.2 Irradiations aux électrons avec accélérateur SIRIUS

L'installation SIRIUS (Système d'IRradiation pour l'Innovation et les Utilisations Scientifiques), située au Laboratoire des Solides Irradiés (École Polytechnique, Palaiseau, France) est constituée par un accélérateur d'électrons Pelletron NEC permettant d'effectuer des irradiations avec des électrons de 2,5 MeV à fort courant. L'échantillon est placé dans une chambre fermée, à quelques millimètres de la fenêtre d'extraction (voir Figure 156). Les électrons traversent l'échantillon puis le porte-échantillon et sont comptés par mesure du courant sur la sole. La température est mesurée par un thermocouple situé sur le bas du porte-échantillon.

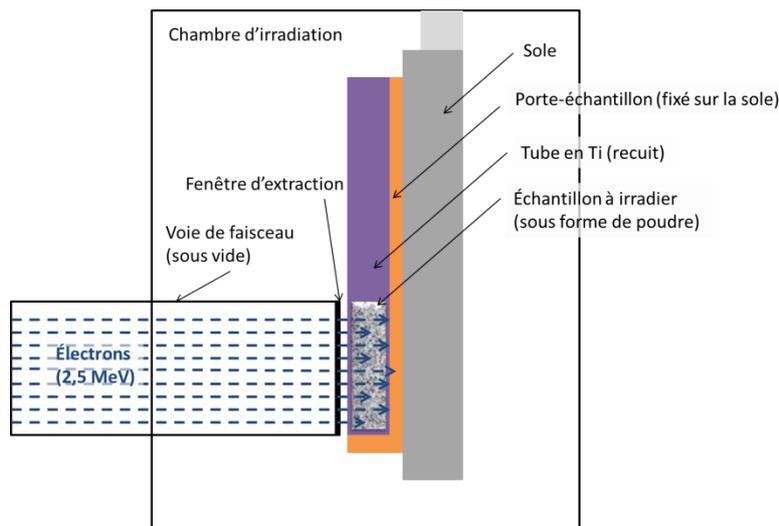


Figure 156 - Schéma de la configuration des irradiations sur l'accélérateur SIRIUS

Pour cette expérience, 3 types d'échantillons issus du verre Z4C4-Eu ont été utilisés : du verre non altéré, du verre altéré à 100 % et du verre altéré à 85 %.

Le verre non altéré est irradié sous forme de poudre de granulométrie 2-5  $\mu\text{m}$ . Le verre altéré est séparé du lixiviat et séché pendant 24h à 50°C, avant d'être irradié (sous forme de poudre). Les échantillons sont placés dans des tubes en Ti recuits au préalable à l'air pour former une couche d'oxyde de titane inerte chimiquement. Tous les échantillons ont été irradiés sous air (hors du lixiviat).

Les tubes en Ti ont été dimensionnés pour que les électrons de 2,5 MeV traversent les 2 parois du tube et l'échantillon de poudre afin d'être comptés en atteignant le porte-échantillon en cuivre. Les parois en titane font 0,25 mm d'épaisseur et le diamètre interne est de 3,75 mm (voir Figure 157). Les électrons arrivent ainsi au contact de la poudre avec une énergie de 2,33 MeV. Les échantillons sont placés dans le tube sur une hauteur de 2 cm environ, qui correspond au diamètre du faisceau.

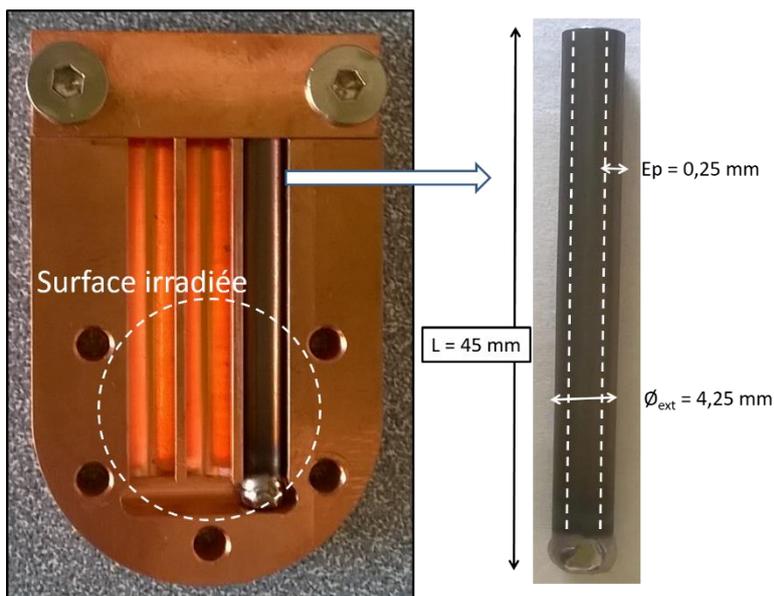


Figure 157 - Tube en titane et porte-échantillon en cuivre développés pour les irradiations sur l'accélérateur SIRIUS

L'énergie perdue par des électrons de 2,33 MeV a été déterminée grâce à la base de données ESTAR [NIST-01]:

$$\frac{dE}{dX}_{\text{verre non altéré}} = 1,625 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\frac{dE}{dX}_{\text{verre altéré}} = 1,613 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

La différence entre les pertes d'énergie dans le verre sain et dans le verre altéré est due à la composition et à la densité des matériaux. La dose totale est ensuite calculée d'après la charge totale reçue Q :

$$D(\text{Gy}) = \frac{\frac{dE}{dX} (\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \times Q (\mu\text{C})}{S (\text{cm}^2) \cdot 10^3}$$

La température à l'intérieur du tube n'est pas accessible pendant les irradiations. Le rapport entre cette température interne et la température donnée par le thermocouple a été calculé en utilisant des alliages métalliques ayant des points de fusion connus (70°C et 102°C). Le courant a alors été adapté pour chaque irradiation afin de ne pas dépasser une température de 90°C au niveau de l'échantillon. Pour un échantillon (verre Z4C4-Eu altéré à 85 % 400 MGy), la température a augmenté et dépassé le seuil fixé. Un test sur un échantillon irradié à 10 MGy a été effectué à cette température pour avoir une référence et pouvoir comparer avec une température moins élevée.

Les paramètres utilisés et la dose totale atteinte sont présentés dans le Tableau 38 :

Échantillon	I <sub>échantillon</sub> ( $\mu$ A)	T <sub>max</sub> (thermocouple) (°C)	T <sub>max</sub> (échantillon) (°C)	Dose totale reçue par l'échantillon (MGy)	Durée d'irradiation (h)
<b>Verre non altéré Z4C4-Eu</b>	13	40	90	<b>10,0</b>	<b>0,4</b>
	13	40	90	<b>100,3</b>	<b>4,1</b>
	15	40	90	<b>504,2</b>	<b>20</b>
<b>Verre Z4C4-Eu altéré à 85 %</b>	7	35	90	<b>10,4</b>	<b>0,75</b>
	20	57	110	<b>10,0</b>	<b>0,25</b>
	10,5	40	90	<b>101,9</b>	<b>5,5</b>
	15	57	110	<b>413,4</b>	<b>15</b>
<b>Verre Z4C4-Eu altéré à 100 %</b>	14	40	90	<b>10,0</b>	<b>0,4</b>
	7,7	40	90	<b>101,9</b>	<b>7,1</b>
	7,7	40	90	<b>1001,2</b>	<b>70</b>

Tableau 38 - Paramètres d'acquisition et dose totale reçue par les échantillons irradiés sur l'accélérateur SIRIUS

Les doses de 10 MGy permettront de comparer les résultats à ceux des expériences d'irradiations sur l'accélérateur pulsé ALIENOR.

### 4.3 Irradiations aux alphas avec cyclotron au CEMHTI

Les irradiations avec des particules  $\alpha$  ont été mises en œuvre sur le cyclotron isochrone du CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Orléans). L'action combinée d'un champ électrique alternatif et d'un champ magnétique permet d'accélérer les particules sur une trajectoire en spirale. Les particules  $\alpha$  sont produites à une énergie de 45 MeV et sont extraites dans l'air avec une énergie de 40,9 MeV.

La dose déposée dépend de différents paramètres : le courant, le temps d'irradiation, le volume irradié et l'énergie de la particule incidente. Elle est donnée par la formule :

$$D(\text{Gy}) = \frac{E_{\text{déposée (1 particule)}}(J) \times N_{\text{particules}}}{m_{\text{irradiée}}(kg)}$$

La masse irradiée dépend de la surface irradiée (ici fixée à 0.0126 cm<sup>2</sup> grâce à un collimateur de 4 mm) et du parcours des particules dans le matériau.

Le nombre de particules est donné par la formule :

$$N_{\text{particules}} = \frac{I(A) \times \Delta t (s)}{\text{charge d'1 particule (C)}}$$

Dans le cas des particules alphas, la charge d'une particule est égale à  $2 \times 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ .

La dose déposée peut être calculée soit dans l'eau, soit dans le solide.

$$E_{\text{déposée (total)}} = E_{\text{déposée (verre)}} + E_{\text{déposée (eau)}}$$

Dans l'eau, l'énergie déposée par une particule est d'environ 5 MeV dans notre cas, ce qui correspond à un parcours de 37  $\mu\text{m}$  dans l'eau (base de données ASTAR [NIST-02]).

Dans la pastille de verre, les particules arrivent avec une énergie de 41,8 MeV et traversent toute la pastille (parcours égal à l'épaisseur de la pastille). Elles ressortent avec une énergie de 5 MeV, déposant ainsi 31.8 MeV le long de l'épaisseur traversée.

Les doses considérées dans le solide permettront la comparaison entre les effets des particules  $\alpha$  et les effets des électrons (doses cumulées dans le solide équivalentes).

## 4.4 Irradiations aux ions Au : accélérateur ARAMIS

### 4.4.1 Conditions d'irradiations

Les conditions d'endommagement du verre Z4C4-Eu ont été présentées dans le Chapitre 2. À cause des légères différences de densité et de composition, les valeurs réelles de l'endommagement sur le verre ISG ne sont pas exactement identiques mais très similaires. Elles sont présentées sur le Tableau 39.

Référence de la fluence	Fluence réelle ions/cm <sup>2</sup>	Endommagement nucléaire keV <sub>nucl</sub> /cm <sup>3</sup>	Dose MGy	Dégâts balistiques α/g
I	1,90.10 <sup>12</sup>	1,15.10 <sup>19</sup>	0,7	7,16.10 <sup>16</sup>
II	4,60.10 <sup>12</sup>	2,79.10 <sup>19</sup>	1,8	1,73.10 <sup>17</sup>
III	9,20.10 <sup>12</sup>	5,59.10 <sup>19</sup>	3,6	3,47.10 <sup>17</sup>
IV	1,90.10 <sup>13</sup>	1,15.10 <sup>20</sup>	7,4	7,16.10 <sup>17</sup>
V	3,70.10 <sup>13</sup>	2,25.10 <sup>20</sup>	14,4	1,39.10 <sup>18</sup>
VI	7,40.10 <sup>13</sup>	4,49.10 <sup>20</sup>	28,8	2,79.10 <sup>18</sup>
VII	1,90.10 <sup>14</sup>	1,15.10 <sup>21</sup>	73,9	7,16.10 <sup>18</sup>
VIII	3,70.10 <sup>14</sup>	2,25.10 <sup>21</sup>	144,0	1,39.10 <sup>19</sup>
IX	4,60.10 <sup>14</sup>	2,79.10 <sup>21</sup>	179,0	1,73.10 <sup>19</sup>
X	5,50.10 <sup>14</sup>	3,34.10 <sup>21</sup>	214,0	2,07.10 <sup>19</sup>
Densités (g/cm <sup>3</sup> )	g/cm <sup>3</sup>	2,50		
Énergie nucléaire déposée par 1 ion sur 1 cm de profondeur (valeur moyenne calculée à partir du fichier "phonon")	keV/ion/cm	6,07.10 <sup>6</sup>		
Endommagement nucléaire pour 1 alpha/g	keV/cm <sup>3</sup>	161		

Tableau 39 - Conditions d'endommagement du verre ISG avec des ions Au multi-énergies (d'après simulation SRIM 2008 [Ziegler et al. 2008] et après correction)

### 4.4.2 Méthodologie de calcul des doses

#### 4.4.2.1 Conversion de l'endommagement nucléaire : des keV/cm<sup>3</sup> aux α/g

Afin de replacer les études expérimentales dans un contexte plus opérationnel, l'endommagement nucléaire peut être exprimé en utilisant la dose α générant un dégât balistique équivalent, en α/g. La densité de dépôt d'énergie a été considérée comme constante dans la zone endommagée avec des ions lourds du fait de la mise en œuvre d'irradiations multi-énergies.

Lors d'une désintégration α, la particule α est émise avec une énergie de 5 MeV environ et dépose environ 0,03 % de son énergie de façon balistique. Le noyau de recul a une énergie de 100 keV environ, qu'il dissipe à 65 % par le biais de processus balistiques. Ces proportions dépendent du matériau considéré : une simulation SRIM permet de les déterminer avec précision.

L'énergie nucléaire déposée par une désintégration alpha dans un matériau donné est donc :

$$E_{(nucl)désintégration\ \alpha}(keV) = \%_{nucléaire} \times E_{\alpha} + \%_{nucléaire} \times E_{Noyau\ de\ recul}$$

Cette énergie est d'environ 65 keV dans le cas des verres simples étudiés ici. On peut alors exprimer la dose nucléaire reçue par l'échantillon en  $\alpha/g$  en utilisant la relation :

$$Dose_{nucl} (keV.cm^{-3}) = E_{(nucl)désintégration\ \alpha}(keV) \times \rho (g.cm^{-3}) \times Dose_{nucl} (nombre\ d'\alpha.g^{-1})$$

#### 4.4.2.2 Conversion de l'endommagement nucléaire des keV/cm<sup>3</sup> aux Gy

L'endommagement nucléaire, calculé en keV/cm<sup>3</sup> grâce au logiciel SRIM, peut être exprimé en dose équivalente, en Gy. La densité de dépôt d'énergie a été considérée comme constante dans la zone endommagée avec des ions lourds.

$$Dose (Gy = J.kg^{-1}) = \frac{End_{nucl} (keV.cm^{-3}) \times 10^3}{Densité (g.cm^{-3}) \times 10^{-3}} \times 1.602 \cdot 10^{-19} (J.eV^{-1})$$

#### 4.4.2.3 Calcul des pourcentages atomiques des ions implantés

La simulation SRIM de l'implantation d'ions lourds dans le verre donne la distribution de ces ions dans la zone endommagée. Elle s'exprime en (atomes.cm<sup>-3</sup>)/(atomes.cm<sup>-2</sup>). On obtient la densité d'ions implantés par la formule :

$$Densité\ implantation (at.cm^{-3}) = Distribution\ ions \left( \frac{at.cm^{-3}}{at.cm^{-2}} \right) \times Fluence (at.cm^{-2})$$

Le pourcentage atomique d'ions implantés est alors donné par la formule :

$$\%_{at\ implantation} = \frac{Densité\ implantation (at.cm^{-3})}{Densité\ atomique\ du\ verre (at.cm^{-3})}$$

La densité atomique du verre est calculée à partir de sa composition élémentaire et de sa masse volumique. Elle vaut  $8,02 \cdot 10^{22}$  at.cm<sup>-3</sup> pour le verre Z4C4-Eu par exemple.

## 5 RÉSULTATS DES TESTS DE LIXIVIATION

Les prélèvements réalisés à intervalles réguliers sur les lixiviats ont été analysés par ICP-AES. Pour rappel, l'erreur sur les concentrations C dans le lixiviat est de  $\pm 3\%$  si  $C > 10$  mg/L,  $\pm 5\%$  si  $1 < C < 10$  mg/L et  $\pm 20\%$  si  $C < 1$  mg/L. L'erreur sur les pertes de masse normalisées (PMN) est de  $\pm 7\%$ . Les prélèvements ont été analysés soit bruts (B), soit après filtration à  $0,45 \mu\text{m}$  (F) soit après ultrafiltration à  $10\,000$  Da (UF).

### 5.1 Série o : verre Z<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Eu non irradié

Poudre de verre de granulométrie 2-5  $\mu\text{m}$ ,  $S_{\text{BET}} = 2,36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Composition du verre d'après l'analyse ICP-AES :

#### 5.1.1 Pertes de masse normalisées

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	52,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,6
Na <sub>2</sub> O	17,9
CaO	3,3
ZrO <sub>2</sub>	7,7
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7

Échéance (jours)	Type	pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
			Bore	Sodium
1	F	9,29	0,240	0,180
3	F	9,29	0,344	0,266
7	F	9,31	0,376	0,291
21	F		0,398	0,307
35	F	9,28	0,472	0,380
64	F	9,27	0,413	0,339
73	F		0,398	0,313
85	F		0,404	0,312
87	F	9,25	0,398	0,306

#### 5.1.2 Concentrations en solution

Échéance (jours)	Type	Concentrations en solution (mg/L)				
		B	Na	Si	Ca	Zr
1	F	259	474	196	4,14	0,02
3	F	373	700	264	3,03	0,02
7	F	408	768	284	2,32	0,01
21	F	434	813	299	1,95	0,01
35	F	518	1013	348	2,76	< LQ
64	F	457	910	300	2,43	< LQ
73	F	453	891	300	1,74	< LQ
85	F	443	848	297	1,71	0,04
87	F	450	844	301	1,81	0,04
87	UF	444	829	293	2,04	0,04

## 5.2 Série 1 : verre Z<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Eu non irradié + irradié 10 MGy Alienor

Poudre de verre de granulométrie 2-5 µm,  $S_{BET} = 2,36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Composition du verre d'après l'analyse ICP-AES :

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	52,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,6
Na <sub>2</sub> O	17,9
CaO	3,3
ZrO <sub>2</sub>	7,7
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7

### 5.2.1 Pertes de masse normalisées

Échéance (jours)	Type	Verre non irradié		
		pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
			Bore	Sodium
1	F	9,34	0,000	0,000
3	F	9,28	0,282	0,219
7	F	9,27	0,367	0,294
14	F	9,30	0,381	0,311
21	F	9,28	0,389	0,311
	UF		0,411	0,328
36	F	9,27	0,434	0,321
42	F	9,29	0,399	0,322

Échéance (jours)	Type	Verre pré-irradié 10 MGy		
		pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
			Bore	Sodium
1	F	9,34	0,000	0,000
3	F	9,28	0,248	0,205
7	F	9,28	0,349	0,289
14	F	9,32	0,397	0,299
21	F	9,27	0,371	0,311
	UF		0,424	0,324
36	F	9,26	0,399	0,318
42	F	9,29	0,423	0,318

## 5.2.2 Concentrations en solution

Échéance (jours)	Type	Verre non irradié			
		Concentrations en solution (mg/L)			
		B	Na	Si	Ca
1	F	308	583	212	1,11
3	F	402	783	313	0,52
7	F	419	831	308	1,36
14	F	428	831	312	1,06
21	F	471	880	304	1,30
36	UF	452	877	316	0,52
42	F	478	859	310	0,87
42	F	437	860	205	0,52

Échéance (jours)	Type	Verre pré-irradié 10 MGy			
		Concentrations en solution (mg/L)			
		B	Na	Si	Ca
1	F	271	544	197	2,17
3	F	380	766	292	1,89
7	F	433	792	310	1,19
14	F	399	812	272	0,52
21	F	426	833	309	0,94
36	UF	455	842	312	0,64
42	F	427	827	316	0,63
42	F	457	832	247	0,64

### 5.3 Série 2 : verre Z<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-La non irradié + irradié 10 MGy Alienor

Poudre de verre de granulométrie 2-5 µm, fraction triée après irradiation de la poudre initiale.

Poudre non irradiée :

$$S_{\text{BET}} = 2,13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Composition du verre d'après l'analyse ICP-AES :

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	53,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18
Na <sub>2</sub> O	16,8
CaO	3,3
ZrO <sub>2</sub>	7,6
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8

Poudre pré-irradiée :

$$S_{\text{BET}} = 2,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Composition du verre d'après l'analyse ICP-AES :

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	53,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,1
Na <sub>2</sub> O	16,8
CaO	3,2
ZrO <sub>2</sub>	7,6
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8

## 5.3.1 Concentrations en solution

Échéance (jours)	Type	Verre non irradié			
		Concentrations en solution (mg/L)			
		B	Na	Si	Ca
0	F	0	0	0	0,04
1	F	191	362	168	1,34
2	F	355	665	240	1,49
5	F	449	846	296	1,53
13	F	489	924	306	1,70
	UF	486	909	287	1,77
20	F	498	942	294	1,79
	UF	498	932	261	2,43
33	F	513	963	323	2,02
41	F	512	966	323	1,62
	UF	515	959	310	1,87
49	F	514	966	319	1,71
	UF	513	953	297	1,80
55	F	520	973	323	1,81
	UF	515	953	306	1,88
71	F	521	980	322	2,02
	UF	516	966	304	2,01

Échéance (jours)	Type	Verre pré-irradié 10 MGy			
		Concentrations en solution (mg/L)			
		B	Na	Si	Ca
0	F	0	0	0	0,04
1	F	291	539	202	1,42
2	F	427	799	281	1,68
5	F	482	902	302	1,50
13	F	516	966	308	1,79
	UF	514	950	274	1,84
20	F	532	1000	296	2,02
	UF	534	991	282	3,01
33	F	547	1023	327	2,09
41	F	566	1066	335	1,95
	UF	544	1011	289	1,75
49	F	552	1038	330	1,75
	UF	550	1024	317	2,09
55	F	555	1042	327	1,92
	UF	557	1029	309	1,79
71	F	562	1067	326	1,84
	UF	559	1040	309	1,82

## 5.3.2 Pertes de masse normalisées

Échéance (jours)	Type	Verre non irradié		
		pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
			Bore	Sodium
0	F		0,00	0,00
1	F	9,29	0,26	0,15
2	F	9,33	0,38	0,27
5	F	9,32	0,43	0,34
13	F	9,36	0,45	0,37
20	F	9,31	0,46	0,37
33	F	9,31	0,48	0,38
41	F	9,21	0,50	0,38
49	F	9,24	0,48	0,38
55	F	9,24	0,48	0,38
71	F	9,35	0,49	0,38
92	F	9,30	0,46	

Échéance (jours)	Type	Verre pré-irradié 10 MGy		
		pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
			Bore	Sodium
0	F		0	0
1	F	9,37	0,17	0,21
2	F	9,28	0,31	0,32
5	F	9,30	0,39	0,36
13	F	9,32	0,43	0,38
20	F	9,30	0,44	0,39
33	F	9,30	0,45	0,40
41	F	9,23	0,44	0,41
49	F	9,23	0,44	0,40
55	F	9,25	0,45	0,40
71	F	9,35	0,44	0,41
92	F	9,29	0,47	

## 5.4 Série 3 : verre Z<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Eu non irradié + irradié 500 MGy Sirius

$$S_{\text{BET}} = 1,54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Composition du verre d'après l'analyse ICP-AES :

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	53,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,4
Na <sub>2</sub> O	16,6
CaO	3,3
ZrO <sub>2</sub>	7,6
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7

Dans ces expériences, toutes les concentrations en B ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible. Les lignes marquée d'une \* sont les prélèvements ayant été analysés par ICP-AES.

### 5.4.1 Pertes de masse normalisées

Échéance (jours)	Type	Verre non irradié		Verre pré-irradié 10 MGy	
		pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )
			Bore		Bore
0	B		0,000		0,000
1	B		0,256		0,250
3	B		0,375		0,342
7	B	9,201	0,386	9,23	0,404
10	B		0,415		0,400
10*	F		0,433		0,418
17	B	9,23	0,426	9,25	0,423
24	B		0,373		0,335
34	B		0,373		0,383
45	B	9,273	0,450	9,211	0,396
73	B		0,407		0,410
76*	F	9,2	0,437	9,19	0,436

## 5.4.2 Concentrations en solution

Échéance (jours)	Type	Verre non irradié			
		Concentrations en solution (mg/L)			
		B	Na	Si	Ca
0	B	0			
1	B	283,5			
3	B	417			
7	B	428,7			
10	B	463,1			
10*	F	470	779	335	1,50
17	B	477			
24	B	409			
34	B	409			
45	B	508			
73	B	451			
76*	F	474	844	334	1,46
76*	UF	474	853	321	2,28

Échéance (jours)	Type	Verre pré-irradié 10 MGy			
		Concentrations en solution (mg/L)			
		B	Na	Si	Ca
0	B	0			
1	B	275,9			
3	B	376,6			
7	B	446,3			
10	B	441,1			
10*	F	452	764	324	5,58
17	B	470			
24	B	360			
34	B	420			
45	B	436			
73	B	454			
76*	F	475	847	341	1,48
76*	UF	470	838	316	1,44

## 5.5 Série alpha : poudre de verre Z<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Eu + pastille non irradiée + pastille irradiée

### 5.5.1 Altération des pastilles non irradiées à 1 cm<sup>-1</sup>

Poudre de verre Z<sub>4</sub>C<sub>4</sub> (sans europium), granulométrie 63-125 µm, S<sub>BET</sub> = 360 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>

Composition de la poudre d'après analyse ICP-AES :

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	53,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,7
Na <sub>2</sub> O	17,6
CaO	3,4
ZrO <sub>2</sub>	7,7

Suivi d'altération :

Échéance (jours)	Type	Concentrations en solution (mg/L)		
		B	Na	Si
0	B	0	0	1
1	B	44	94	96
2	B	76	160	153
6	F	133	281	208
10	F	153	323	254
20	F	165	341	260
28	F	168	351	270
37	F	166	347	267
44	F	169	351	270
44	UF	164	347	263

Échéance (jours)	Type	pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
			Bore	Sodium
0	B		0,00	0,00
1	B	9,04	8,11	17,19
2	B	9,07	13,78	29,14
6	F	9,08	24,24	51,09
10	F	9,10	27,81	58,62
20	F	9,18	29,80	61,73
28	F	9,23	30,32	63,30
37	F	9,10	29,99	62,46
44	F	9,13	30,45	63,19

### 5.5.2 Altération d'une pastille non irradiée et d'une pastille irradiée à 200 cm<sup>-1</sup>

Granulométrie 10-20 µm,  $S_{\text{BET}} = 4590 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Composition du verre d'après l'analyse ICP-AES :

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	52,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,6
Na <sub>2</sub> O	17,9
CaO	3,3
ZrO <sub>2</sub>	7,7
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7

Échéance (jours)	pH 90°C	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
		Bore	Sodium
0	8,6	0,00	0,00
1	9,4	0,23	0,17
3	9,3	0,34	0,24
7	9,3	0,60	0,43
14	9,3	0,77	0,56
23		0,82	0,59
31	9,3	0,86	0,59
49	9,4	0,92	0,62

Échéance (jours)	Concentrations en solution (mg/L)			
	B	Na	Si	Ca
0	0	0	0	0,10
1	249	443	136	1,19
3	369	644	168	1,23
7	670	1175	296	2,04
14	874	1526	370	2,67
23	926	1612	373	3,22
31	980	1629	387	3,33
49	1050	1724	388	3,15

## 5.6 Série ions Au – ISG

$$S_{\text{BET}} = 835 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Composition du verre d'après l'analyse ICP-AES :

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	54,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,5
Na <sub>2</sub> O	12,1
CaO	5,0
ZrO <sub>2</sub>	3,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,9

### 5.6.1 Épaisseurs altérées d'après analyse ToF-SIMS des monolithes

Les épaisseurs des pellicules d'altération des différents échantillons ont été calculées à partir du profil en B (le calcul est expliqué dans le Chapitre 4). Les fluences sont détaillées également dans ce chapitre. « ZNI » désigne les zones non irradiées, « ZI » désigne les zones irradiées.

Échéance	Fluence	Épaisseur ZNI (nm)	Épaisseur ZI (nm)
1 - 13 jours	I		47
	II	33	63
	III		101
	IV		188
	V	34	241
	VI		248
	VII		258
	VIII		250
	IX		234
	X	46	269
2 - 32 jours	V	103	517
	IX	101	490
3 - 40 jours	V	110	510
	IX	118	536
4 - 58 jours	V	112	563
	IX	138	596
5 - 82 jours	V	112	505
	IX	162	586

## 5.6.2 Résultats des analyses du lixiviat (représentatif de la poudre)

Échéance (jours)	Type	Concentrations en solution (mg/L)		
		B	Na	Si
1	F	129	200	116
3	F	187	279	150
	UF	180	285	144
8	F	237	353	150
13	F	279	409	156
	UF	271	412	153
13,2	F	210	356	143
	UF	230	409	149
14	F	303	448	165
33	F	511	754	175
	UF	442	755	183
82	F	709	1116	165
	UF	711	1123	164

Échéance (jours)	Type	pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
			Bore	Sodium
1	F	9,063	0,12	0,11
3	F	9,16	0,17	0,15
8	F	9,14	0,22	0,19
13	F	9,083	0,25	0,22
13,2	F	8,876	0,20	0,20
14	F	8,896	0,25	0,24
33	F	9,007	0,44	0,39
34	F	8,925	0,46	0,39
37	F	8,97	0,50	0,40
40	F	8,978	0,49	0,41
58	F	8,92	0,57	0,47
82	F	9,07	0,59	0,56

## 5.7 Série ions Au – Z<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Eu

$$S_{\text{BET}} = 1140 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Composition du verre d'après l'analyse ICP-AES :

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	53,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,4
Na <sub>2</sub> O	16,6
CaO	3,3
ZrO <sub>2</sub>	7,6
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7

### 5.7.1 Épaisseurs altérées d'après analyse ToF-SIMS des monolithes

Les épaisseurs des pellicules d'altération des différents échantillons ont été calculées à partir du profil en B (le calcul est expliqué dans le Chapitre 4). Les fluences sont détaillées également dans ce chapitre. « ZNI » désigne les zones non irradiées, « ZI » désigne les zones irradiées.

Échéance	Fluence	Épaisseur ZNI (nm)	Épaisseur ZI (nm)
1 - 3 jours	II	53	83
	III		159
	IV		277
	V	47	336
	VI		390
	VII		427
	IX	51	394
2 - 8 jours	II		150
	III		259
	IV		485
	V	90	698
	VI		705
	VII		777
	VIII	105	697
3 - 22 jours	V	698	988
4 - 30 jours	V	203	919
5 - 48 jours	V	244	1029

## 5.7.2 Résultats des analyses du lixiviat (représentatif de la poudre)

Échéance (jours)	Type	Concentrations en solution (mg/L)		
		B	Na	Si
1	F	299	598	157
3	F	577	1308	289
	UF	570	1296	278
3,2	F	653	1252	305
	UF	579	1194	249
4	F	729	1402	407
8	F	889	1649	410
23	F	979	1982	434
	UF	1080	2094	411
70	F	1243	2648	488
	UF	1249	2656	371

Échéance (jours)	Type	pH (90°C)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )	
			Bore	Sodium
1	F	9,31	0,25	0,23
3	F	9,37	0,48	0,50
3,05	F		0,54	0,48
3,2	F	9,331	0,55	0,48
4	F	9,298	0,61	0,53
8	F	9,304	0,73	0,62
23	F	9,306	0,79	0,73
24	F	9,236	1,02	
27	F	9,312	1,00	
30	F	9,287	1,02	
48	F	9,16	1,05	
56	F	9,33	1,01	
70	F		1,00	0,96

## 5.8 Verre dopé $^{244}\text{Cm}$

### 5.8.1 Concentrations en solution des cations

Échéance (jours)	Type	Concentrations en solution (mg/L)								
		B	Na	Si	Ca	Li	Mo	Al	Sr	Cr
0	B	4	14	4	3,5	1,2	0,2	0,49	0,29	< 0,05
8	B	12	26	17	6,3	2,7	0,5	0,23	0,50	< 0,05
48	B	29	55	28	9,2	6,0	0,6	0,31	0,66	0,21
91	B	51	92	25	9,9	10,0	1,4	0,48	0,67	0,39
91	F	51	93	25	10,2	10,2	1,4	0,55	0,69	0,40
91	UF	49	90	24	9,7	9,9	1,3	0,46	0,66	0,38
161	B	67	117	32	6,9	12,6	2,6	0,55	0,46	0,69
224	B	90	153	33	3,1	16,6	4,6	0,69	0,22	1,12
224	F	87	148	32	3,1	16,1	4,5	0,66	0,22	1,09
224	UF	83	144	30	3,1	15,7	4,3	0,58	0,21	1,04
292	B	100	159	41	2,3	23,1	5,4	0,61	0,16	1,36
370	B	116	183	50	2,1	21,8	6,0	0,55	0,11	1,65
538	B	128	204	50	2,1	24,2	6,9	0,57	0,10	1,91
685	B	142	222	46	2,0	27,8	7,3	0,64	0,10	2,02
685	F	144	222	46	2,2	27,8	7,4	0,62	0,10	2,07
685	UF	138	219	45	2,1	27,5	7,3	0,52	0,10	2,02

### 5.8.2 Pertes de masse normalisées (calculées sur les fractions brutes)

Échéance (jours)	pH (90°C)	Eh (mV)	Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> )		
			Bore	Sodium	Lithium
8	8,25	250	0,77	0,18	1,45
48			0,73	0,17	1,39
91	7,46	206	0,96	0,22	0,99
161	7,62	210	0,99	0,29	0,45
224	7,83	220	0,96	0,28	0,44
292	7,75	225	0,90	0,27	0,44
370	7,95	234	1,24	0,40	0,33
538	7,92	220	1,49	0,38	0,29
685	8,51		1,52	0,42	0,30

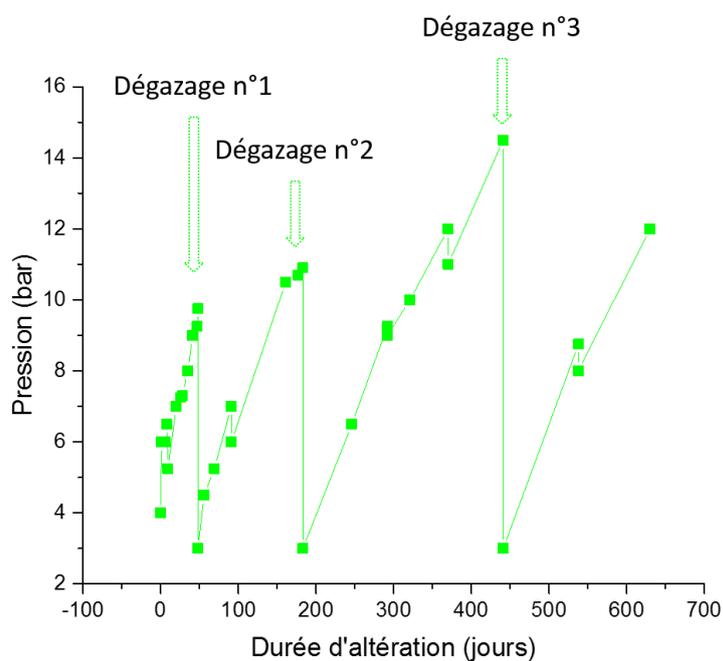
## 5.8.3 Évolution des concentrations en solution des anions

Note : ND = non détecté / Les ions formiate et acétates sont parfois détectés ensemble.

Échéance (jours)	Type	F Fluorure	Cl <sup>-</sup> Chlorure	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Nitrite	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Nitrate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Sulfate	HCOO <sup>-</sup> Formiate	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> Acétate	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Oxalate
0	B	ND	3,9 ± 0,4	8,5 ± 0,9	62,1 ± 6,2	3,5 ± 0,4	< 2,0		ND
8	8	2,5 ± 0,3	5,2 ± 0,5	14,5 ± 1,5	50,0 ± 5,0	5,8 ± 0,6	< 3,0		5,1 ± 0,5
48	B	2,3 ± 0,3	5,3 ± 0,5	15,8 ± 1,6	46,2 ± 5,0	5,8 ± 0,6	< 4,0		5,6 ± 0,5
91	B	2,2 ± 0,4	6,2 ± 1,2	15,3 ± 3,1	54,7 ± 10,9	11,4 ± 2,3	< 6,0		ND
91	F	2,5 ± 0,5	7,0 ± 1,4	15,3 ± 3,1	74,9 ± 15,0	12,1 ± 2,4	< 6,0		ND
91	UF	2,6 ± 0,5	6,7 ± 1,3	15,6 ± 3,1	55,1 ± 11,0	10,8 ± 2,2	< 6,0		ND
224	B	0,4 ± 0,1	9,1 ± 1,8	23,9 ± 4,8	70,6 ± 14,1	23,9 ± 4,8	< 6,0		ND
224	F	0,5 ± 0,2	6,2 ± 1,2	23,3 ± 4,7	69,2 ± 13,8	23,5 ± 4,7	< 6,0		ND
224	UF	0,6 ± 0,3	6,3 ± 1,3	23,5 ± 4,7	70,3 ± 14,1	23,3 ± 4,7	< 6,0		ND
685	B	4,6 ± 0,9	6,0 ± 1,2	24,7 ± 4,9	63,5 ± 12,7	23,2 ± 4,6	ND	ND	ND
685	F	4,6 ± 0,10	6,1 ± 1,2	31,0 ± 6,2	81,8 ± 16,4	28,4 ± 5,7	ND	ND	ND
685	UF	4,6 ± 0,11	6,0 ± 1,2	29,9 ± 6,0	80,8 ± 16,2	26,9 ± 5,4	ND	ND	ND

## 5.8.4 Évolution des concentrations en solution du curium

Échéance	Type	[ <sup>244</sup> Cm] mg/l
0	B	2,45E-02
8	8	1,26E-03
48	B	2,32E-04
91	B	9,67E-05
91	F	7,17E-05
91	UF	2,47E-05
161	B	2,07E-05
224	B	3,17E-05
224	F	2,00E-05
224	UF	2,97E-07
292	B	1,58E-04
370	B	3,08E-04
538	B	6,22E-04
685	B	7,50E-04
685	F	7,54E-04
685	UF	5,33E-07

5.8.5 Suivi de pression du pot de lixiviation du verre dopé en <sup>244</sup>Cm

## 6 QUANTIFICATION DES DÉFAUTS EN RPE

Afin de comparer les différents échantillons en termes de quantité de défauts créés sous irradiation, une méthode de quantification a été mise en œuvre. Pour cela, une référence de type « Strong Pitch » (Bruker Biospin), correspondant à une concentration de spins connue, a été utilisée.

En premier lieu, les courbes de saturation des trois types de matériau (verre non altéré, verre altéré et Strong Pitch) ont été acquises afin de vérifier que l'on se plaçait dans le régime linéaire et que la quantification était donc réalisable. Pour cela, sur chaque type d'échantillon, le spectre RPE a été acquis à différentes valeurs de l'atténuation (entre 53 et 3 dB) et l'intensité du pic de défauts mesurée. Le gain a été éventuellement adapté pour ne pas saturer le détecteur, et dans ce cas l'intensité a été corrigée.

L'intensité du pic a ensuite été tracée en fonction de la racine de la puissance, exprimée en mW (une atténuation de 23 dB correspondant à une puissance d'1 mW). La courbe de saturation présente une partie linéaire puis le signal sature. Un exemple pour le verre altéré à 100 % et irradié à 1 GGy est donné sur la Figure 158.

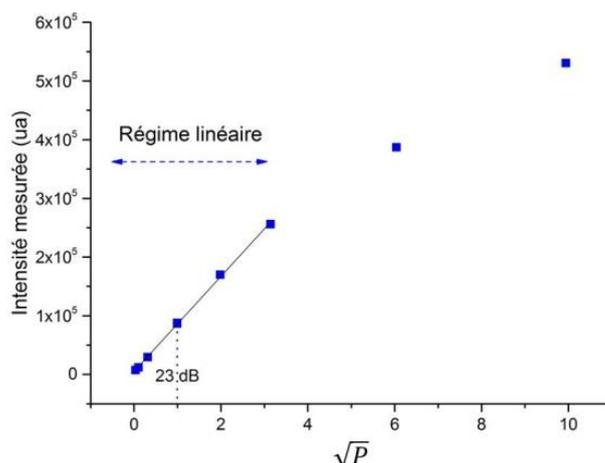


Figure 158 - Courbe de saturation réalisée pour le verre altéré à 100 % et irradié à 1 GGy

Pour pouvoir comparer des signaux en termes d'intensité sur différents matériaux, il faut se placer à une puissance (ou une atténuation) pour laquelle le régime de saturation n'a pas été atteint. Une atténuation à 23 dB a été utilisée pour quantifier les spins car la puissance correspondante se situe dans le régime linéaire.

Une double intégration sur les spectres normalisés permet ensuite de calculer une valeur de l'aire sous la courbe, proportionnelle au nombre de spins détectés dans l'échantillon en RPE. La connaissance du nombre de spins de la référence Strong-Pitch permet de remonter à un nombre de spins pour les échantillons.

L'erreur est difficilement quantifiable ici. Cette quantification de spins est donc à considérer comme une indication de l'ordre de grandeur et de l'évolution du nombre de défauts dans les échantillons analysés, et non pas comme une valeur absolue de spins.

# Références bibliographiques



- [Advocat 1991] Advocat, T., *Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7 approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique*, Thèse de l'Université de Strasbourg, 1991.
- [Advocat et al. 1991] Advocat, T., J. L. Crovisier, E. Vernaz, G. Ehret et H. Charpentier, *Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media : mechanisms and rates as a function of pH*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV, ed. T. A. Abrajano and L. H. Johnson. Vol. 212. 1991, Pittsburgh: Materials Research Soc. 57-64.
- [Advocat et al. 2001] Advocat, T., P. Jollivet, J. L. Crovisier et M. del Nero, *Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass*. Journal of Nuclear Materials, 2001. **298**(1-2): p. 55-62.
- [Agnello 2000] Agnello, S., *Gamma ray induced processes of point defect conversion in silica*, Thèse de l'Università di Palermo, 2000.
- [Allen et al. 1952] Allen, A. O., C. J. Hochandel, J. A. Ghormley et T. W. Davis, *Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma-radiation*. Journal of Physical Chemistry, 1952. **56**(5): p. 575-586.
- [Altmaier et al. 2013] Altmaier, M., X. Gaona et T. Fanghaenel, *Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics*. Chemical Reviews, 2013. **113**(2): p. 901-943.
- [ANDRA 2005] ANDRA, *Dossier 2005 - Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue - Résultats et perspectives*, in *Collection Les Rapports*. 2005.
- [ANDRA 2009] ANDRA, *Stockage réversible profond 2009 - Options de sûreté du stockage en formation géologique profonde (JALON 2009 HA-MAVL)*. 2009.
- [ANDRA 2015a] ANDRA, *Projet de stockage de déchets radioactifs de faible activité massive à vie longue (FA-VL) - Rapport d'étape 2015*, in *PNGMDR 2013-2015*. 2015a.
- [ANDRA 2015b] ANDRA. *Site internet de l'ANDRA*. 2015b consulté en 2016:  
<http://www.andra.fr/>.
- [Arena 2016] Arena, H., *Effets cumulatifs et compétitifs des éléments chimiques sur l'altération des verres nucléaires*, Thèse de l'Université de Montpellier, 2016.
- [Assaf-Reda 2006] Assaf-Reda, H., *Etude des nano-bulles induites par implantation de gaz rares dans l'oxyde de silicium : applications*, Thèse de l'Université d'Orléans, 2006.
- [Barlet et al. 2016] Barlet, M., J. M. Delaye, B. Boizot, D. Bonamy, R. Caraballo, S. Peugeot et C. L. Rountree, *From network depolymerization to stress corrosion cracking in sodium-borosilicate glasses: Effect of the chemical composition*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016. **(accepted)**.
- [Bataille 1991] Bataille, C., *Loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs*. 1991.
- [Bates et al. 1983] Bates, J. K., D. J. Lam et M. J. Steindler, *Extended leach studies of actinide-doped SRL 131 glass*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI. Proceedings of the Sixth International Symposium, 1983: p. 183-190.
- [Bergeron et al. 2010] Bergeron, B., L. Galois, P. Jollivet, F. Angeli, T. Charpentier, G. Calas et S. Gin, *First investigations of the influence of IVB elements (Ti, Zr, and Hf) on the chemical durability of soda-lime borosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(44-49): p. 2315-2322.
- [Bertrand et al. 2009] Bertrand, M., S. Grandjean, B. Courtaud et F. Auger, *Procédés de préparation d'un oxalate d'actinide(s) et de préparation d'un composé d'actinide(s)*, C. e. A. NC, Editor. 2009: France.
- [Blet et al. 2002] Blet, V., D. Rudloff, P. Berne, P. Jollivet et D. Schweich, *A systemic approach for the characterization of ion exchange in the altered layer of a non-radioactive nuclear glass*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(16): p. 3427-3438.
- [Boizot et al. 2003] Boizot, B., S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino et G. Petite, *Raman spectroscopy study of beta-irradiated silica glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **325**(1-3): p. 22-28.

- [Boizot *et al.* 2005] Boizot, B., N. Ollier, F. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb et E. Malchukova, *Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **240**(1-2): p. 146-151.
- [Boizot *et al.* 1998] Boizot, B., G. Petite, D. Ghaleb et G. Calas, *Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **141**(1-4): p. 580-584.
- [Boizot *et al.* 2001] Boizot, B., G. Petite, D. Ghaleb et G. Calas, *Dose, dose rate and irradiation temperature effects in beta-irradiated simplified nuclear waste glasses by EPR spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **283**(1-3): p. 179-185.
- [Boizot *et al.* 2000] Boizot, B., G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard et G. Calas, *Migration and segregation of sodium under beta-irradiation in nuclear glasses*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **166**: p. 500-504.
- [Bouyer *et al.* 2006] Bouyer, F., G. Geneste et S. Gin, *Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(28-29): p. 3147-3152.
- [Brodie-Linder *et al.* 2010] Brodie-Linder, N., S. Le Caer, M. S. Alam, J. P. Renault et C. Alba-Simionesco, *H<sub>2</sub> formation by electron irradiation of SBA-15 materials and the effect of Cu-II grafting*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(42): p. 14188-14195.
- [Brown 1975] Brown, G., *An esr study of electron and hole trapping in gamma-irradiated Pyrex*. Journal of Materials Science, 1975. **10**(11): p. 1841-1848.
- [Brunauer *et al.* 1938] Brunauer, S., P. H. Emmett et E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
- [Bunker *et al.* 1990] Bunker, B. C., D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick et G. L. Turner, *Multinuclear nuclear-magnetic-resonance and raman investigation of sodium borosilicate glass structures*. Physics and Chemistry of Glasses, 1990. **31**(1): p. 30-41.
- [Bureau *et al.* 2008] Bureau, G., J. M. Delaye, S. Peugeot et G. Calas, *Molecular dynamics study of structural changes versus deposited energy dose in a sodium borosilicate glass*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008. **266**(12-13): p. 2707-2710.
- [Burns *et al.* 1982a] Burns, W. G., A. E. Hughes, J. A. C. Marples, R. S. Nelson et A. M. Stoneham, *Effects of radiation on the leach rates of vitrified radioactive-waste*. Journal of Nuclear Materials, 1982a. **107**(2-3): p. 245-270.
- [Burns *et al.* 1982b] Burns, W. G., A. E. Hughes, J. A. C. Marples, R. S. Nelson et A. M. Stoneham, *Radiation effects and the leach rates of vitrified radioactive-waste*. Nature, 1982b. **295**(5845): p. 130-132.
- [Cailleteau 2008] Cailleteau, C., *Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicates : rôle du calcium et du zirconium*, Thèse de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2008.
- [Cailleteau *et al.* 2008] Cailleteau, C., F. Angeli, F. Devreux, S. Gin, J. Jestin, P. Jollivet et O. Spalla, *Insight into silicate-glass corrosion mechanisms*. Nature Materials, 2008. **7**(12): p. 978-983.
- [Cailleteau *et al.* 2011] Cailleteau, C., F. Devreux, O. Spalla, F. Angeli et S. Gin, *Why Do Certain Glasses with a High Dissolution Rate Undergo a Low Degree of Corrosion?* Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(13): p. 5846-5855.
- [Capelle 1961] Capelle, R., *Microdosage colorimétrique du bore en milieu aqueux, au moyen de réactifs à groupement azoïque ou imine dérivés des acides H et K*. Analytica Chimica Acta, 1961. **24**(6): p. 555-&.
- [CEA] CEA. consulté en 2016:  
<http://www.cea.fr/>.
- [CEA 2002] CEA, *Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires*, in *Clefs CEA n°46*. 2002.
- [CEA 2010] CEA, *Chap. I : Les matériaux pour le nucléaire*, in *Clefs CEA n°59 : Les matériaux au coeur du processus d'innovation*. 2010.

- [Chave 2007] Chave, T., *Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné. Compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle*, Thèse de l'Université Montpellier II, 2007.
- [Chung et al. 1998] Chung, K. H., R. Klenze, K. K. Park, P. Paviet-Hartmann et J. I. Kim, *A study of the surface sorption process of Cm(III) on silica by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (I)*. *Radiochimica Acta*, 1998. **82**: p. 215-219.
- [Cigéo 2016] Cigéo. *Site internet du projet Cigéo*. 2016 consulté:  
<http://www.cigeo.com>.
- [CPAMIR 2013] CPAMIR, G., *Accélérateurs nationaux : irradiation des matériaux, analyse des matériaux, radiolyse*, G. d. R. C.-. CNRS, Editor. 2013.
- [de Bonfils 2007] de Bonfils, J., *Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, 2007.
- [de Bonfils et al. 2007] de Bonfils, J., G. Panczer, D. de Ligny, S. Peuket et B. Champagnon, *Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study*. *Journal of Nuclear Materials*, 2007. **362**(2-3): p. 480-484.
- [de Bonfils et al. 2010] de Bonfils, J., S. Peuket, G. Panczer, D. de Ligny, S. Henry, P. Y. Noel, A. Chenet et B. Champagnon, *Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010. **356**(6-8): p. 388-393.
- [Delaye et al. 2011] Delaye, J. M., S. Peuket, G. Bureau et G. Calas, *Molecular dynamics simulation of radiation damage in glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011. **357**(14): p. 2763-2768.
- [DEN 2008] DEN, C., *Le Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*. Monographies de la DEN. 2008.
- [DEN 2009] DEN, C., *Le conditionnement des déchets nucléaires*. Monographies de la DEN. 2009.
- [Devine 1994] Devine, R. A. B., *Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO<sub>2</sub>*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1994. **91**(1-4): p. 378-390.
- [Doremus 1975] Doremus, R. H., *Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1975. **19**: p. 137-144.
- [Dran et al. 1988] Dran, J. C., G. Della Mea, A. Paccagnella, J. C. Petit et L. Trotignon, *The aqueous dissolution of alkali silicate glasses: reappraisal of mechanisms by H and Na depth profiling with high energy ion beams*. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1988. **29**: p. 249-255.
- [Dran et al. 1980] Dran, J. C., M. Maurette et J. C. Petit, *Radioactive-waste storage materials - their alpha-recoil aging*. *Science*, 1980. **209**(4464): p. 1518-1520.
- [Du et al. 2003] Du, L. S. et J. F. Stebbins, *Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: A high-resolution B-11 and O-17 NMR study*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(37): p. 10063-10076.
- [Edelstein et al. 2006] Edelstein, N. M., R. Klenze, T. Fanghanel et S. Hubert, *Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2006. **250**(7-8): p. 948-973.
- [Elliot et al. 1993] Elliot, A. J., M. P. Chenier et D. C. Ouellette, *Temperature dependence of g values for H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O irradiated with low linear energy transfer radiation*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993. **89**(8): p. 1193-1197.
- [Elliott 1991] Elliott, S. R., *Medium-range structural order in covalent amorphous solids*. *Nature*, 1991. **354**(6353): p. 445-452.
- [Feng et al. 1993] Feng, X. D., J. K. Bates, E. C. Buck, C. R. Bradley et M. L. Gong, *Long-term comparison of dissolution behavior between fully radioactive and simulated nuclear waste glasses*. *Nuclear Technology*, 1993. **104**(2): p. 193-206.

- [Ferhat 2008] Ferhat, M., *RPE (Résonance Paramagnétique Electronique): Applications biomédicales*. Vol. 3. 2008.
- [Ferradini et al. 1999] Ferradini, C. et J.-P. Jay-Gerin, *La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité*. Canadian Journal of Chemistry, 1999. **77**(9): p. 1542-1575.
- [Fillet 1987] Fillet, S., *Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire "R7T7"*, Thèse de l'Université Montpellier II, 1987.
- [Foos 1994] Foos, J., *Manuel de radioactivité: à l'usage des utilisateurs*. Vol. 2. 1994: Formascience.
- [Fournier 2015] Fournier, M., *Étude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération. Modélisation et évaluation de l'impact sur les verres de confinement*, Thèse de l'Université de Montpellier, 2015.
- [Fournier et al. 2014] Fournier, M., S. Gin et P. Frugier, *Resumption of nuclear glass alteration: State of the art*. Journal of Nuclear Materials, 2014. **448**(1-3): p. 348-363.
- [Fricke et al. 1966] Fricke, H. et E. J. Hart, *Chemical dosimetry*, in *Radiation Dosimetry*, F. H. Attix and R. W. C., Editors. 1966, Academic Press: New York, USA. p. 167-239.
- [Frugier et al. 2006] Frugier, P., S. Gin, J. E. Lartigue et E. Deloule, *SON68 glass dissolution kinetics at high reaction progress: Mechanisms accounting for the residual alteration rate*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX, 2006. **932**: p. 305-312.
- [Frugier et al. 2008] Frugier, P., S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J. E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt et G. Santarini, *SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **380**(1-3): p. 8-21.
- [Garisto 1989] Garisto, F., *The energy-spectrum of alpha-particles emitted from used CANDU fuel*. Annals of Nuclear Energy, 1989. **16**(1): p. 33-38.
- [Geipel 2006] Geipel, G., *Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. **250**(7-8): p. 844-854.
- [Geisler et al. 2010] Geisler, T., A. Janssen, D. Scheiter, T. Stephan, J. Berndt et A. Putnis, *Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(28-30): p. 1458-1465.
- [Geisler et al. 2015] Geisler, T., T. Nagel, M. R. Kilburn, A. Janssen, J. P. Icenhower, R. O. C. Fonseca, M. Grange et A. A. Nemchin, *The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015. **158**: p. 112-129.
- [Giesel 1902] Giesel, F., *Ueber Radium und radioactive Stoffe*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1902. **35**(3): p. 3608-3611.
- [Gin 2000] Gin, S., *Protective effect of the alteration gel: A key mechanism in the long-term behavior of nuclear waste glass*, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*, K. P. Hart and G. R. Lumpkin, Editors. 2000, Materials Research Society: Warrendale. p. 207-215.
- [Gin et al. 2013a] Gin, S., A. Abdelouas, L. J. Criscenti, W. L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M. T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K. T. Mueller, J. C. Marra, C. G. Pantano, E. M. Pierce, J. V. Ryan, J. M. Schofield, C. I. Steefel et J. D. Vienna, *An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass*. Materials Today, 2013a. **16**(6): p. 243-248.
- [Gin et al. 2012] Gin, S., X. Beaudoux, F. Angeli, C. Jegou et N. Godon, *Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(18-19): p. 2559-2570.
- [Gin et al. 2013b] Gin, S., P. Frugier, P. Jollivet, F. Bruguier et E. Curti, *New Insight into the Residual Rate of Borosilicate Glasses: Effect of S/V and Glass Composition*. International Journal of Applied Glass Science, 2013b. **4**(4): p. 371-382.
- [Gin et al. 2011] Gin, S., C. Guittonneau, N. Godon, D. Neff, D. Rebiscoul, M. Cabie et S. Mostefaoui, *Nuclear Glass Durability: New Insight into Alteration Layer Properties*. Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(38): p. 18696-18706.

- [Gin et al. 2016a] Gin, S., P. Jollivet, G. Barba Rossa, M. Tribet, S. Mougnaud, M. Collin, M. Fournier, E. Cadel, M. Cabie et L. Dupuy, *Atom-Probe Tomography, TEM and ToF-SIMS study of borosilicate glass alteration rim: a multiscale approach to investigate rate-limiting mechanisms*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2016a. **Submitted**.
- [Gin et al. 2015a] Gin, S., P. Jollivet, M. Fournier, F. Angeli, P. Frugier et T. Charpentier, *Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers*. *Nature Communications*, 2015a. **6**: p. 8.
- [Gin et al. 2001a] Gin, S. et J. P. Mestre, *SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5*. *Journal of Nuclear Materials*, 2001a. **295**(1): p. 83-96.
- [Gin et al. 2016b] Gin, S., L. Neill, M. Fournier, P. Frugier, T. Ducasse, M. Tribet, A. Abdelouas, B. Parruzot, J. Neeway et N. Wall, *The controversial role of inter-diffusion in glass alteration*. *Chemical Geology*, 2016b. **440**: p. 115-123.
- [Gin et al. 2001b] Gin, S., I. Ribet et M. Couillard, *Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions*. *Journal of nuclear materials*, 2001b. **298**(1): p. 1-10.
- [Gin et al. 2015b] Gin, S. et M. Tribet, *Effet des acétates et des oxalates sur la cinétique d'altération du verre SON68 en régime de vitesse résiduelle (travaux non publiés)*. 2015b.
- [Greaves 1985] Greaves, G. N., *EXAFS and the structure of glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985. **71**(1-3): p. 203-217.
- [Griscom 1971] Griscom, D. L., *ESR and optical studies of alkali-associated trapped-electron centers in alkali borate glasses irradiated at 77K*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1971. **6**(4): p. 275-282.
- [Griscom 1985] Griscom, D. L., *Defect structure of glasses - some outstanding questions in regard to vitreous silica*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985. **73**(1-3): p. 51-77.
- [Griscom 2011] Griscom, D. L., *Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011. **357**(8-9): p. 1945-1962.
- [Guillaumont 2003] Guillaumont, R., *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. *Chemical Thermodynamics*, ed. O. N. E. Agency. Vol. 5. 2003.
- [Gutierrez et al. 2014] Gutierrez, G., S. Peugot, J. A. Hinks, G. Greaves, S. E. Donnelly, E. Oliviero et C. Jégou, *Helium bubble formation in nuclear glass by in-situ TEM ion implantation*. *Journal of Nuclear Materials*, 2014. **452**(1-3): p. 565-568.
- [Helgeson 1972] Helgeson, H. C., *Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions: Correction and clarification*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972. **36**(9): p. 1067-1070.
- [Hellmann et al. 2015] Hellmann, R., S. Cotte, E. Cadel, S. Malladi, L. S. Karlsson, S. Lozano-Perez, M. Cabie et A. Seyeux, *Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-precipitation control of silicate glass corrosion*. *Nature Materials*, 2015. **14**(3): p. 307-311.
- [Hirsch 1980] Hirsch, E. H., *A new irradiation effect and its implications for the disposal of high-level radioactive-waste*. *Science*, 1980. **209**(4464): p. 1520-1522.
- [IAEA 2009] IAEA, *Nuclear Fuel Cycle Information System*. 2009.
- [Iler 1979] Iler, R. K., *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. 1979.
- [Imai et al. 1994] Imai, H. et H. Hirashima, *Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by radiation*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994. **179**(0): p. 202-213.
- [Inagaki et al. 1992] Inagaki, Y., H. Furuya, K. Idemitsu, T. Banba, S. Matsumoto et S. Muraoka, *Microstructure of simulated high-level waste glass doped with short-lived actinides, <sup>238</sup>Pu and <sup>244</sup>Cm*. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xv*. Vol. 257. 1992. 199-206.
- [Inagaki et al. 1993] Inagaki, Y., H. Furuya, Y. Ono et K. Idemitsu, *Effects of alpha-decay on mechanical properties of simulated nuclear waste glass*. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1993. **294**: p. 191-198.

- [Inagaki *et al.* 1997] Inagaki, Y., A. Sakai, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Arima, T. Banba, T. Maeda, S. Matsumoto et Y. Tamura, *Effects of redox conditions of water on Pu and Cm leaching from waste glass*, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*. 1997. p. 213-220.
- [Isard 1969] Isard, J. O., *The mixed alkali effect in glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1969. **1**(3): p. 235-261.
- [Jantzen 1992] Jantzen, C. M., *Nuclear Waste Glass Durability: I, Predicting Environmental Response from Thermodynamic (Pourbaix) Diagrams*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(9): p. 2433-2448.
- [Jegou 1998] Jegou, C., *Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique*, Thèse de l'Université Montpellier II, 1998.
- [Jegou *et al.* 2000] Jegou, C., S. Gin et F. Larche, *Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **280**(2): p. 216-229.
- [Jollivet *et al.* 2008] Jollivet, P., F. Angeli, C. Cailleteau, F. Devreux, P. Frugier et S. Gin, *Investigation of gel porosity clogging during glass leaching*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(45-46): p. 4952-4958.
- [Jollivet *et al.* 2012] Jollivet, P., P. Frugier, G. Parisot, J. P. Mestre, E. Brackx, S. Gin et S. Schumacher, *Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68*. Journal of Nuclear Materials, 2012. **420**(1-3): p. 508-518.
- [Jollivet *et al.* 2005] Jollivet, P. et G. Parisot, *Leach testing at 50 degrees C of alpha-doped SON68 glass alteration gels*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **345**(1): p. 46-64.
- [Kanda *et al.* 2005a] Kanda, Y., T. Miura et H. Nakajima, *Observation of gaseous nitric acid production at a high-energy proton accelerator facility*. Radiation Physics and Chemistry, 2005a. **73**(4): p. 213-217.
- [Kanda *et al.* 2005b] Kanda, Y., Y. Oki, S. Yokoyama, K. Sato, H. Noguchi, S. Tanaka et T. Iida, *Measurement of radiolytic yield of nitric acid in air*. Radiation Physics and Chemistry, 2005b. **74**(5): p. 338-340.
- [Klett *et al.* 2013] Klett, C., Y. A. Cui, S. Devineau, E. Foy, R. Dagnelie et J. P. Renault, *H-2 production through oxide irradiation: Comparison of gamma rays and vacuum ultraviolet excitation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(10): p. 3889-3897.
- [Kohan *et al.* 2013] Kohan, L. M., S. Sanguanmith, J. Meesungnoen, P. Causey, C. R. Stuart et J. P. Jay-Gerin, *Self-radiolysis of tritiated water. 1. A comparison of the effects of Co-60 gamma-rays and tritium beta-particles on water and aqueous solutions at room temperature*. Rsc Advances, 2013. **3**(42): p. 19282-19299.
- [Laetsch *et al.* 2006] Laetsch, T. et R. T. Downs. *Software For Identification and Refinement of Cell Parameters From Powder Diffraction Data of Minerals Using the RRUFF Project and American Mineralogist Crystal Structure Databases*. in *19th General Meeting of the International Mineralogical Association*. 2006. Kobe, Japan.
- [Lafuente *et al.* 2015] Lafuente, B., R. T. Downs, H. Yang et N. Stone, *The power of databases: the RRUFF project*, in *Highlights in Mineralogical Crystallography*, W. D. Gruyter, Editor. 2015, T Armbruster and R M Danisi: Berlin, Germany. p. 1-30.
- [Larsen *et al.* 2002] Larsen, F. H. et I. Farnan, *<sup>29</sup>Si and <sup>17</sup>O (Q)CPMG-MAS solid-state NMR experiments as an optimum approach for half-integer nuclei having long T1 relaxation times*. Chemical Physics Letters, 2002. **357**(5-6): p. 403-408.
- [LaVerne *et al.* 2002] LaVerne, J. A. et L. Tandon, *H<sub>2</sub> production in the radiolysis of water on CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(2): p. 380-386.
- [Lawn *et al.* 1979] Lawn, B. R. et D. B. Marshall, *Hardness, toughness, and brittleness - indentation analysis*. Journal of the American Ceramic Society, 1979. **62**(7-8): p. 347-350.
- [Le Caer 2011] Le Caer, S., *Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub> Production under Ionizing Radiation*. Water, 2011. **3**(1): p. 235-253.

- [Le Caer *et al.* 2007] Le Caer, S., J. P. Renault et J. C. Mialocq, *Hydrogen peroxide formation in the radiolysis of hydrated nanoporous glasses: A low and high dose rate study*. Chemical Physics Letters, 2007. **450**(1-3): p. 91-95.
- [Le Caer *et al.* 2005] Le Caer, S., P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J. P. Renault et J. C. Mialocq, *Radiolysis of confined water: Hydrogen production at a high dose rate*. Chemphyschem, 2005. **6**(12): p. 2585-2596.
- [Ledieu 2004] Ledieu, A., *Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations Monte Carlo*, Thèse de 2004.
- [Ledieu *et al.* 2004] Ledieu, A., F. Devreux, P. Barboux, L. Sicard et O. Spalla, *Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **343**(1-3): p. 3-12.
- [Lee *et al.* 2008] Lee, J. W., M. Tomozawa et R. K. MacCrone, *Point defect formation and annihilation in silica glass by heat-treatment: Role of water and stress*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(14): p. 1509-1515.
- [Lemaignan 2012] Lemaignan, C., *Science des matériaux pour le nucléaire*. 2012: EDP Sciences.
- [Loi 2006] Loi, *Loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs*. 2006.
- [Malchukova *et al.* 2010a] Malchukova, E. et B. Boizot, *Divalent Europium in beta-Irradiated Aluminoborosilicate Glass*. Journal of the American Ceramic Society, 2010a. **93**(12): p. 4005-4007.
- [Malchukova *et al.* 2010b] Malchukova, E. et B. Boizot, *Reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation*. Materials Research Bulletin, 2010b. **45**(9): p. 1299-1303.
- [Malchukova *et al.* 2006] Malchukova, E., B. Boizot, D. Ghaleb et G. Petite, *beta-Irradiation effects in Gd-doped borosilicate glasses studied by EPR and Raman spectroscopies*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(4): p. 297-303.
- [Malchukova *et al.* 2007a] Malchukova, E., B. Boizot, G. Petite et D. Ghaleb, *Optical properties and valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under beta-irradiation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007a. **353**(24-25): p. 2397-2402.
- [Malchukova *et al.* 2007b] Malchukova, E., B. Boizot, G. Petite et D. Ghaleb, *Study of structural evolution in Ce- and Nd-doped aluminoborosilicate glasses under beta-irradiation*, in *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics, Vol 4, No 3*, M. Stutzmann, Editor. 2007b, Wiley-V C H Verlag GmbH: Weinheim. p. 1280-1283.
- [Maugeri *et al.* 2012] Maugeri, E. A., S. Peugot, D. Staicu, A. Zappia, C. Jegou et T. Wiss, *Calorimetric Study of Glass Structure Modification Induced by  $\alpha$  Decay*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(9): p. 2869-2875.
- [McVay *et al.* 1981] McVay, G. L. et L. R. Pederson, *Effect of gamma-radiation on glass leaching*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(3): p. 154-158.
- [Meesungnoen *et al.* 2002] Meesungnoen, J., J. P. Jay-Gerin, A. Filali-Mouhim et S. Mankhetkorn, *Monte-Carlo calculation of the primary yields of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the H-1(+), H-2(+), He-4(2+), Li-7(3+), and C-12(6+) radiolysis of liquid water at 25 and 300 degrees C*. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 2002. **80**(1): p. 68-75.
- [Mendoza 2011] Mendoza, C., *Synthèse bibliographique : Mécanismes de formation des traces ioniques dans les verres et isolants*, in *Note Technique DEN/MAR/DTCD/SECM/NT/2011/45*. 2011.
- [Mendoza *et al.* 2012] Mendoza, C., S. Peugot, O. Bouty, R. Caraballo et C. Jegou, *Simplified nuclear glasses structure behaviour under various irradiation conditions: a Raman spectroscopy study*, in *Atalante 2012 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles*, C. Poinssot, Editor. 2012, Elsevier Science Bv: Amsterdam. p. 581-586.
- [Mir 2015] Mir, A. H., *Radiation effects on oxide glasses: Importance of energy deposition and relaxation processes.*, Thèse de l'Université de Caen, 2015.

- [Mir et al. 2016] Mir, A. H., I. Monnet, M. Toulemonde, S. Bouffard, C. Jegou et S. Peugeot, *Mono and sequential ion irradiation induced damage formation and damage recovery in oxide glasses: Stopping power dependence of the mechanical properties*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **469**: p. 244-250.
- [Miyahara et al. 1989] Miyahara, K., T. Ashida, Y. Yusa, N. Sasaki et N. Tsunoda, *Static leaching of actinides and fission products from fully radioactive waste glass of HLLW generated in Tokai reprocessing plant*. Material Research Society Symposium Proceedings, 1989. **127**.
- [Molieres 2012] Molieres, E., *Effet des terres rares sur la structure et l'altération des verres borosilicatés*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [Molieres et al. 2014] Molieres, E., G. Panczer, Y. Guyot, P. Jollivet, O. Majerus, P. Aschehoug, P. Barboux, S. Gin et F. Angeli, *Investigation of local environment around rare earths (La and Eu) by fluorescence line narrowing during borosilicate glass alteration*. Journal of Luminescence, 2014. **145**(0): p. 213-218.
- [Moll et al. 2013] Moll, S., Y. Zhang, Z. Zhu, P. D. Edmondson, F. Namavar et W. J. Weber, *Comparison between simulated and experimental Au-ion profiles implanted in nanocrystalline ceria*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013. **307**: p. 93-97.
- [Mougnaud et al. 2015] Mougnaud, S., M. Tribet, S. Rolland, J. P. Renault et C. Jégou, *Determination of alpha dose rate profile at the HLW nuclear glass/water interface*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **462**: p. 258-267.
- [Nielsen et al. 2006] Nielsen, F. et M. Jonsson, *Geometrical alpha- and beta-dose distributions and production rates of radiolysis products in water in contact with spent nuclear fuel*. Journal of Nuclear Materials, 2006. **359**(1-2): p. 1-7.
- [NIST-01] NIST-01, *ESTAR Database*. National Institute of Standards and Technology (NIST) - Physical Measurement Laboratory.
- [NIST-02] NIST-02, *ASTAR Database*. National Institute of Standards and Technology (NIST) - Physical Measurement Laboratory.
- [Ojovan et al. 2004] Ojovan, M. I. et W. E. Lee, *Alkali ion exchange in gamma-irradiated glasses*. Journal of Nuclear Materials, 2004. **335**(3): p. 425-432.
- [Olivier et al. 2005] Olivier, F. Y., B. Boizot, D. Ghaleb et G. Petite, *Raman and EPR studies of beta-irradiated oxide glasses: The effect of iron concentration*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(12-13): p. 1061-1066.
- [Ollier et al. 2003] Ollier, N., G. Concas, G. Panczer, B. Champagnon et T. Charpentier, *Structural features of a Eu<sup>3+</sup> doped nuclear glass and gels obtained from glass leaching*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **328**(1-3): p. 207-214.
- [Ollier et al. 2001] Ollier, N., G. Panczer, B. Campagnon, G. Boulon et P. Jollivet, *Europium as a luminescent probe of an aluminoborosilicate nuclear glass and its weathering gels*. Journal of Luminescence, 2001. **94**: p. 197-201.
- [Ollier et al. 2006] Ollier, N., G. Rizza, B. Boizot et G. Petite, *Effects of temperature and flux on oxygen bubble formation in Li borosilicate glass under electron beam irradiation*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(7).
- [Panak et al. 2005] Panak, P. J., M. A. Kim, R. Klenze, J. I. Kim et T. Fanghanel, *Complexation of Cm(III) with aqueous silicic acid*. Radiochimica Acta, 2005. **93**(3): p. 133-139.
- [Pederson et al. 1983] Pederson, L. R. et G. L. McVay, *Influence of gamma-irradiation on leaching of simulated nuclear waste glass - temperature and dose-rate dependence in deaerated water*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. **66**(12): p. 863-867.
- [Petrik et al. 1999] Petrik, N., A. Alexandrov, T. Orlando et A. Vall, *Radiation-induced processes at oxide surfaces and interfaces relevant to spent nuclear fuel storage*. 1999.
- [Petrik et al. 2001] Petrik, N. G., A. B. Alexandrov et A. I. Vall, *Interfacial Energy Transfer during Gamma Radiolysis of Water on the Surface of ZrO<sub>2</sub> and Some Other Oxides*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(25): p. 5935-5944.

- [Peuget *et al.* 2003] Peuget, S., V. Broudic, X. Deschanel, C. Jegou et D. Roudil, *Elaboration et caractérisations initiales de verres de type R7T7 dopés au curium*, in *Note technique DIEC/SESC/2003/20*. 2003.
- [Peuget *et al.* 2007] Peuget, S., V. Broudic, C. Jegou, P. Frugier, D. Roudil, X. Deschanel, H. Rabiller et P. Y. Noel, *Effect of alpha radiation on the leaching behaviour of nuclear glass*. *Journal of Nuclear Materials*, 2007. **362**(2-3): p. 474-479.
- [Peuget *et al.* 2006a] Peuget, S., J. N. Cachia, C. Jegou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J. M. Delaye et J. M. Bart, *Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass*. *Journal of Nuclear Materials*, 2006a. **354**(1-3): p. 1-13.
- [Peuget *et al.* 2014] Peuget, S., J. M. Delaye et C. Jegou, *Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation*. *Journal of Nuclear Materials*, 2014. **444**(1-3): p. 76-91.
- [Peuget *et al.* 2004] Peuget, S., C. Jegou, V. Broudic, D. Roudil, X. Deschanel et J. M. Bart, *Effect of alpha decay on nuclear borosilicate glass properties*, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII*. 2004. p. 315-320.
- [Peuget *et al.* 2013] Peuget, S., E. A. Maugeri, T. Charpentier, C. Mendoza, M. Moskura, T. Fares, O. Bouty et C. Jegou, *Comparison of radiation and quenching rate effects on the structure of a sodium borosilicate glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013. **378**: p. 201-212.
- [Peuget *et al.* 2006b] Peuget, S., P. Y. Noel, J. L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet et A. Chenet, *Effects of deposited nuclear and electronic energy on the hardness of R7T7-type containment glass*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006b. **246**(2): p. 379-386.
- [Plante 2010] Plante, I. (2010) "Radiation chemistry and oxydative stress."
- [Poulesquen *et al.* 2006] Poulesquen, A., C. Jegou et S. Peuget, *Determination of alpha dose rate profile at the UO<sub>2</sub>/water interface*. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX*, 2006. **932**: p. 505-512.
- [Pucker *et al.* 1996] Pucker, G., K. Gatterer, H. P. Fritzer, M. Bettinelli et M. Ferrari, *Optical investigation of Eu<sup>3+</sup> in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions*. *Physical Review B*, 1996. **53**(10): p. 6225-6234.
- [Raffelly-Veslin *et al.* 2008] Raffelly-Veslin, L. et B. Champagnon, *Comment analyser un verre ?* *Bulletin de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre*, 2008.
- [Rai *et al.* 1983] Rai, D., R. G. Strickert, D. A. Moore et J. L. Ryan, *Am(III) hydrolysis constants and solubility of Am(III) hydroxide*. *Radiochimica Acta*, 1983. **33**(4): p. 201-206.
- [Rai *et al.* 2005] Rai, D., M. Yui, N. Hess, A. Felmy et D. Moore, *Thorium reactions in borosilicate-glass/water systems*. *Radiochimica Acta*, 2005. **93**: p. 443.
- [Rebiscoul 2004] Rebiscoul, D., *Etude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires*, Thèse de 2004.
- [Rimstidt *et al.* 1980] Rimstidt, J. D. et H. L. Barnes, *The kinetic of silica-water reactions*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1980. **44**(11): p. 1683-1699.
- [Rolland 2012] Rolland, S., *La lixiviation des verres nucléaires de type R7T7 sous irradiation. Etude du régime de cinétique résiduelle d'altération*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, 2012.
- [Rolland *et al.* 2012] Rolland, S., M. Tribet, V. Broudic, P. Jollivet, C. Jegou et P. Toulhoat, *Effect of groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68 under gamma irradiation*, in *Atalante 2012 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles*. 2012. p. 587-592.
- [Rolland *et al.* 2013a] Rolland, S., M. Tribet, C. Jegou, V. Broudic, M. Magnin et S. Peuget, *<sup>99</sup>Tc- and <sup>239</sup>Pu-doped Glass Leaching Experiments Residual Alteration Rate and Radionuclide Behavior*. *International Journal of Applied Glass Science*, 2013a.

- [Rolland *et al.* 2013b] Rolland, S., M. Tribet, P. Jollivet, C. Jegou, V. Broudic, C. Marques, H. Ooms et P. Toulhoat, *Influence of gamma irradiation effects on the residual alteration rate of the French SON68 nuclear glass*. Journal of Nuclear Materials, 2013b. **433**(1-3): p. 382-389.
- [Rotureau *et al.* 2005] Rotureau, P., J. P. Renault, B. Lebeau, J. Patarin et J. C. Mialocq, *Radiolysis of confined water: Molecular hydrogen formation*. Chemphyschem, 2005. **6**(7): p. 1316-1323.
- [RTE 2015] RTE, *Bilan électrique 2015*. 2015.
- [Schatz *et al.* 1998] Schatz, T., A. R. Cook et D. Meisel, *Charge carrier transfer across the silica nanoparticle/water interface*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(37): p. 7225-7230.
- [Schumacher *et al.* 2016] Schumacher, S., N. Caron, C. Lamouroux et L. Le Tarnec. *Les matrices de conditionnement des déchets de Cigéo : nature et problématiques associées*. in *Les matériaux pour le stockage géologique des déchets*. 2016. Paris: SFEN (Société Française d'Energie Nucléaire).
- [Schwartz 2002] Schwartz, M., *Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes, Second Edition*, in *Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes, Second Edition*. 2002, CRC Press. p. 639.
- [Shelby 2005] Shelby, J. E., *Introduction to Glass Science and Technology*. RSC Paperbacks. 2005: Royal Society of Chemistry. 308.
- [Skerencak *et al.* 2009] Skerencak, A., P. J. Panak, W. Hauser, V. Neck, R. Klenze, P. Lindqvist-Reis et T. Fanghaenel, *TRLFS study on the complexation of Cm(III) with nitrate in the temperature range from 5 to 200 degrees C*. Radiochimica Acta, 2009. **97**(8): p. 385-393.
- [Sombret 1984] Sombret, C., *Glasses used for the high -level radioactive-wastes storage*. Annales De Chimie-Science Des Materiaux, 1984. **9**(4): p. 529-542.
- [Spinks *et al.* 1990] Spinks, W. T. et R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*. 3rd ed. 1990, New York: Wiley Interscience. 592.
- [Stephanou *et al.* 1952] Stephanou, S. E. et R. A. Penneman, *Observation of Curium Valence states - a rapid separation of americium and curium*. Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(14): p. 3701-3702.
- [Stolen *et al.* 1976] Stolen, R. H. et G. E. Walrafen, *Water and its relation to broken bond defects in fused silica*. Journal of Chemical Physics, 1976. **64**(6): p. 2623-2631.
- [Stumpf *et al.* 2008] Stumpf, S., T. Stumpf, J. Luetzenkirchen, C. Walther et T. Fanghaenel, *Immobilization of trivalent actinides by sorption onto quartz and incorporation into siliceous bulk: Investigations by TRLFS*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **318**(1): p. 5-14.
- [Suh *et al.* 2000] Suh, M., P. S. Bagus, S. Pak, M. P. Rosynek et J. H. Lunsford, *Reactions of hydroxyl radicals on titania, silica, alumina, and gold surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(12): p. 2736-2742.
- [Sunder 1998] Sunder, S., *Calculation of radiation dose rates in a water layer in contact with used CANDU UO<sub>2</sub> fuel*. Nuclear Technology, 1998. **122**(2): p. 211-221.
- [Tabata *et al.* 1991] Tabata, Y., Y. Ito et S. Tagawa, *CRC handbook of radiation chemistry* 1991.
- [Taylor 2000] Taylor, J., *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques: avec exercices corrigés*. 2000: Dunod.
- [Tribet 2007] Tribet, M., *Étude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, 2007.
- [Tribet *et al.* 2014] Tribet, M., S. Rolland, S. Peugeot, V. Broudic, M. Magnin, T. Wiss et C. Jégou, *Irradiation Impact on the Leaching Behavior of HLW Glasses*. Procedia Materials Science, 2014. **7**: p. 209-215.
- [Trupin Wasselin 2000] Trupin Wasselin, V., *Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du transfert d'énergie lineique sur la radiolyse de l'eau*, Thèse de l'Université Paris 11 Orsay, 2000.
- [Tulloue 2016] Tulloue, G. *Principe du cyclotron*. 2016 consulté en 2016:  
[www.sciences.univ-nantes.fr/sites/genevieve\\_tulloue/Meca/Charges/cyclotron.html](http://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/genevieve_tulloue/Meca/Charges/cyclotron.html).

- [Vaccaro *et al.* 2007] Vaccaro, L., M. Cannas, B. Boizot et A. Parlato, *Radiation induced generation of non-bridging oxygen hole center in silica: Intrinsic and extrinsic processes*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(5-7): p. 586-589.
- [Valle *et al.* 2010] Valle, N., A. Verney-Carron, J. Sterpenich, G. Libourel, E. Deloule et P. Jollivet, *Elemental and isotopic (Si-29 and O-18) tracing of glass alteration mechanisms*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2010. **74**(12): p. 3412-3431.
- [Van Iseghem *et al.* 2009] Van Iseghem, P., M. Aertsens, S. Gin, D. Deneele, B. Grambow, D. Strachan, P. McGrail et G. Wicks, *Glamor - or how we achieved a common understanding on the decrease of glass dissolution kinetics*, in *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries Xii*, A. Cozzi and T. Ohji, Editors. 2009, Amer Ceramic Soc: Westerville. p. 115-126.
- [Vandenborre *et al.* 2013] Vandenborre, J., F. Crumiere, G. Blain, R. Essehli, B. Humbert et M. Fattahi, *Alpha localized radiolysis and corrosion mechanisms at the iron/water interface: Role of molecular species*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **433**(1-3): p. 124-131.
- [Vernaz *et al.* 2001] Vernaz, E., S. Gin, C. Jegou et I. Ribet, *Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling*. Journal of Nuclear Materials, 2001. **298**(1-2): p. 27-36.
- [Vernaz *et al.* 2012] Vernaz, E., S. Gin et C. Veyer, *5.18 - Waste Glass*, in *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Editor. 2012, Elsevier: Oxford. p. 451-483.
- [Vernaz *et al.* 1992] Vernaz, E. Y. et J. L. Dussossoy, *Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass*. Applied Geochemistry, 1992. **7**: p. 13-22.
- [Vienna *et al.* 2013] Vienna, J. D., J. V. Ryan, S. Gin et Y. Inagaki, *Current Understanding and Remaining Challenges in Modeling Long-Term Degradation of Borosilicate Nuclear Waste Glasses*. International Journal of Applied Glass Science, 2013. **4**(4): p. 283-294.
- [Waters *et al.* 2007] Waters, L. S., G. W. McKinney, J. W. Durkee, M. L. Fensin, J. S. Hendricks, M. R. James, R. C. Johns et D. B. Pelowitz, *The MCNPX Monte Carlo radiation transport code*, in *Hadronic Shower Simulation Workshop*, M. Albrow and R. Raja, Editors. 2007, Amer Inst Physics: Melville. p. 81-90.
- [Weber 2014] Weber, W. J., *Radiation and Thermal Ageing of Nuclear Waste Glass*. Procedia Materials Science, 2014. **7**: p. 237-246.
- [Weber *et al.* 1997] Weber, W. J., R. C. Ewing, C. A. Angell, G. W. Arnold, A. N. Cormack, J. M. Delaye, D. L. Griscom, L. W. Hobbs, A. Navrotsky, D. L. Price, A. M. Stoneham et W. C. Weinberg, *Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition*. Journal of Materials Research, 1997. **12**(8): p. 1946-1978.
- [Wellman *et al.* 2005] Wellman, D. M., J. P. Icenhower et W. J. Weber, *Elemental dissolution study of Pu-bearing borosilicate glasses*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **340**(2-3): p. 149-162.
- [Wimmer *et al.* 1992] Wimmer, H., R. Klenze et J. I. Kim, *A study of hydrolysis reaction of Curium(III) by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*. Radiochimica Acta, 1992. **56**(2): p. 79-83.
- [X-5\_Monte-Carlo\_Team 2003] X-5\_Monte-Carlo\_Team, *MCNP – A General N-Particle Transport Code, Version 5*. 2003.
- [Zachariasen 1932] Zachariasen, W. H., *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**(10): p. 3841-3851.
- [Zarzycki 1982] Zarzycki, J., *Les verres et l'état vitreux*. 1982: Masson.
- [Ziegler *et al.* 2008] Ziegler, J. F., J. P. Biersack et M. D. Ziegler, *SRIM, the stopping and range of ions in matter*. 2008, Chester, Maryland: SRIM Co.





**Titre :** Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires

**Mots clés :** Lixiviation, verre nucléaire, effet d'irradiation, stockage déchets

**Résumé :** Les déchets nucléaires de haute activité, produits en France sous forme de colis de verre lors du traitement du combustible usé, sont destinés à être stockés en couche géologique profonde sur le long terme. L'arrivée de l'eau de l'environnement au contact du colis est prévue après quelques milliers d'années. De nombreuses études sur la durabilité d'un simulant non radioactif du verre industriel ont montré que le verre au contact de l'eau s'altère selon plusieurs régimes de vitesse, aboutissant à la formation d'une pellicule d'altération « passivante » et à l'instauration d'un régime de vitesse résiduelle sur le long terme. Cependant, la matrice vitreuse est soumise à la radioactivité des radioéléments qu'elle confine. Ce travail de thèse a pour objectif de se focaliser sur l'influence de

l'irradiation sur la pellicule d'altération formée au cours de ce régime de vitesse résiduelle d'un point de vue structural et mécanistique. Dans ce but, la démarche choisie s'articule selon trois axes complémentaires. Des verres modèles simples non radioactifs ont été altérés et irradiés de façon externe afin d'observer les modifications engendrées par des effets électroniques (irradiations aux électrons et aux particules alpha). Le comportement à l'altération de ces mêmes types de verres, préalablement irradiés par des ions lourds, a été étudié de façon à appréhender l'impact de la dose balistique par le verre avant l'arrivée de l'eau. Enfin, l'altération d'un verre complexe dopé en émetteur alpha a été mise en œuvre afin de se rapprocher d'une situation plus réaliste.

**Title :** Effect of irradiation on the evolution of alteration layer formed during nuclear glass leaching

**Keywords :** Glass leaching, nuclear glass, irradiation effect, waste storage

**Abstract:** High-level radioactive waste (HLW) remaining after spent nuclear fuel reprocessing is immobilized within a glass matrix, eventually destined for geological disposal. Water intrusion into the repository is expected after several thousand years. The alteration of a non-radioactive surrogate for nuclear glass has been extensively studied and it has been determined that successive leaching mechanisms lead to the formation of a "passivating" alteration layer and to the establishment of a residual rate regime in the long term. However, glass packages are submitted to the radioactivity of confined radioelements. This work focuses on the influence of irradiation on the alteration layer

formed during the residual rate regime, in a structural and mechanistic point of view. Three focal areas have been selected. Non-radioactive simple glasses have been leached and externally irradiated in order to determine modifications induced by electronic effects (irradiations with electrons and alpha particles). The same type of glass samples have been previously irradiated with heavy ions and their leaching behavior have been studied in order to assess the impact of ballistic dose cumulated by the glass before water intrusion. Leaching behavior of a complex radioactive glass, doped with an alpha-emitter, has been studied to consider a more realistic situation.

