



HAL
open science

Etude des effets de synergie entre irradiation et altération par l'eau des verres nucléaires

Célia Gillet

► **To cite this version:**

Célia Gillet. Etude des effets de synergie entre irradiation et altération par l'eau des verres nucléaires. Chimie. Université de Montpellier, 2022. Français. NNT: . tel-04116088

HAL Id: tel-04116088

<https://theses.hal.science/tel-04116088v1>

Submitted on 2 Jun 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale : Sciences Chimiques Balard n°459

Unités de recherche : CEA Marcoule - Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

Etude des effets de synergie entre irradiation et altération
par l'eau des verres nucléaires.

Présentée par Célia GILLET

Le 16 juin 2022

Sous la direction de Stéphanie SZENKNECT

Devant le jury composé de

Diane REBISCOUL, Directrice de Recherche, ICSM

Aurélien VERNEY-CARRON, Maître de Conférences, Université Paris-Est Créteil

Frederico GARRIDO, Professeur, Université Paris-Saclay

Damien DAVAL, Chargé de Recherche CNRS, IsTerre

Stéphanie SZENKNECT, Directrice de Recherche, ICSM

Magaly TRIBET, Directrice de Recherche, CEA ISEC

Sylvain PEUGET, Ingénieur de Recherche, CEA ISEC

Victor PIOVESAN, Ingénieur de Recherche, ORANO

Florent TOCINO, Ingénieur de Recherche, EDF

Présidente du jury

Rapporteuse

Rapporteur

Examineur

Directrice de thèse

Encadrante

Encadrant/Invité

Invité

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

A mon grand-père, Papi Momond

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit de trois années (+6 mois, merci la Covid) de collaboration entre le Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs du CEA Marcoule (mon laboratoire d'accueil) et le Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

J'ai également eu la chance de travailler avec d'autres laboratoires du CEA Marcoule mais aussi avec des entreprises et des laboratoires à travers la France (et même en Angleterre).

Je remercie donc toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à mon travail de thèse.

Pour commencer, je souhaite remercier Madame Aurélie Verney-Carron et Monsieur Frederico Garrido d'avoir accepté de rapporter mon travail. Merci pour votre lecture attentive et vos remarques pertinentes.

Merci à Madame Diane Rebiscoul d'avoir présidé ce jury de thèse et de nous avoir donné de nombreuses pistes pour la suite.

Merci à Monsieur Damien Daval d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'avoir émis des hypothèses très intéressantes.

Merci à Monsieur Victor Piovesan et Monsieur Florent Tocino d'avoir pris part au jury. Merci de m'avoir accompagnée avec bienveillance pendant ces trois années.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont travaillé avec moi au quotidien.

Merci à Stéphanie Szenknect, ma directrice de thèse, d'avoir joué son rôle à merveille. Merci pour ton écoute, ton soutien, ta gentillesse, ta disponibilité et pour toutes tes connaissances (humaines et matérielles) qui ont permis d'enrichir mon sujet de thèse. Travailler quotidiennement avec toi a été un réel plaisir !

Merci à Magaly Tribet, mon encadrante de thèse, d'avoir réussi à mener de front, avec autant d'implication, la relecture de mon manuscrit et son nouveau poste de chef de projet. Merci pour ton soutien, ta bonne humeur et ton incroyable réactivité !

Merci à Sylvain Peugeot, mon encadrant de thèse et chef de laboratoire, d'avoir su m'accorder autant de temps malgré son poste très prenant. Merci pour ta confiance et ton infinie bienveillance. Lors de ma soutenance tu m'as dit que le but importait peu et que seul le chemin comptait. Pour moi, ce qui est certain, c'est que je suis très heureuse d'avoir croisé ton chemin.

Merci à Hélène Arena, mon encadrante de thèse non officielle, d'avoir rejoint notre équipe et de m'avoir si bien accompagnée durant ma fin de thèse. Merci pour ta positivité contagieuse, ta gentillesse, ta bienveillance et ton soutien moral et scientifique. Tu es un véritable rayon de soleil, ne change rien !

Merci à vous 4 de ne jamais m'avoir abandonnée malgré les obstacles qui ont été plus que nombreux. J'ai énormément appris à vos côtés, scientifiquement bien sûr mais aussi humainement. Vous avez changé ma vie !!! Je n'oublierai jamais tout ce que nous avons partagé..

Merci à tous les membres du LMPA !

Merci à Valérie pour son soutien administratif.

Messieurs de C18/C19 et du L29, même si je n'ai pas eu beaucoup l'occasion de travailler en zone avec vous, j'ai apprécié chaque moment que nous avons pu partager. Gardez votre bonne humeur !

PS : Bruno, ne t'inquiète pas, je prendrai soin de tes lavandes ☺.

Mesdames du L30, merci pour votre gentillesse et votre bienveillance. J'ai toujours pu compter sur vous pendant ces trois années et je vous en remercie. Encore merci à Véro, mon « ange-gardien ».

Merci à Sarah pour son REX et son soutien informatique.

Merci à Sandrine pour le temps passé devant le Raman. Merci pour ton immense soutien et pour tout ce que nous avons partagé. Aurélien, tu es entre de bonnes mains. Bon courage à toi, le dernier thésard du LMPA !

Camille et Kaythleen, je ne vous ai pas beaucoup vues mais j'ai été contente de vous rencontrer et je vous souhaite le meilleur pour la suite de vos études.

Je souhaite également remercier les non-permanents que j'ai croisés au LMPA. Merci à Lola, Neila, Pierrick, Valentin et Trilce. Je suis très heureuse de vous avoir rencontrés et d'avoir partagé un bout de chemin avec vous. Merci à François d'avoir partagé mon bureau mais aussi mes joies, mes peines, mes doutes... Ce fut un vrai plaisir de travailler avec toi.

Merci à tous les membres du LCLT.

Merci à Nicole, Stéphane, Christophe et Frédéric pour les échanges scientifiques toujours pertinents que nous avons eus.

C'est aussi dans ce laboratoire que j'ai rencontré des amis extraordinaires. Léa, Leila, Mélanie, Nicolas, merci pour...TOUT !!!

Merci à mes amies du couloir, Marie-Margaux et Pauline de ne jamais avoir fermé la porte. Merci pour votre écoute et votre soutien de tous les instants. J'espère ne pas vous perdre de vue ☺.

Merci à mes amis du LIME de m'avoir accueillie dans leurs bureaux. Merci pour votre bonne humeur débordante. Vous êtes le remède idéal contre les coups de blues ! Un merci particulier à Malvina, Thibault et Théo. Merci pour votre soutien sans failles !

Du côté de l'ICSM, j'aimerais remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées. C'est ici que tout a commencé pour moi quand je suis arrivée pour mon stage de Licence 3. Merci à tous mes tuteurs, Matthieu Virost, Julien Martinez et Nicolas Clavier, de m'avoir donné le goût de la Recherche. Merci également à Nicolas Dacheux et Jérôme Maynadie de m'avoir acceptée dans leur Master.

Toujours à l'ICSM, merci à Béatrice Baus-Lagarde de m'avoir permis de manipuler l'ICP, à Renaud Podor pour mes jolies images MEB et à Xavier Le Goff pour sa super macro pour le traitement des images MET.

J'ai donc eu la chance et le plaisir de rencontrer des personnes extraordinaires au CEA Marcoule mais j'ai également fait de belles rencontres à l'extérieur.

Merci à Bruno Boizot, Olivier Cavani et Romain Grasset (LSI, Saclay) pour les irradiations avec des électrons.

Merci à Cyril Bachelet et Jérôme Bourçois (IJCLab, Orsay) pour les irradiations avec des ions Au.

Merci à Laurent Duffours et Pascale Colombel (Prime Verre, Montpellier) pour la préparation des échantillons.

Un grand merci à Thibault Charpentier (CEA Saclay) pour les analyses RMN.

Merci à Martiane Cabié (CP2M, Université Aix-Marseille) pour la préparation des lames FIB. Merci pour ta patience et ta réactivité !

Un grand merci à Pierre Benigni et Georges Mikaelian (IM2NP, Université Aix-Marseille) pour les mesures DSC. Merci pour ces résultats novateurs !

Un grand merci aussi à Joséphine Lai Kee Him (CBS, Montpellier) et à Anamul Haq Mir (Université d'Huddersfield) pour les observations MET en mode cryogénique. Joséphine, cela a été un réel plaisir de partager toutes ces journées avec toi devant le microscope ☺.

Merci à Elodie Chauvet, Loan Lai et Charbel Roukoss (Tescan Analytics, Fuveau) pour les analyses ToF-SIMS et XPS.

Merci aussi à Laurent Dupuy et Carol Grossiord (Serma Technologies, Ecully) pour les analyses ToF-SIMS et XPS.

Enfin, je tiens à remercier ma famille. Merci à vous d'avoir bousculé vos emplois du temps et d'être venus aussi nombreux le jour de ma soutenance. Je pense que nous avons battu des records ☺. Merci infiniment d'avoir été présents du début à la fin de cette aventure et surtout d'être présents quoi qu'il arrive. Merci à certains d'avoir fait des heures d'avion ou de bateau pour être à mes côtés. Merci à mes grands-parents d'avoir fait le déplacement malgré la chaleur. Merci aussi à ceux (famille et amis) qui n'ont pas pu venir mais qui m'ont tout autant soutenue. Merci à mes parents de m'avoir supportée, encouragée, épaulée...et merci d'avoir rendu cette journée du 16/06/22 INOUBLIABLE !!!

Table des matières

Introduction générale	21
1. Contexte : la gestion des déchets radioactifs en France.....	23
1.1. Secteurs concernés	23
1.2. Distinguer les déchets radioactifs	23
1.3. Classer les déchets radioactifs	24
2. Gestion des déchets de haute activité.....	25
2.1. Vitrification des déchets	26
2.2. Le choix du stockage en formation géologique profonde : le projet Cigéo	27
2.3. Évolution du stockage à long terme.....	28
3. Objectifs de mon travail de thèse	30
Chapitre 1 : Etat de l'art	33
1. La structure des verres d'oxydes ou des verres de silicates	35
1.1. Qu'est-ce qu'un verre ?.....	35
1.2. Ordre à courte et moyenne distance	38
1.3. Structure du verre ISG, référence internationale pour l'étude des verres nucléaires.....	40
2. L'altération des verres nucléaires de borosilicate	41
2.1. Mécanismes mis en jeu lors de l'altération par l'eau de la matrice vitreuse	41
2.2. Cinétiques associées	43
2.3. Application au verre ISG : étude de la pellicule d'altération formée en régime de vitesse résiduelle.....	47
2.4. Bilan : altération du verre ISG et représentativité vis-à-vis du verre SON68.....	51
3. L'auto-irradiation du verre nucléaire.....	52
3.1. Les différents types de rayonnements et leurs propriétés.....	52
3.2. Méthodologie d'étude de l'irradiation.....	56
3.3. Impact de l'irradiation sur la structure et les propriétés du verre ISG	58
3.4. Représentativité du verre ISG vis-à-vis du verre SON68 ?.....	68
4. L'irradiation couplée à l'altération	70
4.1. Impact du débit de dose	70
4.2. Impact de la dose.....	72
4.3. Bilan	78
5. Conclusion : intérêt de l'étude	80
Chapitre 2 : Matériaux, irradiations et méthodes	83
1. Matériau d'étude : le verre ISG	85
1.1. Composition chimique	85

Table des matières

1.2. Elaboration.....	86
1.3. Préparation des échantillons	86
2. Protocoles expérimentaux.....	87
2.1. Scénarios de pré-irradiation.....	87
2.2. Altération sous eau	92
3. Techniques de caractérisation du solide.....	97
3.1. Etude de la structure du verre ISG	97
3.2. Etude des propriétés macroscopiques du verre ISG	99
3.3. Etude de l'énergie stockée du verre ISG	104
3.4. Etude des propriétés de surface du verre ISG	105
3.5. Suivi de l'altération	109
3.6. Caractérisation fine de la pellicule d'altération	111
4. Méthodes d'analyse de la solution	116
4.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	116
4.2. ICP-AES.....	117
5. Conclusion du chapitre	118
Chapitre 3 : Impact d'une pré-irradiation (dose électronique et/ou nucléaire) sur la structure, les propriétés macroscopiques et de surface du verre ISG.....	121
1. Etude de la structure	123
1.1. Spectroscopie Raman.....	123
1.2. Spectroscopie Infrarouge.....	125
1.3. RMN.....	127
2. Etude des propriétés macroscopiques du verre ISG	129
2.1. Densité/Masse volumique	129
2.2. Dureté	132
3. Etude de la répartition des éléments à cœur du verre en fonction du scénario d'irradiation	133
4. Etude des propriétés de surface du verre ISG	135
4.1. Rugosité de surface.....	135
4.2. Tension de surface	136
5. Impact de l'irradiation sur l'énergie stockée et la température fictive du verre ISG	141
5.1. Détermination de l'énergie stockée d'un verre ISG irradié avec des électrons.....	143
5.2. Détermination de la température fictive d'un verre ISG irradié avec des électrons	144
6. Discussion.....	146
6.1. Effet du scénario d'irradiation sur la structure du verre ISG	146

6.2. Effet de l'irradiation avec des électrons sur l'énergie stockée et la température fictive du verre ISG	147
6.3. L'ISG est-il un bon simulant du verre SON68 en ce qui concerne le vieillissement sous rayonnement ?	148
6.4. Qu'en est-il du vieillissement complexe sous rayonnement du verre nucléaire ?	151
7. Conclusion	152
Chapitre 4 : Impact d'une pré-irradiation (dose électronique et/ou nucléaire) sur l'altération du verre ISG	155
1. Etude de la cinétique d'altération	157
1.1. Régime de vitesse initiale	157
1.2. Régime de formation de la pellicule d'altération	163
2. Caractérisation fine de la pellicule d'altération	185
2.1. Etude de sa rugosité aux interfaces	185
2.2. Etude de sa densité électronique	187
2.3. Etude de sa microstructure	190
3. Bilan	201
Chapitre 5 : Discussion générale, conclusions et perspectives	205
Références bibliographiques	219
Annexes	231

Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : Répartition du volume de déchets radioactifs par secteur économique fin 2018 (ANDRA). 23

Figure 2 : Cycle du combustible nucléaire. Mon travail de thèse s'inscrit dans la dernière étape entourée en rouge. 25

Figure 3 : Principe de confinement des produits de fission (PF) dans la matrice vitreuse (a). Un bloc de verre de confinement de type borosilicate, tel que le verre R7T7 français (b) (GODON, PEUGET ET AL. 2012). 26

Figure 4 : Principaux éléments chimiques contenus dans un verre nucléaire type. Facteurs d'optimisation de celui-ci (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017). 27

Figure 5 : Vue schématique de l'installation prévue dans le cadre de Cigéo (ANDRA). 28

Figure 6 : Concept multi-barrières envisagé pour confiner les déchets vitrifiés (ROBINEAU 2018). ... 28

Figure 7 : Evolution de la dose (électronique et balistique) et du débit de dose d'un colis de déchets de verre de type R7T7 calculée par décroissance isotopique à l'aide du logiciel CALDERA (adapté de (MOUGNAUD 2016)). A noter que « balistique » est ici synonyme de « nucléaire ». 29

Figure 8 : Schématisation des différentes phases intervenant dans l'évolution des colis de déchets dans un stockage en formation géologique profonde. 29

Figure 9 : Représentation de SiO₂ cristal (a), de SiO₂ amorphe (b) et d'anneaux à 3, 4 et 6 membres dans un verre de silice (c) (ELLIOTT 1991). 35

Figure 10 : Rupture d'une liaison Si-O-Si (BO : Bridging Oxygen ou atome d'oxygène pontant) et création de deux atomes d'oxygène non pontants (NBO ou Non Bridging Oxygen) par ajout de Na₂O (WARREN 1941). 36

Figure 11 : Représentation du rôle du compensateur de charge au voisinage des cations formateurs, le sodium étant considéré comme le principal compensateur de charge du polyèdre [AlO₄]⁻ (GASNIER 2013). 36

Figure 12 : Polymérisation du réseau silicaté avec la substitution de deux molécules SiO₂ par une molécule Al₂O₃ dans un verre de silicate de sodium (ZARZYCKI 1982, BARTON AND GUILLEMET 2005). 37

Figure 13 : Description de l'angle de la liaison Si-O-Si, β_0 , et des angles de torsion α_1 et α_2 (WRIGHT 1994). 39

Figure 14 : Evolution de la vitesse d'altération d'un verre silicaté d'intérêt nucléaire et phénomènes prépondérants expliquant le changement de régime de vitesse (GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012). 43

Figure 15 : Schéma résumant les principales observations issues de la caractérisation par SAT, MET et ToF-SIMS d'échantillons de verre ISG altérés dans des conditions de saturation en silice (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017). 45

Figure 16 : Evolution de la PMN_B (ici notée NL(B)) du verre ISG en fonction de la racine carrée du temps de lixiviation. Le verre a été altéré à différents pH : 6,9 (rose), 7,6 (jaune) et 9 (noir) (ARENA, REBISCOUL ET AL. 2019). 46

Figure 17 : Schéma bilan des interactions entre les mécanismes impliqués dans le régime de vitesse résiduelle (GIN, GUO ET AL. 2020). 49

Figure 18 : Représentation schématique du réseau de pores dans un gel passivant (GIN, COLLIN ET AL. 2018). 50

Figure 19 : Cliché MET d'une pellicule d'altération développée dans l'eau pure à la surface du verre SON68 (90°C, conditions statiques) où est observé en coupe le développement d'une couche de gel à

la surface de l'échantillon de verre. L'interface initiale verre sain/solution se situe entre le gel et les phases secondaires (GODON, PEUGET ET AL. 2012).	51
Figure 20 : Schématisation des désintégrations α et β^- et d'une transition γ (MOUGNAUD 2016).	52
Figure 21 : Nature majoritaire de l'interaction rayonnement gamma / matière en fonction du numéro atomique de l'élément constitutif du matériau et de l'énergie du rayonnement (TABATA, ITO ET AL. 1991).	53
Figure 22 : Schéma de l'interaction Compton montrant la collision d'un photon sur un électron au repos. L'angle de diffusion du photon et celui de l'électron sont indiqués.	54
Figure 23 : Variation du pouvoir d'arrêt (stopping power) nucléaire (S_n) et électronique (S_e) en fonction de l'énergie de la particule incidente. Exemple des ions aluminium dans l'aluminium (ZIEGLER, BIRSACK ET AL. 2008).	54
Figure 24 : Variation du pouvoir d'arrêt (stopping power), dans un verre ayant la même densité que le verre ISG, en fonction de l'énergie des électrons.	55
Figure 25 : Evolution de la dose de désintégration α au sein de verres contenant différents teneurs en $^{244}\text{CmO}_2$ (communication personnelle, S. Peugeot). Le trait horizontal orange indique la dose reçue à 10 000 ans par les verres nucléaires français produits selon la spécification 300AQ16.	56
Figure 26 : Mécanisme de formation de l'oxygène moléculaire au sein du réseau vitreux (MIR 2015).	59
Figure 27 : Variation du spectre Raman du verre ISG en fonction de la dose (adaptée de (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999)).	60
Figure 28 : Variation du pourcentage des espèces Q^3 et Q^4 du verre à 3 oxydes en fonction de la dose d'irradiation (MIR 2015).	60
Figure 29 : Spectres Raman du verre ISG sain, irradié He et irradié Kr [adapté de (ABBAS, SERRUYS ET AL. 2000)].	61
Figure 30 : Déconvolution de la bande des Q^n mesurée sur la partie non irradiée du verre ISG (figure de gauche) et sur la partie irradiée avec une fluence de $3,45 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ (figure de droite) (KARAKURT 2014).	62
Figure 31 : Spectre Raman du verre ISG sain (noir) et irradié avec des ions Au à différentes fluences (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018).	63
Figure 32 : Spectres Raman du verre ISG sain (rose), irradié avec des ions He 2 MeV (gris) et irradié avec des ions Au 14 MeV (rouge) [adapté de (MIR 2015)].	63
Figure 33 : Comparaison entre les spectres RMN MAS 11B (9,4T) de verres ISG-Cm endommagés et recuits ISG-Cm (en haut) et comparaison entre le verre ISG vierge et le verre ISG endommagé avec des ions Xe (92 MeV) et Au (1–7 MeV) pour une acquisition à un champ magnétique supérieur (11,7T) (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016). A noter que l'irradiation avec des ions Xe 92 MeV entraîne un autre type d'interaction rayonnement-matière (création de traces ioniques par excitation électronique). .	65
Figure 34 : Spectres Raman du verre ISG dopé en $^{244}\text{CmO}_2$ à différentes doses de désintégrations α (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018).	65
Figure 35 : Variation de la dureté du verre BS3 (gauche) et du verre SON68 (droite) en fonction de la dose (MIR 2015).	66
Figure 36 : Variation du gonflement du verre BS3 irradié aux électrons puis aux ions Xe. Le gonflement a été calculé en divisant la hauteur de marche par le parcours des ions Xe dans le verre (environ $12,5 \mu\text{m}$) (MIR, MONNET ET AL. 2017).	66
Figure 37 : Vitesse initiale d'altération (r_0) du verre SON68 en fonction de la dose cumulée α . Les résultats ont été comparés à la gamme de valeurs de r_0 obtenue pour des verres non radioactifs (rectangle gris) (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007).	72

Figure 38 : Perte de masse normalisée en bore (NL B) en fonction de la racine carrée du temps, avec des triangles roses, des losanges verts et des cercles bleus représentant un verre recuit dopé $^{238/239}\text{PuO}_2$, un verre dopé $^{238/239}\text{PuO}_2$ endommagé et verre dopé $^{244}\text{CmO}_2$, respectivement (TRIBET, MARQUES ET AL. 2021). 74

Figure 39 : Variation de la bande Q^a (carrés bleus), variation de dureté (étoiles violettes) et épaisseur altérée (triangles verts) en fonction de la dose pour le verre ISG irradié avec des ions Au (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018). 75

Figure 40 : Images MET d'un verre ISG non irradié et altéré pendant 58j (à gauche), d'un verre ISG irradié avec des ions Au (0,5 à 3,5 MeV, fluence $4,60 \cdot 10^{14}$ ions/cm²) et altéré pendant 13j (au centre) et 58j (à droite). Les lignes pointillées et les chiffres indiquent respectivement la limite entre le verre non altéré et sa pellicule d'altération et la valeur de l'épaisseur de cette couche (TRIBET, MIR ET AL. 2020). 77

Figure 41 : Pastille découpée en 6 après polissage. 86

Figure 42 : Photo de l'accélérateur Pelletron fabriqué par la société NEC. 88

Figure 43 : Profils de Na- normalisés par les ions totaux pour les échantillons e_FR (orange) et e_FNR (noir). 88

Figure 44 : Photo de la plateforme d'irradiation Aramis à Orsay. 89

Figure 45 : Distribution des ions Au dans le verre à partir du logiciel de simulation SRIM (noir) et des mesures ToF-SIMS pour l'échantillon Au (rose) et l'échantillon e+Au (bleu). Un facteur correctif de 1,3 (vert) a été appliqué sur la densité du verre dans notre cas. Une profondeur de 2,4 μm (rouge) a été choisie comme la profondeur maximale endommagée. 90

Figure 46 : Profil de dépôt d'énergie nucléaire des ions Au en fonction de la profondeur, obtenu par simulation via le logiciel SRIM après correction du facteur $\times 1,3$ 90

Figure 47 : Représentation schématique des différents scénarios d'irradiation vécus par les échantillons ISG. Pour les irradiations Au, une partie des échantillons non irradiés ou irradiés avec des électrons a été masquée avec une feuille d'aluminium. 91

Figure 48 : Représentation schématique d'un Savillex® (a), vu du haut (b) et zoom sur le monolithe dans son support (c). 92

Figure 49 : Représentation schématique d'un Savillex® contenant de la poudre de verre ISG non irradié et des monolithes. 93

Figure 50 : Positionnement des conteneurs en titane dans le support (a). Photo du dispositif thermorégulé (b). Schéma représentant les conteneurs en titane et leur contenu (c). 94

Figure 51 : Exemples d'ajustement de la bande Q^n sur le logiciel Wire en considérant 2 Gaussiennes avec des positions libres, labellisées Q^a et Q^b 98

Figure 52 : Représentation 3D (a) et 2D (b) de la hauteur de marche entre la zone non irradiée et la zone irradiée avec des ions Au. 102

Figure 53 : Détermination de la surface S de l'empreinte laissée par l'indenteur. 103

Figure 54 : Profondeur associée à la réponse mécanique mesurée par une indentation (KARAKURT 2014). 104

Figure 55 : Détermination graphique de l'épaisseur altérée à partir du profil du bore. 110

Figure 56 : Images MET cryo des lames FIB prélevées dans l'échantillon e+Au_77j et préparées selon la méthode 1 (à gauche) et la méthode 2 (à droite). 112

Figure 57 : Photo du porte échantillon rempli d'azote liquide. 113

Figure 58 : Bilan des différentes images obtenues après les principales étapes du traitement d'images. 114

Figure 59 : Répartition du diamètre moyen en fonction de la méthode de préparation utilisée. 115

Figure 60 : Diamètre moyen de chaque pore en fonction de sa distance à l'interface pellicule d'altération/eau.	116
Figure 61 : Cartographie en profondeur d'un verre ISG irradié avec des ions Au (a) et variation de la position de la bande R en fonction de la profondeur de focalisation dans l'échantillon (b).	123
Figure 62 : Spectres Raman acquis pour les différents échantillons de verre ISG : NI (vert), e- (orange), Au (rose), e-+Au (bleu).....	125
Figure 63 : Profondeur de pénétration de l'onde évanescente en IR-ATR. Le trait rouge représente la profondeur endommagée par les ions Au.	126
Figure 64 : Spectres IR-ATR acquis pour les différents échantillons de verre ISG : NI (vert), e- (orange), Au (rose), e-+Au (bleu) (a). Zoom sur la bande attribuée aux liaisons B-O. Cette bande a été normalisée afin de comparer les scénarios entre eux(b).	127
Figure 65 : Spectres RMN du ^{11}B , ^{23}Na , ^{29}Si et ^{27}Al des verres NI (vert) et e- (orange).....	128
Figure 66 : Spectre MQMAS de ^{27}Al montrant l'absence d'espèces AlO_5 et AlO_6	129
Figure 67 : Courbes de réflectivité décalées en échelle logarithmique, obtenues pour les verres NI (vert), e- (orange), Au (rose) et e-+Au (bleu) et les ajustements associés obtenus par le logiciel Reflex.	130
Figure 68 : Variation de la dureté en fonction de la charge appliquée pour les différents échantillons de verre ISG.	132
Figure 69 : Profils ToF-SIMS qualitatifs de répartition en profondeur des éléments en polarité positive (pour NI, e- FR et e- FNR) et en polarité négative (pour Au et e-+Au) de la surface jusqu'au cœur du verre.	134
Figure 70 : Images AFM filtrées avec retrait des rayures de polissage pour les 4 échantillons de verre ISG.	136
Figure 71 : Image d'une goutte d'eau déposée sur le verre non irradié (à gauche) et sur le verre e-+Au (à droite).	137
Figure 72 : Variation de l'angle de contact des différents échantillons avec les 4 solvants étudiés.	138
Figure 73 : Spectres XPS des verres Au et e-+Au acquis à 10 et 45°.	141
Figure 74 : Variation schématique du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température (a) et variation de la température fictive en fonction de la vitesse de refroidissement et de la relaxation structurale (b) (GIRARD 2012).	142
Figure 75 : Courbes DSC du verre NI (a), du verre e- (orange) et du verre régénéré (vert) (b). Zoom sur le point où se rejoignent les deux courbes (c). Ajustement de la courbe DSC du verre régénéré par un polynôme de degré 3 (d).	143
Figure 76 : Courbe de C_p en fonction de la température du verre régénéré. Détermination de la température fictive par égalité des aires.	144
Figure 77 : Calcul de l'aire entre les deux courbes DSC qui donne la différence d'enthalpie entre le verre e- et le verre régénéré (a). Détermination de la température fictive du verre e- à partir de l'égalité des aires (b) (GUO, POTUZAK ET AL. 2011).	145
Figure 78 : Perte de masse normalisée (PMN) des différents éléments du verre en fonction de la durée d'altération pour les 3 essais sur l'échantillon NI (NI_1,2,3) et les 3 essais sur l'échantillon Au (Au_1,2,3).....	159
Figure 79 : Evolution de la concentration en Si mesurée par ICP-AES et du pH pour les expériences 2 et 4.	165
Figure 80 : Pertes de masse normalisées, en fonction de la durée d'altération, calculées à partir des concentrations en bore et en sodium déterminées par ICP-AES sur des prélèvements réguliers de	

lixiviati. Résultats obtenus pour les expériences 2 et 4 (a). Zoom sur les temps courts (b). Comparaison avec les résultats obtenus par S. Mougnaud (MOUGNAUD 2016) au cours de sa thèse, entre 13 et 82 jours (c). 166

Figure 81 : Profil ToF-SIMS des différents éléments i selon la profondeur (exemple de l'échantillon non irradié altéré pendant 23 jours), après double normalisation du signal élémentaire brut..... 167

Figure 82 : Exemples de courbes de réflectivité décalées en échelle logarithmique pour les différents scénarios : NI (a), e- (c), Au (d) et e+Au (e). Un zoom des résultats obtenus pour le verre NI altéré pendant 109 jours est donné en (b) afin de mettre en évidence l'amplitude des oscillations qui permettent de déterminer l'épaisseur de la pellicule d'altération. Par exemple, pour cet échantillon, elle est de 165 nm. Les ajustements de ces courbes réalisés à l'aide du logiciel Reflex sont donnés en pointillés noirs..... 169

Figure 83 : Image MET en mode cryogénique d'un verre ISG irradié avec des électrons et altéré pendant 584 jours. Des repères visuels indiquent les zones d'intérêt. Les dépôts C et Pt utilisés lors de la préparation de la lame FIB sont illustrés mais ne présentent pas d'importance. 170

Figure 84 : Comparaison de l'épaisseur de la pellicule d'altération obtenue avec les différentes techniques, pour le verre non irradié (a). Zoom sur les temps courts d'altération (b). 171

Figure 85 : Évolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération calculée d'après l'analyse ToF-SIMS (profil du bore), MET et XRR des monolithes non irradiés (symboles vides) ou d'après les relâchements en bore dans le lixiviat représentatifs de la poudre de verre (symboles pleins). 172

Figure 86 : Epaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la durée d'altération pour les 4 scénarios séparément (a, b, c et d). Comparaison entre tous les scénarios (e). 174

Figure 87 : Epaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la racine carrée de la durée d'altération (a, b). La position du changement de régime cinétique est déterminée à l'aide de la méthode des résidus (c, d, e, f). 176

Figure 88 : Evolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la racine carrée de la durée d'altération pour un verre non irradié et un verre irradié avec des ions Au. Pour une échéance donnée, plusieurs fluences ont été étudiées afin d'augmenter la statistique. Le cercle rouge indique une potentielle rupture de pentes (adapté de (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018)). 178

Figure 89 : Vitesse d'altération en $\text{nm}\cdot\text{j}^{-1}$ (a, c, e et g) ou en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ (b, d, f et h) en fonction de la durée d'altération, calculée à partir du D_{app} déterminé pour chaque régime diffusif. Les barres d'erreur ont été calculées mais sont comprises dans l'épaisseur du trait. 180

Figure 90 : Vitesse d'altération en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en fonction du progrès de réaction pour le verre NI (a) et le verre Au (b), calculée à partir du D_{app} déterminé pour chaque régime diffusif. Les données sont comparées à la littérature (symbole en étoile, (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021)). Les valeurs de vitesse issues de la littérature ont également été calculées à partir du D_{app} . Les barres d'erreur ont été calculées mais sont comprises dans l'épaisseur du trait. 181

Figure 91 : Représentation schématique de l'écart de vitesse d'altération au cours du régime de vitesse initiale et des deux régimes diffusifs intervenant dans le régime de vitesse résiduelle. 184

Figure 92 : Evolution de la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré. Zoom sur les temps courts d'altération pour pouvoir comparer les 4 scénarios (encart rouge). 186

Figure 93 : Evolution de la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et la solution. Zoom sur les temps courts d'altération pour pouvoir comparer les 4 scénarios (encart rouge). 187

Figure 94 : Evolution de la densité électronique de la pellicule d'altération. Comparaison aux données de la littérature (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018) (a). Zoom sur les temps courts d'altération pour pouvoir comparer les 4 scénarios (encart rouge). Variation de la densité électronique de la pellicule d'altération en fonction de l'épaisseur de la pellicule d'altération (b). 189

Figure 95 : Image MET en mode cryogénique d'un verre ISG irradié avec des électrons et altéré pendant 584 jours. Des repères visuels indiquent les zones d'intérêt. Les pores correspondent aux petits points blancs dans la pellicule d'altération. 190

Figure 96 : Images MET en mode cryogénique des différents échantillons de verres ISG irradiés et altérés : étude de la formation de porosité au sein de la pellicule d'altération en fonction du scénario de pré-irradiation et de la durée d'altération. 191

Figure 97 : Evolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération en fonction du scénario de pré-irradiation et mise en évidence de l'apparition de porosité par analyses d'images cryo-MET. Quand le symbole est à moitié rempli, cela signifie que la porosité n'est pas présente sur toute la pellicule d'altération mais qu'à certains endroits..... 192

Figure 98 : Répartition du diamètre moyen des pores en fonction de la durée d'altération et du scénario de pré-irradiation..... 193

Figure 99 : Variation du diamètre moyen des pores en fonction de l'épaisseur altérée (a) et de la durée d'altération (b) pour chaque scénario de pré-irradiation. Les symboles vides désignent les échantillons qui ont été préparés avec la méthode 1. 194

Figure 100 : Répartition des pores par rapport à l'interface externe (interface entre la pellicule d'altération et la solution) en fonction de la durée d'altération et du scénario de pré-irradiation.... 195

Figure 101 : Répartition spatiale des pores vis-à-vis de l'interface entre la pellicule d'altération et la solution pour 3 échantillons ayant la même épaisseur de pellicule d'altération. 196

Figure 102 : Variation de la surface porale en fonction de l'épaisseur altérée (a) et de la durée d'altération (b) pour chaque scénario de pré-irradiation. Les symboles vides désignent les échantillons qui ont été préparés avec la méthode 1..... 197

Figure 103 : Evolution de la hauteur de marche entre la pellicule d'altération de la zone de référence et celle de la zone irradiée aux ions Au en fonction de la durée d'altération. 198

Figure 104 : Schéma décrivant les grandeurs permettant de calculer le gonflement du verre lié à l'altération. $E_{totale\ 1}$ représente l'épaisseur de la pellicule d'altération du verre NI ou e-, $E_{totale\ 2}$ celle du verre Au ou e+Au, h_i la hauteur de marche liée à l'irradiation, h_{a1} et h_{a2} les hauteurs de marche induites par l'altération pour chaque zone et h_t la hauteur de marche totale induite par l'altération..... 198

Figure 105 : Evolution du gonflement du verre en lien avec l'altération calculé à partir de l'hypothèse 1 (a) et de l'hypothèse 2 (b)..... 199

Figure 106 : Evolution du gonflement calculé à partir de l'hypothèse 1 jusqu'à 225 jours puis de l'hypothèse 2 à 386 et 584 jours, et de la surface porale des différents échantillons en fonction de la durée d'altération. 200

Figure 107 : Schéma bilan de la maturation de la pellicule d'altération au cours de l'altération au travers de l'évolution des rugosités aux interfaces, de la formation de la porosité au sein de la pellicule d'altération et du gonflement de cette dernière. 202

Figure 108 : Illustration du profil d'altération à l'interface verre/eau. Les épaisseurs des couches d'altération sont données à titre illustratif (TRIBET 2021). 209

Figure 109 : Schéma bilan de l'écart de vitesse d'altération entre un verre NI et un verre Au et des différents mécanismes intervenant lors de l'altération du verre. Les outils de caractérisation de l'état initial et final sont également indiqués. 210

Tableau 1 : Classification des déchets radioactifs suivant leur activité et leur durée de vie (ANDRA).	25
Tableau 2 : Classification des oxydes selon Zachariassen [extrait de (KARAKURT 2014)].	37
Tableau 3 : Définition des unités Q ⁿ du réseau silicaté, avec BO pour Bridging Oxygens et NBO pour Non Bridging Oxygens (MOUGNAUD 2016).....	38
Tableau 4 : Composition du verre ISG non altéré et du gel d'un verre ISG altéré obtenue par différentes méthodes [d'après (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017, COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018, GIN, COLLIN ET AL. 2018)]......	48
Tableau 5 : Spéciation de l'hydrogène et de l'oxygène dans le gel d'un verre ISG altéré pendant 1 an, à pH 7 et à 90°C (BO pour les oxygènes pontants et NBO pour les oxygènes non pontants) (GIN, COLLIN ET AL. 2018).....	48
Tableau 6 : Comparaison des processus d'interaction rayonnement-matière associés aux différentes sources d'irradiation dans les verres nucléaires (ROLLAND 2012).	55
Tableau 7 : Exemples de conditions d'irradiation externe pouvant être utilisées pour simuler différents types de désintégrations/rayonnements présents dans les verres nucléaires, en fonction du type d'interaction rayonnement/matière mis en jeu.	57
Tableau 8 : Modifications structurales et des propriétés physiques de différents verres soumis à différents scénarios d'irradiation interprétées par les auteurs comme une polymérisation (P) ou une dépolymérisation (DP) (1 : (ABBAS, SERRUYS ET AL. 2000), 2 : (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016), 3 : (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018), 4 : (MIR 2015), 5 : (PEUGET, DELAYE ET AL. 2014)).	69
Tableau 9 : Etat des connaissances (en gras) et des manques (en italique) sur l'impact de l'irradiation sur l'altération du verre. Un code couleur a été utilisé pour identifier le verre étudié. ...	79
Tableau 10 : Composition chimique théorique du verre ISG (FOURNIER 2015).	85
Tableau 11 : Composition chimique théorique du verre SON68 (MIR 2015).	86
Tableau 12 : Synthèse des conditions d'altération des différentes expériences. Les données indiquées en gris correspondent aux expériences complémentaires qui ont été suivies par XRR.	96
Tableau 13 : Contributions polaires et dispersives des solvants utilisés dans cette étude.....	106
Tableau 14 : Synthèse des outils utilisés, de la profondeur sondée associée et des échantillons étudiés.	109
Tableau 15 : Récapitulatif de la méthode de préparation utilisée pour les différentes lames FIB.	112
Tableau 16 : Variation du nombre de pores, du diamètre moyen et de la surface porale en fonction de la méthode de préparation de la lame FIB utilisée.....	115
Tableau 17 : Récapitulatif des longueurs d'ondes sélectionnées pour chaque élément et limite de détection associée.....	117
Tableau 18 : Contributions Q ^a et Q ^b , au sein de la bande Q ⁿ , pour chaque verre.	124
Tableau 19 : Impact de l'irradiation sur la densité/masse volumique déterminées à l'aide de différents outils.	131
Tableau 20 : Variation moyenne de la dureté pour les différents échantillons de verre ISG.	133
Tableau 21 : Rugosité des différents échantillons de verre ISG mesurée par AFM et XRR.....	136
Tableau 22 : Données d'entrée pour le calcul des composantes polaires et dispersives.	139
Tableau 23 : Calcul des coefficients intermédiaires.	139
Tableau 24 : Résolution des deux équations du second degré menant aux composantes polaires et dispersives.....	139
Tableau 25 : Tension de surface totale, part polaire et part dispersive obtenues pour les 4 échantillons avec les différents modèles étudiés.	140

Tableau 26 : Vitesse initiale d'altération en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour chaque élément du verre et pour chaque essai. La moyenne est calculée sur tous les éléments et sur les 3 essais confondus. Pour les valeurs moyennes de vitesse, l'incertitude correspond à deux fois l'écart-type.	160
Tableau 27 : Rappel des conditions d'altération et des outils de suivi de l'altération.	164
Tableau 28 : D_{app} (en m^2/s) obtenu pour chaque verre dans une plage de temps considérée. Comparaison avec les données de la littérature (valeurs en italique) (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021).	179
Tableau 29 : Vitesse résiduelle en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ déterminée à partir du point à 584 jours d'altération. Les données sont comparées à celles de la littérature (en italique) (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021).	182
Tableau 30 : Concentrations atomiques obtenues par XPS pour l'échantillon NI altéré 23 jours.	188

Introduction générale

1. Contexte : la gestion des déchets radioactifs en France

Les déchets radioactifs français proviennent de l'industrie électronucléaire mais pas uniquement. Afin de trouver une solution de gestion adaptée à chaque type de déchets, ces derniers sont classifiés en fonction de leur niveau de radioactivité et de leur durée de vie.

1.1. Secteurs concernés

Comme toute activité humaine, le secteur électronucléaire produit des déchets, qui pour certains sont radioactifs. En France, près de 1200 producteurs sont concernés. Plus de la moitié des déchets radioactifs, en volume, provient de l'industrie électronucléaire. Toutefois, la recherche, la médecine, la Défense nationale ou encore l'industrie classique utilisent également régulièrement des substances radioactives (Figure 1).

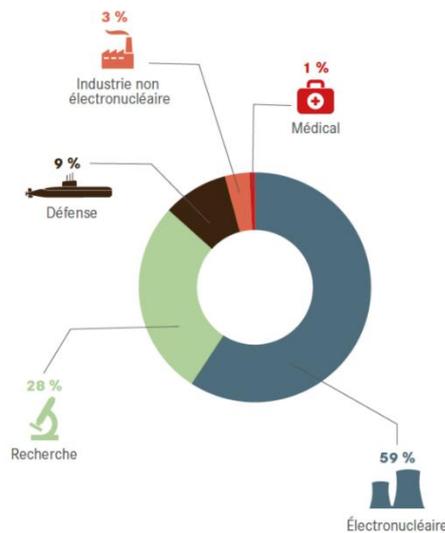


Figure 1 : Répartition du volume de déchets radioactifs par secteur économique fin 2018 (ANDRA).

Ainsi, chaque producteur doit déclarer sa production annuelle à l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), qui gère ensuite l'ensemble de ces déchets.

1.2. Distinguer les déchets radioactifs

Afin de garantir une gestion la plus adaptée et la plus fiable possible à chaque type de déchets, ceux-ci sont classés en catégories présentant des caractéristiques similaires. En France, cette classification repose notamment sur deux paramètres, qui donnent leur nom aux déchets (ANDRA) :

- **leur niveau de radioactivité** : en fonction de la quantité et de la nature des substances qu'ils contiennent, ces déchets sont très faiblement, faiblement, moyennement ou hautement radioactifs.
- **leur durée de vie** : qui dépend du temps pendant lequel les substances qu'ils contiennent resteront radioactives. Les déchets contiennent tous un mélange de substances à vie courte (période radioactive ≤ 31 ans) et à vie longue (période > 31 ans). Mais par simplification, les

déchets contenant une majorité de substances à vie courte ou à vie longue sont appelés respectivement, déchets à vie courte et déchets à vie longue.

1.3. Classer les déchets radioactifs

Des paramètres présentés dans le paragraphe précédent (1.2) découlent six catégories de déchets radioactifs (ANDRA) :

- **Vie très courte (VTC)** : ces déchets résultent essentiellement des applications médicales de la radioactivité (diagnostics ou thérapie). Les éléments radioactifs ont une période inférieure à 100 jours.
- **Très faible activité (TFA)** : la radioactivité de ces déchets peut être proche de la radioactivité naturelle. Ces déchets TFA sont principalement constitués de gravats (bétons, plâtres, terres) et ferrailles (charpentes métalliques, tuyauteries) ayant été très faiblement contaminés. Ils sont stockés dans une installation spécifique, le Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (Cires) dans l'Aube.
- **Faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC)** : ils comprennent essentiellement des matériels utilisés dans différentes activités liées aux installations nucléaires : vêtements, outils, filtres... Ces déchets caractérisés par leur vie courte sont généralement compactés, puis conditionnés dans des fûts en métal ou en béton avant de pouvoir être stockés au Centre de stockage de l'Aube (CSA).
- **Faible activité à vie longue (FA-VL)** : ces déchets sont pour l'essentiel issus d'activités anciennes. Ils regroupent différents types de déchets comme les déchets dits "radifères" ou "de graphites". Les premiers résultent principalement de l'utilisation de minerais légèrement radioactifs, alors que les seconds proviennent de la première génération de centrales nucléaires (Uranium Naturel Graphite Gaz), aujourd'hui arrêtées et en cours de déconstruction. Pour ces déchets, un stockage en faible profondeur est à l'étude.
- **Moyenne activité à vie longue (MA-VL)** : ces déchets sont principalement produits par l'industrie électronucléaire et proviennent des opérations de traitement des combustibles utilisés dans les réacteurs nucléaires. Leur niveau de radioactivité et leur durée de vie amènent aujourd'hui à concevoir un centre de stockage profond, à environ 500 mètres sous terre (projet Cigéo), décrit plus précisément par la suite.
- **Haute activité (HA)** : ce sont les déchets les plus radioactifs produits en France. Ils proviennent pour la plupart, de l'industrie électronucléaire. Ils correspondent essentiellement aux résidus hautement radioactifs issus du traitement des combustibles utilisés dans les centrales nucléaires et sont constitués en grande partie des produits de fission et des actinides mineurs formés en réacteur lors de la fission du combustible. Ils peuvent avoir une durée de vie très longue (plusieurs centaines de milliers d'années). Tout comme les MA-VL, ils sont destinés à être stockés en site géologique profond.

Ces différentes catégories sont répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Classification des déchets radioactifs suivant leur activité et leur durée de vie (ANDRA).

Catégorie	Déchets dits à vie très courte	Déchets dits à vie courte	Déchets dits à vie longue
Très faible activité (TFA)	VTC Gestion par décroissance radioactive	TFA Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA)		FMA-VC Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	FA-VL Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA)			MA-VL Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA)	Non applicable		HA Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)

2. Gestion des déchets de haute activité

La France a fait le choix de retraiter le combustible utilisé de manière à économiser une partie de la ressource uranium au travers de la fabrication de combustible MOx. Ce recyclage permet également de réduire la radiotoxicité des déchets ultimes ainsi que leur volume. Ces résidus (HA) sont conditionnés dans des colis de déchets sous forme vitrifiée et entreposés dans l'attente de leur stockage éventuel en couche géologique profonde (projet Cigéo). Mon sujet de thèse s'inscrit dans le cadre de ce mode de gestion (Figure 2). Il vise à étudier le vieillissement de la matrice vitreuse de ces colis pendant toute la durée du stockage.

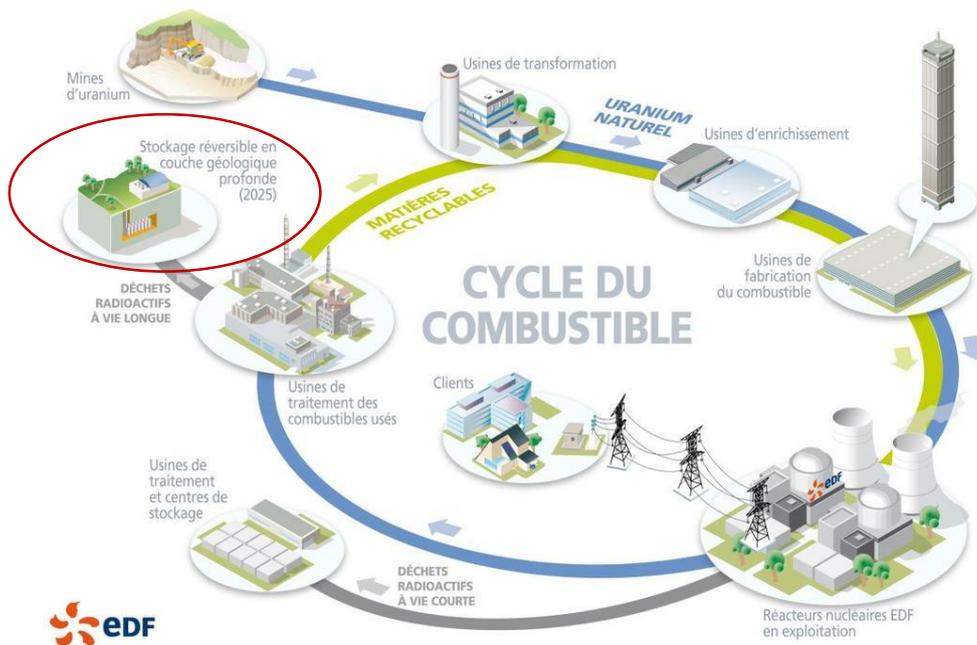


Figure 2 : Cycle du combustible nucléaire. Mon travail de thèse s'inscrit dans la dernière étape entourée en rouge.

2.1. Vitrification des déchets

Le procédé PUREX (acronyme de l'anglais Plutonium, Uranium, Reduction, Extraction) de traitement des combustibles usés permet de séparer les déchets ultimes de la matière valorisable (U et Pu). Ils sont vitrifiés selon un procédé en deux étapes (calcination – vitrification). Le verre ainsi élaboré (1100°C) est coulé dans des conteneurs en acier inoxydable. Ce verre n'est pas une matrice d'enrobage, il existe des liaisons chimiques entre les radionucléides confinés et les éléments formateurs du verre (Figure 3a). La composition chimique de ce verre doit être adaptée au type de déchets à vitrifier et à la teneur en déchets dans le verre. La variété des déchets à vitrifier et des procédés de retraitement-vitrification mis en œuvre à l'échelle industrielle dans différents pays (France, UK, USA, Russie, Allemagne, Japon, Inde) conduisent à élaborer différentes compositions de verres (Figure 4) : les verres de borosilicate (Figure 3b) et les verres d'alumino-phosphate (Russie). Ces compositions de verre doivent répondre à plusieurs critères (Figure 4) dont la faisabilité technologique et les propriétés de confinement. Un conteneur de déchets vitrifiés produit par Orano à l'usine de la Hague, contient environ 400 kg de verre pour 60 – 70 kg de produits de fission et actinides (ANDRA). En attendant que le site de stockage Cigéo soit opérationnel, les colis sont entreposés dans des installations prévues à cet effet.

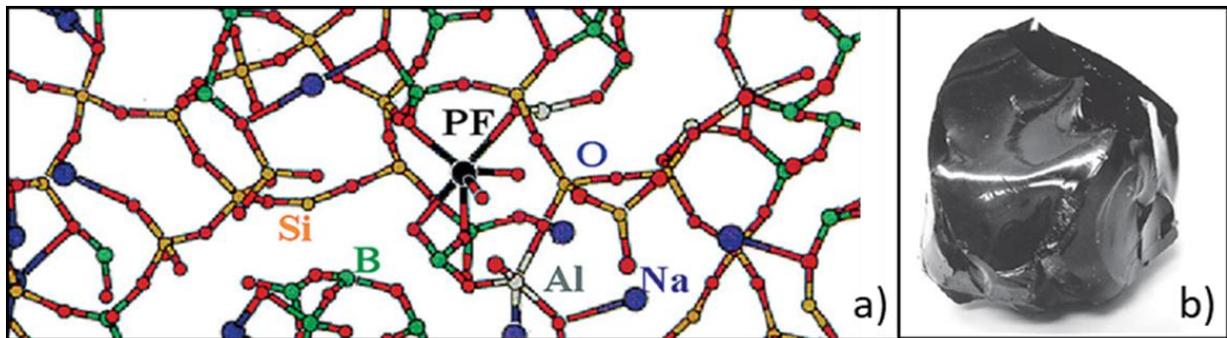


Figure 3 : Principe de confinement des produits de fission (PF) dans la matrice vitreuse (a). Un bloc de verre de confinement de type borosilicate, tel que le verre R7T7 français (b) (GODON, PEUGET ET AL. 2012).

La composition chimique de ce verre R7T7 n'est pas rigoureusement fixe, elle est en effet caractérisée par un domaine de composition. De plus, le taux maximum d'incorporation d'oxydes de produits de fission et d'actinides mineurs est aujourd'hui fixé à 18,5% massiques (GIN, GODON ET AL. 2004).

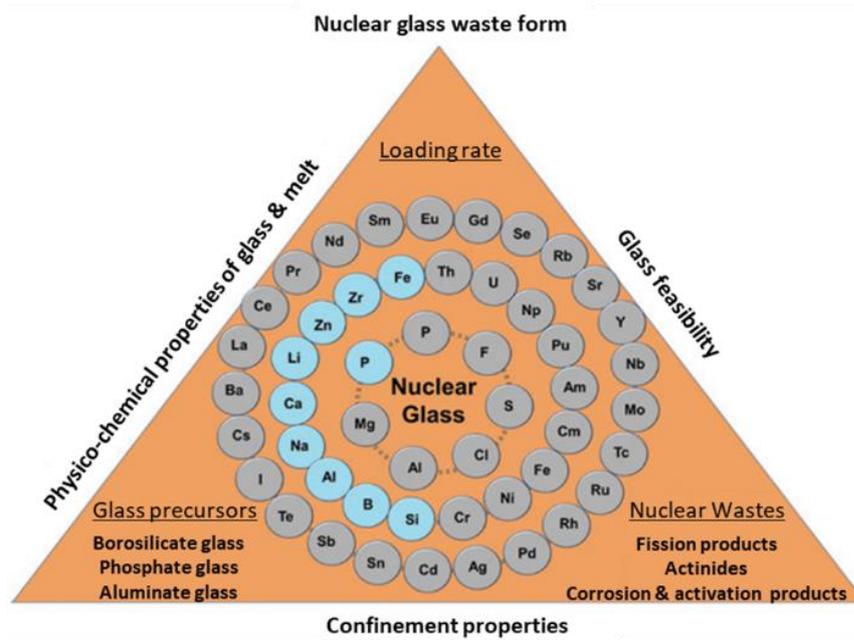


Figure 4 : Principaux éléments chimiques contenus dans un verre nucléaire type. Facteurs d'optimisation de celui-ci (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017).

2.2. Le choix du stockage en formation géologique profonde : le projet Cigéo

Le projet Cigéo (Figure 5) est étudié par l'ANDRA depuis plus de 25 ans. Le lieu retenu, sur le site de Bure, a été choisi pour ses caractéristiques géologiques. En effet, à 500 m de profondeur, se trouve une épaisse couche argileuse du Callovo-Oxfordien (COx). Si les échelles de temps associées à la durée de vie des déchets radioactifs (jusqu'au million d'années) nous dépassent complètement, il s'agit de temps très courts pour la géologie. Par exemple, la couche d'argile du COx est stable depuis sa formation il y a 160 millions d'années (ANDRA). Ses propriétés en font une barrière naturelle pour confiner la radioactivité. En effet, l'eau circule très peu dans cette roche du fait de sa perméabilité hydraulique. De plus, les radionucléides les moins mobiles sont retenus à la surface de l'argile du fait de ses propriétés de sorption (remarquables).

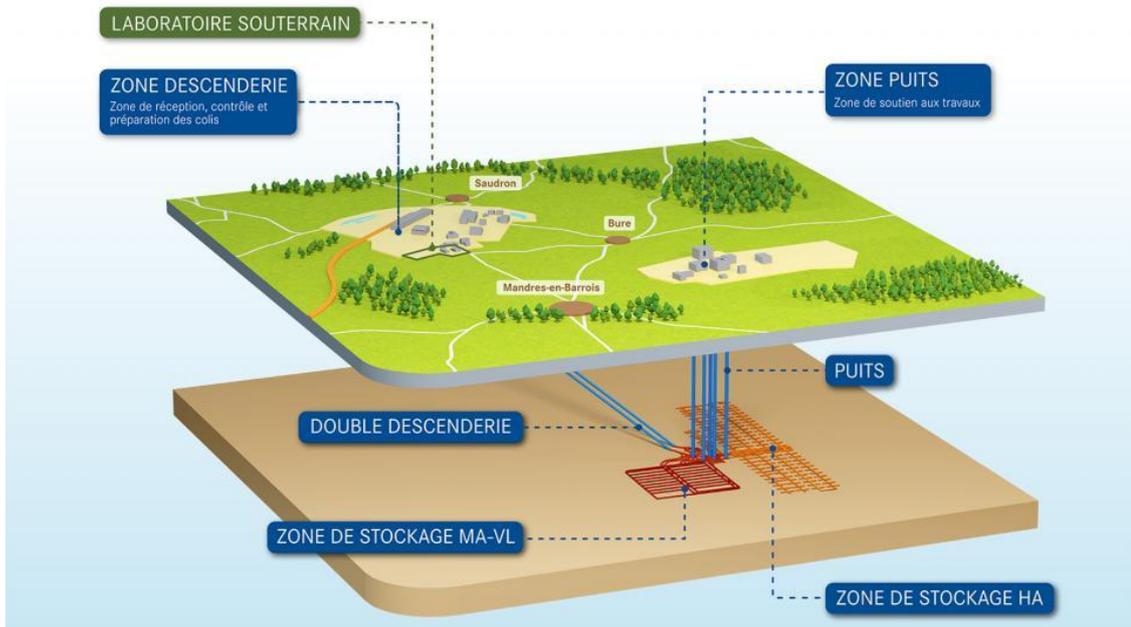


Figure 5 : Vue schématique de l'installation prévue dans le cadre de Cigéo (ANDRA).

Outre la couche d'argile, d'autres barrières sont présentes pour retarder le contact entre les colis de déchets et l'environnement. En effet, ce type de stockage repose sur un concept multi-barrières qui est présenté en Figure 6.

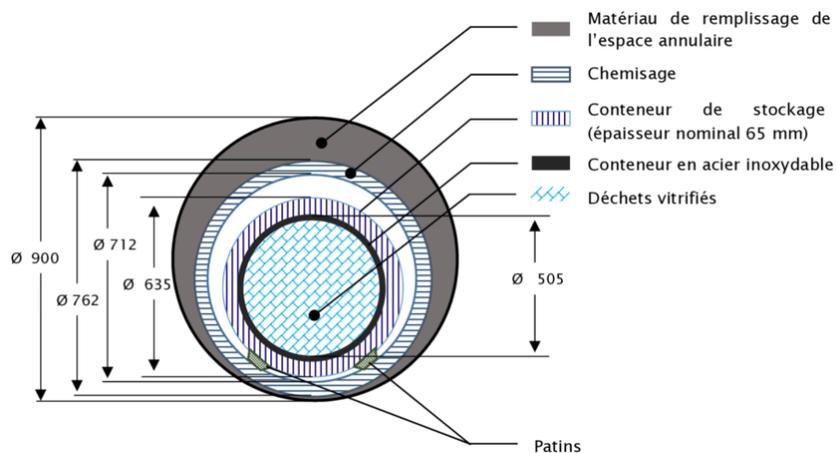


Figure 6 : Concept multi-barrières envisagé pour confiner les déchets vitrifiés (ROBINEAU 2018).

2.3. Évolution du stockage à long terme

Une fois que les colis de déchets seront introduits dans le site de stockage, le verre évoluera dans un premier temps en système fermé et sera soumis à sa propre irradiation (Figure 7). En effet, les éléments radioactifs contenus dans le verre sont des produits de fission et des actinides mineurs qui sont responsables de l'auto-irradiation du colis de verre. Les produits de fission donnent lieu à des désintégrations β accompagnées de transitions γ qui prédominent sur le court terme (500 premières années), alors que les désintégrations α associées aux décroissances des actinides ont une contribution majoritaire après cette durée (Figure 7). Dans un verre de type R7T7, les principaux isotopes

responsables de son auto-irradiation sont le ^{244}Cm , l' ^{241}Am , l' ^{243}Am et le ^{239}Np pour les actinides et le ^{137}Cs , le ^{90}Sr et l' ^{90}Y pour les produits de fission (MIR, MONNET ET AL. 2017).

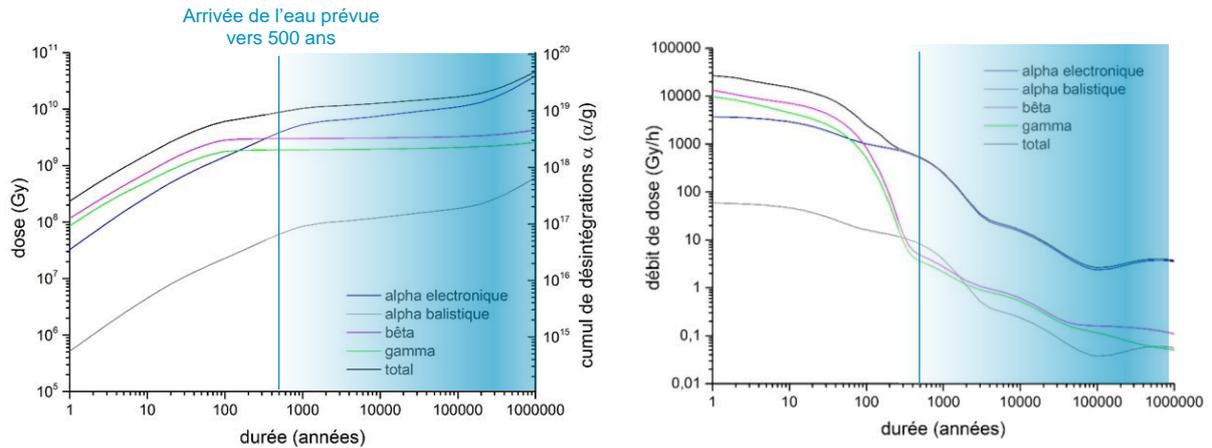


Figure 7 : Evolution de la dose (électronique et balistique) et du débit de dose d'un colis de déchets de verre de type R7T7 calculée par décroissance isotopique à l'aide du logiciel CALDERA (adapté de (MOUGNAUD 2016)). A noter que « balistique » est ici synonyme de « nucléaire ».

Puis, le colis de verre va être soumis aux variations du milieu dans lequel il sera stocké. Ainsi, en site géologique profond, le paramètre essentiel à considérer est l'arrivée de l'eau au contact du colis qui est prévue après quelques centaines voire quelques milliers d'années. En effet, sur le long terme, l'eau accèdera aux alvéoles contenant les colis de déchets, d'abord sous la forme de vapeur, puis sous la forme liquide (Figure 8). Alors, le verre évoluera en système ouvert, ce qui représente un risque de dissémination des radionucléides par l'eau (Figure 8).

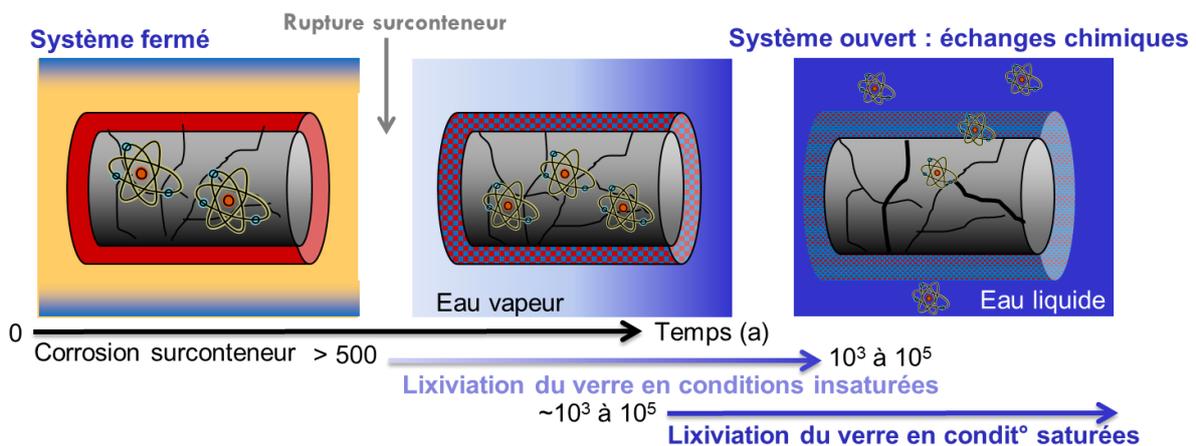


Figure 8 : Schématisation des différentes phases intervenant dans l'évolution des colis de déchets dans un stockage en formation géologique profonde.

3. Objectifs de mon travail de thèse

Il a été décrit précédemment que la France a choisi le verre comme matrice de confinement pour les déchets de haute activité à vie longue issus du retraitement des combustibles usés, en vue d'un stockage en formation géologique profonde (milieu argileux, projet Cigéo) (DEN 2008). Il a été précisé que pour garantir la sûreté de la solution de stockage en profondeur, deux paramètres étaient à considérer : l'auto-irradiation du colis de déchets et l'altération de celui-ci par l'eau du site.

En effet, il est important d'étudier dans un premier temps l'impact de l'irradiation sur la structure et les propriétés macroscopiques du verre puis l'effet de ces dégâts d'irradiation sur le comportement du verre à l'altération par l'eau. Il convient de prendre en compte ces paramètres (irradiation et altération) de façon simultanée et non indépendante car au cours du stockage, irradiation et altération se produiront en même temps. Ainsi, mon travail de thèse a pour objectif d'étudier les effets de synergie entre irradiation et altération par l'eau des verres nucléaires. Pour y parvenir, la première étape consiste à choisir le verre d'étude. Le verre industriel français d'intérêt nucléaire, appelé verre R7T7, est un verre complexe composé d'une trentaine d'oxydes. Son homologue non radioactif est connu sous le nom de SON68. De façon à disposer d'une composition plus simple à étudier, qui demeure proche de celle du verre de type R7T7, une composition de verre à 6 oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO , Al_2O_3 , ZrO_2) a été choisie pour servir de référence pour les différents groupes de recherche internationaux travaillant sur le comportement à l'altération des verres nucléaires (GIN, ABDELOUAS ET AL. 2013). En effet, ce verre, appelé ISG (pour International Simple Glass), contient les éléments majoritaires dans les mêmes rapports élémentaires que le verre SON68 (GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012, GIN, ABDELOUAS ET AL. 2013, COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018). Une fois le verre choisi, différentes composantes de l'irradiation ont été simulées à l'aide de scénarios d'irradiation externes comprenant des irradiations aux électrons, aux ions Au^{3+} et des irradiations séquentielles aux électrons puis aux ions Au^{3+} pour se rapprocher du cas réel. Ce dernier scénario est très intéressant car aucune étude sur l'impact de scénarios complexes d'irradiation permettant de simuler à la fois les désintégrations β (irradiation avec des électrons) et α (irradiation avec des ions Au^{3+}), afin d'être plus représentatif du cas réel, n'est décrite dans la littérature (pour des doses supérieures à 1 GGy). De plus, les modifications des propriétés macroscopiques et de la structure du verre ISG suite à l'irradiation avec des électrons ne sont pas non plus décrites dans la littérature. Cependant, des données sur les propriétés macroscopiques du verre plus complexe SON68 sont présentes. L'impact associé à ces différents scénarios d'irradiation sera étudié à la fois vis-à-vis des variations de la structure du verre (coordinence des atomes formateurs de réseau par exemple) et de ses propriétés macroscopiques (densité, dureté notamment), ainsi que vis-à-vis de son comportement à l'altération. Ce dernier sera évalué à travers les relâchements des éléments traceurs du verre en solution par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma) notamment et par détermination de l'épaisseur de la pellicule d'altération formée à la surface du verre par ToF-SIMS (Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy), MET (Microscopie Electronique en Transmission) et XRR (X-Ray Reflectivity). La microstructure de la pellicule d'altération sera également caractérisée. L'objectif final consiste à proposer des mécanismes prépondérants pouvant expliquer de potentielles différences de vitesse d'altération entre un verre non irradié et un verre irradié.

Pour répondre à cet objectif, le manuscrit comprend tout d'abord un chapitre bibliographique (**Chapitre 1**) présentant l'état des connaissances actuelles concernant l'impact de l'irradiation sur le verre, l'altération du verre et le couplage des deux paramètres (irradiation avant, pendant ou après

l'altération du verre par l'eau). Puis le chapitre suivant (**Chapitre 2**) est dédié aux méthodes mises en œuvre, présentant le matériau d'étude, les différents scénarios d'irradiation, les divers protocoles d'altération, ainsi que les outils utilisés pour caractériser la structure et les propriétés macroscopiques du verre et ceux employés pour suivre l'altération du verre. Cette partie est suivie du **Chapitre 3** qui est consacré à l'impact d'une dose électronique et/ou nucléaire sur l'évolution du verre en système fermé, c'est-à-dire en absence d'eau liquide. Ce chapitre est dédié en particulier à la variation de la structure, des propriétés macroscopiques et de surface et d'énergie stockée du verre ISG sous l'effet des différents scénarios d'irradiation choisis. Le **Chapitre 4** détaille l'impact des différents scénarios de pré-endommagement (dose électronique et/ou nucléaire) sur l'altération du verre ISG en régime de vitesse initiale et de vitesse résiduelle. Ce chapitre s'intéresse aussi bien aux cinétiques d'altération qu'à la caractérisation fine de la pellicule d'altération et de son évolution au cours de l'altération. Enfin, une discussion générale intégrant l'ensemble des résultats et des perspectives est présentée dans le **Chapitre 5**.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1. La structure des verres d'oxydes ou des verres de silicates

Dans cette partie, la définition d'un verre est introduite et le verre est décrit au travers de son ordre à courte et moyenne distances. Puis un paragraphe est dédié à la description du verre ISG qui est le matériau mis en œuvre au cours de mon travail de thèse.

1.1. Qu'est-ce qu'un verre ?

De nombreuses définitions du mot « verre » sont présentes dans la littérature (HAASE 1956, RAFFAËLLY-VESLIN AND CHAMPAGNON 2008). La dernière en date a été proposée par Zarzycki, Shelby et Floudas (ZARZYCKI 1982, SHELBY 2005, FLOUDAS, PALUCH ET AL. 2011) qui décrivent le verre comme un solide amorphe, ne possédant donc aucun ordre à longue distance et présentant le phénomène de transition vitreuse. Ces définitions donnent déjà des indications sur la structure atomique d'un verre. En effet, il est possible de parler de structure du verre car même si les atomes qui composent le verre ne s'ordonnent pas à longue distance, il existe un ordre à courte (2-5 Å) et à moyenne (5-20 Å) distances (GOLDSCHMIDT 1926).

De manière générale, un verre est décrit comme un ensemble de polyèdres connectés par leurs sommets, formant une structure en anneaux. La Figure 9a et la Figure 9b permettent de comparer la structure de SiO₂ cristal (quartz) et de SiO₂ amorphe (verre), respectivement ; tandis que la Figure 9c permet d'illustrer la structure en anneaux de tailles variables caractéristique d'un matériau vitreux.

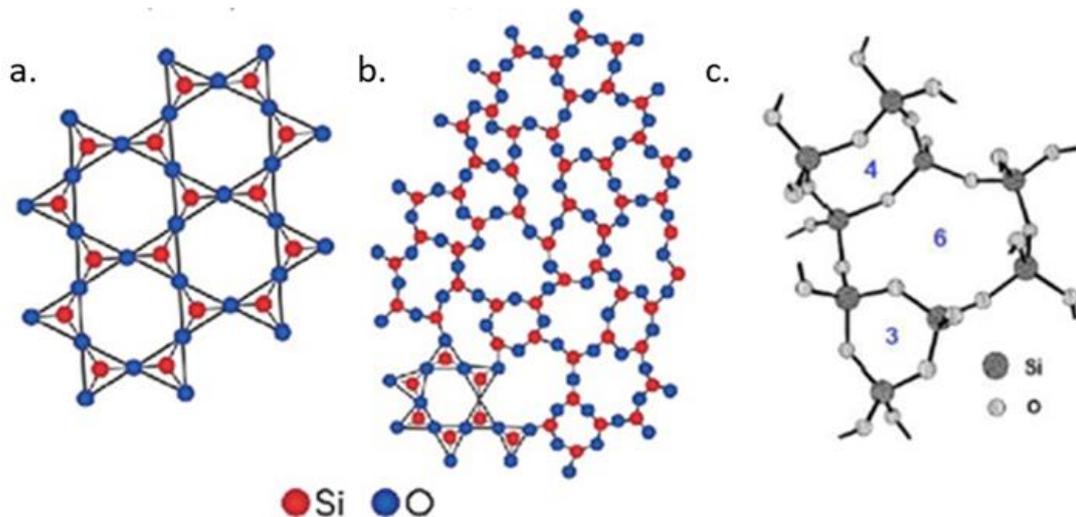


Figure 9 : Représentation de SiO₂ cristal (a), de SiO₂ amorphe (b) et d'anneaux à 3, 4 et 6 membres dans un verre de silice (c) (ELLIOTT 1991).

Dans cet exemple, les anneaux sont composés d'entités SiO₂ appelées oxydes formateurs de réseau. En effet, suite à ses travaux sur les verres d'oxydes simples, Zachariasen (ZACHARIASEN 1932) a identifié plusieurs catégories d'oxydes jouant des rôles différents dans la structure du verre :

o **Les oxydes formateurs de réseau**

Ce sont des oxydes simples qui forment facilement des verres par refroidissement. Les oxydes formateurs de réseau regroupent les cations qui, liés aux oxygènes par des liaisons iono-covalentes (M-O-M), peuvent à eux seuls former un verre. Les atomes d'oxygène sont appelés pontants et sont notés BO (Bridging Oxygen). Des exemples sont donnés dans le Tableau 2.

o **Les oxydes modificateurs de réseau**

Il s'agit d'oxydes qui viennent modifier la structure du réseau vitreux constituée initialement par les formateurs de réseau avec pour conséquence d'éventuelles variations des propriétés du verre.

Par exemple, l'incorporation d'oxydes alcalins dans des verres silicatés est à l'origine de la rupture des liaisons Si-O-Si comme illustré en Figure 10. Les atomes d'oxygène reliant un formateur et un modificateur sont appelés non-pontants, notés NBO (Non Bridging Oxygen). Les quantités relatives d'atomes d'oxygène pontants et non-pontants traduisent l'état de polymérisation du réseau. Ainsi, le système SiO₂ est totalement polymérisé s'il contient uniquement des BO (Bridging Oxygen). L'ajout de Na₂O dans le système SiO₂ induit une dépolymérisation du réseau vitreux du fait de l'apparition de NBO.

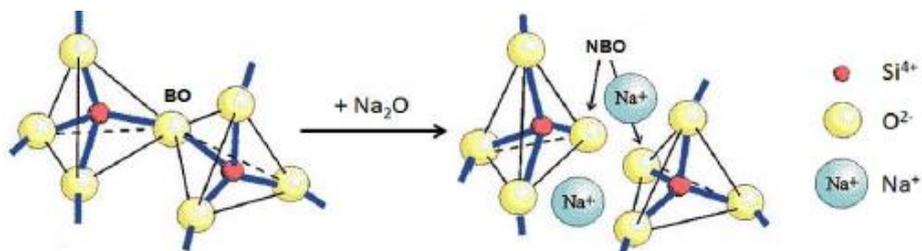


Figure 10 : Rupture d'une liaison Si-O-Si (BO : Bridging Oxygen ou atome d'oxygène pontant) et création de deux atomes d'oxygène non pontants (NBO ou Non Bridging Oxygen) par ajout de Na₂O (WARREN 1941).

L'oxyde modificateur peut également jouer le rôle de compensateur de charge au voisinage de cations formateurs comme par exemple les unités [BO₄]⁻, [ZrO₆]²⁻, [AlO₄]⁻ sans provoquer de rupture de liaisons entre les atomes formateurs du réseau (DELL, BRAY ET AL. 1983, GREAVES 1985). Ce phénomène est illustré sur la Figure 11.

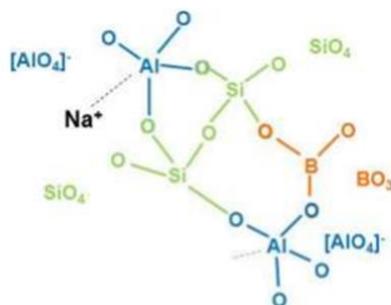


Figure 11 : Représentation du rôle du compensateur de charge au voisinage des cations formateurs, le sodium étant considéré comme le principal compensateur de charge du polyèdre [AlO₄]⁻ (GASNIER 2013).

○ **Les oxydes intermédiaires**

Contrairement aux oxydes formateurs, les oxydes intermédiaires ne peuvent former un verre à eux seuls. Mais, selon la composition du verre, ils peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau. En effet, si le verre est composé d'une faible proportion d'alcalins, ils peuvent être modificateurs de réseau et créer des oxygènes non-pontants. En revanche, si le verre comporte suffisamment d'ions alcalins pour compenser la charge négative des polyèdres d'oxydes intermédiaires, ils peuvent partiellement se substituer aux formateurs de réseau et faire disparaître des oxygènes non-pontants (Figure 12). Dans ce dernier cas, le rôle de formateur de réseau vitreux leur sera attribué.

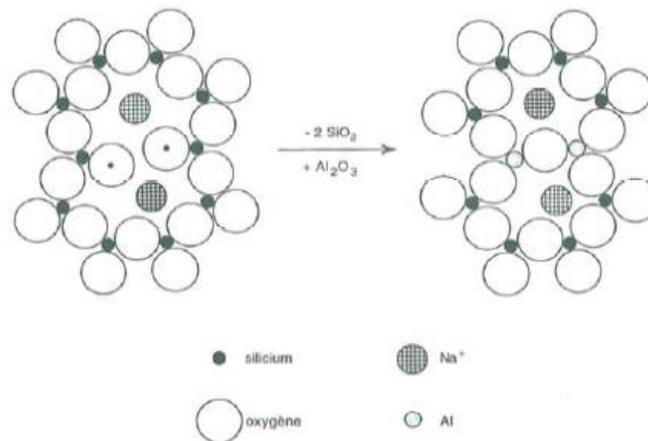


Figure 12 : Polymérisation du réseau silicaté avec la substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans un verre de silicate de sodium (ZARZYCKI 1982, BARTON AND GUILLEMET 2005).

Le Tableau 2 permet d'illustrer les différents types d'oxydes identifiés précédemment en donnant plusieurs exemples pour chaque catégorie.

Tableau 2 : Classification des oxydes selon Zachariasen [extrait de (KARAKURT 2014)].

Oxydes formateurs	Oxydes modificateurs	Oxydes intermédiaires
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
B_2O_3	Na_2O	PbO
P_2O_5	K_2O	ZnO
GeO_2	CaO	CdO
As_2O_5	BaO	TiO_2
As_2O_3		
V_2O_5		

1.2. Ordre à courte et moyenne distance

○ **Ordre à courte distance**

Dans un verre, l'ordre à courte distance est décrit à travers **la coordinence des atomes formateurs** (Si, B, Al...) et **la connectivité des atomes formateurs** (BO, NBO, espèces Q^n définies ci-après). La coordinence correspond, par rapport à un atome central, au nombre d'atomes, molécules ou ions voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace. Dietzel (DIETZEL 1983) a proposé une classification des cations selon leur force de champ, indirectement liée à leur coordinence, via la longueur moyenne de la liaison cation-oxygène. La force de champ est une notion qui permet d'estimer le pouvoir polarisant des cations, soit dans ce cas, leur capacité à déformer le nuage électronique de l'oxygène. Elle est estimée par la formule $F = Z/a^2$ avec « Z » la valence du cation et « a » la distance moyenne entre le cation et l'oxygène (a dépend de la coordinence en oxygène du cation). Ainsi, les cations formateurs ont une coordinence comprise entre 3 et 4, les ions modificateurs entre 6 et 8 et les cations intermédiaires entre 3 et 8 en fonction de leur rôle (formateur ou modificateur).

Pour décrire la connectivité locale des polyèdres de formateurs SiO_4 , le formalisme Q^n a été introduit. La structure du verre de silice est composée de tétraèdres de $[SiO_4]$ où chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène reliés chacun à leur tour à un autre Si formant deux unités tétraédriques appelées espèces Q^4 (tétraèdre avec 4 oxygènes pontants). Mais suite à l'ajout d'alcalins, la rupture des liaisons Si-O-Si (Figure 10) va induire la formation de liaisons Si-O non-pontantes, où O (de type NBO) n'est lié qu'à un seul atome de Si. Il en résulte une connectivité du réseau plus faible puisque les tétraèdres formés, notés Q^3 , Q^2 , Q^1 et Q^0 sont moins connectés et contiennent respectivement 3, 2, 1 et 0 oxygène(s) pontant(s). Cette terminologie est résumée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Définition des unités Q^n du réseau silicaté, avec BO pour Bridging Oxygens et NBO pour Non Bridging Oxygens (MOUGNAUD 2016).

Q^n	Q^4	Q^3	Q^2	Q^1	Q^0
BO	4	3	2	1	0
NBO	0	1	2	3	4
Schéma					

○ **Ordre à moyenne distance**

La description de la structure en anneaux et des angles entre les polyèdres de formateurs de réseau permet de qualifier l'ordre à moyenne distance.

A courte distance, les tétraèdres de SiO_4 des verres silicatés sont semblables et l'angle de la liaison interne O-Si-O reste constant et égal à 109° (KOHARA AND SUZUYA 2005). Pour décrire la structure du verre à moyenne distance, soit au-delà de la première sphère de coordination du silicium, il est

nécessaire de considérer les atomes formateurs situés en seconds voisins et donc les liaisons Si-O-Si par exemple. La Figure 13 décrit, dans le cas du verre de silice, l'angle de liaison Si-O-Si et les angles de torsion (WRIGHT 1994) de cette liaison.

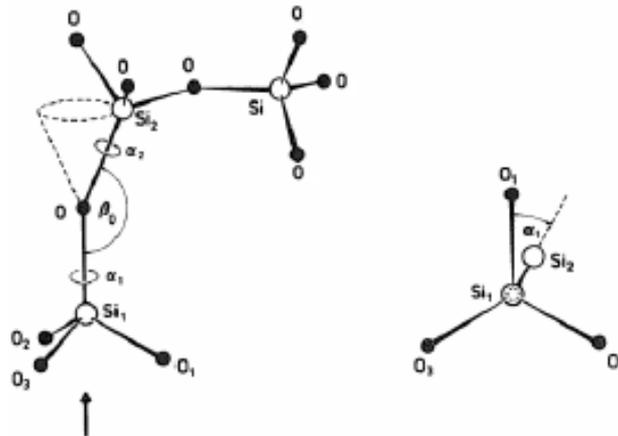


Figure 13 : Description de l'angle de la liaison Si-O-Si, β_0 , et des angles de torsion α_1 et α_2 (WRIGHT 1994).

O'Keeffe et Hyde (O'KEEFFE AND HYDE 1978) ont apporté une précision sur la valeur de l'angle Si-O-Si en disant qu'il est au minimum égal à 120° à cause de la répulsion engendrée entre deux cations de Si^{4+} . Les angles de torsion (α_1 et α_2) sont préférentiellement de 60° et 180° afin d'éviter la gêne stérique à 0° et 120° lorsque l'angle de la liaison Si-O-Si (β_0) est faible (Figure 13). Ces valeurs s'appliquent au verre de silice mais de façon plus générale, la valeur de cet angle Si-O-Si est dépendante de la composition du verre, de la pression, de la température d'élaboration, etc...

Le second paramètre à considérer lors de l'étude de l'ordre à moyenne distance est la taille des anneaux. En effet, les verres ont une structure en anneaux de tailles variables (Figure 9c). Il est décrit dans la littérature que la composition chimique du verre a une influence sur la distribution de taille des anneaux et des angles Si-O-Si.

En effet, dans des verres de type CAS ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) à haute teneur en CaO, Cormier et al. (CORMIER, GHALEB ET AL. 2003) ont mis en évidence la présence importante d'anneaux à quatre membres dans les compositions à faible teneur en silice. Lorsque l'aluminium est substitué par du silicium, l'angle de liaison T-O-T (avec T = Si, Al) augmente et les anneaux passent de quatre à cinq membres. Pour les verres de type CNAS ($\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), Cormier et al. (CORMIER AND NEUVILLE 2004) ont montré que la taille des anneaux diminue lorsque le sodium est substitué par du calcium, induisant une densification du réseau vitreux et une modification de la mobilité des espèces chimiques. La formation de petits anneaux dans les verres riches en CaO est compatible avec l'augmentation de la densité (ou la diminution du volume molaire) lorsque Na_2O est remplacé par CaO et constitue une preuve de la forte influence des ions Ca^{2+} sur la structure du réseau. Kilymis et al. (KILYMIS, ISPAS ET AL. 2019) ont montré à l'aide de simulations atomistiques l'influence de la composition chimique sur la distribution des angles des liaisons Si-O-Si pour des verres de silicates de sodium. En effet, un décalage de la distribution des angles de liaisons vers des valeurs plus faibles avec l'enrichissement du verre en alcalins (Na) a été mis en évidence (KILYMIS, ISPAS ET AL. 2019).

1.3. Structure du verre ISG, référence internationale pour l'étude des verres nucléaires

Comme discuté en introduction, le verre ISG (International Simple Glass) qui n'est constitué que de 6 oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO , Al_2O_3 , ZrO_2) a été choisi pour servir de référence pour les différents groupes de recherche internationaux travaillant sur le comportement à l'altération des verres nucléaires (GIN, ABDELOUAS ET AL. 2013).

Avant d'étudier la structure du verre ISG, son homogénéité a été vérifiée à différentes échelles. En effet, les Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission (MEB et MET) ont permis de mettre en évidence que le verre ISG est homogène à l'échelle micrométrique et nanométrique (ABDELOUAS, EL MENDILI ET AL. 2013, MOUGNAUD 2016). D'autres auteurs (RAJMOHAN, FRUGIER ET AL. 2010, GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012, COLLIN 2018) ont également caractérisé l'homogénéité du verre ISG en utilisant les diffusions Rayleigh et Brillouin. Il a été montré que le verre ISG ne présente pas d'hétérogénéités supérieures à 15 Å, limite de détection de ces techniques. Néanmoins, une étude récente (LU, REN ET AL. 2019) de la structure de la surface du verre ISG à partir de simulations de dynamique moléculaire, a montré que la composition de la surface (entre 5 et 10 Å d'épaisseur) n'est pas identique à celle du volume. D'après ces calculs, la surface du verre ISG présente une concentration plus élevée d'anneaux de petite taille (plus petits que les anneaux à 4 membres), d'espèces silicatées sous-coordonnées, de bore en coordinence 3 (86,5 %), de NBO (~27,9 %) et un enrichissement significatif en sodium (~37 % plus élevé que le bulk).

Il a également été montré que le verre ISG est bien polymérisé. En effet, il comporte peu d'atomes d'oxygène non-pontants, les modificateurs Na^+ et Ca^{2+} étant principalement utilisés pour compenser les charges des polyèdres BO_4^- , AlO_4^- et ZrO_6^{2-} . Ces modificateurs n'étant plus disponibles pour rompre des liaisons et former des NBO, le pourcentage de NBO est d'environ 4,5 à 5 % dans le verre ISG. Le détail du calcul est présenté en **Annexe 1**. Ce résultat est proche de celui obtenu par Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018) qui ont estimé que le pourcentage moyen de NBO par atome de Si est d'environ 3,7 %.

Dans l'étude de la structure du verre ISG, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est principalement utilisée pour décrire la coordinence des atomes au sein du réseau. La répartition B(III)/B(IV) est d'environ 50 % mais varie légèrement selon les auteurs. En effet, pour le bore en coordinence 4, les auteurs proposent les résultats suivants : 49,4 % (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016), 45 % (JOLIVET, JOSSE ET AL. 2019), 49,4 % (LU, REN ET AL. 2019), 52 % (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018). En revanche, l'aluminium et le silicium se trouvent uniquement en coordinence 4 dans ce verre (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016). La coordinence du zirconium a été analysée par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) couplé à des simulations ESPR (Empirical Potential Structural Refinement) (BOUTY, CAMMELLI ET AL. 2018). Ces auteurs ont montré qu'en moyenne, chaque atome de Zr en coordinence 6 est entouré par $3,8 \pm 1,3$ atomes de Si, $2,0 \pm 1,3$ atomes de B, $0,4 \pm 0,4$ atomes d'Al, $3,1 \pm 1,4$ atomes de Na et $0,6 \pm 0,6$ atomes de Ca. Cet environnement concorde avec les travaux antérieurs de Jollivet et al. (JOLLIVET, CALAS ET AL. 2013) et Connelly et al. (CONNELLY, TRAVIS ET AL. 2011) et montre que les unités structurales ZrO_6 sont plus susceptibles de se lier avec SiO_4 , BO_3 et BO_4 qu'avec des unités AlO_4 .

En résumé, le verre est un matériau amorphe qui présente un ordre à courte et moyenne distances. Concernant le verre ISG, il s'agit d'un matériau homogène à l'échelle nanométrique dont la structure est bien décrite dans la littérature. Qu'en est-il de son comportement sous eau ?

2. L'altération des verres nucléaires de borosilicate

Dans le cadre du stockage en site géologique profond, l'eau est la principale cause de dégradation chimique des différentes barrières de confinement et du colis de verre lui-même. Il a été décrit précédemment que l'eau pourrait arriver au contact du colis dès 500 ans et pourrait donc devenir un vecteur de dissémination des radionucléides dans l'environnement. D'après les dernières estimations de l'ANDRA, l'eau devrait d'abord arriver sous forme de vapeur avant que le milieu ne se resature complètement après plusieurs milliers à centaines de milliers d'années. Toutefois, dans mon travail de thèse, je me suis focalisée sur l'altération par l'eau liquide. En effet, il est nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'altération par l'eau de la matrice vitreuse et de connaître les cinétiques associées afin de prédire son comportement à long terme.

2.1. Mécanismes mis en jeu lors de l'altération par l'eau de la matrice vitreuse

Une fois le colis de verre en contact avec l'eau du site géologique profond, des échanges d'espèces chimiques ont lieu à l'interface solide/solution conduisant à des modifications des propriétés du verre. Ces échanges aboutissent sur le long terme à la formation d'une pellicule d'altération à la surface du verre (FRUGIER, GIN ET AL. 2008, GIN, ABDELOUAS ET AL. 2013, GUO, GIN ET AL. 2020). La lixiviation du verre dans l'eau fait intervenir différents mécanismes qui sont présentés dans cette partie.

○ L'interdiffusion

La première étape de l'altération du verre correspond à un phénomène d'interdiffusion. Cette étape correspond d'une part à l'hydratation du verre par diffusion de l'eau dans sa structure, et d'autre part à l'échange ionique sur quelques angströms entre les protons de la solution et les alcalins de la surface du verre. Ces phénomènes couplés sont présentés par l'Équation 1 (où M est un ion alcalin (GIN, NEILL ET AL. 2016)):



Il s'agit d'une diffusion réactive car elle conduit à une réorganisation de la structure locale du verre, notamment des changements de coordinence du bore (BOUYER, GENESTE 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 (régime diffusif). Ce mécanisme entraîne la formation d'une couche de verre hydraté, désalcalinisée et appauvrie en éléments mobiles dont le bore.

○ L'hydrolyse

La seconde étape intervenant dans l'altération du verre est une étape d'hydrolyse qui consiste en une attaque nucléophile d'un ion hydroxyde OH^- sur une liaison pontante (Si-O-Si , Si-O-Al ou Si-

O–Zr par exemple) conduisant à une dépolymérisation du réseau vitreux selon l'Équation 2 et l'Équation 3 (GIN, NEILL ET AL. 2016) :



L'hydrolyse de quatre liaisons Si-O-X conduit ainsi au relâchement d'acide orthosilicique (Si(OH)₄) et potentiellement d'espèces X en solution. Quand la concentration en silicium et en espèces X (X = Si, Al, Zr...) augmente en solution, des réactions de précipitation et de condensation à l'interface verre/ solution ont lieu (ILER 1979).

o **La recondensation/précipitation ou l'hydrolyse/condensation in situ**

La troisième étape est donc la recondensation/précipitation d'espèces hydrolysées (à base de Si, Al, Ca...) à la surface du verre. En effet, suite à la dissolution du réseau vitreux, la teneur des espèces en solution augmente et une partie de ces espèces solubilisées se réorganise à la surface du verre pour former une couche amorphe, poreuse et hydratée appelée « gel » (GIN 2000). La formation de ce gel, décrite comme étant isovolumique (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018), peut être interprétée selon deux mécanismes. Il peut s'agir d'un processus de condensation in situ (JEGOU, GIN ET AL. 2000, FRUGIER, GIN ET AL. 2008) des espèces hydrolysées, ou de la précipitation d'une phase amorphe par saturation de la solution (GEISLER, NAGEL ET AL. 2015, HELLMANN, COTTE ET AL. 2015). La principale différence entre ces deux hypothèses réside dans le degré d'équilibre. Le mécanisme de précipitation est associé à l'atteinte d'un équilibre thermodynamique avec la solution (équilibre global) alors que la condensation est liée à un régime hors équilibre avec la solution (équilibre local) (JEGOU, GIN ET AL. 2000, GIN, RIBET ET AL. 2001, FRUGIER, GIN ET AL. 2008). Ces processus sont présentés pour la silice par l'Équation 4, l'Équation 5 et l'Équation 6 :



Cependant, une étude plus récente (GIN, MIR ET AL. 2020) a montré que finalement il n'y a pas de raison de choisir entre un modèle de dissolution/précipitation ou un modèle d'hydrolyse partielle suivie d'une réorganisation in situ du réseau silicaté. Il a été mis en évidence que les mécanismes mis en jeu dépendaient de la composition chimique du verre et des conditions d'altération. En effet, en milieu alcalin, un verre ne contenant pas d'aluminium va plutôt s'altérer suivant le modèle de dissolution/précipitation alors qu'un verre contenant cet élément chimique va suivre le modèle d'hydrolyse/condensation. Ainsi, l'aluminium affecte considérablement le stade initial de la dissolution du verre mais aussi les caractéristiques du gel (composition chimique, porosité et rugosité). Par conséquent, une couche protectrice est formée plus rapidement pour un verre ne contenant pas d'aluminium du fait de la libération plus rapide des éléments en solution (GIN, MIR ET AL. 2020). Sachant que les verres ISG et SON68 contiennent de l'aluminium, ils vont avoir tendance à s'altérer selon le modèle d'hydrolyse/condensation.

o La précipitation de phases secondaires

En fonction de la composition du verre et des conditions d'altération, la précipitation de phases secondaires (phyllosilicates, zéolites, silicates de calcium hydratés) peut être observée. Ces phases sont à l'équilibre thermodynamique avec la solution (VALLE, VERNEY-CARRON ET AL. 2010, FOURNIER 2015). Pour le verre ISG, du fait de sa composition, il n'a pas été observé de précipitation de phases secondaires dans des conditions d'altération classiquement étudiées (eau pure ; $7 < \text{pH} < 10,5$; $T \leq 90^\circ\text{C}$).

2.2. Cinétiques associées

Différents régimes cinétiques sont observés au cours de la lixiviation du verre (Figure 14). Ils sont décrits dans ce paragraphe et sont reliés à un (ou plusieurs) mécanisme(s) détaillé(s) dans la partie précédente.

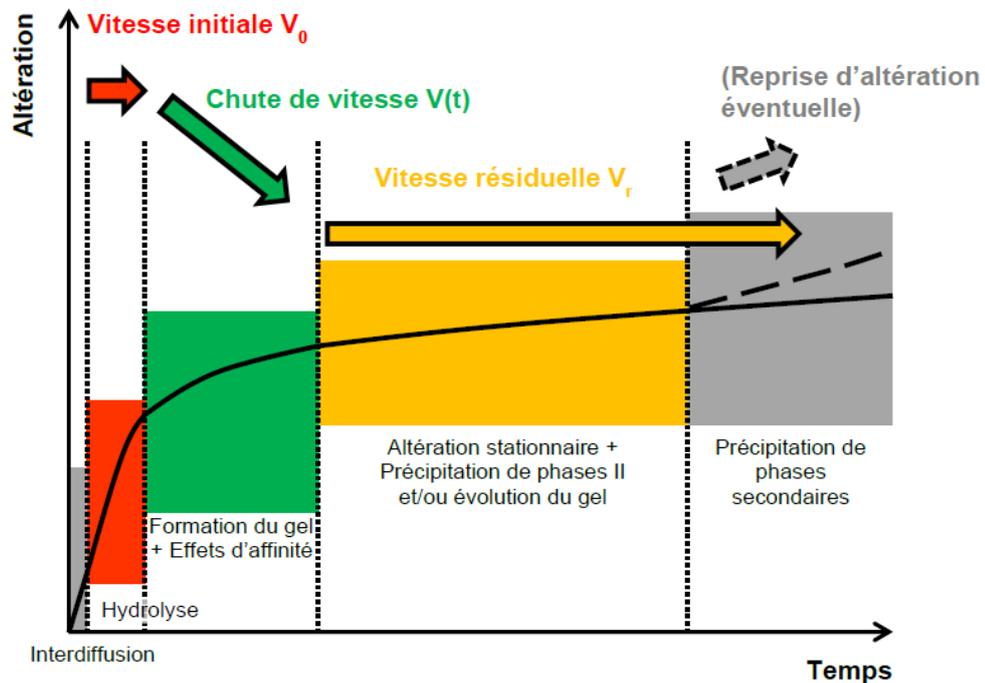


Figure 14 : Evolution de la vitesse d'altération d'un verre silicaté d'intérêt nucléaire et phénomènes prépondérants expliquant le changement de régime de vitesse (GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012).

o Régime de vitesse initiale

Ce régime est contrôlé par l'hydrolyse du réseau silicaté. Il correspond à la vitesse maximale d'altération observée dans un milieu donné. Cette vitesse initiale, notée v_0 (ou r_0 en anglais), se caractérise par le relâchement congruent en solution des éléments chimiques composant le verre.

- **Chute de vitesse**

Dans le cas d'un milieu statique où la solution n'est pas renouvelée, le régime de vitesse initiale est suivi d'une chute de vitesse qui est généralement expliquée par deux phénomènes liés : la diminution de l'énergie libre de la réaction de dissolution (ou exprimée dans la littérature comme une diminution de l'affinité chimique) due à l'augmentation de la concentration en silicium en solution, et la formation à la surface du verre d'une pellicule d'altération passivante qui freine le transport diffusif des espèces réactives vers la solution (VALLE, VERNEY-CARRON ET AL. 2010, AAGARD, HELGESON 1982).

- **Régime de vitesse résiduelle**

Le régime de vitesse résiduelle (v_r) correspond à un stade d'altération avancé, autrement dit à fort progrès de réaction. Il s'agit ainsi du régime d'altération qui devrait prédominer sur le long terme en condition de stockage. Ce régime est atteint une fois que la vitesse d'altération a fortement décliné et n'évolue plus que très lentement du fait de la formation de la pellicule d'altération protectrice. De façon générale, cette pellicule d'altération ainsi créée correspond à l'ensemble constitué du gel qui s'est formé à la surface du verre au cours de l'altération, à la zone interfaciale entre le gel et le verre non altéré ainsi qu'aux phases secondaires qui précipitent à la surface du gel, lorsqu'elles sont en capacité de se former. Le gel est aussi appelé couche amorphe ou couche passivante selon les auteurs.

La Figure 15 permet d'illustrer les différentes zones qui constituent la pellicule d'altération (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017, NGO, LIU ET AL. 2018). Les données de MET et de Sonde Atomique Tomographique (SAT), couplées à du ToF-SIMS ont permis d'apporter plus de précisions à la description de la pellicule d'altération en montrant que celle-ci est composée de trois sous-couches de composition chimique et de nanostructure différentes (Figure 15) (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017, ZHANG, NEEWAY ET AL. 2017). Depuis le verre non altéré vers la solution, la première couche (nommée hydrated glass) est une fine couche de verre hydraté où tous les composants sont présents. Cette première sous-couche est surmontée d'une interface (rough interface) plus rugueuse créée aux premiers instants de l'altération. Cette interface est également appelée interface réactive (TRIBET, MIR ET AL. 2020). La deuxième sous-couche (passivating layer) est poreuse, hydratée et amorphe. Elle est marquée par une concentration constante en Si, Al et Zr et une diminution de la concentration en B, Na et Ca. Elle correspond au « gel » qui a été défini précédemment. Cette sous-couche est recouverte d'une zone de 10 nm appauvrie en B, Na et Ca et où la silice a subi des réactions d'hydrolyse et de condensation (la couche externe). Toutefois, certains auteurs observent une zone désalcalinisée et déboratée entre la couche hydratée et le gel (GODON, PEUGET ET AL. 2012).

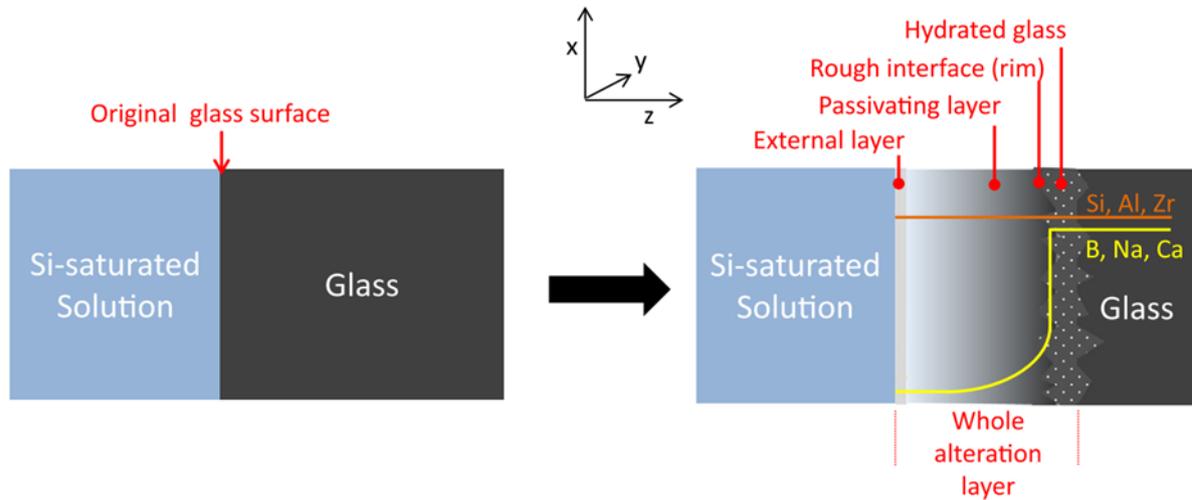


Figure 15 : Schéma résumant les principales observations issues de la caractérisation par SAT, MET et ToF-SIMS d'échantillons de verre ISG altérés dans des conditions de saturation en silice (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017).

Quand le système est fermé (sans renouvellement de solution ou faible renouvellement de solution caractérisé par un rapport entre le débit et la surface de verre inférieur à quelques $10^{-7} \text{ m}\cdot\text{j}^{-1}$ (DE ECHAVE 2018)), le régime de vitesse résiduelle prédomine sur le long terme. Dans ce régime, la vitesse d'altération a une valeur quasi constante ou faiblement décroissante. A ce stade de l'altération, plusieurs hypothèses sont formulées dans la littérature pour expliquer le maintien d'une vitesse d'altération non nulle :

- des mécanismes interviennent au sein de la pellicule d'altération, qui d'après Gin et al, (GIN, ABDELOUAS ET AL. 2013, GIN, FRUGIER ET AL. 2013) conduisent à l'évolution du gel (vers des composés plus stables) et de ses propriétés de passivation. Le rôle protecteur du gel vis-à-vis des espèces qui le traversent s'améliore progressivement et ralentit continuellement les échanges entre verre sain et solution, si aucune perturbation extérieure n'intervient. D'après Geisler et al. (GEISLER, NAGEL ET AL. 2015), l'altération est causée par des réactions au sein d'un film d'eau à l'interface entre la pellicule d'altération, en équilibre thermodynamique avec la solution et le verre sous-jacent. Ces deux visions sont encore débattues à l'heure actuelle.
- des phases secondaires qui précipitent et qui peuvent, selon leur composition, maintenir ou augmenter la vitesse résiduelle de dissolution du verre. Cette dernière étape de précipitation de phases secondaires dépend de la composition du verre et du milieu d'altération. Elle n'est pas observée lors de l'altération du verre ISG dans l'eau pure.

Dans la littérature, le régime de vitesse résiduelle peut être décrit en traçant la perte de masse normalisée du bore (PMN_B) en fonction du temps, ou en fonction de la racine carrée du temps s'il a été observé lors de l'étape précédente que la cinétique d'altération ralentit graduellement (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018, ARENA, REBISCOUL ET AL. 2019). A titre d'exemple, Arena et al. (ARENA, REBISCOUL ET AL. 2019) ont tracé ce type de graphique pour le verre ISG altéré à 50°C dans de l'eau déionisée, pour un rapport S/V de 200 cm^{-1} et à différents pH Figure 16.

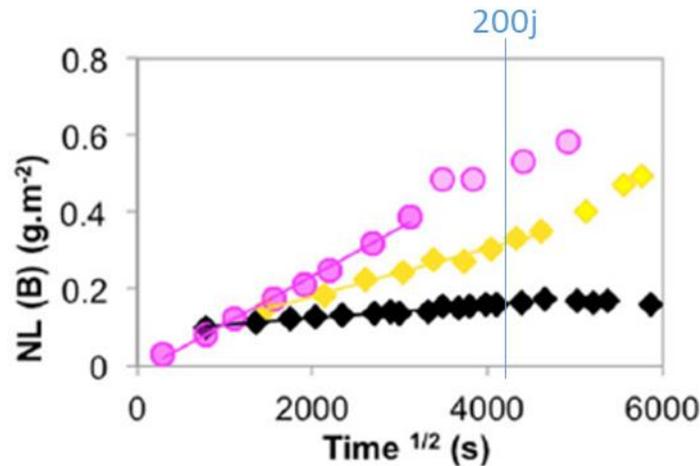


Figure 16 : Evolution de la PMN_B (ici notée $NL(B)$) du verre ISG en fonction de la racine carrée du temps de lixiviation. Le verre a été altéré à différents pH : 6,9 (rose), 7,6 (jaune) et 9 (noir) (ARENA, REBISCOUL ET AL. 2019).

Arena et al. (ARENA, REBISCOUL ET AL. 2019) ont montré que les valeurs de PMN_B augmentent linéairement avec la racine carrée du temps pendant les 200 premiers jours d'altération du verre ISG en eau pure. En se basant sur la seconde loi de Fick (Équation 7), les auteurs indiquent que la vitesse d'altération du verre est contrôlée par un processus diffusif pendant cette période. Mais au-delà de 200 jours (soit 4157 s^{-1}), les auteurs indiquent que l'altération ne suit plus une loi en racine carrée du temps. Ce constat suggère un changement dans les processus limitant l'altération.

A partir des résultats de perte de masse normalisée et en faisant l'hypothèse que le cas d'étude est cohérent avec un modèle de diffusion seule au sein d'un milieu homogène semi infini et que le coefficient de diffusion est constant (CHAVE 2007), un coefficient de diffusion apparent du bore D_{app} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) peut être déterminé en utilisant la seconde loi de Fick (Équation 7). L'équation suivante permet d'estimer une distance caractéristique du transport par diffusion, considérée ici comme représentative de l'épaisseur de la couche d'altération. Le coefficient D_{app} ainsi déterminé n'est pas associé à un mécanisme en particulier mais c'est une valeur intégrant différents aspects de l'altération du verre tels que la mobilité et la réactivité des espèces au sein de la pellicule d'altération (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018). En effet, ce coefficient de diffusion apparent dépend des propriétés microstructurales (porosité, taille des pores, connectivité du réseau de pores) et chimiques du gel (réactivité).

$$E_{altérée} = 2 \times \sqrt{\frac{D_{app} \times t}{\pi}} \quad \text{Équation 7}$$

avec $E_{altérée}$ l'épaisseur altérée (m), D_{app} le coefficient de diffusion apparent ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et t la durée d'altération (s).

○ Reprise d'altération éventuelle

Dans certains cas, $\text{pH} > 10,5$ et $T > 90^\circ\text{C}$, des phénomènes de reprise d'altération sont observés (FOURNIER, GIN ET AL. 2014). Cette reprise d'altération est associée à la précipitation de phases secondaires appelées zéolithes (cristaux formés d'un squelette microporeux d'aluminosilicate provenant de la matrice vitreuse). Ainsi, la précipitation de ces phases secondaires appauvrit le milieu

en éléments formateurs du gel passivant et perturbe l'état d'équilibre métastable installé au cours du régime résiduel d'altération. Ce phénomène peut conduire à une reprise de l'altération suivant un schéma classique de dissolution-précipitation.

2.3. Application au verre ISG : étude de la pellicule d'altération formée en régime de vitesse résiduelle

Cette partie présente un état des connaissances sur la pellicule d'altération du verre ISG formée en régime de vitesse résiduelle, à travers sa composition chimique et sa porosité (maturation).

2.3.1 Composition chimique

Le gel est appauvri en B, en Na et dans une moindre mesure, en Ca (une part du Ca joue le rôle de compensateur de charge autour de certains polyèdres formant le gel, comme AlO_4^- ou ZrO_6^{2-}). Ceci a été mis en évidence par différentes techniques analytiques telles que l'XPS (Spectrométrie Photoélectrique à rayons X), le MET, le ToF-SIMS et la SAT. Le MET a été couplé à une analyse chimique par filtrage en énergie des électrons (EF-TEM) dans le but d'étudier la différence de concentration en B dans le verre et dans la pellicule d'altération. Cette technique a permis de confirmer que le B peut être utilisé comme traceur de l'altération puisqu'il n'est pas retenu dans la pellicule d'altération. De façon générale, ce résultat est en accord avec ce qui a été observé en SAT, en ToF-SIMS (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018) et en XPS (NGO, LIU ET AL. 2020). En effet, en SAT les éléments mobiles comme B, Na et Ca montrent une transition abrupte entre le verre et le gel alors que Si, Al, Zr et O sont distribués de façon homogène dans les deux zones.

A partir des résultats SAT, Gin et al. (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017) ont déterminé la composition atomique de la couche d'altération d'un verre ISG altéré pendant 209 jours, à pH 9 et à 90°C (Tableau 4). Cette composition atomique est en accord avec ce qui a été décrit Figure 15, à savoir un gel appauvri en B, Na et Ca. Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018) ont analysé la composition atomique de la couche d'altération d'un verre ISG altéré pendant 250 jours, à pH 7 et à 90°C par ICP-AES après dissolution d'une poudre altérée à cœur. Les résultats de cette analyse sont également présentés dans le Tableau 4. De récents résultats obtenus par XPS indiquent que la composition chimique de la pellicule d'altération semble très similaire qu'elle soit formée à pH 7 ou pH 9 (NGO, LIU ET AL. 2020).

Gin et al. (GIN, COLLIN ET AL. 2018) ont également couplé plusieurs techniques (ICP-AES, ATG et RMN du proton) afin d'accéder à la teneur en eau du gel (Tableau 5). Cette teneur en eau du gel a été déterminée en altérant un verre ISG pendant 1 an à pH 7 dans une solution initialement saturée en silicium et à 90°C. La valeur ainsi déterminée est de 12,5 % massiques d'eau dans le gel.

Tableau 4 : Composition du verre ISG non altéré et du gel d'un verre ISG altéré obtenue par différentes méthodes [d'après (GIN, JOLLIVET ET AL. 2017, COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018, GIN, COLLIN ET AL. 2018)].

	Si	B	Na	Al	Ca	Zr	O	H
Verre ISG sain								
Composition (% at.)	18,0	9,6	7,6	2,3	1,7	0,5	60,3	non déterminée
Verre ISG altéré								
Composition (% at.) SAT	26,7 ± 0,4	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4,3 ± 0,2	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	65,6 ± 0,5	non déterminée
Composition (% at.) ICP-AES	28,9 ± 5,4	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	3,6 ± 0,6	1,9 ± 0,4	0,7 ± 0,0	63,3 ± 11,4	non déterminée
Composition (% at.) ICP-AES, ATG et RMN	23,1	0,3	0,1	3,0	0,4	0,7	51,8	7,9

La spéciation de l'hydrogène et de l'oxygène présents dans le gel a également été identifiée en associant l'ATG et la RMN du proton (Tableau 5). Les études de M. Collin présentées plus loin dans la partie microstructure permettent d'expliquer le rôle des différentes espèces.

Tableau 5 : Spéciation de l'hydrogène et de l'oxygène dans le gel d'un verre ISG altéré pendant 1 an, à pH 7 et à 90°C (BO pour les oxygènes pontants et NBO pour les oxygènes non pontants) (GIN, COLLIN ET AL. 2018).

Spéciation de l'hydrogène au sein du gel déterminée par RMN ¹H (%)	70,7 H _{H2O} 23,5 H lié à Si-OH 5,8 Si-OH libre (H peu lié à Si-O)
Spéciation de l'oxygène déterminée par ATG et RMN ¹H (%)	71,6 O _{BO} 12,9 O _{NBO} 15,5 O _{H2O}

De récents résultats (GIN, GUO ET AL. 2020) ont montré que la composition chimique du verre joue un rôle sur sa vitesse de dissolution. En effet, les auteurs indiquent que la dissolution du bore peut contrôler celle de tous les éléments solubles (c'est-à-dire Na et Ca dans le cas de l'ISG). En d'autres termes, si les liaisons B-O-Si ne sont pas rompues, les atomes de Na et de Ca au voisinage du B ne peuvent pas être solubilisés. Ce résultat suggère que le bore joue un plus grand rôle sur la durabilité du verre que ce qui avait été décrit jusqu'à présent. Il a été démontré dans cet article (GIN, GUO ET AL. 2020) que le taux de libération du B dans un milieu saturé en silice, et par extension la vitesse résiduelle, peuvent être limités par trois mécanismes : (i) la vitesse d'hydrolyse des liaisons B-O-Si qui a été paramétrée en fonction du pH et du temps pour le régime diffusif; (ii) la diffusion depuis la solution vers l'intérieur de H⁺ ou H₃O⁺ à travers le gel ; et (iii) la diffusion à travers le gel vers l'extérieur d'espèces B aqueuses avec une potentielle précipitation dans les nanopores. La prédominance des processus dépend du pH de l'étude. Ces idées sont regroupées dans le schéma présenté en Figure 17.

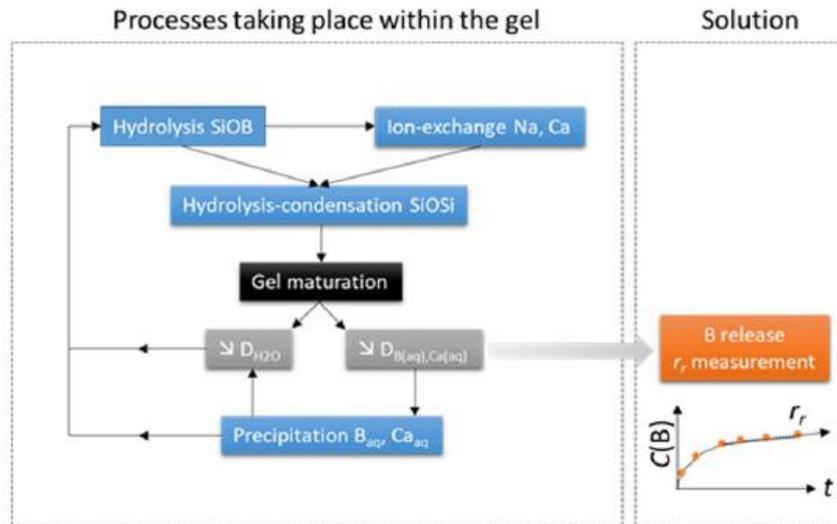


Figure 17 : Schéma bilan des interactions entre les mécanismes impliqués dans le régime de vitesse résiduelle (GIN, GUO ET AL. 2020).

Concernant l'ISG qui contient un peu plus de liaisons Si-O-B que de liaisons Si-O-Si et un très faible nombre de liaisons B-O-B (LU, REN ET AL. 2019), lorsqu'un atome de B est dissous, deux groupes silanols sont formés et peuvent se condenser pour former une nouvelle liaison siloxane. Plusieurs réactions de condensation finissent par affecter le transport de l'eau à travers le processus de fermeture des pores. En effet, si le B et le Ca dissous reprécipitent dans les nanopores, ils peuvent à leur tour réduire la diffusion de l'eau depuis la solution vers l'intérieur et jusqu'au verre non altéré.

2.3.2 Microstructure (porosité)

La microstructure de la pellicule d'altération formée sur le verre ISG a été étudiée par Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018). Ces auteurs ont combiné plusieurs techniques analytiques et ont pu montrer que le départ des espèces mobiles du verre initial laissait un volume nano poreux libre. La taille moyenne des pores calculée est d'environ 1 nm de diamètre. Ngo et al. (NGO, LIU ET AL. 2018) ont également étudié la porosité à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique. Ils ont montré que les échantillons de verre ISG altérés (pH 7, 90°C, Surface de verre/Volume de solution = 0,008 cm⁻¹, solution saturée en SiO₂) pendant 7 et 28 jours ont développé des pores inférieurs à 2 nm de diamètre, ce qui est cohérent avec l'étude de Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018). De plus, Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018) ont également proposé que le volume poral est rempli de molécules d'eau aussi bien que d'espèces hydroxyles libres et liées à d'autres espèces par des liaisons H. Le réseau de pores est composé de quelques canaux ouverts profondément pénétrants et d'une grande quantité de pores fermés dans lesquels les molécules d'eau et les silanols ne peuvent pas s'échanger facilement (Figure 18). L'hypothèse associée est que les molécules d'eau explorent la porosité accessible de façon aléatoire et réagissent avec les liaisons (Si, Al et Zr)-O-Si, conduisant à l'ouverture (par des réactions d'hydrolyse) et à la fermeture (par des réactions de condensation) des pores du gel (GIN, COLLIN ET AL. 2018).

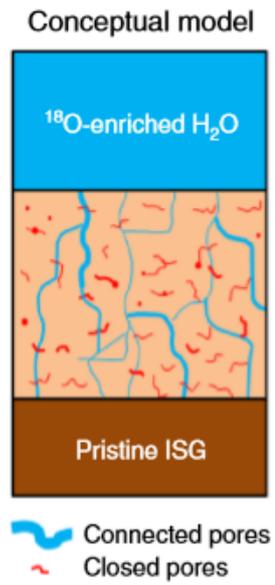


Figure 18 : Représentation schématique du réseau de pores dans un gel passivant (GIN, COLLIN ET AL. 2018).

2.4. Bilan : altération du verre ISG et représentativité vis-à-vis du verre SON68.

Il a été présenté dans cette partie que le suivi de l'altération peut se faire aux premiers instants de l'altération en regardant l'hydrolyse au travers de la vitesse initiale (v_0). Après ce régime où la vitesse d'altération est maximale, d'autres régimes se succèdent comprenant le régime de vitesse résiduelle (v_r) qui prédomine sur le long terme. Pour ce régime, la cinétique est très lente du fait de la formation d'une pellicule d'altération protectrice. Il a été décrit que la cinétique en régime de v_r pouvait être décrite en fonction du temps ou de la racine carrée du temps. Cette pellicule d'altération est en constante réorganisation au cours de l'altération du verre.

Il est important de s'interroger sur la représentativité de ce verre ISG simplifié vis-à-vis du verre complexe SON68. Les points de comparaison portent essentiellement sur les vitesses d'altération de ces deux types de verre et sur les caractéristiques de leur pellicule d'altération.

Dans des conditions expérimentales similaires, bien que le verre SON68 s'altère légèrement moins vite que le verre ISG, leur vitesse d'altération est du même ordre de grandeur : $3 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $4,5 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, respectivement (GIN AND FRUGIER 2002, GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012). Cette faible différence peut être expliquée par la composition chimique plus complexe du verre SON68 qui lui confère une plus forte résistance à l'altération. Un récapitulatif des différentes vitesses obtenues dans la littérature en fonction des conditions d'altération est présenté en **Annexe 2**.

En revanche, dans l'eau pure, la pellicule d'altération qui se forme à partir du verre ISG ne contient pas de phyllosilicates en surface, alors que c'est le cas pour le verre SON68 (Figure 19). En effet, le verre ISG ne contient pas d'éléments comme Fe, Mg, Zn, Ni, La, Ce ou P, susceptibles de former des phases secondaires à la surface de la pellicule d'altération (VALLE, VERNEY-CARRON ET AL. 2010). Celle-ci semble toutefois contenir un gel et une zone interfaciale comme observé pour le verre SON68 (Figure 19).

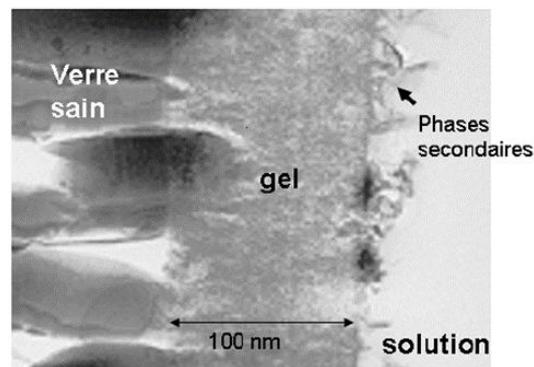


Figure 19 : Cliché MET d'une pellicule d'altération développée dans l'eau pure à la surface du verre SON68 (90°C, conditions statiques) où est observé en coupe le développement d'une couche de gel à la surface de l'échantillon de verre. L'interface initiale verre sain/solution se situe entre le gel et les phases secondaires (GODON, PEUGET ET AL. 2012).

En conclusion, ces deux verres ont un comportement relativement proche vis-à-vis de l'altération par l'eau et de la formation de la pellicule d'altération. Nous pouvons supposer que l'étude de l'altération par l'eau de ce verre simplifié (ISG) permet d'aborder convenablement les mécanismes associés au régime de cinétique résiduelle. Ce verre n'est en revanche pas adapté pour simuler la précipitation de phyllosilicates.

Cependant, la spécificité du verre nucléaire est qu'il contient des radionucléides qui vont se désintégrer au cours du temps. Comment décrire l'irradiation de ce verre ? Comment le verre va-t-il évoluer sous cette sollicitation, qu'il soit en système fermé ou ouvert (c'est-à-dire altéré par l'eau) ?

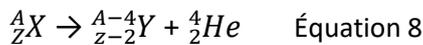
3. L'auto-irradiation du verre nucléaire

Le verre nucléaire est soumis aux effets de l'auto irradiation causée par les radionucléides (produits de fission et actinides mineurs) incorporés dans sa structure. Les produits de fission donnent lieu à des désintégrations β , alors que les désintégrations α sont associées aux décroissances des actinides. L'ensemble de ces désintégrations est accompagné de transitions γ .

3.1. Les différents types de rayonnements et leurs propriétés

o Les désintégrations α

Les désintégrations α (illustrées Figure 20) sont à l'origine de la production de noyaux de recul (d'énergie d'environ 100 keV) et de particules α (dont l'énergie est d'environ 5 MeV) selon la réaction :



où X représente le noyau père, Y est le noyau fils, A correspond au nombre de nucléons et Z au nombre de protons.

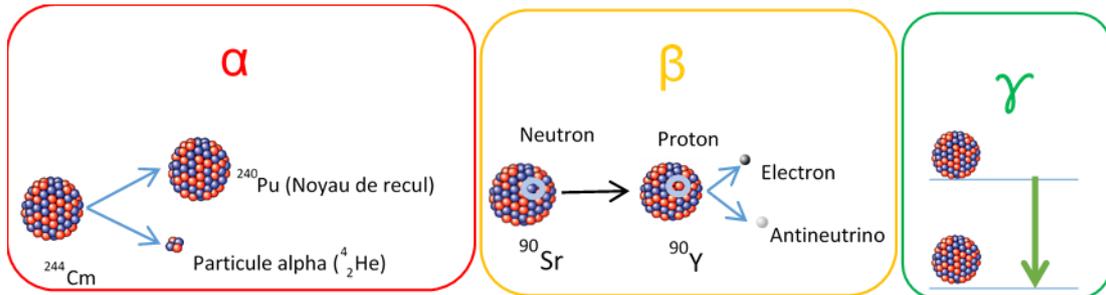


Figure 20 : Schématisation des désintégrations α et β^- et d'une transition γ (MOUGNAUD 2016).

o Les désintégrations β

Une désintégration β (illustrée Figure 20) se traduit par la modification du noyau père à travers la transformation d'un neutron en proton pour les désintégrations β^- ou inversement pour les β^+ . Ce processus s'accompagne de l'émission d'un électron (noté e^-) et d'un antineutrino noté $\bar{\nu}$ (cas β^-) ou d'un positon (e^+) et d'un neutrino (cas β^+) (FOOS 1994). L'équation correspondant à une désintégration β^- est la suivante :



où X représente le noyau père, Y est le noyau fils, A correspond au nombre de nucléons et Z au nombre de protons.

o Les transitions γ

Une transition γ se traduit par le passage d'un noyau fils d'un état excité à un état plus stable par l'intermédiaire de l'émission d'un photon γ . Les photons γ interagissent avec la matière par trois effets en fonction de leur énergie et du numéro atomique de l'élément constitutif du matériau (TABATA, ITO ET AL. 1991) : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et l'effet de matérialisation (Figure 21) (LEMAIGNAN 2012).

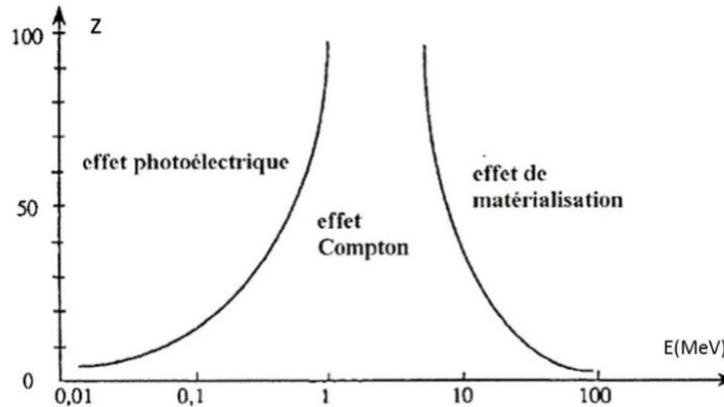


Figure 21 : Nature majoritaire de l'interaction rayonnement gamma / matière en fonction du numéro atomique de l'élément constitutif du matériau et de l'énergie du rayonnement (TABATA, ITO ET AL. 1991).

Les différentes particules chargées évoquées précédemment perdent leur énergie au contact de la matière par des interactions nucléaires (chocs élastiques entre la particule incidente et les noyaux de la matière) et électroniques (interactions inélastiques entre les électrons du matériau et le champ électrique de l'ion incident). La nature de l'interaction dépend de la masse et de l'énergie de la particule. En effet, plus une particule est lourde et peu énergétique, plus elle induit des chocs élastiques le long de son parcours et donc interagit principalement de manière nucléaire. C'est le cas du noyau de recul qui interagit de manière nucléaire à environ 63 % (ROLLAND 2012). Au contraire, plus une particule est légère et hautement énergétique plus elle interagit de manière électronique. La part d'interaction nucléaire va augmenter en fin de parcours, lorsqu'elle est significativement ralentie. C'est le cas de la particule α qui interagit de façon électronique à environ 99,7%. Ces informations sont regroupées dans le Tableau 6.

Les électrons et positons issus des désintégrations β déposent presque exclusivement leur énergie de façon électronique en interagissant avec les électrons de la matière (ionisations et excitations) (Mir and peugot 2020).

Dans le cas particulier des verres nucléaires, les photons γ interagissent avec la matière par effet Compton essentiellement (MOUGNAUD 2016). Au cours de ce phénomène, un photon incident entre en collision avec un électron faiblement lié d'un atome du matériau. L'électron est éjecté de l'atome, qui est donc ionisé tandis qu'un photon est diffusé (Figure 22). Le mode d'interaction, du fait de la mise en mouvement d'un électron, correspond donc à des ionisations et des excitations électroniques le long de son parcours, ce qui est similaire à ce qui a été décrit précédemment dans le cas des désintégrations β . Les désintégrations β et transitions γ ont été présentées séparément mais peuvent en réalité être traitées ensemble car elles agissent selon les mêmes processus élémentaires.

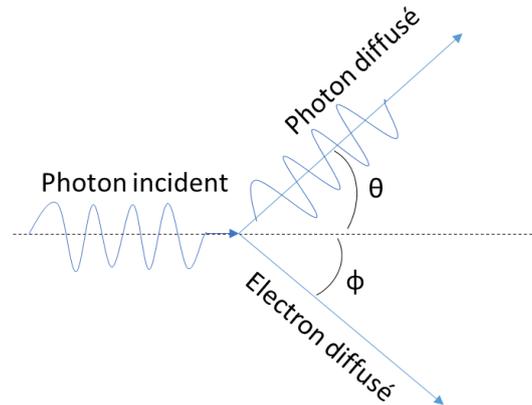


Figure 22 : Schéma de l'interaction Compton montrant la collision d'un photon sur un électron au repos. L'angle de diffusion du photon et celui de l'électron sont indiqués.

Il a été discuté précédemment que l'énergie de la particule incidente se déposait de manière électronique ou nucléaire en fonction de la source d'irradiation considérée, et cela tout au long de son parcours. Le TEL (Transfert d'Énergie Linéique) correspond à la quantité d'énergie cédée par la particule au milieu (dE) par unité de longueur (dx). Quand c'est le comportement du matériau cible et non de la particule qui est étudié, le TEL est nommé Se (pouvoir d'arrêt électronique) ou Sn (pouvoir d'arrêt nucléaire). Il traduit la capacité du matériau à arrêter la particule. La Figure 23 permet d'illustrer qualitativement les variations de Sn et Se en fonction de l'énergie de la particule.

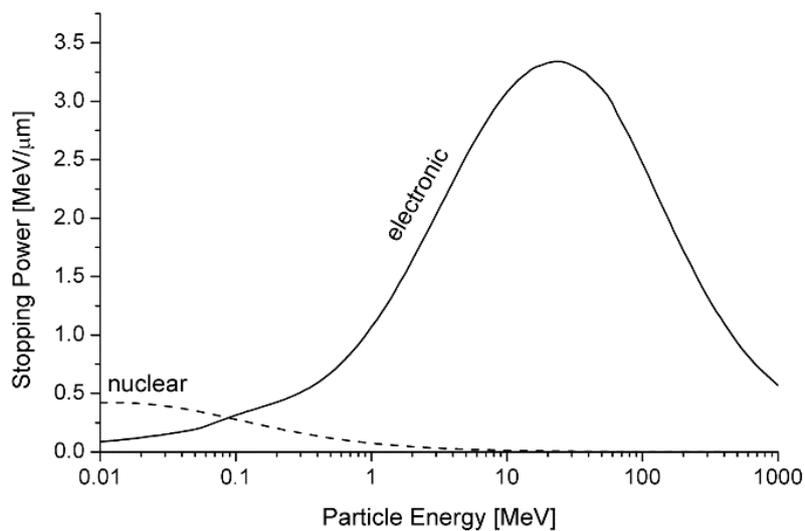


Figure 23 : Variation du pouvoir d'arrêt (stopping power) nucléaire (Sn) et électronique (Se) en fonction de l'énergie de la particule incidente. Exemple des ions aluminium dans l'aluminium (ZIEGLER, BIRSACK ET AL. 2008).

En comparaison de la Figure 23, le pouvoir d'arrêt des électrons en fonction de leur énergie (Figure 24) a été calculé à l'aide du logiciel de simulation ESTAR (Stopping Power and Range Tables for Electrons).

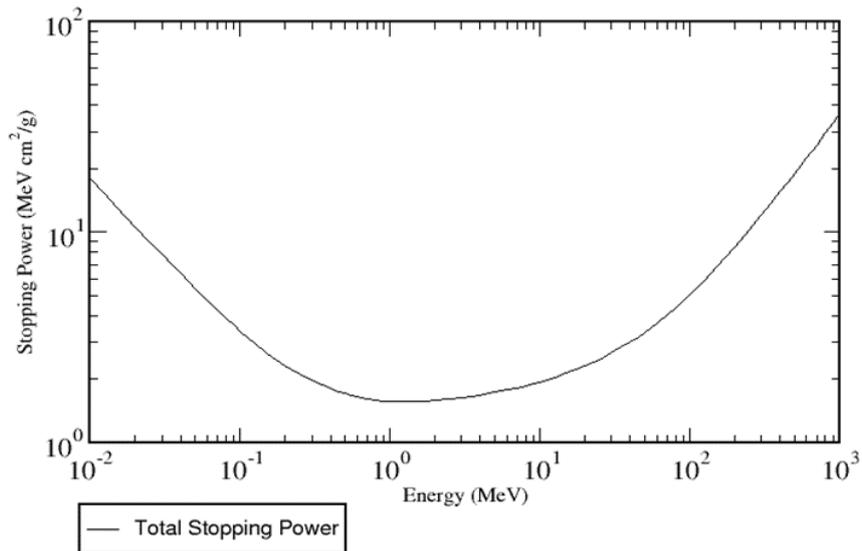


Figure 24 : Variation du pouvoir d'arrêt (stopping power), dans un verre ayant la même densité que le verre ISG, en fonction de l'énergie des électrons.

La distance parcourue par la particule (ou parcours) va fortement dépendre du pouvoir d'arrêt. En effet, plus la valeur du pouvoir d'arrêt est élevée plus la distance parcourue par la particule dans le verre est faible. Ainsi le parcours d'une particule α qui a un Se supérieur à celui d'un électron (150-300 keV/ μ m contre 0,4 keV/ μ m), est plus faible dans le verre que celui d'un électron (20 μ m contre 1 mm) (Tableau 6).

Les caractéristiques des désintégrations α , β et transitions γ , les valeurs de Se et Sn, la distance parcourue dans le verre et la part d'énergie dissipée de manière électronique ou nucléaire sont regroupées dans le Tableau 6. Le nombre total de déplacements atomiques par évènement est également présenté dans le Tableau 6 car c'est une grandeur fortement utilisée dans la littérature pour quantifier le dommage induit dans le cas des interactions nucléaires.

Tableau 6 : Comparaison des processus d'interaction rayonnement-matière associés aux différentes sources d'irradiation dans les verres nucléaires (ROLLAND 2012).

Sources d'irradiation	Parcours dans le verre (m)	TEL= dE/dx (keV/ μ m)	Part de l'énergie initiale dissipée de manière électronique	Part de l'énergie initiale dissipée de manière nucléaire	Nombre de déplacements atomiques par évènement
Désintégration α Particule α Noyau de recul	$\sim 20 \times 10^{-6}$ 10^{-6}	(dE/dx) elec $\sim 150-300$	$\sim 99,7 \%$	$\sim 0,3 \%$	~ 400
	$\sim 30 \times 10^{-9}$	(dE/dx) nucl < 3000	$\sim 37 \%$	$\sim 63 \%$	~ 2000
Désintégrations β	$\sim 1 \times 10^{-3}$	(dE/dx) elec $\sim 0,4$	$\sim 100 \%$		~ 1
Transitions γ	$\sim 2 \times 10^{-2}$	(dE/dx) elec < 1	$\sim 100 \%$		$\ll 1$

3.2. Méthodologie d'étude de l'irradiation

Afin d'étudier l'impact de l'irradiation sur la structure et les propriétés d'un verre nucléaire réel (altération par l'eau y compris), il faudrait caractériser son comportement sous irradiation pendant des milliers d'années (Figure 7). Pour étudier la dose absorbée dans le temps à l'échelle des expériences de laboratoire, il est donc nécessaire d'accélérer le vieillissement du verre pour atteindre les valeurs de doses absorbées dans le cas réel. Pour y parvenir, une solution consiste à augmenter les débits de dose. La dose absorbée (D) correspond à l'énergie cédée à la matière par un rayonnement par unité de masse. Elle s'exprime généralement en Gray (Gy) qui est l'équivalent d'un joule absorbé par kilogramme de matière. Quant au débit de dose absorbée (\dot{D}), il est décrit comme la dose absorbée par unité de temps. Il est exprimé en Gray par heure.

Deux méthodes sont utilisées pour atteindre cet objectif : le dopage de la matrice vitreuse en radionucléides ou l'irradiation externe du verre via des faisceaux d'ions ou d'électrons.

3.2.1 Dopage en radionucléides

Le dopage en radionucléides consiste à incorporer des radionucléides à vie courte au sein de la matrice vitreuse. Cette méthode est décrite dans la littérature uniquement pour l'étude des effets d'irradiation produits par les désintégrations α en s'intéressant à des matériaux dopés en actinides ($^{241}\text{AmO}_2$, $^{238}\text{PuO}_2$, $^{242}\text{CmO}_2$, $^{244}\text{CmO}_2$ par exemple) (WEBER 1988, PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007). En effet, en quelques années, le cumul des doses de désintégrations α est similaire à celui reçu par un verre de confinement stocké pendant plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de milliers d'années. La Figure 25 donne un exemple et illustre l'évolution de la dose de désintégrations α en fonction de l'année d'élaboration de verres dopés à différents teneurs en $^{244}\text{CmO}_2$. Le trait horizontal orange indique la dose reçue à 10 000 ans par les verres nucléaires français produits selon la spécification 300AQ16 (GODON, PEUGET ET AL. 2012) dans les années 1990-2000.

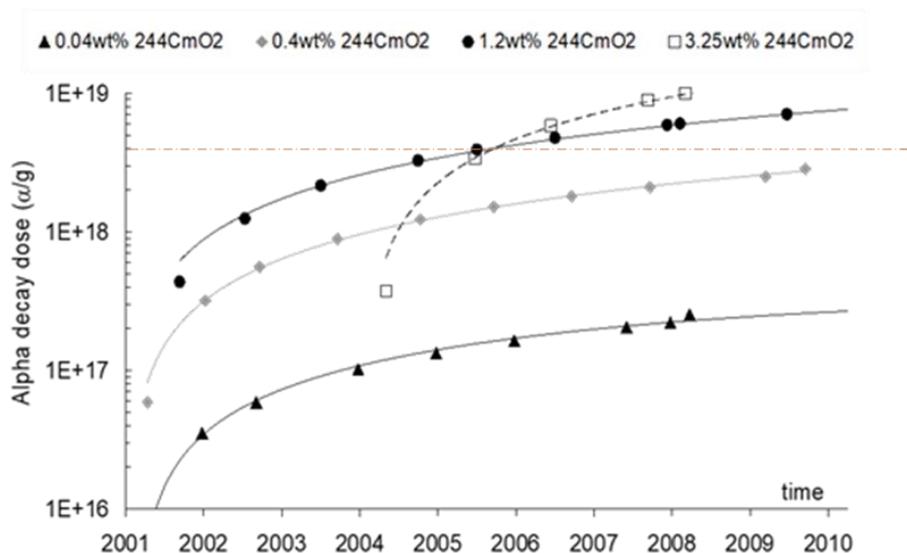


Figure 25 : Evolution de la dose de désintégration α au sein de verres contenant différentes teneurs en $^{244}\text{CmO}_2$ (communication personnelle, S. Peugeot). Le trait horizontal orange indique la dose reçue à 10 000 ans par les verres nucléaires français produits selon la spécification 300AQ16.

Dans le cas de l'étude illustrée ici, le dopage avec différentes teneurs en $^{244}\text{CmO}_2$ permet d'étudier l'impact du débit de dose : en effet, selon la teneur en $^{244}\text{CmO}_2$, le verre ainsi fabriqué sera soumis à un débit de dose différent et va mettre une durée plus ou moins longue pour atteindre une dose d'intérêt (Figure 25). Sur le solide, en étudiant deux verres différents ayant cumulé la même dose, c'est l'impact du paramètre « débit de dose » qui est ainsi évalué.

Cette méthode présente un inconvénient : les éléments employés étant fortement radioactifs, les études nécessitent d'être menées dans des cellules blindées. La mise en œuvre est donc plus difficile et plus coûteuse. De plus, les outils d'analyse et de caractérisation pouvant être utilisés sont limités du fait de l'environnement radioactif dans lequel ils se trouvent.

3.2.2 Irradiations externes

L'irradiation externe consiste à irradier des verres non radioactifs par l'intermédiaire d'accélérateurs de particules ou d'irradiateurs (γ ou neutrons). Le type d'irradiation externe est défini sur la base des interactions rayonnement-matière qui doivent être simulées. En fonction du type de particule (ions légers ou lourds, électrons) ou de rayonnement (γ) et l'énergie associée, des interactions électroniques (bas TEL ou haut TEL) ou nucléaires sont préférentiellement simulées.

Un critère qui entre en ligne de compte pour le choix des conditions d'irradiation est la profondeur irradiée. En effet, celle-ci doit être suffisante pour permettre de caractériser les modifications engendrées dans le volume irradié. Une épaisseur minimale de l'ordre de 1 à quelques micromètres est nécessaire pour faciliter l'utilisation de méthodes de caractérisation, telles que la spectroscopie Raman ou la microindentation. Toutes ces considérations permettent de choisir l'outil le plus adapté pour l'irradiation externe. Des accélérateurs pouvant mettre en œuvre différents ions (légers/lourds) à une énergie de quelques MeV sont préférés pour simuler les noyaux de recul et les particules α générées lors d'une désintégration α . Un accélérateur aux électrons de faible énergie (quelques MeV) est généralement utilisé pour simuler les effets de dose β/γ , tandis qu'un irradiateur γ est privilégié pour des études sur l'influence du débit de dose.

Il a été introduit précédemment que les particules interagissent avec la matière de manière électronique et/ou nucléaire. Le Tableau 7 permet de récapituler quel type d'interaction (électronique ou nucléaire) est simulé en fonction de l'irradiation externe choisie.

Tableau 7 : Exemples de conditions d'irradiation externe pouvant être utilisées pour simuler différents types de désintégrations/rayonnements présents dans les verres nucléaires, en fonction du type d'interaction rayonnement/matière mis en jeu.

Type de désintégration/rayonnement	β	γ	Particule α de 5 MeV	Noyau de recul de 100 keV
Se (keV/ μm)	Très faible (~ 0,4)	Très faible (<1)	150-300	< 1000
Sn (keV/ μm)	Négligeable	0	< 0,5	< 3000
Exemple de particule utilisée lors des irradiations externes	Electrons de 2,5 MeV	Photons γ	He $^{2+}$ de 5 MeV	Au $^{3+}$ de 7 MeV

Exemple d'outil et localisation	Accélérateur SIRIUS (LSI, Ecole Polytechnique Saclay)	Irradiateur au ⁶⁰ Co Gammatec (Steris, CEA Marcoule)	Accélérateur Épiméthée, JANNuS (CEA Saclay)	Accélérateur ARAMIS (SCALP, IJCLab, Orsay)
Profondeur irradiée dans le verre	Plusieurs mm	Plusieurs cm	~ 20 μm	~ 2 μm

L'irradiation va jouer un rôle tout au long de la vie du colis. Celui-ci va d'abord évoluer en système fermé, c'est-à-dire en étant uniquement soumis à sa propre irradiation. Intéressons-nous désormais aux modifications induites au sein du verre par ce phénomène.

3.3. Impact de l'irradiation sur la structure et les propriétés du verre ISG

De nombreuses études ont été consacrées à l'impact de l'irradiation sur la structure et les propriétés des verres nucléaires. Dans cette partie une synthèse des résultats obtenus uniquement sur le verre ISG est présentée.

Tout d'abord, il a été montré dans la littérature que quelle que soit la méthode d'irradiation utilisée, des phénomènes de saturation des variations de propriétés avec la dose sont observés. Ces phénomènes ont été plus largement étudiés pour les désintégrations α que pour les désintégrations β /rayonnement γ . En effet, les auteurs ont mis en évidence qu'à partir d'une dose électronique de 3 à 4 GGy (pour une irradiation avec des électrons) (MIR 2015) ou une dose nucléaire de 40 MGy (DE BONFILS 2007, PEUGET, DELAYE ET AL. 2014, CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016, KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018), les propriétés du verre ainsi que sa structure n'évoluent plus.

3.3.1 Impact sur la structure

L'impact des **effets électroniques** sur la structure du verre ISG est très peu décrit dans la littérature. En effet, il existe deux articles consacrés à l'effet de l'irradiation avec des électrons et, dans ces études, la dose utilisée n'excède pas 1 GGy (BOIZOT, PETITE ET AL. 1998, BOIZOT, PETITE ET AL. 1999). Cette dose demeure faible comparée aux doses pour lesquelles les modifications maximales de structure et de propriété ont été mises en évidence sur d'autres verres de borosilicates (3 – 4 GGy à saturation pour un verre de type SON68 (MIR 2015)).

Les effets électroniques engendrent la création de défauts ponctuels et des variations de l'ordre à courte distance du verre ISG. En effet, Boizot et al. (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999) ont montré par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), qu'une irradiation externe aux électrons avec une dose comprise entre 3×10^8 et 10^9 Gy entraîne la création de défauts ponctuels au sein du verre. Les défauts ponctuels sont majoritairement des trous piégés sur des atomes d'oxygène au voisinage d'un atome de bore (centre BOHC : $\equiv B-O^\circ$), sur un oxygène non pontant proche d'un alcalin (centre HC1 : $\equiv Si-O^\circ Na^+$) et sur un radical peroxyde (centre Oxy : $\equiv Si-O-O^\circ$). Il existe également le centre E' ($\equiv Si^\circ$) qui est un piège à électron. Le piégeage d'un trou sur un oxygène non pontant au voisinage d'un alcalin a pour conséquence de lui faire perdre son rôle de compensateur de charge (BOIZOT, PETITE ET AL. 1998). Les résultats de RPE ont également montré que des processus de piégeage d'électrons ont lieu sur l'ion

Zr^{4+} (selon l'équation $Zr^{4+} + e^- \rightarrow Zr^{3+}$), de même que ce qui a été observé dans le cas du fer. Par ailleurs, aucun défaut associé à l'élément Al n'a été détecté.

L'autre modification induite par les effets électroniques est l'augmentation de la concentration en oxygène moléculaire dans le verre. Cette présence d'oxygène moléculaire, qui a été détectée à l'aide de la spectroscopie Raman (bande à 1550 cm^{-1}), peut se présenter soit sous la forme de bulles d' O_2 soit sous la forme de molécules d' O_2 dissoutes de façon homogène au sein du verre. Il a été plus récemment décrit dans la littérature que la formation de O_2 moléculaire peut être induite par la migration et l'agrégation du sodium sous irradiation β , notamment à la surface du verre du fait de la désorption des atomes de Na sur quelques centaines de nanomètres (MIR 2015). La Figure 26 permet d'illustrer un des mécanismes possibles pouvant expliquer la formation d'oxygène moléculaire lors de l'appauvrissement de la surface du verre en sodium. Par ailleurs, à l'heure actuelle, il n'est pas établi que cette observation soit liée à un artefact expérimental ou soit attendue en conditions de stockage géologique profond.

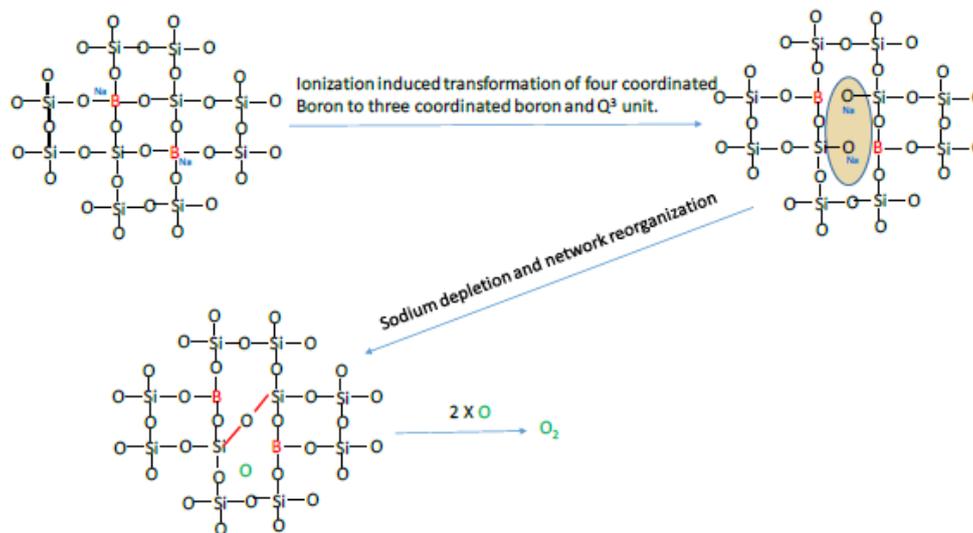


Figure 26 : Mécanisme de formation de l'oxygène moléculaire au sein du réseau vitreux (MIR 2015).

L'irradiation avec des électrons modifie également l'ordre à moyenne distance du verre. En effet, par spectroscopie Raman, Boizot et al. (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999) ont observé un décalage significatif (d'environ 30 cm^{-1}) de la bande principale (bande R) autour de 480 cm^{-1} correspondant aux modes de flexion et de rotation des liaisons Si-O-Si pour un verre ISG (Figure 27). Il a également été décrit une diminution de l'angle moyen des liaisons T-O-T où T représente un tétraèdre de SiO_4 ou AlO_4 résultant de changements dans la statistique d'anneaux (taille et proportion). D'après les auteurs, ces modifications pourraient être à l'origine d'une densification du verre (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999). La spectroscopie Raman a également permis de mettre en évidence une contribution majoritaire de la bande des Q^3 par rapport à celle des Q^2 après irradiation avec des électrons (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999). Les auteurs attribuent cette augmentation de la concentration en Q^3 dans le verre à une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté. Ces changements structuraux sont attribués, par les auteurs, à la migration et à l'agrégation du sodium sous irradiation avec des électrons.

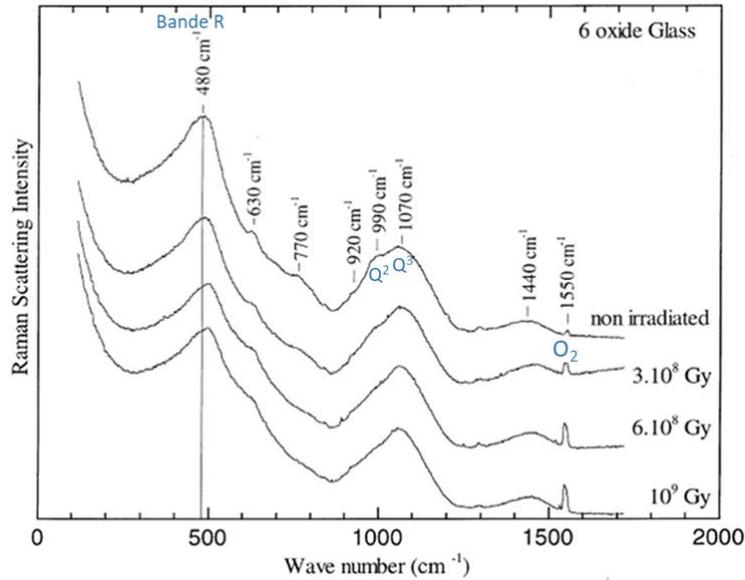


Figure 27 : Variation du spectre Raman du verre ISG en fonction de la dose (adaptée de (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999)).

Cependant, ce changement du degré de polymérisation lors de l'irradiation avec des électrons est un résultat qui est controversé dans la littérature. En effet, plus récemment, Mir et al. (MIR 2015) ont proposé (pour un borosilicate à 3 oxydes : SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O) une diminution du degré de polymérisation du fait d'une contribution majoritaire de la bande Raman des Q^3 après irradiation par rapport à celle des Q^4 . La Figure 28 permet de représenter la variation du pourcentage d'espèces Q^3 et Q^4 en fonction de la dose.

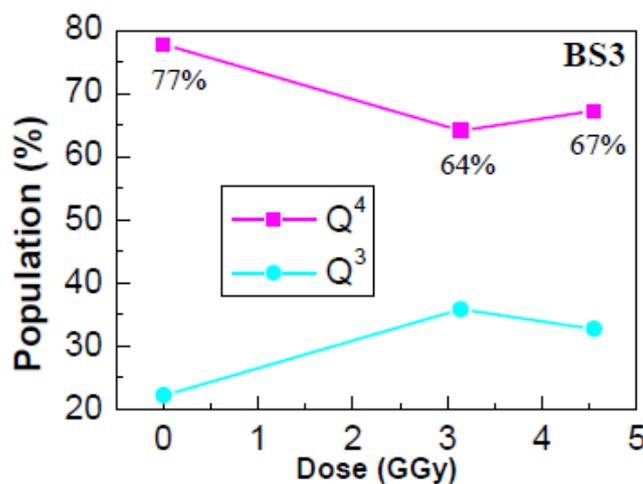


Figure 28 : Variation du pourcentage des espèces Q^3 et Q^4 du verre à 3 oxydes en fonction de la dose d'irradiation (MIR 2015).

Les **effets nucléaires** ont également un impact sur l'ordre à courte distance (coordination en particulier) et à moyenne distance (taille des anneaux/angles). La littérature est plus abondante concernant les modifications structurales du verre ISG sous ce type de sollicitation.

Différents auteurs ont étudié l'impact de ces effets nucléaires à travers différents scénarios d'irradiation. Abbas et al. (ABBAS, SERRUYS ET AL. 2000) ont mis en œuvre des irradiations externes du verre ISG avec des ions He^+ de 1,0 MeV (simulant la particule α) ou Kr^{3+} de 2,1 MeV (simulant le noyau de recul). Karakurt (KARAKURT 2014) a réalisé des irradiations aux ions He et aux ions Au pour simuler respectivement l'impact de la particule α et du noyau de recul. Peugnet et al. (PEUGNET, TRIBET ET AL. 2018) et Mir (MIR 2015) ont étudié un verre ISG irradié avec des ions Au à différentes fluences.

Tous les auteurs ont étudié les différents verres par spectroscopie Raman. Ils ont observé, dans la bande des Q^n , une diminution du signal vers 990 cm^{-1} et une augmentation du signal vers 1100 cm^{-1} . Cependant, ils ne l'interprètent pas tous de la même façon. En effet, Abbas et al. (ABBAS, SERRUYS ET AL. 2000) attribuent le signal à 1100 cm^{-1} à des espèces Q^3 et celui à 990 cm^{-1} à des espèces Q^2 , et montrent que le rapport Q^3/Q^2 tend à augmenter sous irradiation comme illustré en Figure 29. L'augmentation de ce rapport traduit une augmentation du degré de polymérisation sous irradiation (plus marquée pour l'irradiation avec des ions He^+ que Kr^{3+}) qui peut être corrélée, d'après les auteurs, à la migration du sodium sous irradiation.

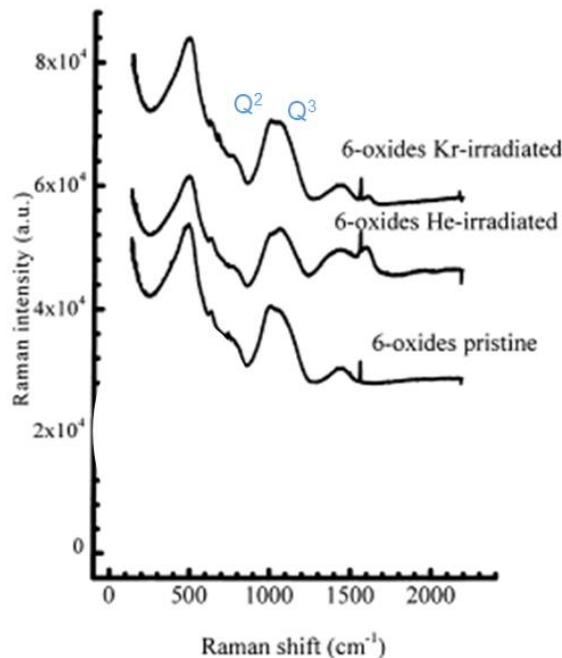


Figure 29 : Spectres Raman du verre ISG sain, irradié He et irradié Kr [adapté de (ABBAS, SERRUYS ET AL. 2000)].

Karakurt et al. (KARAKURT 2014) considèrent trois espèces différentes pour ajuster le signal Raman du verre ISG irradié avec des ions He (Figure 30) : les espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 . Suite à l'irradiation avec des ions He de 1,0 MeV, ces auteurs ont observé par spectroscopie Raman que l'intensité des bandes Q^2 et Q^3 diminue alors que celle des Q^4 augmente (Figure 30). L'ajustement de la bande des Q^n est différente de l'étude d'Abbas et al. (ABBAS, SERRUYS ET AL. 2000), mais la tendance est la même, à savoir une augmentation des espèces Q^4 interprétée comme une augmentation du degré de polymérisation.

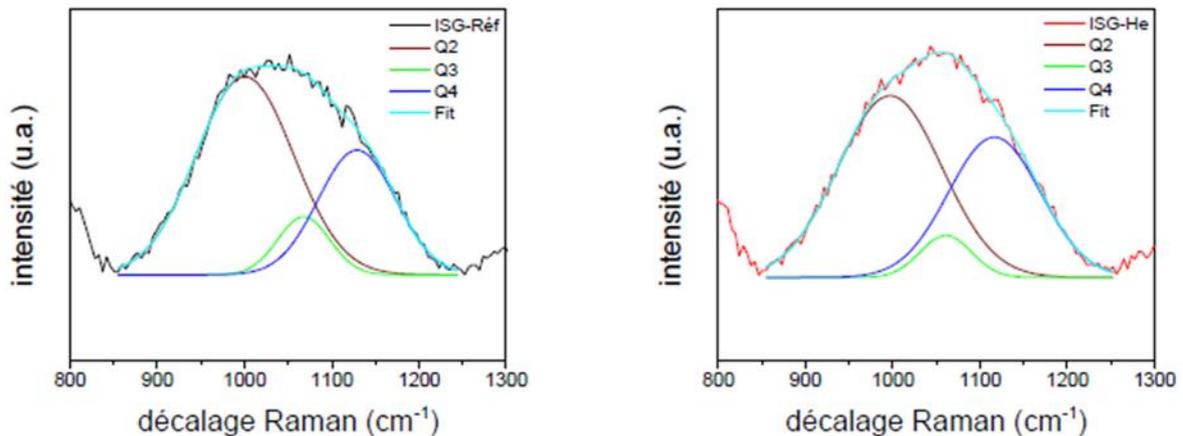


Figure 30 : Déconvolution de la bande des Q^n mesurée sur la partie non irradiée du verre ISG (figure de gauche) et sur la partie irradiée avec une fluence de $3,45 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ (figure de droite) (KARAKURT 2014).

Par ailleurs, certains auteurs (MENDOZA, PEUGET ET AL. 2012, MENDOZA, PEUGET ET AL. 2014, KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) ont montré que suite à une irradiation avec des ions lourds, le degré de polymérisation du verre a plutôt tendance à diminuer. Peugeot et al. (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) ont montré, en se basant sur les résultats de RMN (détaillés ci-après) en complément de la spectroscopie Raman, que la contribution principale des Q^n du verre ISG à environ 990 cm^{-1} ne peut pas s'expliquer par des espèces Q^2 classiques (avec deux atomes d'oxygène non-pontants). Ils proposent que les deux contributions majoritaires dans la bande des Q^n à 980 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} , qui sont appelées arbitrairement Q^a et Q^b , soient associées respectivement à un $Q^4(2T)$, correspondant à un tétraèdre de silice entièrement polymérisé (Q^4) mais lié à deux formateurs de réseau autres que Si ($T = \text{Al, B, Zr}$) et à une combinaison d'un $Q^3+Q^4(1T)$ pour le Q^b . Les résultats de Peugeot et al. (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) sur la tendance à la dépolymérisation du réseau suite à une irradiation avec des ions lourds sont en accord avec ceux de Karakurt et al. (KARAKURT 2014, KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016). La Figure 31 et la Figure 32 permettent d'illustrer la variation de ces espèces Q^a et Q^b dans un verre ISG irradié avec ions Au pour différentes fluences.

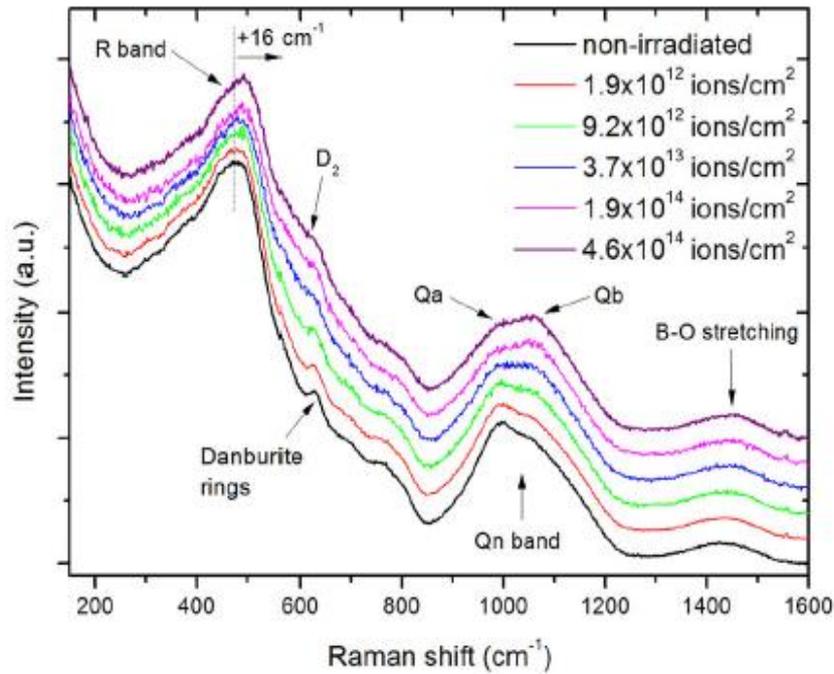


Figure 31 : Spectre Raman du verre ISG sain (noir) et irradié avec des ions Au à différentes fluences (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018).

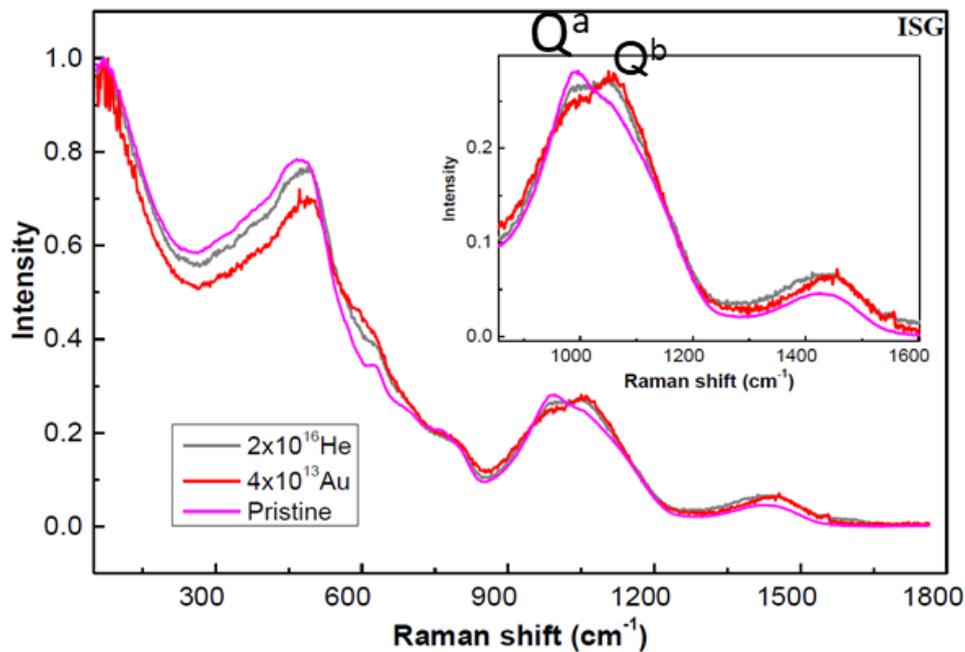


Figure 32 : Spectres Raman du verre ISG sain (rose), irradié avec des ions He 2 MeV (gris) et irradié avec des ions Au 14 MeV (rouge) [adapté de (MIR 2015)].

La RMN du ^{29}Si a permis de confirmer la dépolymérisation du réseau silicaté après irradiation avec des ions Au grâce au décalage du pic du ^{29}Si . La seconde modification qui est identifiée par RMN suite à l'irradiation est la diminution de la concentration en espèces BO_4 au sein du verre et l'augmentation en espèces BO_3 (KARAKURT 2014, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018). En effet, la RMN du ^{11}B a mis en évidence une diminution de 35 % des espèces BO_4 (MENDOZA, PEUGET ET AL. 2014) et une

diminution d'environ 7 % du nombre de coordination moyen du bore (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018). La conversion partielle des espèces BO_4 en BO_3 libère des atomes de Na utilisés préalablement comme compensateur de charge, qui jouent alors le rôle de modificateur de réseau et entraînent une augmentation de la concentration en NBO. Il a également été identifié en spectroscopie XANES une augmentation du désordre local autour des sites Al, Zr et Na et une modification des sites Si (BOUTY, DELAYE ET AL. 2014).

Les modifications de l'ordre à moyenne distance concernent la taille des anneaux et des angles entre les groupements formateurs. Les auteurs des études précitées ont observé un décalage par spectroscopie Raman de la bande Si-O-Si vers les plus grands nombres d'onde traduisant une diminution des angles principaux entre les tétraèdres de silice. L'ampleur de ce décalage dépend de la nature des ions utilisés pour l'irradiation : 4 cm^{-1} pour He 1 MeV ; 12 cm^{-1} pour Au 7 MeV (KARAKURT 2014) ; 16 cm^{-1} pour Au 7 MeV (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) et 22 cm^{-1} pour Au 14 MeV (MIR 2015) (Figure 31, Figure 32).

Le second changement d'ordre à moyenne distance observé par Raman est le décalage de la bande D2 (5 cm^{-1}) accompagné d'une augmentation de l'intensité de cette bande (Figure 31), qui traduit une augmentation du nombre d'anneaux de silice à 3 membres (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018).

Il a été discuté au début de cette partie que l'irradiation externe par des ions fournit une simulation rapide des dommages induits par les désintégrations α et que le **dopage en actinides** de courte période est plus représentatif de la réalité.

Ainsi, Charpentier et al. (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016) ont comparé, par RMN du solide, les dommages générés dans le verre ISG irradié suivant ces deux méthodes. **Ces premières expériences de RMN MAS sur des verres radioactifs dopés en $^{244}\text{CmO}_2$ ont révélé que les transformations sont similaires à celles identifiées lorsque les échantillons sont soumis à une irradiation externe par des ions lourds, mais qu'elles sont globalement moins intenses.** En effet, le spectre RMN du ^{11}B , présenté sur la Figure 33, permet de mettre en évidence que la concentration en espèces BO_3 augmente davantage quand le verre est irradié de façon externe (Xe et Au) que quand il est dopé en $^{244}\text{CmO}_2$. Les mêmes tendances ont été observées en spectroscopie Raman. En effet, les principales modifications (décalage bande R, contribution majoritaire des Q^b par rapport aux Q^a après irradiation) sont plus marquées pour le verre ISG irradié de façon externe (Figure 31) que pour le verre ISG dopé (Figure 34).

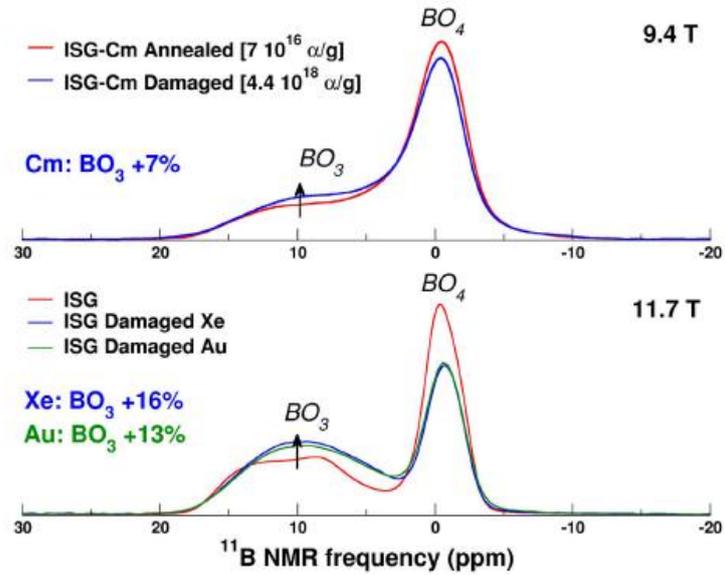


Figure 33 : Comparaison entre les spectres RMN MAS ^{11}B (9,4T) de verres ISG-Cm endommagés et recuits ISG-Cm (en haut) et comparaison entre le verre ISG vierge et le verre ISG endommagé avec des ions Xe (92 MeV) et Au (1–7 MeV) pour une acquisition à un champ magnétique supérieur (11,7T) (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016). A noter que l'irradiation avec des ions Xe 92 MeV entraîne un autre type d'interaction rayonnement-matière (création de traces ioniques par excitation électronique).

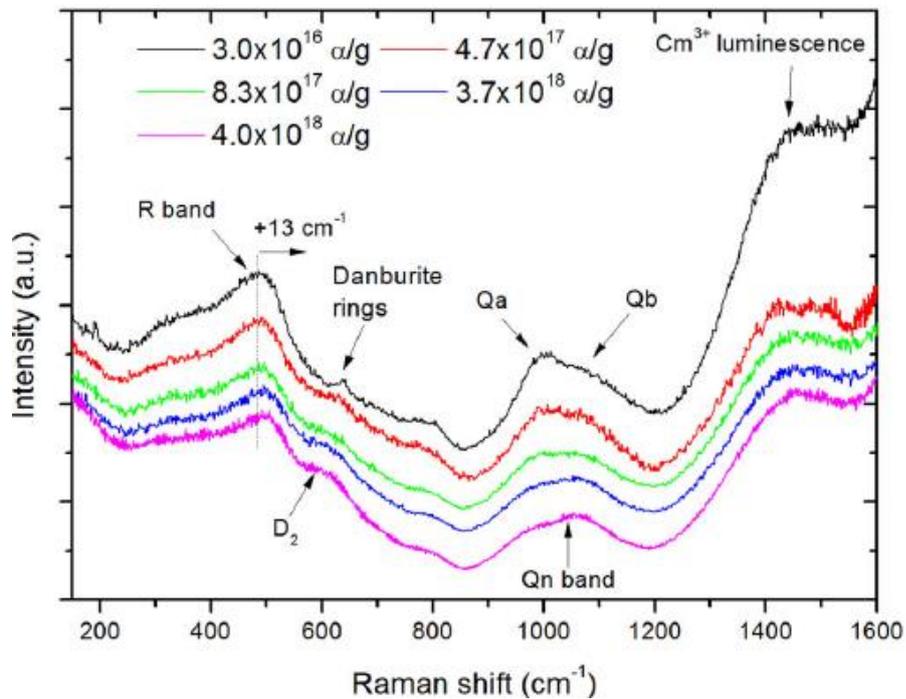


Figure 34 : Spectres Raman du verre ISG dopé en $^{244}\text{CmO}_2$ à différentes doses de désintégrations α (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018).

3.3.2 Impact sur les propriétés macroscopiques

L'irradiation avec des électrons entraîne également des modifications des propriétés physiques du verre. Ces aspects n'ont pas été étudiés pour le verre ISG mais il existe des études (MIR 2015, MIR, MONNET ET AL. 2017) pour un borosilicate à 3 oxydes (BS3 : SiO₂, B₂O₃, Na₂O) et pour un verre plus complexe à 26 oxydes (SON68).

A titre d'exemple, la Figure 35 permet de présenter la variation de la dureté du verre BS3 et du verre SON68 en fonction de la dose d'irradiation (MIR 2015). Pour une dose de 3,14 GGy, la dureté diminue d'environ 20 % et 10 % respectivement. Dans le cas du verre SON68, un phénomène de saturation est observé avec la dose, pour une dose supérieure ou égale à 3 GGy, ce qui n'est pas le cas pour le verre à 3 oxydes (BS3).

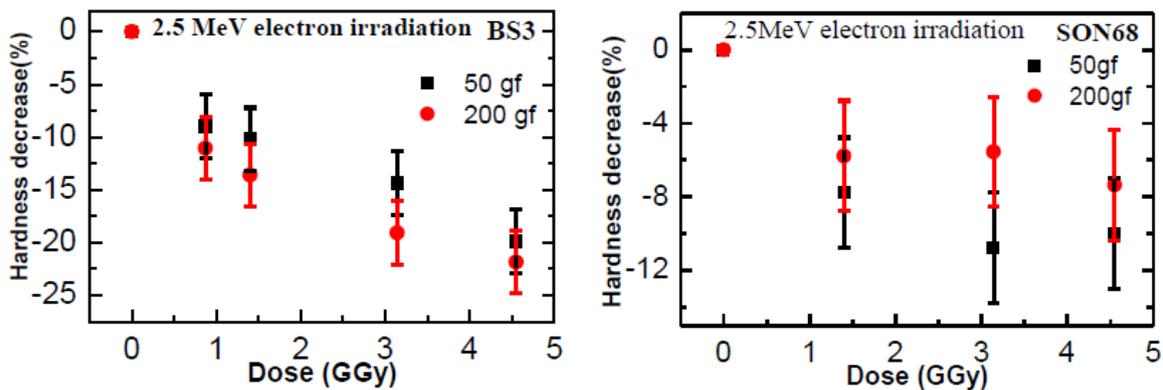


Figure 35 : Variation de la dureté du verre BS3 (gauche) et du verre SON68 (droite) en fonction de la dose (MIR 2015).

La densité du verre est également modifiée suite à l'irradiation avec des électrons. En effet, Mir et al. (MIR, MONNET ET AL. 2017) ont montré par des mesures de hauteur de marche (gonflement) que le verre BS3 irradié avec des électrons présente un gonflement de 0,2 % et 0,8 % pour des doses respectives de 0,15 GGy et 4,57 GGy (Figure 36).

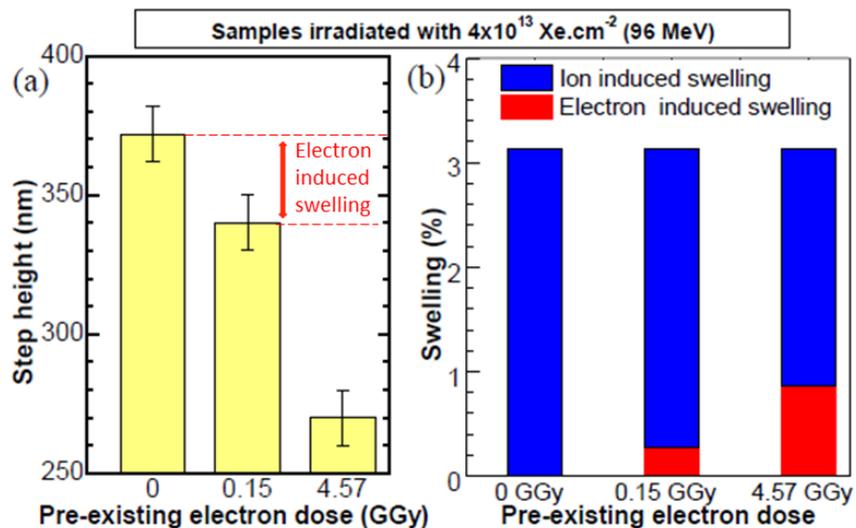


Figure 36 : Variation du gonflement du verre BS3 irradié aux électrons puis aux ions Xe. Le gonflement a été calculé en divisant la hauteur de marche par le parcours des ions Xe dans le verre (environ 12,5 μm) (MIR, MONNET ET AL. 2017).

Ces résultats montrant un gonflement du verre BS3 peuvent paraître en désaccord avec ce qui a été pressenti par Boizot et al. (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999) sur le verre ISG, à savoir que le verre se densifierait sous irradiation avec des électrons. Cette apparente contradiction pourrait s'expliquer par la différence de composition chimique de ces verres induisant peut-être des comportements sous irradiation différents. Néanmoins, il faut aussi mentionner que la densification supposée par Boizot et al. est issue de l'observation par spectroscopie Raman du décalage de la bande R vers les plus grands nombres d'onde ; décalage également observé dans le même sens sur des silices densifiées sous pression externe. Or, il a été montré depuis, que ce décalage est observé après irradiation sur des verres de borosilicates qui se densifient ou gonflent sous irradiation (BOFFY, PEUGET ET AL. 2016). Il ne peut donc être établi aucun lien direct entre ce décalage et une variation de densité macroscopique d'un verre de borosilicate sous irradiation.

L'irradiation avec des particules α ou aux ions lourds engendre également des modifications des propriétés macroscopiques du verre. L'irradiation avec des ions He entraîne notamment une diminution de la dureté du verre de 20 % à 24 % (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016), celle aux ions Kr de 20 % à 36 % selon l'énergie utilisée (MENDOZA, PEUGET ET AL. 2014) et celle aux ions Au de 36 % (MIR 2015, KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018). La différence entre la valeur de dureté obtenue pour les ions He et Au pourrait en partie être attribuée à l'efficacité des dommages nucléaires entre les deux types de particules, en raison de la différence de morphologie des cascades de déplacements induite par la plus faible masse des ions He par rapport aux ions Au. Cette diminution de la dureté du verre après irradiation peut résulter de la diminution de la connectivité du réseau vitreux (MENDOZA, PEUGET ET AL. 2014, KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016). De plus, d'après des simulations de dynamique moléculaire (YUAN, PENG ET AL. 2017) sur des verres à 3 oxydes (SiO_2 , Na_2O et B_2O_3), le mécanisme de diminution de la dureté est attribué à la rupture de la liaison $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O}$ et à l'augmentation des NBO. **La dureté diminue donc avec l'irradiation, l'environnement du bore jouant un rôle important dans ce phénomène.**

Un autre paramètre macroscopique à être modifié sous irradiation est la densité. Karakurt et al. (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016) ont montré que la densité du verre ISG diminue de 0,7 % suite à une irradiation avec des ions He et de 2,7 % après une irradiation avec des ions Au. Après application d'un facteur correctif dû à une sous-estimation du parcours des ions lourds dans les matrices légères dans SRIM, d'un facteur 1,4 ; la valeur obtenue par Karakurt (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016) est en accord avec celle trouvée par Peugeot et al. (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) qui est de 1,6 %. **Cette diminution de la densité est associée à un gonflement du verre et est généralement expliquée par la diminution du nombre de coordination du bore sous irradiation.**

Une autre propriété macroscopique du verre qui varie suite à l'irradiation est le module d'Young du verre, autrement dit son élasticité. Karakurt et al. (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016) ont montré qu'après une irradiation avec des ions He et des ions Au, le module d'Young diminue de 8 % et de 10 %, respectivement. **La diminution de l'élasticité du verre a été interprétée par les auteurs comme provenant de la diminution de la connectivité du réseau** (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016).

L'impact de l'irradiation sur les propriétés macroscopiques du verre a été également discuté selon que le verre ISG ait été irradié de façon externe ou par accumulation des désintégrations α dans un verre dopé en $^{244}\text{CmO}_2$. Peugeot et al. (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) ont montré que la variation de densité et de dureté du verre ISG est plus significative pour le verre irradié avec des ions lourds que pour le verre dopé $^{244}\text{CmO}_2$. Les auteurs, se basant sur les travaux récents de Mir sur le couplage des

effets de l'irradiation entre ions lourds (Sn) et ions légers (Se) (MIR, MONNET ET AL. 2016), suggèrent que ces résultats démontrent un effet de compétition se produisant entre le noyau de recul et la particule α émise pendant la désintégration α . Le noyau de recul serait à l'origine des modifications de propriétés du verre tandis que la particule α tendrait à restaurer partiellement ces dommages. **Ainsi, les irradiations externes aux ions lourds dans le régime nucléaire permettent bien de décrire les évolutions du verre soumis à l'auto-irradiation par désintégrations α , mais avec des effets un peu exacerbés.**

3.4. Représentativité du verre ISG vis-à-vis du verre SON68 ?

L'analyse des études de la littérature concernant le comportement sous irradiation du verre ISG a permis de mettre en évidence les acquis et aussi les questions restant en suspens. Toutes ces informations sont résumées dans le Tableau 8 qui permet de comparer les modifications structurales et de propriétés physiques du verre ISG et du verre SON68 en fonction du scénario d'irradiation (électrons, ions lourds, dopage en $^{244}\text{CmO}_2$). Ce tableau a été construit à partir des travaux considérés comme les plus complets/aboutis. Pour rappel, les valeurs données dans le tableau suivant correspondent aux valeurs obtenues à saturation des effets.

Ainsi, il ressort que :

- l'effet des ions induisant majoritairement des collisions nucléaires (Sn) est bien documenté sur le verre ISG, à la fois vis-à-vis de la réponse de la structure du verre ou de ses propriétés macroscopiques. Il en est de même pour l'effet des désintégrations α qui a été bien étudié, ainsi que le rôle du couplage entre les effets des particules α (Se ~ 300 keV/ μm) et du noyau de recul (Sn ~ 3000 keV/ μm). Les résultats reportés dans le Tableau 8 mettent en évidence que **le verre ISG est un bon simulant du verre SON68 en regard de leur comportement sous irradiation α** : en effet, pour les verres dopés comme pour les verres irradiés avec des ions Au (simulant le noyau de recul uniquement de la désintégration α), les modifications de l'ordre à courte et moyenne distances ainsi que les variations des propriétés physiques sont proches pour les deux compositions de verre.

- l'effet des irradiations électroniques à plus bas TEL (Se $\sim 0,1$ keV/ μm) dans le verre ISG est beaucoup moins bien documenté et les résultats semblent parfois contradictoires avec d'autres études de la littérature sur des verres de compositions assez proches. **En particulier, les modifications des propriétés macroscopiques et de la structure du verre ISG suite à l'irradiation avec des électrons pour des doses supérieures à 1 GGy ne sont pas décrites dans la littérature.** Cependant, des données sur les propriétés macroscopiques du verre plus complexe SON68 sont présentes.

Tableau 8 : Modifications structurales et des propriétés physiques de différents verres soumis à différents scénarios d'irradiation interprétées par les auteurs comme une polymérisation (P) ou une dépolymérisation (DP) (1 : (ABBAS, SERRUYS ET AL. 2000), 2 : (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016), 3 : (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018), 4 : (MIR 2015), 5 : (PEUGET, DELAYE ET AL. 2014)).

	ISG irradié Se (e ⁻) ¹	ISG irradié Se (He 1 MeV) ²	ISG irradié Sn (Au 7 MeV) ³	ISG dopé Sn & Se (²⁴⁴ CmO ₂) ³	SON68 irradié Se (e ⁻) ⁴	SON68 dopé Sn & Se(²⁴⁴ CmO ₂) ⁵	SON68 irradié Sn (Au 7 MeV) ^{4,5}
Modifications structurales							
Polymérisation (P)* Dépolymérisation (DP)*	?	P	DP	DP	?	DP	DP
Modifications des propriétés physiques							
Densité	?	-0,7%	-1,6%	-0,5%	?	-0,6%	-0,5%
Dureté	?	-20-24%	-36%	-26%	-10%	-30%	-30-35%
Module d'Young	?	-8%	-10%	?	?	-15%	?

* d'après résultats Raman et/ou RMN.

Pour terminer ce bilan, signalons aussi qu'aucune étude sur l'impact de scénarios complexes d'irradiation permettant de simuler à la fois les désintégrations β et α , afin d'être plus représentatif du cas réel, n'est décrite dans la littérature.

4. L'irradiation couplée à l'altération

Il a été montré précédemment que le cumul de désintégrations α (et β dans une moindre mesure) induit des modifications de l'ordre à courte et moyenne distances du verre ainsi que des variations de ses propriétés macroscopiques. De plus, il a été mis en évidence que la pellicule d'altération formée à la surface du verre évolue au cours de l'altération, notamment sa composition chimique et sa microstructure (porosité en particulier). Pour être représentatif de ce qui se déroule en stockage géologique profond où le verre est soumis à sa propre irradiation en même temps qu'il est altéré par l'eau du site de stockage, il est nécessaire d'étudier l'impact de l'irradiation sur l'altération du verre. Pour cela, cette partie est dédiée à l'état de l'art sur l'effet des différentes composantes d'irradiation (α , β/γ) sur l'altération du verre. A noter que dans cette partie, des compositions de verre variées mais typiques des verres nucléaires français sont considérées car peu d'études sont présentes dans la littérature pour le verre ISG.

Afin d'étudier le couplage entre irradiation et altération, plusieurs méthodes existent. En effet, le verre peut être irradié de façon externe avant l'altération, pendant l'altération au travers d'un débit de dose ou après l'altération via l'irradiation de la pellicule d'altération.

4.1. Impact du débit de dose

Cette partie fait le bilan des connaissances de l'impact du débit de dose α et β/γ sur la vitesse initiale d'altération ainsi que sur la vitesse résiduelle.

4.1.1 Sur la vitesse initiale

Afin d'étudier l'impact du **débit de dose α** sur la vitesse initiale et la vitesse résiduelle d'altération, des verres dopés avec différents actinides ont été considérés (TRIBET, ROLLAND ET AL. 2014). Il est important de souligner ici que le débit de dose peut induire des phénomènes de radiolyse dans le matériau mais aussi dans l'eau qui l'entoure. L'eau va alors se décomposer en radicaux libres qui, par recombinaisons successives, vont former des espèces radicalaires (e^-_{aq} , H^\bullet , OH^\bullet , HO_2^\bullet ...), moléculaires (O_2 , H_2 , H_2O_2 ...), ou ioniques (H^+ , OH^- , O_2^{2-} ...), dont les proportions vont dépendre de la nature du rayonnement ionisant et de la composition chimique du milieu.

Pour étudier le régime de vitesse initiale, des tests en mode dynamique (Soxhlet) avec renouvellement continu d'eau pure (100°C) (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007) ont été réalisés ainsi que des tests en mode statique (90°C, S/V de 0,5 cm⁻¹, 3 jours d'altération) dans le but de révéler de possibles effets de radiolyse (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007). Il ressort de ces études que **quel que soit le protocole d'altération, il n'y a pas d'impact du débit de dose α sur la vitesse initiale d'altération**. Les espèces réactives formées par radiolyse de l'eau à l'interface verre/eau n'ont donc pas d'influence significative sur la réaction d'hydrolyse du réseau vitreux qui contrôle l'altération initiale du verre.

Concernant l'impact du **débit de dose β/γ** sur la vitesse initiale d'altération, il existe seulement une étude dans la littérature (ADVOCAT, JOLLIVET ET AL. 2001). Advocat et al. ont étudié deux échantillons de verre provenant des unités de vitrification R7 et T7 des usines de retraitement de La Hague UP2-3. Ces verres industriels ont une activité $\alpha\beta\gamma$ mais avec une forte composante $\beta\gamma$ du fait de la présence

importante de produits de fission tels que ^{137}Cs , ^{134}Cs et ^{90}Sr . En moyenne, ces deux verres comportent des activités $\beta\gamma$ de 10^9 à 10^{10} Bq.g $^{-1}$, ce qui correspond à un débit de dose supérieur à 2 Gy.h $^{-1}$. L'altération de ces verres s'est déroulée pendant 21 jours au maximum, en eau pure, à différentes températures (90°C, 100°C et 150°C) et avec un rapport S/V inférieur à 0,1 cm $^{-1}$. Les auteurs (ADVOCAT, JOLLIVET ET AL. 2001) ont montré que la vitesse initiale est proche que le verre soit lixivié sous irradiation ou non. **Ces résultats suggèrent que le débit de dose β/γ n'a pas d'impact sur la vitesse initiale d'altération du verre dans les conditions étudiées.**

4.1.2 Sur la vitesse résiduelle

L'impact du **débit de dose α** sur le régime de vitesse résiduelle a été étudié par l'intermédiaire de deux verres dopés ne comportant pas de cumul de désintégrations α significatif, à savoir un verre dopé en $^{238/239}\text{PuO}_2$ préalablement recuit et un verre dopé en $^{239}\text{PuO}_2$ (ROLLAND 2012). Ces verres ont respectivement un débit de dose α de 3 500 Gy.h $^{-1}$ et 150 Gy.h $^{-1}$. Ils ont été altérés dans l'eau pure à 90°C, pH 9 et avec un S/V = 30 cm $^{-1}$ (TRIBET, MOUGNAUD ET AL. 2019, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021). Il résulte de ces études que **le débit de dose α n'a pas d'impact sur la cinétique d'altération résiduelle en eau pure**. En effet, il a été montré par les auteurs que les phénomènes radiolytiques à l'interface verre-solution ne semblent pas modifier les mécanismes globaux et la cinétique d'altération du verre. Ainsi, même dans des conditions où les espèces radiolytiques peuvent s'accumuler avec le temps, **aucun impact de la radiolyse α n'est attendu lorsque le verre est lixivié en eau déionisée sans présence de matériaux d'environnement.**

L'impact du **débit de dose β/γ** sur le régime de vitesse résiduelle a été étudié dans le cadre de la thèse de S. Rolland (ROLLAND 2012, ROLLAND, TRIBET ET AL. 2013). Les expériences ont été menées en altérant de la poudre de verre non radioactif (SON68 inactif) sous irradiation externe γ (source au ^{60}Co), à 90°C en eau déionisée. Dans ces conditions, l'altération et l'irradiation ont lieu simultanément sur toute la durée des expériences (2 ans environ). Afin d'étudier plus précisément l'impact du débit de dose $\beta\gamma$, les auteurs ont choisi plusieurs débits de dose variant de 5 - 10 kGy.h $^{-1}$, soit le débit de dose d'un verre de type R7T7 fraîchement élaboré à 50 Gy.h $^{-1}$, soit celui attendu après quelques milliers d'années en conditions de stockage. Ces études ont montré que les résultats sont similaires quel que soit le débit de dose utilisé. Par exemple, pour un débit de dose de 10 kGy.h $^{-1}$, les relâchements d'éléments solubles en solution ont permis de déterminer une vitesse résiduelle d'altération autour de 2×10^{-4} g.m $^{-2}$.j $^{-1}$. **Cette valeur est compatible avec la gamme de valeurs de vitesse résiduelle d'altération du verre SON68 en eau pure à 90°C comprise entre 2×10^{-4} et 4×10^{-4} g.m $^{-2}$.j $^{-1}$** (GODON, PEUGET ET AL. 2012).

4.2. Impact de la dose

Cette partie s'intéresse à la dose cumulée α et $\beta\gamma$ sur la vitesse initiale d'altération ainsi que sur la vitesse résiduelle.

4.2.1 Sur la vitesse initiale

Afin d'étudier l'impact de la **dose cumulée α** (et notamment la contribution due au noyau de recul), les auteurs ont travaillé avec des verres dopés à différents teneurs en $^{244}\text{CmO}_2$ ayant cumulé une certaine dose (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007) et des verres de différentes compositions ayant subi des irradiations externes aux ions lourds (WELLMAN, ICENHOWER ET AL. 2005, PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007, KARAKURT 2014, GILLET 2018). Il résulte de ces études que l'effet de la dose cumulée α dépend fortement de la nature du verre. En effet, la vitesse initiale d'un verre complexe, qu'il soit irradié avec des ions lourds ou dopé en actinides, n'est pas impactée par la dose d'irradiation (Figure 37) (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007, TRIBET, ROLLAND ET AL. 2014) alors que pour un verre ISG une légère augmentation a été observée sur la vitesse initiale (facteur d'augmentation compris entre 1,8 et 2,6) (GILLET 2018).

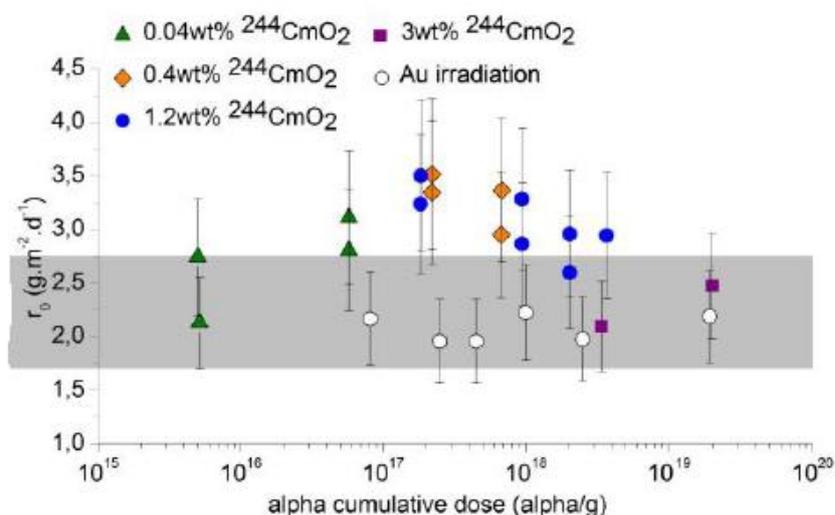


Figure 37 : Vitesse initiale d'altération (r_0) du verre SON68 en fonction de la dose cumulée α . Les résultats ont été comparés à la gamme de valeurs de r_0 obtenue pour des verres non radioactifs (rectangle gris) (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007).

Ainsi, il semblerait que pour le verre de composition complexe notamment, la structure du verre ne soit pas suffisamment modifiée par les interactions électroniques et nucléaires liées au cumul de dose α pour que sa réactivité chimique se trouve affectée en régime initial. D'autres auteurs ont étudié l'impact de l'irradiation sur l'altération d'un verre de borosilicate (LONARTZ, DOHMEN ET AL. 2019) mais ils ont utilisé des ions lourds de forte énergie qui induisent un endommagement par traces ioniques, dont la représentativité vis-à-vis des effets d'auto-irradiation par désintégrations α n'est pas encore démontrée. De plus, les teneurs en silicium relâché en solution au cours du temps indiquent qu'ils ne se placent pas en régime de vitesse initiale d'altération tel qu'entendu lors des expériences en milieu fortement dilué : il est donc possible que l'altération du verre ne soit plus complètement

pilotée par l'hydrolyse du réseau vitreux dans ces conditions. Par ailleurs, la vitesse initiale obtenue par Karakurt et al. (KARAKURT 2014) sur un verre ISG irradié avec des ions lourds, n'a pas été retenue dans cet état bibliographique car il s'avère que le verre a été altéré plus profondément que la zone irradiée, la vitesse obtenue n'est donc pas caractéristique de la zone irradiée uniquement.

Toutefois, des modifications de propriétés macroscopiques (densité, propriétés mécaniques) et de structure du verre SON68 (variation de la coordinence du bore, augmentation du nombre d'atomes d'oxygène non pontants, modification des angles entre les tétraèdres de silice) ont été observées sous l'effet de la dose nucléaire (paragraphe 3.3). La vitesse de dissolution initiale, principalement contrôlée par l'hydrolyse des liaisons Si-O, paraît donc très peu dépendante de la géométrie locale des polyèdres constitutifs du réseau vitreux, comme le montrent également des travaux de modélisation ab-initio (JEGOU 1998). Ainsi, les faibles variations d'angles entre les tétraèdres de silice observées sous irradiation et la faible dépolymérisation du réseau vitreux ne sont pas suffisantes pour modifier significativement la réactivité chimique initiale entre le verre et l'eau. Cette argumentation développée par C. Jegou (JEGOU 1998) pour le verre complexe SON68 ne s'applique peut-être pas au verre ISG pour lequel il a été montré précédemment qu'une irradiation avec des ions lourds modifie légèrement la vitesse initiale d'altération du verre. Ceci pourrait être expliqué par la composition chimique plus complexe du verre SON68 par rapport au verre ISG. En effet, d'après les études sur l'effet de l'irradiation sur la structure du verre (paragraphe 3.3), il ressort **qu'un verre complexe pourrait être moins sensible à l'impact d'une dose cumulée α , ce qui pourrait se traduire par une moindre variation de la vitesse initiale d'altération**. Cette hypothèse semble soutenue par des études récentes. En effet, Angeli et al. (ANGELI, CHARPENTIER ET AL. 2018) suggèrent que **la vitesse d'altération est étroitement liée à la proportion de B(III) dans le verre**. De plus, il est possible que la proportion de B(III) augmente plus faiblement avec la dose cumulée α dans le verre SON68 que dans le verre ISG.

Les études portant sur l'impact de la **dose cumulée $\beta\gamma$** sur la vitesse initiale d'altération sont presque inexistantes dans la littérature. Il existe néanmoins un essai portant sur un verre SON68 non radioactif mais irradié de façon externe aux électrons (simulant les désintégrations β) à une dose de 1,84 GGy (TERKI, SAINT-GAUDENS ET AL. 1986). Tribet et al. (TRIBET, MARQUES ET AL. 2021) ont repris ce résultat et comparé la vitesse initiale d'altération mesurée par Terki et al. (TERKI, SAINT-GAUDENS ET AL. 1986) à celle d'un verre industriel radioactif ayant cumulé une dose $\beta\gamma$ plus faible (de l'ordre de 0,2 GGy). Les auteurs concluent que la vitesse initiale d'altération n'est pas significativement modifiée par une dose cumulée β allant jusqu'à 1,84 GGy (valeur de dose β cumulée par le verre en 20 ans) et donc que ce cumul de dose β ne semble pas modifier la réaction d'hydrolyse.

4.2.2 Sur la vitesse résiduelle

Dans le but d'étudier l'impact de la **dose cumulée α** sur la vitesse résiduelle d'altération, les auteurs (MOUGNAUD 2016, MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) ont utilisé deux compositions de verre : le verre ISG et le verre Z4C4-Eu. Ce dernier contient les mêmes éléments que le verre ISG, à l'exception de l'Al remplacé par l'Eu. Ces verres ont été irradiés avec des ions Au en mode multi-énergies (comprises entre 0,5 et 3 MeV) et à des fluences allant de $1,9 \times 10^{12}$ ions.cm⁻² à $5,5 \times 10^{14}$ ions.cm⁻² pour simuler les effets des collisions nucléaires induits par les désintégrations α . Puis, ces échantillons pré-endommagés ont été altérés en conditions statiques, en eau pure, à 90°C et

à un S/V de 200 cm⁻¹. Les auteurs ont mis en évidence que l'évolution de l'épaisseur de la couche d'altération n'est pas linéaire pour le verre irradié comme pour le verre non irradié, la vitesse d'altération diminuant fortement avec le temps. Cependant, les données d'épaisseur augmentent de façon linéaire avec la racine carrée de temps, suggérant qu'un mécanisme diffusif contrôle la cinétique d'altération du verre dans ces conditions d'étude. Enfin, en comparant les valeurs des pentes des zones irradiées et non irradiées, il en ressort que **la vitesse d'altération est globalement plus élevée d'un facteur 4,5 dans les zones irradiées.**

En parallèle, plusieurs travaux (TRIBET, MOUGNAUD ET AL. 2019, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021) ont été consacrés à l'impact d'un cumul de dose α sur la vitesse résiduelle d'un verre SON68 dans des conditions d'irradiation plus proches du cas réel, c'est-à-dire un verre soumis à sa propre auto-irradiation par des désintégrations α (verre dopé en actinides). Ces expériences (sur un verre dopé à 0,4 % massiques en ²⁴⁴CmO₂ et un verre dopé en ^{238/239}PuO₂ non recuit) sont comparées aux expériences sur verre dopé en ^{238/239}PuO₂ recuit et sur verre non radioactif de même composition. Le recuit a pour but de restaurer les dommages causés par l'auto-irradiation sur la structure du verre. Les auteurs ont représenté la perte de masse normalisée en bore en fonction de la racine carrée du temps (Figure 38). La variation de l'épaisseur altérée étant contrôlée par un régime diffusif, les auteurs ont estimé un coefficient de diffusion apparent (D_{app}). Ce dernier est **15 à 18 fois plus élevé dans les verres radioactifs par rapport à la valeur de référence (celle du verre recuit soumis au même protocole expérimental qui présente la même composition chimique)**. Cette augmentation du coefficient de diffusion apparent du B, calculée pour les verres dopés en actinides, est similaire à celle (×20) calculée à partir d'une expérience de lixiviation réalisée sur des verres ISG endommagés par des ions Au (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018). **Ainsi, le cumul de dose α , préalable à l'expérience d'altération, semble avoir un effet significatif sur l'altération du verre complexe SON68 en régime de vitesse résiduelle.**

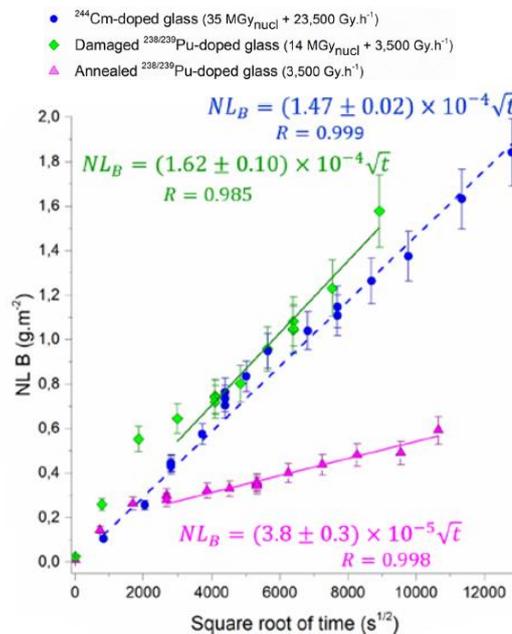


Figure 38 : Perte de masse normalisée en bore (NL B) en fonction de la racine carrée du temps, avec des triangles roses, des losanges verts et des cercles bleus représentant un verre recuit dopé ^{238/239}PuO₂, un verre dopé ^{238/239}PuO₂ endommagé et verre dopé ²⁴⁴CmO₂, respectivement (TRIBET, MARQUES ET AL. 2021).

Des travaux se sont donc intéressés aux mécanismes pouvant expliquer l'augmentation de l'épaisseur altérée du verre ISG irradié avec des ions Au par rapport au verre ISG non irradié. Une étude récente (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) a montré qu'il existe bien un lien entre modifications structurales dans le verre, induites par un cumul de dose α et comportement du verre à l'altération. Ces auteurs ont étudié ce phénomène en présentant la variation de l'aire des espèces Q^a observée en spectroscopie Raman, de la dureté et de l'épaisseur de la couche altérée en fonction de la dose cumulée (Figure 39). Cette étude porte sur un verre ISG irradié avec des ions Au de 7 MeV et altéré à pH 9, 90°C, 200 cm⁻¹, pendant 3 mois. La variation de l'épaisseur altérée en fonction de la dose nucléaire suit une loi exponentielle. **Ces résultats montrent que la durabilité chimique du verre à long terme est sensible aux modifications induites par l'irradiation du verre et suit les mêmes tendances que les évolutions de propriétés macroscopiques (ici la dureté) et de structure du verre avec la dose nucléaire.** Il est important de noter que ces résultats sur l'effet de l'endommagement du verre sur son comportement à long terme sous eau sont les premiers décrits dans la littérature.

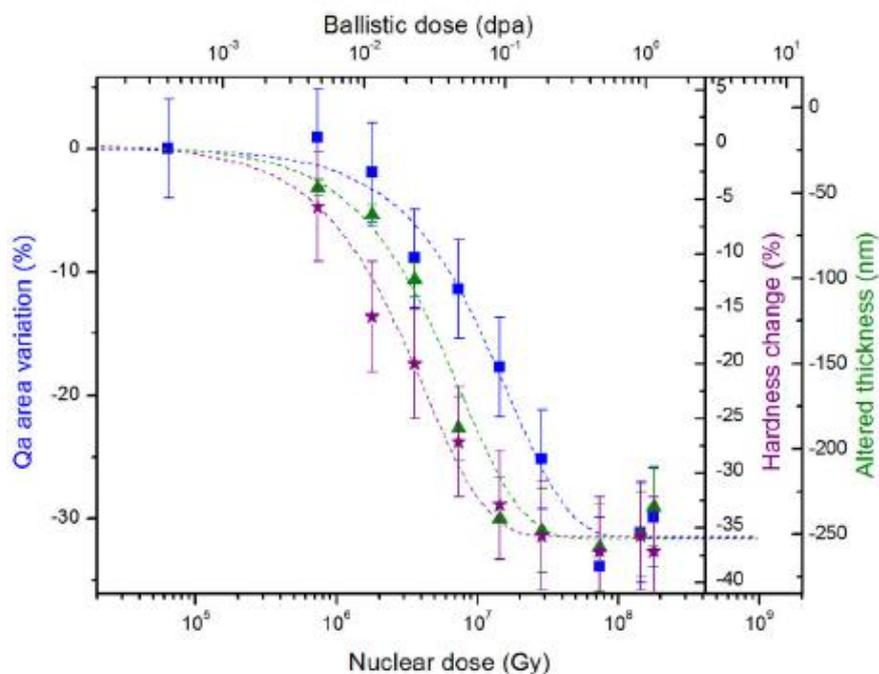


Figure 39 : Variation de la bande Q^a (carrés bleus), variation de dureté (étoiles violettes) et épaisseur altérée (triangles verts) en fonction de la dose pour le verre ISG irradié avec des ions Au (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018).

Afin d'expliquer cette tendance identique entre la modification de la structure et des propriétés macroscopiques du verre et la vitesse d'altération (via la variation de l'épaisseur de la pellicule d'altération), Tribet et al. (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018, TRIBET, MOUGNAUD ET AL. 2019, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021) ont proposé 3 hypothèses :

- **Hypothèse 1** : un effet mémoire de la pellicule d'altération peut être évoqué. La pellicule d'altération qui se forme conserverait la structure du verre dont elle est issue. La pellicule formée à partir d'un verre endommagé par les désintégrations α (ou par des ions Au simulant l'impact des noyaux de recul) posséderait donc des propriétés passivantes différentes d'une pellicule d'altération formée à partir d'un verre non irradié.

- Hypothèse 2 : sous irradiation, le verre se restructure, ce qui conduit (entres autres) à une modification de ses volumes libres (PEUGET, DELAYE ET AL. 2014), et pourrait induire une augmentation de la mobilité de l'eau ou des alcalins dans ce verre irradié (BUNKER 1994, WANG, GENG ET AL. 2009) (i.e. favoriser leur pénétration dans le verre) et par conséquent, augmenter la cinétique d'altération de celui-ci.
- Hypothèse 3 : il a été montré que l'énergie interne du verre augmente sous irradiation. L'accumulation de désintégrations α dans un verre de type R7T7 conduit à une énergie stockée d'environ 110 J.g^{-1} (MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012, PEUGET, DELAYE ET AL. 2014) du fait de la formation de défauts dans la structure et de l'augmentation du désordre. Une augmentation de la réactivité du verre au contact de l'eau peut ainsi être envisagée, par diminution de la barrière énergétique à franchir pour induire des réactions chimiques. Cette augmentation de la réactivité chimique du verre irradié pourrait affecter les éléments faiblement liés tels que les alcalins, ou bien des éléments formateurs de la structure vitreuse tel que le silicium.

Des études de modélisation atomistique (permettant d'étayer l'hypothèse 1) ont également été menées (JAN, DELAYE ET AL. 2019) pour essayer d'identifier les mécanismes responsables de l'altération de verres de compositions simplifiées (alumino-borosilicates). La dynamique moléculaire a été employée pour générer des structures représentatives des verres irradiés/non irradiés, en modifiant la vitesse de refroidissement de fabrication du verre, puis une approche complémentaire de type Monte-Carlo a permis de simuler la dissolution/condensation du verre. Ces auteurs ont montré notamment que les modifications de l'ordre à courte distance liées à l'irradiation (i.e. coordinence du bore, distribution des espèces Q^n , distribution des angles Si-O-Si) ne sont pas suffisantes pour expliquer la différence de vitesse d'altération observée expérimentalement par Mougnaud et al. (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018) entre verre non irradié et verre irradié. Les auteurs supposent que les modifications de l'ordre à moyenne distance (structure en anneaux, angles entre les polyèdres de formateurs de réseau) jouent un rôle important dans l'augmentation de la valeur de la vitesse résiduelle d'altération.

De plus, pour tester ces différentes hypothèses, plusieurs études de la littérature peuvent être mentionnées. Tribet et al. (TRIBET, MIR ET AL. 2020) se sont intéressés à la porosité de la pellicule d'altération formée à partir d'un verre ISG non irradié et de celle formée à partir d'un verre ISG irradié aux ions Au (Figure 40). Les auteurs ont montré par EF-TEM la formation d'une couche d'altération non poreuse après 13 jours de lixiviation du verre irradié. Cependant, après 58 jours de lixiviation de l'échantillon irradié, une couche d'altération divisée en une région poreuse externe et une région intérieure non poreuse a été observée. Les auteurs ont également précisé que les couches d'altération dans les verres non irradiés, en plus d'être significativement plus fines, étaient non poreuses après 58 jours d'altération. **Ainsi, les auteurs pensent que les dommages liés à la pré-irradiation peuvent accélérer la maturation ultérieure de la couche d'altération en un gel poreux, sans pour autant faire de lien direct avec la cinétique d'altération augmentée.**

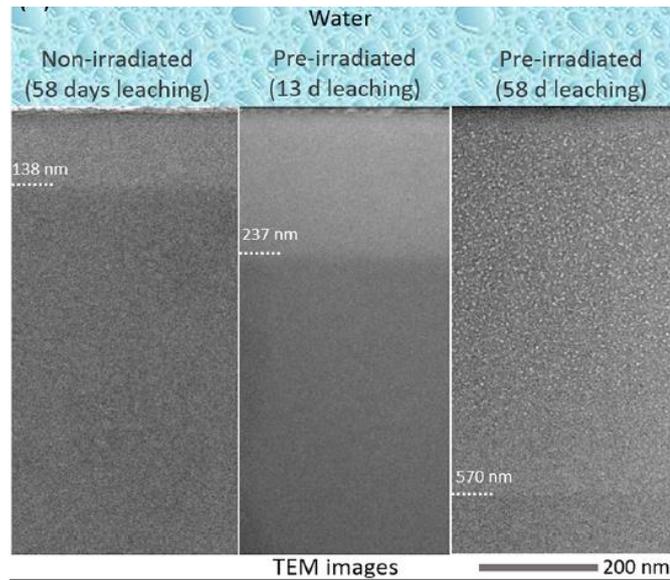


Figure 40 : Images MET d'un verre ISG non irradié et altéré pendant 58j (à gauche), d'un verre ISG irradié avec des ions Au (0,5 à 3,5 MeV, fluence $4,60 \cdot 10^{14}$ ions/cm²) et altéré pendant 13j (au centre) et 58j (à droite). Les lignes pointillées et les chiffres indiquent respectivement la limite entre le verre non altéré et sa pellicule d'altération et la valeur de l'épaisseur de cette couche (TRIBET, MIR ET AL. 2020).

Ces résultats ont été complétés par des expériences de traçages isotopiques (eau marquée en ¹⁸O) permettant de décrire la pénétration de l'eau marquée dans les échantillons par des analyses ToF-SIMS (verre non irradié et verre irradié avec des ions Au, altérés pendant 82 jours dans des conditions standards) (TRIBET, MIR ET AL. 2020). Une augmentation significative de l'enrichissement en ¹⁸O a été observée pour le verre irradié à l'interface de la couche altérée et du verre non altéré (interface réactive) où un pic important du signal de l'¹⁸O a été observé par rapport au reste de la couche d'altération. Ceci pourrait traduire une réactivité plus élevée de l'interface réactive. En revanche, l'enrichissement en ¹⁸O dans la majeure partie de la couche d'altération est sensiblement le même (aux incertitudes près) que le verre soit préalablement irradié ou non. **Ainsi, bien que la vitesse d'altération et la maturation du gel soient affectées par les dommages d'irradiation, le gel final ne semble pas conserver d'antécédents significatifs de ces dommages du point de vue de ces échanges isotopiques.**

En conclusion, cette étude a permis de souligner le rôle important de l'interface réactive située entre le verre irradié non-altéré et le gel et que la réactivité chimique différente de cette interface pourrait être la force motrice de la lixiviation du verre et expliquer l'impact de l'irradiation préalable de celui-ci (TRIBET, MIR ET AL. 2020, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021).

L'impact du **cumul de dose β/γ** sur la vitesse résiduelle a été étudié au cours de la thèse de S. Mougnaud (MOUGNAUD 2016, MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2016). Cette étude a été menée sur des verres de compositions simplifiées (nommés Z4C4). Pour simuler le cumul de dose β , les verres ont été irradiés avec des électrons. Deux types d'expériences ont été menés. D'une part, le verre initial (non altéré) a été irradié puis mis en altération. Cette configuration 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 altéré, puis la pellicule d'altération

ainsi formée a été irradiée. Cette seconde configuration 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. Les conditions d'altération sont celles communément employées : eau pure, 90°C, S/V égal à 200 cm⁻¹. La première configuration a permis de montrer que les modifications induites par l'irradiation préalable des verres dopés (La et Eu) jusqu'à une dose $\beta\gamma$ de l'ordre de 0,5 GGy n'induisent pas de différence notable sur leur comportement à l'altération. Ainsi, les auteurs (MOUGNAUD 2016) ont montré que **la cinétique d'altération est similaire, que le verre ait été préalablement irradié ou non, et que la structure des pellicules d'altération formées est semblable.**

Dans la seconde configuration, correspondant à une lixiviation du verre sous irradiation β , aucune modification majeure de la structure de la pellicule d'altération n'a pu être observée par les auteurs (MOUGNAUD 2016) jusqu'à une dose de 1 GGy, si ce n'est une très légère dépolymérisation du réseau silicaté.

En résumé, il a été montré que **ces verres dopés, de composition simplifiée, pourtant potentiellement plus sensibles aux rayonnements que le verre SON68, demeurent peu sensibles à une irradiation induisant des effets électroniques de type β/γ , jusqu'à une dose de 1 GGy sur la pellicule d'altération et de 0,5 GGy sur le verre.**

4.3. Bilan

Dans cette partie, il a donc été décrit l'état des connaissances sur l'impact des différentes sources d'irradiation ($\alpha\beta\gamma$) sur la vitesse initiale d'altération ainsi que sur la vitesse résiduelle de plusieurs verres d'intérêt nucléaire. Le tableau suivant (Tableau 9) permet de faire une synthèse des connaissances décrites précédemment mais aussi des manques.

Il a été montré que :

- le **débit de dose α** (< 3500 Gy.h⁻¹) n'a pas d'impact sur la vitesse initiale d'altération, ni sur la vitesse résiduelle, pour un verre SON68.

- l'effet de **la dose cumulée α** dépend de la nature du verre qui joue un rôle important. En effet, la vitesse initiale d'un verre SON68, qu'il soit irradié avec des ions lourds ou auto-irradié par désintégrations α , n'est pas impactée par la dose d'irradiation. Par contre, un verre ISG irradié avec des ions lourds (simulant l'impact du noyau de recul de la désintégration α) possède une vitesse initiale d'altération augmentée d'un facteur compris entre 1,8 et 2,6.

- l'épaisseur altérée est augmentée d'un facteur 4 pour le verre ISG et d'un facteur 5 pour le verre Z4C4 en régime de vitesse résiduelle, à un temps donné et pour une dose nucléaire supérieure à 12 MGy. Dans le cas des verres SON68 dopés en actinides, le constat est le même : l'épaisseur altérée est plus élevée pour un verre SON68 auto-irradié (augmentation du D_{app} d'un facteur 15 à 18).

- le **débit de dose β/γ** n'a pas d'effet significatif sur la vitesse initiale d'altération, ni sur la vitesse résiduelle jusqu'à 10 kGy.h⁻¹. Aucun impact de **la dose cumulée β/γ** n'a été observé sur la vitesse initiale d'altération jusqu'à un cumul de dose de 1,84 GGy, mais ce résultat est issu d'un très faible nombre d'études. Le constat est identique pour la vitesse résiduelle, aucun effet n'a été détecté jusqu'à 0,5 GGy. Toutefois, il n'existe pas d'études pour des doses supérieures dont on sait qu'elles induisent des modifications de structure et de propriétés du verre avec saturation vers 3 à 4 GGy.

Tableau 9 : Etat des connaissances (en **gras**) et des manques (en italique) sur l'impact de l'irradiation sur l'altération du verre. Un code couleur a été utilisé pour identifier le verre étudié.

Verres étudiés SON68 / ISG / Z4C4	Vitesse initiale	Vitesse résiduelle
Débit de dose α	Pas significativement modifiée	Pas modifiée quel que soit le débit de dose α (< 3 500 Gy.h⁻¹)
Dose cumulée α	- Pas significativement modifiée pour verres irradiés avec des ions lourds et pour verres dopés - Augmentation d'un facteur compris entre 1,8 et 2,6	- Augmentation de l'épaisseur altérée à un temps donné d'un facteur 4 à 5 pour une dose nucléaire > 12 MGy (irradiations avec des ions lourds) - Augmentation d'un facteur 15 à 18 sur le D_{app} pour des verres dopés - Augmentation d'un facteur 20 sur le D_{app} pour des verres irradiés avec des ions Au
Débit de dose β/γ	1 étude sur verre industriel : pas significativement modifiée <i>-Très peu étudiée</i>	Pas significativement modifiée jusqu'à 10 kGy.h⁻¹
Dose cumulée β/γ	Pas significativement modifiée jusqu'à un cumul de dose de 1,84 GGy <i>-Très peu étudiée</i>	Pas de différence constatée sur le comportement à l'altération jusqu'à 0,5 GGy. <i>-Pas d'étude pour D > 0,5 GGy</i>

De plus, il est nécessaire d'indiquer que les diverses études sont souvent réalisées sur des verres de compositions chimiques différentes et dans des conditions d'altération différentes (pH, S/V, température). Les vitesses d'altération ainsi obtenues ne sont donc pas toujours comparables entre elles.

Les manques de la littérature ont également été identifiés, à savoir le peu d'informations sur l'impact du débit de dose et de la dose cumulée β/γ sur le régime de vitesse initiale et l'absence d'étude sur l'impact de la dose β/γ sur la vitesse résiduelle pour une dose supérieure à 0,5 GGy. Cette dose est inférieure à la dose permettant d'observer des phénomènes de saturation des variations des propriétés macroscopiques et de la structure du verre.

5. Conclusion : intérêt de l'étude

Au cours de cette analyse bibliographique, nous avons vu qu'un certain nombre de résultats décrivent la variation de la structure et des propriétés du verre et la vitesse d'altération en eau liquide, sous l'impact des désintégrations α . Ces travaux ont été menés via l'étude de verres dopés en actinides ou via la mise en œuvre d'irradiations externes. Il a été précisé que les irradiations externes ont plutôt tendance à exacerber les effets de l'auto-irradiation par désintégrations α . Par contre, la littérature est nettement moins fournie pour décrire l'évolution des verres nucléaires sous forte dose de type $\beta\gamma$, voire même inexistante dans le cas de certaines propriétés. Enfin, peu d'effets de couplages sont décrits dans la littérature hormis le couplage ions Au – ions He, pour simuler plus finement l'impact des désintégrations α . Mais, le verre en condition de stockage va être soumis à un scénario couplé d'irradiation (Figure 7) puisque les désintégrations α et $\beta\gamma$ auront lieu de façon concomitantes pendant les premiers milliers d'années.

Ce travail de thèse a donc pour objectif de compléter les manques de la littérature précisés ci-dessus, notamment en s'intéressant à l'impact d'une forte dose β sur la structure et les propriétés macroscopiques du verre ISG. En parallèle, cet effet de l'irradiation est aussi étudié vis-à-vis du noyau de recul de la désintégration α via les irradiations avec des ions Au. Une fois les dégâts sur le verre connus, le comportement à l'altération par l'eau liquide au cours du temps est regardé. Pour cela, les vitesses d'altération initiale et résiduelle ainsi que la nature de la pellicule d'altération formée pour chaque scénario d'irradiation sont inspectées. La nouveauté de cette étude concerne également la prise en compte d'un scénario complexe d'irradiation via le couplage séquentiel entre irradiation avec des électrons et irradiation avec des ions lourds. Ce scénario d'irradiations double est également étudié en regard de l'impact sur la structure et les propriétés macroscopiques du verre ISG mais aussi de son comportement à l'altération à travers la caractérisation de la pellicule d'altération formée et de la vitesse d'altération.

Chapitre 2 :
Matériaux, irradiations et méthodes

Ce chapitre est consacré à la présentation du verre qui a servi pour cette étude, à la description des différents scénarios d’irradiation employés et des expériences de lixiviation sous eau mis en œuvre afin de simuler les différents phénomènes auxquels le verre sera soumis en condition de stockage. Les divers outils utilisés pour évaluer l’impact de l’irradiation sur la structure et les propriétés macroscopiques du verre sont également présentés dans ce chapitre. Enfin, les protocoles d’altération ainsi que les outils permettant de suivre l’altération du verre sont détaillés.

1. Matériau d’étude : le verre ISG

Le verre industriel français d’intérêt nucléaire, appelé verre R7T7, est un verre complexe composé d’une trentaine d’oxydes. Son homologue non radioactif est connu sous le nom de SON68. De façon à disposer d’une composition plus simple, qui demeure proche de celle du verre de type R7T7, une composition de verre à 6 oxydes a été choisie (JEGOU 1998) au CEA au début des années 2000 puis pour servir de référence pour les différents groupes de recherche internationaux travaillant sur le comportement à l’altération des verres nucléaires (GIN, ABDELOUAS ET AL. 2013). En effet, ce verre, appelé ISG (pour International Simple Glass), contient les éléments majoritaires des verres de borosilicates nucléaires utilisés à l’échelle mondiale avec en particulier les mêmes rapports élémentaires que ceux du verre SON68 (GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012, GIN, ABDELOUAS ET AL. 2013, COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018).

1.1. Composition chimique

La composition chimique théorique du verre ISG est présentée dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Composition chimique théorique du verre ISG (FOURNIER 2015).

Oxyde	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	
% massique	56,2	17,3	12,2	6,1	5,0	3,3	
% molaire	60,1	16,0	12,7	3,8	5,7	1,7	
Élément	Si	B	Na	Al	Ca	Zr	O
% massique	26,3	5,4	9,0	3,2	3,6	2,4	50,1
% molaire	18,0	9,6	7,6	2,3	1,7	0,5	60,3

Le domaine de composition chimique théorique du verre SON68 est donné à titre d’information dans le Tableau 11. Dans mon travail de thèse, toutes les expériences ont été menées sur le verre ISG uniquement. Néanmoins, les résultats obtenus sont souvent comparés à ceux du verre SON68 qui est plus représentatif du cas réel.

Tableau 11 : Composition chimique théorique du verre SON68 (MIR 2015).

Oxyde	SiO₂	B₂O₃	Na₂O	Al₂O₃	CaO	ZrO₂	Li₂O
% massique	45,28	13,97	10,1	4,94	4,02	2,72	1,97
Oxyde	Fe₂O₃	NiO	Cr₂O₃	ZnO	P₂O₅	SrO	MoO₃
% massique	2,99	0,42	0,52	2,50	0,29	0,34	1,76
Oxyde	Cs₂O	BaO	Y₂O₃	La₂O₃	Nd₂O₃	Pr₂O₃	Ag₂O
% massique	1,1	0,61	0,20	0,92	1,64	0,45	0,03
Oxyde	CdO	SnO₂	TeO₂	Ce₂O₃	MoO₃		
% massique	0,03	0,02	0,23	0,95	1,76		

1.2. Elaboration

Le verre ISG a été produit en 2012 par la société MoSci Corporation (Rolla, Missouri, Etats-Unis). Trois lots de 25 kg ont été fabriqués par mélange de poudres. Chaque lot a ensuite été fondu dans des creusets en silice de haute pureté dans un four électrique à 1300 °C, puis trempé dans l'eau pour produire de la fritte de verre. Après séchage dans un four, les trois lots de fritte ont été mélangés en un lot unique qui a été fondu à nouveau dans des creusets en platine rhodié à 1300 °C pendant 4 heures sous agitation puis coulé dans des creusets en graphite. Pour finir, les lingots obtenus ont été recuits à 569 °C pendant 6 heures et refroidis jusqu'à température ambiante à une vitesse de 50 °C par heure (FOURNIER 2015).

1.3. Préparation des échantillons

Au cours de cette étude, les expériences d'altération ont été menées sur des monolithes de verre ISG. Pour cela, un cylindre de 2 cm de diamètre a été débité au sein d'un barreau de verre (Prime Verre, Montpellier, France). Dans ce cylindre, plusieurs pastilles ont été découpées à l'aide d'une scie diamantée de marque Struers Accutom-50. Puis les pastilles ont été polies jusqu'au grade ¼ µm (grains diamantés) sur les deux faces et sur la tranche. L'épaisseur finale des pastilles atteint 700 µm. Une fois polies, les pastilles ont été divisées en petits morceaux (monolithes de taille 1 cm × 0,5 cm × 0,07 cm) (Figure 41).

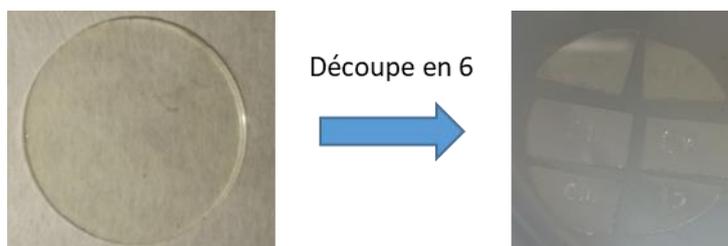


Figure 41 : Pastille découpée en 6 après polissage.

Pour les expériences d'altération à fort progrès de réaction, afin d'atteindre rapidement un régime de vitesse résiduelle, de la poudre de verre est ajoutée dans le réacteur de lixiviation⁽¹⁾. Cette poudre de verre ISG non irradié, de granulométrie 40-63 μm , a été préparée par la société Prime Verre à l'aide d'un broyeur à billes en carbure de tungstène. Après broyage, le tamisage a été réalisé avec des tamis inox ISO3310 de différentes ouvertures. La poudre de verre a ensuite été lavée à l'aide d'acétone Rectapur sous ultrasons. Pour finir, la surface spécifique de la poudre a été mesurée par Prime Verre à l'aide d'un BET Micromeritics ASAP2010.

2. Protocoles expérimentaux

Dans cette partie sont présentés les différents scénarios de pré-irradiation mis en œuvre ainsi que les protocoles d'altération par l'eau.

2.1. Scénarios de pré-irradiation

Dans cette étude, des irradiations externes ont été menées à l'aide de faisceaux d'ions (Au^{3+}) et d'électrons. En effet, trois scénarios de pré-irradiation externe ont été mis en œuvre : un avec des électrons, un avec des ions Au^{3+} ⁽²⁾ et un avec des électrons suivis par des ions Au^{3+} (irradiation séquentielle). Ces scénarios ont été choisis pour simuler l'impact des désintégrations β , l'impact du noyau de recul des désintégrations α et le couplage des deux, respectivement. L'irradiation séquentielle fait d'abord intervenir les électrons puis les ions Au car au cours du stockage les désintégrations β seront majoritaires sur le court terme, puis les désintégrations α deviendront prépondérantes (Figure 7). Pour tous les scénarios d'irradiation, les fluences ont été choisies pour atteindre la saturation des effets de l'irradiation observés dans la littérature à la fois sur la structure du verre et sur ses propriétés macroscopiques (DE BONFILS, PEUGET ET AL. 2010, PEUGET, MENDOZA ET AL. 2014, MIR, BOIZOT ET AL. 2016).

2.1.1 Irradiation avec des électrons

Dans un premier temps, les pastilles de verre ISG ont été irradiées avec des électrons de 2,5 MeV (Figure 42) sur l'accélérateur SIRIUS (Ecole Polytechnique, Palaiseau, France) **avec une fluence de $1,2 \times 10^{19}$ électrons.cm⁻², ce qui correspond à une dose électronique de 3,25 GGy.**

(1) Tout au long du manuscrit, les termes lixiviation et altération seront employés indifféremment.

(2) Dans la suite du manuscrit un abus de langage sera commis en utilisant le formalisme **ions Au** et non pas ions Au^{3+} .



Figure 42 : Photo de l'accélérateur Pelletron fabriqué par la société NEC.

L'irradiation a été réalisée à un flux d'environ $5,5 \times 10^{13}$ électrons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ afin de limiter l'échauffement de l'échantillon ($< 90^\circ\text{C}$, sous 0,6 mbar d'atmosphère d'hélium). Deux pastilles ont été irradiées simultanément, séparées par une feuille d'aluminium (de moins de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) afin de limiter l'échauffement local. La faible épaisseur de chaque échantillon ($700 \mu\text{m}$) a permis d'irradier deux pastilles à la fois dans tout leur volume. Cependant, une telle dose d'électrons provoque un appauvrissement en atomes de sodium à la surface du verre, sur une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, en raison de la désorption stimulée par les électrons (MIR, BOIZOT ET AL. 2016) (Figure 43). Ainsi, une face de chaque échantillon a été à nouveau polie après irradiation, selon le même protocole que décrit dans la partie 1.3, et l'homogénéité de la concentration en Na de la surface repolie du verre a été vérifiée par ToF-SIMS (Figure 43). Dans la suite du manuscrit, cette face est dénommée FR, pour Face Repolie, et l'autre face est dénommée Face Non Repolie (FNR).

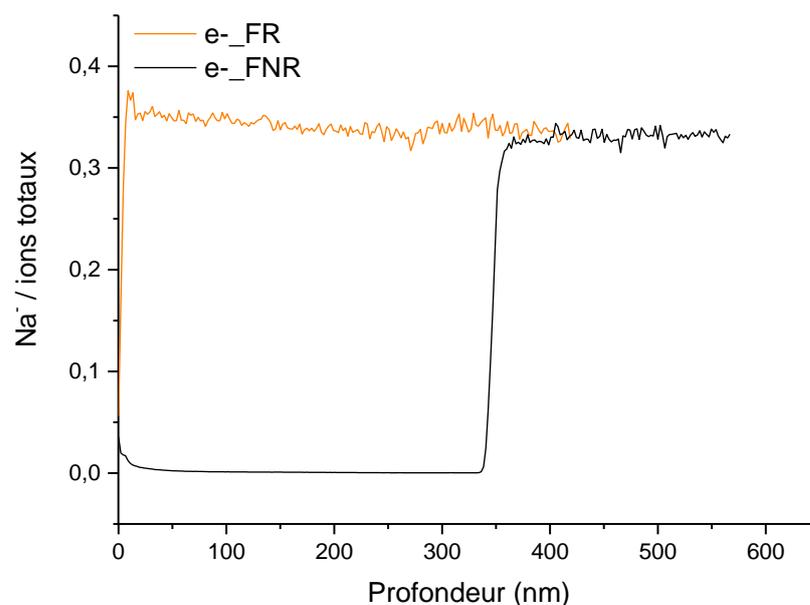


Figure 43 : Profils de Na- normalisés par les ions totaux pour les échantillons e_FR (orange) et e_FNR (noir).

2.1.2 Irradiation avec des ions Au³⁺

Des échantillons ont été irradiés avec des ions Au sur l'accélérateur 2 MV Aramis (Figure 44) de l'installation SCALP (IJCLab, Orsay, France) pour créer des dommages nucléaires dans la structure du verre (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007).



Figure 44 : Photo de la plateforme d'irradiation Aramis à Orsay.

Les pastilles non irradiées ou irradiées avec des électrons sur la face repolie ont été irradiées avec des ions Au de 7 MeV à une fluence de 2×10^{14} at.cm⁻², ce qui induit une dose nucléaire minimale d'environ 40 MGy dans la profondeur endommagée. A une telle fluence, la concentration en ions Au dans le verre est faible (inférieure à 0,006 at. %) de sorte que toute modification chimique induite par Au sur la structure du verre peut être écartée. Au cours de l'irradiation, une feuille d'aluminium a été utilisée pour masquer une partie de l'échantillon afin de créer une surface de référence non irradiée.

Comme illustré sur la Figure 45, le parcours projeté des ions Au de 7 MeV dans le verre est d'environ 2 μ m d'après le logiciel SRIM (trait vertical vert). Le profil d'implantation des ions Au a été mesuré par analyse des ions négatifs par ToF-SIMS et a été comparé à celui obtenu par simulation avec le logiciel Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) (ZIEGLER, BIRSACK ET AL. 2008). Une différence a été remarquée entre la simulation SRIM et les résultats ToF-SIMS. Il a été montré dans la littérature (MOLL, ZHANG ET AL. 2013, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018, WEBER AND ZHANG 2019) que la simulation SRIM sous-estime la profondeur de pénétration des ions Au dans le verre, en raison d'une surestimation du pouvoir d'arrêt électronique des ions lourds dans les matrices légères. La comparaison du profil des ions Au déterminée expérimentalement indique un parcours de ces ions supérieur d'un facteur 1,3 par rapport à celui simulé à l'aide du logiciel SRIM (Figure 45). Comme proposé dans ces précédentes études sur les verres nucléaires, il convient de diminuer la densité du verre d'un facteur d'environ 1,4 dans les données d'entrée du logiciel SRIM afin de simuler correctement les profils de pénétration des ions Au dans le verre (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018). Dans notre cas, la densité du verre ISG a dû être diminuée d'un facteur 1,3 pour que le profil des ions Au déterminé par SRIM se superpose avec le profil expérimental, permettant ainsi son utilisation pour analyser le profil d'implantation (Figure 45) et les profils d'endommagement. A partir de ces profils, une valeur de 2,4 μ m a été choisie comme profondeur endommagée par les ions Au. Cette valeur a été obtenue en considérant le profil de dommage nucléaire (Figure 46) et en déterminant la profondeur pour laquelle le dommage devient plus faible que la valeur à saturation (40 MGy) d'un facteur 4. Au-delà de cette profondeur, il peut être considéré que la contribution au dommage est négligeable devant celle à la surface du verre.

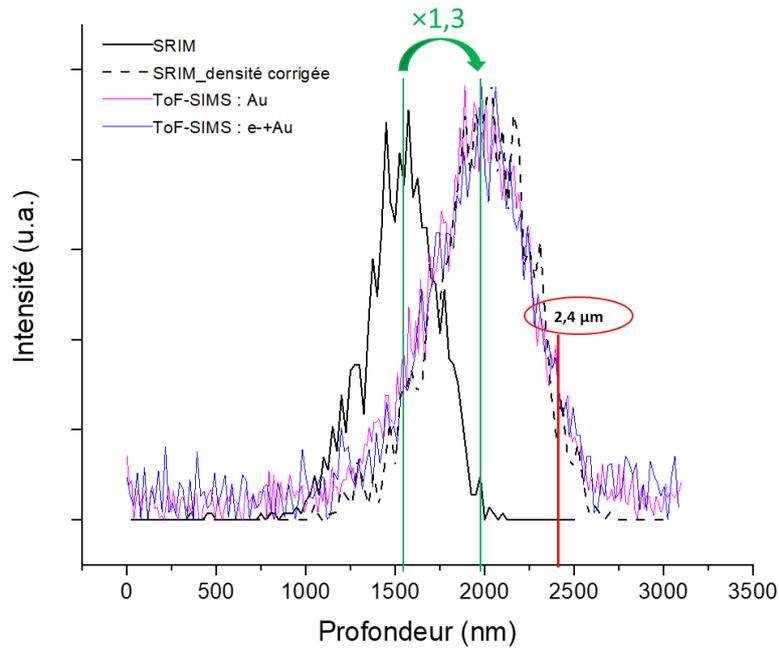


Figure 45 : Distribution des ions Au dans le verre à partir du logiciel de simulation SRIM (noir) et des mesures ToF-SIMS pour l'échantillon Au (rose) et l'échantillon e+Au (bleu). Un facteur correctif de 1,3 (vert) a été appliqué sur la densité du verre dans notre cas. Une profondeur de 2,4 µm (rouge) a été choisie comme la profondeur maximale endommagée.

En effet, comme l'illustre la Figure 46, le profil de dépôt d'énergie nucléaire en fonction de la profondeur n'est pas uniforme. Toutefois, la valeur de dose est supérieure à 35-40 MGy dès la surface de l'échantillon. Etant donné que les évolutions du verre sous irradiation se stabilisent au-delà de cette valeur, même si le dépôt d'énergie nucléaire n'est pas uniforme, les modifications de structure et de propriétés induites seront similaires sur ces 2,4 µm de profondeur endommagée par les ions Au.

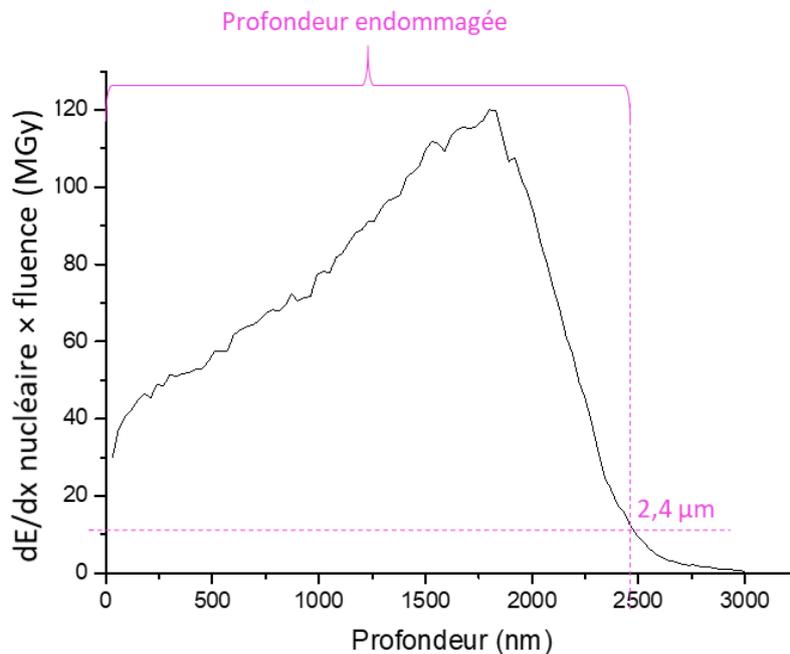


Figure 46 : Profil de dépôt d'énergie nucléaire des ions Au en fonction de la profondeur, obtenu par simulation via le logiciel SRIM après correction du facteur $\times 1,3$.

2.1.3 Irradiation séquentielle avec des électrons puis des ions Au³⁺

Une irradiation avec des ions Au a également été réalisée sur certains échantillons de verre ISG irradiés avec des électrons sur la face repolie (FR). Lors de l'irradiation Au, une feuille d'aluminium a été utilisée pour masquer une partie de l'échantillon afin de créer une surface de référence non irradiée par les ions Au (Figure 47).

2.1.4 Bilan

Au final, quatre types d'échantillons ont été préparés, comme schématisé sur la figure ci-dessous (Figure 47) : le verre non irradié, noté « verre NI » dans la suite ; le verre irradié avec des électrons (verre e-), le verre irradié avec des ions Au (verre Au) et le verre irradié de façon séquentielle avec des électrons puis des ions Au (verre e-+Au).

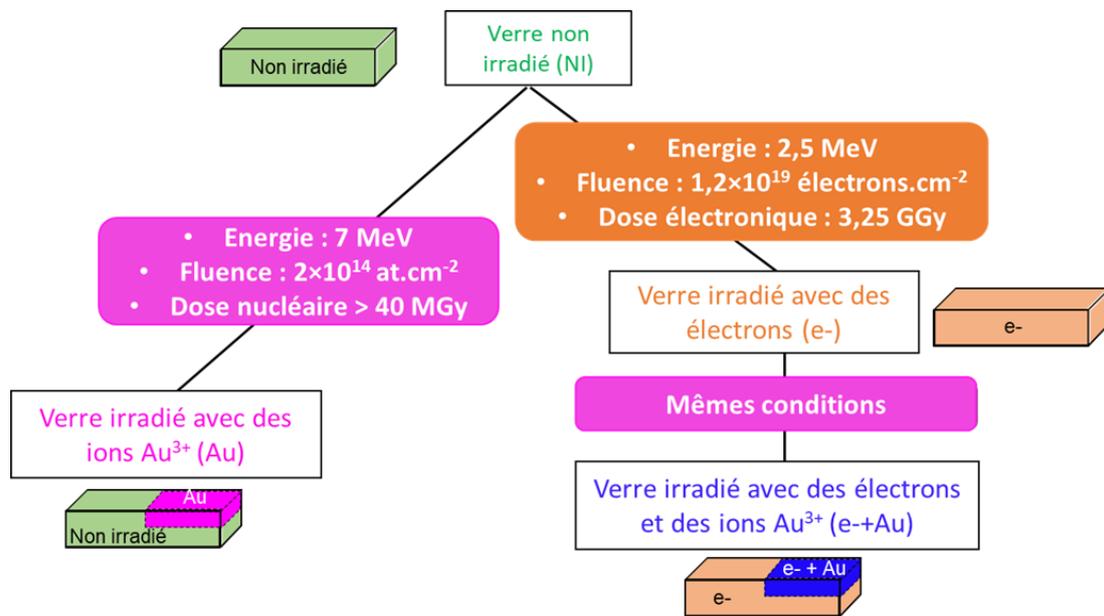


Figure 47 : Représentation schématique des différents scénarios d'irradiation vécus par les échantillons ISG. Pour les irradiations Au, une partie des échantillons non irradiés ou irradiés avec des électrons a été masquée avec une feuille d'aluminium.

La partie qui suit présente les protocoles d'altération des échantillons soumis aux différents scénarios de pré-irradiation mis en œuvre.

2.2. Altération sous eau

Afin d'étudier le comportement à l'altération du verre ISG en conditions de stockage, il est nécessaire de s'intéresser au régime qui prédomine sur le long terme, le régime de vitesse résiduelle (Figure 14). Néanmoins, pour appréhender l'ensemble des phénomènes d'altération par l'eau subi par le verre, il est également indispensable de connaître le comportement du verre à l'altération sur des temps courts, c'est-à-dire en régime de vitesse initiale. L'étude de ces deux régimes d'altération nécessite la mise en œuvre de protocoles d'altération différents. Le premier protocole permet d'étudier le régime de vitesse initiale (à faible progrès de réaction) qui intervient aux premiers instants de l'altération, dans une solution très diluée et permet l'observation des réactions d'hydrolyse (voir paragraphe 2.2 du chapitre 1). Concernant le second protocole, il permet d'examiner la transition entre le régime de vitesse initiale et le régime de vitesse résiduelle qui opère durant les premiers jours de l'altération, puis le régime de vitesse résiduelle lui-même sur des temps plus longs (de plusieurs jours à plusieurs mois).

○ à faible progrès de réaction : mesure de la vitesse initiale d'altération

Les expériences de lixiviation ont été réalisées dans des réacteurs, appelés Savillex®, en PFA (Perfluoroalkoxy). Ces expériences ont été menées sur le verre ISG non irradié et sur le verre ISG irradié avec des ions Au (sur les deux faces), sur des monolithes polis sur toutes les faces (tranches comprises). Les différentes expériences d'altération ont été lancées à un $\text{pH}_{90^\circ\text{C}}$ de 9, dans une étuve à 90°C munie d'une plaque d'agitation, en utilisant un monolithe de verre et en se plaçant à un rapport surface de verre sur volume de solution (S/V) de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Le volume de solution a été adapté à la surface de la pastille à lixivier pour atteindre le rapport S/V choisi. La solution à pH 9 a été préparée par ajout d'hydroxyde de lithium. Pour cela, 9,53 mg d'hydroxyde de lithium (pur à 99,995%) ont été introduits dans 1 L d'eau distillée. Le pH a été mesuré une fois la solution préparée, à 90°C , sous forte agitation et atteint $9,0 \pm 0,1$. Les conditions d'altération sont rappelées dans le Tableau 12.

Le montage utilisé est présenté en Figure 48. La solution d'hydroxyde de lithium est introduite dans le Savillex® la veille de l'expérience. Le pot Savillex® est placé pour la nuit dans une étuve à 90°C . Au démarrage de l'expérience, un support contenant le monolithe de verre est introduit dans le Savillex® et est maintenu au milieu du lixiviat, à l'aide d'un ruban téflon, de façon à ce que le monolithe de verre soit totalement immergé (Figure 48).

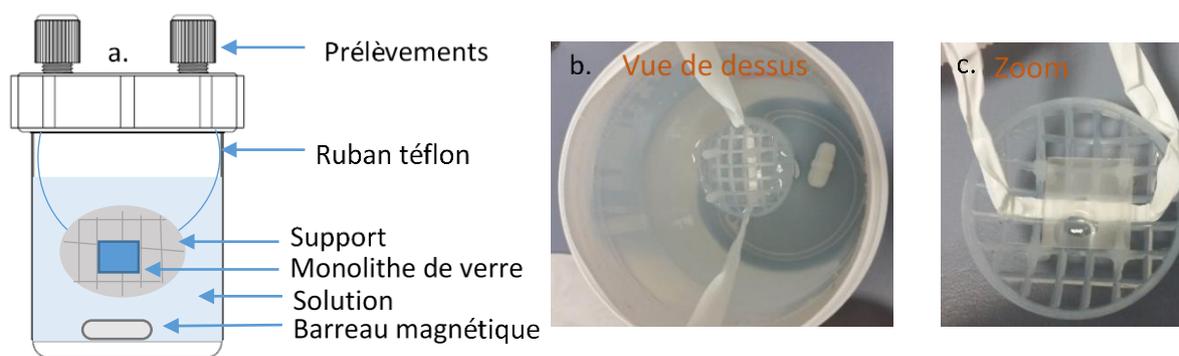


Figure 48 : Représentation schématique d'un Savillex® (a), vue du haut (b) et zoom sur le monolithe dans son support (c).

Des prélèvements de solution sont réalisés dans le Savillex® à l'aide d'une seringue toutes les heures sur une durée totale de plusieurs heures. Le volume ainsi que l'échéance des prélèvements sont dimensionnés en fonction de la taille de la pastille de verre car il est important de ne pas prélever plus de 20% du volume total de solution pour limiter les perturbations du milieu. Les solutions prélevées étant très peu chargées, le dimensionnement de l'expérience a été pensé pour retirer le volume nécessaire et suffisant pour les analyses, en limitant au maximum les dilutions.

Chaque expérience a été répétée 3 fois (3 essais sur verre NI et 3 essais sur verre Au).

○ **à fort progrès de réaction**

Dans le but d'atteindre rapidement l'état de saturation de la solution nécessaire à la formation de la pellicule d'altération et permettre la mesure de vitesse résiduelle dans un temps raisonnable, les échantillons de verre ISG ont été altérés à un rapport S/V élevé. En effet, les expériences ont été effectuées avec de la poudre de verre ISG non irradié offrant une grande surface de verre altérable pour un volume donné de solution. D'un point de vue expérimental, l'altération a été menée dans un Savillex® en PFA (Figure 49). Deux types de monolithes ont été introduits dans le Savillex® et recouverts de poudre de verre : des monolithes contenant une zone non irradiée et une zone irradiée avec des ions Au (NI+Au), et des monolithes comprenant une zone irradiée avec des électrons et une zone irradiée avec des électrons et des ions Au (e-(e-+Au)). Ensuite, connaissant la surface spécifique de la poudre, le Savillex® a été rempli d'eau distillée avec un volume permettant d'atteindre un rapport S/V de 200 cm⁻¹. Le volume de solution est suffisamment important pour que des prélèvements réguliers de lixiviat puissent être effectués en vue de l'analyse élémentaire sans perturber significativement le rapport S/V (le volume total prélevé ne doit pas excéder 20% du volume initial). Le pot de lixiviation a ensuite été introduit dans une double enveloppe dont le fond est rempli d'eau afin de limiter les pertes par évaporation avant d'être placé dans une étuve à 90°C. Une température de 90°C a été choisie pour accélérer les cinétiques de réaction et donc atteindre plus rapidement le régime souhaité. Concernant le pH, il atteint rapidement pH_{90°C} = 9 (dès le premier prélèvement réalisé au bout d'une heure d'altération) et reste constant au cours de l'expérience. Les conditions d'altération sont rappelées dans le Tableau 12.

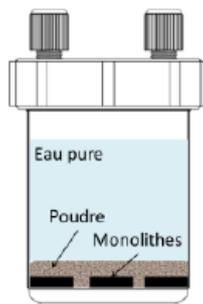


Figure 49 : Représentation schématique d'un Savillex® contenant de la poudre de verre ISG non irradié et des monolithes.

Afin de suivre l'altération, à chaque échéance de prélèvement, un monolithe NI+Au et un monolithe e-(e+Au) ont été retirés du Savillex®. L'épaisseur de la pellicule d'altération des monolithes ainsi lixiviés a été déterminée en utilisant des techniques d'analyse du solide comme le ToF-SIMS, la XRR ou encore le MET. Des prélèvements de solution ont également été effectués en même temps que les prélèvements de monolithes afin de suivre la cinétique globale d'altération du système. En effet, la surface des monolithes représente seulement 0,04% de la surface totale du verre au contact de l'eau. Par conséquent, les éléments du verre relâchés en solution proviendront majoritairement de la poudre de verre non irradié. Cependant, pour les deux expériences d'altération qui ont été suivies par XRR, la solution a été laissée dans l'étuve à 90°C le temps de la caractérisation des échantillons par XRR (quelques heures). Ainsi, il existe un décalage entre les données du lixiviat et les monolithes. Les analyses de solution ont donc permis de suivre le bon déroulement des expériences mais ne sont pas exploitées quantitativement dans les chapitres suivants.

Dans l'objectif de se rapprocher encore plus du cas réel du verre radioactif en condition de stockage géologique profond, une expérience d'altération sous irradiation γ in-situ a été menée. En effet, les verres pré-irradiés selon les scénarios décrits auparavant ont ensuite été altérés sous un débit de dose γ d'environ 1 kGy.h^{-1} . Cette valeur a été choisie afin de simuler les conditions de stockage lors des premiers stades de l'arrivée de l'eau (quelques centaines d'années). Ce rayonnement γ est généré par une source de ^{60}Co installée sur l'irradiateur Gammatec appartenant au groupe industriel STERIS (Marcoule, France). Les phénomènes d'écrantage ont été compensés par un ajustement de la distance du dispositif expérimental à la source et par le positionnement des conteneurs dans les supports (Figure 50a). Les monolithes pré-irradiés ont été altérés sous eau, dans un dispositif thermorégulé (Figure 50b), et dans des conditions similaires à celles des expériences de lixiviation hors irradiation (90°C , $S/V = 200 \text{ cm}^{-1}$, assuré par la présence de poudre de verre au contact des monolithes) (Figure 50c). A la différence du réacteur de type Savillex® utilisé pour les expériences menées hors-irradiation, des réacteurs unitaires en titane T40 (volume utile de 12 cm^3), usinés par l'entreprise « Atelier NORMAFIL » (Rouen, France), ont été employés pour chaque échéance d'altération. Ainsi, un conteneur contient un seul monolithe NI+Au et un seul monolithe e-(e+Au). Chacune de ces expériences a été dupliquée dans les mêmes conditions hors irradiation γ . Dans ce cas, les conteneurs ont été placés à 90°C dans une étuve.

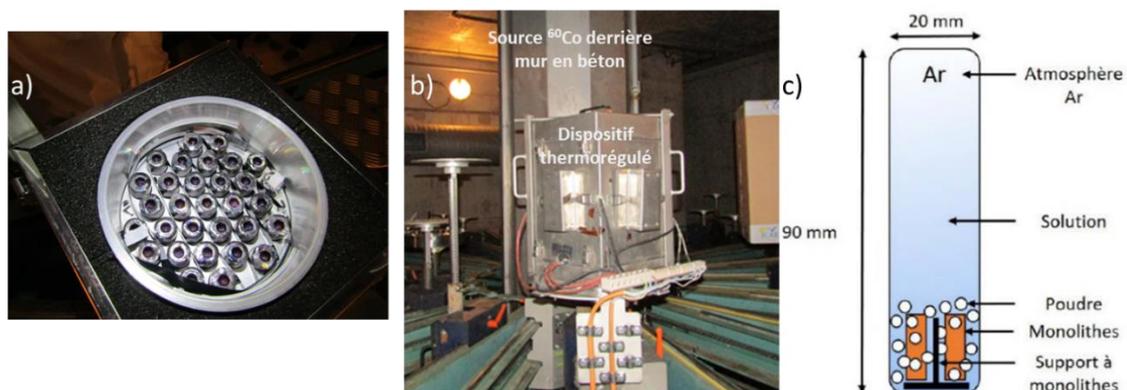


Figure 50 : Positionnement des conteneurs en titane dans le support (a). Photo du dispositif thermorégulé (b). Schéma représentant les conteneurs en titane et leur contenu (c).

Avant le lancement de l'expérience, les conteneurs ainsi que les joints et bouchons en titane ont été préalablement nettoyés par des lavages successifs sous ultrasons à l'eau, à l'éthanol et à l'acétone. Après nettoyage, un traitement thermique de passivation à 450°C sous air pendant 3h a été effectué avec une rampe de montée en température de 5°C.min⁻¹. La formation d'une couche d'oxyde de titane permet ainsi de rendre inerte chimiquement le réacteur vis-à-vis du système étudié. Les monolithes ont été introduits dans les conteneurs sous atmosphère ambiante. L'eau préalablement désaérée pendant environ 12h par un balayage d'Ar a ensuite été ajoutée dans les conteneurs sous atmosphère inerte d'Ar via l'utilisation d'une boîte à gants. Ce protocole permet d'éviter la formation d'acide nitrique par radiolyse air-eau (LE CAER, PIN ET AL. 2011). Les conteneurs en titane ont ensuite été fermés à l'aide d'un joint plat en titane puis par vissage des bouchons à un couple de 30 N.m à l'aide d'une clé dynamométrique. Cette première étape assure aux conteneurs une étanchéité provisoire, le temps de les sortir de la boîte à gants, dans le but de souder les bouchons dans les 24h qui suivent.

A chaque échéance d'altération, le conteneur est sorti de l'irradiateur puis ouvert le lendemain matin par fraisage de la partie supérieure. Un traitement anti-grippage Microseal® avec dépôt de graphite a notamment été appliqué sur le filetage des bouchons afin de faciliter le dévissage.

Pour ces expériences, l'altération du verre a été suivie principalement par la détermination de l'épaisseur de la pellicule d'altération via le ToF-SIMS. Néanmoins, cette expérience ne sera évoquée qu'en **Annexe 3** car un incident s'est produit sur le dispositif thermorégulé ayant induit une excursion en température dans l'enceinte de ce dernier, sur une durée de quelques heures. Une expertise poussée de l'inertie thermique du four et du comportement mécanique des conteneurs sous pression a montré que la température dans le four est passée durant quelques heures de 90°C (consigne) à une température comprise entre 180 et 320°C au moment de l'incident. Par conséquent, cet incident thermique, survenu après 53 jours d'altération (sur 1 an initialement prévu), rend inexploitable cette expérience sur les échéances de temps supérieures à 39 jours, compte-tenu de son impact sur les mécanismes d'altération et par conséquent sur la cinétique d'altération des verres. Seuls les résultats sur les conteneurs ayant été sortis avant l'incident seront discutés en **Annexe 3**.

Tableau 12 : Synthèse des conditions d'altération des différentes expériences. Les données indiquées en gris correspondent aux expériences complémentaires qui ont été suivies par XRR.

	Expérience d'altération aux premiers instants	Expérience d'altération sur une durée courte (expérience CD)	Expérience d'altération sur une durée longue (expérience LD)	Expérience d'altération sous débit de dose γ (+ témoins hors irradiation)
Régime étudié	v_0	Transition entre v_0 et v_r	v_r	v_r
Echantillons étudiés	NI / Au	NI / Au NI / e- / Au / e-+Au	NI / e- / Au / e-+Au NI / e-	NI / e- / Au / e-+Au
Poudre/monolithes	Monolithes	Poudre + monolithes	Poudre + monolithes	Poudre + monolithes
S/V (cm⁻¹)	0,01	200	200	200
Température (°C)	90 ± 2	90 ± 2	90 ± 2	90 ± 2
pH_{90°C}	9,0 ± 0,1 *	9,1 ± 0,1 9,0 ± 0,1	9,1 ± 0,2 9,1 ± 0,1	9,3 ± 0,3
Durée d'altération	8h	5h → 23j 1h → 3j	15j → 584j 5j → 90j	39j

* Pour certains essais, des problèmes ont été rencontrés avec le pH-mètre. Le pH mesuré était ainsi de 9,0 ± 0,5. Néanmoins, il n'y a pas de doutes sur la fiabilité des résultats obtenus.

Ces expériences d'altération (expériences CD et LD) ont été suivies par ToF-SIMS principalement et par MET pour quelques échéances. Afin de mesurer des épaisseurs d'altération très fines, une expérience complémentaire a été suivie par XRR. En effet, cette technique est appropriée pour sonder des couches inférieures à 300 nm. En revanche, elle ne peut pas être utilisée pour les échantillons Au et e-+Au de l'expérience de longue durée où les épaisseurs altérées dépassent très rapidement 300 nm.

3. Techniques de caractérisation du solide

L'impact des scénarios de pré-irradiation sur la structure du verre et ses propriétés macroscopiques a été étudié à l'aide de divers outils présentés ci-après. Les techniques qui ont permis de suivre l'altération des monolithes de verre et leur maturation au cours du temps sont également détaillés.

3.1. Etude de la structure du verre ISG

Les spectroscopies RMN, Raman et Infrarouge ont été employées pour étudier les ordres à courte et moyenne distances dans le verre ISG. En effet, la RMN permet notamment d'avoir accès à la coordinence de certains éléments formateurs du verre. Les spectroscopies Raman et IR servent à étudier les vibrations des groupements d'atomes, la coordinence des différents atomes et la possible présence d'eau (présence de groupements OH) dans les verres. Ces deux techniques ont été mise en œuvre de façon complémentaire car certains modes de vibrations des groupements sont actifs en IR mais pas en Raman et inversement.

3.1.1 Résonance Magnétique Nucléaire

La spectroscopie RMN et plus particulièrement la rotation à l'angle magique (Magic-Angle Spinning, MAS) a été réalisée pour évaluer les changements survenant dans l'environnement local des atomes de bore (^{11}B), de sodium (^{23}Na), de silicium (^{29}Si) et d'aluminium (^{27}Al) à la suite de l'irradiation avec des électrons. La spectroscopie RMN a été réalisée sur des échantillons de verres NI et e- sous forme de poudre (broyés dans un mortier d'agate).

Les données RMN MAS du ^{11}B , du ^{23}Na (spin nucléaire $I = 3/2$) et de ^{27}Al ($I=5/2$) ont été recueillies sur un spectromètre à semi-conducteurs Bruker AVANCE II 500WB fonctionnant à un champ magnétique de 11,72T, à l'aide d'une sonde Bruker CPMAS de 4 mm (diamètre extérieur des rotors en ZrO_2) à une fréquence de rotation de 12 500 Hz.

Pour ^{11}B , ^{23}Na et ^{27}Al , une longueur d'impulsion radiofréquence (RF) de 1 μs a été utilisée pour obtenir des spectres quantitatifs (c'est-à-dire une excitation homogène de tous les environnements quelle que soit leur valeur de constante de couplage quadrupolaire) avec des retards de relaxation de 1 s pour ^{23}Na et ^{27}Al et 2s pour ^{11}B . Les déplacements RMN sont rapportés en utilisant des échantillons de référence externes d'acide borique aqueux 1 M (^{11}B , 19,6 ppm), 1 M NaCl (^{23}Na , 0 ppm) et 1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (^{27}Al , 0 ppm).

Les spectres RMN ^{29}Si MAS ($I = 1/2$) ont été collectés sur un spectromètre RMN à semi-conducteurs Avance I Bruker 300WB fonctionnant à un champ magnétique de 7,05 T à l'aide d'une sonde CPMAS Bruker de 4 mm (diamètre extérieur des rotors en ZrO_2) à une fréquence de rotation de 12 500 Hz. Une séquence d'impulsions Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (LARSEN AND FARNAN 2002) avec un délai de récupération de 20 s a été utilisée pour améliorer le rapport signal sur bruit. Le spectre final a été obtenu en co-ajoutant 20 échos avec un retard d'écho de 2,0 ms entre les impulsions consécutives (impulsions à 180°). Les spectres de ^{29}Si ont été référencés au tétrakis(triméthylsilyl)silane (TKS) (-9,9 ppm pour le pic d'intensité la plus élevée, par rapport au TMS).

Toutes les données ont été traitées à l'aide d'un logiciel maison (T. Charpentier). Pour le ^{11}B , la procédure d'ajustement des bandes a été décrite en détail dans la littérature (ANGELI, CHARPENTIER ET AL. 2010).

3.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier l'impact de l'irradiation sur la structure du verre ISG et plus précisément sur l'ordre à courte et moyenne distances.

Un spectromètre micro-Raman Horiba LabRAM HR800 avec un laser de longueur d'onde 532 nm (vert) et un objectif $\times 100$ a été utilisé pour réaliser une spectroscopie Raman confocale non polarisée. Plusieurs tests ont été réalisés en utilisant des puissances laser croissantes (de 4,3 mW à 48,5 mW) et différentes valeurs de trous confocaux (100 μm et 200 μm) afin d'optimiser le temps d'acquisition et la qualité du spectre. Ainsi, la puissance laser et le trou confocal ont été réglés respectivement à 27,5 mW et 200 μm . Les résolutions en profondeur, latérale et spectrale étaient respectivement de 1,6 μm , 0,8 μm et 1,7 cm^{-1} . Cette résolution en profondeur de 1,6 μm a permis de sonder, dans le cas des irradiations aux ions Au, uniquement la zone endommagée par les ions Au (profondeur d'environ 2 μm).

Les spectres Raman ont été obtenus à partir de la surface polie, avec un temps d'acquisition total de $2 \times 600\text{s}$ (600s par spectre et deux acquisitions successives pour réduire le bruit parasite) et un réseau de 600 traits par mm. L'homogénéité de la surface de chaque échantillon a été vérifiée en effectuant plusieurs acquisitions en surface.

Une fois les spectres acquis, ils ont été traités à l'aide des logiciels LabSpec et Wire. Avec le logiciel LabSpec, les spectres ont été recalés par rapport à la position théorique de la bande de l'oxygène atmosphérique (1557 cm^{-1}). Puis, une ligne de base a été soustraite entre 1200 et 1600 cm^{-1} permettant de comparer plus facilement les spectres entre eux. Les spectres ont ensuite été normalisés par rapport au point d'intensité maximale. Le logiciel Wire a par la suite été utilisé pour ajuster la bande Q^n entre 850 et 1260 cm^{-1} en prenant deux fonctions gaussiennes libres (Q^a et Q^b) afin de déterminer leur contribution respective. Un exemple d'ajustement est présenté Figure 51.

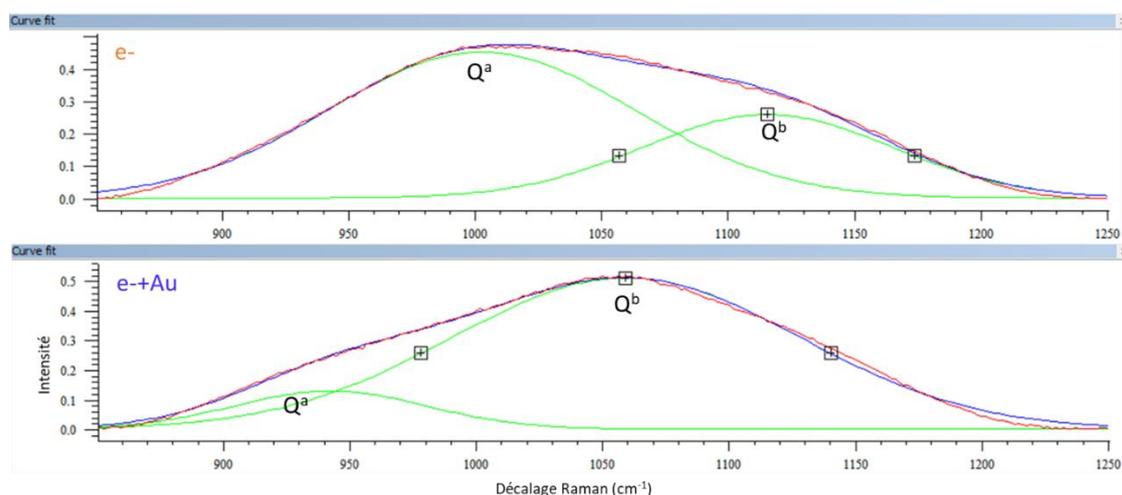


Figure 51 : Exemples d'ajustement de la bande Q^n sur le logiciel Wire en considérant 2 Gaussiennes avec des positions libres, labellisées Q^a et Q^b .

3.1.3 Spectroscopie Infrarouge en mode ATR (Réflectance totale atténuée)

Des spectres infrarouges ont été réalisés sur des verres altérés et non altérés. Ils ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Bruker Alpha II Platinum-ATR sur une plage de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Ils ont été acquis à température ambiante en faisant une moyenne de 24 scans (1 scan par seconde) avec une résolution de 4 cm^{-1} . La fonction « correction ATR étendue » a été utilisée afin de corriger les spectres car en ATR, il existe un phénomène de réflexion à la surface de l'échantillon et la création ultérieure d'ondes évanescentes induit des modifications sur les spectres obtenus qu'il convient de prendre en compte.

En ATR, l'épaisseur sondée est fonction de la longueur d'onde du faisceau incident et de l'indice de réfraction du matériau analysé. En effet, l'Équation 10 permet de calculer la profondeur sondée en ATR (d_p) avec λ la longueur d'onde dans le vide de la lumière incidente (en nm), n_1 l'indice de réfraction du cristal (ici le diamant), n_2 l'indice de réfraction de l'échantillon (ici 1,52 pour le verre ISG (KASPAR, REISER ET AL. 2018)) et θ l'angle incident (en radians). L'angle d'incidence du faisceau IR correspond à l'angle critique calculé pour chaque matériau afin de créer une réflexion interne totale.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad \text{Équation 10}$$

La répétabilité de la mesure (10 mesures au même endroit de l'échantillon) et l'homogénéité de surface des échantillons (1 mesure à 10 endroits différents de la surface) ont été vérifiées et validées.

Les spectres présentés dans les chapitres suivants ont été calculés comme la moyenne de 10 spectres (pour les verres non altérés) ou de 5 spectres (pour les verres altérés dont les dimensions sont plus petites) acquis à différents endroits de l'échantillon. Cependant, pour l'échantillon e-+Au non altéré, seulement deux spectres représentatifs ont été utilisés car cet échantillon présente une variabilité de ligne de base significative. Enfin, les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité maximale.

3.2. Etude des propriétés macroscopiques du verre ISG

En complément de l'étude de l'impact de l'irradiation sur la structure du verre ISG, les variations des propriétés macroscopiques telles que la densité et la dureté ont été évaluées.

3.2.1 Mesures de masse volumique / densité

Différents outils ont permis d'évaluer la variation de densité liée à l'irradiation. En effet, en fonction de la taille des échantillons et du fait que l'irradiation impacte le solide en surface (ions Au et (e-+Au)) ou dans tout le volume (e-), la technique de la mesure de la masse volumique ou densité a dû être adaptée. Au minimum deux techniques différentes ont été utilisées par type d'échantillon.

3.2.1.1 XRR

Les échantillons de verre non altérés ont été caractérisés par XRR pour déterminer la densité électronique des échantillons. La XRR est une technique de caractérisation de surface, qui sonde une

couche superficielle du verre d'environ 300 nm d'épaisseur (REBISCOUL, VAN DER LEE ET AL. 2003). Ainsi, cette technique est adaptée pour déterminer la densité électronique de la couche superficielle des échantillons irradiés avec les ions Au.

Les mesures XRR ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une platine de réflectivité motorisée qui permet une translation verticale de l'échantillon. La configuration complète de l'optique primaire est composée d'une source Cu $K\alpha_{1,2}$ ($\lambda_{Cu} = 1,54184 \text{ \AA}$), d'un miroir de Göbel, d'une fente de divergence motorisée, d'une fente fixe de 0,2 mm, d'un absorbeur automatique, d'une fente fixe de 0,2 mm après l'absorbeur et de fentes Sollers à 2,5°. Les données ont été collectées avec un détecteur Lynxeye en mode ponctuel. Des scans θ - 2θ ont été enregistrés. Une gamme angulaire de 0-3° a été utilisée avec un pas angulaire de 0,007° et un temps par pas de 10 secondes (429 pas au total). Ensuite, l'intensité réfléchie (I) a été normalisée par l'intensité incidente (I_0). Les courbes de réflectivité représentent la variation du logarithme de l'intensité normalisée, $R = I/I_0$ en fonction du vecteur d'onde, q (\AA^{-1}) calculé à l'aide de l'Équation 11.

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda_{Cu}} \quad \text{Équation 11}$$

Les courbes XRR expérimentales ont été ajustées à l'aide du logiciel Reflex35 (VIGNAUD AND GIBAUD 2019). En utilisant Reflex35, seuls deux paramètres ont été ajustés à partir des courbes de réflectivité expérimentales : la densité électronique, ρ_e ($e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$) et la rugosité σ (\AA) de la surface de l'échantillon. Les autres paramètres pouvant être calculés. La densité électronique de l'échantillon est liée au vecteur d'onde critique, q_c au niveau duquel le plateau de réflexion totale présente une forte baisse (Équation 12).

$$\rho_e = \frac{q_c^2}{16 \times \pi \times r_0} \quad \text{Équation 12}$$

où ρ_e est la densité électronique (en $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$), q_c est le vecteur d'onde critique (en \AA^{-1}) et $r_0 = 2,85 \times 10^{-15} \text{ m}$ est le rayon classique de l'électron.

La masse volumique ρ_s ($\text{g} \cdot \text{\AA}^{-3}$) peut être déduite de la densité électronique ρ_e précédemment calculée grâce à l'Équation 13 et à la composition du verre ISG (Tableau 10).

$$\rho_e = \rho_s \times N_A \times \frac{\sum_j x_j \times Z_j}{\sum_j x_j \times M_j} \quad \text{Équation 13}$$

où x_j est la fraction molaire de l'élément j dans le solide, Z_j (e^-) est le numéro atomique, M_j ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) la masse molaire et N_A (mol^{-1}) est le nombre d'Avogadro.

La densité électronique du verre ISG non irradié calculée à partir de la composition chimique du verre fournie dans le Tableau 10 est de $0,7431 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$.

La densité électronique de chaque échantillon a été calculée comme la moyenne de trois valeurs du vecteur d'onde critique ajustées sur trois courbes XRR différentes. Entre chaque mesure XRR, l'échantillon a été retiré du porte échantillon et la procédure d'alignement complète a été réalisée. L'erreur expérimentale a été estimée à deux fois l'écart type obtenu sur les trois mesures indépendantes de la densité électronique.

La variation de la masse volumique (ou de densité), $\Delta\rho_s$ (en %), provoquée par l'irradiation a ensuite été calculée suivant l'Équation 14 :

$$\Delta\rho_S = \frac{\rho_S(\text{verre irradié}) - \rho_S(\text{verre non irradié})}{\rho_S(\text{verre non irradié})} \times 100 \quad \text{Équation 14}$$

En supposant que la composition élémentaire de l'ISG n'a pas été modifiée par l'irradiation, $\Delta\rho_S$ peut être calculée en utilisant la densité électronique au lieu de la masse volumique. L'incertitude sur $\Delta\rho_S$ a été estimée en considérant les incertitudes expérimentales déterminées pour la densité électronique des échantillons ISG non irradiés et irradiés.

3.2.1.2 Pesées hydrostatiques

Contrairement à la XRR, les pesées hydrostatiques prennent en compte le volume total de l'échantillon. C'est pourquoi cette technique n'est pas adaptée aux échantillons irradiés avec des ions Au. Ainsi, seules les densités des échantillons NI et e⁻ ont été mesurées par pesées hydrostatiques. La densité des deux verres a été déterminée au moyen de 20 mesures sur une balance hydrostatique Mettler AT200. Tout d'abord, l'échantillon de verre a été pesé dans l'air, puis dans l'eau. Ainsi, la masse volumique de l'échantillon a été déterminée à partir de sa masse sèche (m), de sa masse dans l'eau (m_{eau}) et de la masse volumique de l'eau à la température expérimentale ($\rho_{\text{eau}}(T)$) (Équation 15).

$$\rho_S = \frac{m}{(m - m_{\text{eau}})} \times \rho_{\text{eau}}(T) \quad \text{Équation 15}$$

L'erreur expérimentale correspondante a été calculée comme le double de l'écart type des 20 mesures.

3.2.1.3 Pycnométrie hélium

Tout comme les pesées hydrostatiques, la pycnométrie hélium est une technique qui prend en compte tout le volume de l'échantillon. Elle n'est donc pas applicable aux verres irradiés avec des ions Au. La masse des échantillons (m) de verre a d'abord été mesurée par la balance SARTORIUS CPA 225D. Ensuite, le volume de l'échantillon (V) a été déterminé grâce à un pycnomètre à He Micromeritics AccuPyc II 1340, avec une cellule de 1 cm³. Par conséquent, la masse volumique de l'échantillon a été déterminée en divisant sa masse (m) par son volume (V), lui-même calculé en faisant la moyenne de 10 mesures pycnométriques. L'erreur expérimentale a été estimée en propageant les erreurs expérimentales sur la masse et sur le volume de l'échantillon.

3.2.1.4 Interférométrie optique

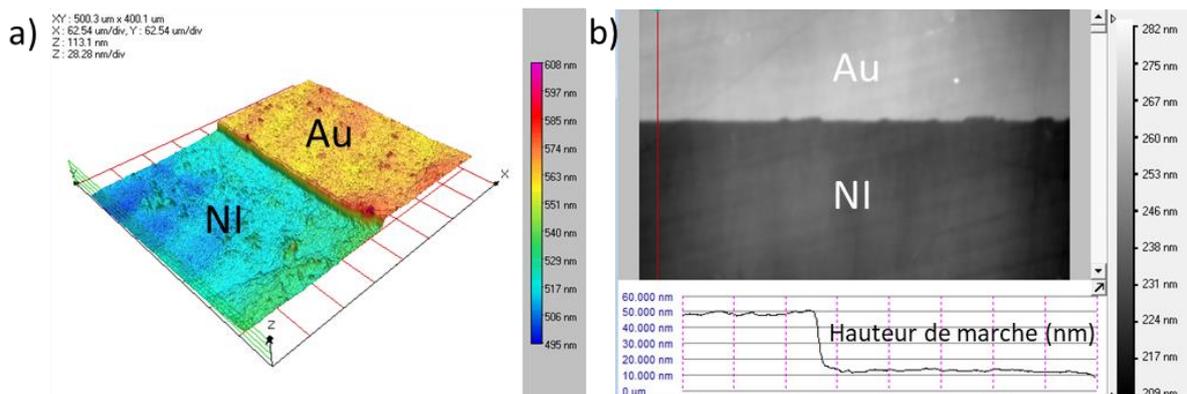
L'interférométrie optique ne permet pas d'accéder directement à la variation de la masse volumique de l'échantillon. En effet, cette technique permet de mesurer une hauteur de marche entre une zone non irradiée (ou irradiée avec des électrons) et une zone irradiée avec des ions Au. Pour cela, une partie de la surface du verre a été recouverte avant l'irradiation d'une feuille d'aluminium afin de conserver une zone non irradiée avec des ions Au. Ensuite, la présence d'une hauteur de marche entre les zones non irradiées et les zones irradiées a été considérée comme la conséquence d'une variation de la masse volumique du matériau sur la profondeur irradiée par les ions Au. La hauteur de cette marche a été mesurée par interférométrie optique avec un profileur optique Fogale Nanotech Microsurf 3D et un microscope Olympus BX51 M sur les verres Au et e⁻+Au. Pour chaque échantillon, la hauteur de marche a été calculée comme la moyenne de 10 mesures effectuées dans trois zones différentes. Une fois la hauteur de marche connue et en supposant que le gonflement est uniaxial, la

variation de masse volumique ou densité (G , en %) a été calculée à partir de la hauteur de marche à l'aide de l'Équation 16.

$$G = \frac{h}{d} \times 100 \quad \text{Équation 16}$$

où h (en μm) est la valeur moyenne de la hauteur de marche et d est la profondeur endommagée (en μm) déterminée par la simulation SRIM ($2,4 \mu\text{m}$). L'incertitude sur cette valeur de gonflement a été calculée comme deux fois l'écart type obtenu sur plusieurs mesures sur plusieurs zones de l'échantillon.

A titre d'exemple, des représentations 3D et 2D de la hauteur de marche induite par l'irradiation avec des ions Au sont présentées en Figure 52.



3.2.2 Mesures de dureté

Un micro-duromètre avec un indenteur diamant Vickers (Shimadzu HVM-G21D) a été utilisé pour étudier l'impact des scénarios de pré-irradiation sur la dureté du verre ISG. Pour tous les échantillons, la dureté a été mesurée dans l'air et sur la face polie des échantillons en utilisant un objectif $\times 40$ et des charges de 10 gf, 25 gf et 50 gf (correspondant à 98 mN, 245 mN et 490 mN, respectivement) maintenues pendant 15 s. Sur chaque échantillon, 10 empreintes ont été réalisées et 5 mesures de la longueur des diagonales de l'empreinte ont été effectuées pour déterminer la dureté à 10 gf. A 25 gf et 50 gf, la valeur de la dureté a été obtenue à partir de 10 empreintes et d'une mesure de la longueur de la diagonale de l'empreinte.

La dureté Vickers H_v est définie comme le rapport de la charge appliquée lors de la mesure (F) sur la surface de l'empreinte (S) laissée par l'indenteur. L'Équation 1617 présente le calcul de la surface en considérant une pointe en diamant de forme pyramidale à base carrée dont l'angle au sommet entre les deux faces opposées est égal à 136° (Figure 53).

$$\begin{aligned}
 S &= 4 \times \frac{AC \times VB}{2} = 4 \times \frac{a \times VB}{2} \\
 \sin 68^\circ &= \frac{\frac{a}{2}}{VB} \longrightarrow VB = \frac{a}{2 \times \sin 68^\circ} \\
 d^2 &= a^2 + a^2 \longrightarrow a = \frac{d}{\sqrt{2}}
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} S &= 4 \times \frac{AC \times VB}{2} = 4 \times \frac{a \times VB}{2} \\ \sin 68^\circ &= \frac{\frac{a}{2}}{VB} \longrightarrow VB = \frac{a}{2 \times \sin 68^\circ} \\ d^2 &= a^2 + a^2 \longrightarrow a = \frac{d}{\sqrt{2}} \end{aligned}} \right\} S = \frac{d^2}{2 \times \sin 68^\circ}$$

Équation 17

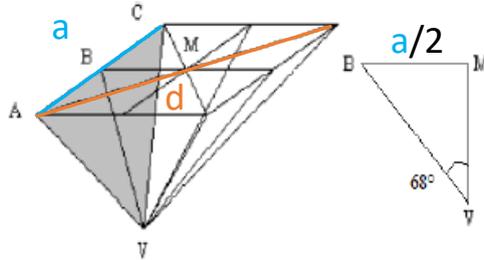


Figure 53 : Détermination de la surface S de l'empreinte laissée par l'indenteur.

Une fois les diagonales mesurées, la dureté Vickers (H_V , exprimée en MPa) a ainsi pu être calculée à l'aide de l'Équation 18. F (N) est la charge appliquée et d (mm) est la longueur moyenne des diagonales de l'indent Vickers.

$$H_V = \frac{2 \times F \times \sin 68^\circ}{d^2} = \frac{1,8544 \times F}{d^2}$$

Équation 18

Dans le cas des échantillons Au et e+Au, la force appliquée a été choisie afin de ne sonder qu'une couche de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur à la surface de l'échantillon, ce qui se rapproche de l'épaisseur de la zone irradiée. En effet, la profondeur de pénétration de l'indent est un paramètre clé car il permet de déterminer la profondeur de la zone d'interaction plastique (Figure 54). L'Équation 19 permet d'accéder à la profondeur de pénétration de l'indent (h , en mm) en connaissant la force appliquée (F) et la dureté (H_V).

$$h = \frac{d}{2 \times \sqrt{2} \times \tan 68^\circ} = \frac{\sqrt{\frac{1,8544 \times F}{H_V}}}{2 \times \sqrt{2} \times \tan 68^\circ}$$

Équation 19

La profondeur de la zone d'interaction plastique est égale à environ deux fois la profondeur de pénétration de l'indent ($2 \times h$) (PEUGET, NOËL ET AL. 2006, KILYMIS AND DELAYE 2014). Ainsi, pour les échantillons irradiés Au, des valeurs de force supérieures à 10 gf donneraient une valeur de dureté qui incorporerait la contribution du verre non irradié sous-jacent. C'est pourquoi, pour ces échantillons, seules les valeurs de dureté obtenues à 10 gf ont été conservées.

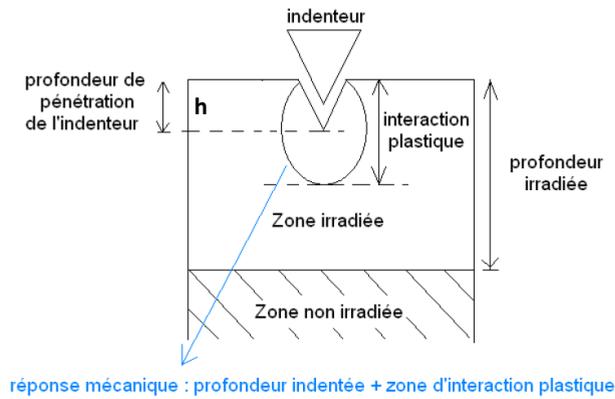


Figure 54 : Profondeur associée à la réponse mécanique mesurée par une indentation (KARAKURT 2014).

L'erreur expérimentale a été estimée en prenant deux fois l'écart type des 10 ou 50 mesures selon la charge appliquée. De plus, la formule de propagation des incertitudes a été appliquée afin de déterminer l'incertitude sur le pourcentage de variation entre la dureté du verre non irradié et celle des verres irradiés.

3.3. Etude de l'énergie stockée du verre ISG

La mesure de l'énergie stockée induite par l'irradiation avec des électrons a été étudiée à l'aide d'un calorimètre (nommé Calvet-Pro) de type Tian-Calvet avec fluxmètres 3-D du fabricant Setaram. Toutes les analyses ainsi que le traitement des données ont été effectués par Pierre Benigni et Georges Mikaelian de l'IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, Université Aix-Marseille, France). Pour réaliser ces mesures, des creusets en acier inoxydable ont été passivés (chauffage de 25 à 750°C à 5 K.min⁻¹ répété 3 fois) dans le but de les préoxyder puis sertis en boîte à gants sous une atmosphère inerte d'argon. De plus, afin d'éliminer tous les facteurs susceptibles d'altérer le signal obtenu, les creusets ont été dégraissés puis rincés à l'éthanol sous ultrasons. Les mesures ont été réalisées sous balayage d'argon avec un débit de 0,5 L.h⁻¹ pour éviter l'oxydation des creusets. Afin de mesurer l'énergie stockée du verre irradié avec des électrons, un mode opératoire de type ATD quantitative a été choisi avec un cycle thermique comprenant une montée de 25 ou 100°C à 750°C à 5°C.min⁻¹ suivie d'une descente à la même vitesse de 750°C à 25 ou 100°C. Ce cycle a été répété trois fois. Pour ces mesures, 71,44 mg de verre non irradié et 71,28 mg de verre e- ont été utilisés.

L'énergie stockée a pu être déterminée à partir du cycle de 3 montées/descentes consécutives qui a permis de mettre en évidence, pour le verre e-, un décalage de la première courbe de chauffage par rapport aux deux suivantes. L'énergie stockée est alors proportionnelle à l'aire comprise entre les courbes obtenues lors des chauffages 1 et 2.

Une fois l'énergie stockée du verre e- connue, la température fictive du verre régénéré tout d'abord a été déterminée. Pour cela, le verre étudié est le même que celui utilisé pour la mesure d'énergie stockée. Par application de la méthode décrite par Höhne et al. (HÖHNE, HEMMINGER ET AL. 1996), la courbe de Cp(T) a été obtenue. La mesure a été répétée 3 fois en suivant le cycle thermique

suivant : montée de 100°C à 750°C à 5°C.min⁻¹ suivie d'une descente à la même vitesse de 750°C à 100°C. Des paliers isothermes de 30 minutes à 100°C ont été intercalés entre chaque excursion en température. La température fictive a ensuite été déterminée à partir des courbes DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) par la méthode de Moynihan (MOYNIHAN, EASTEAL ET AL. 1976). Pour finir, connaissant l'énergie stockée du verre e- et la température fictive du verre régénéré, la température fictive du verre e- a ainsi pu être calculée par la méthode de Guo et al. (GUO, POTUZAK ET AL. 2011). Les méthodes utilisées seront davantage détaillées dans le Chapitre 3.

3.4. Etude des propriétés de surface du verre ISG

En complément des mesures de densité et de dureté discutées dans la partie précédente, cette partie s'intéresse aux propriétés de surface du verre telles que la rugosité et la tension de surface.

3.4.1 Mesures de rugosité

La rugosité de surface des différents échantillons a été étudiée par AFM et XRR. L'objectif étant d'identifier si l'irradiation peut entraîner une variation de la rugosité du verre. Il est important de noter que d'une part la taille des sondes employées dans les deux techniques est complètement différente (taille de la pointe en AFM et longueur d'onde du photon en XRR) ainsi que la méthode de mesure de la rugosité. D'autre part, les surfaces sondées diffèrent de plusieurs ordres de grandeur (µm² en AFM contre cm² en XRR). En fonction de la texture des échantillons, les valeurs obtenues ne sont donc pas systématiquement comparables. En revanche, la confrontation des valeurs obtenues à différentes échelles d'observation permet d'acquérir des informations texturales complémentaires.

3.4.1.1 Par AFM

La rugosité, σ (exprimée en nm), est définie comme l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations de hauteur (z) par rapport à une hauteur de référence z_0 (Équation 20) :

$$\sigma = \sqrt{\langle z - z_0 \rangle^2} \quad \text{Équation 20}$$

Toutes les images ont été acquises avec un AFM multimode Bruker utilisant le mode PeakForce. Des pointes SNL ont été utilisées avec une rigidité constante de 0,12 ou 0,35 N.m⁻¹ et un rayon au sommet inférieur à 5 nm. Les forces appliquées lors de l'imagerie étaient comprises entre 250 et 600 pN. Pour chaque échantillon, des images ont été enregistrées à différentes tailles de champ : 0,25 × 0,25 µm, 0,5 × 0,5 µm, 1 × 1 µm et 2,5 × 2,5 µm. L'acquisition des images ainsi que le traitement des données ont été effectués par Michael Odorico (Institut de Chimie Séparative de Marcoule, France).

La rugosité de l'échantillon a été déterminée comme la valeur moyenne de la rugosité arithmétique obtenue à partir de 2 images enregistrées sur 2 zones différentes de l'échantillon à la plus grande taille de champ (2,5 × 2,5 µm). L'incertitude associée a été calculée en prenant deux fois l'écart type.

3.4.1.2 Par XRR

L'ajustement des courbes de réflectivité expérimentales avec le logiciel Reflex35 donne accès non seulement à la densité électronique, mais aussi à la rugosité de l'échantillon. En effet, la chute de la courbe de réflectivité dépend de la rugosité de l'interface air/échantillon.

L'erreur expérimentale a été estimée à 15% sur la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré et à 5% pour la rugosité de l'interface pellicule d'altération/solution. Ces pourcentages ont été obtenus via le logiciel Reflex en fixant tous les autres paramètres d'ajustement et en faisant varier la rugosité tout en gardant un ajustement acceptable.

3.4.2 Mesures de tension de surface

La tension de surface a été étudiée pour les différents échantillons à l'aide d'un tensiomètre à gouttes. Il s'agit d'une technique qui sonde uniquement l'extrême surface du verre (quelques couches atomiques). Le tensiomètre à gouttes permet de mesurer l'angle de contact (aussi appelé angle de mouillage) entre le verre et un solvant. La détermination de l'angle de contact a été réalisée dans l'air et à température ambiante à l'aide du modèle de la goutte sessile statique (Krüss, modèle DSA100). Quatre solvants aux propriétés différentes ont été sélectionnés (Tableau 13). 8 μL de solvant ont été déposés sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une seringue motorisée à un débit allant de 50 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 315 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ en fonction de la viscosité du solvant. Plusieurs tests ont été effectués et ont montré que ni le volume de la goutte ni la vitesse de dépôt n'influençaient la valeur de l'angle de contact dans la plage étudiée. Ensuite, l'angle de contact a été mesuré à l'aide d'un logiciel d'analyse de la forme de la goutte. Le logiciel a déterminé l'angle 60 fois pendant la première minute après le dépôt. Avant la première mesure et entre chaque mesure, les échantillons ont été nettoyés aux ultrasons pendant 5 minutes dans du propan-2-ol puis séchés en étuve à 90°C pendant 10 minutes. Dix gouttes de chaque solvant ont été déposées sur chaque échantillon afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart type de l'angle de contact.

Tableau 13 : Contributions polaires et dispersives des solvants utilisés dans cette étude.

Solvants	Contribution de la part polaire et de la part dispersive de chaque solvants (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ou $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Eau	72,8	21,8	51,0
Glycérol	63,4	37,0	26,4
Ethylène glycol	48,3	29,3	19,0
Alcool benzylique	38,9	29,0	9,9

Une fois l'angle de contact mesuré, des modèles de la littérature permettent de déterminer la tension de surface. Le modèle d'Owens-Wendt-Rabel et Kaelble (OWRK) (OWENS AND WENDT 1969, KAEUBLE 1970) et le modèle de Wu (WU 1971) ont été utilisés dans notre étude. Ces modèles sont basés sur l'équation de Young (GOOD 1952) (Équation 21) qui relie la tension de surface du solide (γ_s), la tension de surface du liquide sélectionné (γ_L), la tension de surface de l'interface liquide/solide (γ_{sL}) et l'angle de contact (θ).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \times \cos(\theta) \quad \text{Équation 21}$$

Dans chaque modèle, les parties polaires (exposant p) et dispersives (exposant d) de γ_S et γ_L ont été considérées. La part polaire est associée à la contribution des liaisons acide-base et la part dispersive est liée à la contribution des liaisons de Van der Waals. Leur somme correspond à la tension de surface du verre (Équation 22).

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad \text{Équation 22}$$

Le **modèle OWRK** est décrit par l'Équation 23:

$$\frac{\gamma_L \times (1 + \cos(\theta))}{2 \times \sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \times \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad \text{Équation 23}$$

L'utilisation de l'Équation 23 et d'une régression linéaire ($\frac{\gamma_L \times (1 + \cos(\theta))}{2 \times \sqrt{\gamma_L^d}}$ en fonction de $\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}}$) des données obtenues avec les quatre solvants conduit à la détermination des parties polaire et dispersive de la tension de surface du verre.

L'erreur expérimentale a été estimée en propageant les incertitudes associées à la régression linéaire des données sur γ_S^p et γ_S^d .

Dans le **modèle de Wu** (Équation 24), le calcul de la tension de surface se fait avec seulement deux solvants (dont l'un est l'eau). Ce modèle a été utilisé dans ce travail avec deux couples de solvants : le couple eau/éthylène glycol (noté Wu (1)) et le couple eau/alcool benzylique (noté Wu (2)).

$$\gamma_L \times (1 + \cos(\theta)) = 4 \times \frac{\gamma_L^d \times \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + 4 \times \frac{\gamma_L^p \times \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \quad \text{Équation 24}$$

Le calcul de γ_S^p et γ_S^d a ensuite été effectué en résolvant un système de deux équations, une pour chaque couple de solvants. La tension de surface a été calculée comme la moyenne des 2 valeurs obtenues en utilisant les 2 deux paires différentes de solvants et l'incertitude associée a été choisie comme le double de l'écart type.

3.4.3 Etude de la composition chimique de la surface du verre ISG

Dans cette partie, les outils qui ont permis d'étudier la composition chimique en extrême surface sont présentés. L'objectif étant, à l'aide de ces différentes techniques, d'identifier si l'irradiation peut créer une variation de la composition chimique locale, en extrême surface.

3.4.3.1 XPS

La composition chimique de la surface des échantillons a été étudiée par XPS. Tout comme le tensiomètre à gouttes, cette technique permet de sonder uniquement l'extrême surface, entre 1 et 10 nm selon l'angle utilisé entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon.

Cette technique étant très sensible aux pollutions de surface, les échantillons ont d'abord été nettoyés pendant 5 minutes aux ultrasons dans un mélange binaire éthanol/acétone.

Les analyses XPS ont été réalisées, sur les échantillons Au et e+Au uniquement, par Carol Grossiord (Serma Technologies, Ecully, France). L'appareil utilisé est un PHI Quantera SXM avec une source Al K α monochromatique équipé d'un logiciel de traitement des données MultiPak. Concernant les spécifications instrumentales, le diamètre de l'aire analysée a été fixé à 200 μm et l'angle de détection à 10° et 45° afin de pouvoir sonder 1,7 nm et 7 nm respectivement. L'intérêt d'utiliser un angle de 10° est d'étudier une profondeur comparable à celle sondée en angle de mouillage (environ 1 nm). Pour chaque échantillon, deux spectres ont été réalisés à 2 endroits différents.

D'autres analyses XPS ont été menées dans le but de déterminer la composition chimique de la pellicule d'altération cette fois-ci. Ces mesures ont été réalisées par Charbel Roukoss (Tescan Analytics, Fuveau, France) sur un appareil NOVA – KRATOS. Les conditions d'analyse qui ont été utilisées sont les suivantes : source Al K α monochromatique, puissance de 300 Watts, aire analysée de 110 \times 110 μm^2 , angle de détection de 0°. Concernant les conditions d'abrasion, un cluster d'argon de 20 keV a été utilisé ainsi qu'un balayage de 1,5 \times 1,5 mm 2 centré sur la zone d'analyse et une abrasion de 28 cycles de 60 secondes.

3.4.3.2 ToF-SIMS

L'analyse moléculaire de la surface des échantillons réalisée par ToF-SIMS a été effectuée par Laurent Dupuy (Serma Technologies, Ecully, France). Ces spectres ont été obtenus sur un ToF-SIMS IV ION-TOF équipé du logiciel de traitement SurfaceLab, après nettoyage des échantillons à l'éthanol. Un canon de bismuth de 25 kV (source Bi $_3$) a été utilisé. La profondeur d'analyse a été estimée à 1-2 nm et l'aire analysée a été fixée à 200 \times 200 μm^2 . Des analyses moléculaires en ions négatifs et en ions positifs ont été réalisées à 3 endroits différents pour chaque échantillon.

Avant de passer au suivi de l'altération, le Tableau 14 permet de synthétiser les différents outils utilisés pour étudier l'impact de l'irradiation sur le solide. Il permet également de rappeler la profondeur sondée par chaque technique et par conséquent les échantillons qui peuvent être ou non caractérisés.

Tableau 14 : Synthèse des outils utilisés, de la profondeur sondée associée et des échantillons étudiés.

Techniques	Propriétés étudiées	Profondeur sondée	Echantillons étudiés
RMN	Structure	Tout le volume	NI / e-
Raman	Structure	~ 1,6 µm	NI /e- / Au / e-+Au
IR	Structure	Entre 1 µm et 12 µm selon le nombre d'onde de la bande considérée	NI /e- / Au / e-+Au
Microduromètre	Dureté	2 µm (à 10 gf)	NI /e- / Au / e-+Au
XRR	Densité électronique/ Rugosité	300 nm	NI /e- / Au / e-+Au
Pycnométrie He	Masse volumique	Tout le volume	NI / e-
Pesées hydrostatiques	Masse volumique	Tout le volume	NI / e-
Interféromètre optique	Gonflement	Profondeur endommagée par les ions	Echantillons masqués : VS+Au e-+(e-+Au)
AFM	Rugosité	~ 2 nm	NI /e- / Au / e-+Au
Tensiomètre à gouttes	Tension de surface	≤ 1 nm	NI /e- / Au / e-+Au
XPS	Composition chimique en surface	1,7 nm (à 10°) 7 nm (à 45°)	Au / e-+Au
ToF-SIMS (spectres en surface)	Composition chimique en surface	1-2 nm	NI / e- / Au / e-+Au
DSC	Energie stockée	Tout le volume	NI / e-

3.5. Suivi de l'altération

Le suivi de l'altération des monolithes en régime de vitesse résiduelle a été réalisé par ToF-SIMS, XRR et MET.

3.5.1 Détermination de l'épaisseur de la pellicule d'altération

Pour le suivi de l'impact du scénario de pré-irradiation sur l'altération en régime de vitesse résiduelle, ce sont les monolithes (et non le lixiviat représentatif de l'altération de la poudre de verre non irradié) qui sont caractérisés par ToF-SIMS de manière systématique. Cet outil permet d'analyser et de quantifier selon leur profondeur les éléments d'un échantillon par des cycles successifs d'abrasion et d'ionisation. Les profils ont été acquis sur un appareil IONTOF ToF5 par Elodie Chauvet et Loan Lai (Tescan Analytics (T.A), Fuveau, France) et par Laurent Dupuy (Serma Technologies (S.T), Ecully, France). L'abrasion a été réalisée par des ions primaires O₂⁺ (1 keV, aire érodée de 190 x 190 µm² pour T.A et de 200 x 200 µm² pour S.T) et l'analyse par un faisceau d'ions primaires Bi⁺ pour T.A et Bi₃⁺ pour S.T (25 kV, aire analysée 60 x 60 µm² pour T.A et 50 x 50 µm² pour S.T).

Les éléments du verre et de la solution ont été analysés à partir des ions positifs secondaires suivants : Si⁺, B⁺, Na⁺, Ca⁺, Al⁺, Zr⁺ et H⁺. Néanmoins, il est arrivé que le signal de ces ions sature. Il a donc été considéré le signal des ions suivants : ²⁹Si⁺ et Ca²⁺.

Ainsi, 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 par la société Serma Technologies, en prenant

un profil stoppé dans la pellicule d'altération et un profil stoppé dans le verre non altéré, que la vitesse d'abrasion était identique dans le verre non altéré et dans sa pellicule d'altération, aux incertitudes de mesure près. Une vitesse d'abrasion unique pour ces deux couches est donc utilisée. Les profils ont ensuite été calibrés en mesurant la profondeur du cratère d'abrasion à l'aide d'un profilomètre mécanique afin d'obtenir le profil de concentration des différents ions en fonction de la profondeur. Ces profils ont été normalisés une première fois par rapport au signal du zirconium, considéré comme constant entre le verre et la pellicule d'altération (ARAB, CAILLETEAU ET AL. 2008, GIN, JOLLIVET ET AL. 2017). Puis, ils ont été normalisés une seconde fois par rapport à la valeur moyenne obtenue dans le verre pour chaque élément. La dernière étape consiste à déterminer, à partir de ces profils, l'épaisseur de la pellicule d'altération. Pour cela, c'est le profil du bore qui est étudié car n'étant pas retenu dans la pellicule d'altération dans nos conditions d'altération, il est considéré comme un élément traceur de l'altération. Ainsi, sur le profil du bore, l'augmentation rapide de la concentration en bore marque l'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré. L'épaisseur de la couche d'altération est alors mesurée sur le signal de B⁺ en plaçant l'interface à 50 % d'intensité par rapport à l'intensité du bore dans le verre non altéré (Figure 55).

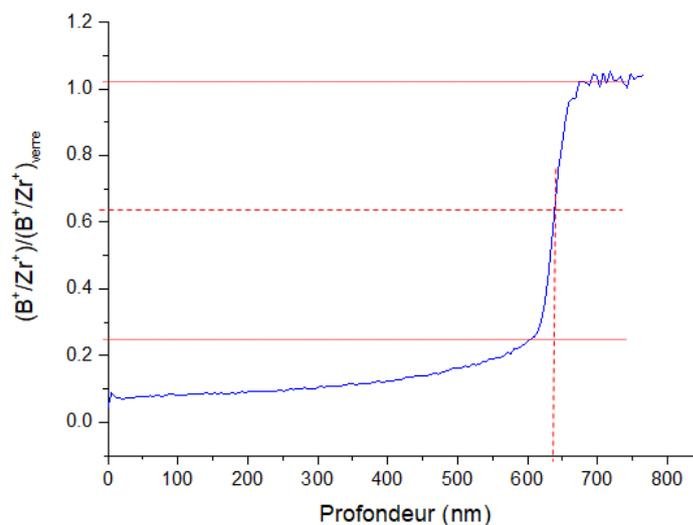


Figure 55 : Détermination graphique de l'épaisseur altérée à partir du profil du bore.

La valeur de l'épaisseur de la pellicule d'altération déterminée graphiquement sur la figure précédente a aussi été obtenue en déterminant le point d'inflexion, c'est à dire le point où la dérivée seconde est nulle. Le travail a été effectué sur plusieurs échantillons et un écart maximum de 5 nm a été trouvé entre les deux méthodes.

En complément, il est connu que si les conditions expérimentales sont bien maîtrisées (cratère centré, intensité du canon stable), l'incertitude liée à la technique en elle-même est très faible. Les deux sources d'erreur les plus importantes sont liées à l'hétérogénéité de l'épaisseur de la pellicule d'altération et à la mesure par profilométrie du cratère réalisé. Ces sources d'erreur ont été étudiées lors de la thèse de Sarah Mougnaud (MOUGNAUD 2016) en réalisant 10 profils à différents endroits de l'échantillon, ainsi que sur différents échantillons placés dans le même Savillex pour leur altération. Ainsi, une valeur de 10% a été associée à l'incertitude sur l'épaisseur de la pellicule d'altération obtenue en ToF-SIMS.

Comme indiqué dans le Tableau 12, l'altération a également été suivie par XRR avec le même outil que présenté dans le paragraphe 3.2.1.1. En effet, le modèle substrat-couche du logiciel Reflex a

été utilisé. Pour cela, la densité électronique du verre est calculée à partir de la composition théorique du verre et fixée dans le logiciel Reflex. Il reste ainsi à ajuster 4 paramètres : la densité électronique de la pellicule d'altération, la rugosité de l'interface verre/pellicule, la rugosité de l'interface pellicule d'altération/solution et l'épaisseur de la pellicule d'altération. Cette dernière est donc obtenue pour chaque échantillon tant qu'elle n'excède pas 300 nm environ.

L'incertitude sur la valeur de densité électronique de la pellicule d'altération a été estimée à 3% et celle sur l'épaisseur de la pellicule d'altération à 10%. Pour cela, des essais ont été réalisés sur le logiciel Reflex en faisant varier légèrement le paramètre étudié jusqu'à ce que l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe d'ajustement ne soit plus acceptable.

3.6. Caractérisation fine de la pellicule d'altération

La pellicule d'altération des différents échantillons a été caractérisée par interférométrie optique, spectroscopie IR (ces deux techniques ont été présentées précédemment) et MET en mode cryogénique (cryo).

L'observation au MET nécessite une première étape de préparation des échantillons 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 à une tension de 30 kV. Ces lames FIB ont été préparées au laboratoire CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie et de Microanalyse, Université Saint Jérôme, Marseille, France) par Martiane Cabié qui a utilisé une méthode classique de préparation (méthode 1) comprenant une observation MEB de la lame lors des dernières étapes d'amincissement permettant de vérifier la transparence électronique. Néanmoins, en collaboration avec Anamul Haq Mir (Université d'Huddersfield, Grande Bretagne), il a été observé que la méthode de préparation des lames FIB pouvait impacter la porosité de la pellicule d'altération. En effet, cette dernière est très sensible au faisceau d'électrons. Il est donc nécessaire lors de la préparation d'observer le moins longtemps possible les lames afin de ne pas modifier la porosité via le faisceau d'électrons. Ainsi, une nouvelle méthode de préparation a été mise en place afin de limiter la modification de la microstructure de la pellicule d'altération. Cette méthode consiste à limiter l'observation MEB de la lame FIB lors des différentes étapes de vérifications (méthode 2). Le Tableau 15 permet donc de préciser avec quelle méthode chaque lame a été préparée.

Tableau 15 : Récapitulatif de la méthode de préparation utilisée pour les différentes lames FIB.

Nature du verre	Durée d'altération	Méthode 1	Méthode 2
NI	73h		X
	15j		X
	32j	X	
	128j	X	
	584j		X
e-	32j	X	
	77j	X	
	128j	X	
	584j		X
Au	57h		X
	15j		X
	32j	X	
	77j		X
	128j	X	X
	584j		X
e+Au	57h		X
	32j	X	
	77j	X	X
	128j	X	
	584j		X

La Figure 56 permet quant à elle d'illustrer l'impact de la méthode de préparation de la lame FIB sur la porosité en comparant deux lames du même échantillon (e+ Au_77j) préparées selon les deux méthodes. En effet, lors de l'observation des lames FIB en MET en mode cryogénique, il a été remarqué que la méthode de préparation des lames FIB jouait un rôle important sur la porosité visible. En effet, lors de la préparation de la lame FIB, une observation MEB peut intervenir lors des dernières étapes d'amincissement afin de vérifier la transparence électronique de la lame. L'exposition de la lame au faisceau d'électrons du MEB (méthode 1) entraîne la disparition de certains pores et fausse donc l'étude de la porosité de la pellicule d'altération. Une fois ce constat fait, les lames suivantes ont été préparées sans étape d'observation MEB (méthode 2).

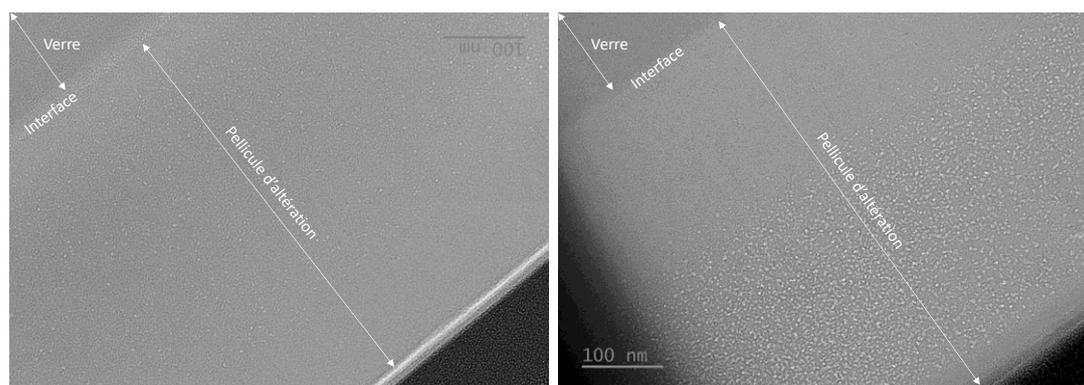


Figure 56 : Images MET cryo des lames FIB prélevées dans l'échantillon e+Au_77j et préparées selon la méthode 1 (à gauche) et la méthode 2 (à droite).

La pellicule d'altération du verre ISG est sensible au faisceau d'électrons et s'abîme rapidement lors d'observations MET classiques. Il a donc été choisi de mettre en œuvre du MET en mode cryogénique, avec un porte échantillon refroidi à l'azote liquide (-180°C) (Figure 57), pour figer la pellicule d'altération dans son état initial et retarder au maximum sa modification sous faisceau. Le porte échantillon a ainsi été rempli d'azote liquide. Ces observations MET cryo ont été réalisées avec Joséphine Lai Kee Him (Centre de Biochimie Structurale, Montpellier, France) sur un MET FEG JEOL 2200FS fonctionnant à 200 kV dans des conditions de faible dose (dose totale de 20 électrons.Å⁻², il s'agit du nombre d'électrons par unité de surface utilisé pour la prise d'une photo) et en mode zéro perte d'énergie avec une largeur de fente de 20 eV. Les images ont été prises avec une caméra CCD 4k x 4k à balayage lent (Gatan Inc., USA) à un grossissement de ×15 000 et ×30 000. De plus, les images ont été acquises en défocalisant à -3 μm. Certaines observations ont également été réalisées par Anamul Haq Mir (Université d'Huddersfield, Grande Bretagne) lorsque le MET du CBS de Montpellier était en maintenance ou en panne.



Figure 57 : Photo du porte échantillon rempli d'azote liquide.

L'objectif de ces observations en MET cryo est d'étudier la maturation de la pellicule d'altération, plus précisément l'évolution au cours du temps de sa porosité en fonction du scénario de pré-irradiation. Pour cela, les images MET ont été traitées à l'aide du logiciel Fiji (SCHINDELIN, ARGANDA-CARRERAS ET AL. 2012, SCHNEIDER, RASBAND ET AL. 2012) afin de déterminer l'épaisseur de la pellicule d'altération, le diamètre des pores ainsi que leur distribution et la surface que représente les pores par rapport à la surface de la pellicule d'altération (surface porale). Pour cela, une macro Fiji permettant de déterminer ces paramètres automatiquement a été créée par Xavier Le Goff (Institut de Chimie Séparative de Marcoule, France) et adaptée à nos besoins par Hélène Arena (Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs, CEA Marcoule, France). Les différentes images MET ont été traitées et les résultats ont été compilés grâce à une macro Excel. Le traitement des images comprend plusieurs étapes qui sont schématisées en Figure 58. La première étape consiste à définir l'échelle de l'image (n°1). Puis, un flou gaussien est appliqué afin de rendre les interfaces plus claires et donc de pouvoir mesurer plus facilement l'épaisseur de la pellicule d'altération (n°2). L'image est ensuite multipliée par elle-même afin d'augmenter le contraste des pores (n°3). Une zone de travail qui a une forme de parallélogramme est choisie afin d'avoir une zone représentative de toute l'épaisseur du gel : zone poreuse et non poreuse (n°4). Pour améliorer encore une fois le contraste de l'image, le plugin « Enhance Local Contrast » est utilisé (n°5). Cela consiste à normaliser l'histogramme des niveaux de

gris en ayant supprimé les zones extérieures à la zone de travail. La recherche des pores et leur séparation du reste de l'image est faite à l'aide du plugin « Seeded region growing ». Pour cela, il faut définir la position de chaque pore et définir une zone de bruit de fond. La fonction de recherche des maxima locaux est utilisée pour repérer les pores et leurs coordonnées sont enregistrées. Une zone ne contenant pas de pores est ensuite définie comme bruit de fond (n°6, zone en vert). Pour chaque pore, l'algorithme analyse les pixels adjacents au maximum local d'intensité pour déterminer s'ils appartiennent au pore ou au bruit de fond. Une image binaire (n°7) est ainsi obtenue et l'analyse de particules donne l'aire, le diamètre moyen et la position de chaque pore.

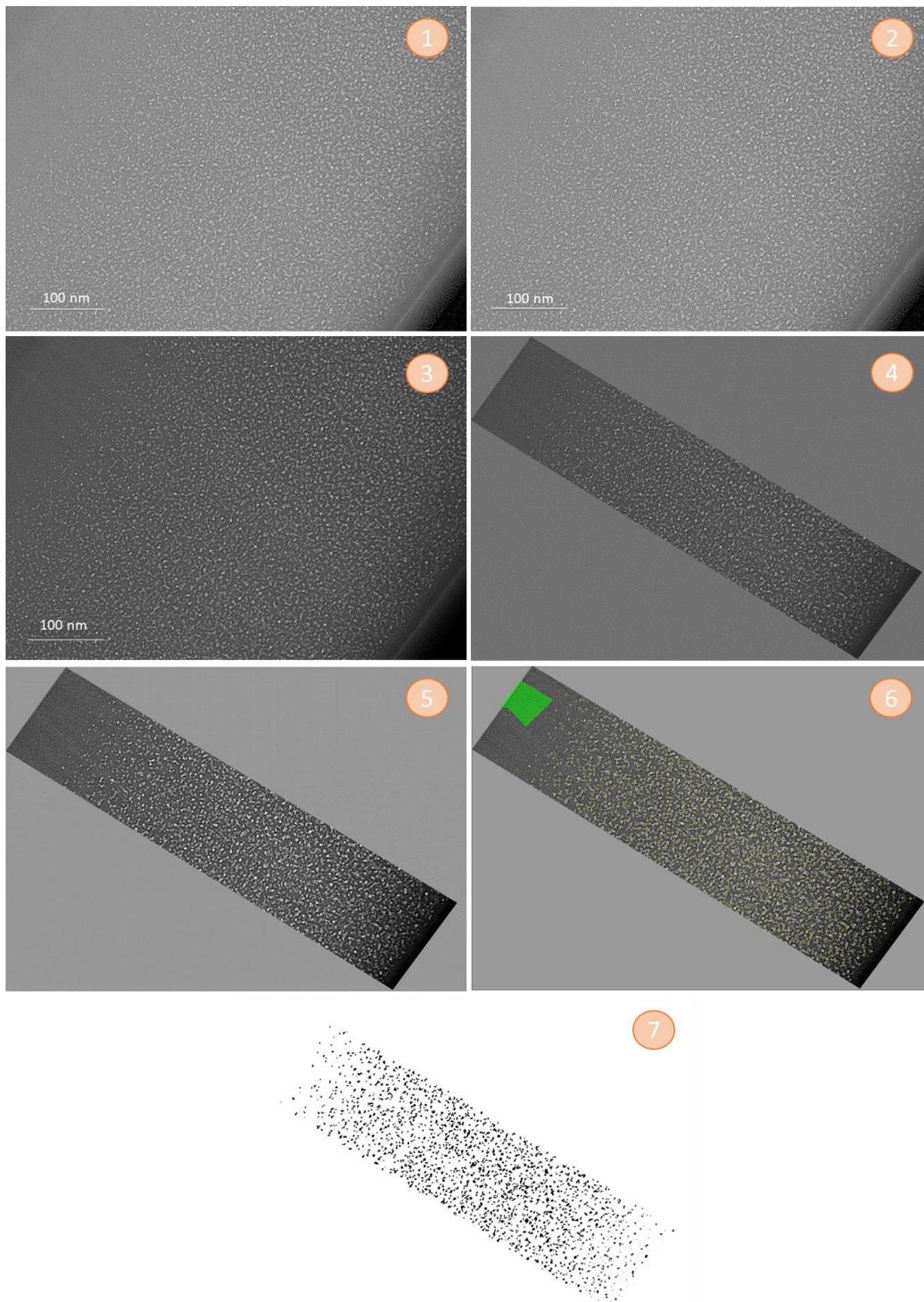


Figure 58 : Bilan des différentes images obtenues après les principales étapes du traitement d'images.

Dans la suite du manuscrit, l'épaisseur de la pellicule d'altération sera donnée avec une incertitude de 10%. Cette valeur a été déterminée en faisant plusieurs mesures sur différentes images. Concernant l'incertitude sur le diamètre des pores et sur la surface porale, elle sera donnée comme deux fois l'écart type.

La Figure 59 permet d'illustrer la variation du diamètre moyen en fonction de la méthode de préparation utilisée pour l'échantillon e-Au altéré pendant 77 jours. Les images associées ont été présentées en Figure 56. Outre le diamètre moyen, le traitement d'image permet d'avoir accès à la surface porale de la pellicule d'altération. Ainsi, la Figure 59 et le Tableau 16 permettent de mettre en évidence que la méthode de préparation n'a pas d'impact sur le diamètre moyen des pores mais influence fortement le nombre de pores et par conséquent la surface porale. En effet, comme indiqué dans le Tableau 16, le diamètre moyen des pores est similaire (2,13 contre 2,17 nm) quelle que soit la méthode utilisée. Le nombre de pores et la surface porale sont divisés d'un facteur 2,5 environ pour la méthode 1 par rapport à la méthode 2. Ce constat est cohérent avec ce qui a été discuté précédemment, à savoir que l'étape d'observation MEB lors de la méthode 1 peut induire une fermeture de certains pores. Ce phénomène de fermeture de la porosité sous faisceau a déjà été observé dans la littérature sur des silices mésoporeuses soumises à une irradiation électronique de 2 MeV (LIN, TOQUER ET AL. 2021). L'origine de ce processus d'effondrement des pores n'est pas encore comprise. Néanmoins, les auteurs ont montré que les pores les plus petits étaient davantage touchés et que les murs de la silice n'étaient pas impactés même si la structure poreuse variait.

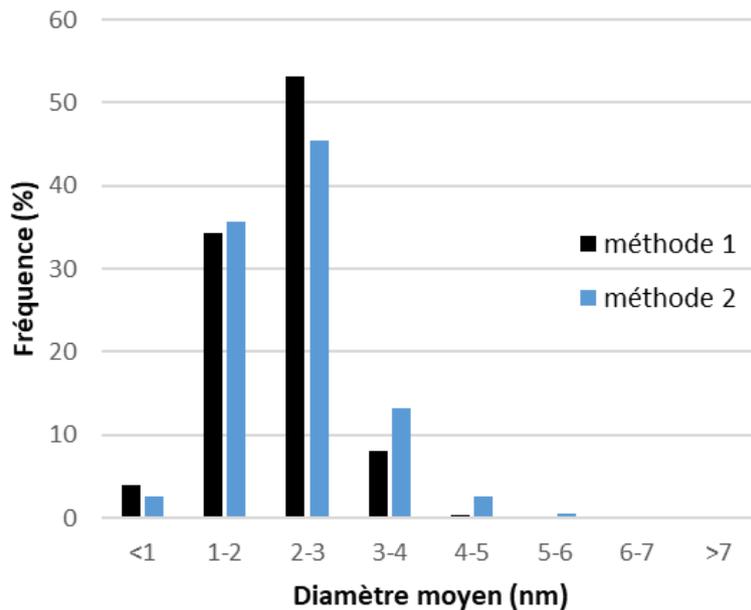


Figure 59 : Répartition du diamètre moyen en fonction de la méthode de préparation utilisée.

Tableau 16 : Variation du nombre de pores, du diamètre moyen et de la surface porale en fonction de la méthode de préparation de la lame FIB utilisée.

	Nombre de pores	Epaisseur gel (nm)	Diamètre moyen des pores (nm)	Ecart type	% Surface porale	Ecart type
Méthode 1	3171	530	2,13	0,17	1,41	0,7
Méthode 2	8189	542	2,17	0,2	3,38	1,21

En complément, la Figure 60 permet de présenter le diamètre moyen de chaque pore en fonction de sa distance à l'interface pellicule d'altération/eau (pour les deux méthodes). Cette figure permet de mettre en évidence qu'avec la méthode 1, les pores qui sont proches de l'interface pellicule d'altération/eau se referment préférentiellement. En effet, sur la Figure 60 (graphique de gauche), il y a très peu de pores sur les 100 premiers nanomètres.

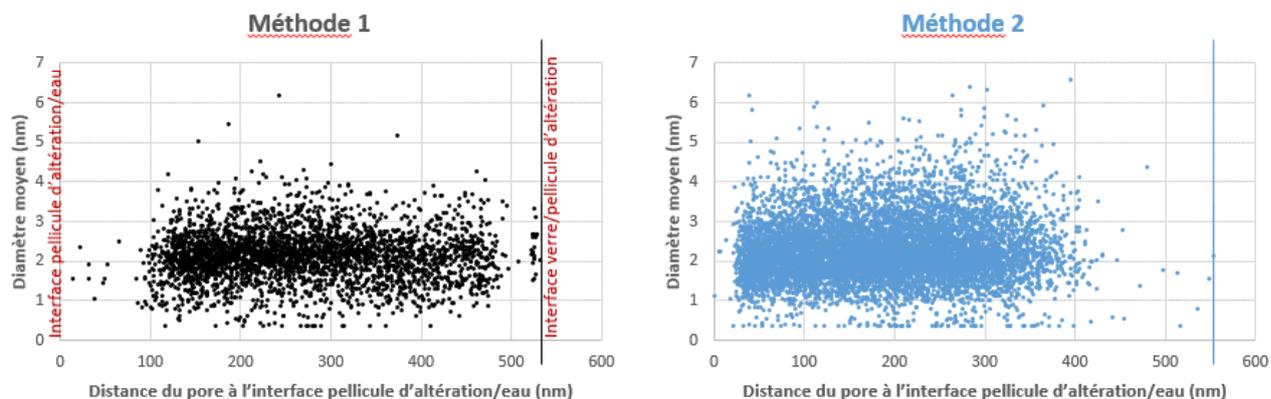


Figure 60 : Diamètre moyen de chaque pore en fonction de sa distance à l'interface pellicule d'altération/eau.

4. Méthodes d'analyse de la solution

Le suivi de l'altération via l'évolution de la concentration des éléments issus du verre en solution a été réalisé à l'aide de différentes techniques présentées ci-dessous.

La méthode de suivi de l'altération permettant d'estimer une vitesse d'altération diffère entre une étude en régime de vitesse initiale et une étude en régime de vitesse résiduelle. En effet, comme indiqué dans le Tableau 12, en régime de v_0 , seuls des monolithes sont présents dans le pot de lixiviation. Ainsi, le lixiviat est représentatif des relâchements des monolithes et le suivi peut se faire par spectrophotométrie UV-visible et par ICP-AES. En revanche, en régime de v_r , la composition du lixiviat résulte des relâchements élémentaires de la poudre de verre non irradié, c'est pourquoi le suivi doit se faire par caractérisation des monolithes comme explicité précédemment. Néanmoins, la composition des lixiviats a été analysée y compris en régime de vitesse résiduelle afin de s'assurer de connaître les conditions dans lesquelles l'altération des monolithes irradiés a eu lieu.

4.1. Spectrophotométrie UV-visible

Les prélèvements de solution sont analysés en spectrophotométrie UV-visible afin de doser le silicium et le bore, et d'avoir une première information sur les relâchements en solution. Pour cela, une gamme étalon a été préparée pour chaque élément à l'aide de kits commerciaux Spectroquant®. A noter que la longueur d'onde à utiliser avec le spectrophotomètre dépend de l'élément à doser (665 nm pour le silicium et 405 nm pour le bore). Les concentrations élémentaires dans les prélèvements ont été déterminées par la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde appropriée après étalonnage de l'appareil dans les mêmes conditions. Pour cela, des solutions étalons ont été préparées par dilution dans de l'eau déionisée de solutions commerciales à 1 g.L^{-1} . Une gamme de concentration en B et en Si comprise respectivement entre $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ et 2 mg.L^{-1} et $0,5$ et 5 mg.L^{-1} a été choisie. L'erreur relative expérimentale sur la mesure de concentration est de 10%.

Le volume restant pour chaque prélèvement a ensuite été acidifié avec de l'acide nitrique pour être analysé en ICP-AES.

Dans le cas des expériences portant sur la mesure de la vitesse initiale, ces analyses sont faites sur l'ensemble des prélèvements réalisés dans la journée, c'est-à-dire une fois le test de lixiviation terminé. Le Si a été dosé pour chaque prélèvement et le bore une fois sur deux afin de vérifier la congruence des relâchements en solution pour ces deux éléments traceurs.

Pour les expériences en régime résiduel d'altération, ces dosages sont réalisés régulièrement pour le B et le Si afin de vérifier le bon déroulement des expériences, en attendant de préciser les valeurs par analyse ICP-AES.

4.2. ICP-AES

Les concentrations des éléments libérés dans la solution ont été déterminées par ICP-AES à l'aide d'un appareil Spectro Arcos EOP. Les échantillons issus des expériences d'altération en v_r ont été dilués dans de l'acide nitrique (HNO_3 , 0,5N) pour atteindre des concentrations élémentaires comprises entre 0 et 15 mg.L^{-1} . Pour les lixiviats issus des expériences d'altération en v_0 , les concentrations élémentaires étant faibles, seulement quelques microlitres d'acide nitrique concentré (14 N) ont été rajoutés afin de limiter la dilution. Pour chaque mesure, des courbes d'étalonnage ont été réalisées pour tous les éléments considérés à partir de solutions étalons à 1 g.L^{-1} (SCP Science). Pour chaque élément, toutes les longueurs d'ondes n'ont pas été utilisées car certaines saturent. Les longueurs d'ondes choisies ainsi que la limite de détection de chaque élément ont été répertoriées dans le Tableau 17. L'incertitude relative sur la concentration a été calculée en prenant l'écart-type des concentrations obtenues pour les différentes longueurs d'ondes sélectionnées.

Tableau 17 : Récapitulatif des longueurs d'ondes sélectionnées pour chaque élément et limite de détection associée.

Elément	Longueurs d'ondes (cm^{-1})	Limite de détection (mg/L)
Si	152,672 ; 212,412 ; 251,612 ; 288,158	0,02
B	136,246 ; 182,641 ; 249,677 ; 249,773	0,01
Na	330,298 ; 589,592	0,05
Ca	315,887 ; 317,933 ; 396,847	0,005
Al	167,078 ; 176,641 ; 394,401 ; 396,152	0,02

A partir des concentrations mesurées par spectrophotométrie UV-visible ou par ICP-AES, la valeur de la vitesse initiale d'altération peut être déterminée en traçant les pertes de masses normalisées ($\text{PMN}_i(t)$) en fonction du temps. Les PMN de l'élément i à l'instant t sont calculées de la façon suivante (Équation 25) :

$$\text{PMN}_i(t) = \frac{C_i(t) \times V_t + \sum_{j=1}^{t-1} C_{i,j} \times V_j}{x_i \times S} \quad \text{avec } V_t = V_0 - \sum_{j=1}^{t-1} V_j \quad \text{Équation 25}$$

La signification des termes est la suivante :

- $C_i(t)$: concentration de l'élément i mesurée en solution au temps t en g.L^{-1}
- V_t : volume restant dans le Savillex® au moment du prélèvement t en L
- $C_{i,j}$: concentration de l'élément i mesurée en solution au temps t_j en g.L^{-1}
- V_j : volume prélevé à t_j en L
- V_0 : volume initial de solution en L
- x_i : fraction massique de l'élément i
- S : surface de verre en m^2

La surface utilisée dans le cas d'une expérience en v_0 et en v_r est différente. En effet, en v_0 c'est la surface géométrique des monolithes qui est prise en compte alors qu'en v_r c'est la surface de la poudre calculée à l'aide de la surface BET (théorie Brunauer, Emmett et Teller).

La vitesse d'altération pour un élément donné i correspond à la dérivée temporelle de la perte de masse normalisée (Équation 26). Elle s'exprime généralement en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

$$v_i = \frac{d(PMN_i(t))}{dt} \quad \text{Équation 26}$$

Dans le cas des mesures de vitesse initiale d'altération, les relâchements des différents éléments du verre étant congruents, la vitesse a été calculée en faisant la moyenne des vitesses obtenues pour chaque élément (Si, B, Na, Ca, Al) ainsi que la moyenne des 3 essais.

Cependant, dans le cas des expériences en régime de vitesse initiale, la tranche des pastilles n'est pas irradiée. Il est important d'en tenir compte dans le calcul de la vitesse initiale d'altération. Pour cela, l'Équation 27 a été utilisée en considérant que 10 % de la surface de la pastille n'est pas irradiée. Ainsi la vitesse initiale d'altération d'une pastille entièrement irradiée avec des ions Au a pu être calculée (v_{Au}).

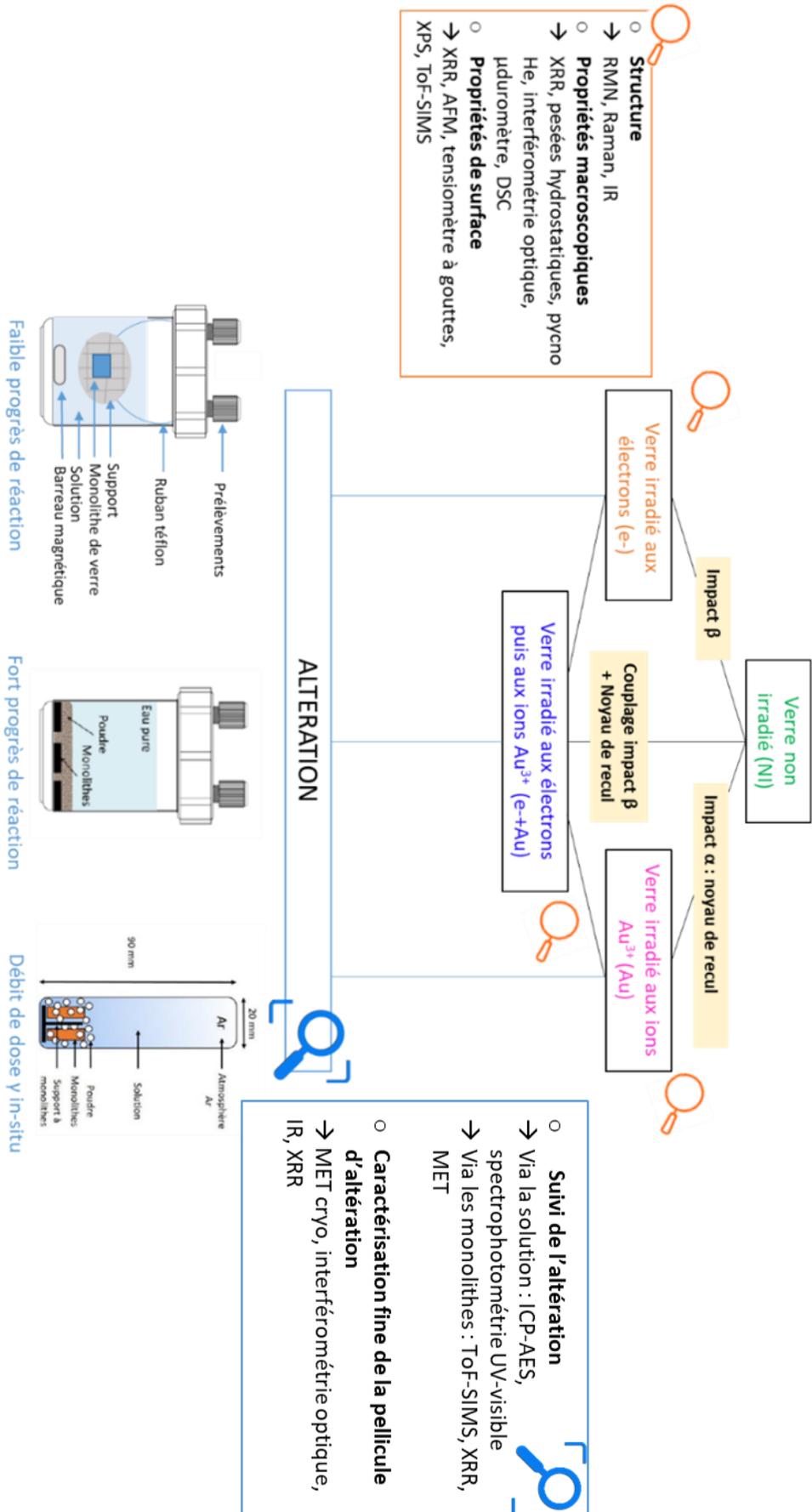
$$v_{Au} = \frac{v_{apparente} - 0,1 \times v_{NI}}{0,9} \quad \text{Équation 27}$$

Où v_{NI} est la vitesse d'altération du verre non-irradié et $v_{apparente}$ est la vitesse d'altération du monolithe irradié sur les deux faces principales déterminée via la mesure des pertes de masses normalisées.

5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter le verre ISG, matériau sélectionné pour notre étude. Les différents scénarios de pré-irradiation mis en place pour simuler une partie de la radioactivité du verre en conditions de stockage géologique profond ont été décrits. Avant d'étudier le comportement de ces verres pré-irradiés au contact de l'eau, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées pour quantifier l'impact de la pré-irradiation sur la structure et les propriétés macroscopiques du verre ISG. Puis, les protocoles d'altération utilisés pour étudier le vieillissement du verre sous eau à différentes échelles de temps ont été présentés et les outils employés pour suivre l'altération du verre et caractériser la pellicule d'altération formée ont ensuite été détaillés.

Fiche résumé du Chapitre 2



Chapitre 3 :
Impact d'une pré-irradiation
(dose électronique et/ou nucléaire)
sur la structure, les propriétés
macroscopiques et de surface du
verre ISG

1. Etude de la structure

La structure des différents verres a été étudiée à l'aide des spectroscopies Raman et Infrarouge ainsi que par RMN. L'objectif étant d'analyser l'impact de chaque scénario de pré-irradiation sur l'ordre à courte et moyenne distances du verre. En effet, il a été indiqué dans l'état de l'art que l'irradiation, qu'elle conduise à des interactions majoritairement électroniques ou nucléaires, pouvait induire des modifications de structure du verre plus ou moins marquées.

1.1. Spectroscopie Raman

La structure des différents verres a été étudiée par spectroscopie Raman. Pour commencer, des cartographies en z ont été réalisées sur tous les échantillons afin de vérifier l'homogénéité en profondeur. Cela est d'autant plus important pour les verres Au et e-Au qui sont endommagés sur une faible profondeur.

Pour les verres irradiés avec des ions Au, seule une profondeur d'environ 2,4 μm est significativement endommagée. Afin de choisir le spectre le plus représentatif de la zone irradiée, une cartographie en z a été réalisée entre -2 et 2 μm de profondeur ; la valeur $z = 0$ étant arbitrairement positionnée au niveau de la zone de transition entre la profondeur impactée par les ions Au et le verre non endommagé sous-jacent. Un exemple de cartographie acquise sur un verre Au est représentée en Figure 61a et illustre la variation de spectre du verre en fonction de la profondeur de focalisation optique. Pour des profondeurs importantes, le spectre est similaire à celui d'un verre ISG non irradié, ce qui signifie que la zone sondée est la zone non irradiée par les ions Au. Pour des profondeurs plus faibles, le spectre est différent, l'influence de la zone irradiée est visible. Pour identifier le passage du spectre du verre non irradié sous-jacent (en vert) à celui de la zone irradiée avec des ions Au (en rose), il est nécessaire de regarder les bandes Raman qui sont le plus impactées par l'irradiation. Il s'agit de la bande R (autour de 480 cm^{-1}) et de la bande des Q^n (entre 900 et 1150 cm^{-1}). Sur les Figure 61a et Figure 61b, cette transition entre les deux zones est identifiée autour de $z = 0\text{ }\mu\text{m}$. En effet, la Figure 61b permet de représenter la variation de la position de la bande R en fonction de la profondeur. Il a été vérifié que tous les spectres (exceptés les extrêmes) de la zone rose présentaient le même degré de modification, donc ils peuvent être choisis de façon indifférenciée.

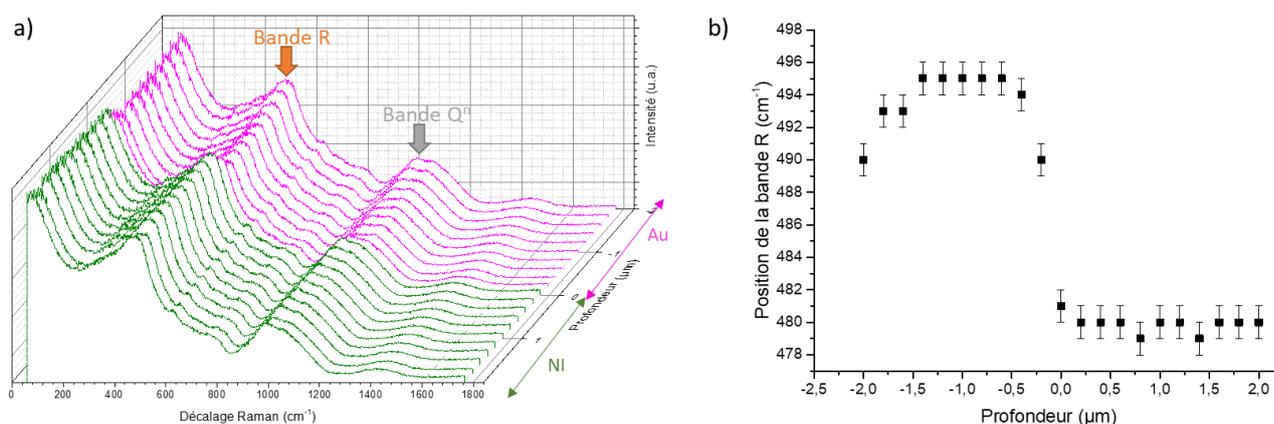


Figure 61 : Cartographie en profondeur d'un verre ISG irradié avec des ions Au (a) et variation de la position de la bande R en fonction de la profondeur de focalisation dans l'échantillon (b).

Les spectres Raman des différents verres étudiés sont représentés en Figure 62. Les spectres Raman du verre NI et du verre e- sont assez similaires, avec seulement quelques modifications visibles de certaines bandes Raman. Les spectres Raman des verres Au et e-+Au sont également très similaires, mais diffèrent fortement du spectre Raman du verre non irradié. Les principales différences spectrales entre verre non irradié et verres irradiés concernent les bandes vers 480 cm^{-1} (bande R) et entre 900 et 1200 cm^{-1} (bande Qⁿ). La bande R est légèrement décalée par l'irradiation vers des valeurs plus élevées de 4 , 15 et 16 cm^{-1} pour les verres e-, Au et e-+Au, respectivement. Ces décalages correspondent à une diminution de l'angle moyen entre les tétraèdres de silice (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999), qui s'avère plus prononcée pour le verre irradié avec des ions Au. De plus, la forme de la bande Qⁿ ne change que légèrement pour le verre e- et plus fortement pour les verres Au et e-+Au. A l'aide d'une méthodologie détaillée dans l'article de Peugeot et al. (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018), une déconvolution de cette large bande Qⁿ avec deux fonctions gaussiennes permet de déterminer leur contribution respective. Le résultat de cette déconvolution est présenté dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Contributions Q^a et Q^b, au sein de la bande Qⁿ, pour chaque verre.

	% de Q ^a	% de Q ^b
NI	55	45
e-	44	56
Au	17	83
e-+Au	18	82

Ainsi, la contribution Q^a entre 900 et 1000 cm^{-1} diminue avec l'irradiation alors que la contribution Q^b entre 1000 et 1150 cm^{-1} augmente. Selon Mendoza et al. (MENDOZA, PEUGET ET AL. 2012), ces bandes Q^a et Q^b seraient respectivement attribuées aux unités Q⁴ (2T) et Q³ + Q⁴ (1T) avec T = B, Al ou Zr. Q⁴ (2T) correspondrait à un tétraèdre de silice entièrement polymérisé lié à deux formateurs de réseau autres que des atomes de Si (c'est-à-dire B, Al ou Zr). Par conséquent, ces changements après irradiation suggèrent une légère diminution de la polymérisation des unités de silice dans le verre e- et une diminution plus élevée pour les verres Au et e-+Au. Cette dépolymérisation du réseau est en cohérence avec ce qui a déjà été observé sur un verre ISG irradié avec des ions Au lors d'études précédentes (KARAKURT 2014, KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018).

De plus, la contribution vers 600 cm^{-1} , appelée bande D2 et attribuée à la vibration des anneaux SiO₄ à trois membres (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) est légèrement plus prononcée pour les verres Au et e-+Au. Cela suggère une modification de la distribution de tailles d'anneaux, comme cela a déjà été observé (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018), avec en particulier plus d'anneaux à 3 membres.

Les bandes à 630 et 770 cm^{-1} correspondant respectivement aux anneaux de Danburite et aux anneaux de diborate (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) sont également visibles mais leur évolution avec l'irradiation est faible. On peut cependant noter une diminution de la bande à 770 cm^{-1} pour les verres irradiés, qui suggère une diminution de la population de ces anneaux, correspondant à des anneaux boratés alternant des unités BO₃ et BO₄.

La dernière bande visible, entre 1350 et 1550 cm^{-1} , est attribuée à l'étirement des liaisons B-O des espèces BO₃ (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018). Qualitativement, l'augmentation de cette bande pour les verres Au et e-+Au, et plus précisément de la contribution à

environ 1450 cm^{-1} attribuée aux espèces BO_3 liées aux NBO (Mir and peugot 2020), suggère une concentration plus élevée de NBO reliés aux atomes de B dans les verres Au et e-+Au que dans les verres NI et e-.

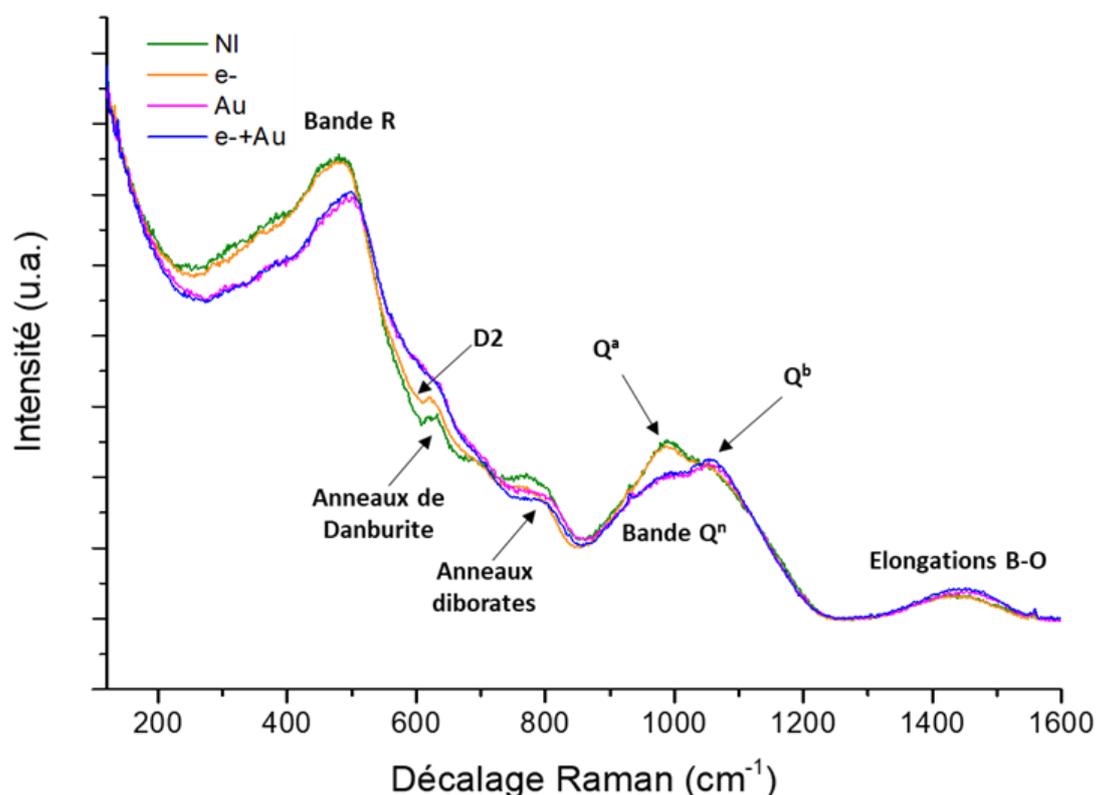


Figure 62 : Spectres Raman acquis pour les différents échantillons de verre ISG : NI (vert), e- (orange), Au (rose), e-+Au (bleu).

1.2. Spectroscopie Infrarouge

En complément des spectres Raman, des spectres IR-ATR ont été acquis.

Dans le cas des échantillons irradiés avec des ions Au, les bandes IR présentes entre 400 et 2500 cm^{-1} ne sont pas uniquement le reflet de la zone endommagée par les ions puisque, comme présenté sur la Figure 63, la profondeur sondée avant 2200 cm^{-1} est supérieure à la profondeur endommagée de $2,4\text{ }\mu\text{m}$. Notons qu'à environ 1000 cm^{-1} , la zone sondée est de $5\text{ }\mu\text{m}$, la zone endommagée ne contribue ainsi qu'à environ 50% au signal obtenu, en supposant une contribution uniforme en fonction de la profondeur.

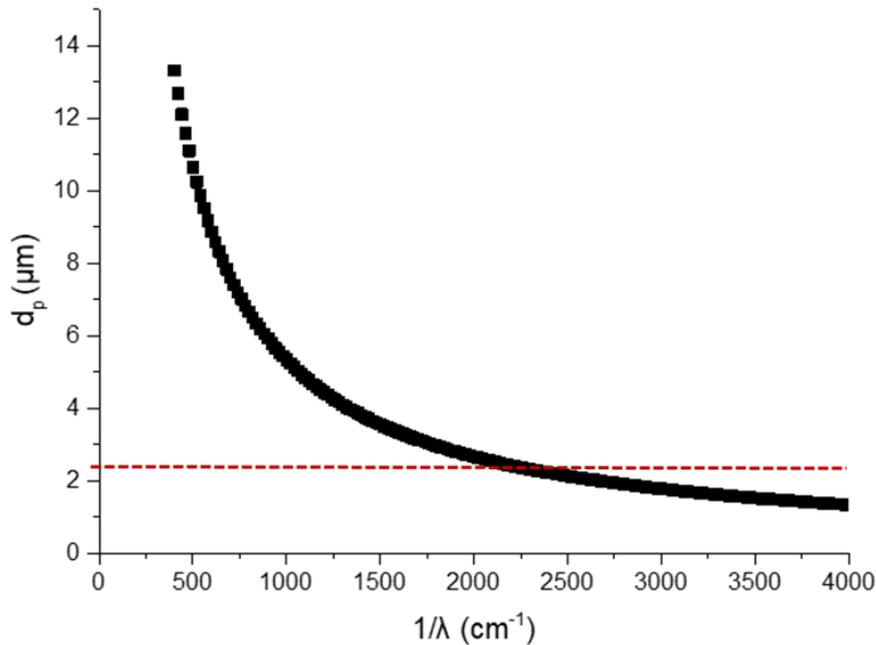


Figure 63 : Profondeur de pénétration de l'onde évanescente en IR-ATR. Le trait rouge représente la profondeur endommagée par les ions Au.

Ces spectres IR-ATR des différents échantillons ISG sont présentés sur la Figure 64a. Cette figure permet de mettre en évidence que certaines bandes ne sont pas modifiées par l'irradiation et d'autres sont légèrement décalées. Mais globalement l'impact de l'irradiation sur la structure du verre ISG est à peine visible en spectroscopie IR. En dessous de 1000 cm^{-1} , la similitude des spectres s'explique certainement par le fait que l'épaisseur sondée en IR-ATR est supérieure à $5\text{ }\mu\text{m}$ et donc supérieure à l'épaisseur endommagée par les ions Au. Ainsi, aux faibles nombres d'onde, le signal collecté caractérise principalement le matériau sous-jacent non irradié. Pour cette raison, la bande autour de 470 cm^{-1} attribuée aux vibrations de flexion Si-O-Si (ABO-NAF, EL BATAL ET AL. 2003, AGUIAR, SERRA ET AL. 2009), ainsi que la bande autour de 695 cm^{-1} attribuée à la flexion des liaisons B-O-B (PASCUTA, BOSCA ET AL. 2008, GAUTAM, YADAV ET AL. 2012), restent à la même position avec un rapport d'intensité relative similaire quel que soit le scénario d'irradiation. La bande la plus intense autour de 1031 cm^{-1} ne diffère pas fortement avec le scénario d'irradiation. Cette bande est généralement associée aux vibrations d'étirement Si-O-Si dans les unités SiO_4 (AGUIAR, SERRA ET AL. 2009, WANG, CHEN ET AL. 2012, LIU, NGO ET AL. 2019) mais les vibrations d'étirement B-O dans les unités BO_3 des groupes tri-, tétra- et penta-borates (PASCUTA, BOSCA ET AL. 2008) peuvent également y contribuer. La forme de la bande entre 1250 et 1500 cm^{-1} (Figure 64b) change légèrement avec un épaulement plus prononcé à 1295 cm^{-1} pour les échantillons Au et e-+Au (moins visible pour le verre e-+Au tout de même) que pour l'échantillon NI. Dans la littérature, la deuxième contribution vers 1388 cm^{-1} est associée aux vibrations d'étirement des liaisons B-O des unités BO_3 (ABO-NAF, EL BATAL ET AL. 2003, AGUIAR, SERRA ET AL. 2009). La première contribution vers 1295 cm^{-1} correspond également aux vibrations d'étirement B-O (PASCUTA, BOSCA ET AL. 2008, GAUTAM, YADAV ET AL. 2012). Cependant, l'attribution de cette bande peut varier selon les auteurs. Pascuta et al. (PASCUTA, BOSCA ET AL. 2008) et Gautam et al. (GAUTAM, YADAV ET AL. 2012) l'ont attribué aux vibrations d'étirement B-O dans les unités BO_4 de divers types de groupes borates, alors que Ferraris et al. (FERRARIS, NOMMEOTS-NOMM ET AL. 2019) mentionnent les vibrations B-O dans les unités BO_2O^- (i.e. les unités BO_3 avec un NBO). Comme elle est associée à la présence de

NBO, l'augmentation relative de cette bande reflèterait une dépolymérisation accrue du réseau du verre pour les échantillons Au et e+Au par rapport à l'échantillon NI. Une légère différence est observée entre les verres Au et e+Au mais aucune explication n'a été identifiée à l'heure actuelle. Cette diminution de la polymérisation du réseau vitreux pour les verres Au et e+Au est en accord avec les spectres Raman, qui montrent l'augmentation relative de la bande attribuée aux espèces BO_3 liées à des NBO pour les verres Au et e+Au. Par conséquent, l'affectation de Ferraris et al. (FERRARIS, NOMMEOTS-NOMM ET AL. 2019) semble plus appropriée pour le verre ISG.

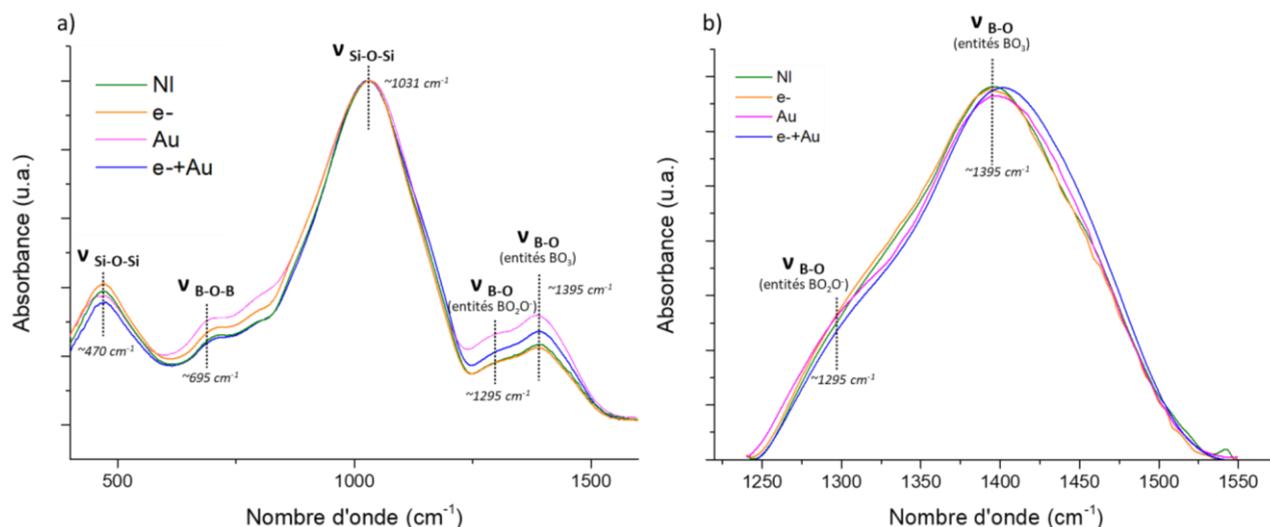


Figure 64 : Spectres IR-ATR acquis pour les différents échantillons de verre ISG : NI (vert), e- (orange), Au (rose), e+Au (bleu) (a). Zoom sur la bande attribuée aux liaisons B-O. Cette bande a été normalisée afin de comparer les scénarios entre eux(b).

Concernant ces deux techniques vibrationnelles (spectroscopies Raman et IR-ATR), nous pouvons déduire des résultats exposés ici que la spectroscopie Raman est beaucoup plus sensible aux changements structuraux induits par l'irradiation dans les verres borosilicatés, et serait donc privilégiée pour évaluer l'impact de l'irradiation, par rapport à la spectroscopie IR-ATR.

1.3. RMN

Pour compléter la caractérisation structurale des échantillons, les spectres RMN du ^{11}B , du ^{23}Na , du ^{29}Si et de ^{27}Al du verre non irradié et du verre irradié avec des électrons sont comparés en Figure 65. Avec cette technique, les scénarios comprenant des ions Au ne peuvent pas être étudiés car il s'agit d'une technique qui sonde tout le volume de l'échantillon. Les acquisitions ainsi que le traitement des données ont été réalisés par Thibault Charpentier du CEA Saclay.

Les spectres RMN du ^{11}B sont caractérisés par deux pics principaux attribués respectivement aux espèces BO_4^- , à 0 ppm et aux espèces BO_3 , à environ 10 ppm (ANGELI, CHARPENTIER ET AL. 2010). Le très léger changement dans le spectre du verre e- par rapport au verre NI correspond à une augmentation de 1% des espèces BO_3 après irradiation électronique. Ainsi, l'impact de l'irradiation électronique sur la coordinence du bore est assez faible et moins prononcé que celui observé par

Charpentier et al. (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016) dans le cas d'un verre ISG irradié avec des ions Au 7 MeV (poudre de verre irradiée à cœur) et dans le cas d'un verre ISG dopé en $^{244}\text{CmO}_2$ et auto-irradié par accumulation de désintégrations α , pour lesquels l'augmentation des espèces BO_3 était de 13% et 7%, respectivement.

Les spectres du ^{23}Na sont presque similaires pour les verres NI et e-. Cependant, le spectre du ^{23}Na de l'échantillon e- montre un léger élargissement indiquant un désordre structural plus important. Là encore, cet élargissement reste inférieur à celui observé par Charpentier et al. (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016) après irradiation d'un verre ISG avec des ions Au.

Pour les spectres du ^{29}Si , aucun changement significatif n'est observé entre le verre NI et le verre e-.

De même que pour le ^{23}Na , le spectre de ^{27}Al du verre e- présente un léger élargissement, qui est généralement lié à un degré plus élevé de désordre au voisinage des AlO_4^- tétraédriques et potentiellement à une participation d'atomes de calcium à la compensation de charges (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016). Là encore, la variation est moins prononcée que celle observée par Charpentier et al. (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016) dans le cas d'un verre ISG irradié avec des ions Au ou dopé en $^{244}\text{CmO}_2$.

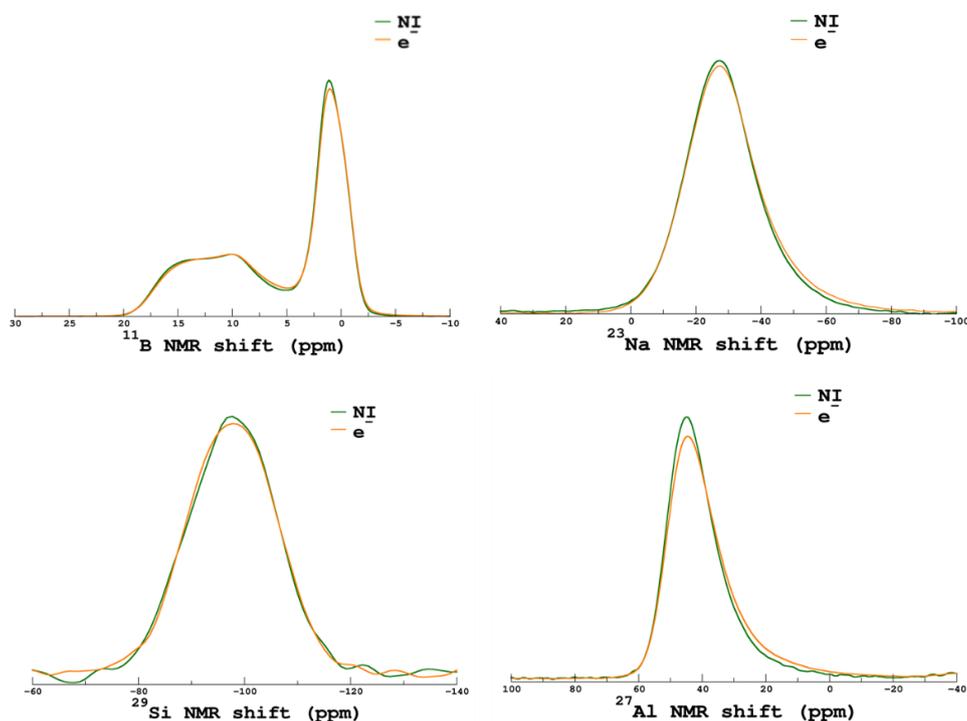


Figure 65 : Spectres RMN du ^{11}B , ^{23}Na , ^{29}Si et ^{27}Al des verres NI (vert) et e- (orange).

De plus, le spectre 2D de l'aluminium présenté en Figure 66 permet de montrer que l'aluminium reste en coordinence IV et qu'il n'y a pas d'atomes d'aluminium en coordinence V ou VI.

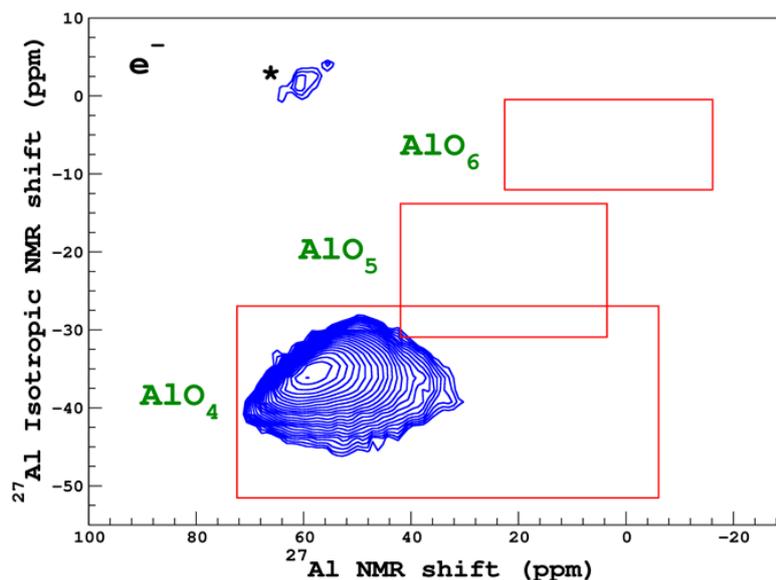


Figure 66 : Spectre MQMAS de ^{27}Al montrant l'absence d'espèces AlO_5 et AlO_6 .

2. Etude des propriétés macroscopiques du verre ISG

L'impact des différents scénarios d'irradiation sur les propriétés macroscopiques a été étudié à travers des mesures de densité, de dureté, et par des caractérisations des propriétés de surface comme la rugosité et la tension de surface.

2.1. Densité/Masse volumique

La variation de densité (ou de masse volumique) induite par l'irradiation a été étudiée à l'aide de plusieurs techniques complémentaires. En effet, les mesures de pesées hydrostatiques et la pycnométrie He sondent tout le volume du matériau donc, dans notre cas, ces techniques ne sont utilisables que pour le verre NI et le verre e- qui est totalement irradié. Au contraire, l'interférométrie optique et la XRR sont des techniques de surface qui conviennent donc aussi aux verres irradiés avec des ions Au.

2.1.1 Pesées hydrostatiques / Pycnométrie He

Le changement de densité du verre ISG après irradiation avec des électrons a d'abord été étudié par pesées hydrostatiques et pycnométrie He (Tableau 19). La méthode de pesées hydrostatiques et la pycnométrie He donnent des valeurs de densité de l'échantillon NI proches de la densité attendue pour le verre ISG (GUERETTE AND HUANG 2015). La variation de la densité du verre sous irradiation avec des électrons est de la même amplitude que l'incertitude expérimentale des techniques. Une tendance à une très faible densification est néanmoins observée par les deux techniques.

2.1.2 Interférométrie optique

Comme évoqué dans le Chapitre 2 (paragraphe 3.2.1.4), la variation de densité est déduite de la mesure de hauteur de la marche entre une zone de référence (NI ou e-) et une zone irradiée avec des ions (Au ou e+Au) à l'aide de l'interférométrie optique.

Les résultats obtenus à partir des mesures de hauteur de marche sont présentés dans le Tableau 19. Il apparaît que l'irradiation avec des ions Au entraîne un gonflement du verre ISG qui correspond à une diminution de la densité de $(1,7 \pm 0,2)$ %. Le gonflement mesuré entre un verre ISG irradié avec des électrons et un verre ISG irradié avec des électrons puis des ions Au est de $(1,5 \pm 0,3)$ %. Cette valeur n'est pas significativement différente de celle déterminée entre le verre ISG non irradié et le verre ISG irradié avec des ions Au. Cette observation montre que la pré-irradiation avec des électrons ne modifie pas fortement l'effet de l'irradiation supplémentaire avec des ions Au, témoignant indirectement d'un faible effet de l'irradiation avec des électrons sur la densité du verre ISG.

2.1.3 XRR

La densité électronique des échantillons a ensuite été déterminée par XRR. Les courbes de réflectivité expérimentales et ajustées sont comparées en Figure 67. L'ajustement a été fait en faisant varier la valeur de densité électronique du verre autour de la valeur de référence calculée à partir de la composition chimique du verre.

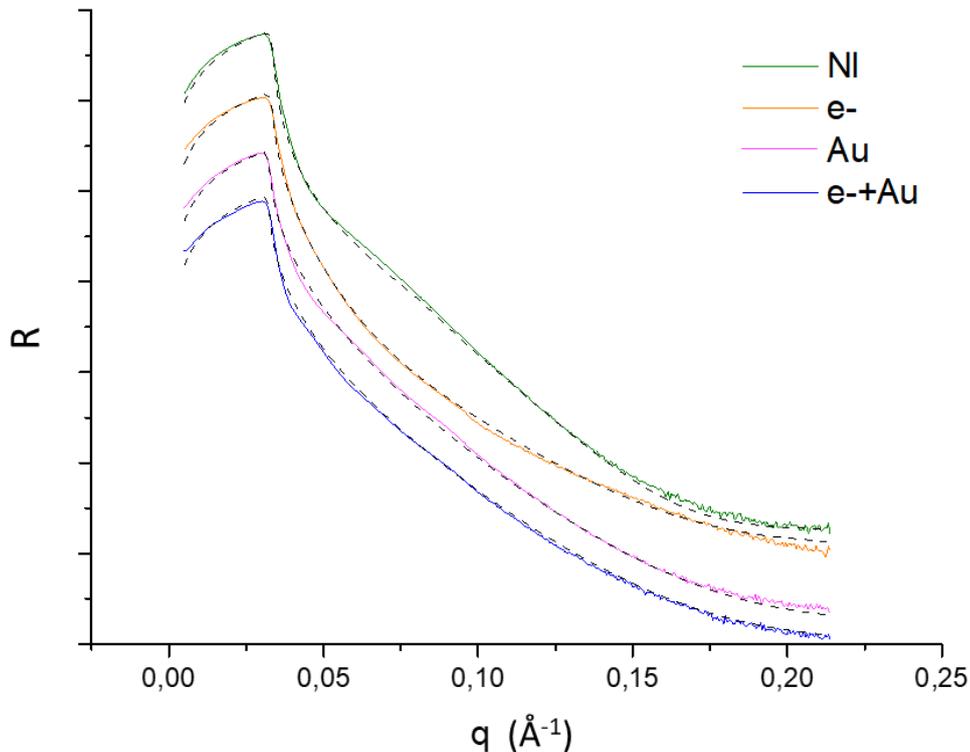


Figure 67 : Courbes de réflectivité décalées en échelle logarithmique, obtenues pour les verres NI (vert), e- (orange), Au (rose) et e+Au (bleu) et les ajustements associés obtenus par le logiciel Reflex.

Les valeurs des densités électroniques des échantillons ISG soumis à différents scénarios d'irradiation sont énumérées dans le Tableau 19. Tout d'abord, compte tenu de l'erreur expérimentale, la valeur de la densité électronique du verre non irradié n'est pas significativement différente de la valeur calculée à l'aide de la composition chimique théorique du verre ISG. Le Tableau 19 montre que la densité électronique du verre ISG augmente d'environ 2,7% après irradiation avec des électrons, tandis qu'elle diminue d'environ 5,3% et 4,0% pour les scénarios Au et e+Au, respectivement. Néanmoins, l'incertitude associée à cette variation de densité est forte et peut notamment conduire à une variation positive ou négative pour le verre e-.

L'irradiation avec des ions Au semble donc l'emporter sur la modification générée par l'irradiation préalable avec des électrons.

Tableau 19 : Impact de l'irradiation sur la densité/masse volumique déterminées à l'aide de différents outils.

Etude de la densité à l'aide de plusieurs outils				
<u>XRR</u>				
Echantillons	Densité électronique ρ_e (e-\AA^{-3})	Valeur théorique (e-\AA^{-3})	$\Delta\rho_e$: valeur moyenne (%)	$\Delta\rho_e$: gamme (%)
NI	0,75 ± 0,02	0,74		
e⁻	0,77 ± 0,05		+2,7	-2,0 < S < 7,4
Au	0,71 ± 0,03		-5,3	-8,5 < S < -2,0
e⁺Au	0,72 ± 0,01		-4,0	-5,9 < S < -2,0
<u>Pesées hydrostatiques</u>				
Echantillons	Masse volumique ρ_s (g.cm⁻³)	Valeur théorique (g.cm⁻³)	$\Delta\rho_s$: valeur moyenne (%)	$\Delta\rho_s$: gamme (%)
NI	2,509 ± 0,008	2,5		
e⁻	2,510 ± 0,026		0,04	-0,64 < S < 0,72
<u>Pycnométrie Helium</u>				
NI	2,514 ± 0,006	2,5		
e⁻	2,519 ± 0,006		0,20	-0,04 < S < 0,44
<u>Interférométrie optique</u>				
Echantillons	Hauteur de marche, h (nm)		G (%)	
Au	41 ± 6		1,7 ± 0,2	
e⁺Au	38 ± 7		1,5 ± 0,3	

2.1.4 Bilan

Les différentes analyses réalisées à l'aide de techniques de caractérisation de surface (XRR, interférométrie optique) ou de matériaux massifs (pycnométrie He, pesées hydrostatiques) montrent que **l'irradiation par les électrons n'entraîne pas de changement significatif de la densité du verre ISG**. De plus, **l'irradiation Au conduit à un gonflement équivalent des verres sains ou pré-irradiés avec des électrons et la pré-irradiation ne semble pas changer la réponse du verre à l'irradiation avec des ions Au**. L'irradiation par les ions Au est donc le phénomène prédominant qui provoque une diminution de la densité du verre ISG. L'amplitude du gonflement du verre ISG provoqué par l'irradiation avec des ions Au varie entre 1,7 ± 0,2 % et 5,3 ± 3,4 % selon qu'il est mesuré par interférométrie optique ou

XRR. Il est également important de noter que la variation de densité électronique n'est comparable à la variation de densité que si la composition chimique du matériau reste inchangée. Concernant l'interférométrie optique, la diminution de la densité par des mesures de hauteur de marche repose sur l'hypothèse que le gonflement est anisotrope et se produit uniquement dans la direction normale à la surface de l'échantillon. Cette hypothèse semble raisonnable au vu des résultats obtenus lors de la thèse d'A.H. Mir (MIR 2015) qui a montré que le gonflement sur la tranche reste très faible. Contrairement à la XRR, la mesure de hauteur de marche est régulièrement utilisée pour estimer les changements de densité des matériaux irradiés avec des ions. Néanmoins, il est également difficile de valider la transformation de hauteur mesurée en un changement de densité. Cela nécessiterait la comparaison des résultats de plusieurs techniques mesurant le changement de densité avec les mêmes conditions d'irradiation, ou avec des conditions d'irradiation conduisant au même état d'endommagement du matériau. Néanmoins, il peut être noté que dans le cas de la zirconolite, la variation de densité (+ 6%) déduite de la technique de hauteur de marche après irradiation avec des ions Au 7 MeV est la même que celle mesurée par pesée hydrostatique sur une zirconolite dopé au plutonium (auto-irradiation α), toutes deux induisant une amorphisation de la phase céramique (DESCHANELS, SEYDOUX-GUILLAUME ET AL. 2014). Ainsi, des travaux supplémentaires seront nécessaires pour tenter de comprendre l'écart entre le niveau de gonflement déduit de l'interférométrie optique et de la XRR.

2.2. Dureté

L'impact des différents scénarios de pré-irradiation sur la microdureté du verre ISG a été étudié en utilisant différentes charges (Figure 68). La microdureté déterminée pour l'échantillon NI est pratiquement indépendante de la force appliquée dans la plage étudiée. Pour l'échantillon e-, une diminution significative de la microdureté est observée à 50 gf. La microdureté des échantillons Au et e+Au augmente de manière significative entre 10 gf et 25 gf et reste constante entre 25 et 50 gf. Comme indiqué au Chapitre 2 (paragraphe 3.2.2), l'utilisation de 10 gf permet de sonder uniquement l'épaisseur du matériau irradié avec des ions Au, tandis que le matériau non irradié sous-jacent contribue à la mesure de la microdureté à des charges plus élevées.

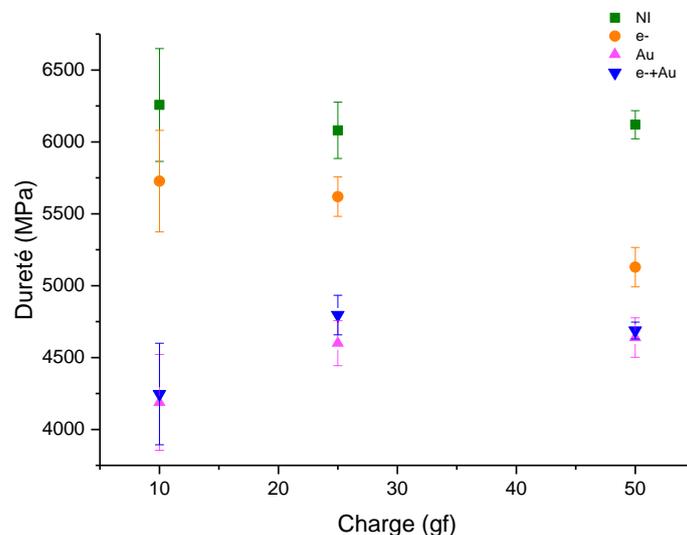


Figure 68 : Variation de la dureté en fonction de la charge appliquée pour les différents échantillons de verre ISG.

Les valeurs de microdureté et les variations de cette propriété par rapport au verre non irradié sont indiquées dans le Tableau 20. Ainsi, les valeurs indiquées dans le Tableau 20 correspondent à la moyenne des valeurs et à la gamme de variation (H) obtenues à différentes charges pour les verres NI et e-, tandis que pour les échantillons Au et e+Au, seule la valeur à 10 gf a été considérée.

Tableau 20 : Variation moyenne de la dureté pour les différents échantillons de verre ISG.

Echantillons	Dureté		
	Dureté, Hv (MPa)	Variation de dureté : valeur moyenne (%)	Variation de dureté : gamme (%)
NI	6149 ± 93		
e-	5492 ± 319	-11	-4 < H < -17
Au	4188 ± 167	-32	-36 < H < -28
e+Au	4246 ± 177	-31	-35 < H < -27

Les valeurs indiquées dans le Tableau 20 montrent que l'irradiation avec des électrons entraîne une diminution significative de la microdureté de 11 ± 6 %. Lorsque le verre ISG est irradié avec des ions Au, sa dureté diminue d'environ 32 ± 4 %. Ce résultat est en accord avec les données rapportées par Peugeot et al. (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) et Karakurt et al. (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016) qui ont observé une diminution de la microdureté du verre ISG irradié avec des ions Au de 36 ± 2 % et 38 ± 1 %, respectivement. Le changement de dureté de l'échantillon e+Au est le même que celui du verre Au suggérant un état de dommage similaire des deux verres irradiés, ce qui est en accord avec leurs mêmes spectres Raman et IR. Cela montre que l'irradiation avec des ions Au a le plus fort impact sur la microdureté et que l'irradiation préalable du verre aux électrons ne change pas la réponse du verre à l'irradiation Au. De plus, la variation de dureté du verre e-, comparativement aux verres Au et (e+Au), est en cohérence avec l'ampleur des variations observées sur les spectres Raman.

3. Etude de la répartition des éléments à cœur du verre en fonction du scénario d'irradiation

La composition chimique à cœur du verre a été étudiée pour les différents scénarios à l'aide de profils ToF-SIMS (Figure 69). Les scénarios NI, e- FR et e- FNR ont été étudiés dans des conditions classiques d'analyse, c'est-à-dire en utilisant une polarité positive. Dans le cas des échantillons Au et e+Au, une polarité négative a été utilisée afin d'étudier le profil d'implantation des ions Au depuis la surface jusqu'au cœur du verre.

Pour tous les échantillons (sauf e- FNR), les éléments sont répartis de façon homogène depuis la surface jusqu'au cœur du verre. Concernant l'échantillon e- FNR, comme discuté en Figure 43, un appauvrissement en sodium est observé sur les 350 premiers nanomètres. Il peut également être observé un enrichissement en hydrogène sur 250 nm et un très léger enrichissement sur les 350 premiers nanomètres en silicium, calcium, aluminium et bore.

Concernant les échantillons Au et e+Au, le profil des ions Au⁻ est très similaire et la répartition des autres éléments est homogène et identique pour ces deux scénarios.

Ainsi, aucune différence de composition chimique en surface n'est mise en évidence et ne permet d'expliquer les différences de spectres Raman/IR ou de variations de microdureté observées. Ceux-ci proviennent donc bien de réarrangement de structure sans modification de composition chimique du verre.

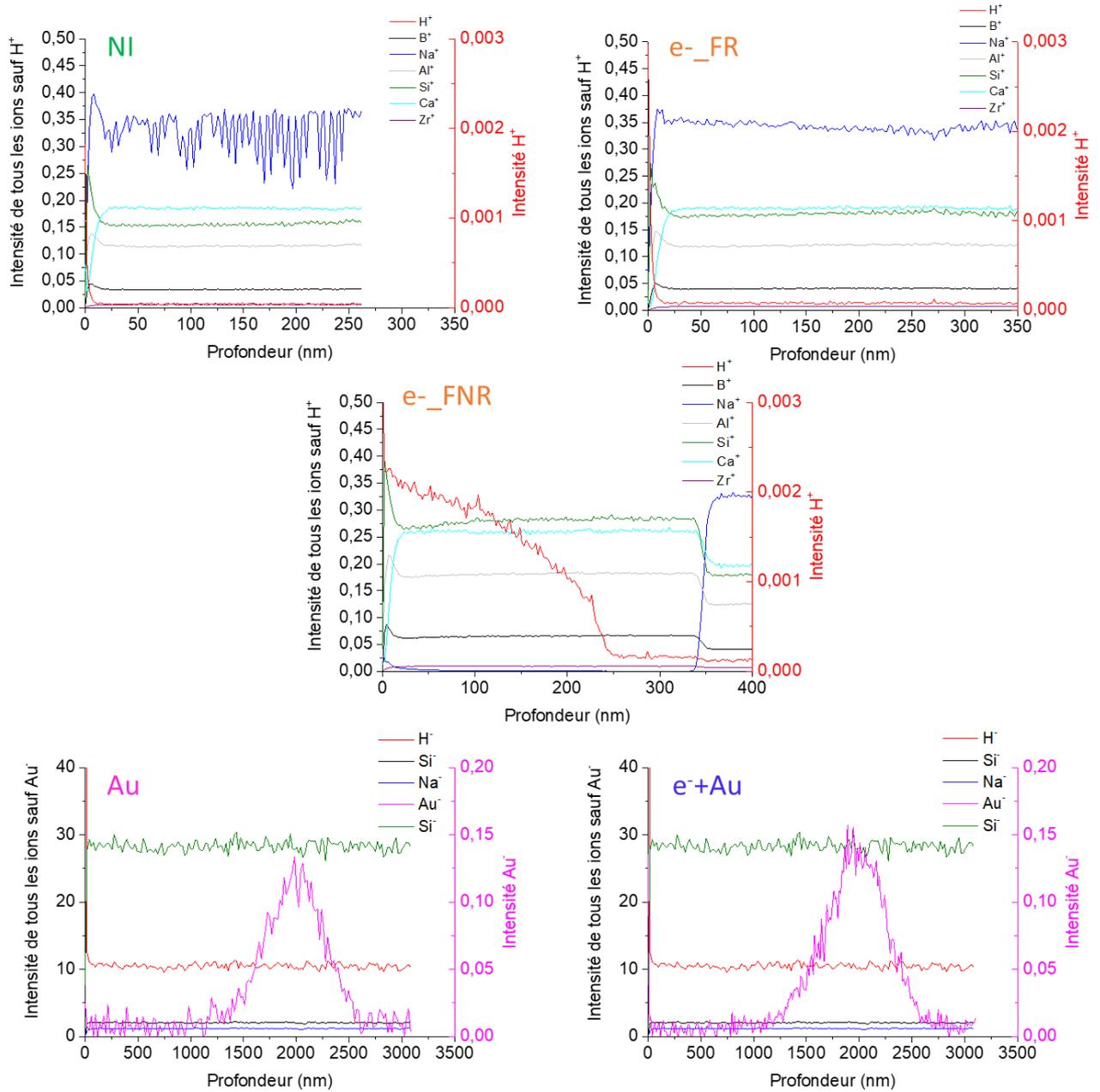


Figure 69 : Profils ToF-SIMS qualitatifs de répartition en profondeur des éléments en polarité positive (pour NI, e⁻ FR et e⁻ FNR) et en polarité négative (pour Au et e⁻+Au) de la surface jusqu'au cœur du verre.

4. Etude des propriétés de surface du verre ISG

Outre les propriétés macroscopiques du verre ISG irradié, certaines propriétés de surface ont également été étudiées. En particulier, les modifications induites par l'irradiation sur la rugosité de surface et la tension superficielle ont été étudiées à l'aide de mesures AFM, XRR et d'angles de contact. Concernant la mesure de la rugosité, aucune différence n'était attendue entre les échantillons. Il s'agissait simplement d'un prérequis avant de mettre les échantillons en altération.

4.1. Rugosité de surface

La rugosité arithmétique (R_a) de chaque échantillon a été mesurée par AFM et XRR pour déterminer si l'irradiation induit une modification de la rugosité des surfaces. Il est à noter que des rayures de polissage subsistent en surface et contribuent à la mesure de rugosité. Ces stries de polissage assez bien orientées induisent une rugosité supérieure à la rugosité du reste de la surface. Ainsi, il a été développé une méthode de traitement des images AFM pour éliminer cette contribution et avoir accès à la rugosité intrinsèque des surfaces (hors défaut de polissage). La méthode de traitement des images est décrite en **Annexe 4**. Afin d'illustrer les résultats AFM, la Figure 70 donne un exemple de l'image filtrée obtenue pour chaque scénario.

Les résultats acquis à l'aide des deux techniques sont présentés dans le Tableau 21. Pour les résultats AFM, les rugosités brutes ainsi que les rugosités déduites des images filtrées sont reportées. Les données filtrées donnent une valeur plus précise de la rugosité uniquement liée à l'irradiation puisque la rugosité induite par le polissage a été soustraite. Cependant, les valeurs brutes peuvent être comparées directement aux données XRR car dans les deux cas les stries de polissage sont comprises dans la mesure. Ainsi, les valeurs des images filtrées seront forcément plus faibles que les rugosités brutes.

Le Tableau 21 permet de montrer que quel que soit le scénario d'irradiation, la rugosité des échantillons est presque identique. Ce résultat indique que l'irradiation avec des électrons, des ions Au, ou les deux, n'a pas d'impact significatif sur la rugosité de surface de l'échantillon ISG. Néanmoins, même si les valeurs sont du même ordre de grandeur, les valeurs déterminées par AFM sont systématiquement inférieures aux valeurs déterminées par XRR (environ 1 nm contre environ 2 nm). Cette différence peut s'expliquer par le fait que différents types de défauts (outre les défauts topographiques) peuvent induire l'existence d'un gradient de densité électronique mesuré en XRR, c'est pourquoi les données obtenues par XRR seraient systématiquement plus élevées. Cependant, les valeurs obtenues par les deux techniques ne révèlent pas de différence notable en fonction du scénario d'irradiation.

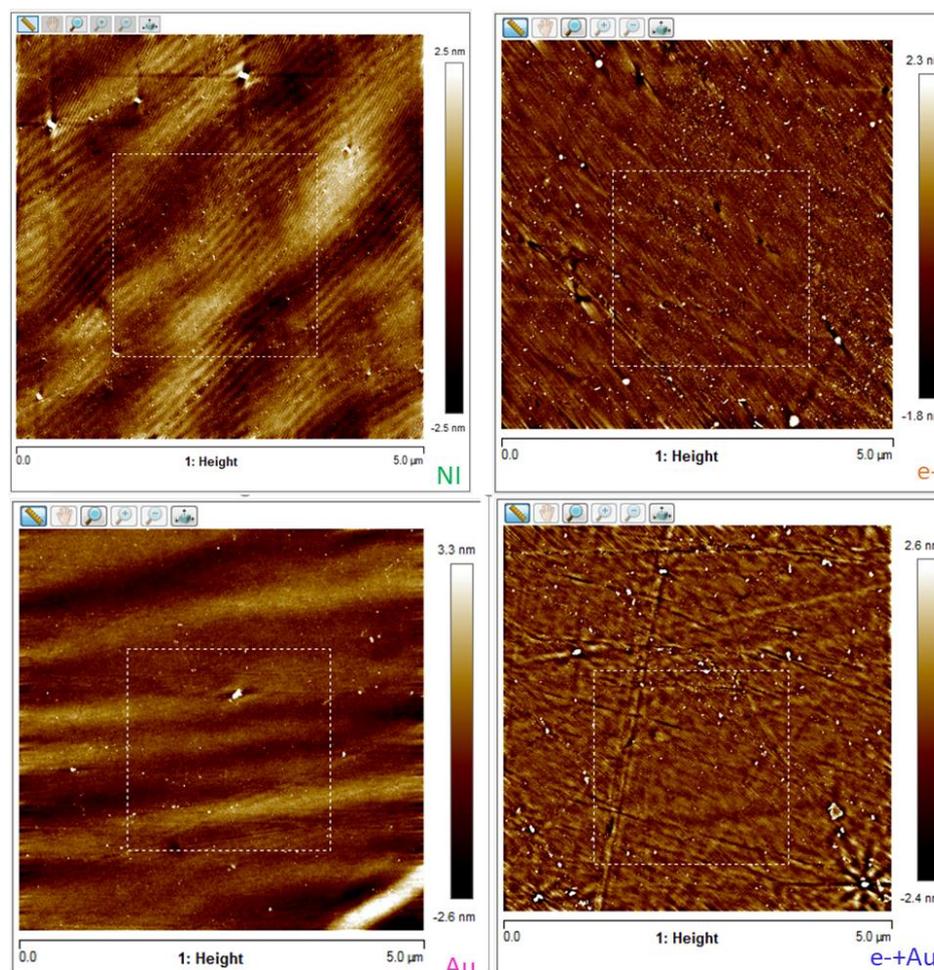


Figure 70 : Images AFM filtrées avec retrait des rayures de polissage pour les 4 échantillons de verre ISG.

Tableau 21 : Rugosité des différents échantillons de verre ISG mesurée par AFM et XRR.

	Rugosité		
	R_{a_AFM} filtré (nm)	R_{a_AFM} brut (nm)	R_{a_XRR} (nm)
NI	$0,7 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
e-	$0,5 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,4$
Au	$0,4 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
e+Au	$0,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$

4.2. Tension de surface

La tension de surface, aussi appelée énergie de surface, correspond à l'énergie requise par unité de surface pour augmenter la taille de la surface.

Ces propriétés de mouillabilité de surface ont été étudiées pour les 4 types de verre. Il est possible d'observer sur la Figure 71 un changement de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface du verre lorsqu'elle est déposée, soit sur le verre NI, soit sur le verre e+Au. Cela indique une

différence dans la mouillabilité, à l'échelle macroscopique, des échantillons de verre ISG selon le scénario d'irradiation.

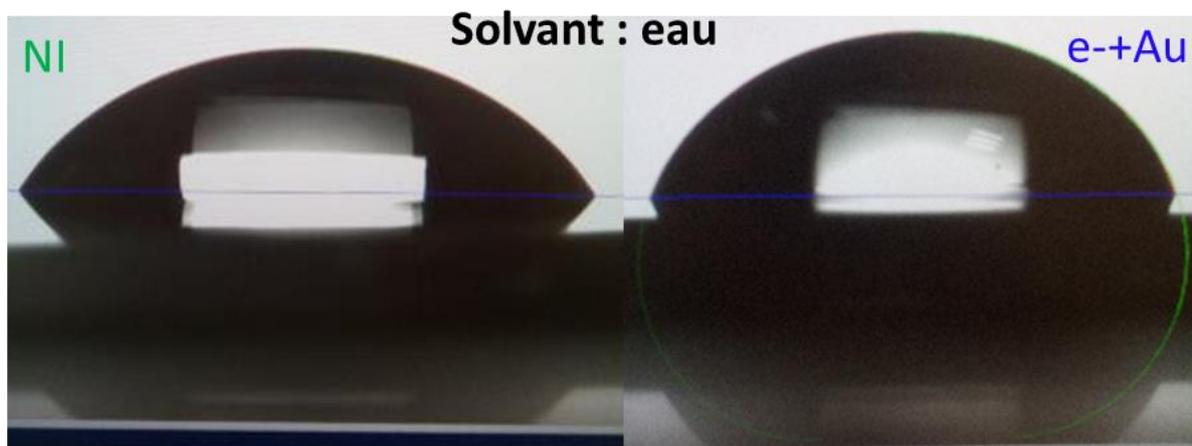


Figure 71 : Image d'une goutte d'eau déposée sur le verre non irradié (à gauche) et sur le verre e-+Au (à droite).

La Figure 72 présente les valeurs de l'angle de contact mesuré avec des gouttes de divers solvants déposées à la surface des différents échantillons. D'après ces mesures, il apparaît que les échantillons e- et Au présentent des angles de contact légèrement inférieurs avec les quatre solvants par rapport au verre NI, tandis que l'échantillon e-+Au présente un comportement spécifique. Avec le glycérol et l'éthylène glycol, l'angle de contact est proche de celui mesuré sur le verre NI alors qu'il est beaucoup plus élevé avec l'eau et l'alcool benzylique. Ainsi, bien que tous les échantillons montrent des surfaces hydrophiles, la surface du verre e-+Au présente un caractère plus hydrophobe. Étant donné que tous les échantillons ont une rugosité de surface similaire (Tableau 21), cette différence d'angle de contact ne peut pas être expliquée par des topographies de surface différentes, mais suggère un impact potentiel du scénario d'irradiation sur l'énergie de surface du verre.

Pour essayer de comprendre l'origine de ce comportement singulier du verre e-+Au, ces mesures d'angle de mouillage ont également été réalisées sur la face non repolie (FNR) de l'échantillon irradié avec des électrons. Pour les deux solvants étudiés, l'angle de contact obtenu se situe entre les deux grands groupes d'échantillons à savoir NI, e- et Au et e-+Au. La particularité de l'échantillon e-FNR est qu'il est composé d'une surface appauvrie en Na (Figure 43).

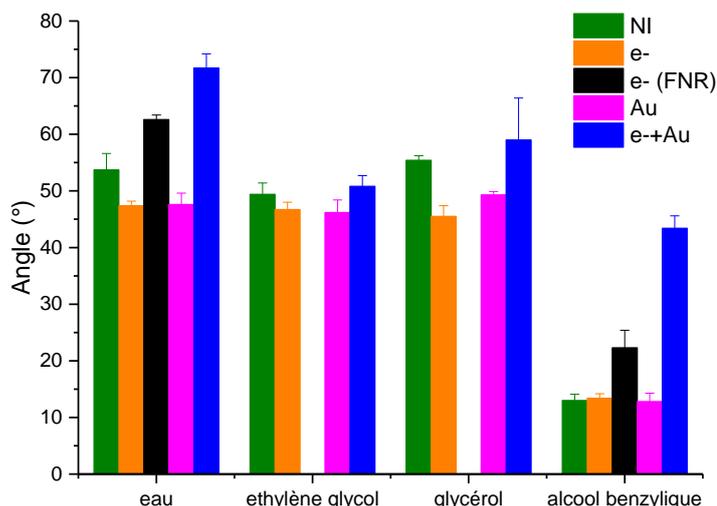


Figure 72 : Variation de l'angle de contact des différents échantillons avec les 4 solvants étudiés.

La tension de surface totale a été calculée à l'aide des modèles OWRK et Wu à travers deux contributions : une partie polaire liée aux liaisons acide-base à l'interface solide/liquide et une partie dispersive liée aux liaisons de Van der Waals. L'application des deux modèles, aussi bien le modèle OWRK que Wu, demande un certain nombre d'étapes de calculs qui sont détaillées dans le Tableau 22, le Tableau 23 et le Tableau 24.

Dans le Chapitre 2 (paragraphe 3.4.2), le modèle de OWRK a été introduit. Ici, l'objectif est d'expliquer plus en détails les différentes étapes de calculs afin d'arriver à la tension de surface du solide. Pour cela, les inconnues sont les composantes polaire et dispersive de la phase solide. Elles sont calculées à partir de mesures d'angle de contact réalisées à l'aide de 4 solvants (dans notre cas) dont les composantes polaires et dispersives sont connues. Puis, par régression linéaire de la forme $y = ax + b$ et par transformation de l'équation d'Owen-Wendt, les points en abscisse et en ordonnée se calculent pour chaque solvant respectif (Équation 28, Équation 29) :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad \text{Équation 28}$$

$$y = \frac{\gamma_L \times (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \quad \text{Équation 29}$$

La régression linéaire conduit directement aux composantes du solide $\gamma_s^p = a^2$ et $\gamma_s^d = b^2$. Il ne reste plus qu'à sommer ces deux composantes pour avoir la tension de surface totale.

Il a été indiqué dans le Chapitre 2 que le calcul de γ_s^p et γ_s^d s'effectuait en résolvant un système de deux équations de Wu, une pour chacun des deux solvants.

Le calcul des composantes polaire et dispersive s'effectue sur la base des angles de contact mesurés, des composantes polaires et dispersives de la tension de surface et de la tension de surface totale des deux liquides respectifs (EGGLI 2008). Prenons pour exemple le couple eau et éthylène glycol (appelé Wu 1).

Tableau 22 : Données d'entrée pour le calcul des composantes polaires et dispersives.

	Liquide A (LA) = eau	Liquide B (LB) = éthylèneglycol
cos θ en rad	$\theta_A = 0,31$	$\theta_B = 0,63$
composante polaire en mN/m	$\gamma_{LA}^p = 51,0$	$\gamma_{LB}^p = 19,0$
composante dispersive en mN/m	$\gamma_{LA}^d = 21,8$	$\gamma_{LB}^d = 29,3$
Total	$\gamma_{LA} = 72,8$	$\gamma_{LB} = 48,3$

Pour plus de lisibilité, des coefficients intermédiaires sont calculés (Tableau 23).

Tableau 23 : Calcul des coefficients intermédiaires.

$A_A = \gamma_{LA}(3 - \cos \theta_A) / 4$	$A_B = \gamma_{LB}(3 - \cos \theta_B) / 4$
$B_A = \gamma_{LA}^p(\gamma_{LA}^d - \gamma_{LA}(1 + \cos \theta_A)) / 4$	$B_B = \gamma_{LB}^p(\gamma_{LB}^d - \gamma_{LB}(1 + \cos \theta_B)) / 4$
$C_A = \gamma_{LA}^d(\gamma_{LA}^p - \gamma_{LA}(1 + \cos \theta_A)) / 4$	$C_B = \gamma_{LB}^d(\gamma_{LB}^p - \gamma_{LB}(1 + \cos \theta_B)) / 4$
$D_A = \gamma_{LA}\gamma_{LA}^p\gamma_{LA}^d(1 + \cos \theta_A) / 4$	$D_B = \gamma_{LB}\gamma_{LB}^p\gamma_{LB}^d(1 + \cos \theta_B) / 4$
$a^p = A_B C_A - A_A C_B$	$a^d = A_B B_A - A_A B_B$
$b^p = B_B C_A - B_A C_B - D_A A_B + D_B A_A$	$b^d = C_B B_A - C_A B_B - D_A A_B + D_B A_A$
$c^p = D_B B_A - D_A B_B$	$c^d = D_B C_A - D_A C_B$

Les composantes polaires et dispersives sont solutions des deux équations du second degré, calculées comme suit (Tableau 24).

Tableau 24 : Résolution des deux équations du second degré menant aux composantes polaires et dispersives.

	Résolution de la composante polaire γ_s^p	Résolution de la composante dispersive γ_s^d
Equation	$a^p \cdot \gamma_s^{p2} + b^p \cdot \gamma_s^p + c^p = 0$	$a^d \cdot \gamma_s^{d2} + b^d \cdot \gamma_s^d + c^d = 0$
Solution 1	$\gamma_s^p = \frac{-b^p + \sqrt{b^{p2} - 4a^p c^p}}{2a^p}$	$\gamma_s^d = \frac{-b^d + \sqrt{b^{d2} - 4a^d c^d}}{2a^d}$
Solution 2	$\gamma_s^p = \frac{-b^p - \sqrt{b^{p2} - 4a^p c^p}}{2a^p}$	$\gamma_s^d = \frac{-b^d - \sqrt{b^{d2} - 4a^d c^d}}{2a^d}$

Deux solutions pour chacune des composantes polaires et dispersives du solide sont obtenues. Les solutions positives sont valables. Celles négatives ou complexes n'ont pas de sens. La tension de surface totale γ_s est donc la somme des deux composantes.

Les valeurs, indiquées dans le Tableau 25 montrent que la tension de surface obtenue avec les deux modèles est cohérente.

À notre connaissance, l'impact de l'irradiation sur la tension superficielle des verres n'a pas encore été étudié. Cependant, le résultat obtenu dans ce travail pour le verre ISG non irradié (c'est-à-dire $45,4 \text{ mN.m}^{-1} \leq \gamma_s \leq 49,3 \text{ mN.m}^{-1}$ selon le modèle utilisé) pourrait être comparé aux données rapportées dans la littérature pour les verres borosilicatés (STAMMITTI-SCARPONE AND ACOSTA 2019). Cette comparaison révèle que la tension de surface déterminée pour le verre NI est légèrement inférieure aux valeurs précédemment rapportées dans la littérature pour les verres borosilicatés (entre 58 et 76 mN.m^{-1} selon les solvants et les modèles utilisés). Les tensions de surface des échantillons e- et Au ne sont pas significativement différentes de la valeur obtenue pour le verre NI compte tenu des incertitudes expérimentales. Cependant, la tension de surface du verre e-+Au s'avère significativement inférieure à celle des trois autres échantillons (c'est-à-dire $33 \text{ mN.m}^{-1} \leq \gamma_s \leq 36 \text{ mN.m}^{-1}$ selon le modèle utilisé).

Tableau 25 : Tension de surface totale, part polaire et part dispersive obtenues pour les 4 échantillons avec les différents modèles étudiés.

	Modèle OWRK			Modèle Wu (1)			Modèle Wu (2)		
	Total (mN.m^{-1})	γ_s^p (mN.m^{-1})	γ_s^d (mN.m^{-1})	Total (mN.m^{-1})	γ_s^p (mN.m^{-1})	γ_s^d (mN.m^{-1})	Total (mN.m^{-1})	γ_s^p (mN.m^{-1})	γ_s^d (mN.m^{-1})
NI	45,4 ± 4,5	35,3	10,1	49,3 ± 0,4	40,1	9,3	49,0 ± 0,4	29,2	19,8
e-	50,9 ± 1,9	38,9	12,0	54,9 ± 2,5	45,8	9,2	53,1 ± 2,5	34,0	19,0
Au	48,6 ± 2,2	35,5	13,1	54,2 ± 2,1	44,9	9,3	52,6 ± 2,1	33,2	19,4
e-+Au	32,5 ± 0,7	18,2	14,3	35,9 ± 0,6	21,8	14,1	36,3 ± 0,6	20,8	15,5

Dans ce travail, la partie polaire de l'échantillon e-+Au représente 55% de la tension de surface totale, alors qu'elle est de près de 77% pour le verre NI. Le comportement spécifique de l'échantillon e-+Au pourrait être lié à des modifications de la structure et de la composition de la surface du verre ISG consécutivement à ce scénario d'irradiation complexe. Certaines pistes ont été testées et sont abordées dans le paragraphe suivant.

- **La rugosité de surface peut-elle expliquer la différence d'angle de mouillage obtenue pour le verre e-+Au ?**

Il semblerait que non car il a été montré dans le paragraphe 4.1 que la rugosité, qu'elle soit mesurée par XRR ou AFM, était la même pour tous les échantillons.

- **La composition chimique de surface peut-elle expliquer la différence d'angle de mouillage obtenue pour le verre e-+Au ?**

Pour cela, plusieurs outils ont été utilisés. Des spectres XPS ont été obtenus ainsi que des spectres ToF-SIMS en surface. Notons néanmoins que la tension de surface est une propriété qui est gouvernée par les premières couches atomiques à la surface du verre, soit une épaisseur inférieure au nanomètre (BAIN AND WHITESIDES 1988).

Les spectres XPS sont présentés en Figure 73. Cette technique permet de sonder une profondeur de 1,7 (10°) à 7 nm (45°) selon l'angle utilisé. La profondeur sondée par cette technique est plus élevée que celle étudiée lors de la mesure de tension de surface (< 1 nm) mais nous sommes tout de même avec l'XPS dans l'étude de l'extrême surface. Il est à noter que ces analyses XPS ont été effectuées uniquement sur les verres Au et e+Au car c'est une technique qui prend du temps (une journée par échantillon) et qui est coûteuse. Les spectres XPS de ces deux verres ne présentent aucune différence majeure. De faibles différences apparaissent néanmoins, à savoir la teneur en carbone qui semble supérieure pour le verre Au et la teneur en calcium inférieure pour le verre e+Au.

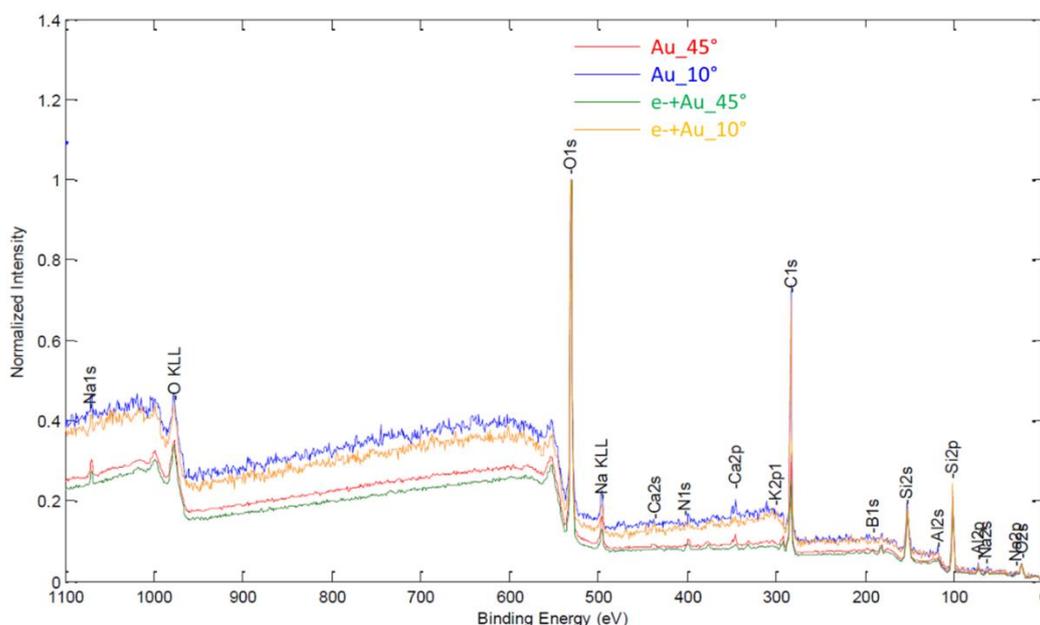


Figure 73 : Spectres XPS des verres Au et e+Au acquis à 10 et 45°.

Afin de confirmer ce qui a été observé en XPS, des spectres ToF-SIMS ont été effectués à la surface des échantillons (pour les 4 scénarios). Il a été observé que toutes les zones analysées étaient semblables. Néanmoins, en plus des espèces issues du substrat, la présence d'additifs de polymères, pouvant être issus de pollutions par contact ainsi que des tensioactifs anioniques et cationiques, a été identifiée. Mais ces infimes différences observées entre les échantillons ne permettent pas la mise en évidence d'une chimie de surface particulière à l'échantillon e+Au pouvant expliquer sa différence de tension de surface.

A l'heure actuelle, l'origine de la tension de surface singulière du verre e+Au n'est pas déterminée et reste à expliquer.

5. Impact de l'irradiation sur l'énergie stockée et la température fictive du verre ISG

L'énergie stockée et la température fictive du verre irradié avec des électrons ont été déterminées par DSC. Les acquisitions ainsi que le traitement des données ont été effectuées par Pierre Benigni et Georges Mikaelian de l'IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, Université Aix-Marseille, France).

L'énergie stockée correspond à l'énergie emmagasinée dans la structure du verre lorsqu'il est soumis à une irradiation. En effet, toute irradiation apporte de l'énergie qui est dissipée par des collisions électroniques et nucléaires dont une partie reste emmagasinée dans la structure sous forme de défauts structuraux.

La température fictive est un paramètre qui renseigne sur l'état d'équilibre thermodynamique du verre. En effet, l'état structural d'un verre à l'état solide dépend de la vitesse de refroidissement à laquelle il a été soumis depuis l'état liquide. Pour suivre ce phénomène, il est possible de tracer le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température. Théoriquement si un liquide est refroidi lentement, sa cristallisation est observée à une température T_f (température de fusion) qui se traduit par une discontinuité du volume ou de l'enthalpie. Dans le cas d'un matériau vitreux, la cristallisation n'est pas observée et un état d'équilibre de liquide surfondu se prolonge en dessous de la température de cristallisation, jusqu'au domaine de température de transition vitreuse (T_g) durant lequel le liquide se fige et l'état solide amorphe est atteint progressivement. Selon la vitesse de refroidissement du liquide, le verre atteint un état solide plus ou moins écarté de l'état d'équilibre du solide qui serait obtenu par cristallisation, écart représenté par l'excès de volume sur la Figure 74 a. La température fictive est un paramètre qui a été défini pour renseigner sur l'état d'équilibre du verre et est décrite comme étant la température à laquelle le verre serait dans un état d'équilibre s'il pouvait être chauffé instantanément (RICHET 2000). Sur la Figure 74b, depuis un état solide à température ambiante, formé selon une vitesse de refroidissement lente ou rapide, la température fictive peut être obtenue en traçant l'intersection entre la courbe d'évolution du volume du solide en température et celle du liquide surfondu. Ainsi, un verre formé avec une vitesse de refroidissement élevée aura une température fictive plus élevée (T_{f2}) que celle d'un verre obtenu avec une vitesse de refroidissement plus faible (T_{f1}).

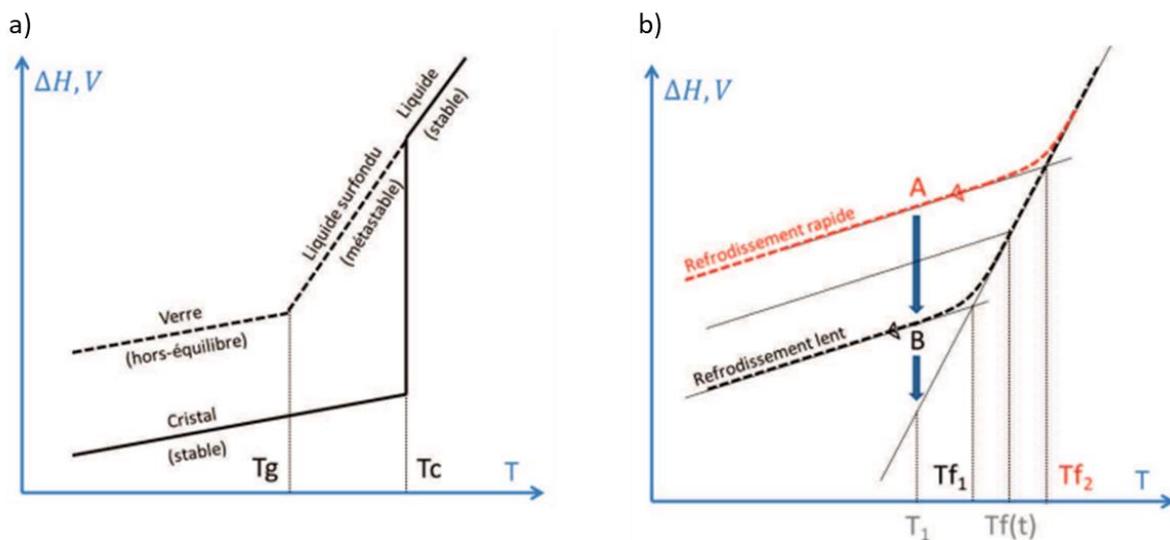


Figure 74 : Variation schématique du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température (a) et variation de la température fictive en fonction de la vitesse de refroidissement et de la relaxation structurale (b) (GIRARD 2012).

5.1. Détermination de l'énergie stockée d'un verre ISG irradié avec des électrons

L'utilisation de la DSC permet de mesurer l'énergie relâchée lors de recuits en température du verre pour en déterminer l'énergie emmagasinée dans sa structure après irradiation. Pour cela, il est nécessaire de réaliser deux recuits successifs dans un calorimètre du verre irradié jusqu'à son domaine de transition vitreuse, pour régénérer la structure du verre via l'atteinte d'un équilibre thermodynamique. La différence de signal entre les deux phases de montée en température correspond à cette énergie stockée. Avant de présenter les résultats sur le verre e-, la courbe DSC du verre non irradié est donnée en Figure 75a. Puis, pour déterminer l'énergie stockée du verre e-, l'aire comprise entre les signaux des runs 1 (verre e-) et 2 (verre régénéré) est calculée (Figure 75b). Deux méthodes sont alors possibles, il s'agit de déterminer l'aire entre les deux courbes jusqu'au point où elles se rejoignent (Figure 75c) ou alors d'utiliser la méthode de Maugeri et al. (MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012) à savoir de lisser avec un polynôme de degré 3 la courbe du verre ISG régénéré (équivalent à un verre non irradié obtenu par refroidissement lent selon la vitesse de descente en température dans le DSC) et d'extrapoler la tendance dans l'intervalle de transition vitreuse (Figure 75d).

La Figure 75a permet simplement de mettre en évidence que l'allure de la courbe DSC du verre NI est la même que celle des verres e- et régénéré (Figure 75b). De plus, un overshoot est présent (vers 600°C) pour tous les échantillons. La signification de cet overshoot est discuté plus loin.

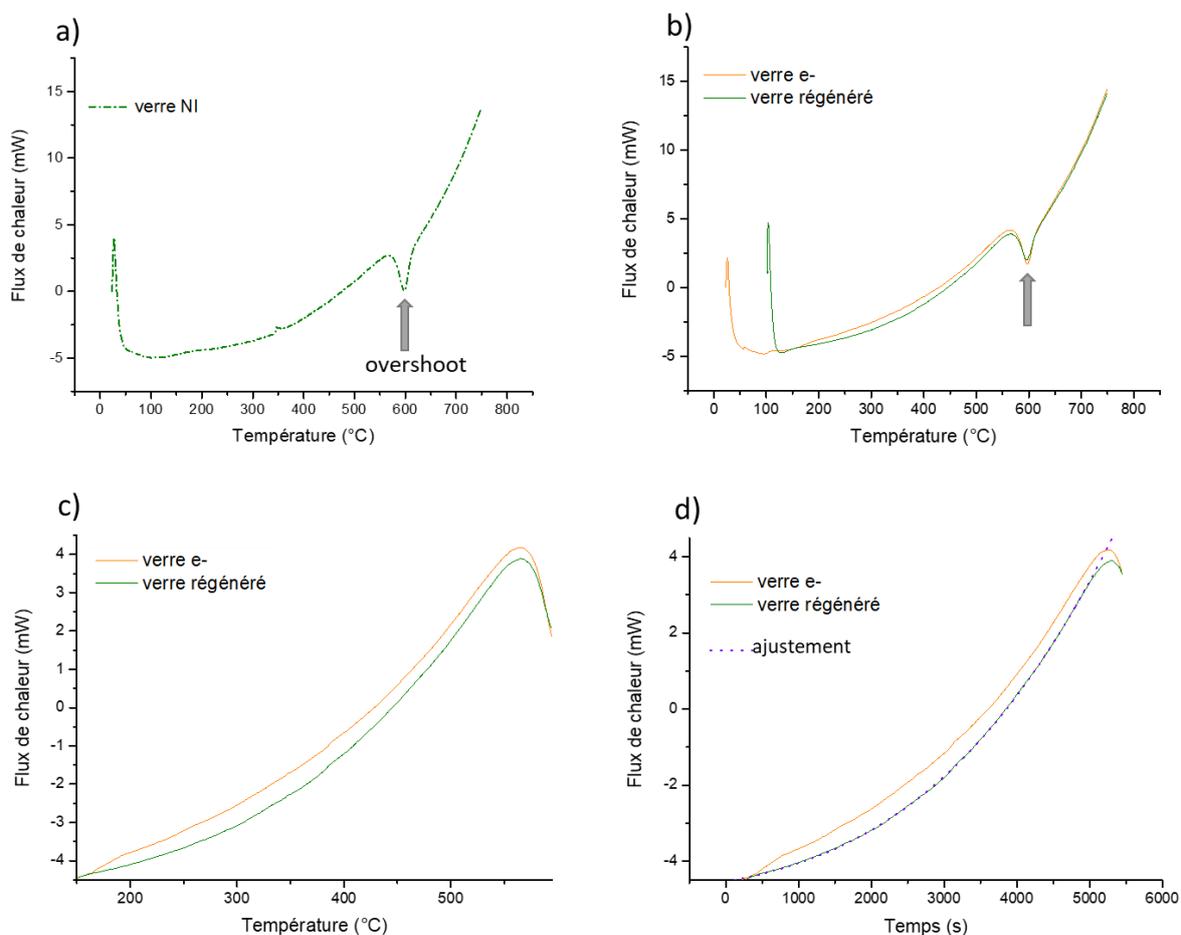


Figure 75 : Courbes DSC du verre NI (a), du verre e- (orange) et du verre régénéré (vert) (b). Zoom sur le point où se rejoignent les deux courbes (c). Ajustement de la courbe DSC du verre régénéré par un polynôme de degré 3 (d).

Les énergies stockées obtenues à l'aide des deux méthodes sont respectivement de $30,9 \text{ J.g}^{-1}$ et $29,2 \text{ J.g}^{-1}$. Ces données ne pourront pas être comparées à des données de la littérature car il n'existe pas de données sur l'énergie stockée d'un verre ISG irradié. Néanmoins il existe une donnée sur un verre de type SON68 dopé en $^{244}\text{CmO}_2$ (émetteur α) pour lequel les auteurs ont obtenu une énergie stockée de 105 J.g^{-1} (MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012) pour une dose de désintégrations α de $2,38.10^{18} \alpha/\text{g}$ correspondant à la saturation de l'évolution de ce paramètre. En parallèle de ces études calorimétriques sur le verre ISG, F. Perrudin a réalisé lors de son post-doctorat au CEA le même travail sur un verre SON68 (donnée interne CEA non encore publiée) et a obtenu une énergie stockée de 10 J.g^{-1} .

5.2. Détermination de la température fictive d'un verre ISG irradié avec des électrons

La température fictive a été déterminée par la méthode de Guo et al. (GUO, POTUZAK ET AL. 2011) à travers plusieurs étapes. L'avantage de cette méthode est qu'elle est applicable à tous les verres obtenus en conditions isobares. Ainsi, le résultat est indépendant des effets cinétiques se produisant lors du chauffage du verre dans le DSC. De plus, cette méthode ne nécessite pas de connaître l'histoire thermique du verre antérieure à la mesure elle-même.

Le principe général repose en la comparaison des courbes de variation de la chaleur massique en température, obtenues lors de 2 scans consécutifs à la même vitesse de chauffage à partir du verre irradié. Les deux scans permettent de déterminer $C_{p1}(T)$ et $C_{p2}(T)$ correspondant respectivement au verre d'étude (ici le verre e-) et au verre régénéré par le premier cycle thermique. La première étape du traitement des données consiste à déterminer la température fictive T_{f2} du verre régénéré à partir de la courbe $C_{p2}(T)$ (Figure 76). T_{f2} est obtenue par égalité des aires (méthode de Moynihan) (MOYNIHAN, EASTEAL ET AL. 1976), entre la courbe du verre et celles des Cp du solide et du liquide et entre la courbe théorique correspondant à une transition de cristallisation à T_{f2} et celle du verre.

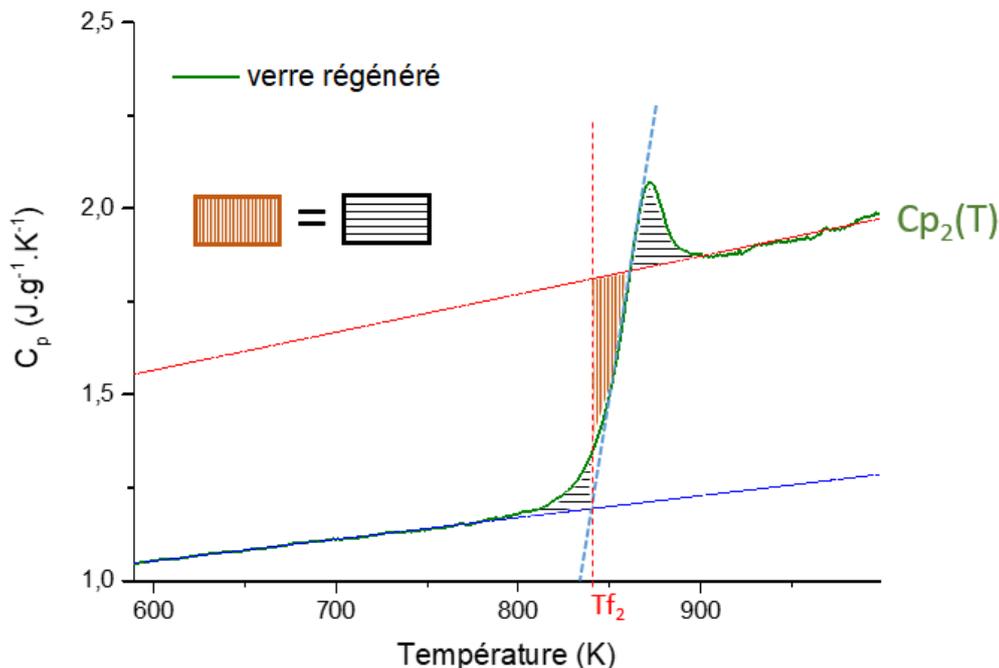


Figure 76 : Courbe de Cp en fonction de la température du verre régénéré. Détermination de la température fictive par égalité des aires.

Une température fictive T_{f2} de **566°C** a ainsi été obtenue pour le verre régénéré.

D'après la méthode de Guo et al. (GUO, POTUZAK ET AL. 2011), la deuxième étape vise à déterminer la différence d'enthalpie entre le verre e- et le verre régénéré (Figure 77a), ce qui correspond à l'énergie stockée déterminée précédemment. Une fois ce bilan enthalpique obtenu, la dernière étape consiste à déterminer la température fictive du verre irradié par égalité des aires (Figure 77b) entre la différence d'enthalpie expérimentale et celle des courbes théoriques des transitions à T_{f2} et T_{f1} .

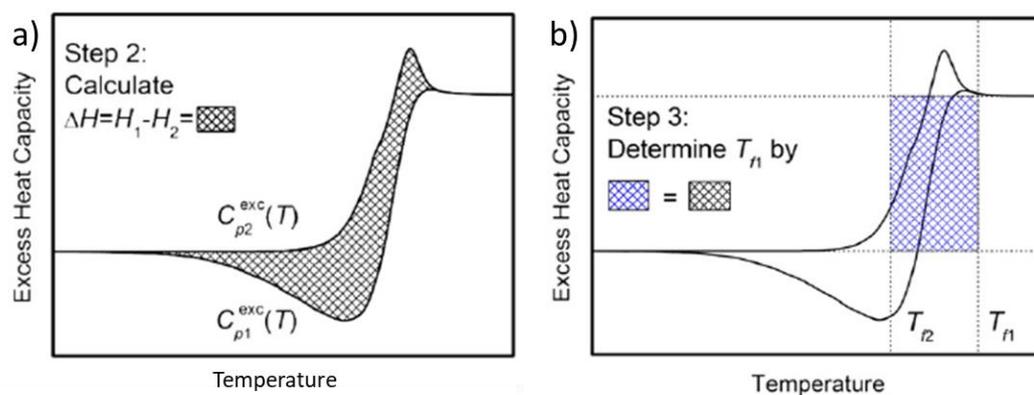


Figure 77 : Calcul de l'aire entre les deux courbes DSC qui donne la différence d'enthalpie entre le verre e- et le verre régénéré (a). Détermination de la température fictive du verre e- à partir de l'égalité des aires (b) (GUO, POTUZAK ET AL. 2011).

Ainsi, pour déterminer T_{f2} , l'Équation 30 est utilisée, avec $C_{p,l}$ la capacité calorifique du liquide, $C_{p,s}$ celle du solide (verre), C_{p2} celle du verre régénéré et C_{p1} celle du verre e- et T la température.

$$\Delta H = \int_{T_{f2}}^{T_{f1}} (C_{p,l}(T) - C_{p,s}(T)) dT = \int_0^{\infty} (C_{p2}(T) - C_{p1}(T)) dT \quad \text{Équation 30}$$

Ainsi, une température fictive T_{f1} de **614°C** a été obtenue. L'irradiation avec des électrons entraîne donc une augmentation de la température fictive du verre ISG de **48°C**.

A titre de comparaison, pour le verre SON68 irradié avec des électrons, une augmentation de température fictive de 20°C a été obtenue (donnée interne non publiée).

6. Discussion

6.1. Effet du scénario d'irradiation sur la structure du verre ISG

En combinant les spectroscopies Raman, IR et RMN, l'effet des 3 scénarios d'irradiation sur la structure du verre ISG a été étudié. Des changements structuraux similaires ont été observés dans tous les échantillons irradiés mais avec des changements d'amplitude plus faibles dans le cas du verre irradié avec des électrons par rapport aux deux autres scénarios d'irradiation (Au et e+Au), pour lesquels les changements sont beaucoup plus forts et de même amplitude. **Des changements de l'ordre à courte et moyenne distances ont été remarqués indiquant une structure plus désordonnée après irradiation** avec :

- une diminution de la coordinence du bore après irradiation électronique de l'ordre de 1% pour le verre irradié avec des électrons.

- une légère diminution de la polymérisation des unités silicatées pour le verre e- et une diminution plus importante pour les verres Au et e+Au.

- une concentration plus élevée des espèces BO_3 liées aux NBO pour les verres Au et e+Au par rapport à celle des verres NI et e-.

- une diminution de l'angle moyen entre les tétraèdres de silice qui est également plus prononcée pour les verres Au et e+Au.

Ces évolutions structurales sont similaires à celles déjà décrites dans la littérature dans les verres ISG soumis à des ions lourds ou à une auto-irradiation par désintégrations α (CHARPENTIER, MARTEL ET AL. 2016, KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018, MIR AND PEUGET 2020, CHEN, REN ET AL. 2021). Notre étude montre que **l'irradiation avec des électrons jusqu'à une dose élevée de 3,25 GGy n'induit que de faibles changements dans la structure du verre ISG, qui sont néanmoins similaires à ceux induits par les collisions nucléaires mais avec une amplitude beaucoup plus faible**. De tels changements structuraux induits par l'irradiation avec des électrons sont en accord avec ceux observés dans un verre de borosilicate de sodium simple (BS3) étudié par Mir et al. (MIR, BOIZOT ET AL. 2016) mais avec une amplitude plus faible pour l'ISG. En effet, le changement de position de la bande R et la diminution du nombre de coordination du bore sont respectivement de +4 et +6 cm^{-1} et -1 et -6% pour les verres ISG et BS3. Cela pourrait suggérer que la structure du verre ISG est moins sensible aux dommages causés par les électrons de 2,5 MeV que le verre BS3. Cela peut être lié à sa chimie plus complexe et/ou à sa teneur initiale en bore tétraédrique plus faible comme déjà proposé dans des études d'irradiation précédentes (MENDOZA, PEUGET ET AL. 2012, DELAYE, PEUGET ET AL. 2014, PEUGET, DELAYE ET AL. 2014, PEUGET, MENDOZA ET AL. 2014, MIR, JAN ET AL. 2020, MIR AND PEUGET 2020). En effet, si le verre contient initialement plus d'espèces BO_4 (c'est le cas du verre BS3) qui sont sensibles à l'irradiation (conversion partielle en espèces BO_3) l'impact de l'irradiation sera d'autant plus important.

6.2. Effet de l'irradiation avec des électrons sur l'énergie stockée et la température fictive du verre ISG

Les résultats d'énergie stockée obtenus sur les verres ISG et SON68 montrent que l'énergie stockée du verre ISG irradié avec des électrons (30 J.g^{-1}) est inférieure à celle du verre SON68 (10 J.g^{-1}) ayant subi le même scénario d'irradiation. Cela démontre que le verre SON68 est plus résistant à ce type d'irradiation. En effet, le verre SON68 contient des éléments multivalents qui limitent la création de défauts ponctuels générés par les électrons de 2,5 MeV (BOIZOT, PETITE ET AL. 1999, BOIZOT, PETITE ET AL. 2000). Ces éléments multivalents possèdent en général plusieurs degrés d'oxydation stables et disposent d'une capacité à consommer les excitons (paires électron-trou). Ce phénomène permet de limiter les modifications structurales et augmente ainsi la résistance du matériau à l'irradiation. Ainsi, les évolutions structurales sous irradiation avec des électrons dans des verres complexes sont limitées par le blocage des processus de création de défauts ponctuels.

En comparaison, un verre SON68 dopé en émetteur α , irradié par accumulation de désintégrations alpha jusqu'à une dose permettant d'atteindre la saturation de l'évolution de la structure et des propriétés macroscopiques du verre, possède une énergie stockée de 105 J.g^{-1} (MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012). Cette valeur est bien supérieure à celle d'un verre SON68 irradié avec des électrons (10 J.g^{-1}). Cette différence pourrait être expliquée par la nature différente des sollicitations d'irradiation. Dans le cas de l'irradiation par désintégrations α , une part de cette désintégration a une origine nucléaire provenant du noyau de recul, qui pourrait générer plus de dommage. De plus, concernant la contribution électronique de l'irradiation, le Se de la particule α ($0,3 \text{ keV/nm}$) est supérieur à celui de l'irradiation avec des électrons (10^{-4} keV/nm), ce qui pourrait aussi générer des défauts de nature différente et contribuer à cette différence d'énergie stockée. Afin de vérifier cette hypothèse de l'impact de la particule α , il pourrait être intéressant d'irradier dans son volume un verre SON68 avec des particules α et de mesurer l'énergie stockée.

Pour la première fois la température fictive d'un verre ISG irradié avec des électrons a été mesurée et une augmentation significative de la température fictive a été obtenue, d'environ $+48^\circ\text{C}$ (après irradiation avec des électrons). Ceci laisse penser que le verre irradié avec des électrons possède un état structural similaire à celui d'un verre trempé rapidement. En comparaison, quelques données existent dans la littérature sur un verre SON68 dopé en ^{244}Cm où l'augmentation de T_f est d'environ $+40^\circ\text{C}$ (MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012) et $+20^\circ\text{C}$ pour un verre SON68 irradié avec des électrons (post-doctorat de F. Perrudin, données non publiées). Il est surprenant d'observer une augmentation de T_f supérieure pour le verre ISG dont l'irradiation engendre de faibles modifications de structure et de propriétés, contrairement au cas du verre dopé Cm dont l'impact de l'irradiation est plus marqué mais l'augmentation de la température fictive plus faible.

Néanmoins, il a été observé un overshoot (Figure 75b, autour de 600°C) sur les courbes du verre e- et du verre régénéré. La présence d'un overshoot traduit que le verre a été formé avec une vitesse de refroidissement plus lente que celle de la montée en température dans le DSC (MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012). Il est cohérent de retrouver cet overshoot pour le verre NI qui provient du même bloc de verre que le verre e- (ces deux verres ayant donc la même histoire thermique).

Ainsi, la présence d'un overshoot sur le verre irradié avec des électrons, similaire à celui observé pour le verre régénéré, suggère des états vitreux similaires correspondant à une faible vitesse de refroidissement du liquide (5 K/min). Cela est cohérent avec les faibles variations de structure

observées après irradiation mais est incohérent avec une température fictive du verre e^- de 50°C plus forte que celle du verre régénéré.

A l'inverse, lorsqu'il n'y a pas d'overshoot, cela traduit que le verre a été formé avec une vitesse de trempe très rapide, beaucoup plus rapide que la vitesse de montée en température dans le DSC (GUO, POTUZAK ET AL. 2011, MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012). Ce comportement n'avait pas été observé par Maugeri et al. (MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012) sur le verre dopé en curium puisqu'aucun overshoot n'était présent, ce qui est cohérent avec une température fictive plus forte que celle du verre initial non endommagé.

Aussi, dans le cas du verre irradié avec des électrons, il semble que la structure globale du réseau vitreux n'ait que très peu évoluée suite à l'irradiation, comme le témoignent les faibles évolutions de structure et de propriétés macroscopiques du verre, ainsi que la présence d'un overshoot similaire à celui du verre régénéré. Par contre, l'existence d'une énergie stockée significative de 30 J.g⁻¹ témoigne de l'existence de défauts structuraux dans le verre, probablement des défauts ponctuels qui ne conduisent pas à une modification significative du réseau vitreux.

Ainsi, cet ensemble d'éléments suggère que **l'irradiation avec des électrons conduit à la création de défauts ponctuels dans la structure vitreuse du verre ISG, sans changements importants de la structure du verre et n'efface pas vraiment la structure héritée de la solidification du verre avant irradiation.**

6.3. L'ISG est-il un bon simulat du verre SON68 en ce qui concerne le vieillissement sous rayonnement ?

Les deux verres semblent présenter des transformations structurales similaires sous irradiation comme décrit dans la section précédente pour le verre ISG et par Peugeot et al. (PEUGET, DELAYE ET AL. 2014) pour le verre SON68. Mais la comparaison quantitative est difficile à réaliser à partir des paramètres structuraux. Par conséquent, le changement de densité du verre et les variations de dureté sont les meilleurs indicateurs à comparer pour essayer de comparer quantitativement les évolutions sous irradiation des deux verres.

○ **Changement de densité**

Il n'y a pas assez de confiance dans les données sur le changement de densité après irradiation avec des électrons pour discuter de cet aspect pour le verre ISG. En effet, un travail important doit être effectué pour comprendre l'écart entre les résultats obtenus par XRR, pycnométrie et pesées hydrostatiques.

En comparant, les résultats de diverses méthodes directes de mesure de la densité du verre, il est difficile de conclure sur le changement de densité de l'ISG induit par l'irradiation avec des électrons. La pycnométrie et les pesées hydrostatiques indiquent des changements non significatifs (< 0,2%) alors que la XRR indique une augmentation de la densité d'environ 3%, mais avec une incertitude importante (variation comprise entre -2,0 et 7,4%). Des travaux supplémentaires doivent être effectués pour comprendre l'écart entre les résultats acquis par XRR et ceux obtenus avec les deux autres techniques et donc pour conclure sur le changement de densité du verre ISG après irradiation avec des électrons. Néanmoins, il existe une donnée dans la littérature sur le changement de densité d'un verre

borosilicaté après irradiation avec des électrons, de Mir et al. (MIR, MONNET ET AL. 2017) qui a indirectement déduit le changement de densité d'un verre de borosilicate de sodium (BS3) irradié avec des électrons de 2,5 MeV en comparant la hauteur de marche induite par une irradiation ionique lourde d'un verre non irradié et d'un verre pré-irradié avec des électrons, en considérant un dommage additif dans le cas des irradiations électron + ion. Un gonflement de 0,2% et 0,8% a été déduit respectivement après irradiation à 0,15 et 4,57 GGy. La même méthode pourrait être appliquée pour le verre ISG et est également justifiée par le même état structural des verres Au et e⁻+Au, comme le suggèrent leurs spectres Raman similaires. Par conséquent, en supposant que la différence de changement de densité des deux scénarios d'irradiation est associée à celle induite par la pré-irradiation électronique, un changement de densité de 0,2% ± 0,5% pourrait être calculé. Cette faible valeur est en accord avec les résultats de pesées hydrostatiques et de pycnométrie He. La composition des verres ISG et BS3 diffère de manière significative et il n'est pas simple de discuter de leurs changements de densité soumis à l'irradiation avec des électrons. Il peut néanmoins être soulevé que les changements de densité du verre ISG après irradiation ionique sont inférieurs à ceux du verre BS3 (MIR AND PEUGET 2020), ce qui pourrait suggérer une sensibilité au rayonnement plus faible du verre ISG par rapport au verre BS3.

Concernant l'irradiation ionique, la technique de hauteur de marche a été largement utilisée pour évaluer le gonflement des verres borosilicatés. Dans mon travail, un gonflement du verre ISG de 1,7 ± 0,2% a été observé après irradiation avec des ions Au de 7 MeV, ce qui est cohérent avec celui mesuré par Peugeot et al. (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) utilisant des ions Au avec des énergies similaires (1,6%). Ce résultat est également cohérent avec le gonflement observé par Mir et al. (MIR AND PEUGET 2020) en utilisant diverses conditions d'irradiation ionique avec un gonflement du verre ISG allant de 1 à 1,6% et à celui déterminé par Chen (1 ± 0,8%) (CHEN, REN ET AL. 2021) après irradiation avec des ions Xe de 5 MeV. Cependant, Karakurt et al. (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016) ont étudié par AFM le gonflement induit par l'irradiation avec des ions Au de 7 MeV et ont obtenu une valeur de 2,7% significativement supérieure à la valeur de mon travail et à celle de Peugeot et al. (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018). Cet écart pourrait être attribué à la plus petite profondeur endommagée considérée par Karakurt et al. dans le calcul du gonflement (Équation 16) car ils ont utilisé la simulation SRIM pour estimer la profondeur endommagée sans corriger la surestimation de la perte d'énergie électronique par le facteur de correction x1,4. En appliquant ce facteur correctif afin de déterminer la profondeur endommagée, une valeur de gonflement de 1,9% est déduite des données de Karakurt et al. (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016), ce qui est en meilleur accord avec la valeur obtenue dans mon étude.

Lors d'une irradiation similaire aux ions Au, Peugeot et al. (PEUGET, DELAYE ET AL. 2014) ont constaté un gonflement du verre SON68 de l'ordre de 1,3%. Dans l'étude de Mir et al. (MIR AND PEUGET 2020) un gonflement du verre SON68 d'amplitude similaire variant de 1,2 à 2% selon le type d'ion et l'énergie, est également remarqué. De plus, le gonflement des verres ISG et SON68 avec auto-irradiation par désintégrations α a été étudié, avec des valeurs respectives de 0,45% (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018) et 0,5% (PEUGET, DELAYE ET AL. 2014). Par conséquent, le verre ISG présente un gonflement du verre lors d'une irradiation avec des ions lourds et d'une auto-irradiation par désintégration alpha, qui est représentatif de celui du verre SON68.

L'origine du changement de densité des verres borosilicatés avec l'irradiation a été discutée dans plusieurs articles et plus récemment par Mir et al. (MIR AND PEUGET 2020) et est attribuée à la fois aux changements de la distribution des tailles des anneaux du verre et de la coordinence du bore. En

effet, l'élargissement de la statistique des tailles d'anneaux peut affecter la densité du verre en augmentant le volume libre du verre, alors qu'une proportion plus élevée de bore en configuration trigonale, occupant un volume plus important que celui des atomes de bores tétraédriques, est également une source de gonflement du verre. Pour aller plus loin, les changements de densité du verre ISG peuvent être comparés à la variation du nombre de coordination du bore pour différentes conditions d'irradiation. Comme déjà mentionné dans la partie résultat de cet article, une diminution de la coordination du bore de respectivement 13, 7 et 1% a été remarquée pour l'irradiation Au 7 MeV, l'auto-irradiation par désintégrations α et l'irradiation avec des électrons de 2,5 MeV (le tout à des dommages à saturation), alors qu'une diminution de densité de 1,7, 0,5 et $-0,2 \pm 0,2$ % (valeur obtenue par pycnométrie He pour laquelle l'incertitude de mesure est la plus faible) a été mesurée pour les mêmes scénarios d'irradiation. Par conséquent, **les changements de coordination du bore semblent bien corrélés aux changements de densité du verre ISG.**

- **Changement de dureté**

De même, la variation de dureté du verre ISG soumis à diverses conditions d'irradiation peut être discutée, avec une diminution de la dureté de 11% et 33% dans mon étude pour des irradiations aux électrons et aux ions Au respectivement, contre 26% pour l'auto-irradiation par désintégrations α (PEUGET, TRIBET ET AL. 2018). **Comme pour la densité, l'état d'endommagement de l'irradiation avec des électrons est bien inférieur à celui des deux autres conditions d'irradiation.**

La diminution relative de la microdureté du verre SON68 irradié avec des électrons de 2,5 MeV est de 10% (MIR, BOIZOT ET AL. 2016), ce qui est très similaire à ce qui a été obtenu dans mon travail pour le verre ISG. De plus, Peugeot et al. (PEUGET, NOEL ET AL. 2006, PEUGET, DELAYE ET AL. 2014), Karakurt et al. (KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016) et Mir et al. (MIR AND PEUGET 2020) ont également étudié la variation de microdureté du verre SON68 après irradiation avec des ions Au et ont observé une diminution comprise entre 30 % et 38 %. **Ainsi, le verre ISG semble bien simuler la réponse du verre SON68 aux changements de propriétés mécaniques avec l'irradiation.**

L'origine structurale du changement de dureté dans les verres borosilicatés a également été largement étudiée et discutée (PEUGET, NOEL ET AL. 2006, BARLET, KERRACHE ET AL. 2013, KILYMIS AND DELAYE 2014, PEUGET, DELAYE ET AL. 2014, KARAKURT, ABDELOUAS ET AL. 2016, YUAN, PENG ET AL. 2017, CHEN, REN ET AL. 2021). Quatre facteurs principaux sont régulièrement considérés, le changement de la coordination du bore avec l'augmentation du bore en configuration trigonale, l'augmentation du nombre de NBO dans le réseau vitreux, l'augmentation de la concentration de défauts ponctuels, et l'augmentation du volume libre du verre. Ces facteurs peuvent favoriser les deux mécanismes de déformation plastique dans les verres d'oxydes, le mécanisme d'écoulement plastique en offrant des points de fragilisation dans la structure vitreuse et le mécanisme de densification en offrant du volume libre dans le réseau vitreux. Le rôle de chaque facteur et sa contribution respective au changement de dureté n'est pas encore entièrement compris mais la diminution significative de la dureté après irradiation avec des électrons qui n'induit pratiquement aucun changement structural et de volume libre suggère que les défauts ponctuels générés par les collisions électroniques sont principalement responsables du changement de dureté du verre irradié avec des électrons. De plus, le même changement de dureté des verres BS3, ISG et SON68 sous irradiation ionique qui présentent différents changements de densité (à savoir un gonflement plus important pour le verre BS3) (MIR, MONNET ET AL. 2016) suggère que **la génération de volume libre, sous-jacente au gonflement du verre, n'est certainement pas le**

mécanisme principal pour expliquer la variation de dureté et que les changements structuraux du réseau sont très probablement les principaux effets à considérer.

6.4. Qu'en est-il du vieillissement complexe sous rayonnement du verre nucléaire ?

Le scénario de vieillissement sous rayonnement du verre nucléaire réel est une auto-irradiation simultanée sous l'effet des désintégrations β et α et des transitions γ (MIR, MONNET ET AL. 2017). Sachant qu'aucune installation d'irradiation utilisant des faisceaux d'ions et d'électrons ne permet de simuler un tel scénario d'irradiation et parce que les désintégrations bêta et les transitions gamma déposent une dose plus élevée dans le verre au cours des premiers siècles par rapport aux désintégrations alpha, l'utilisation d'irradiations séquentielles semble être actuellement la meilleure approche à utiliser (MIR, MONNET ET AL. 2017). Les désintégrations β et les transitions γ induisent des interactions rayonnement-matière similaires qui sont correctement simulées par l'irradiation avec des électrons dans la gamme du MeV. Les désintégrations alpha, qui induisent à la fois des interactions électroniques principalement dues aux particules alpha et des interactions nucléaires principalement dues aux noyaux de recul, sont mieux simulées en utilisant une irradiation ionique simultanée à double faisceaux. Une étude récente de Mir et al. (MIR AND PEUGET 2020) a proposé des critères spécifiques pour choisir les meilleures conditions pour simuler les deux particules opérant lors d'une désintégration α en utilisant des ions avec $Z < 10$ et une énergie supérieure à 1 MeV pour la simulation des particules alpha et des ions avec $Z > 20$ et une énergie inférieure ou égale à 5 MeV pour la simulation du noyau de recul (MIR AND PEUGET 2020).

Néanmoins, il a été montré qu'une irradiation avec des ions lourds est une approche prudente et majorante pour simuler l'auto-irradiation des désintégrations α car elle induit un état d'endommagement plus élevé dans le verre, sans prendre en compte l'effet de recuit induit par les particules α . Par conséquent, l'utilisation de l'irradiation avec des électrons et avec des ions lourds subséquents peut être considérée comme une approche prudente pour aborder le scénario d'irradiation complexe du verre nucléaire et étudier l'effet de couplage séquentiel entre les collisions électroniques, à faible valeur de S_e pour simuler l'impact des désintégrations β et des transitions γ , et les collisions nucléaires, à une valeur de S_n représentative de celle des noyaux de recul des désintégrations α . **La comparaison des trois scénarios d'irradiation et en particulier le fait que les scénarios Au et e⁻+Au induisent le même état d'endommagement suggère que les collisions nucléaires dominant les changements structuraux du verre et qu'aucun effet de couplage ou de synergie n'existe entre l'état endommagé par l'irradiation avec des électrons et les collisions nucléaires générées par les ions Au.** Par conséquent, cela traduit que la présence de défauts ponctuels dans la structure vitreuse ne change, ni la caractéristique principale de la cascade de déplacements générée par les ions Au, ni la phase de reconstruction de la structure vitreuse suite à la cascade de déplacements. En effet, il aurait pu être envisagé que la présence de défauts ponctuels générés par l'irradiation électronique dans la structure vitreuse entourant une zone endommagée par des collisions nucléaires dues aux ions Au, aurait pu modifier le chemin de reconstruction locale de la structure vitreuse en raison d'un mécanisme faisant intervenir les défauts préexistants, comme déjà observés dans d'autres situations (THOME, DEBELLE ET AL. 2013, MIR, PEUGET ET AL. 2015, WEBER, DUFFY ET AL. 2015).

Par conséquent, **les résultats actuels semblent suggérer que seule l'auto-irradiation par désintégrations α semble suffisante pour simuler le scénario d'irradiation complexe du verre**

nucléaire. Nous devons garder à l'esprit que dans la présente étude, nous n'avons pas exactement reproduit la cinétique d'accumulation de dose avec le temps et le rôle des particules alpha dans les effets de couplage potentiels avec les autres particules qui devraient être abordés pour répondre complètement à la question de la meilleure simulation du cas complexe de vieillissement sous irradiation du verre nucléaire.

7. Conclusion

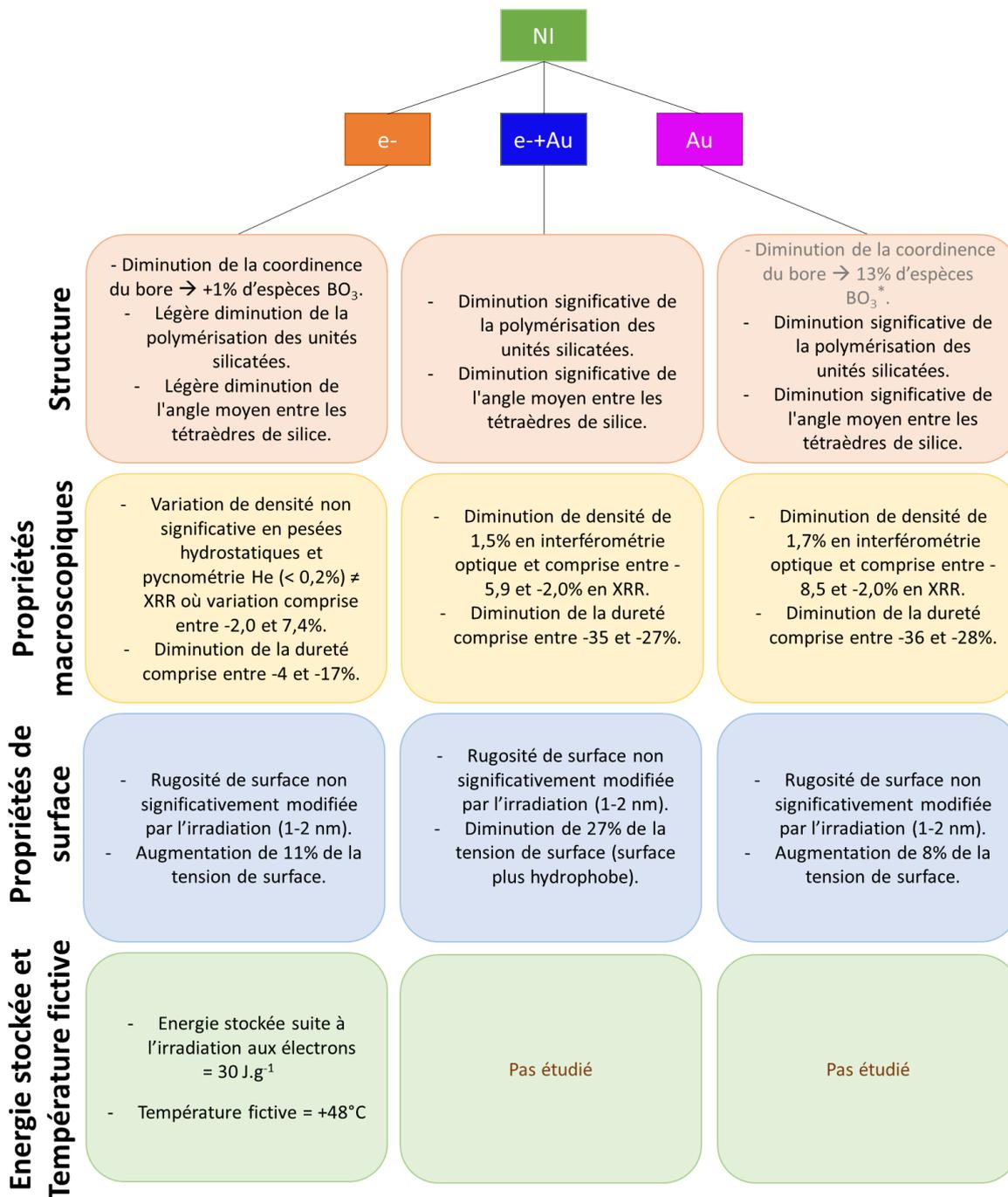
Ce chapitre a porté sur l'impact de trois scénarios d'irradiation sur le verre ISG à travers l'étude de l'effet de couplage entre les collisions électroniques à faible pouvoir d'arrêt, simulant les effets des désintégrations β et des rayonnements γ , et les collisions nucléaires, simulant les effets des noyaux de recul des désintégrations α , en comparant deux irradiations monofaisceaux (e^- et Au) à une irradiation séquentielle double faisceaux (e^- +Au) qui devrait mieux simuler le cas réel du vieillissement sous rayonnement du verre nucléaire.

Tout d'abord, nous avons montré que **l'irradiation avec des électrons de 2,5 MeV du verre ISG à une dose élevée de 3,25 GGy n'affecte que légèrement sa structure et ses propriétés macroscopiques**, montrant la très bonne stabilité du verre ISG vis-à-vis des collisions électroniques à faible pouvoir d'arrêt. Une énergie stockée d'environ 30 J.g^{-1} a été observée, qui semble provenir de l'existence de défauts ponctuels. Cependant, l'irradiation avec des électrons n'efface pas la structure du verre ISG héritée de sa fabrication initiale.

Deuxièmement, **les collisions nucléaires induites par les ions Au 7 MeV affectent de manière significative la structure et les propriétés du verre ISG, avec un état de dommage final similaire quel que soit le verre initial, c'est-à-dire un verre vierge ou un verre pré-irradié avec des électrons.** Cela démontre qu'il n'y a pas de couplage séquentiel ou d'effet synergique entre l'état d'endommagement induit par l'irradiation avec des électrons et les collisions nucléaires induites par l'irradiation avec des ions lourds. Pour continuer à aborder la simulation du vieillissement sous irradiation complexe du verre nucléaire, la prochaine étape serait d'étudier le couplage simultané potentiel de la perte d'énergie électronique à faible valeur de Se représentative des désintégrations β , de la perte d'énergie électronique à des valeurs représentatives de celles des particules α avec les pertes d'énergies par collisions nucléaires, avec des rapports de flux représentatifs du vieillissement par rayonnement du verre nucléaire.

Enfin, la comparaison de la réponse du verre ISG à diverses conditions d'irradiation permet de comparer pleinement son comportement avec celui du verre SON68. Il a été montré qu'aussi bien sous irradiation électronique, que sous irradiation avec des ions lourds, le verre ISG reproduit assez bien les changements de dureté et de densité du verre SON68, propriétés qui sont contrôlées par les changements du réseau vitreux. Le verre ISG peut donc être considéré comme un bon simulant vis-à-vis du vieillissement sous irradiation du réseau vitreux du verre SON68.

Fiche résumé du Chapitre 3



* Charpentier, T., L. Martel, A. H. Mir, J. Somers, C. Jégou and S. Peugot (2016). "Self-healing capacity of nuclear glass observed by NMR spectroscopy." Scientific Reports 6: 25499.

Chapitre 4 :
Impact d'une pré-irradiation
(dose électronique et/ou nucléaire)
sur l'altération du verre ISG

Ce quatrième chapitre a pour objectif de présenter l'impact des différents scénarios de pré-irradiation sur la cinétique d'altération du verre ISG. Maintenant que nous connaissons l'impact de l'irradiation sur la structure et les propriétés macroscopiques du verre ISG, voyons comment ce verre « modifié » se comporte lorsqu'il est altéré par l'eau.

Pour cela, les monolithes de verre ISG, endommagés selon différents scénarios d'irradiation décrits précédemment, ont ensuite été altérés dans de l'eau à 90°C, selon différents protocoles afin de s'intéresser à différents régimes d'altération du verre à court et long termes.

Dans un premier temps, les monolithes de verres ont été altérés sur une courte durée (< 24h) dans de l'eau pure ayant un pH ajusté à $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 9$ par un micro ajout de LiOH. Ces conditions d'altération permettent de décrire la cinétique initiale d'altération en fonction du pré-endommagement subi, cette cinétique initiale correspondant à l'hydrolyse du réseau vitreux. Cette étude fait l'objet du paragraphe 1.1 ci-après.

Par la suite, les plus forts progrès d'altération correspondant à la formation de la pellicule d'altération protectrice à la surface du verre et à l'établissement du régime de cinétique résiduel ont été explorés. La majeure partie de ce chapitre est consacrée à ces études à fort progrès de réaction. En effet, la compréhension du comportement à long terme du verre irradié et des mécanismes sous-jacents est importante pour se projeter ultérieurement en conditions de stockage géologique, sur des échelles de temps très longues. C'est l'objet du paragraphe 1.2 en ce qui concerne la cinétique d'altération et du paragraphe 2 pour la caractérisation des solides altérés. Pour cela, les monolithes de verre pré-endommagés ont été altérés dans de l'eau initialement pure, en étant placés sous un lit de poudre de verre (non irradiée) permettant d'apporter une surface réactive de verre au contact de l'eau très importante ($S/V = 200 \text{ cm}^{-1}$) et ainsi limiter la durée de l'étape d'hydrolyse du réseau vitreux et se focaliser sur les étapes mécanistiques ultérieures.

Par ailleurs, en complément de ces différentes expériences d'altération, il a été décrit dans le Chapitre 2 que des expériences d'altération sous irradiation γ in-situ avaient été mises en place (paragraphe 2.2). L'objectif de ces essais était de coupler l'effet de la dose (verres pré-irradiés avec des électrons et/ou des ions Au) et du débit de dose γ lors de l'altération des verres (source ^{60}Co) afin de se rapprocher du scénario complexe d'irradiation et d'altération que va subir le verre en conditions de stockage. Malheureusement, comme expliqué dans le Chapitre 2 (paragraphe 2.2), il s'est produit un incident qui a rendu les résultats inexploitable. Ainsi, les quelques données obtenues avant l'incident seront décrites en **Annexe 3** mais pas présentées dans la suite du manuscrit.

1. Etude de la cinétique d'altération

Afin d'étudier la cinétique d'altération du verre ISG, différents protocoles ont été mis en place. Un premier protocole permettant d'étudier le régime de vitesse initiale et un second le régime de vitesse résiduelle. Les différents paramètres expérimentaux ont été détaillés dans le Chapitre 2 (paragraphe 2.2).

1.1. Régime de vitesse initiale

L'étude du régime de vitesse initiale permet de s'intéresser aux premiers instants de l'altération du verre. Ce régime, comme décrit dans le Chapitre 1 (paragraphe 2.1), est contrôlé par

l'hydrolyse du réseau vitreux. Il correspond à une vitesse maximale d'altération et se caractérise par le relâchement congruent en solution des éléments chimiques composant le verre.

Ces essais d'altération en régime de vitesse initiale ont été tripliqués avec, pour chaque campagne, un essai sur un verre NI (non irradié) et un essai sur un verre Au. Pour rappel, ces expériences d'altération ont été menées à 90°C, à $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 9$ (solution de LiOH) et avec un rapport S/V de $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

Le suivi de l'altération a été effectué en faisant des prélèvements réguliers de la solution pendant une journée. Ces prélèvements ont d'abord été analysés par spectrophotométrie UV-visible puis par ICP-AES. Le silicium étant parfois difficile à doser par ICP-AES, nous avons préféré considérer pour l'exploitation des résultats la concentration en silicium trouvée par spectrophotométrie UV-visible. L'incertitude sur la concentration obtenue est de 10% en spectrophotométrie UV-visible. En ICP-AES, elle correspond à deux fois l'écart type des concentrations obtenues pour les différentes raies d'un élément. Elle est en général de 5% pour B, Na et de 10% pour Ca et Al.

L'expérience d'altération a duré 24 heures mais la vitesse initiale d'altération a été calculée à partir des relâchements en solution sur les 8 premières heures afin de garantir une concentration en silicium inférieure à 1 mg.L^{-1} et ainsi éviter l'influence d'un phénomène de saturation de la solution vis-à-vis de la silice dissoute sur la vitesse d'altération (FOURNIER 2015), ce qui arrive lorsque les limites en terme de durée de ce régime de vitesse initiale sont atteintes. De plus, pour les échantillons Au, au-delà de 8h d'altération l'épaisseur altérée devient supérieure à la profondeur irradiée (de 2 μm).

1.1.1 Résultats

A partir des relâchements en solution, les pertes de masses normalisées ont été calculées pour tous les éléments du verre (sauf le zirconium qui est très peu soluble à ce pH de 9,0). Les résultats sont donnés en **Annexe 5**. La Figure 78 représente la perte de masse normalisée des différents éléments en fonction de la durée d'altération pour les 6 échantillons.

La congruence est systématiquement observée pour B, Al et Ca (aux points aberrants près pour cet élément). Les relâchements en Na sont systématiquement plus élevés. Les relâchements en Si sont parfois congruents, parfois plus élevés. Pour ces éléments, il est possible qu'il s'agisse d'une pollution initiale du Savillex, ce qui conduit à décaler d'une valeur donnée (i.e. un offset) l'ensemble des concentrations relâchées pour un même essai. Quelques points peuvent ponctuellement sortir de la tendance observée, en ce qui concerne le calcium (points tracés en rouge et encadrés). Lorsque pour une même expérience, les relâchements en Ca sont trop disparates, ils n'ont pas été considérés dans l'exploitation ultérieure des résultats. C'est le cas pour les essais NI_1 et Au_1.

Il peut être observé que sur une durée de 8 heures, l'évolution des pertes de masse normalisées est linéaire en fonction du temps, quel que soit l'élément considéré et le type d'échantillon considéré (verre NI ou verre Au). Les pentes correspondantes sont globalement et visuellement similaires, pour un essai donné, quel que soit l'élément considéré. Ceci milite également pour l'hypothèse d'une pollution initiale dans le Savillex lorsque Na ou Si sont relâchés dans le lixiviat en plus forte quantité (tout en conservant une tendance similaire).

Ainsi, ces premières observations montrent que la pré-irradiation avec des ions Au ne modifie pas le comportement général du verre à l'altération en milieu dilué sur une durée de quelques heures.

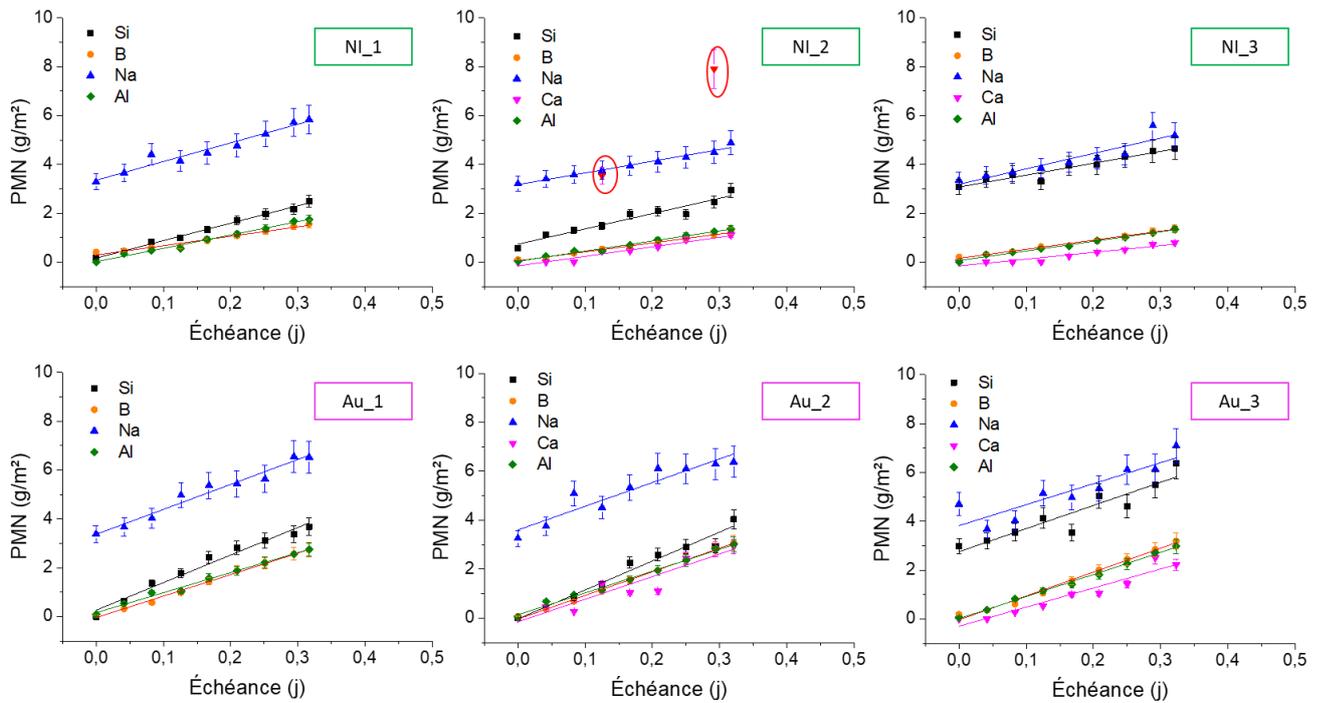


Figure 78 : Perte de masse normalisée (PMN) des différents éléments du verre en fonction de la durée d'altération pour les 3 essais sur l'échantillon NI (NI_1,2,3) et les 3 essais sur l'échantillon Au (Au_1,2,3).

Les points ont été ajustés afin d'en déduire la vitesse initiale d'altération pour chaque essai. D'après l'Équation 26 donnée dans le Chapitre 2, la pente obtenue pour chaque élément en Figure 78 correspond à la vitesse initiale en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$. Ainsi, le Tableau 26 permet de présenter les vitesses initiales obtenues pour tous les éléments et tous les essais. Nous observons que globalement, quel que soit l'élément considéré et la série (1, 2 ou 3) considérée, les vitesses initiales d'altération calculées :

- sont cohérentes entre elles pour les 3 essais réalisés sur un même type d'échantillon. Les résultats des expériences tripliquées ne sont pas significativement différents et seront exploités indifféremment par la suite.
- sont systématiquement plus faibles sur les verres non irradiés (verres NI) que celles calculées à partir des expériences réalisées sur les verres Au. Pour les verres NI, une vitesse initiale moyenne d'altération de $(5,0 \pm 1,8) \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ (ou de $2,0 \pm 0,7 \mu\text{m}\cdot\text{j}^{-1}$) est obtenue alors qu'elle est de $(9,5 \pm 1,0) \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ (ou de $3,8 \pm 0,4 \mu\text{m}\cdot\text{j}^{-1}$) pour les verres irradiés avec des ions Au. Il y a donc un impact d'une pré-irradiation avec des ions Au sur la valeur de la vitesse initiale d'altération. Afin de quantifier plus précisément cette augmentation de vitesse sur le verre irradié avec des ions Au, le facteur d'augmentation de la vitesse entre le verre NI et le verre Au pour un élément donné, noté F_i , a été calculé. Il est présenté dans la dernière colonne du Tableau 26.

Tableau 26 : Vitesse initiale d'altération en $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour chaque élément du verre et pour chaque essai. La moyenne est calculée sur tous les éléments et sur les 3 essais confondus. Pour les valeurs moyennes de vitesse, l'incertitude correspond à deux fois l'écart-type.

	NI_1	NI_2	NI_3	Au_1	Au_2	Au_3	F _i
Si	7,1	6,3	4,9	11,3	11,8	9,5	1,8
B	3,8	3,6	3,7	8,8	9,7	9,8	2,5
Na	7,6	4,8	6,3	10,2	9,7	8,6	1,5
Ca		3,9	2,8		9,2	7,8	2,5
Al	5,5	4,1	3,9	8,2	8,9	9,0	1,9
v₀ moyenne brute	5,0 ± 1,8			9,5 ± 1,0			
v₀ après prise en compte tranches non irradiées				10,0 ± 0,4			F _i moyen = 2,1 ± 0,5

La valeur moyenne de vitesse obtenue pour les essais sur le verre Au doit cependant être recalculée à l'aide de l'Équation 27 donnée dans le Chapitre 2 afin de prendre en compte le fait que les tranches de l'échantillon ne sont pas irradiées mais contribuent aux relâchements en solution, celles-ci correspondant à 10% de la surface totale altérée. Ainsi, la vitesse réelle d'altération des zones irradiées est de $10,0 \pm 0,4 g.m^{-2}.j^{-1}$.

Un facteur d'augmentation moyen entre la vitesse moyenne d'altération du verre irradié avec des ions Au et la vitesse moyenne d'altération du verre non irradié $F_{i \text{ moyen}}$ a pu être calculé. En considérant les incertitudes associées à chaque vitesse moyenne, ce facteur est compris entre 1,6 et 2,6. Cela signifie que l'irradiation avec des ions Au entraîne une augmentation de la vitesse initiale d'altération d'un facteur 2,1 en moyenne. Cette vitesse initiale d'altération plus élevée dans le cas des échantillons irradiés avec des ions Au traduit une différence de réactivité chimique aux tout premiers instants de l'altération. Nous allons discuter de cela dans le paragraphe suivant.

1.1.2 Discussion

Il est important de souligner que peu de données concernant la valeur de la vitesse initiale d'altération du verre ISG sont présentes dans la littérature et que les données publiées sont variables d'un auteur à l'autre. De plus, certaines études sont réalisées avec de la poudre de verre ISG (dont la surface a été mesurée par la méthode BET ou à l'aide de la surface géométrique de la poudre) et d'autres avec des monolithes. Pour pouvoir comparer les valeurs de vitesse initiale d'altération obtenues pour des poudres dont les surfaces considérées ont été mesurées par la méthode BET et celles obtenues pour des monolithes, il est nécessaire d'utiliser un facteur correctif de 1,9 (FOURNIER, ULL ET AL. 2016). Cependant, quand c'est la surface géométrique qui a été utilisée pour la détermination de la vitesse de la poudre, le facteur à appliquer est de 0,8 (FOURNIER, ULL ET AL. 2016).

L'une des études concerne les résultats de mon stage de Master 2 (GILLET 2018). Le même protocole expérimental que pour ma thèse avait été utilisé (pH 9, 90°C, S/V = 0,01 cm⁻¹). Certaines pastilles altérées au cours de mon stage n'étaient pas polies sur la tranche et présentaient donc une zone d'altération préférentielle. Ainsi, les résultats obtenus sur ces pastilles ne seront pas discutés ici. La vitesse initiale d'altération obtenue sur les pastilles entièrement polies était de 6,2 ± 0,8 g.m⁻².j⁻¹. Cette valeur se recoupe parfaitement avec les données de ma thèse où une vitesse initiale de 5,0 ± 0,9 g.m⁻².j⁻¹ a été trouvée.

P. Jollivet a travaillé à pH 9, S/V= 0,046 cm⁻¹ et à 90°C (données internes CEA non publiées dans la littérature ouverte) sur l'altération de poudres de verre ISG en vitesse initiale provenant du même batch d'élaboration que les monolithes de notre étude (stage et thèse). Il a obtenu un v₀ de 4,1 g.m⁻².j⁻¹. En appliquant le facteur correctif x 1,9, la vitesse initiale d'altération correspondante est de v₀ = 7,8 g.m⁻².j⁻¹. Cette valeur de vitesse n'est pas très éloignée de celle trouvée pendant mon stage de Master 2.

C. Jégou (JEGOU 1998) a également étudié la vitesse initiale d'altération de poudre de verre ISG (élaboré dans les laboratoires CEA) altérée à 90°C, S/V = 0,1 cm⁻¹ et pH 9, sur 2 jours. Il a trouvé un v₀ de 1,7 g.m⁻².j⁻¹. Après application du facteur correctif x 1,9, la valeur obtenue par C. Jégou devient v₀ (monolithe) = 3,2 g.m⁻².j⁻¹. La différence de vitesse peut être expliquée par un rapport S/V dix fois supérieur à celui utilisé dans notre étude (0,01 cm⁻¹) et à une durée de lixiviation également supérieure (2 jours contre 8-10h). Pour cette durée de 2 jours, les relâchements en Si en solution sont supérieurs à 1 mg.L⁻¹ dès les premières heures d'altération. Une recondensation peut donc être envisagée, entraînant la fin du régime de vitesse initiale et une vitesse d'altération commençant à se ralentir et donc inférieure à la valeur du v₀ attendue pour ce verre.

Gin et al. (GIN, WANG ET AL. 2020) ont aussi altéré de la poudre de verre ISG en régime de vitesse initiale, à pH 9, 90°C, à un S/V de 0,076 cm⁻¹ et pendant 5,7h. Ils ont obtenu un v₀ de 8,2 ± 2,5 g.m⁻².j⁻¹. Après application du facteur correctif de 0,8 (les auteurs ayant considéré la surface géométrique), la vitesse correspondante pour un monolithe est de 6,6 g.m⁻².j⁻¹. Cette vitesse est en parfait accord avec les données de mon stage et de ma thèse.

Inagaki et al. (INAGAKI, KIKUNAGA ET AL. 2013) ont réalisé des expériences de lixiviation à différents pH et à diverses températures sur le verre ISG du batch international et ont déduit par interpolation une formule permettant de déduire la vitesse d'altération (à 90°C) en fonction du pH : log v₀ (Si) = -1,56 + 0,236 × pH. Il en découle un v₀ (Si) de 3,7 g.m⁻².j⁻¹ à pH 9. Il convient cependant de noter que le protocole d'altération mis en place par Inagaki diffère de celui des autres (utilisation d'une cellule avec un débit). Ce résultat est intermédiaire par rapport à la valeur de vitesse initiale obtenue par C. Jégou et P. Jollivet et globalement plus faible que celui de la présente étude.

Ainsi, en considérant toutes les données de la littérature, **la vitesse initiale d'un verre ISG non irradié peut varier entre 3,2 et 7,8 g.m⁻².j⁻¹.**

Concernant les échantillons pré-irradiés, les résultats présentés précédemment indiquent que **la pré-irradiation avec des ions Au du verre ISG (simulant l'impact du noyau de recul de la désintégration α) a un léger impact sur la vitesse initiale d'altération.** En effet, un **facteur d'augmentation de (2,1 ± 0,5) a été obtenu sur la vitesse initiale d'altération du verre Au par rapport au verre NI.** Ce facteur d'augmentation est en parfait accord avec des données précédemment acquises (GILLET 2018), sur les mêmes verres et avec les mêmes conditions expérimentales où une

augmentation comprise entre 1,8 et 2,6 avait été obtenue. Ce facteur a été calculé en prenant en compte que les tranches des échantillons non irradiés n'étaient pas polies et pouvaient présenter une certaine rugosité qui avait été estimée sur la base de l'altération comparée de monolithes non irradiés polis ou non sur les tranches.

L'écart de vitesse initiale d'altération observée ici aux premiers instants de l'altération, signifie que **la réactivité chimique du verre Au vis-à-vis de la solution (de l'eau) est supérieure à celle du verre NI**. Dans le Chapitre 1 (paragraphe 2.1), il a été décrit que le régime de vitesse initiale était contrôlé par l'hydrolyse du réseau vitreux à travers la rupture de ses liaisons pontantes (Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O-Zr par exemple) par protonation ou hydroxylation des sites réactifs de surface. Ainsi, l'hydrolyse du verre est favorisée par une faible polymérisation du réseau vitreux (GODON, PEUGET ET AL. 2012). Or, il a été montré dans le Chapitre 3 (partie 1) que l'irradiation avec des ions Au entraînait une dépolymérisation du réseau vitreux du verre ISG avec notamment une conversion partielle des espèces BO_4 en espèces BO_3 .

Plusieurs auteurs ont discuté du rôle du bore en coordinence III dans le processus d'altération. En effet, Kapoor et al. (KAPOOR, YOUNGMAN ET AL. 2018) ont montré très récemment une **réactivité préférentielle du bore en coordinence III**, vu comme un acide de Lewis, avec l'eau agissant en tant que base de Lewis. De plus, il a été rapporté par Mansas et al. (MANSAS, DELAYE ET AL. 2017) une réactivité chimique augmentée (temps de prédominance de l'étape d'hydratation/interdiffusion plus court et coefficient de diffusion plus élevé) d'un verre contenant une proportion plus élevée de bore en coordinence 3.

De plus, Stone-Weiss et al. (STONE-WEISS, PIERCE ET AL. 2018) ont mis en évidence une diminution de la connectivité du réseau et une augmentation de la concentration de NBO associées à la création de bore en coordinence III. Ainsi, ils ont montré qu'un verre contenant plus d'unités avec des atomes de bore en coordinence III et donc ayant un réseau plus dépolymérisé, s'altère plus rapidement qu'un verre contenant davantage d'unités avec des atomes de bore IV. A la lumière de ces publications, **il est cohérent que le verre ISG pré-irradié avec des ions Au, plus dépolymérisé et comportant une proportion de bore en coordinence III plus importante que le verre ISG non irradié, s'hydrolyse plus vite que ce dernier.**

En complément, des auteurs (ANGELI, CHARPENTIER ET AL. 2018) ont montré qu'il existe un lien entre le désordre structural du verre ISG, qu'il soit induit thermiquement ou par irradiation, et sa durabilité chimique. En effet, le réseau silicaté de fibres telles que reçues (hypertrempées et donc structurellement plus désordonnées) a été hydrolysé 1,4 à 1,8 fois plus vite que des fibres recuites. Ces résultats complètent le fait que **la vitesse initiale d'altération du verre ISG est affectée par le désordre structural.**

En résumé, en termes d'interprétation mécanistique, plusieurs approches peuvent être considérées. En effet, il a été montré que la pré-irradiation avec des ions Au entraîne une conversion partielle des atomes de bore IV en atomes de bore III. Ainsi, après irradiation, le réseau du verre ISG est moins polymérisé. Cette diminution de la polymérisation peut permettre aux molécules d'eau d'accéder plus facilement au réseau vitreux et donc que le verre s'altère plus vite. Une autre approche consiste à considérer l'acido-basicité de Lewis des espèces boratées. En effet, une réactivité accrue du bore sous forme de B(III) par rapport au B(IV) peut être supposée. Cependant, il est tout à fait envisageable que ces deux mécanismes agissent de façon concomitante. Par ailleurs, il a été montré

dans le Chapitre 3 qu'après irradiation avec des ions Au, les unités silicatées sont moins polymérisées. Ainsi, cela fait moins de liaisons pontantes à casser pour hydrolyser un Si.

En comparaison, pour le verre SON68, il a été montré dans la littérature que la pré-irradiation avec des ions Au n'a pas d'impact sur la vitesse initiale d'altération (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007). En effet, la vitesse initiale du verre SON68 est d'environ $2 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, que le verre soit irradié avec des ions Au ou non irradié (PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007). Ce résultat est également observé sur des verres SON68 dopés en actinides et ayant cumulé une certaine dose de désintégrations α (WELLMAN, ICENHOWER ET AL. 2005, PEUGET, BROUDIC ET AL. 2007, TRIBET, ROLLAND ET AL. 2014). Cette absence d'impact d'un pré-endommagement aux ions Au peut être expliquée par la composition chimique plus complexe du verre SON68 par rapport au verre ISG. En effet, d'après les études sur l'impact de l'irradiation sur la structure du verre (Chapitre 3), il ressort qu'un verre complexe est probablement moins sensible à l'impact d'une dose cumulée alpha, ce qui pourrait se traduire par une sensibilité de la vitesse initiale d'altération à la pré-irradiation plus faible. Cette hypothèse semble soutenue par les études récentes (ANGELI, CHARPENTIER ET AL. 2018, ANGELI, TRIBET ET AL. 2018, GILLET 2018) qui suggèrent que la vitesse d'altération est étroitement liée à la proportion de B(III) dans le verre. Or, la proportion de B(III) augmente plus faiblement avec la dose cumulée α dans le verre SON68 que dans le cas du verre ISG (ANGELI, CHARPENTIER ET AL. 2018, ANGELI, TRIBET ET AL. 2018, GILLET 2018), ce qui pourrait être à l'origine de l'absence de variation de la vitesse d'altération en régime de vitesse initiale sur le verre SON68 avec la dose cumulée α .

1.2. Régime de formation de la pellicule d'altération

Dans cette partie, c'est l'atteinte du régime de vitesse résiduelle et ce régime lui-même qui sont étudiés. Pour cela, quatre expériences ont été menées (Tableau 12), avec des conditions d'altération identiques, explorant chacune des temps d'altération différents et complémentaires et mettant en œuvre des techniques analytiques différentes (XRR, MET, ToF-SIMS). Pour rappel, ces essais d'altération ont été menés à 90°C , à pH libre (9) et avec un rapport S/V de 200 cm^{-1} sur les différents échantillons de verre ISG NI, e-, Au et e-+Au. Le suivi de l'altération a été effectué en prélevant au cours du temps deux morceaux de verre (1 morceau NI+Au et 1 morceau e-(e-+Au)) et de la solution. Les monolithes altérés ont été caractérisés par XRR et/ou MET et/ou ToF-SIMS et la solution a été dosée par ICP-AES. Le Tableau 27 permet de rappeler les différentes expériences mises en œuvre.

Tableau 27 : Rappel des conditions d'altération et des outils de suivi de l'altération.

Régime étudié	Expérience d'altération sur une durée courte		Expérience d'altération sur une durée longue	
	Transition entre v_0 et v_r		v_r	
Echantillons étudiés	NI / Au	NI / e- / Au / e-+Au	NI / e-	NI / e- / Au / e-+Au
Poudre/monolithes	Poudre + monolithes			
S/V (cm-1)	200			
Température (°C)	90 ± 2			
pH90°C	9,1 ± 0,2			
Durée d'altération (j)	1h → 3j	5h → 23j	5j → 90j	15j → 584j
Outil de suivi de l'altération	XRR (+MET)	ToF-SIMS (+MET)	XRR	ToF-SIMS (+MET)
Numéro utilisé dans la suite du manuscrit	1	2	3	4

1.2.1 Suivi de la cinétique hors irradiation via la poudre de verre non irradié

Quelle que soit l'expérience considérée, la cinétique d'altération a été contrôlée à travers l'analyse de prélèvements réguliers du lixiviat par ICP-AES. Ces analyses de solution sont le reflet de l'altération de la poudre de verre ISG non irradié, placée au-dessus des monolithes. Cette poudre sert à augmenter la surface de verre qui s'altère et ainsi à limiter la durée de l'étape d'hydrolyse du réseau vitreux afin de se focaliser sur les étapes mécanistiques ultérieures. En d'autres termes, ceci permet d'atteindre plus rapidement le régime de vitesse résiduelle qui souhaite être étudié. Afin d'identifier l'atteinte de ce régime, les concentrations en Si, le pH (Figure 79) et les pertes de masses normalisées des éléments traceurs de l'altération (B et Na) ont été tracés en fonction de la durée d'altération (Figure 80a et Figure 80b). Dans la suite du chapitre, les résultats obtenus sur les monolithes altérés seront comparés à ceux de S. Mougnaud (MOUGNAUD 2016) qui a travaillé sur un verre ISG irradié avec des ions Au et altéré pendant 82 jours dans les mêmes conditions. Ainsi, avant de comparer les données sur le solide, comparons les données en solution (Figure 80c). Les valeurs détaillées sont présentées en **Annexe 6**.

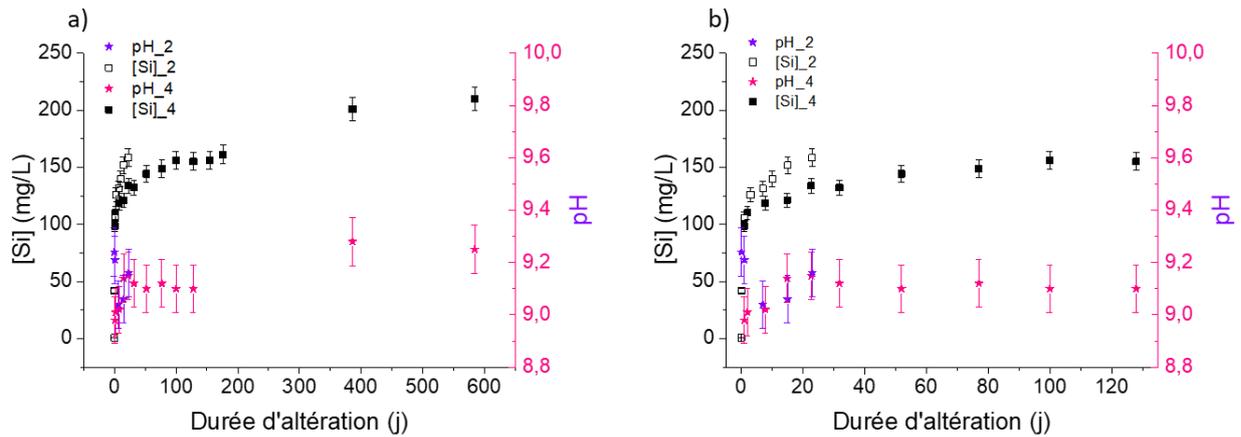


Figure 79 : Evolution de la concentration en Si mesurée par ICP-AES et du pH pour les expériences 2 et 4.

Le pH mesuré à 90°C se situe dès les premières heures au-dessus de 9,0 puis se stabilise dès 10-15 jours d'altération à une valeur de $(9,1 \pm 0,2)$. Ceci indique indirectement une stabilisation du milieu d'altération. En parallèle, l'augmentation de la concentration en silicium en fonction du temps devient moins forte autour des 10 premiers jours d'altération, ce qui marque la phase de chute de vitesse et l'atteinte du régime de vitesse résiduelle. Sur les temps longs, la concentration élémentaire en Si en solution augmente légèrement. Ceci est en accord avec une légère augmentation du pH. En effet, il a été montré que lorsque le pH augmente, H_4SiO_4 se déprotonne en $H_3SiO_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$ ce qui peut conduire à des teneurs en silicium totales plus élevées en solution (ROLLAND 2012). Une modélisation à l'aide du logiciel CHESS (**Annexe 7**) indique toutefois que l'activité en $SiO_2(aq)$, espèce en pseudo-équilibre avec la pellicule d'altération qui se forme, est stable sur toute la durée de l'expérience depuis les premiers jours d'altération. Ceci témoigne de l'atteinte et du maintien d'un état stationnaire propice à la formation de la pellicule d'altération.

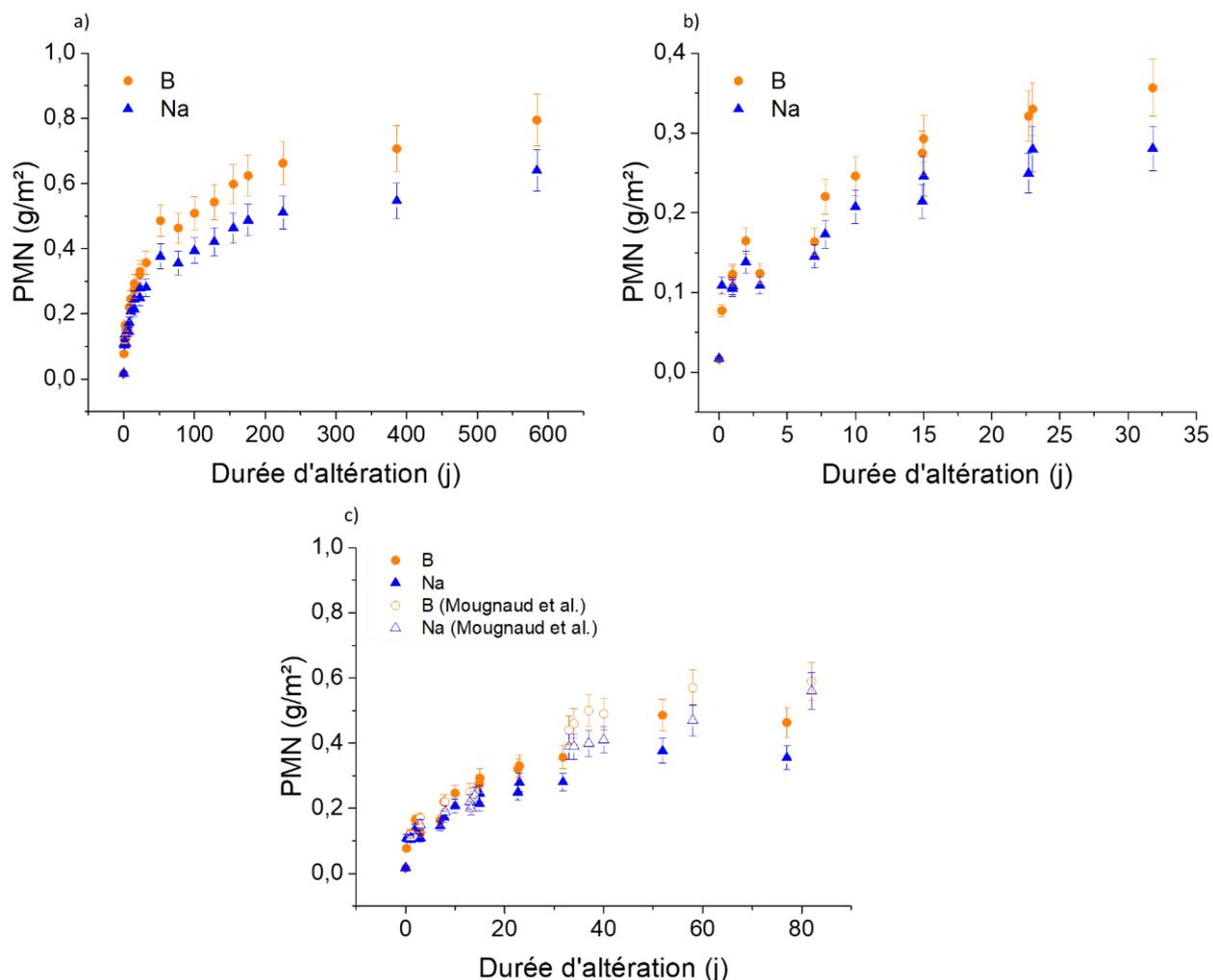


Figure 80 : Pertes de masse normalisées, en fonction de la durée d'altération, calculées à partir des concentrations en bore et en sodium déterminées par ICP-AES sur des prélèvements réguliers de lixiviat. Résultats obtenus pour les expériences 2 et 4 (a). Zoom sur les temps courts (b). Comparaison avec les résultats obtenus par S. Mougnaud (MOUGNAUD 2016) au cours de sa thèse, entre 13 et 82 jours (c).

En ce qui concerne les éléments traceurs de l'altération, d'après la Figure 80, les relâchements en B et Na sont assez proches et peuvent être considérés comme congruents aux incertitudes près. Un ralentissement de ceux-ci en fonction du temps peut être observée à partir de 10 jours d'altération, ce qui indique le début du régime de vitesse résiduelle. De plus, pour le bore comme pour le sodium, nos données en solution sont en accord avec celles de S. Mougnaud (MOUGNAUD 2016), ce qui indique la bonne reproductibilité des expériences et la robustesse du protocole de lixiviation ainsi mis en œuvre.

1.2.2 Suivi de la cinétique d'altération hors irradiation via les monolithes non irradiés

Il a été décrit précédemment que le suivi de l'altération du verre non irradié pouvait se faire à la fois au travers de l'étude des relâchements en solution des éléments provenant de l'altération de la poudre de verre non irradié et de l'étude des monolithes de verre non irradié (verre NI) présents sous la poudre. Intéressons-nous désormais au comportement de ces derniers.

1.2.2.1 Exploitation d'un profil ToF-SIMS

L'outil le plus largement utilisé au cours de mon travail de thèse pour déterminer l'épaisseur de la pellicule d'altération est le ToF-SIMS. Cette technique permet d'avoir une information semi-quantitative de la répartition des éléments en fonction de la profondeur de l'échantillon. Un exemple est donné en Figure 81 : il s'agit d'un monolithe de verre ISG non irradié et altéré pendant 23 jours. Les tendances des profils ne changeant pas au cours du temps, l'échantillon altéré pendant 23 jours a été choisi de façon arbitraire pour illustrer la répartition des éléments en profondeur. Une double normalisation des signaux élémentaires bruts est réalisée. Les profils élémentaires sont d'abord normalisés par rapport au profil du zirconium (sauf pour le proton), considéré comme entièrement retenu au sein de la pellicule d'altération. Puis les profils sont normalisés par rapport à la valeur dans le verre non altéré (sauf pour le proton) afin de pouvoir comparer l'allure des profils pour les différents éléments et les différents échantillons. Dans la suite du chapitre, les profils ToF-SIMS obtenus pour les échantillons irradiés ne seront pas présentés car il n'y a pas de différence avec ce qui est montré arbitrairement pour le verre NI mais ils sont donnés en **Annexe 8** à titre d'exemples. En effet, aucune différence de composition chimique entre les pellicules d'altération des différents verres n'a été relevée.

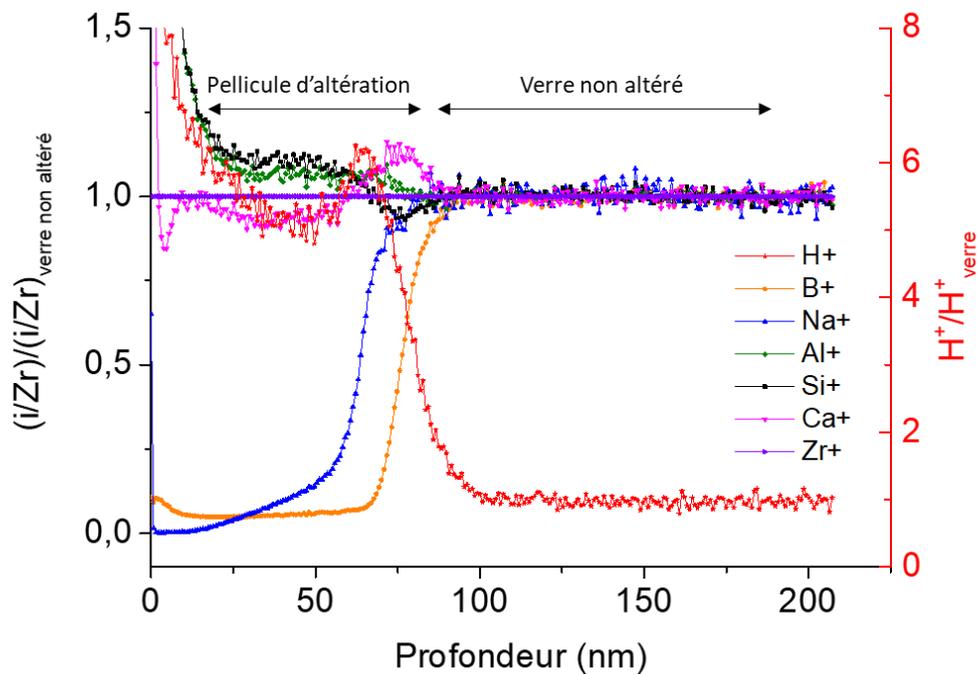


Figure 81 : Profil ToF-SIMS des différents éléments i selon la profondeur (exemple de l'échantillon non irradié altéré pendant 23 jours), après double normalisation du signal élémentaire brut.

Les profils de B et Na (éléments traceurs de l'altération) permettent de mettre en évidence l'interface entre le verre non altéré et la pellicule d'altération. En effet, ces éléments, traceurs de l'altération, ne sont pas ou très peu retenus dans la pellicule d'altération. Le front de concentration en B et Na marquent donc l'interface entre le verre non altéré et la pellicule d'altération. L'allure de ces deux profils est la même mais avec un décalage de 14 nm pour le profil de Na (dans le cas du profil à 23 jours d'altération, illustré dans la Figure 81). Dans mon étude, ce décalage, d'une valeur comprise

en 10 et 20 nm, a été observé pour tous les scénarios et pour toutes les durées. Ainsi, il semblerait qu'à l'interface entre le verre et la pellicule d'altération se trouve une couche d'environ 10 à 20 nm appauvrie en B mais encore riche en Na. Cette couche présentant un gradient pourrait être formée par un mécanisme d'interdiffusion : les relâchements en B semblent précéder ceux en Na (MOUGNAUD 2016). Ainsi, cette augmentation brutale de la concentration en bore dans l'échantillon nous a permis d'avoir accès à l'épaisseur de la pellicule d'altération. La méthode de détermination de l'épaisseur altérée est détaillée dans le Chapitre 2 (paragraphe 3.5.1).

Concernant Al et Si, leur teneur est relativement constante entre le verre et la pellicule d'altération avec un léger appauvrissement en Si à l'interface.

Le Ca est légèrement moins présent dans la couche d'altération par rapport au verre non altéré mais témoigne d'un enrichissement à l'interface verre non altéré / pellicule d'altération. Cet écart de teneur entre la pellicule d'altération et le verre non altéré peut être expliqué par un effet de matrice malgré la normalisation par rapport au Zr.

Le profil du proton a une tendance inverse par rapport au B et au Na. En effet, il est présent dans la pellicule d'altération mais pas dans le verre non altéré. Ces protons proviennent de l'eau qui, au cours de l'altération du verre, pénètre dans la pellicule d'altération. Ils viennent en partie aussi de la formation des liaisons Si-OH ou Al-OH qui se forment dans la pellicule d'altération. Ce phénomène est marqué par un enrichissement en proton de la pellicule d'altération mais aussi 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 (BOUYER, GENESTE ET AL. 2006, MOUGNAUD 2016). Cet enrichissement en proton à l'interface a déjà été observé dans d'autres études (CHAVE 2007). Plusieurs hypothèses données dans la thèse de S. Mougnaud (MOUGNAUD 2016) 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 d'abrasion en ToF-SIMS (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 cet endroit précis. Toutefois, ce pic n'est pas observé systématiquement pour tous mes échantillons ni dans la littérature, cet enrichissement peut donc dépendre des conditions d'altération ou d'analyse.

1.2.2.2 Exploitation des analyses XRR

Comme décrit dans le Chapitre 3, la XRR permet d'obtenir la densité électronique du verre. Cet outil donne accès à d'autres paramètres tels que la densité électronique de la pellicule d'altération, la rugosité de l'interface entre le verre non altéré et la pellicule d'altération mais aussi la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et la solution et l'épaisseur de la pellicule d'altération. Le modèle utilisé ainsi que les paramètres d'ajustement sont décrits en **Annexe 9**. Cependant, la XRR permet de sonder une épaisseur maximale de 300 nm, donc cette technique ne peut plus être utilisée pour mesurer l'épaisseur de la pellicule d'altération des échantillons à partir du moment où elle excède 300 nm. Pour exemple, des courbes XRR de l'échantillon NI sont présentées en Figure 82a (avec un

zoom sur l'échantillon NI altéré 109 jours en Figure 82b). En Figure 82c, Figure 82d et Figure 82e sont données des exemples de courbes XRR pour les échantillons e-, Au et e+Au respectivement. Les ajustements de ces données réalisés à l'aide du logiciel Reflex sont indiqués en pointillés noirs. L'épaisseur de la pellicule d'altération va ainsi être obtenue à partir de l'ajustement des oscillations. Plus de détails sont donnés en **Annexe 9**.

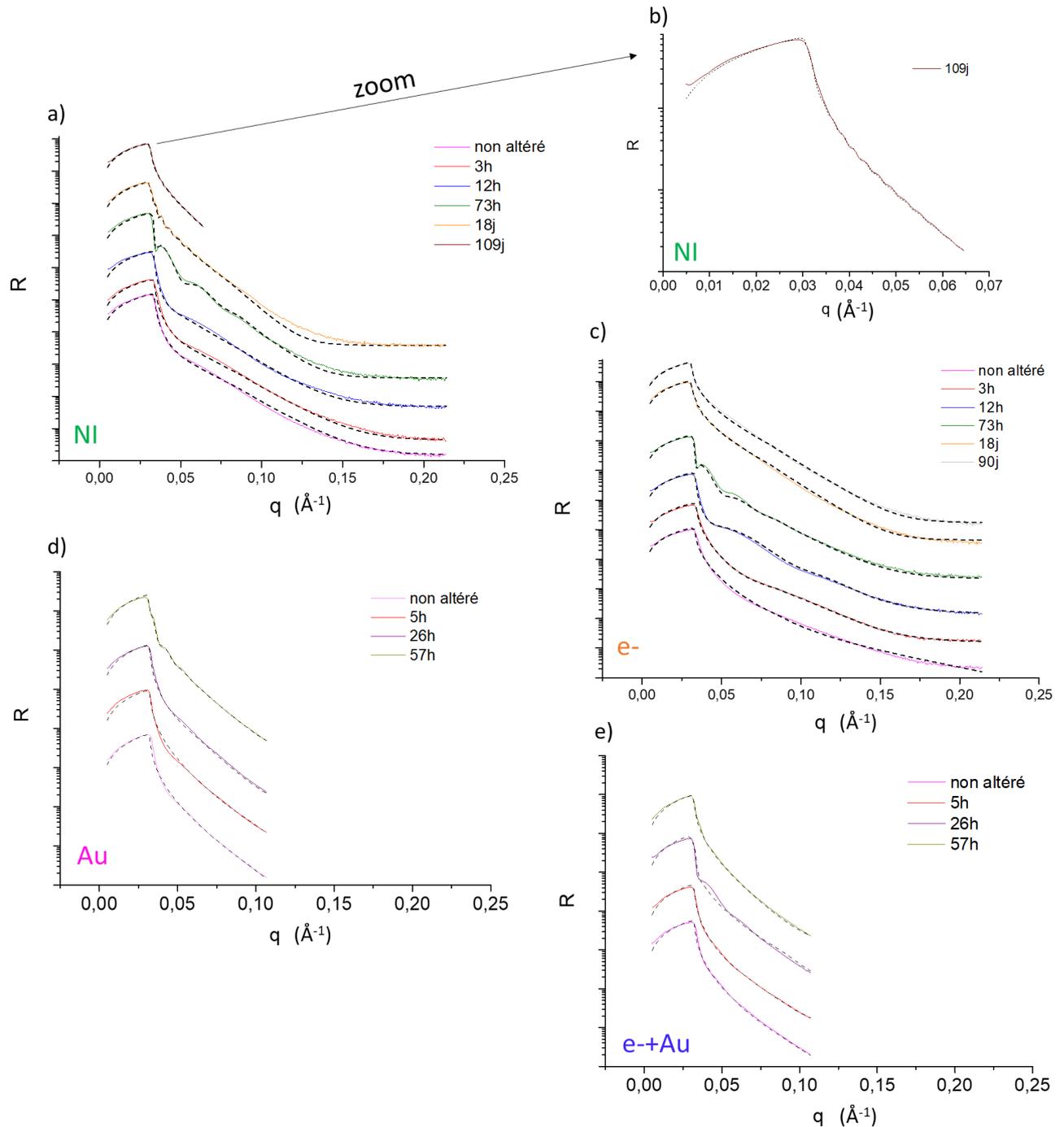


Figure 82 : Exemples de courbes de réflectivité décalées en échelle logarithmique pour les différents scénarios : NI (a), e- (c), Au (d) et e+Au (e). Un zoom des résultats obtenus pour le verre NI altéré pendant 109 jours est donné en (b) afin de mettre en évidence l'amplitude des oscillations qui permettent de déterminer l'épaisseur de la pellicule d'altération. Par exemple, pour cet échantillon, elle est de 165 nm. Les ajustements de ces courbes réalisés à l'aide du logiciel Reflex sont donnés en pointillés noirs.

1.2.2.3 Exploitation des observations MET

Des lames FIB ont été préparées de façon à visualiser les échantillons altérés sur la tranche, dans le but de faire des observations MET en mode cryogénique afin d'étudier si la pellicule d'altération est bien homogène en épaisseur, de mesurer cette épaisseur et d'observer la porosité de la pellicule d'altération. A titre d'exemple, une image MET de l'échantillon irradié avec des électrons et altéré pendant 584 jours est présentée en Figure 83. Nous pouvons y voir la pellicule d'altération, le verre non altéré et l'interface entre les deux. Cette interface étant bien parallèle à la surface de l'échantillon, il est possible de mesurer l'épaisseur de la pellicule d'altération. Ainsi, plusieurs mesures par image ont été réalisées et cela a été répété sur diverses images. Une zone poreuse est visible au centre de la pellicule d'altération. Nous reviendrons plus en détail sur cette porosité ultérieurement.

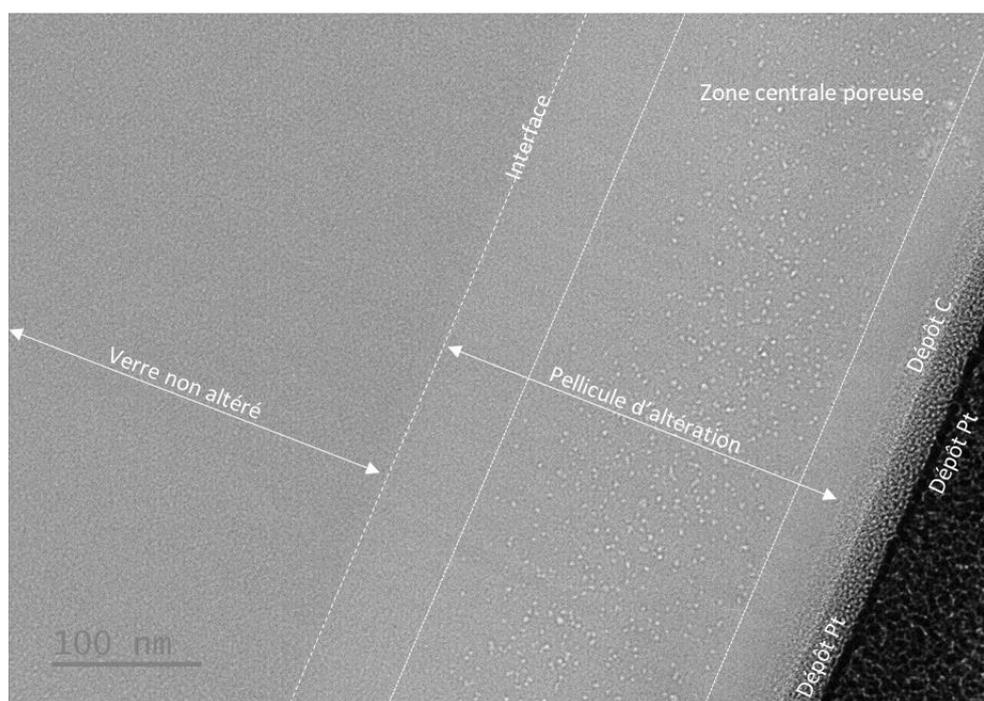


Figure 83 : Image MET en mode cryogénique d'un verre ISG irradié avec des électrons et altéré pendant 584 jours. Des repères visuels indiquent les zones d'intérêt. Les dépôts C et Pt utilisés lors de la préparation de la lame FIB sont illustrés mais ne présentent pas d'importance.

1.2.2.4 Comparaison de l'épaisseur de la pellicule d'altération obtenue avec les différentes techniques

Il a été décrit précédemment que l'épaisseur de la pellicule d'altération pouvait être obtenue à l'aide de différents outils tels que le ToF-SIMS, la XRR et le MET sur la tranche des échantillons altérés. Ainsi, la Figure 84a permet de comparer pour le verre NI, l'épaisseur trouvée à l'aide des différentes techniques. Un zoom sur les temps courts est donné en Figure 84b afin d'apprécier la superposition des points. En effet, les valeurs obtenues avec les trois outils sont en accord sauf pour le dernier point à 584 jours où il y a un écart significatif entre les valeurs obtenues par MET et par ToF-SIMS. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en MET la surface observée est très localisée (zone observée d'une longueur de l'ordre de quelques microns) par rapport au ToF-SIMS qui sonde une surface plus importante

(moyenne sur un carré analysé de 60 μm de coté). Néanmoins, à certains points aberrants près, **les trois outils mènent à la même épaisseur de pellicule d'altération**. Ainsi, les points seront considérés par la suite comme un seul jeu de données. **Ce travail a été effectué pour les autres scénarios et une cohérence entre les techniques a également été obtenue.**

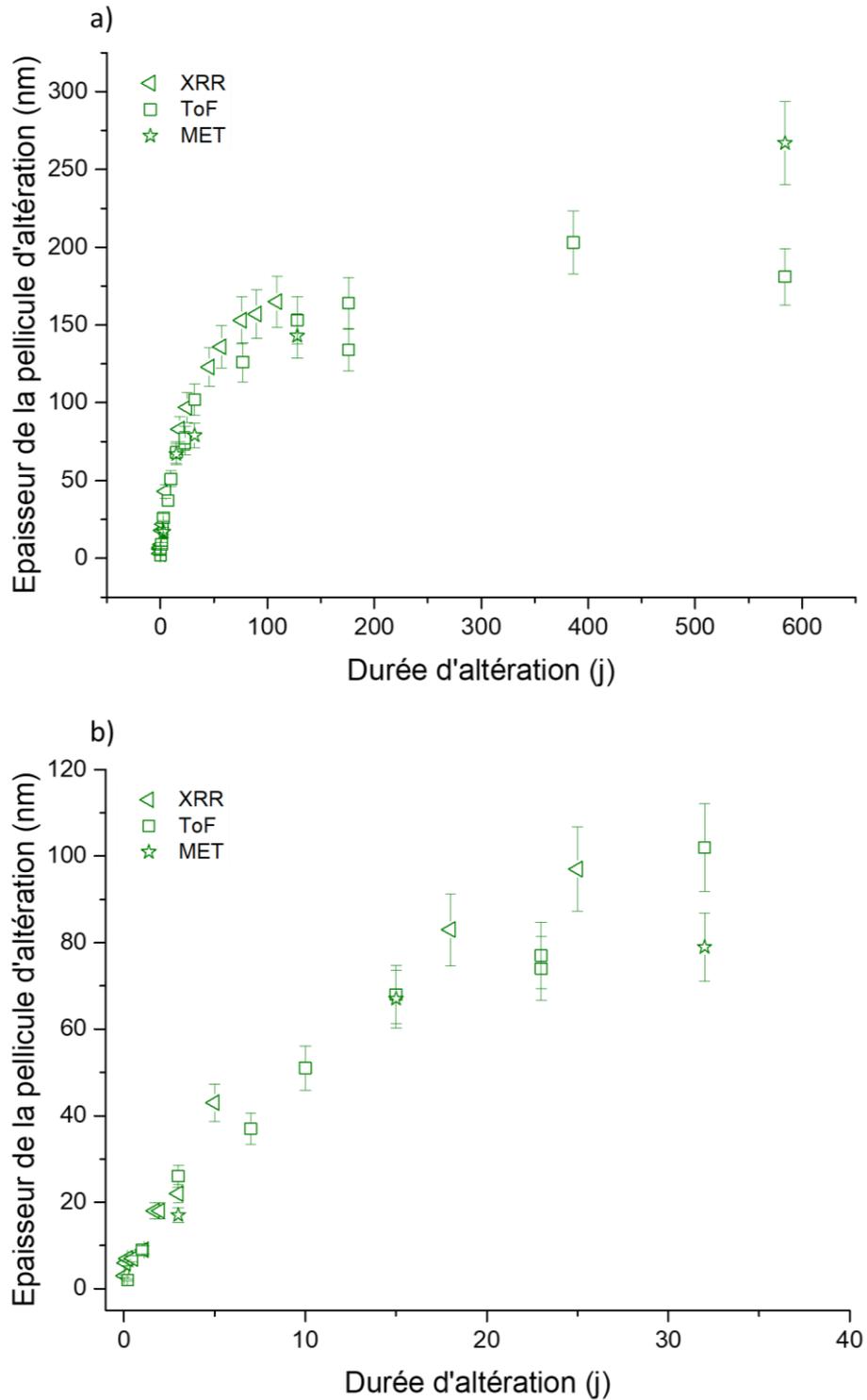


Figure 84 : Comparaison de l'épaisseur de la pellicule d'altération obtenue avec les différentes techniques, pour le verre non irradié (a). Zoom sur les temps courts d'altération (b).

1.2.2.5 Comparaison des résultats obtenus sur la poudre et les monolithes

Il a été discuté précédemment que le suivi de l'altération pouvait se faire soit par l'utilisation de poudre ou de monolithes. Les données sur la poudre de verre non irradié donnent accès à une épaisseur équivalente altérée qui peut être calculée à partir des pertes de masse normalisée, alors que les données sur les monolithes permettent d'avoir directement l'épaisseur de la pellicule d'altération.

La Figure 85 permet de comparer l'épaisseur altérée obtenue sur la poudre (par ICP-AES) de verre non irradié et celle des monolithes non irradiés (ToF-SIMS, MET et XRR) en fonction de la durée d'altération.

D'après la Figure 85, il existe un écart entre l'épaisseur altérée déterminée à partir des données sur la poudre et l'épaisseur de la pellicule d'altération sur les monolithes placés en dessous de celle-ci dans le Savillex. Cet écart a déjà été observé dans la littérature (JOLLIVET, ANGELI ET AL. 2008) et a été attribué à un S/V apparent différent entre le cœur de la poudre et la surface des monolithes. Une autre étude (FOURNIER, ULL ET AL. 2016) a été consacrée à l'étude de la vitesse initiale d'un verre ISG en fonction de la surface considérée (surface d'un monolithe, surface géométrique d'une poudre ou surface mesurée par BET d'une poudre). Les auteurs (FOURNIER, ULL ET AL. 2016) ont ainsi montré qu'il était nécessaire de multiplier la vitesse initiale obtenue sur la poudre par un facteur correctif de 1,9 afin d'avoir la vitesse initiale mesurée sur les monolithes. Dans notre cas, c'est l'inverse. En effet, la vitesse obtenue sur la poudre est plus élevée que celle des monolithes. Une autre hypothèse consiste à dire qu'il s'agit d'un artefact lié au retrait de la pellicule d'altération lorsqu'elle est séchée (GIN AND MESTRE 2001, REBISCOUL 2004, REBISCOUL, VAN DER LEE ET AL. 2004, GIN, NEILL ET AL. 2016). Néanmoins la prise en compte de cette hypothèse seule conduirait à un rétrécissement d'environ 50% de l'épaisseur de la pellicule d'altération lors du séchage, ce qui paraît peu probable. Néanmoins une combinaison de ces deux phénomènes conduisant à une différence de S/V apparent entre la poudre et les monolithes demeure plausible.

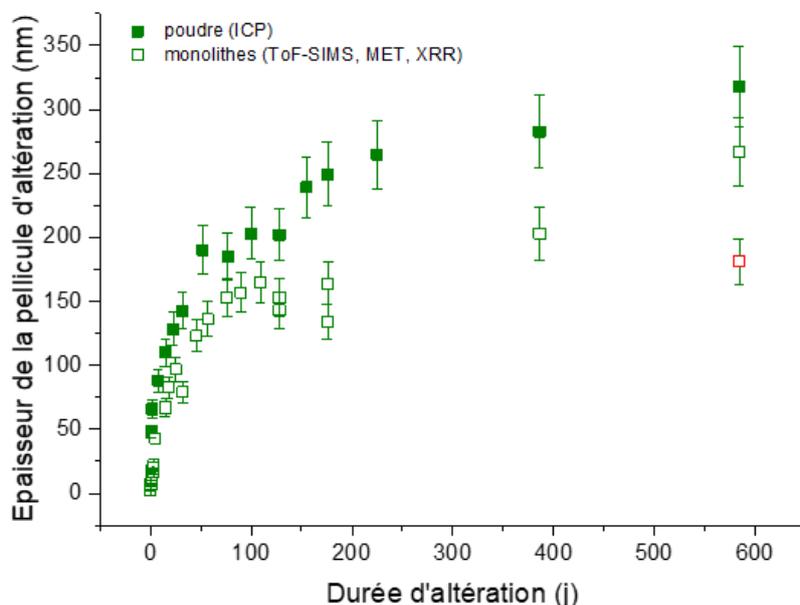


Figure 85 : Évolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération calculée d'après l'analyse ToF-SIMS (profil du bore), MET et XRR des monolithes non irradiés (symboles vides) ou d'après les relâchements en bore dans le lixiviat représentatifs de la poudre de verre (symboles pleins).

Il existe donc un écart entre l'épaisseur équivalente obtenue pour la poudre et l'épaisseur de la pellicule d'altération obtenue pour les monolithes. Néanmoins, même s'il existe un écart significatif entre poudre et monolithes (Figure 85), les mêmes tendances sont observées concernant la cinétique d'altération du verre ISG. Dans les deux cas, les épaisseurs altérées augmentent de moins en moins vite en fonction du temps. Ce point sera détaillé quantitativement ultérieurement.

Enfin, il est également important de préciser que les données concernant la poudre ne seront pas réutilisées par la suite. Elles servent uniquement à vérifier si l'altération se déroule correctement en comparant nos données à celles de la littérature par exemple.

1.2.3 Suivi de la cinétique via les monolithes non irradiés et irradiés

L'objectif ici est d'étudier, à partir de l'épaisseur de la pellicule d'altération, l'impact de chaque scénario de pré-irradiation sur le comportement à l'altération du verre.

L'épaisseur de la pellicule d'altération a été déterminée par ToF-SIMS, MET et XRR. En complément, des essais en spectroscopie Infrarouge en mode transmission ont été menés afin de suivre l'évolution de la bande de l'eau. Cependant, certaines précautions n'ont pas été prises donc les résultats ne sont pas exploitables. Les spectres ne seront donc pas présentés dans la suite du manuscrit mais en **Annexe 10** car il s'agit d'une technique qui pourrait être utilisée à l'avenir dans le suivi de l'altération des verres.

Dans les figures qui suivent, un seul jeu de données est considéré quelle que soit la technique utilisée. La Figure 86a, la Figure 86b, la Figure 86c et la Figure 86d permettent de présenter l'évolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération au cours du temps pour tous les scénarios. La Figure 86e permet de comparer les scénarios deux par deux. Les valeurs d'épaisseur de la pellicule d'altération sont données dans l'**Annexe 6**.

Il ressort de l'observation de ces figures qu'il existe deux groupes de points : un premier groupe comprenant les verres NI et e- et un autre pour les verres Au et e-+Au. Ainsi, les verres NI et e- semblent avoir le même comportement à l'altération, sauf éventuellement pour la durée d'altération la plus longue (584 jours). Pour les verres Au et e-+Au, l'épaisseur de la pellicule d'altération augmente beaucoup plus rapidement au cours du temps que pour le verre e- ou le verre non irradié et les valeurs observées sont identiques aux incertitudes près au sein de ce deuxième groupe. Ainsi, le verre e- s'altère de façon similaire au verre NI. Ce constat est cohérent avec les faibles modifications structurales et de propriétés macroscopiques suite à une irradiation avec des électrons discutées dans le Chapitre 3. Concernant le deuxième groupe d'échantillons, à savoir les verres Au et e-+Au, sur les 584 jours d'altération l'épaisseur de leur pellicule d'altération est comparable et toujours supérieure à celle des verres NI et e-. Cela signifie qu'il n'existe pas de couplage séquentiel ou d'effet synergique entre l'état d'endommagement induit par l'irradiation avec des électrons et les collisions nucléaires induites par l'irradiation avec des ions lourds sur le comportement à l'altération du verre. Nous en déduisons que, **tout comme les résultats obtenus sur la structure et les propriétés macroscopiques du verre (Chapitre 3), l'impact du noyau de recul sur le comportement à l'altération conduit aux modifications de comportement les plus élevées**. D'autres auteurs (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018, PEUGET, TRIBET ET AL. 2018, LONARTZ, DOHMEN ET AL. 2019) ont également mis en évidence un lien entre modifications structurales et des propriétés macroscopiques du verre et comportement à l'altération.

A titre d'exemples, à 23 jours l'épaisseur de la pellicule d'altération est de 77 nm, 96 nm, 361 nm et 469 nm (valeurs obtenues en ToF-SIMS) pour les verres NI, e-, Au et e+Au respectivement. A 386 jours, elle est de 203 nm, 188 nm, 646 nm et 663 nm pour les verres NI, e-, Au et e+Au respectivement. Ces données confirment que, sur le court terme comme sur le long terme, l'épaisseur de la pellicule d'altération du verre NI est proche de celle du verre e- et il en est de même pour les verres Au et e+Au.

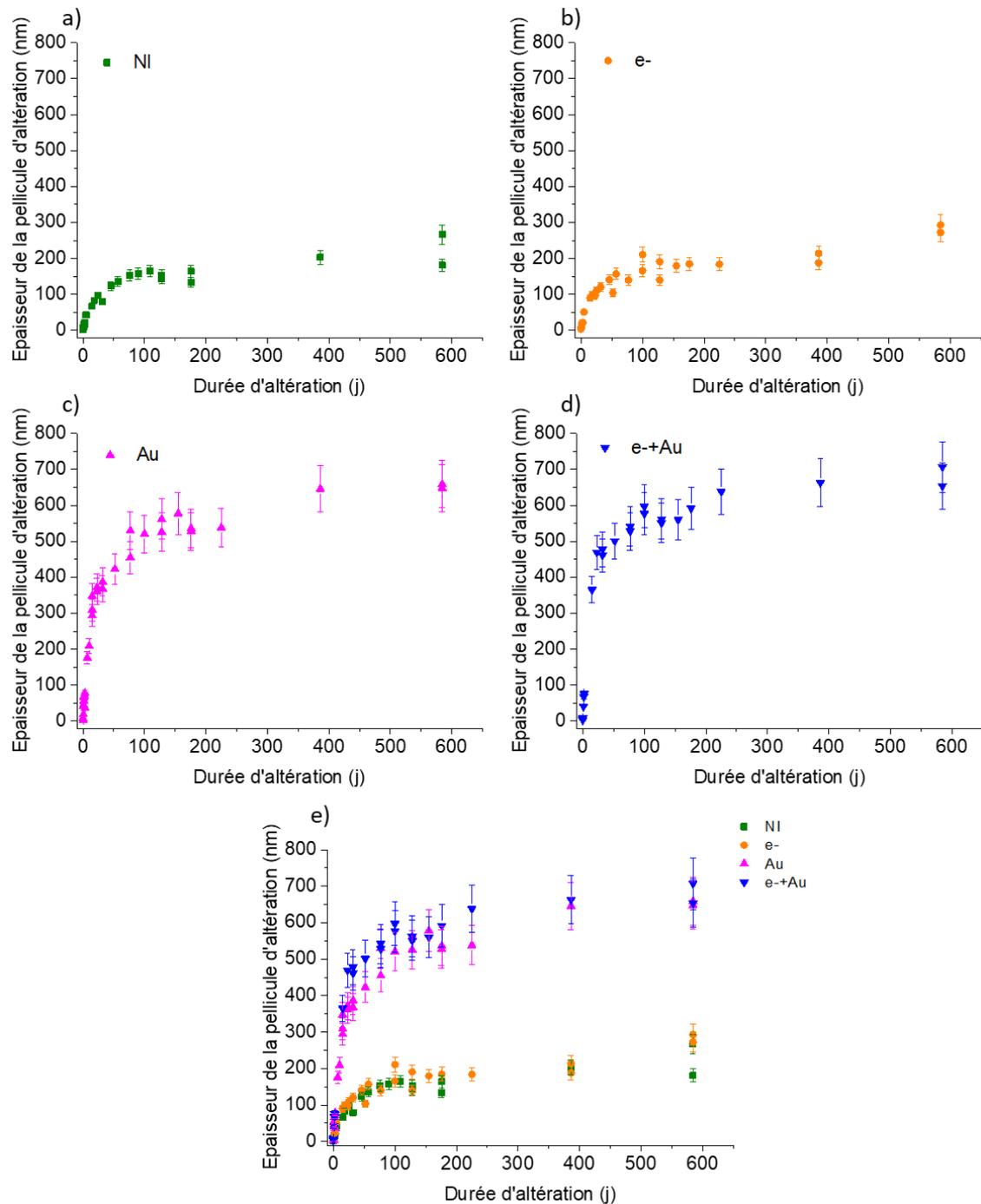


Figure 86 : Epaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la durée d'altération pour les 4 scénarios séparément (a, b, c et d). Comparaison entre tous les scénarios (e).

1.2.4 Discussion

Dans cette partie, nous allons présenter les méthodes utilisées dans la littérature pour traiter les données d'altération et celle qui a été choisie pour interpréter nos résultats afin de comparer in fine les vitesses résiduelles obtenues pour chaque scénario.

1.2.4.1 Choix du modèle d'interprétation

Il a été observé en Figure 86 que quel que soit le scénario d'irradiation mis en œuvre avant l'altération, et même sur verre non irradié, l'épaisseur de la pellicule d'altération augmente de plus en plus lentement au cours du temps. Pour traduire cette observation, plusieurs approches sont décrites dans la littérature.

Certains auteurs utilisent une loi de décroissance exponentielle, telle que décrite par l'Équation 31 (LEDIEU 2004, ARAB, CAILLETEAU ET AL. 2008) :

$$PMN(t) = C0 + C1 \left(1 - e^{-\frac{t}{c2}} \right) \quad \text{Équation 31}$$

Avec PMN (t) la perte de masse normalisée en bore en chaque point, C0 la valeur de la PMN à t=0, C1 la valeur de la PMN au niveau du plateau (quand la vitesse se stabilise) et C2 la valeur à l'inflexion de la courbe, aussi appelé temps caractéristique de la chute de vitesse.

Cette formule a été appliquée à nos résultats et est détaillé dans l'**Annexe 11**. Néanmoins, elle est utilisée dans la littérature pour décrire des temps plus courts d'altération (au maximum 200 jours dans des conditions similaires de S/V) donc elle ne s'avère pas idéale pour décrire nos résultats, notamment dans le cas des échantillons irradiés avec des ions Au. Ainsi, ce traitement des résultats est présenté en **Annexe 11** mais n'a pas été retenu pour la suite de notre étude.

D'autres auteurs décrivent plus précisément ce ralentissement de l'altération en traçant l'épaisseur de la pellicule d'altération (ou les PMN) en fonction de la racine carrée du temps (CHAVE 2007, CHAVE, FRUGIER ET AL. 2007, MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2016, MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018, ARENA, REBISCOUL ET AL. 2019). Cette approche a été appliquée à nos résultats (Figure 87a et Figure 87b) en regroupant les deux familles de verre observées en Figure 86. Quel que soit le scénario, les évolutions des épaisseurs de la pellicule d'altération en fonction de la racine carrée du temps sont linéaires sur les temps courts et les temps longs.

Dans les Figure 87c, Figure 87d, Figure 87e et Figure 87f, une rupture de pente est visible. Elle intervient entre 1994 et 3069 s^{1/2} (soit entre 46 et 109 jours) pour le verre NI, entre 1663 et 2939 s^{1/2} (soit entre 32 et 100 jours) pour le verre e-, autour de 1663 s^{1/2} (soit 32 jours) pour le verre Au et autour de 1410 s^{1/2} (soit 23 jours) pour le verre e+Au. Ces échéances marquant un changement de régime cinétique ont été calculées à l'aide de la méthode des résidus (Residual Sum of Squares). Cette méthode permet de minimiser la somme des écarts quadratiques entre les données expérimentales et les données décrites par le modèle bilinéaire ajusté. L'échéance pour laquelle la somme des résidus est la plus faible correspond à la position du changement de régime cinétique marqué par la rupture de pente. Les résultats sont donnés en **Annexe 12**. Le même exercice a été réalisé sur la poudre, les résultats sont présentés en **Annexe 12** uniquement.

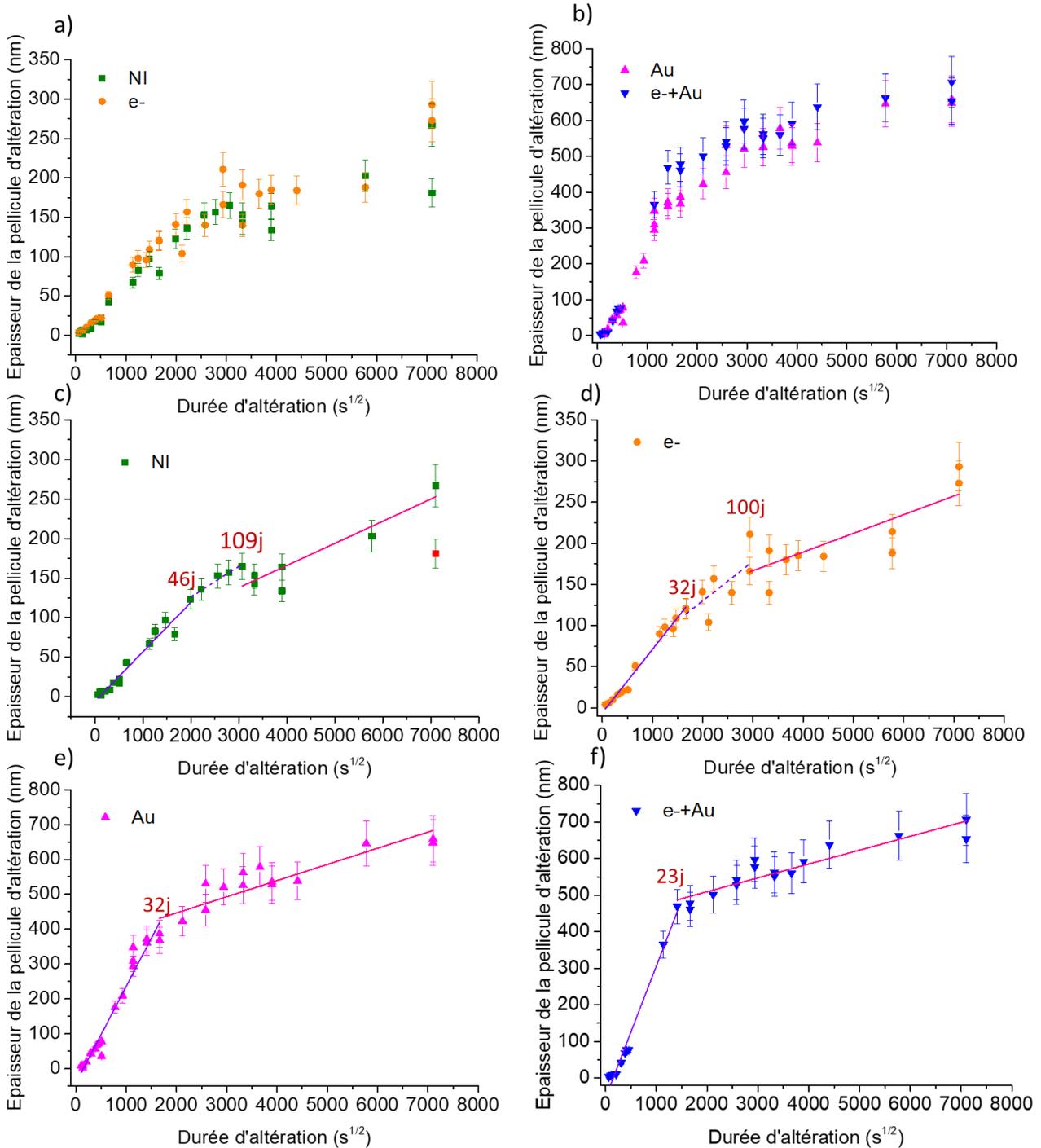


Figure 87 : Epaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la racine carrée de la durée d'altération (a, b). La position du changement de régime cinétique est déterminée à l'aide de la méthode des résidus (c, d, e, f).

Conformément à ce qui est classiquement décrit dans la littérature et présenté dans le Chapitre 1 (paragraphe 2.2), la seconde loi de Fick peut être appliquée pour exploiter ces résultats (Équation 7), ce qui traduit indirectement que la vitesse d'altération du verre est contrôlée par un processus diffusif. Néanmoins, étant donné la rupture de pente observée, il semble que deux régimes diffusifs se succèdent au cours des 584 jours d'altération. En effet, il ressort de l'analyse précédente

que pour les verres NI et e-, il existe respectivement un premier régime diffusif entre 0 et 32-46 jours d'altération, une transition progressive entre 32-46 et 100-109 jours et enfin, un dernier régime au-delà de 100-109 jours. Pour les verres Au et e+Au, la transition semble clairement se dessiner plus tôt, à 32 et 23 jours respectivement. De plus, la transition entre les deux régimes est plus marquée, sans durée intermédiaire de quelques semaines. Dans les faits, il est fort probable que cette transition soit également progressive dans le temps. Néanmoins, gardons à l'esprit que la durée de transition peut être affectée par la pré-irradiation.

A l'heure actuelle, nous ne savons pas expliquer cette rupture de pente qui, de plus, n'est pas classiquement observée dans la littérature. En effet, il existe peu d'expériences dans la littérature qui décrivent de tels progrès de réaction (584 jours d'altération, $S/V = 200 \text{ cm}^{-1}$) sur des verres simplifiés de type ISG.

En effet, S. Mougnaud (MOUGNAUD 2016) qui a travaillé sur du verre ISG altéré dans les mêmes conditions que dans ma thèse sur une durée de 82 jours, l'exploitation des données est différente (Figure 88). Une seule droite a été utilisée pour décrire les points des verres NI et Au. Cela peut être expliqué par le fait que l'altération n'a duré que 82 jours, ce qui représente un temps trop court pour révéler clairement la rupture de pentes. Néanmoins, pour le verre Au où la rupture de pente est visible à 32 jours environ dans ma thèse, nous pouvons deviner un ralentissement de la tendance et donc une potentielle rupture de pente dans le cas de la thèse de S. Mougnaud (points entourés en rouge dans la Figure 88).

Ce phénomène de rupture de pentes a été observé sur des verres altérés en phase vapeur (NARAYANASAMY 2020) et sur un verre à 4 oxydes irradié par un faisceau de Xe de 952 MeV (GIN AND CHARTIER 2021) et altéré dans des conditions proches de celles utilisées au cours de ma thèse. Néanmoins, dans les deux cas cités, ce changement de régime n'a pas été expliqué.

Concernant des verres SON68 irradiés de façon externe (postdoctorat de F.Perrudin, données non publiées) ou dopés (TRIBET, MARQUES ET AL. 2021), aucune rupture de pente n'a été identifiée. Deux hypothèses peuvent être données pour expliquer cela. Premièrement, le verre SON68 s'altérant moins vite que le verre ISG, si l'altération n'a pas duré suffisamment longtemps il est possible que l'épaisseur de pellicule d'altération formée, conduisant à l'observation du changement de régime, et donc de la rupture de pente, n'ait pas été atteinte pendant la durée des expériences. Deuxièmement, de par sa composition chimique, des phases secondaires sont formées lors de l'altération du verre SON68 à la surface de la pellicule d'altération et peuvent peut-être influencer la cinétique d'altération.

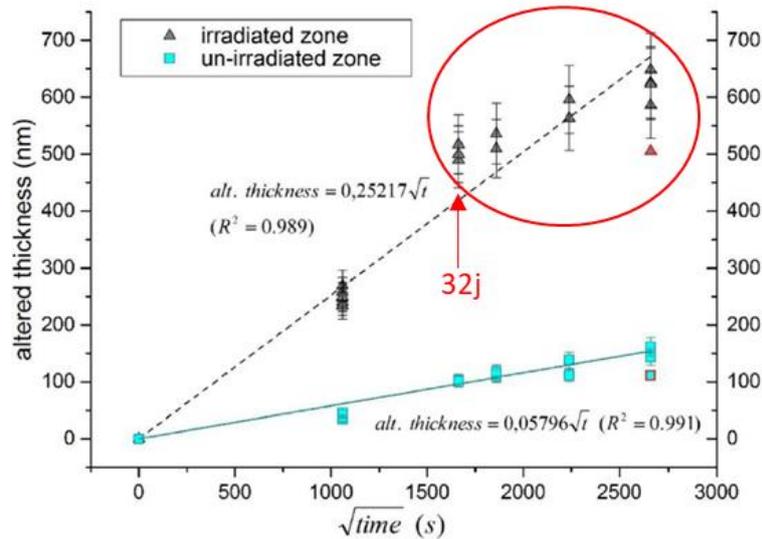


Figure 88 : Evolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la racine carrée de la durée d'altération pour un verre non irradié et un verre irradié avec des ions Au. Pour une échéance donnée, plusieurs fluences ont été étudiées afin d'augmenter la statistique. Le cercle rouge indique une potentielle rupture de pentes (adapté de (MOUGNAUD, TRIBET ET AL. 2018)).

Ensuite, à l'aide de l'Équation 7, le coefficient de diffusion apparent est calculé pour chaque régime diffusif par application de la loi de Fick. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 28. A titre comparatif, les données de la littérature (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021) sont reportées en italique. Il s'agit d'expériences réalisées dans des gammes de progrès de réaction, température et pH similaires. Les études portent sur un verre ISG irradié avec des ions Au (MOUGNAUD 2016) dans les mêmes conditions que pour ma thèse, et sur des verres SON68 radioactifs dopés en actinides (^{244}Cm ou $^{238/239}\text{Pu}$), dont le cumul de désintégrations alpha dans le temps conduit à l'endommagement du verre à saturation (PEUGET, DELAYE ET AL. 2014). Un de ces verres a été thermiquement traité dans le but de relaxer la structure et de restaurer l'état de structure que celui-ci avait initialement, lors de son élaboration. Ce verre dopé en $^{238/239}\text{PuO}_2$, dit recuit, sert donc de référence non endommagée (TRIBET, MARQUES ET AL. 2021).

Les résultats du Tableau 28 révèlent que lors du premier régime diffusif, le coefficient de diffusion apparent est de $3,07 \cdot 10^{-21}$, $4,68 \cdot 10^{-21}$, $6,01 \cdot 10^{-21}$ et $1,02 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les verres NI, e-, Au et e+Au respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles trouvées lors du second régime qui sont de $6,1 \cdot 10^{-22}$, $4,0 \cdot 10^{-22}$, $1,69 \cdot 10^{-21}$, $1,13 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Concernant l'impact du scénario de pré-irradiation sur la diffusion, **le coefficient de diffusion est augmenté (par rapport au verre non irradié) d'un facteur 1,5 ; 20 et 33 pour les verres e-, Au et e+Au respectivement lors du premier régime diffusif** de chaque verre. Au vu de la Figure 87a où les points se superposent pour le verre NI et e-, ce facteur 1,5 ne semble pas significatif. Ainsi, nous retrouvons ici aussi les deux groupes d'échantillons, à savoir les verres NI et e- et les verres Au et e+Au qui ont un comportement proche.

Le même calcul a été effectué pour le **second régime** diffusif et cette fois, la valeur de D_{app} est **diminuée d'un facteur 1,5 pour le verre e- et augmentée de 2,7 et 1,8 pour les verres Au et e+Au** respectivement. Ainsi, l'écart de comportement entre les différents scénarios de pré-irradiation diminue largement lors du second régime.

Tableau 28 : D_{app} (en m^2/s) obtenu pour chaque verre dans une plage de temps considérée. Comparaison avec les données de la littérature (valeurs en italique) (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021).

	Verre NI	Verre e-	Verre Au	Verre e+Au
0-23j				$(1,02 \pm 0,01) \times 10^{-19}$
0-32j		$(4,68 \pm 0,01) \times 10^{-21}$	$(6,01 \pm 0,02) \times 10^{-20}$	
0-46j	$(3,07 \pm 0,01) \times 10^{-21}$			
32-100j		$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-21}$		
46-109j	$(1,18 \pm 0,02) \times 10^{-21}$			
23-584j				$(1,13 \pm 0,02) \times 10^{-21}$
32-584j			$(1,69 \pm 0,03) \times 10^{-21}$	
100-584j		$(4,0 \pm 0,3) \times 10^{-22}$		
109-584j	$(6,1 \pm 0,3) \times 10^{-22}$			
0-82j	$(2,9 \pm 0,05) \times 10^{-21}$		$(5,3 \pm 0,2) \times 10^{-20}$	
	Verre dopé $^{244}\text{CmO}_2$	Verre dopé $^{238/239}\text{PuO}_2$	Verre dopé $^{238/239}\text{PuO}_2$ et recuit	
0-1095	$(2,23 \pm 0,05) \cdot 10^{-21}$			
0-1278		$(2,70 \pm 0,30) \cdot 10^{-21}$		
0-1825			$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-22}$	

1.2.4.2 Détermination de la vitesse résiduelle

L'objectif est de déterminer la vitesse résiduelle d'altération du verre ISG pour tous les échantillons. Connaissant le D_{app} (Tableau 28) la vitesse d'altération peut être calculée en chaque point à l'aide de l'Équation 32. L'évolution de la vitesse d'altération (en $\text{nm} \cdot \text{j}^{-1}$) en fonction de la durée d'altération est présentée en Figure 89a, Figure 89c, Figure 89e et Figure 89g.

Sur ces figures sont indiqués les différents régimes ainsi que les valeurs de D_{app} utilisés pour le calcul de la vitesse. La vitesse d'altération est également présentée en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ (Figure 89b, Figure 89d, Figure 89f, Figure 89h) afin d'être comparée aux données de la littérature. De plus, la vitesse obtenue à 584 jours est précisée pour chaque verre. Ces valeurs de vitesse seront discutées plus loin.

Les Figure 90a et Figure 90b permettent de comparer nos données sur des verres irradiés de façon externe aux résultats de la thèse de S. Mougnaud (symbole en étoile) (MOUGNAUD 2016) et à des données sur des verres dopés (symbole en étoile) (TRIBET, MARQUES ET AL. 2021). Pour cela, la vitesse d'altération est donnée en fonction du progrès de réaction pour pouvoir comparer les expériences entre elles indépendamment du S/V.

$$v = \frac{dE_{altérée}}{dt} = \sqrt{\frac{D_{app}}{\pi \times t}} \quad \text{Équation 32}$$

Quel que soit le scénario, la vitesse d'altération décroît très rapidement dès le début de l'altération du verre puis diminue plus progressivement en fin d'expérience.

Chapitre 4 : Impact d'une pré-irradiation sur l'altération du verre ISG

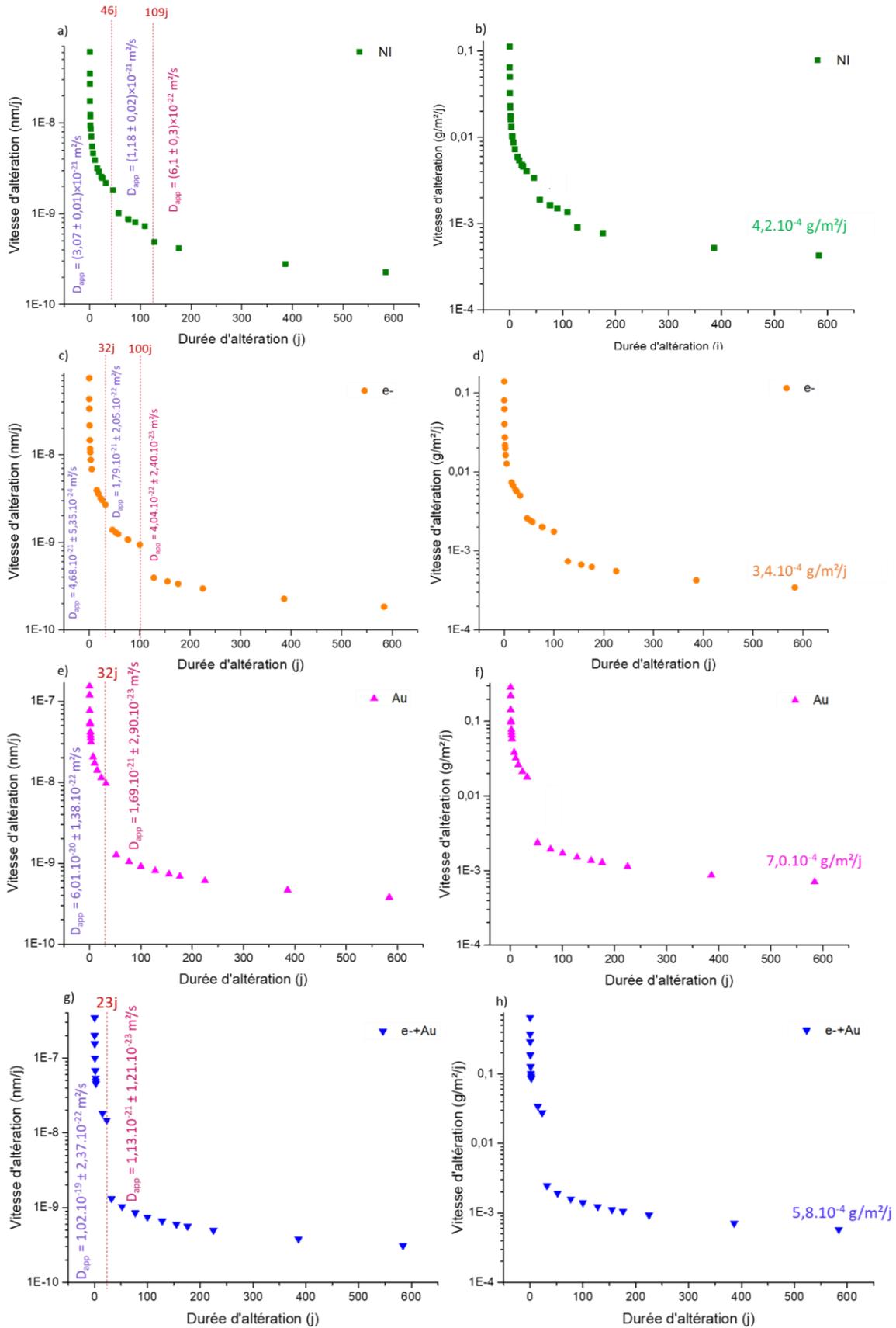


Figure 89 : Vitesse d'altération en $\text{nm} \cdot \text{j}^{-1}$ (a, c, e et g) ou en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ (b, d, f et h) en fonction de la durée d'altération, calculée à partir du D_{app} déterminé pour chaque régime diffusif. Les barres d'erreur ont été calculées mais sont comprises dans l'épaisseur du trait.

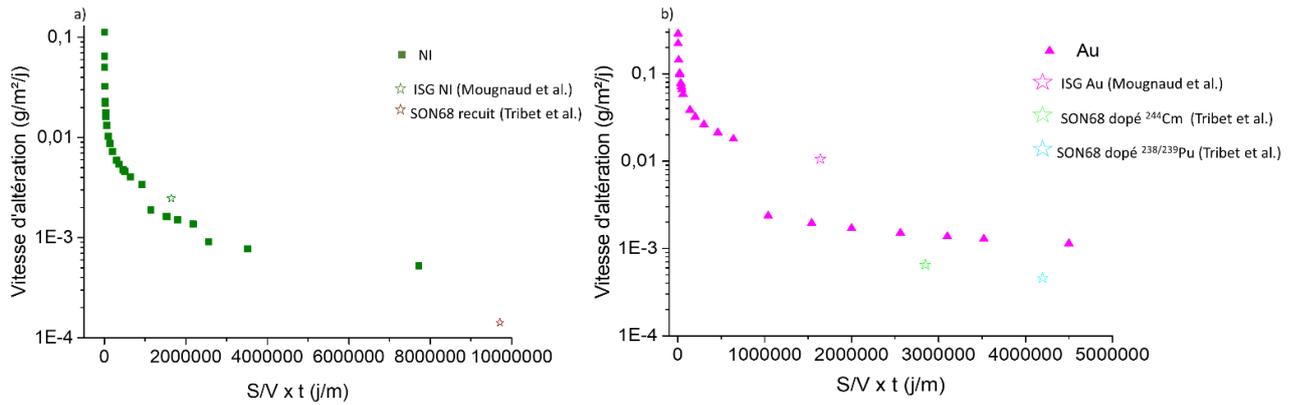


Figure 90 : Vitesse d'altération en $g.m^{-2}.j^{-1}$ en fonction du progrès de réaction pour le verre NI (a) et le verre Au (b), calculée à partir du D_{app} déterminé pour chaque régime diffusif. Les données sont comparées à la littérature (symbole en étoile, (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021)). Les valeurs de vitesse issues de la littérature ont également été calculées à partir du D_{app} . Les barres d'erreur ont été calculées mais sont comprises dans l'épaisseur du trait.

Le Tableau 29 donne un aperçu de l'évolution de la vitesse d'altération en fonction du temps et du scénario de pré-irradiation. La vitesse a été calculée à 15 jours d'altération pour décrire le premier régime diffusif, puis à 128 jours pour nous renseigner sur le second régime et à 584 jours qui est notre durée la plus longue. Dès que possible, les résultats ont été comparés à ceux de la littérature (valeurs en *italique*).

A 15 jours d'altération, la vitesse d'altération obtenue est de $(5,9 \pm 0,2).10^{-3}$, $(7,3 \pm 0,1).10^{-3}$, $(2,6 \pm 0,2).10^{-2}$ et $(3,4 \pm 0,01).10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}$ pour les verres NI, e-, Au et e+Au respectivement. Les deux groupes d'échantillons peuvent à nouveau être identifiés (NI et e-, Au et e+Au). Pour ce premier régime diffusif, la vitesse des verres Au et e+Au est significativement plus élevée que celle des verres NI et e-.

A 128 jours d'altération, la vitesse d'altération diminue pour tous les échantillons avec toujours les deux mêmes groupes de verres et une vitesse supérieure pour les verres Au et e+Au. Ces données à 15 et 128 jours pour les verres NI et Au viennent encadrer les résultats de S. Mognaud (MOUGNAUD 2016) dont la vitesse a été calculée entre 13 et 82 jours. Ainsi, nos résultats sont bien en accord avec ceux de la littérature pour les mêmes conditions d'altération et même composition de verre. D'ailleurs, les points extraits des données de S. Mognaud (étoile verte de la Figure 90a et étoile rose de la Figure 90b) se situe dans le parfait prolongement de l'évolution de vitesse calculée à partir du D_{app} aux temps courts (< 46 jours).

En fin d'expérience, après 584 jours d'altération, la vitesse d'altération est de $(4,2 \pm 0,2).10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1}$ (i.e. $0,17 nm.j^{-1}$). Cette valeur est en accord avec l'étude de Gin et al. (GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012) qui ont trouvé une vitesse résiduelle de $4,9.10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1}$ après 1 an d'altération ($90^{\circ}C$, pH 9, $S/V = 80 cm^{-1}$). Concernant les autres scénarios, une vitesse de $(3,4 \pm 0,2).10^{-4}$, $(5,8 \pm 0,1).10^{-4}$ et $(7,0 \pm 0,1).10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1}$ a été obtenue pour les verres e-, Au et e+Au respectivement. Ainsi, la vitesse d'altération sur le long terme est plus faible pour le verre e- que pour NI, alors qu'en Figure 87a, la pente du verre NI semble fléchir davantage. Néanmoins, il peut être proposé que ces deux verres se comportent de façon similaire et que l'écart entre ces deux vitesses est dans l'incertitude de calcul. Pour les verres Au et e+Au, compte tenu de la superposition des points sur la Figure 87b, l'écart de

vitesse est lié l'incertitude de calcul. Les deux verres ont donc le même comportement à l'altération en fin d'expérience.

Si nous comparons les résultats obtenus au cours de mon travail sur un verre ISG aux données de la littérature sur des verres dopés. Premièrement, le verre SON68 dopé en $^{238/239}\text{PuO}_2$ recuit, qui est pris comme verre de référence dans ces études, présente une vitesse d'altération plus faible que celle atteinte en 584 jours sur verre NI ou verre e-. Cette différence peut être expliquée par une durée d'altération plus longue pour le verre recuit mais également par le fait que le verre SON68 soit un verre de composition chimique complexe qui s'altère moins vite qu'un verre simplifié comme l'ISG. Deuxièmement, concernant les verres dopés endommagés (dopé en $^{244}\text{CmO}_2$ et $^{238/239}\text{PuO}_2$), les vitesses obtenues sont comprises entre celles mesurées sur verre NI et celles mesurées sur les verres Au ou e+Au. Ici aussi cette différence de vitesse peut être expliquée par une durée d'altération différente, par un effet de la composition chimique du verre ou par le type d'irradiation. En effet, les irradiations externes aux ions Au ne reproduisent que le comportement du noyau de recul de la désintégration α . Elles ne tiennent pas compte de l'effet bénéfique des particules α .

Tableau 29 : Vitesse résiduelle en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ déterminée à partir du point à 584 jours d'altération. Les données sont comparées à celles de la littérature (en italique) (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021).

Durée d'altération (j)	Verre NI	Verre e-	Verre Au	Verre e+Au	Verre dopé $^{238/239}\text{PuO}_2$	Verre dopé $^{244}\text{CmO}_2$	Verre dopé $^{238/239}\text{PuO}_2$ et recuit
15	$(5,9 \pm 0,2).10^{-3}$	$(7,3 \pm 0,1).10^{-3}$	$(2,6 \pm 0,2).10^{-2}$	$(3,4 \pm 0,01).10^{-2}$			
13-82 (Mougnaud, 2016)	$(4,3 \pm 0,01).10^{-3}$		$1,0.10^{-2}$				
128	$(9,1 \pm 0,2).10^{-4}$	$(7,3 \pm 0,4).10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,1).10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1).10^{-3}$			
584	$(4,2 \pm 0,2).10^{-4}$	$(3,4 \pm 0,2).10^{-4}$	$(5,8 \pm 0,1).10^{-4}$	$(7,0 \pm 0,1).10^{-4}$			
1095					$6,5.10^{-4}$		
1278							$1,4.10^{-4}$
1825						$4,6.10^{-4}$	

1.2.5 Bilan

Dans un premier temps, l'impact d'une pré-irradiation avec des ions Au sur la vitesse initiale d'altération du verre ISG a été étudiée. Sur le verre ISG non irradié, une vitesse initiale, v_0 de $6,2 \pm 0,8 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $5,0 \pm 0,9 \text{ g/m}^2/\text{j}$ a respectivement été obtenue à l'aide d'un même protocole lors de mon stage de Master 2 et de ma thèse. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature, pour un même protocole utilisé sur le verre ISG.

La pré-irradiation avec des ions Au du verre ISG, qui simule l'impact du noyau de recul de la désintégration α , induit un léger impact sur la vitesse initiale d'altération. En effet, un facteur d'augmentation de $2,1 \pm 0,5$ a été obtenu.

Cet écart de vitesse initiale observé ici aux premiers instants de l'altération, signifie que la **réactivité chimique du verre Au vis-à-vis de la solution est supérieure à celle du verre NI.**

Trois hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette différence de vitesse initiale entre verre Au et verre NI. Cet écart peut venir du fait qu'après une pré-irradiation avec des ions Au le

verre contient davantage de bore en coordinence III et par conséquent une concentration plus élevée en NBO. La polymérisation du réseau vitreux diminue et celui-ci est donc plus accessible à l'eau (STONE-WEISS, PIERCE ET AL. 2018). La deuxième hypothèse repose sur le fait que la réactivité du bore en coordinence III est supérieure à celle du B(IV) (MANSAS, DELAYE ET AL. 2017, KAPOOR, YOUNGMAN ET AL. 2018). La dernière hypothèse concerne les unités silicatées qui sont moins polymérisées après irradiation et sont donc plus facilement hydrolysables (GODON, PEUGET ET AL. 2012).

Dans un deuxième temps, des monolithes de verres pré-endommagés suivant les scénarios d'irradiation étudiés dans le Chapitre 3 ont été altérés dans des conditions propices à la formation de la pellicule d'altération et à l'observation du régime de vitesse résiduelle, v_r . Il a été montré que sur toute la durée de l'altération, soit près de 600 jours, les échantillons peuvent être scindés en deux groupes. En effet, les verres NI et e- présentent un comportement similaire et de même pour les verres Au et e+Au.

L'exploitation des données a conduit à partager l'altération des verres au cours du temps en deux régimes principaux. Il a été démontré précédemment que chacun de ces régimes était contrôlé cinétiquement par une étape de transport diffusif. En effet, pour les verres Au et e+Au, un premier régime diffusif a été observé jusqu'à 32 et 23 jours respectivement puis un second régime au-delà de ces durées. Pour les verres e- et NI, le premier régime diffusif est présent jusqu'à 32-46 jours d'altération respectivement, suivi d'une transition progressive (contrairement au cas des verres Au et e+Au où la transition est plus marquée) jusqu'à 100-109 jours puis enfin, un second régime au-delà de 100-109 jours.

Lors du premier régime diffusif, les vitesses d'altération des verres Au et e+Au demeurent nettement supérieures à celles des verres NI et e-, d'un facteur 4,4 environ.

Lors du second régime diffusif, la vitesse diminue pour tous les scénarios mais reste tout de même légèrement plus élevée pour les échantillons Au et e+Au. Dans ce régime, l'écart de vitesse entre ces deux familles se situe autour d'un **facteur 1,7**. En effet, en fin d'expérience, à 584 jours d'altération, la vitesse est de l'ordre de $(6-7) \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour le groupe des échantillons irradiés avec des ions Au tandis qu'elle est de l'ordre de $(3-4) \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour les verres NI et e-. Cela représente un écart de vitesse d'un facteur 1,7. Ces valeurs de vitesse sont proches de celles trouvées pour des verres SON68 dopés en émetteurs α (TRIBET, MARQUES ET AL. 2021).

Ainsi, il semblerait que les verres Au et e+Au s'altèrent plus rapidement au départ entraînant la formation d'une pellicule d'altération plus épaisse. Néanmoins, sur le long terme (à 584 jours), les vitesses d'altération deviennent proches pour tous les verres.

En résumé, le verre e- s'altère de façon similaire au verre NI. Il en est de même pour les verres Au et e+Au. Ce constat est cohérent avec l'amplitude des modifications structurales et de propriétés macroscopiques décrites dans le Chapitre 3. En effet, les modifications les plus marquées sont visibles après une pré-irradiation avec des ions Au, alors que la vitesse d'altération est plus importante lors du premier régime diffusif pour ces mêmes échantillons. De plus, pour les verres Au et e+Au, sur les 584 jours d'altération leur épaisseur altérée est comparable et toujours supérieure à celle des verres NI et e-. **Les résultats obtenus au cours de ce travail indiquent qu'il n'existe pas de couplage séquentiel ou d'effet synergique entre l'état d'endommagement induit par l'irradiation avec des électrons et**

les collisions nucléaires induites par l'irradiation avec des ions lourds sur le comportement à l'altération du verre. Ainsi, nous pouvons affirmer que c'est le noyau de recul qui engendre les modifications les plus élevées.

Les variations de la vitesse initiale et de la vitesse résiduelle induites par les différents scénarios d'irradiation sont représentées schématiquement dans la Figure 91. Pour plus de lisibilité et dans la mesure où seuls les scénarios NI et Au ont été étudiés en régime de vitesse initiale, ces deux seuls scénarios sont présentés. Cependant, comme cela a été indiqué plus haut, les verres e- et e+Au se comportent de la même manière que les verres NI et Au respectivement.

La Figure 91 ne représente pas tous les régimes cinétiques intervenant dans l'altération par l'eau du verre ISG. Elle permet simplement de rappeler l'écart de vitesse obtenu entre les verres NI et Au lors du régime de vitesse initiale (indiqué par le chiffre 0) et lors du régime de vitesse résiduelle où deux régimes diffusifs successifs ont été observés (nommés 1 et 2).

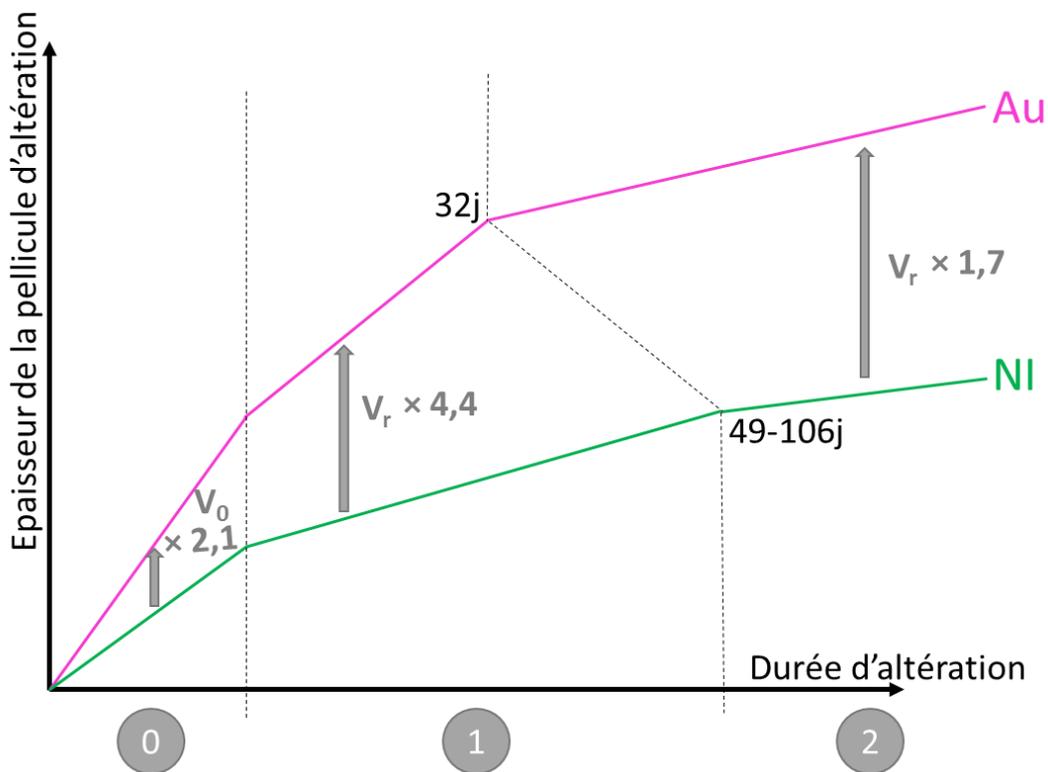


Figure 91 : Représentation schématique de l'écart de vitesse d'altération au cours du régime de vitesse initiale et des deux régimes diffusifs intervenant dans le régime de vitesse résiduelle.

Dans le but d'observer si la microstructure de la pellicule d'altération varie en fonction du scénario d'irradiation et de comprendre s'il peut exister un lien entre irradiation préalable et comportement à l'altération, de nombreuses techniques de caractérisation de la pellicule d'altération formée ont été employées au cours de ce travail.

2. Caractérisation fine de la pellicule d'altération

Il a été décrit précédemment que le comportement à l'altération des différents échantillons n'est pas identique. En effet, l'évolution de l'épaisseur altérée en fonction de la durée d'altération diffère entre les échantillons et par conséquent les vitesses résiduelles d'altération ne sont pas les mêmes. Les échantillons irradiés avec des ions Au (échantillons Au et e-+Au) s'altèrent plus vite durant le premier régime diffusif et l'épaisseur de la pellicule d'altération est plus élevée que pour les verres NI et e-. Comment expliquer cette différence de vitesse d'altération ? Une première piste a été étudiée dans le Chapitre 3 à travers l'impact de l'irradiation sur la structure et les propriétés macroscopiques du verre ISG. Dans ce Chapitre 4, une seconde piste consiste à étudier la microstructure et les propriétés des pellicules d'altération formées à l'interface verre/ solution en fonction des différents scénarios d'irradiation.

2.1. Etude de sa rugosité aux interfaces

L'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré mais aussi l'interface entre la pellicule d'altération et l'eau jouent un rôle important dans le processus d'altération. La XRR permet de déterminer la rugosité de ces deux interfaces par l'ajustement d'un modèle (**Annexe 9**). Le terme rugosité peut correspondre ici à l'épaisseur d'une zone de gradient de densité électronique.

Ainsi, sur la Figure 92, pour chaque échantillon est représentée l'évolution de la rugosité d'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré. Un zoom a été fait sur les temps courts (encart rouge) afin de comparer les 4 scénarios de pré-irradiation sachant que les verres Au et e-+Au n'ont pas pu être étudiés par XRR sur des temps longs d'altération. En effet, dès 5 jours d'altération, l'épaisseur de la pellicule d'altération est supérieure à l'épaisseur sondée (300 nm).

La Figure 92 permet de mettre en évidence que la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré entre 15 et 80 jours d'altération est supérieure pour le verre e- par rapport au verre NI. De plus, pour le verre e-, cette rugosité augmente beaucoup plus rapidement que pour le verre NI dont la valeur se stabilise autour de 50 Å. Cependant, aux temps courts d'altération (encart rouge), la rugosité d'interface du verre NI est supérieure à celle du verre e- lors du premier jour d'altération puis leur rugosité devient comparable jusqu'à 3 jours. Pour les échantillons Au et e-+Au, leur rugosité d'interface est proche jusqu'à 0,5 jour puis elle devient supérieure pour l'échantillon e-+Au. Néanmoins, sur ces temps courts d'altération, **avant 0,5 jour, la rugosité d'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré est plus élevée pour le verre NI que pour les autres échantillons. Puis, à partir de 1 jour, elle est plus élevée pour le verre e-+Au que pour le verre Au qui ont tous deux une rugosité plus grande que les verres NI et e- (NI \approx e- < Au < e-+Au).** Il peut être proposé que cette rugosité d'interface supérieure pour le verre e-+Au sur les premiers jours d'altération soit en partie responsable de sa vitesse d'altération plus importante que celle des autres échantillons. En effet, lors de son premier régime diffusif (Figure 87f) qui a lieu jusqu'à 23 jours d'altération, son coefficient de diffusion apparent est plus élevé que celui des autres verres. Ainsi, il peut être envisagé que la rugosité de l'interface verre non altéré/pellicule d'altération qui va être en contact avec la solution lors des premiers instants de l'altération (le temps que la pellicule d'altération se forme) augmente la surface d'échange entre l'eau et le verre. Une rugosité d'interface plus élevée

induirait donc une diffusion de l'eau dans le verre plus importante et serait à l'origine d'une vitesse d'altération accrue.

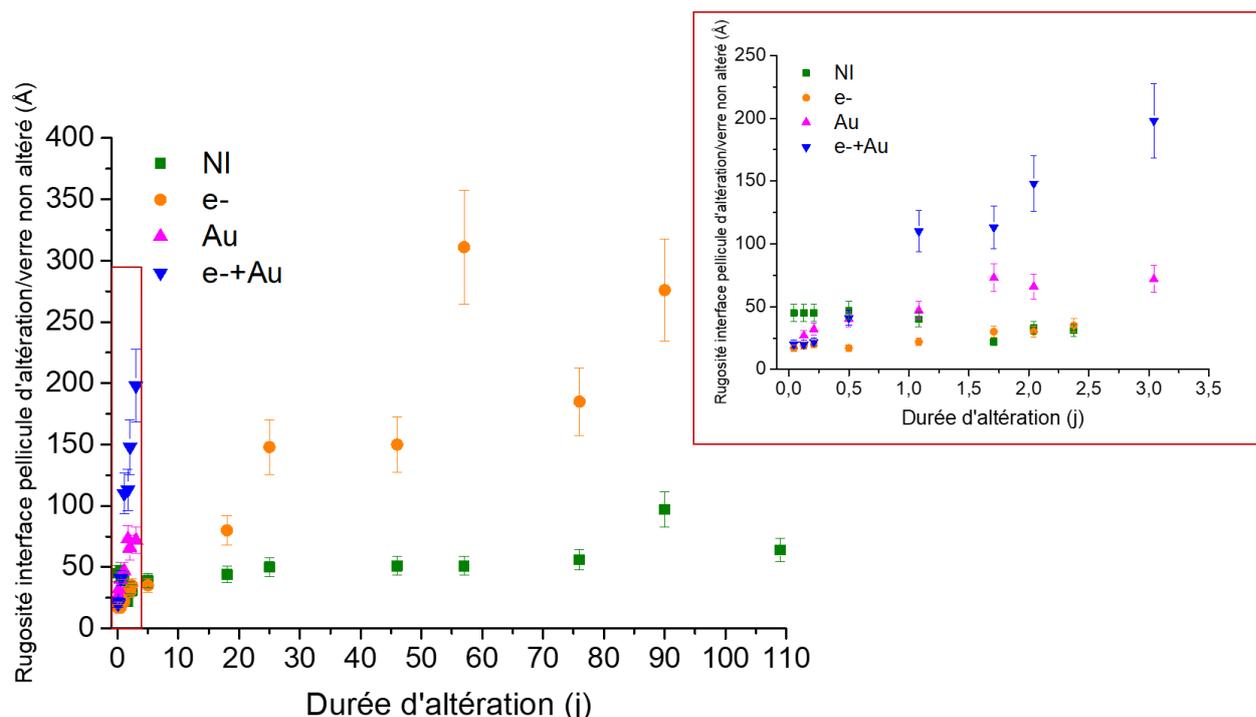


Figure 92 : Evolution de la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et le verre non altéré. Zoom sur les temps courts d'altération pour pouvoir comparer les 4 scénarios (encart rouge).

De plus, une fois le régime de vitesse résiduelle atteint (autour de 10 jours) et donc la pellicule d'altération complètement formée, l'interface pellicule d'altération/eau va également jouer un rôle important dans les échanges entre le verre et la solution. Ainsi, la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et la solution est donnée en Figure 93 en fonction de la durée d'altération. Comme précédemment, un zoom sur les temps courts est présenté dans l'encart en rouge afin de comparer les scénarios entre eux.

La Figure 93 permet de montrer que, sur des temps longs d'altération, la rugosité de la pellicule d'altération augmente progressivement lors des 5-10 premiers jours d'altération puis se stabilise autour de $14 \pm 2 \text{ \AA}$ pour le verre e- et $19 \pm 2 \text{ \AA}$ pour le verre NI. Compte-tenu de l'erreur expérimentale, ces valeurs de rugosité sont proches. Concernant les temps courts d'altération (encart rouge), la valeur de rugosité obtenue entre 0 et 3 jours d'altération varie de $13 \pm 2 \text{ \AA}$, $10 \pm 2 \text{ \AA}$, $15 \pm 1 \text{ \AA}$ et $13 \pm 6 \text{ \AA}$ pour les verres NI, e-, Au et e+Au respectivement. Tout comme pour les temps longs, les valeurs de rugosité ne sont pas significativement différentes entre les échantillons. Cela signifie que **quel que soit le scénario de pré-irradiation, il ne semble pas jouer sur la rugosité de la pellicule d'altération formée.** Ainsi, en terme de rugosité, les pellicules d'altération des différents échantillons sont identiques (sur la durée pouvant être étudiée en XRR du moins).

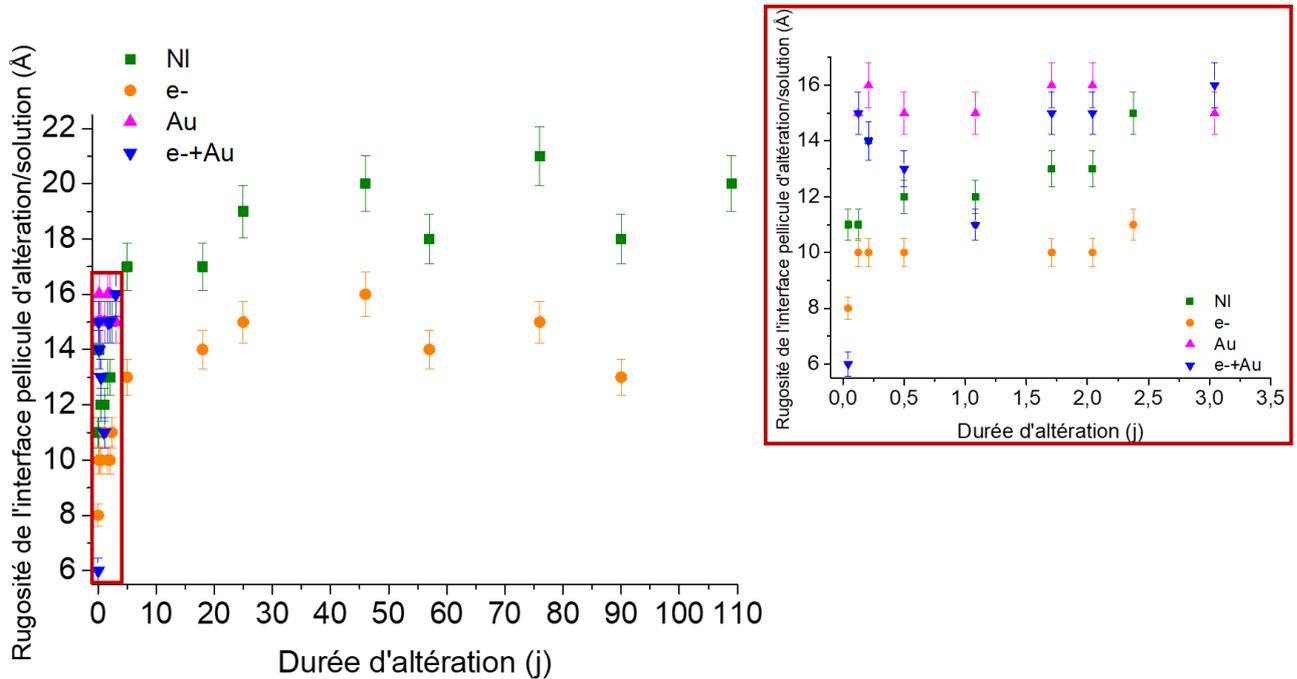


Figure 93 : Evolution de la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et la solution. Zoom sur les temps courts d'altération pour pouvoir comparer les 4 scénarios (encart rouge).

2.2. Etude de sa densité électronique

Un autre paramètre qui peut être obtenu grâce à la XRR est le vecteur d'onde critique (q_c) de la pellicule d'altération. Puis d'après l'Équation 12, la densité électronique de la pellicule d'altération peut être calculée à partir du vecteur d'onde critique. L'objectif est d'identifier si l'irradiation peut modifier la densité électronique de la pellicule d'altération en lien avec une éventuelle variation de sa composition chimique. A savoir que la XRR permet également d'accéder à la porosité de la pellicule d'altération. L'étude de cette porosité est décrite dans le paragraphe suivant à travers l'analyse d'images MET en mode cryogénique car dans notre cas, la porosité n'a pu être déduite de l'analyse XRR car aux temps étudiés (par XRR) aucune porosité n'était présente.

Tout d'abord, la Figure 94a, permet de mettre en évidence que, quels que soient la durée d'altération et le scénario de pré-irradiation, la densité électronique de la pellicule d'altération est toujours inférieure à celle du verre non altéré. Cela signifie que la pellicule d'altération est moins dense que le verre non altéré sous-jacent. Ce constat est cohérent avec les profils ToF-SIMS (Figure 81) qui montrent que la pellicule d'altération ne contient plus ou très peu d'atomes de bore et de sodium. Ainsi, le départ de ces éléments va entraîner une diminution de la densité électronique de la pellicule d'altération.

D'une part, sur le long terme, la densité électronique de la pellicule d'altération est similaire pour les verres e- et NI. L'irradiation avec des électrons ne semble donc pas affecter la densité électronique de la pellicule d'altération.

Dans le cadre de ma thèse, un essai a été mené afin de déterminer la composition chimique de la pellicule d'altération d'un verre ISG non irradié et altéré pendant 23 jours. Ces analyses ont été réalisées et exploitées par Charbel Roukoss (Tescan Analytics, Fuveau, France). Un seul essai a été effectué car ce sont des analyses très coûteuses et très longues (analyse d'un échantillon par jour). Les

concentrations atomiques obtenues sont présentées dans le Tableau 30. A partir de ces données et de la densité électronique, il est possible de remonter à la masse volumique de la pellicule d'altération à partir de l'Équation 13. En prenant comme densité électronique la valeur moyenne ($0,66 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$) obtenue entre 5 et 90 jours d'altération (Tableau 12) et la composition de la pellicule d'altération donnée dans le Tableau 30, la masse volumique de la pellicule d'altération peut être calculée. L'objectif étant de comparer cette valeur à celles de l'étude de Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018). Ainsi, une masse volumique de $2,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été obtenue pour mon échantillon. Sachant qu'en XPS, le proton n'est pas quantifiable, la composition chimique donnée dans le Tableau 30 ne contient pas de protons. La masse volumique calculée s'apparente donc à celle du modèle 1 de l'étude de Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018) qui considère une pellicule d'altération sans eau. Dans cette étude, la masse volumique obtenue était de $2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Cette valeur est très proche de celle trouvée dans notre étude. Ainsi, la pellicule d'altération d'un verre ISG altéré pendant 250 jours à pH 7 a une masse volumique très proche de celle d'un verre ISG altéré 23 jours à pH 9. Ces valeurs de masse volumique étant comparables, elles laissent penser que les compositions chimiques des deux pellicules d'altération sont également proches, les données de Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018) vont pouvoir être utilisées afin de déterminer une densité électronique de la pellicule d'altération et la comparer aux données de ma thèse.

Tableau 30 : Concentrations atomiques obtenues par XPS pour l'échantillon NI altéré 23 jours.

Elément	Si	O	Na	Ca	Al	Zr	Cl	B
%	23,5	64,6	2,7	3,0	4,8	0,9	0,2	0,4
massique	$\pm 0,7$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,1$	$\pm 0,4$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$

Ces données sur les temps longs ont donc été comparées à celles de la littérature. Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018) ont travaillé sur une poudre de verre ISG altérée pendant 250 jours à pH 7, 90°C et en solution saturée en silice. Ils ont déterminé la composition chimique de la pellicule d'altération et sa teneur en eau par ICP-AES et ATG respectivement. Puis, à l'aide de deux modèles décrits dans la littérature (FLUEGEL 2007, IACOVINO 2017), ils ont obtenu la densité de la pellicule d'altération. Le modèle 1 a été développé par Fluegel et al. (FLUEGEL 2007) pour des verres immaculés et ne tient pas compte de l'eau. Le modèle 2, développé par Iacovino et al. (IACOVINO 2017) a été conçu pour des fontes verrières hydratées et ne considère pas le bore. Ainsi, ces deux modèles conduisent respectivement à la densité d'une pellicule d'altération qui ne contient pas d'eau et à la densité d'une pellicule d'altération qui contient de l'eau mais pas de bore. Le résultat le plus juste se trouve donc entre ces deux modèles qui ont donné respectivement une densité de la pellicule d'altération de $2,3$ et $2,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A partir de ces valeurs de densité et de la composition chimique de la pellicule d'altération déterminée dans l'étude de Collin et al. (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018), une densité électronique a pu être déduite. L'objectif étant de comparer cette densité électronique à celles obtenues dans ma thèse.

Ainsi une densité électronique de $0,68 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ et de $0,64 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ a été obtenue à l'aide des modèles 1 et 2 respectivement. Ces densités électroniques, calculées à partir des résultats de la littérature, sont en parfait accord avec nos valeurs. En effet, ces données viennent encadrer les densités électroniques des verres NI et e- obtenues sur le long terme.

D'autre part, sur le court terme (les 3 premiers jours d'altération), la densité électronique de la pellicule d'altération n'est pas significativement différente entre les scénarios compte-tenu des incertitudes. Ainsi, **la pré-irradiation des échantillons ne semble pas affecter la densité électronique**

de la pellicule d'altération qui se forme. Néanmoins, il ne peut pas être exclu que la densité électronique de la pellicule d'altération des échantillons Au et e-+Au change sur le long terme.

La Figure 94b vient renforcer cette idée que les pellicules d'altération de tous les verres sont comparables en terme de densité électronique. En effet, à partir d'une épaisseur de pellicule d'altération d'environ 40 nm, la densité électronique est la même pour tous les échantillons.

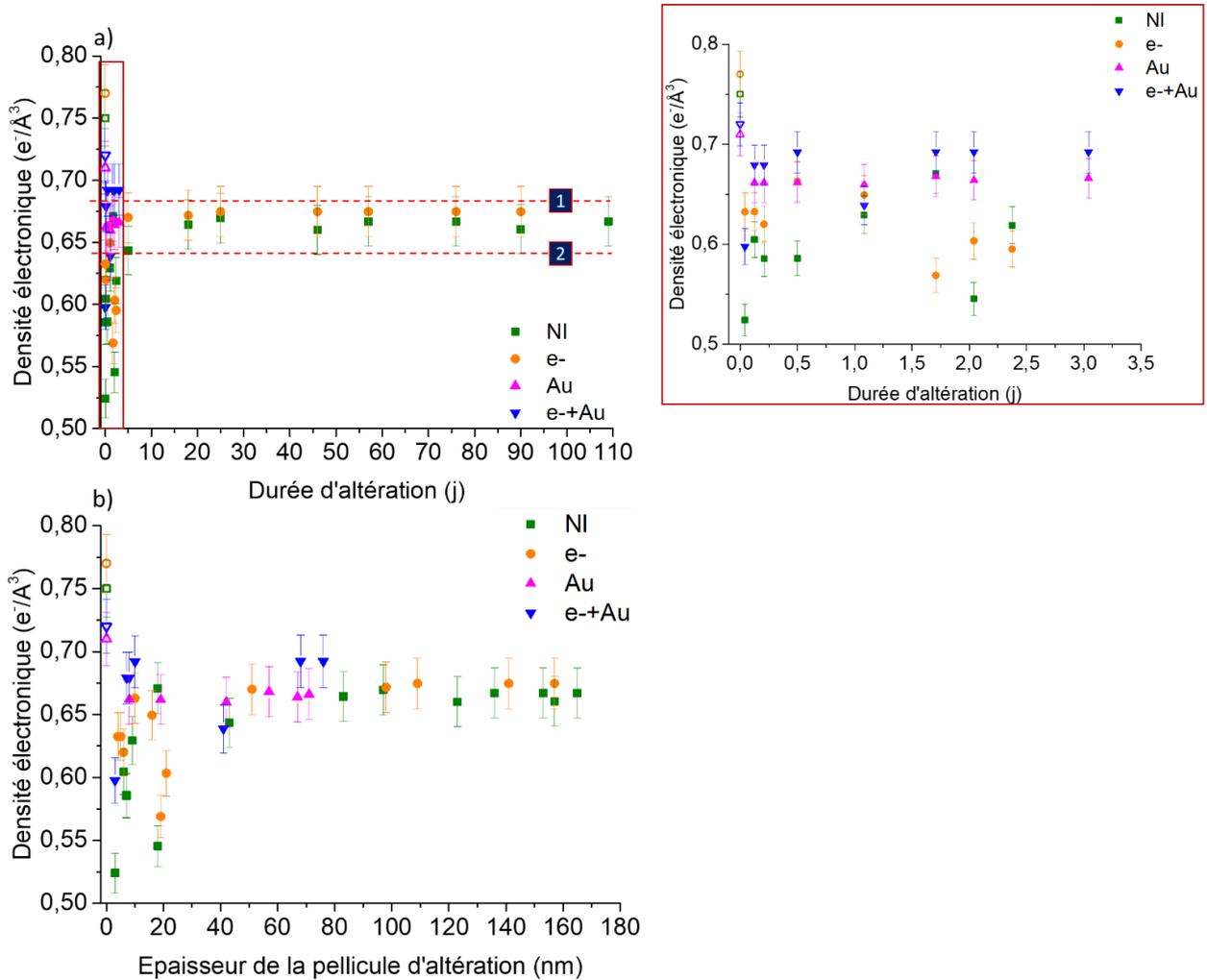


Figure 94 : Evolution de la densité électronique de la pellicule d'altération. Comparaison aux données de la littérature (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018) (a). Zoom sur les temps courts d'altération pour pouvoir comparer les 4 scénarios (encart rouge). Variation de la densité électronique de la pellicule d'altération en fonction de l'épaisseur de la pellicule d'altération (b).

2.3. Etude de sa microstructure

La microstructure de la pellicule d'altération a été observée par MET en mode cryogénique. Cette technique a permis de mettre en évidence l'apparition d'une porosité au sein des pellicules d'altération. Ainsi, plusieurs paramètres ont été caractérisés comme le diamètre moyen des pores, la répartition spatiale de ces pores au sein de la pellicule d'altération et le pourcentage de surface porale. L'objectif étant de comprendre s'il existe un lien entre la présence de cette porosité et la vitesse d'altération du verre et si les caractéristiques de cette porosité varient en fonction du scénario de pré-irradiation.

2.3.1 Observation de la porosité

Tous les échantillons n'ont pas été observés en MET cryogénique du fait du coût de la préparation des lames FIB et des observations MET. Des échantillons d'intérêt ont ainsi été sélectionnés. A noter que la porosité prise en compte lors de l'analyse d'image ne représente pas la porosité totale mais seulement celle visible et comptabilisable. A titre d'exemple, une image de chaque échantillon observé au MET est présentée en Figure 96. Afin de ne pas surcharger la Figure 96, des repères visuels ont été indiqués en Figure 95 pour aider à identifier les différentes zones étudiées (verre non altéré, pellicule d'altération contenant ou non des pores et interface entre le verre et la pellicule d'altération). Il s'agit de la même image que celle présentée en Figure 83.

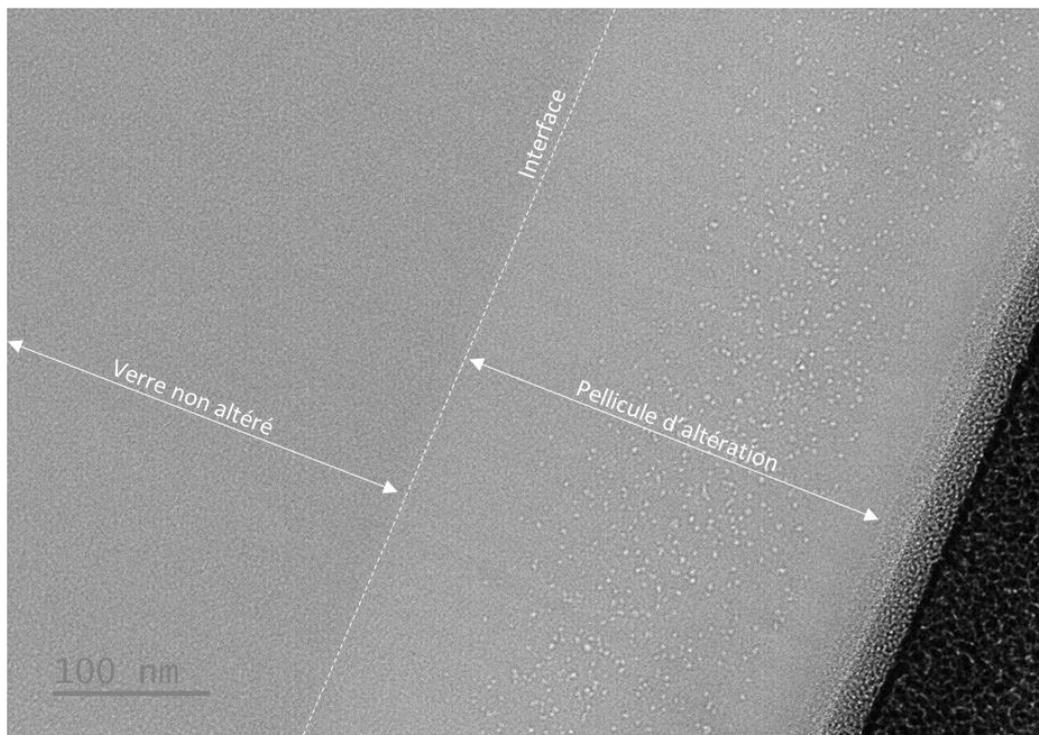


Figure 95 : Image MET en mode cryogénique d'un verre ISG irradié avec des électrons et altéré pendant 584 jours. Des repères visuels indiquent les zones d'intérêt. Les pores correspondent aux petits points blancs dans la pellicule d'altération.

La Figure 96 permet de montrer la présence de porosité à partir de 15 jours pour le verre Au, de 32 jours pour le verre e-+Au, de 386 jours pour le verre e- et de 584 jours pour le verre NI.

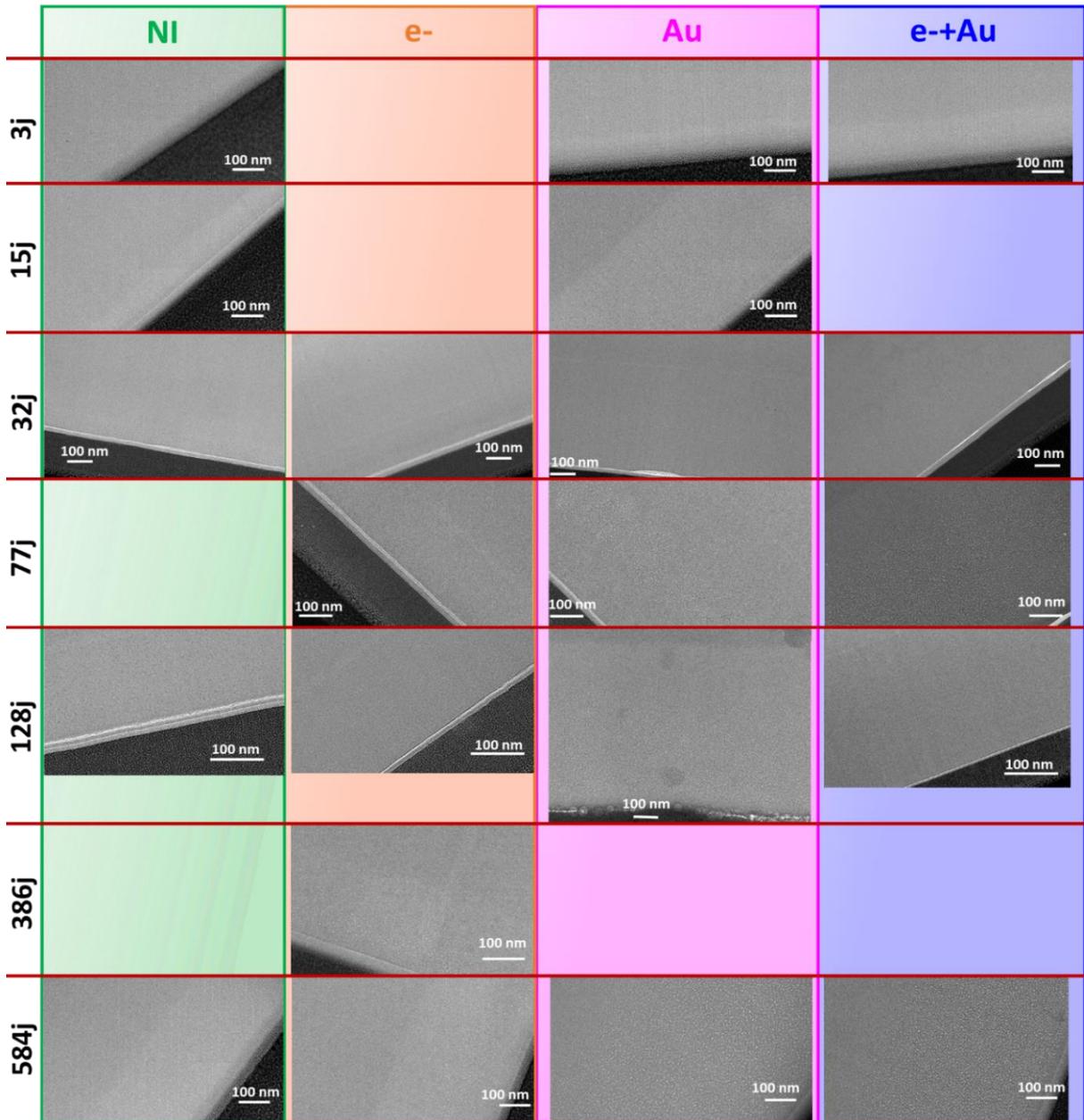


Figure 96 : Images MET en mode cryogénique des différents échantillons de verres ISG irradiés et altérés : étude de la formation de porosité au sein de la pellicule d'altération en fonction du scénario de pré-irradiation et de la durée d'altération.

La Figure 97 permet de représenter l'épaisseur de la pellicule d'altération (une moyenne a été faite à partir de plusieurs images) et l'évolution de la porosité (déterminée par traitement d'images) en fonction du scénario de pré-irradiation. Comme illustré en Figure 96, la porosité commence à se former (la porosité n'est pas présente dans toute la pellicule d'altération) dès 15 jours pour le verre Au et dès 386 jours pour le verre e- et dès 584 jours pour le verre NI. Pour le verre e-+Au, elle n'est pas identifiable avant 3 jours d'altération et devient visible sur toute la pellicule d'altération à partir de 32 jours. L'apparition de la porosité a donc lieu entre 3 et 32 jours pour le verre e-+Au, certainement autour de 15 jours par analogie avec le verre Au. De plus, des pores sont visibles pour le verre e- à 386 jours d'altération alors qu'ils apparaissent vers 584 jours pour le verre NI. **Ainsi, d'après la Figure 97, la porosité semble se former à partir d'une certaine valeur d'épaisseur de pellicule d'altération (entre 200 et 300 nm environ) plutôt qu'à partir d'une durée d'altération spécifique.**

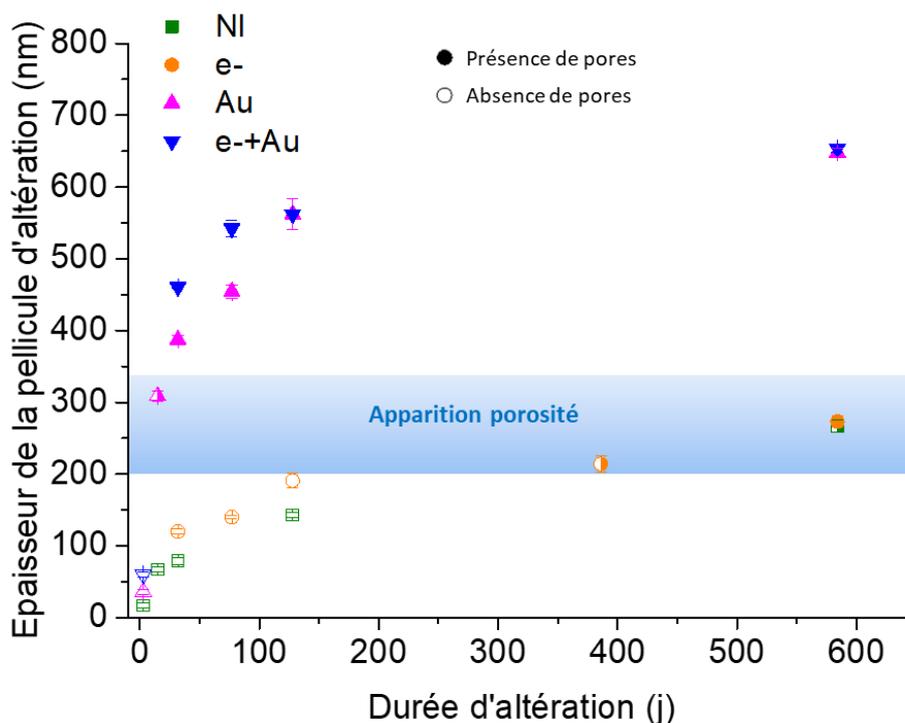


Figure 97 : Evolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération en fonction du scénario de pré-irradiation et mise en évidence de l'apparition de porosité par analyses d'images cryo-MET. Quand le symbole est à moitié rempli, cela signifie que la porosité n'est pas présente sur toute la pellicule d'altération mais qu'à certains endroits.

2.3.2 Etude du diamètre des pores

Les images où de la porosité était visible ont été traitées sur Fiji (Schindelin, Arganda-Carreras et al. 2012) afin de déterminer notamment le diamètre moyen des pores.

La Figure 98 permet de montrer la répartition du diamètre moyen des pores en fonction de la durée d'altération et du scénario de pré-irradiation. Ces histogrammes révèlent que le diamètre moyen varie peu selon l'échéance d'altération et le scénario de pré-irradiation. En effet, la classe la plus représentée est celle associée à un diamètre moyen de 2-3 nm sauf pour l'échantillon NI altéré 584 jours et l'échantillon Au altéré 15 jours où le diamètre moyen est de 1-2 nm. Cette valeur

légèrement plus faible peut certainement s'expliquer par le fait que ces échéances correspondent au début de l'apparition de la porosité.

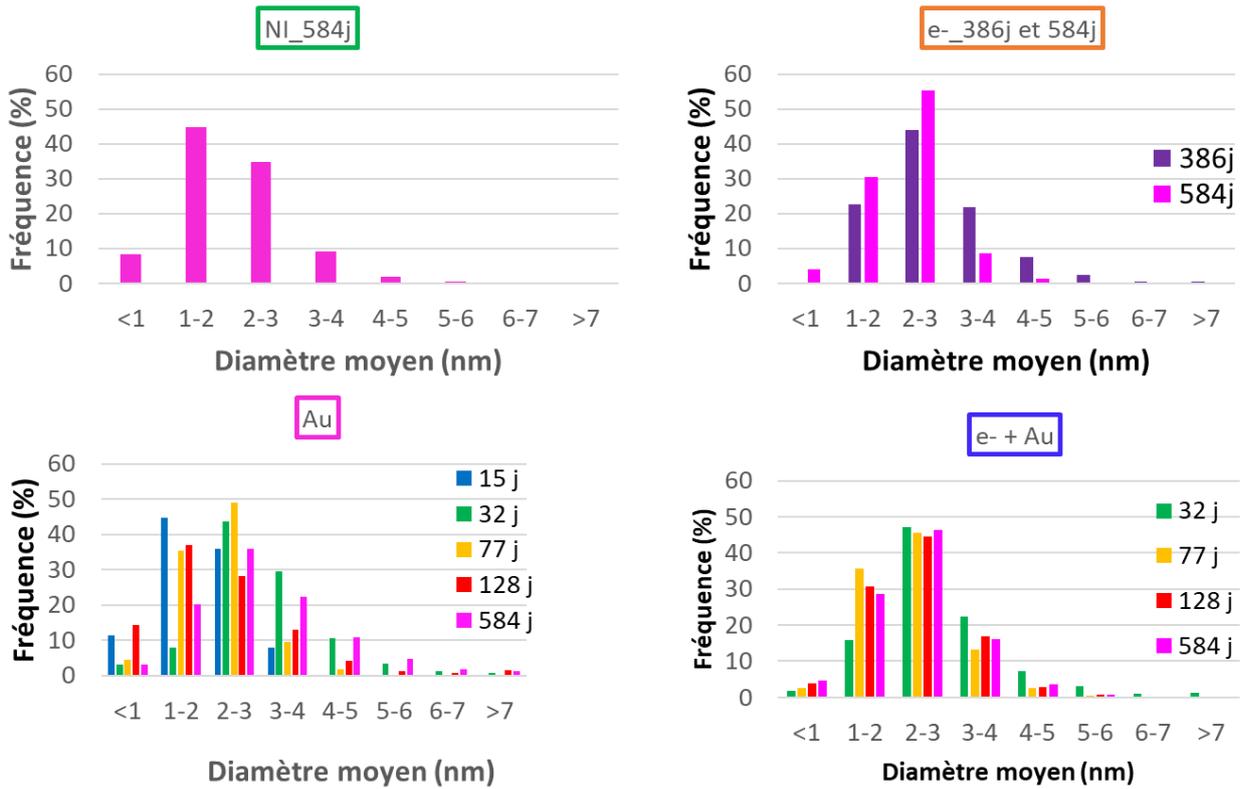


Figure 98 : Répartition du diamètre moyen des pores en fonction de la durée d'altération et du scénario de pré-irradiation.

En complément, le diamètre moyen des pores peut être tracé en fonction de la durée d'altération (Figure 99a) et de l'épaisseur de la pellicule d'altération (Figure 99b) et ces résultats peuvent être comparés à ceux de la littérature (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MIR ET AL. 2020).

Ces figures permettent de mettre en évidence **qu'il n'y a pas de variation du diamètre moyen des pores quels que soient le scénario de pré-irradiation, la durée d'altération et l'épaisseur de la pellicule d'altération**. De plus, les données de la littérature sont du même ordre de grandeur que nos résultats.

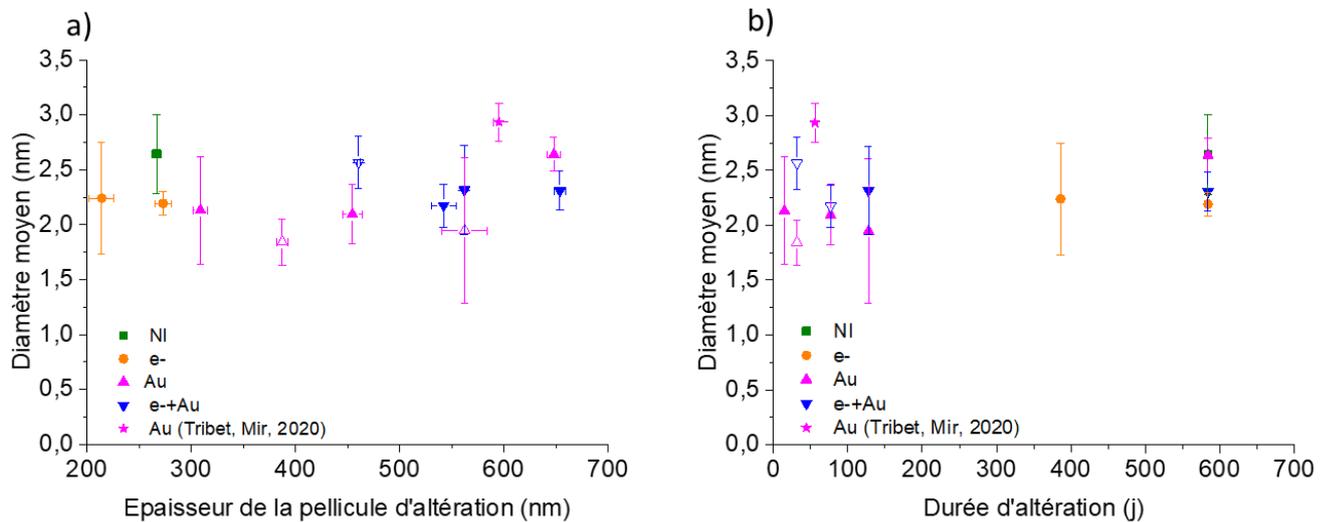


Figure 99 : Variation du diamètre moyen des pores en fonction de l'épaisseur altérée (a) et de la durée d'altération (b) pour chaque scénario de pré-irradiation. Les symboles vides désignent les échantillons qui ont été préparés avec la méthode 1.

2.3.3 Etude de la répartition spatiale des pores dans la pellicule d'altération

Après avoir évalué le diamètre des pores, nous avons étudié leur répartition au sein de la pellicule d'altération en fonction du scénario de pré-irradiation et de la durée d'altération. Ainsi, les histogrammes présentés en Figure 100 reflètent la fréquence de répartition des pores en fonction de la distance à l'interface avec la solution.

Ces histogrammes révèlent qu'avec l'augmentation de la durée d'altération, des pores se forment de plus en plus loin de l'interface avec la solution. Ceci est cohérent avec le fait que la pellicule d'altération croît au niveau de l'interface entre le verre et la pellicule d'altération. Ainsi, la porosité la plus « mature » se trouvera plus proche de la solution. **La porosité s'étend donc progressivement à l'ensemble de l'épaisseur de la pellicule d'altération quel que soit le scénario de pré-irradiation.**

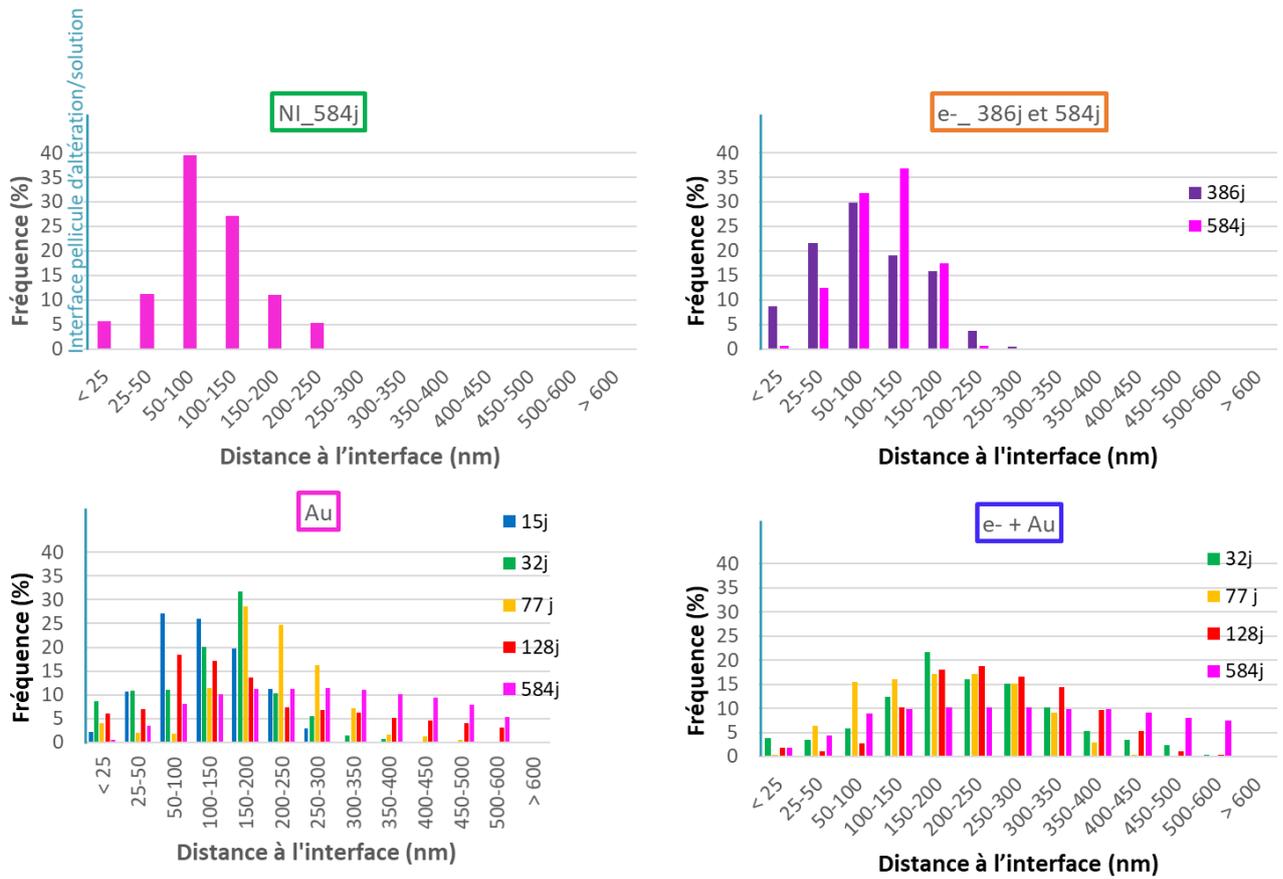


Figure 100 : Répartition des pores par rapport à l'interface externe (interface entre la pellicule d'altération et la solution) en fonction de la durée d'altération et du scénario de pré-irradiation.

En complément, cette répartition spatiale des pores a été comparée pour 3 échantillons (NI_584j, e-584j et Au_15j) ayant approximativement la même épaisseur de pellicule d'altération (Figure 101).

Cette figure permet de montrer que pour une même valeur d'épaisseur (300 nm environ), la répartition spatiale des pores au sein de la pellicule d'altération est similaire pour tous les échantillons.

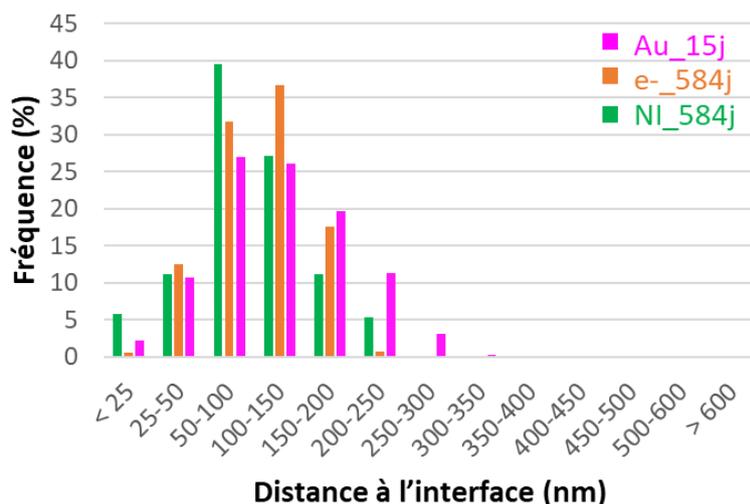


Figure 101 : Répartition spatiale des pores vis-à-vis de l'interface entre la pellicule d'altération et la solution pour 3 échantillons ayant la même épaisseur de pellicule d'altération.

2.3.4 Etude de la surface porale dans la pellicule d'altération

L'impact des scénarios de pré-irradiation sur la porosité de la pellicule d'altération a été étudié en traçant la variation de la surface des pores relative à la surface de la zone analysée (calculée à l'aide du logiciel Fiji comme décrit dans le Chapitre 2) en fonction de l'épaisseur de la pellicule d'altération (Figure 102a) et de la durée d'altération (Figure 102b). Ces résultats ont été comparés aux données de la littérature disponibles (MOUGNAUD 2016, TRIBET, MIR ET AL. 2020).

Il ressort de ces figures que la surface porale semble augmenter de façon démultipliée en fonction de l'épaisseur de la pellicule d'altération. De plus, pour une épaisseur de pellicule d'altération proche, la surface porale est la même pour tous les scénarios. Par exemple, pour une épaisseur proche de 300 nm, quel que soit le scénario, le pourcentage de surface porale est compris entre 1 et 2%. Cela confirme que **la porosité dépend plutôt de l'épaisseur de la pellicule d'altération que d'une durée d'altération ou d'un scénario de pré-irradiation.**

Concernant l'évolution de la surface porale de la pellicule d'altération, elle augmente de façon progressive au cours du temps. La comparaison entre les scénarios ne peut se faire qu'à partir de 584 jours d'altération. Dans ces conditions, les échantillons NI et e- ont une surface porale plus faible que les verres Au et e-+Au. En effet, après 584 jours d'altération, la porosité surfacique de la pellicule d'altération formée est de $1,0 \pm 0,9 \%$, $2,2 \pm 0,8 \%$, $10,1 \pm 2,0$ et $6,6 \pm 1,0$ dans le cas des verres NI, e-, Au et e-+Au respectivement. Il semblerait néanmoins que ces valeurs ne soient pas stabilisées et que la surface porale continue d'augmenter. Nous ne disposons pas d'un point de plus longue durée, mais il serait intéressant de savoir à quel point la surface porale peut s'étendre. Néanmoins, il a été montré que si l'altération se fait à volume constant, ce qui semble être le cas à pH 7 et 9, le volume libre créé par la lixiviation des B et Na entraîne une porosité de 43% au maximum (GIN AND CHARTIER 2021).

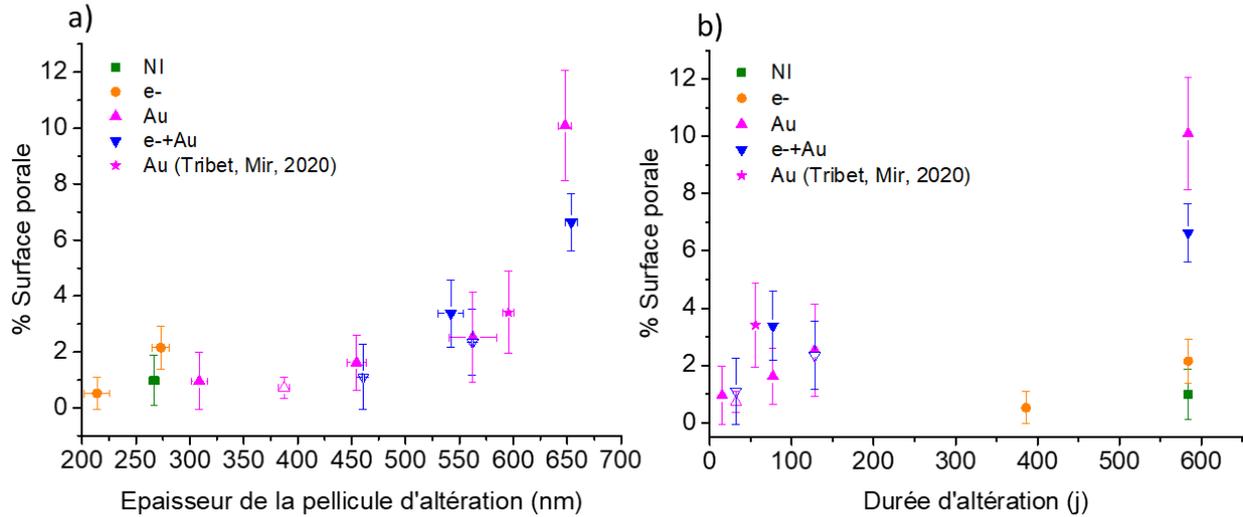


Figure 102 : Variation de la surface porale en fonction de l'épaisseur altérée (a) et de la durée d'altération (b) pour chaque scénario de pré-irradiation. Les symboles vides désignent les échantillons qui ont été préparés avec la méthode 1.

Ainsi, quel que soit le scénario de pré-irradiation le **diamètre des pores ne varie pas au cours de l'altération**. Cependant, **le nombre de pores augmente** et, par conséquent, **la surface porale de la pellicule d'altération croît**. De plus, il a aussi été montré que **le nombre de pores augmente partout dans l'épaisseur de la pellicule d'altération jusqu'à atteindre une distribution spatiale homogène en nombre**.

2.3.5 Etude de l'isovolumicité de l'altération du verre

L'isovolumicité de la transformation du verre en pellicule d'altération des différents scénarios de pré-irradiation a été étudiée par interférométrie optique. Si la transformation est isovolumique, cela signifie que la pellicule d'altération occupe le même volume que le verre qui a été altéré. Pour rappel, lors de l'irradiation avec des ions Au un masque a été appliqué sur une partie de l'échantillon afin d'avoir une zone de référence. Ainsi, la hauteur de marche mesurée après altération comprend la différence de hauteur de marche entre la zone de référence (NI ou e-) et la zone irradiée (Au ou e-+Au) liée à l'irradiation et celle relative à l'altération. Si la formation de la pellicule d'altération est isovolumique. Ainsi, la Figure 103 permet de présenter la hauteur de marche mesurée entre la pellicule d'altération du verre NI (ou e-) et celle du verre Au (ou e-+Au). Le point à $t = 0$ correspond à la hauteur de marche mesurée avant altération, c'est-à-dire à la hauteur de marche induite par l'irradiation uniquement. Des données sont manquantes à longue durée pour les échantillons NI/Au car ces derniers ont été brisés.

Cette figure permet de mettre en évidence que la hauteur de marche entre la zone NI et la zone irradiée avec des ions Au, ou entre la zone irradiée avec des e- et la zone irradiée avec des e- et des ions Au augmente progressivement avec la durée d'altération. Ce résultat implique que la pellicule d'altération formée dans les deux cas n'est pas isovolumique. En effet, dans le cas contraire, les valeurs de hauteur de marche seraient constantes.

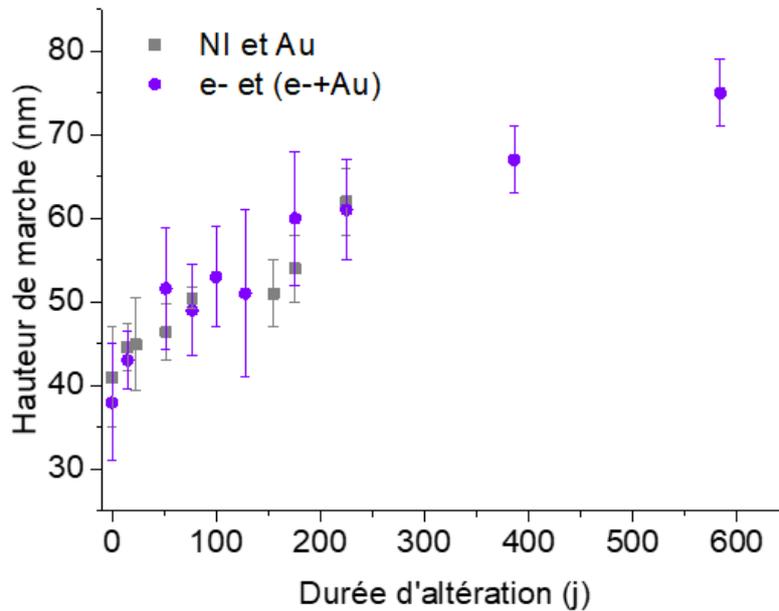


Figure 103 : Evolution de la hauteur de marche entre la pellicule d'altération de la zone de référence et celle de la zone irradiée aux ions Au en fonction de la durée d'altération.

Dans le but de calculer le gonflement de la pellicule d'altération, deux hypothèses ont été proposées :

- L'hypothèse 1 considère que la pellicule d'altération dans la zone NI est isovolumique, comme cela est décrit dans la littérature (COLLIN, FOURNIER ET AL. 2018). La même hypothèse est retenue pour la zone e-. L'augmentation de la hauteur de marche entre les zones irradiées ou non avec des ions Au provient alors uniquement du gonflement de la pellicule d'altération dans la zone Au ou e+Au. Ainsi, $h_{a1} = 0$ dans ce cas.

- L'hypothèse 2 considère que les pellicules d'altération gonflent de la même manière dans chaque zone, qu'elles soient issues d'un verre non irradié ou irradié. Un schéma permettant d'expliquer les équations données ci-dessous est présentée en Figure 104.

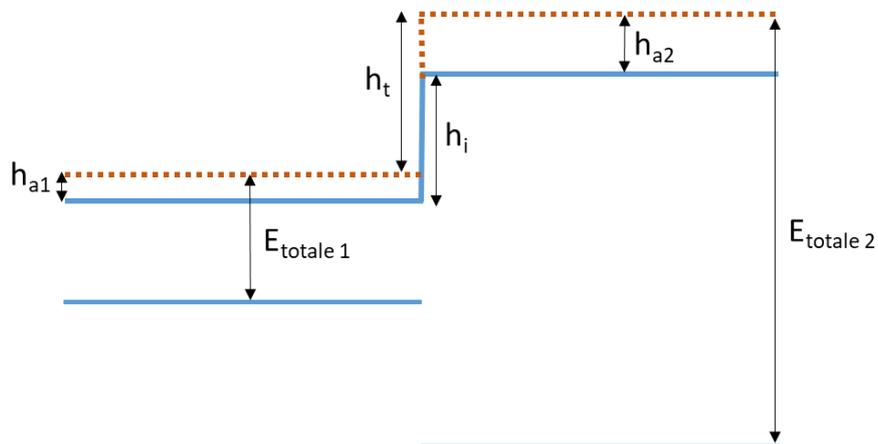


Figure 104 : Schéma décrivant les grandeurs permettant de calculer le gonflement du verre lié à l'altération. $E_{totale 1}$ représente l'épaisseur de la pellicule d'altération du verre NI ou e-, $E_{totale 2}$ celle du verre Au ou e+Au, h_i la hauteur de marche liée à l'irradiation, h_{a1} et h_{a2} les hauteurs de marche induites par l'altération pour chaque zone et h_t la hauteur de marche totale induite par l'altération.

Ainsi, le gonflement (noté G) lié à l'altération a été calculé pour les deux hypothèses à l'aide des formules données en Équation 33 et en Équation 34.

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 & G = \frac{h_{a2}}{E_{totale\ 2}} \\
 & h_t = h_i + h_{a2}
 \end{aligned} \right\} G = \frac{h_t - h_i}{E_{totale\ 2}} \quad \text{Équation 33}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 & G = \frac{h_{a\ 1,2}}{E_{totale\ 1,2}} \\
 & h_t = h_i + h_{a2} - h_{a1}
 \end{aligned} \right\} G = \frac{h_t - h_i}{E_{totale\ 2} - E_{totale\ 1}} \quad \text{Équation 34}
 \end{aligned}$$

Les résultats sont présentés en fonction de la durée d'altération en Figure 105a et Figure 105b.

Il en ressort que la tendance est la même indépendamment de l'hypothèse utilisée pour le calcul du gonflement. En termes de valeur numérique, un gonflement de $3,9 \pm 0,4\%$ et de $5,2 \pm 0,5\%$ est obtenu avec l'hypothèse 1 à 225 jours et 584 jours d'altération pour les échantillons Au et e+Au respectivement (pour rappel, dans cette hypothèse, il est proposé que les zones NI et e- ne gonflent pas). Le gonflement lié à l'altération est donc plus important pour le verre e+Au que pour le verre Au. Cela peut être expliqué par la durée d'altération qui est plus importante pour le verre e+Au. Pour le verre Au, les échantillons de longue durée étant cassés, aucune mesure de hauteur de marche n'a pu être effectuée. Mais il peut être supposé que si nous avions disposé d'un échantillon de longue durée, le gonflement obtenu serait proche de celui du verre e+Au. Concernant l'hypothèse 2, le gonflement est de $3,5 \pm 0,3\%$ et de $9,5 \pm 0,9\%$ à 176 et 584 jours pour les verres NI/Au et e-/e+Au. Ainsi, en fin d'expérience (584 jours), le gonflement de la pellicule d'altération est au maximum de 10%.

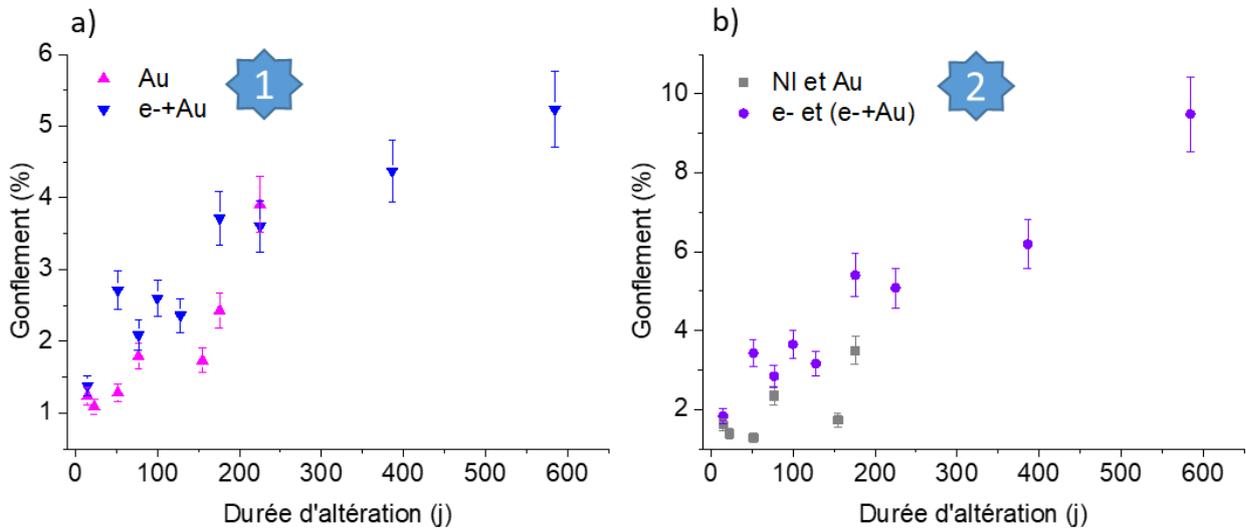


Figure 105 : Evolution du gonflement du verre en lien avec l'altération calculé à partir de l'hypothèse 1 (a) et de l'hypothèse 2 (b).

Quelle que soit l'hypothèse retenue, le gonflement de la pellicule d'altération augmente avec la durée d'altération et donc avec l'épaisseur de la pellicule d'altération puisque cette dernière croît au cours du temps. Si la pellicule d'altération gonfle, cela signifie que sa formation n'est pas isovolumique. Ce phénomène pourrait être associé à la formation de la porosité. En Figure 106 est présentée l'évolution du gonflement et de la surface porale en fonction de la durée d'altération. Les valeurs de gonflement reportées dans cette figure sont associées aux hypothèses 1 et 2. En effet, l'hypothèse 1 est employée tant qu'il n'y a pas de pores dans les zones NI et e- (soit jusqu'à 386 jours d'altération où les premiers pores ont été observés dans le cas du verre e-) tandis que l'hypothèse 2 est utilisée pour les deux dernières échéances (386 et 584 jours) puisque des pores sont alors observés dans les deux zones.

Cette figure permet de mettre en évidence que le gonflement et la surface porale évoluent de façon concomitante au cours de l'altération. En effet, les chiffres sont les mêmes. Il peut donc être proposé que la masse volumique de la pellicule d'altération ne varie pas (la masse volumique des murs est toujours la même) et que les pores occupent tout le volume supplémentaire. Ainsi, la formation de la porosité pourrait être responsable du gonflement de la pellicule d'altération.

Néanmoins, les points des verres NI et e- sortent de la tendance. Cela peut s'expliquer par le fait que leur surface porale étant faible, elle ne va pas beaucoup participer au gonflement de la pellicule d'altération.

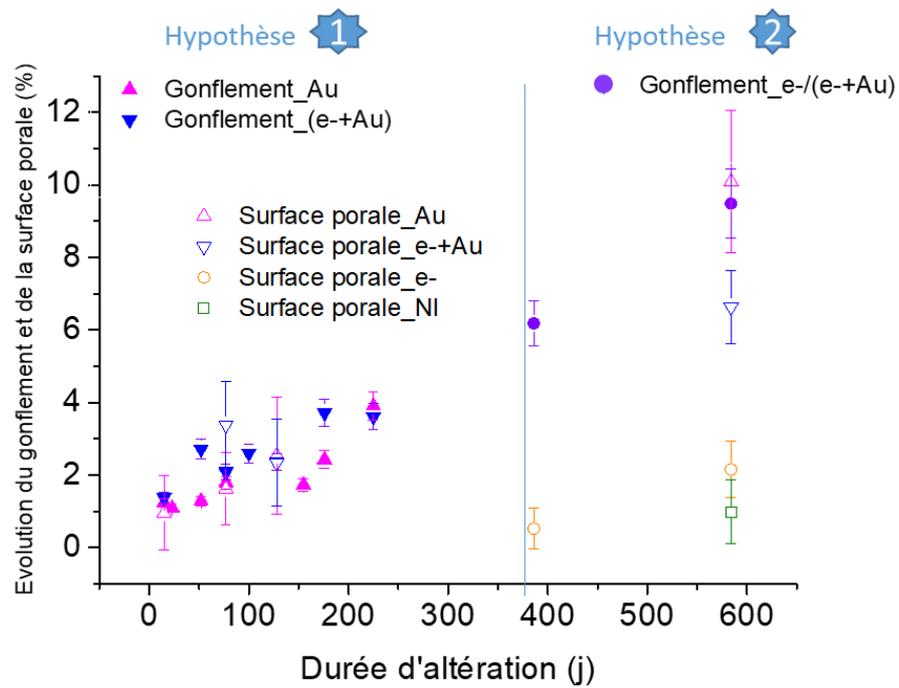


Figure 106 : Evolution du gonflement calculé à partir de l'hypothèse 1 jusqu'à 225 jours puis de l'hypothèse 2 à 386 et 584 jours, et de la surface porale des différents échantillons en fonction de la durée d'altération.

3. Bilan

Pour tenter d'expliquer l'écart entre le comportement des deux groupes d'échantillons, observé principalement au cours du premier régime diffusif, la densité électronique de la pellicule d'altération, la rugosité des interfaces pellicule / solution et verre non altéré/ pellicule ainsi que la porosité de la pellicule d'altération ont été étudiées.

D'une part, il a été mis en évidence **que la rugosité de l'interface entre la pellicule d'altération et la solution n'est pas impactée par le scénario de pré-irradiation lors des 3 premiers jours d'altération**. Celle-ci demeure constante au cours du temps d'altération, de l'ordre de 1 à 2 nm tout au plus (Figure 107). Cette valeur pourrait très bien correspondre à la rugosité initiale des échantillons en lien avec leur préparation (polissage de la surface de verre, voir Chapitre 3 paragraphe 4.1).

D'autre part, **la rugosité de l'interface entre le verre non altéré et la pellicule d'altération est plus élevée dans le cas des verres Au et e-+Au au cours des 3 premiers jours d'altération** (Figure 107). Ainsi, cette interface plus rugueuse pour les échantillons Au et e-+Au pourrait traduire l'existence d'une surface réactive plus importante, permettant des échanges plus nombreux avec le verre sous-jacent et donc une altération accrue. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que les verres Au et e-+Au s'altèrent plus vite lors du premier régime diffusif qui intervient respectivement avant 32 et 23 jours.

Il a aussi été montré par ToF-SIMS que **la composition chimique de la pellicule d'altération est la même pour tous les scénarios. Il en est de même pour la densité électronique de la pellicule d'altération qui est identique quel que soit le verre dont elle est issue**. Néanmoins, pour les verres Au et e-+Au les mesures de densité électronique des pellicules d'altération des verres irradiés avec des ions Au n'ont pas pu être réalisées par XRR au-delà de 3 jours d'altération car la profondeur de l'interface pellicule/ verre non altéré était trop élevée (> 300 nm). Il est donc possible que la densité électronique des pellicules d'altération des verres irradiés avec des ions Au se différencie de celle des verres NI et e- sur des durées plus longues d'altération et notamment lors de la formation de la porosité. En effet, les mesures de hauteur de marche, réalisées par interférométrie optique sur des échantillons altérés 15 jours et plus, ont montré que la formation de **la pellicule d'altération n'est pas isovolumique : celle-ci occupe un volume plus important que le verre non-altéré et gonfle progressivement au cours de l'altération** (Figure 107). Cette évolution du gonflement de la pellicule d'altération est concomitante à l'évolution de sa porosité. Un lien entre la formation de cette porosité et le gonflement de la pellicule d'altération peut donc être envisagé.

En effet, l'analyse des images MET des pellicules d'altération montre que de la porosité commence à se former vers 15 jours pour les verres Au et e-+Au, dès 386 jours pour le verre e- et dès 584 jours pour le verre NI. L'ensemble de ces résultats conduit à penser que **la porosité se forme à partir d'une certaine valeur d'épaisseur de pellicule d'altération (200 à 300 nm environ) plutôt qu'à partir d'une durée d'altération donnée**. Puis, cette porosité s'étend progressivement à l'ensemble de l'épaisseur de la pellicule d'altération quel que soit le scénario de pré-irradiation (Figure 107). Concernant les caractéristiques de cette porosité, le diamètre moyen de la classe de pores la plus représentée est de 1-2 nm quand la porosité commence à se former (verre Au_15j et verre NI_584j), puis atteint 2-3 nm quel que soit le scénario. **La pré-irradiation du verre n'a donc pas d'impact sur la taille des pores qui reste constante au cours de l'altération**. Cependant, **pour tous les scénarios, le**

nombre de pores augmente au cours du temps. La surface porale est proche pour une même épaisseur de pellicule d'altération quel que soit le scénario.

Cette maturation de la pellicule d'altération est schématisée dans la Figure 107 et permet de décomposer la formation et la maturation de la pellicule d'altération en trois phases. Ces dernières ont été choisies afin de décrire l'évolution de la pellicule d'altération sur des temps courts (quelques jours) puis lors des deux régimes diffusifs identifiés précédemment (Figure 87).

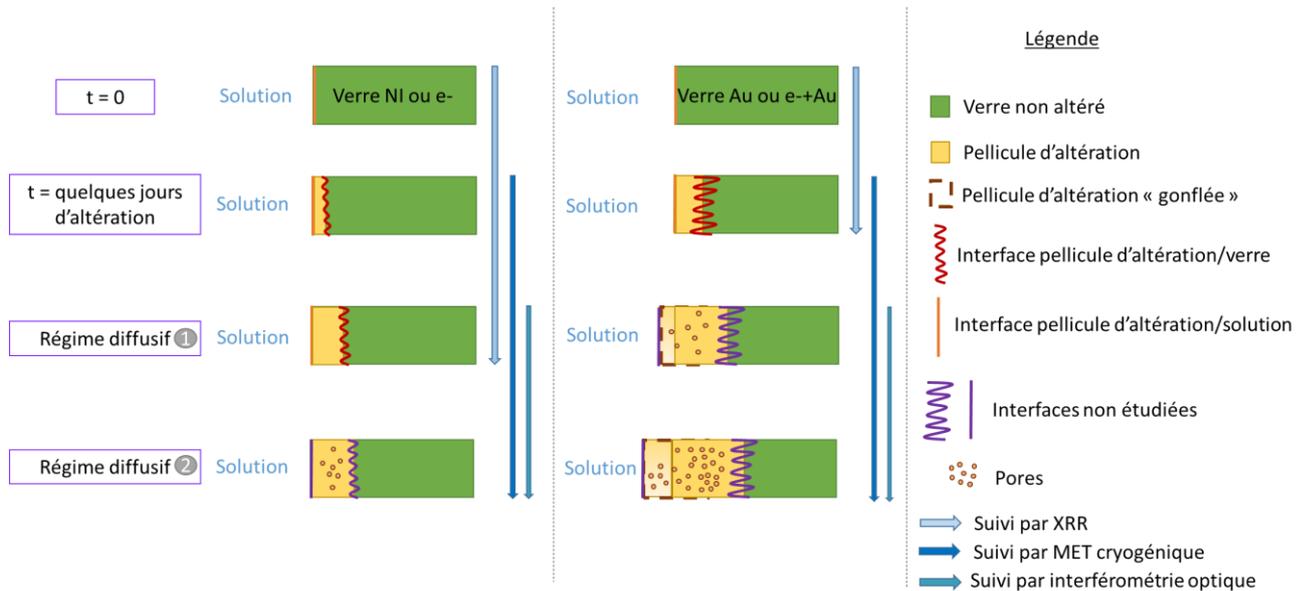
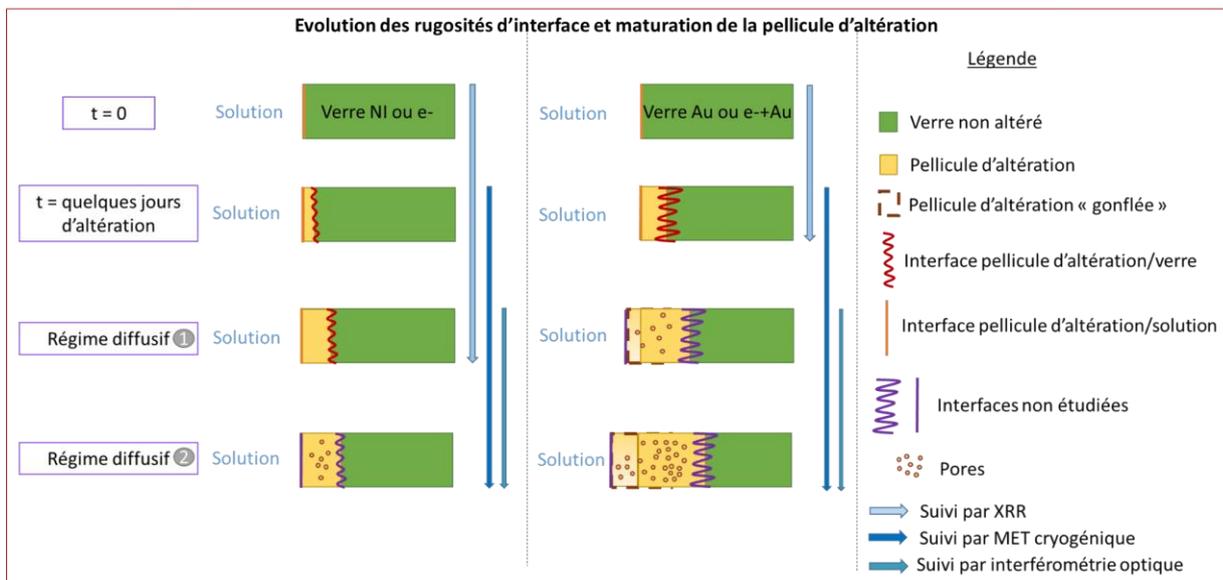
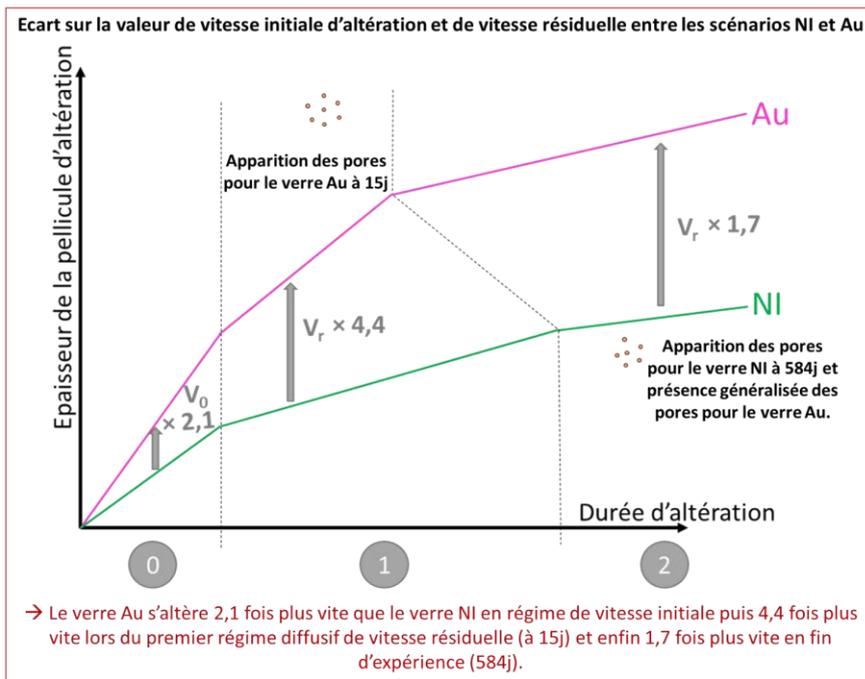
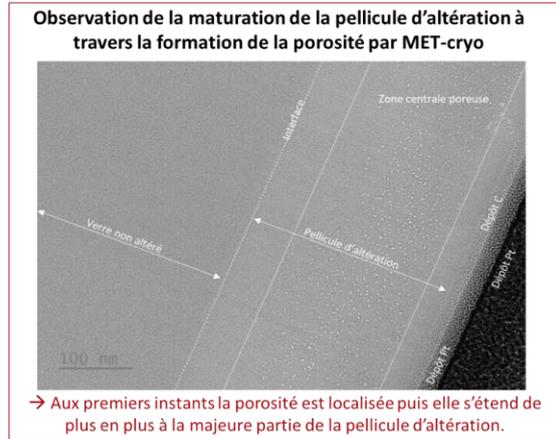
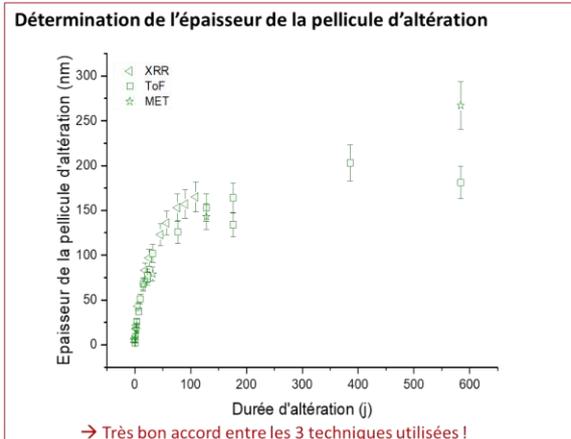


Figure 107 : Schéma bilan de la maturation de la pellicule d'altération au cours de l'altération au travers de l'évolution des rugosités aux interfaces, de la formation de la porosité au sein de la pellicule d'altération et du gonflement de cette dernière.

Fiche résumé du Chapitre 4



Chapitre 5 :
Discussion générale,
conclusions et perspectives

Pour rappel, cette thèse s'inscrit dans la problématique de gestion des déchets ultimes générés par l'industrie électronucléaire civile. En vue d'un stockage en site géologique profond, ces déchets sont confinés dans une matrice vitreuse permettant de maîtriser et limiter leur impact sur l'environnement. L'enjeu principal est de prédire le comportement sur le long terme de ces verres nucléaires pour garantir la sûreté de la solution de stockage. Pour cela, deux facteurs doivent être pris en compte : l'auto-irradiation complexe du colis de verre par les éléments radioactifs contenus dans la matrice vitreuse et l'interaction avec le milieu environnant, notamment l'eau du site de stockage. Jusqu'à présent, les études menées dans ce domaine ont évalué indépendamment les effets de ces deux types de sollicitations.

Pour approfondir la compréhension du comportement à long terme des verres nucléaires, mon travail de thèse avait pour objectif d'étudier les potentiels effets de synergie entre l'irradiation et l'altération par l'eau de ces verres nucléaires.

Pour y parvenir, les verres nucléaires ont été représentés par un verre de composition simplifiée choisi par la communauté internationale (ISG : International Simple Glass) qui a été soumis à des conditions d'irradiation variées simulant les principales sources d'irradiation d'un verre radioactif réel au cours de son vieillissement en stockage. En effet, il a été irradié avec des électrons afin de simuler l'impact de la dose de désintégrations β , aux ions Au pour simuler l'impact du cumul de dose de désintégrations α (plus précisément l'impact du noyau de recul de la désintégration α) et aux électrons puis aux ions Au afin de se rapprocher davantage du scénario complexe réel. Les valeurs de dose choisies permettent de simuler le cumul de dose que voit le verre sur une durée de quelques centaines à quelques milliers d'années. Puis ce verre irradié selon différents scénarios a ensuite été altéré par l'eau, en régime de vitesse initiale et en régime de vitesse résiduelle afin d'identifier l'impact de l'irradiation aux tout premiers instants de l'altération et sur le plus long terme. **Cette étude expérimentale permet donc de rendre compte des effets de synergies entre les différentes contributions de l'irradiation et la réactivité du verre sous eau.**

Le Chapitre 3 a permis de décrire l'impact de ces différents scénarios de pré-irradiation sur la structure, les propriétés macroscopiques, les propriétés de surface et l'énergie stockée du verre ISG. Il a ainsi été montré que **l'irradiation avec des électrons de 2,5 MeV à une dose élevée de 3,25 GGy n'affecte que légèrement la structure et les propriétés macroscopiques ou de surface du verre ISG.** Cependant, une énergie stockée d'environ 30 J.g^{-1} a été mesurée par calorimétrie, qui semble liée à l'existence de défauts ponctuels, mais l'irradiation avec des électrons n'efface pas la structure du verre ISG héritée de sa fabrication initiale.

Concernant les collisions nucléaires induites par les ions Au 7 MeV, elles affectent de manière significative la structure et les propriétés du verre ISG. En effet, il a été montré **pour les verres Au et e+Au, une diminution de la coordinence du bore, une diminution de la polymérisation des unités silicatées, une concentration plus élevée des espèces BO_3 liées aux NBO et une diminution de l'angle moyen entre les tétraèdres de silice.** De plus, pour ces deux scénarios (Au et e+Au), la **densité et la dureté du verre diminuent significativement après irradiation avec des ions.** L'état de dommage final après irradiation avec des ions est proche quel que soit le verre initial, c'est-à-dire un verre non irradié ou un verre pré-irradié avec des électrons. Ce résultat démontre qu'**il n'y a pas de couplage séquentiel ou d'effet synergique entre l'état d'endommagement induit par l'irradiation avec des électrons et les collisions nucléaires induites par l'irradiation avec des ions lourds.**

Ainsi, deux groupes d'échantillons peuvent être considérés : d'une part les verres NI et e- (compte-tenu des faibles variations engendrées par l'irradiation avec des électrons) et d'autre part les verres Au et e-+Au (variations significatives induites par l'irradiation avec des ions Au), sans synergie induite par le couplage séquentiel des irradiations aux électrons puis aux ions.

Le Chapitre 4 a permis d'étudier l'impact de l'irradiation sur les vitesses initiale et résiduelle d'altération, et de comparer les propriétés (composition chimique, densité électronique, porosité, rugosité) de la pellicule d'altération formée à la surface des verres irradiés et d'un verre non irradié. Il a été montré qu'**en régime de vitesse initiale, un verre ISG irradié avec des ions Au s'altère environ 2,1 fois plus vite qu'un verre ISG non irradié**. Puis en régime de vitesse résiduelle, deux régimes diffusifs ont pu être observés. En effet, les résultats d'altération (plus précisément, l'épaisseur de la pellicule d'altération) peuvent être ajustés en fonction de la racine carrée du temps par deux fonctions linéaires, l'une sur les temps courts (quelques dizaines de jours tout au plus) et une autre sur les temps plus longs, avec une pente plus faible.

Lors du premier régime diffusif, les verres Au et e-+Au s'altèrent à la même vitesse et environ 4,4 fois plus vite que les verres NI et e-.

Lors du second régime diffusif, la vitesse diminue pour tous les scénarios. Elle est proche pour les verres NI et e- et **reste tout de même plus élevée pour les échantillons Au et e-+Au, d'un facteur 1,7**. Ceci conduit à observer, en fin d'expérience (à 584 jours d'altération), une vitesse d'altération qui diminue très lentement au cours du temps pour tous les scénarios.

Concernant les caractéristiques de la pellicule d'altération, **la rugosité de l'interface pellicule d'altération/solution n'est pas modifiée par l'irradiation sur des temps courts d'altération** alors que **la rugosité de l'interface entre le verre non altéré et la pellicule d'altération est plus élevée au cours des 3 premiers jours d'altération dans le cas des verres Au et e-+Au que dans le cas des verres NI et e-**. De plus, l'irradiation ne semble pas impacter la composition chimique de la pellicule d'altération.

De plus, il a été montré que la pellicule d'altération gonfle lors de l'altération et que l'évolution de ce gonflement suit la même tendance que l'apparition de porosité au sein de celle-ci. En effet, des pores sont observés dès 15 jours d'altération dans le cas des verres préalablement irradiés avec des ions Au, et sur des temps plus longs pour les verres NI et e-. **Cette porosité semble se former à partir d'une certaine valeur d'épaisseur de pellicule d'altération (200 à 300 nm environ) plutôt qu'à partir d'une durée d'altération particulière.** Cette porosité, d'abord centrale au niveau de la pellicule d'altération, se généralise à l'ensemble de la pellicule lorsque la durée d'altération augmente. Ainsi, **la surface porale et le gonflement de la pellicule d'altération augmentent de façon concomitante.** Concernant les caractéristiques de cette porosité, le diamètre moyen de la classe de pores la plus représentée est de 1-2 nm quand la porosité commence tout juste à se former (verre Au_15j et verre NI_584j), puis atteint 2-3 nm et se stabilise autour de cette valeur quel que soit le scénario d'irradiation. La surface porale atteint au maximum 10% environ dans le cas du verre Au altéré pendant 584 jours.

Avant de discuter des hypothèses permettant d'expliquer cet écart de vitesse entre les scénarios, un schéma bilan regroupant les mécanismes intervenant de façon concomitante dans le processus d'altération du verre est présenté en Figure 108. Ce schéma représente la pellicule d'altération qui comprend une couche de verre hydraté et désalcalinisé qui est le siège de réactions d'interdiffusion après pénétration de l'eau et un « gel » formé notamment par la recondensation d'une

partie du silicium préalablement hydrolysé. Compte tenu de l'existence de phénomènes de transport entre la solution et le verre, la pellicule d'altération est en évolution permanente.

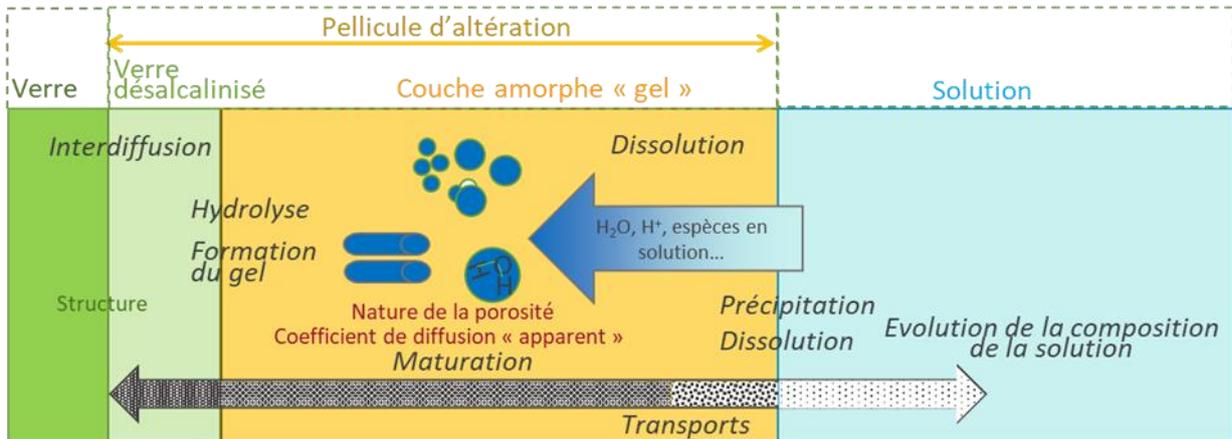


Figure 108 : Illustration du profil d'altération à l'interface verre/eau. Les épaisseurs des couches d'altération sont données à titre illustratif (TRIBET 2021).

Ainsi, il ressort que les verres Au et e-+Au qui présentent les modifications de structure et de propriétés les plus marquées ont également une vitesse globale d'altération accrue en régime de vitesse initiale et au cours du premier régime diffusif observé lorsque la pellicule d'altération se forme (Figure 109). Les techniques de caractérisation qui ont permis de tester certaines hypothèses sont également indiquées sur cette figure.

Les différents mécanismes décrits dans la Figure 108 contribuent à faire passer le système initial « verre non altéré » vers un système final méta-stable « verre + pellicule d'altération + espèces en solution ».

Certains des résultats expérimentaux obtenus soutiennent l'hypothèse d'une modification de l'état initial du système (le verre). Autrement dit, l'irradiation modifie le verre et ce sont ces variations de la structure du verre qui impactent la vitesse d'altération. D'autres résultats permettent d'évaluer l'hypothèse d'une modification de l'état final du système en équilibre méta-stable (la pellicule d'altération). Autrement dit, l'irradiation modifie la pellicule d'altération et ce sont ces variations de microstructure de la pellicule d'altération, qui impactent la vitesse d'altération. Enfin, l'hypothèse d'une modification du chemin réactionnel demeure envisageable. En effet, les résultats issus de ce travail ne permettent ni de l'affirmer, ni de l'infirmer.

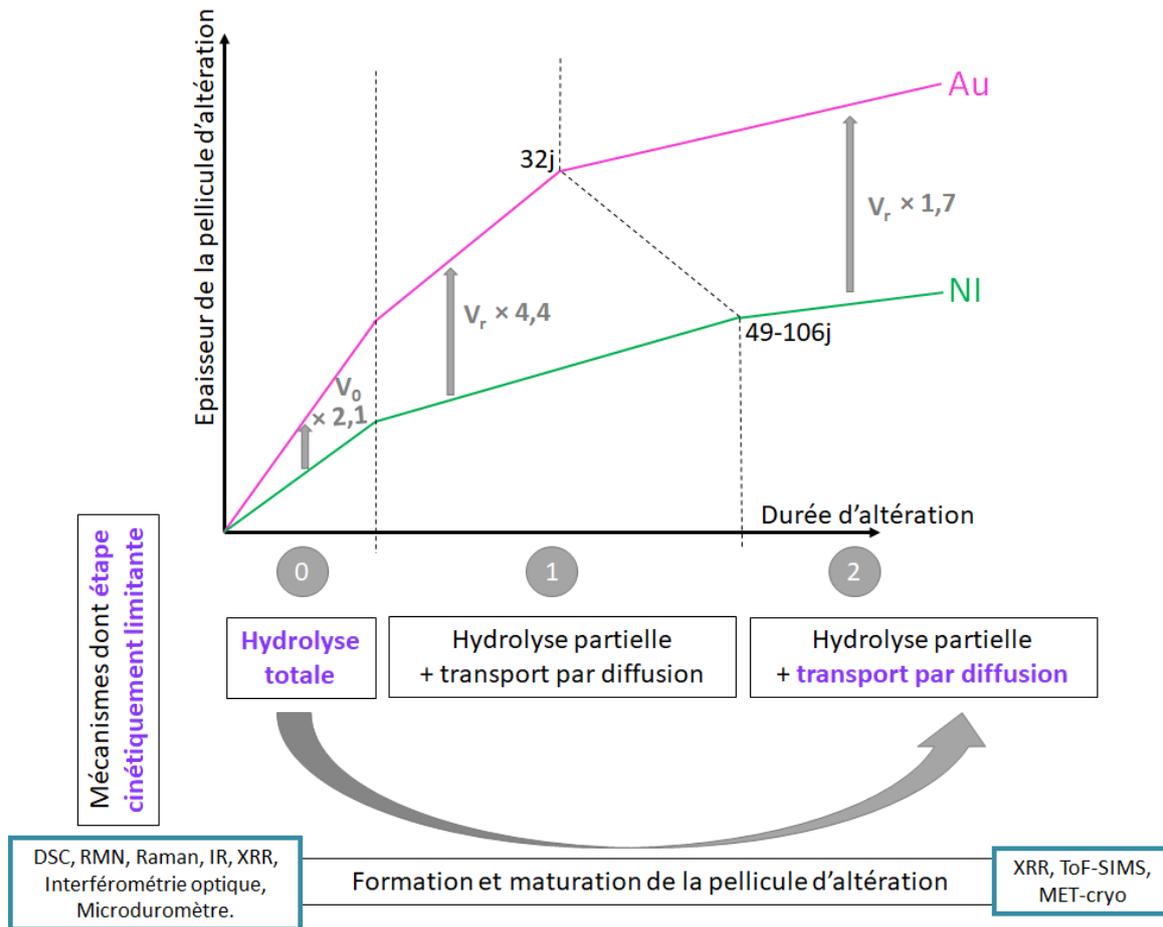


Figure 109 : Schéma bilan de l'écart de vitesse d'altération entre un verre NI et un verre Au et des différents mécanismes intervenant lors de l'altération du verre. Les outils de caractérisation de l'état initial et final sont également indiqués.

Concernant les modifications de l'état initial (le verre), des éléments de réponse ont été donnés dans les Chapitre 3 et 4 et résumé en début de conclusion. Plusieurs de ces modifications pourraient expliquer la différence de vitesse d'altération entre un verre non irradié et un verre irradié avec des ions Au. Elles sont données ci-dessous. Ces modifications du verre vont impacter les étapes 0 et 1 décrites en Figure 109. Durant l'étape 0 qui correspond au régime de vitesse initiale, l'étape cinétiquement limitante est l'hydrolyse totale des liaisons du réseau vitreux. Lors de l'étape 1, deux mécanismes interviennent en même temps, il s'agit de l'hydrolyse partielle des liaisons du réseau vitreux et du transport par diffusion entre le verre et la solution.

○ Impact de l'irradiation sur la structure du réseaux vitreux

Il a été observé, après une irradiation avec des ions Au, une diminution de la coordinence du bore, une augmentation de la concentration en espèces BO_3 , une diminution de la polymérisation des unités silicatées, une diminution de l'angle moyen entre les tétraèdres de silice et une augmentation des anneaux SiO_4 à 3 membres. Toutes ces modifications sont à l'origine d'un réseau vitreux plus désordonné et plus dépolymérisé.

Ainsi, il peut être proposé que **ce réseau, composé de liaisons plus éloignées de leur état d'équilibre et d'une structure constituée d'une statistique de taille d'anneaux augmentée, rende plus facile l'accès des molécules d'eau. La réactivité d'un tel réseau vis-à-vis des espèces issues de la solution lixivante pourrait être exacerbée avec pour conséquence une altération plus importante.**

Cette hypothèse est appuyée par les données de la littérature, (KAYA, NGO ET AL. 2021) qui ont notamment montré l'impact des modifications de structure sur l'altération. En effet, un réseau constitué de liaisons Si–O–Si tendues est énergétiquement moins stable et devrait donc être plus réactif qu'une structure entièrement relaxée avec des paramètres de liaison proches de la géométrie d'équilibre. D'autres auteurs comme Jan et al. (JAN, DELAYE ET AL. 2019) ont exploré par modélisation l'impact direct sur l'altération d'une structure de verre modifiée par un dommage nucléaire (coordinence du bore, distribution des espèces Q^n , force des liaisons Si–O–Si, etc...) en utilisant une méthode de Monte-Carlo couplée à de la dynamique moléculaire. Ils ont conclu que les modifications induites de **l'ordre du verre à courte distance ont un impact limité mais que des modifications de l'ordre à moyenne distance pourraient affecter plus significativement la vitesse d'altération du verre** (JAN, DELAYE ET AL. 2019). Ces auteurs ont également utilisé la dynamique moléculaire pour explorer la mobilité de l'eau en synthétisant des verres contenant 10 % molaire d'eau et reproduisant l'impact des noyaux de recul par trempe ultrarapide (JAN 2020). Ainsi, ils ont qualitativement montré que **la mobilité de l'eau (c'est-à-dire la diffusion) augmente avec le désordre du verre.**

Les résultats rapportés par Mansas et al. (MANSAS, DELAYE ET AL. 2017) viennent également appuyer cette hypothèse. En effet, les auteurs ont mis en évidence une réactivité chimique augmentée d'un verre contenant une proportion plus élevée de bore en coordinence 3. Cette augmentation de la réactivité du verre se traduit par une durée de prédominance de l'étape d'hydratation/interdiffusion plus courte et un coefficient de diffusion apparent de l'eau dans le verre plus élevé. Ainsi, sachant que l'irradiation avec des ions Au conduit à une augmentation de la proportion de bore en coordinence 3, un verre irradié avec des ions Au serait plus réactif qu'un verre non irradié et s'altérerait donc plus vite. Ces processus d'hydratation/interdiffusion pourraient donc contrôler la cinétique d'altération des verres pré-irradiés avec des ions Au au cours du premier régime diffusif. Deux observations renforcent cette hypothèse. D'une part, la durée du premier régime diffusif est plus courte dans le cas du verre irradié avec des ions Au et d'autre part, la rugosité à l'interface verre/pellicule d'altération est plus élevée (ce résultat est détaillé plus loin) traduisant une zone d'interdiffusion probablement plus étendue.

Ainsi, comme l'illustrent nos résultats et ceux de la littérature, **après une irradiation induisant des dommages nucléaires (c'est le cas des irradiations aux ions Au), l'ordre à moyenne distance du verre est modifié, créant du désordre au sein du réseau vitreux. Cette variation pourrait être à l'origine de l'augmentation de la vitesse initiale d'altération (étape 0) et de la vitesse résiduelle sur des temps courts d'altération (étape 1).** De plus, il peut être observé que l'écart de vitesse entre les verres NI et Au est différent en régime de vitesse initiale (étape 0) et au début du régime de vitesse résiduelle (étape 1). En effet, la différence de vitesse passe d'un facteur 2,1 en v_0 à 4,4 en v_r . Cette différence pourrait provenir de la différence de mécanismes d'hydrolyse du verre entre les deux régimes. En régime de vitesse initiale, l'hydrolyse du réseau vitreux correspond à la rupture de toutes les liaisons chimiques permettant de faire passer les espèces en solution (on parle d'hydrolyse totale pour casser les 4 liaisons pontantes des tétradères formateurs), alors qu'en régime de vitesse résiduelle, d'après Gin et al (GIN 2000), la transformation du verre en pellicule d'altération serait réalisée sans hydrolyse totale, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire de casser toutes les liaisons

pointantes d'un tétraèdre pour transformer le verre en pellicule d'altération (on parle alors d'hydrolyse partielle).

Etant donné que le verre irradié possède des défauts structuraux qui facilitent la réactivité chimique, il est possible que l'hydrolyse partielle soit plus favorisée par l'existence de ces défauts que l'hydrolyse totale. Une autre façon d'exprimer l'influence des défauts de structure est de traduire leur existence via l'énergie emmagasinée dans le verre, à savoir l'énergie stockée. En effet, les défauts sont responsables de cette énergie stockée, et il est probable que l'énergie stockée dans le verre favorise sa réactivité chimique en diminuant la barrière énergétique à franchir pour hydrolyser les liaisons. Ainsi, pour une énergie stockée donnée, l'hydrolyse partielle des liaisons des tétraèdres formateurs sera favorisée par rapport à l'hydrolyse totale, cette dernière nécessitant plus d'énergie à fournir pour être réalisée.

De plus, il a été décrit dans le Chapitre 3 qu'une énergie stockée d'environ 30 J.g^{-1} a été obtenue pour le verre ISG irradié avec des électrons. Sachant que l'altération du verre e- est similaire à celle du verre NI, cela signifie qu'une augmentation d'énergie stockée de 30 J.g^{-1} ne suffit probablement pas à induire une altération différente. Cette énergie stockée semble provenir de l'existence de défauts ponctuels. Par ailleurs, un cumul de dose de désintégrations α dans un verre de type SON68 conduit à une énergie stockée d'environ 110 J.g^{-1} (MAUGERI, PEUGET ET AL. 2012, PEUGET, DELAYE ET AL. 2014) encore supérieure à celle obtenue dans ce travail pour le verre e-, due également à la formation de défauts dans sa structure induisant un désordre accru. Au vu des résultats sur le verre ISG irradié avec des électrons et sur le verre SON68 dopé, il est probable que l'énergie stockée du verre Au soit supérieure à 30 J.g^{-1} et proche de 110 J.g^{-1} .

Ainsi, **un verre endommagé, notamment par collision nucléaire pourrait ainsi être considéré comme un verre ayant une énergie plus élevée qu'un verre non irradié. Une éventuelle réactivité plus élevée du verre à l'interface réactive en contact avec l'eau pourrait donc être supposée en raison de l'état énergétique plus élevé du verre irradié** (NGO, LIU ET AL. 2020), **notamment dans le cas des désintégrations α , représentées dans notre travail par des irradiations aux ions Au.** En effet, schématiquement, cela pourrait être vu comme une diminution de l'énergie d'activation des réactions chimiques nécessaire à l'hydrolyse des liaisons vitreuses (ZAPOL, HE ET AL. 2013).

- **Impact de l'irradiation sur la rugosité de l'interface verre/pellicule d'altération**

Il a été montré dans le Chapitre 4 que la rugosité de l'interface verre/pellicule d'altération (étape 1) est supérieure pour les verres Au et e+Au durant les trois premiers jours d'altération en régime de vitesse résiduelle, durée maximale caractérisable par XRR sur ces échantillons. Si l'interface à l'origine des échanges entre les protons de la solution et les éléments du verre est rugueuse, cela signifie que l'aire de cette interface est plus grande que dans le cas d'une interface moins rugueuse. Ainsi, **si la surface d'échange est plus élevée, il peut être supposé que les échanges et les réactions chimiques qui en découlent sont plus nombreux et donc que la vitesse d'altération est plus importante. Ce phénomène pourrait contribuer à l'augmentation de la v_r ($\times 4,4$) dans l'étape 1 pour les verres irradiés avec des ions Au.**

Ainsi, **une modification de l'état initial du verre pourrait diminuer l'énergie d'activation apparente de l'étape cinétiquement déterminante conduisant à la formation de la pellicule**

d'altération et modifier la vitesse d'altération mesurée dans des conditions données. En effet, la réorganisation de la structure du verre, l'augmentation de son énergie stockée et l'augmentation de l'aire de l'interface verre/pellicule d'altération suite à l'irradiation pourraient permettre un accès facilité des molécules d'eau dans le réseau vitreux et augmenter la réactivité du verre vis-à-vis de ces molécules d'eau. L'étape d'hydrolyse totale (étape 0) et d'hydrolyse partielle (étapes 1 et 2) des liaisons pontantes, responsable de la vitesse initiale d'altération serait donc favorisée après irradiation avec des ions Au.

Il vient d'être montré que l'irradiation modifiait, entre autres, la structure et l'énergie stockée du verre non irradié initial. Qu'en est-il maintenant de l'impact de l'irradiation sur le système final « verre + pellicule d'altération + espèces en solution » ? Autrement dit, la pellicule d'altération formée à partir d'un verre non irradié est-elle la même en termes de composition chimique et de microstructure que celle issue d'un verre irradié ? Si ces pellicules d'altération présentent des différences, est-ce que cela peut expliquer l'écart de vitesse d'altération entre les verres NI et e- et les verres Au et e+Au ?

Il a été rappelé en début de chapitre qu'au cours des étapes 1 et 2, l'irradiation avec des ions Au ne modifiait pas la composition chimique de la pellicule d'altération ni la rugosité de l'interface pellicule d'altération/solution. Cependant, des différences ont été identifiées au niveau de l'épaisseur de la pellicule d'altération et de l'échéance à laquelle la porosité apparaît entre des verres préalablement irradiés avec des ions Au et la famille de verre NI / e-.

En effet, dès les premiers jours d'altération l'épaisseur de la pellicule d'altération est plus élevée pour les verres Au et e+Au que pour les verres NI et e-. De plus, au bout de 584 jours d'altération, même si la vitesse résiduelle est proche pour tous les verres, l'épaisseur de la pellicule d'altération reste bien plus importante pour les verres Au et e+Au. Il peut être supposé que dans cette épaisseur totale de pellicule d'altération il existe une zone où la pellicule d'altération est plus mature et plus passivante. Il s'agit ici d'une hypothèse, en faveur d'une possible évolution de l'étape cinétiquement déterminante avec la maturation de la pellicule d'altération. Il peut être proposé qu'à partir d'une certaine épaisseur de cette zone plus passivante, le transport des espèces deviendrait limité et cela entraînerait une chute de la vitesse d'altération, et pourrait conduire à l'observation de la rupture de pente. En effet, cette rupture de pente apparaît entre 46 et 109 jours pour le verre NI pour une épaisseur totale d'environ 150 nm alors qu'elle apparaît à 32 jours pour le verre Au pour une épaisseur totale d'environ 450 nm. Cela montre que **ce n'est pas l'épaisseur totale de la pellicule d'altération qui fait chuter la vitesse d'altération** et laisse supposer un lien avec l'existence d'une zone particulière dont la nature limite le transport des espèces. **Ainsi, quelle que soit l'épaisseur totale, une fois cette épaisseur de « gel » passivant atteinte le transport serait freiné et la vitesse d'altération diminuerait** (étape 2).

Concernant la porosité, son apparition a été observée au MET en mode cryogénique autour de 15 jours pour le verre Au, 32 jours pour le verre e+Au (mais il est très probable que si l'échantillon e+Au_15 jours avait été observé de la porosité aurait été présente), 386 jours pour le verre e- et 584 jours pour le verre NI (ici également, il est probable que la porosité apparaisse un peu avant 584 jours d'altération). Néanmoins, il semble difficile de corréler la formation de la porosité à la valeur de vitesse d'altération. En effet, il aurait pu être supposé que l'augmentation de la surface porale permette une circulation plus importante des molécules d'eau et donc une vitesse d'altération plus élevée.

Néanmoins, cela ne semble pas être le cas car la surface porale augmente au cours du temps alors que la vitesse d'altération diminue. **Ainsi, la porosité semble être le reflet de la maturation de la pellicule d'altération mais n'influence pas directement la vitesse d'altération.** Ce résultat est en accord avec la littérature (GIN, COLLIN ET AL. 2018, NGO, LIU ET AL. 2018, GIN, MIR ET AL. 2020) où la maturation de la pellicule d'altération est bien décrite pour le verre ISG. Il en résulte que la surface porale augmente tandis que la vitesse d'altération continue de décroître. Il a été montré que ces pores ne sont pas forcément interconnectés et pour que les espèces transitent au sein de la pellicule d'altération, il est nécessaire de rompre des liaisons Si-O de proche en proche.

Ce constat est en accord avec les résultats de mon stage de Master 2 où l'interface réactive entre le verre et sa pellicule d'altération a été étudiée à l'aide de traçages isotopiques (GILLET 2018) (TRIBET, MIR ET AL. 2020, TRIBET, MARQUES ET AL. 2021). Il est indiqué dans cette publication que **la pellicule d'altération issue du verre Au « mûrit » plus précocement que celle du verre NI.**

Ainsi, les résultats de ces travaux ont montré **une maturation de la pellicule d'altération avec le temps, accélérée sur les verres Au et e-Au du fait de la cinétique d'altération plus rapide de ces verres.** A long terme, tous les verres tendent vers une altération similaire alors que les épaisseurs de pellicule d'altération sont différentes. Cela suggère que **le caractère passivant de cette dernière n'est pas porté par la totalité de son épaisseur.**

En conclusion, le verre parent est modifié par l'irradiation mais sur le long terme la pellicule d'altération tend vers une structure commune quelle que soit la nature du verre parent (irradié ou non) dont elle est issue.

Concernant les mécanismes, au cours de l'étape 0, l'hydrolyse totale du réseau vitreux est le mécanisme cinétiquement limitant. Au cours de l'étape 1, deux mécanismes interviennent, il s'agit de l'hydrolyse partielle et du transport par diffusion. Au vu des informations obtenues dans ces travaux, nous ne pouvons préjuger du caractère cinétiquement limitant de l'un de ces mécanismes par rapport à l'autre. Il est néanmoins probable que la formation progressive d'un gel passivant conduise à limiter de plus en plus le transport diffusif. Puis au cours de la partie 2, les deux mécanismes cités précédemment interviennent mais c'est le transport par diffusion qui est limitant.

Les modifications structurales du verre impactent directement les cinétiques au cours des étapes 0 et 1. Ensuite, lorsque l'épaisseur de pellicule d'altération est suffisante (ou que celle-ci est assez mature), la réaction cinétiquement déterminante est sans doute à relier au transport diffusif limité des espèces au sein de cette couche. Ainsi, l'écart de vitesse entre les échantillons NI et Au diminue (étape 2). A ce stade de l'altération (étape 2), les pellicules d'altération des différents verres se ressemblent. En effet, la pellicule d'altération du verre Au mûrit plus précocement que celle du verre NI, mais in fine, elles tendent vers le même état « d'équilibre » caractérisé par une distribution de porosité similaire.

Nous n'avons donc pas obtenu d'éléments soutenant l'hypothèse selon laquelle l'état final du système serait différent. Il est possible que la maturation de la pellicule d'altération conduise à une stabilité accrue du système « verre + pellicule d'altération » et que ce phénomène de maturation intervienne à des instants et pour des épaisseurs de pellicule d'altération différents en fonction de l'état initial du verre.

Au vu des expériences qui ont été menées au cours de ma thèse et des données de la littérature, certains manques subsistent néanmoins concernant l'impact de l'irradiation sur le verre et sur son comportement à l'altération.

Les perspectives qui peuvent être dégagées de mon travail ont été divisées en deux parties. La première concerne des perspectives méthodologiques sur les techniques de caractérisation en lien avec mon retour d'expérience et la deuxième porte sur des perspectives scientifiques pour aller plus loin dans la représentation des conditions réelles de vieillissement du verre.

- **Méthodologie de caractérisation de la pellicule d'altération**

Concernant la méthodologie pour mesurer l'épaisseur de la pellicule d'altération, trois techniques ont été utilisées (ToF-SIMS, MET et XRR) et les résultats sont cohérents entre eux. A l'avenir, la XRR pourra être employée sur des temps courts d'altération (elle ne permet néanmoins pas de mesurer une épaisseur supérieure à 300 nm) en remplacement du ToF-SIMS qui est une technique coûteuse. La XRR est une technique intéressante car elle permet aussi d'accéder à la densité de la pellicule d'altération, à la rugosité des interfaces verre/pellicule d'altération et pellicule d'altération/solution. Puis sur les temps longs, le ToF-SIMS ou le MET pourront être utilisés de façon indifférenciée.

Afin de compléter la caractérisation de la pellicule d'altération, la spectroscopie Infrarouge en mode transmission pourrait être utilisée en routine dès que l'échantillon est sorti de la solution afin de suivre l'évolution de la bande de l'eau (BAUM 2018). Cette bande de l'eau pourrait ensuite être déconvoluée en plusieurs contributions afin d'étudier si ces dernières sont identiques en fonction du scénario d'irradiation et de l'épaisseur de la pellicule d'altération par exemple. Ainsi, la spectroscopie Infrarouge qui est une technique facile à mettre en œuvre pourrait venir compléter les informations obtenues avec les autres outils (ToF-SIMS, MET, XRR) en apportant des renseignements sur la nature des liaisons OH (spéciation de H₂O) présentes dans la pellicule d'altération.

Une amélioration sur l'acquisition des images MET pourrait également être envisagée. En effet, en utilisant plusieurs niveaux de défocalisation lors de l'acquisition des images, une taille un peu plus précise des pores pourrait être obtenue. De plus, même si la porosité a l'air d'être simplement le reflet de la maturation de la pellicule d'altération et de ne pas influencer la vitesse d'altération, il serait intéressant de connaître la géométrie de ce réseau de pores. Pour cela, le SAXS (Small Angle X-rays Scattering) pourrait permettre d'identifier si la porosité est interconnectée ou non. Selon le résultat, cela pourrait expliquer pourquoi elle n'impacte pas la vitesse d'altération.

En complément du MET qui permet de décrire la pellicule d'altération, l'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) pourrait être utilisée pour étudier la zone interfaciale (entre le verre et la pellicule d'altération) et en particulier le profil de distribution du B(III)/B(IV) comme décrit dans l'article d'Arena et al. (ARENA, PODOR ET AL. 2021), afin de tester l'hypothèse du rôle du bore en configuration trigonale sur la réactivité chimique plus forte des verres irradiés avec des ions Au.

- **Impact de l'irradiation sur l'énergie stockée du verre**

L'impact de l'irradiation sur la structure du verre est plutôt bien référencé dans la littérature. Cependant, l'impact de l'irradiation sur l'énergie stockée est moins décrit. Pourtant, il a été montré précédemment que le niveau d'énergie pouvait certainement jouer sur la vitesse d'altération. Des

données existent pour un verre SON68 dopé en actinide, il serait intéressant d'avoir ces données pour un verre ISG dopé en actinide ou irradié de façon externe aux ions lourds au cœur de sa structure car il a été décrit que les dégâts d'origine nucléaire étaient plus marqués que les dégâts d'origine électronique et que l'irradiation endommageait davantage les verres de composition simplifiée. Ainsi il serait intéressant de savoir si l'énergie stockée par un verre ISG soumis à des dégâts nucléaires est supérieure à la valeur de 110 J.g^{-1} mesurée sur le verre SON68. Il serait particulièrement intéressant aussi de démontrer clairement l'existence d'un lien entre énergie stockée et vitesse d'altération dans les différents régimes (v_0 et v_r).

- **Impact de l'irradiation sur la vitesse d'altération**

Afin de vérifier l'hypothèse qui propose que la différence de vitesse d'altération peut s'expliquer par une modification de l'étape cinétiquement limitante, il serait intéressant de produire des valeurs d'énergie d'activation dans les régimes diffusifs mis en évidence et de comparer ces valeurs pour tous les scénarios.

Il a été montré que le verre ISG était un bon simulant du verre SON68 vis-à-vis des modifications structurales et de propriétés. Il serait aussi intéressant d'étudier la représentativité du verre ISG par rapport au comportement à l'altération. Pour cela, des expériences d'altération en régime de vitesse initiale et de vitesse résiduelle pourraient être lancées en utilisant les mêmes conditions d'altération et les mêmes protocoles d'altération que ceux utilisés au cours de ma thèse mais sur verre SON68. L'objectif ici étant d'étudier l'effet de la composition chimique du verre sur le comportement à l'altération et in fine, de faire le lien avec les résultats d'altération obtenus sur verres dopés en actinides.

Il a aussi été discuté que les irradiations externes aux ions lourds permettent de reproduire les évolutions du verre soumis à l'auto-irradiation par désintégration α , mais avec des effets un peu exacerbés. Ainsi, il serait intéressant de faire de même vis-à-vis de l'altération et d'étudier si un verre ISG dopé au Cm par exemple (qui comprend l'impact du noyau de recul et de la particule α) a la même vitesse initiale et la même vitesse résiduelle que le verre Au de ma thèse qui simule uniquement l'effet du noyau de recul.

Pour aller plus loin, d'autres scénarios d'irradiations pourraient être envisagés afin de comprendre au mieux la contribution de chaque type de désintégration et être le plus représentatif possible de l'auto-irradiation du colis de déchets en situation de stockage. En effet, pour simuler toute la désintégration α , des irradiations double faisceaux pourraient être menées pour simuler à la fois l'impact du noyau de recul et la particule α de la désintégration α . Il pourrait également être proposé d'irradier le verre aux ions Au puis aux électrons. Dans ma thèse, c'est l'inverse qui avait été fait pour respecter la chronologie des désintégrations majoritaires en situation de stockage géologique. Or, irradier le verre dans un deuxième temps aux électrons permettrait d'étudier si les électrons, qui interagissent majoritairement de manière électronique, génèrent un effet de recuit comme les particules α .

De plus, aucune étude sur l'impact de scénarios complexes d'irradiation permettant de simuler à la fois les désintégrations β et α , n'est décrite dans la littérature. Pour cela, des scénarios mettant en œuvre une première irradiation avec des électrons (simulant la désintégration β) puis une irradiation double faisceaux avec des ions Au et des ions He (simulant respectivement le noyau de recul et la particule α de la désintégration α) pourraient être considérés.

Il serait également intéressant de relancer les expériences d'altération sous débit de dose γ pour lesquelles un incident s'est produit. En effet, ces études devaient permettre d'étudier le couplage entre la dose (échantillons irradiés avec des électrons, des ions Au et électrons puis ions Au) et le débit de dose (irradiateur au ^{60}Co) lors de l'altération du verre.

Références bibliographiques

- Abbas, A., Y. Serruys, D. Ghaleb, J. M. Delaye, B. Boizot, B. Reynard and G. Calas (2000). "Evolution of nuclear glass structure under α -irradiation." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **166-167**: 445-450.
- Abdelouas, A., Y. El Mendili, A. Aït Chaou, G. Karakurt, C. Hartnack, J. F. Bardeau, T. Saito and H. Matsuzaki (2013). "A Preliminary Investigation of the ISG Glass Vapor Hydration." International Journal of Applied Glass Science **4**(4): 307-316.
- Abo-Naf, S. M., F. H. El Batal and M. A. Azouz (2003). "Characterization of some glasses in the system SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{RO}$ by infrared spectroscopy." Materials Chemistry and Physics **77**(3): 846-852.
- Advocat, T., P. Jollivet, J. L. Crovisier and M. del Nero (2001). "Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass." Journal of Nuclear Materials **298**(1): 55-62.
- Aguiar, H., J. Serra, P. González and B. León (2009). "Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies." Journal of Non-Crystalline Solids **355**(8): 475-480.
- Andra site internet de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs: www.andra.fr.
- Angeli, F., T. Charpentier, D. de Ligny and C. Cailleteau (2010). "Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses Containing Zirconium." Journal of the American Ceramic Society **93**(9): 2693-2704.
- Angeli, F., T. Charpentier, P. Jollivet, D. de Ligny, M. Bergler, A. Veber, S. Gin and H. Li (2018). "Effect of thermally induced structural disorder on the chemical durability of International Simple Glass." npj Materials Degradation **2**(1): 31.
- Angeli, F., M. Tribet, S. Peugot and P. Jollivet (2018). Comparaison des effets de trempe et d'irradiation sur la structure et les propriétés macroscopiques des verres. DEN/MAR/DE2D/SEVT/NT/2018-32.
- Arab, M., C. Cailleteau, F. Angeli, F. Devreux, L. Girard and O. Spalla (2008). "Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: Experimental approach and Monte Carlo modeling." Journal of Non-Crystalline Solids **354**(2-9): 155-161.
- Arena, H., R. Podor, H. P. Brau, J. Nelayah, N. Godon, M. Cabie, E. Garcès, C. Mansas and D. Rebiscoul (2021). "Characterization of the boron profile and coordination in altered glass layers by EEL spectroscopy." Micron **141**.
- Aréna, H., D. Rébiscoul, E. Garcès and N. Godon (2019). "Comparative effect of alkaline elements and calcium on alteration of International Simple Glass." npj Materials Degradation **3**(1): 10.
- Bain, C. D. and G. M. Whitesides (1988). "Depth sensitivity of wetting: monolayers of ω -mercapto ethers on gold." Journal of the American Chemical Society **110**(17): 5897-5898.
- Barlet, M., A. Kerrache, J. M. Delaye and C. L. Rountree (2013). " SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 density: A comparison of experiments, simulations, and theory." Journal of Non-Crystalline Solids **382**: 32-44.
- Baum, M. (2018). The role of water properties and specific ion effects on the evolution of silica nanoconfinement.
- Boffy, R., S. Peugot, R. Schweins, J. Beaucour and F. J. Bermejo (2016). "High thermal neutron flux effects on structural and macroscopic properties of alkali-borosilicate glasses used as neutron guide substrate." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **374**: 14-19.
- Boizot, B., G. Petite, D. Ghaleb and G. Calas (1998). "Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy." Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **141**(1-4): 580-584.
- Boizot, B., G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard and G. Calas (2000). "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 **166**: 500-504.
- Boizot, B., G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard and G. Calas (1999). "Raman study of beta-irradiated glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **243**(2-3): 268-272.
- Bouty, O., S. Cammelli and P. L. Solari (2018). "Structural insights for the International Simple Glass by combining X-ray absorption spectroscopic analysis and atomistic modelling." Journal of Non-Crystalline Solids **499**: 434-440.
- Bouty, O., J. M. Delaye, B. Beuneu and T. Charpentier (2014). "Modelling borosilicate glasses of nuclear interest with the help of RMC, WAXS, neutron diffraction and ^{11}B NMR." Journal of Non-Crystalline Solids **401**: 27-31.

- Bouyer, F., G. Geneste and S. Gin (2006). "Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles." Journal of Non-Crystalline Solids **352**(28-29): 3147-3152.
- Bunker, B. C. (1994). "MOLECULAR MECHANISMS FOR CORROSION OF SILICA AND SILICATE-GLASSES." Journal of Non-Crystalline Solids **179**: 300-308.
- Charpentier, T., L. Martel, A. H. Mir, J. Somers, C. Jégou and S. Peugot (2016). "Self-healing capacity of nuclear glass observed by NMR spectroscopy." Scientific Reports **6**: 25499.
- Chave, T. (2007). 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.
- Chave, T., P. Frugier, A. Ayrat and S. Gin (2007). "Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution." Journal of Nuclear Materials **362**(2-3): 466-473.
- Chen, L. T., X. T. Ren, Y. N. Mao, J. J. Mao, X. Y. Zhang, T. T. Wang, M. L. Sun, T. S. Wang, M. M. Smedskjaer and H. B. Peng (2021). "Radiation effects on structure and mechanical properties of borosilicate glasses." Journal of Nuclear Materials **552**: 153025.
- Collin, M. (2018). Géochimie en milieu nanoporeux : Application aux verres nucléaires, Université de Montpellier.
- Collin, M., M. Fournier, P. Frugier, T. Charpentier, M. Moskura, L. Deng, M. Ren, J. Du and S. Gin (2018). "Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions." npj Materials Degradation **2**(1): 4.
- Connelly, A. J., K. P. Travis, R. J. Hand, N. C. Hyatt and E. Maddrell (2011). "Composition-structure relationships in simplified nuclear waste glasses: 1. Mixed alkali borosilicate glasses." Journal of American Ceramic Society **94**(1): 151-159.
- Cormier, L., D. Ghaleb, D. R. Neuville, J.-M. Delaye and G. Calas (2003). "Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study." Journal of Non-Crystalline Solids **332**(1): 255-270.
- Cormier, L. and D. R. Neuville (2004). "Ca and Na environments in Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions." Chemical Geology **213**(1): 103-113.
- Curti, E., J. L. Crovisier, G. Morvan and A. M. Karpoff (2006). "Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study." Applied Geochemistry **21**(7): 1152-1168.
- de Bonfils, J. (2007). Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires, Université Claude Bernard Lyon I.
- de Bonfils, J., S. Peugot, G. Panczer, D. de Ligny, S. Henry, P. Y. Noel, A. Chenet and B. Champagnon (2010). "Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation." Journal of Non-Crystalline Solids **356**(6-8): 388-393.
- De Echave, T. (2018). Etude des mécanismes d'altération des verres nucléaires sous radiolyse alpha et en conditions environnementales, Université de Montpellier.
- Delaye, J. M., S. Peugot, G. Calas and L. Galois (2014). "Comparative effects of thermal quenching and ballistic collisions in SiO₂-B₂O₃-Na₂O glass." Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **326**: 256-259.
- Dell, W. J., P. J. Bray and S. Z. Xiao (1983). "B-11 NMR-STUDIES AND STRUCTURAL MODELING OF NA₂O-B₂O₃-SIO₂ GLASSES OF HIGH SODA CONTENT." Journal of Non-Crystalline Solids **58**(1): 1-16.
- Den, M. (2008). Le conditionnement des déchets nucléaires.
- Deschanel, X., A. M. Seydoux-Guillaume, V. Magnin, A. Mesbah, M. Tribet, M. P. Moloney, Y. Serruys and S. Peugot (2014). "Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study." Journal of Nuclear Materials **448**(1-3): 184-194.
- Dietzel, A. H. (1983). "On the so-called mixed alkali effect." Physical Chemistry of Glasses **24**: 172-180.
- Eggl, P. (2008). Angles de raccordement et énergie de surface : introduction, Laboratoires de recherche et de chimie de Bienne.
- Ferraris, S., A. Nommeots-Nomm, S. Spriano, E. Vernè and J. Massera (2019). "Surface reactivity and silanization ability of borosilicate and Mg-Sr-based bioactive glasses." Applied Surface Science **475**: 43-55.

- Fleury, B., N. Godon, A. Ayral and S. Gin (2013). "SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation." Journal of Nuclear Materials **442**(1): 17-28.
- Floudas, G., M. Paluch, A. Grzybowski and K. L. Ngai (2011). Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure.
- Fluegel, A. (2007). "Global Model for Calculating Room-Temperature Glass Density from the Composition." Journal of the American Ceramic Society **90**(8): 2622-2625.
- Foos, J. (1994). Manuel de radioactivité: à l'usage des utilisateurs, Formascience.
- Fournier, M. (2015). 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.
- Fournier, M., S. Gin and P. Frugier (2014). "Resumption of nuclear glass alteration: State of the art." Journal of Nuclear Materials **448**(1-3): 348-363.
- Fournier, M., A. Ull, E. Nicoleau, Y. Inagaki, M. Odorico, P. Frugier and S. Gin (2016). "Glass dissolution rate measurement and calculation revisited." Journal of Nuclear Materials **476**: 140-154.
- Frugier, P., S. Gin, J. E. Lartigue and E. Deloule (2006). "SON68 glass dissolution kinetics at high reaction progress: Mechanisms accounting for the residual alteration rate." Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX **932**: 305-312.
- Frugier, P., S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J. E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt and G. Santarini (2008). "SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model." Journal of Nuclear Materials **380**(1-3): 8-21.
- Gautam, C., A. K. Yadav and A. K. Singh (2012). "A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives." ISRN Ceramics **2012**: 428497.
- Geisler, T., T. Nagel, M. R. Kilburn, A. Janssen, J. P. Icenhower, R. O. C. Fonseca, M. Grange and A. A. Nemchin (2015). "The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited." Geochimica et Cosmochimica Acta **158**: 112-129.
- Gillet, C. (2018). "Comportement à l'altération de verres ISG pré-irradiés aux ions lourds.", rapport de stage. Université de Montpellier.
- Gin, S. (2000). Protective effect of the alteration gel: A key mechanism in the long-term behavior of nuclear waste glass. Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xxiv. K. P. Hart and G. R. Lumpkin. Warrendale, Materials Research Society. **663**: 207-215.
- 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 and J. D. Vienna (2013). "An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass." Materials Today **16**(6): 243-248.
- Gin, S., X. Beaudoux, F. Angeli, C. Jegou and N. Godon (2012). "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 **358**(18-19): 2559-2570.
- Gin, S. and M. Chartier (2021). "Compréhension du rôle du bore dans les mécanismes d'altération en régime de vitesse résiduelle de verres pré-irradiés aux ions lourds."
- Gin, S., M. Collin, P. Jollivet, M. Fournier, Y. Minet, L. Dupuy, T. Mahadevan, S. Kerisit and J. Du (2018). "Dynamics of self-reorganization explains passivation of silicate glasses." Nat Commun **9**(1): 2169.
- Gin, S. and P. Frugier (2002). "SON68 glass dissolution kinetics at high reaction progress: experimental evidence of the residual rate." Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI.
- Gin, S., P. Frugier, P. Jollivet, F. Bruguier and E. Curti (2013). "New Insight into the Residual Rate of Borosilicate Glasses: Effect of S/V and Glass Composition." International Journal of Applied Glass Science **4**(4): 371-382.
- Gin, S., N. Godon, I. Ribet, P. Jollivet, Y. Minet, P. Frugier, E. Vernaz, J. M. Cavedon, B. Bonin and R. D. Quang (2004). Long-term behavior of R7T7-type nuclear glass: Current state of knowledge and outlook. Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xxviii. J. M. Hanchar, S. StroesGascoyne and L. Browning. Warrendale, Materials Research Society: 327-332.
- Gin, S., X. Guo, J.-M. Delaye, F. Angeli, K. Damodaran, V. Testud, J. Du, S. Kerisit and S. H. Kim (2020). "Insights into the mechanisms controlling the residual corrosion rate of borosilicate glasses." npi Materials Degradation **4**(1): 41.

- Gin, S., P. Jollivet, G. B. Rossa, M. Tribet, S. Mougnaud, M. Collin, M. Fournier, E. Cadel, M. Cabie and L. Dupuy (2017). "Atom-Probe Tomography, TEM and ToF-SIMS study of borosilicate glass alteration rim: A multiscale approach to investigating rate-limiting mechanisms." Geochimica et Cosmochimica Acta **202**: 57-76.
- Gin, S., P. Jollivet, M. Tribet, S. Peugeot and S. Schuller (2017). "Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview." Radiochimica Acta **105**(11): 927-959.
- Gin, S. and J. P. Mestre (2001). "SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5." Journal of Nuclear Materials **295**(1): 83-96.
- Gin, S., A. H. Mir, A. Jan, J. M. Delaye, E. Chauvet, Y. De Puydt, A. Gourgiotis and S. Kerisit (2020). "A General Mechanism for Gel Layer Formation on Borosilicate Glass under Aqueous Corrosion." The Journal of Physical Chemistry C **124**(9): 5132-5144.
- Gin, S., L. Neill, M. Fournier, P. Frugier, T. Ducasse, M. Tribet, A. Abdelouas, B. Parruzot, J. Neeway and N. Wall (2016). "The controversial role of inter-diffusion in glass alteration." Chemical Geology **440**: 115-123.
- Gin, S., I. Ribet and M. Couillard (2001). "Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions." Journal of nuclear materials **298**(1): 1-10.
- Gin, S., M. Wang, N. Bisbrouck, M. Taron, X. Lu, L. Deng, F. Angeli, T. Charpentier, J. M. Delaye, J. Du and M. Bauchy (2020). "Can a simple topological-constraints-based model predict the initial dissolution rate of borosilicate and aluminosilicate glasses?" npj Materials Degradation **4**(1): 6.
- Godon, N., S. Peugeot, F. Bouyer, F. Angeli, S. Depierre, O. Pinet, M. Tribet, B. Boizot, J. M. Delaye, J. L. Dussossoy, N. Ollier, S. Gin, C. Jegou and I. Ribet (2012). REFERENTIEL SCIENTIFIQUE SUR LE COMPORTEMENT A LONG TERME DES DECHETS VITRIFIES: RESULTATS DE LA R&D MENEES EN COLLABORATION AVEC LES PRODUCTEURS DE DECHETS.
- Goldschmidt, V. M. (1926). "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VIII. Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen. Skrifter Norke Videnskaps Akad." Math-naturwiss **7-8**.
- Good, R. J. (1952). A Thermodynamic Derivation of Wenzel's Modification of Young's Equation for Contact Angles; Together with a Theory of Hysteresis, Journal of the American Chemical Society. **74**: 5041-5042.
- Greaves, G. N. (1985). "EXAFS and the structure of glass." Journal of Non-Crystalline Solids **71**(1-3): 203-217.
- Guerette, M. and L. Huang (2015). "In-situ Raman and Brillouin light scattering study of the international simple glass in response to temperature and pressure." Journal of Non-Crystalline Solids **411**: 101-105.
- Guo, X., S. Gin, P. Lei, T. Yao, H. Liu, D. K. Schreiber, D. Ngo, G. Viswanathan, T. Li, S. H. Kim, J. D. Vienna, J. V. Ryan, J. Du, J. Lian and G. S. Frankel (2020). "Self-accelerated corrosion of nuclear waste forms at material interfaces." Nature Materials **19**(3): 310-316.
- Guo, X., M. Potuzak, J. C. Mauro, D. C. Allan, T. J. Kiczanski and Y. Yue (2011). "Unified approach for determining the enthalpic fictive temperature of glasses with arbitrary thermal history." Journal of Non-Crystalline Solids **357**(16): 3230-3236.
- Haase, R. (1956). Thermodynamik der Mischphasen. Berlin.
- Hellmann, R., S. Cotte, E. Cadel, S. Malladi, L. S. Karlsson, S. Lozano-Perez, M. Cabie and A. Seyeux (2015). "Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-precipitation control of silicate glass corrosion." Nature Materials **14**(3): 307-311.
- Höhne, G., W. Hemminger and H. J. Flammersheim (1996). Differential Scanning Calorimetry.
- Iacovino, K. (2017). "Glass Density Calc v3.2."
- Iler, R. K. (1979). The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface properties and Biochemistry of Silica.
- Inagaki, Y., T. Kikunaga, K. Idemitsu and T. Arima (2013). "Initial Dissolution Rate of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured Using Microchannel Flow-Through Test Method." International Journal of Applied Glass Science **4**(4): 317-327.
- Jan, A. (2020). Impact des effets balistiques sur les propriétés de la couche de gel des verres nucléaires simplifiés: une approche de simulation Monte Carlo, Thèse de l'Université de Montpellier.

- Jan, A., J.-M. Delaye, S. Gin and S. Kerisit (2019). "Molecular dynamics simulation of ballistic effects in simplified nuclear waste glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **505**: 188-201.
- Jan, A., J.-M. Delaye, S. Gin and S. Kerisit (2019). "Monte Carlo simulation of the corrosion of irradiated simplified nuclear waste glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **519**: 119449.
- Jegou, C. (1998). Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique, Université Montpellier II.
- Jegou, C., S. Gin and F. Larche (2000). "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 **280**(2): 216-229.
- Jolivet, V., L. Jossé, M. Rivoal, M. Paris, Y. Morizet, L. Carole and T. Suzuki-Muresan (2019). "Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and ^{11}B NMR." Journal of Non-Crystalline Solids **511**: 50-61.
- Jollivet, P., F. Angeli, C. Cailleateau, F. Devreux, P. Frugier and S. Gin (2008). "Investigation of gel porosity clogging during glass leaching." Journal of Non-Crystalline Solids **354**(45-46): 4952-4958.
- Jollivet, P., G. Calas, L. Galois, F. Angeli, B. Bergeron, S. Gin, M. P. Ruffoni and N. Trcera (2013). "An enhanced resolution of the structural environment of zirconium in borosilicate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **381**: 40-47.
- Kaelble, D. H. (1970). Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids, Journal of Adhesion. **2**: 66-81.
- Kapoor, S., R. E. Youngman, K. Zakharchuk, A. Yaremchenko, N. J. Smith and A. Goel (2018). "Structural and Chemical Approach toward Understanding the Aqueous Corrosion of Sodium Aluminoborate Glasses." Journal of Physical Chemistry B **122**(48): 10913-10927.
- Karakurt, G. (2014). Effect of alpha radiation on the physical and chemical properties of silicate glasses, Ecole des Mines de Nantes.
- Karakurt, G., A. Abdelouas, J. P. Guin, M. Nivard, T. Sauvage, M. Paris and J. F. Bardeau (2016). "Understanding of the mechanical and structural changes induced by alpha particles and heavy ions in the French simulated nuclear waste glass." Journal of Nuclear Materials **475**: 243-254.
- Kaspar, T. C., J. T. Reiser, J. V. Ryan and N. A. Wall (2018). "Non-destructive characterization of corroded glass surfaces by spectroscopic ellipsometry." Journal of Non-Crystalline Solids **481**: 260-266.
- Kaya, H., D. Ngo, N. J. Smith, S. Gin and S. H. Kim (2021). "Network structure in alteration layer of boroaluminosilicate glass formed by aqueous corrosion." Journal of Non-Crystalline Solids **553**: 120494.
- Kilymis, D., S. Ispas, B. Hehlen, S. Peugeot and J.-M. Delaye (2019). "Vibrational properties of sodosilicate glasses from first-principles calculations." Physical Review B **99**(5): 054209.
- Kilymis, D. A. and J. M. Delaye (2014). "Deformation mechanisms during nanoindentation of sodium borosilicate glasses of nuclear interest." Journal of Chemical Physics **141**(1): 10.
- Kohara, S. and K. Suzuya (2005). "Intermediate-range order in vitreous SiO_2 and GeO_2 ." Journal of Physics: Condensed Matter **17**: S77.
- Larsen, F. H. and I. Farnan (2002). " ^{29}Si and ^{17}O (Q)CPMG-MAS solid-state NMR experiments as an optimum approach for half-integer nuclei having long T_1 relaxation times." Chemical Physics Letters **357**(5-6): 403-408.
- Le Caer, S., S. Pin, S. Esnouf, Q. Raffy, J. P. Renault, J. B. Brubach, G. Creff and P. Roy (2011). "A trapped water network in nanoporous material: the role of interfaces." Physical Chemistry Chemical Physics **13**(39): 17658-17666.
- Ledieu, A. (2004). Altération par l'eau des verres borosilicatés: expériences, modélisation et simulations Monte Carlo.
- Lemaignan, C. (2012). Science des matériaux pour le nucléaire, EDP Sciences.
- Lin, J., G. Toquer, C. Grygiel, S. Dourdain, Y. Guari, C. Rey, J. Causse and X. Deschanel (2021). "Behavior of mesoporous silica under 2 MeV electron beam irradiation." Microporous and Mesoporous Materials **328**: 111454.

- Liu, H., D. Ngo, M. Ren, J. Du and S. H. Kim (2019). "Effects of surface initial condition on aqueous corrosion of glass—A study with a model nuclear waste glass." Journal of the American Ceramic Society **102**(4): 1652-1664.
- Lonartz, M. I., L. Dohmen, C. Lenting, C. Trautmann, M. Lang and T. Geisler (2019). "The Effect of Heavy Ion Irradiation on the Forward Dissolution Rate of Borosilicate Glasses Studied in Situ and Real Time by Fluid-Cell Raman Spectroscopy." Materials **12**(9): 1480.
- Lu, X., M. Ren, L. Deng, C. J. Benmore and J. Du (2019). "Structural features of ISG borosilicate nuclear waste glasses revealed from high-energy X-ray diffraction and molecular dynamics simulations." Journal of Nuclear Materials **515**: 284-293.
- Mansas, C., J. M. Delaye, T. Charpentier, F. Bruguier, O. Bouty, B. Penelon, H. Arena and D. Rebiscoul (2017). "Drivers of Water Transport in Glass: Chemical or Topological Effect of the Glass Network?" Journal of Physical Chemistry C **121**(30): 16201-16215.
- Maugeri, E. A., S. Peugeot, D. Staicu, A. Zappia, C. Jegou, T. Wiss and C. Jantzen (2012). "Calorimetric Study of Glass Structure Modification Induced by α Decay." Journal of the American Ceramic Society **95**(9): 2869-2875.
- Mendoza, C., S. Peugeot, O. Bouty, R. Caraballo and C. Jegou (2012). "Simplified Nuclear Glasses Structure Behaviour Under Various Irradiation Conditions: A Raman Spectroscopy Study." Procedia Chemistry **7**: 581-586.
- Mendoza, C., S. Peugeot, T. Charpentier, M. Moskura, R. Caraballo, O. Bouty, A. H. Mir, I. Monnet, C. Grygiel and C. Jegou (2014). "Oxide glass structure evolution under swift heavy ion irradiation." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **325**: 54-65.
- Mir, A. H. (2015). Radiation effects on oxide glasses: Importance of energy deposition and relaxation processes, Thèse de l'Université de Caen.
- Mir, A. H., B. Boizot, T. Charpentier, M. Gennisson, M. Odorico, R. Podor, C. Jégou, S. Bouffard and S. Peugeot (2016). "Surface and bulk electron irradiation effects in simple and complex glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **453**: 141-149.
- Mir, A. H., A. Jan, J. M. Delaye, S. Donnelly, J. Hinks and S. Gin (2020). "Effect of decades of corrosion on the microstructure of altered glasses and their radiation stability." npj Materials Degradation **4**(1): 11.
- Mir, A. H., I. Monnet, B. Boizot, C. Jegou and S. Peugeot (2017). "Electron and electron-ion sequential irradiation of borosilicate glasses: Impact of the pre-existing defects." Journal of Nuclear Materials **489**: 91-98.
- Mir, A. H., I. Monnet, M. Toulemonde, S. Bouffard, C. Jegou and S. Peugeot (2016). "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 **469**: 244-250.
- Mir, A. H. and S. Peugeot (2020). "Using external ion irradiations for simulating self-irradiation damage in nuclear waste glasses: State of the art, recommendations and, prospects." Journal of Nuclear Materials **539**: 152246.
- Mir, A. H., S. Peugeot, M. Toulemonde, P. Bulot, C. Jegou, S. Miro and S. Bouffard (2015). "Defect recovery and damage reduction in borosilicate glasses under double ion beam irradiation." Epl **112**(3): 36002.
- Moll, S., Y. Zhang, Z. Zhu, P. D. Edmondson, F. Namavar and W. J. Weber (2013). "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 **307**: 93-97.
- Mougnaud, S. (2016). Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires, Université Paris Saclay.
- Mougnaud, S., M. Tribet, J. P. Renault, S. Gin, S. Peugeot, R. Podor and C. Jegou (2018). "Heavy ion radiation ageing impact on long-term glass alteration behavior." Journal of Nuclear Materials **510**: 168-177.

- Mougnaud, S., M. Tribet, J. P. Renault, P. Jollivet, G. Panczer, T. Charpentier and C. Jegou (2016). "Effect of low dose electron beam irradiation on the alteration layer formed during nuclear glass leaching." Journal of Nuclear Materials **482**: 53-62.
- Moynihan, C. T., A. J. Easteal, M. A. De Bolt and J. Tucker (1976). "Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate." Journal of the American Ceramic Society **59**(1-2): 12-16.
- Narayanasamy, S. (2020). Influence of composition on vapor hydration of AVM nuclear glasses, Ecole Nationale Supérieure Mines-Télécom Atlantique.
- Ngo, D., H. Liu, Z. Chen, H. Kaya, T. J. Zimudzi, S. Gin, T. Mahadevan, J. Du and S. H. Kim (2020). "Hydrogen bonding interactions of H₂O and SiOH on a boroaluminosilicate glass corroded in aqueous solution." npj Materials Degradation **4**(1): 1.
- Ngo, D., H. Liu, N. Sheth, R. Lopez-Hallman, N. J. Podraza, M. Collin, S. Gin and S. H. Kim (2018). "Spectroscopic ellipsometry study of thickness and porosity of the alteration layer formed on international simple glass surface in aqueous corrosion conditions." npj Materials Degradation **2**(1).
- O'Keefe, M. and B. G. Hyde (1978). "On Si-O-Si configurations in silicates." Acta Crystallographica Section B **34**(1): 27-32.
- Owens, D. K. and R. C. Wendt (1969). "Estimation of the surface free energy of polymers." Journal of Applied Polymer Science **13**(8): 1741-1747.
- Pascuta, P., M. Bosca, S. Rada, M. Culea, I. Bratu and E. Culea (2008). "FTIR spectroscopic study of Gd₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses." Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **10**: 2416-2419.
- Peuget, S., V. Broudic, C. Jégou, P. Frugier, D. Roudil, X. Deschanel, H. Rabiller and P. Y. Noel (2007). "Effect of alpha radiation on the leaching behaviour of nuclear glass." Journal of Nuclear Materials **362**(2): 474-479.
- Peuget, S., J. M. Delaye and C. Jegou (2014). "Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation." Journal of Nuclear Materials **444**(1-3): 76-91.
- Peuget, S., C. Mendoza, E. A. Maugeri, J. M. Delaye, R. Caraballo, T. Charpentier, M. Tribet, O. Bouty and C. Jégou (2014). "Alpha Decays Impact on Nuclear Glass Structure." Procedia Materials Science **7**: 252-261.
- Peuget, S., P. Y. Noel, J. L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet and A. Chenet (2006). "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 **246**(2): 379-386.
- Peuget, S., M. Tribet, S. Mougnaud, S. Miro and C. Jégou (2018). "Radiations effects in ISG glass: from structural changes to long-term aqueous behavior." npj Materials Degradation **2**(1).
- Raffaëly-Veslin, L. and B. Champagnon (2008). Comment analyser un verre? Bulletin de l'Association Française pour l'Archéologie du verre.
- Rajmohan, N., P. Frugier and S. Gin (2010). "Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms: Part 1. Experiments." Chemical Geology **279**(3): 106-119.
- Rebiscoul, D., A. van der Lee, P. Frugier, A. Ayrat and S. Gin (2003). "X-ray reflectometry characterization of SON 68 glass alteration films." Journal of Non-Crystalline Solids **325**(1): 113-123.
- Rébiscoul, D. (2004). Etude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires.
- Rébiscoul, D., A. Van der Lee, F. Rieutord, F. Ne, O. Spalla, A. El-Mansouri, P. Frugier, A. Ayrat and S. Gin (2004). "Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier." Journal of Nuclear Materials **326**(1): 9-18.
- Richet, P. (2000). L'âge du verre. Robineau, M. (2018). Risques de corrosion associés à une interface hétérogène acier-matériau de remplissage-argilites : couplages galvaniques, cinétique et évolution dans le temps, Université de La Rochelle.
- Rolland, S. (2012). La lixiviation des verres nucléaires de type R7T7 sous irradiation. Etude du régime de cinétique résiduelle d'altération, Université Claude Bernard Lyon I.
- Rolland, S., M. Tribet, P. Jollivet, C. Jegou, V. Broudic, C. Marques, H. Ooms and P. Toulhoat (2013). "Influence of gamma irradiation effects on the residual alteration rate of the French SON68 nuclear glass." Journal of Nuclear Materials **433**(1-3): 382-389.

- Schindelin, J., I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J. Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak and A. Cardona (2012). "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis." Nature Methods **9**(7): 676-682.
- Schneider, C. A., W. S. Rasband and K. W. Eliceiri (2012). "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis." Nature Methods **9**(7): 671-675.
- Shelby, J. E. (2005). Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry.
- Stammitti-Scarpone, A. and E. Acosta (2019). "Solid-liquid-liquid wettability and its prediction with surface free energy models." Advances in Colloid and Interface Science **264**: 28-46.
- Stone-Weiss, N., E. M. Pierce, R. E. Youngman, O. Gulbitten, N. J. Smith, J. C. Du and A. Goel (2018). "Understanding the structural drivers governing glass-water interactions in borosilicate based model bioactive glasses." Acta Biomaterialia **65**: 436-449.
- Tabata, Y., Y. Ito and S. Tagawa (1991). CRC handbook of radiation chemistry
- Terki, A., M. Saint-Gaudens and F. Pacaud (1986). "Influence d'une irradiation externe aux électrons sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du verre R7T7 eau légère SON68 18 17 L1C2A2Z1."
- Thome, L., A. Debelle, F. Garrido, P. Trocellier, Y. Serruys, G. Velisa and S. Miro (2013). "Combined effects of nuclear and electronic energy losses in solids irradiated with a dual-ion beam." Applied Physics Letters **102**(14).
- Tribet, M., C. Marques, S. Mougnaud, V. Broudic, C. Jegou and S. Peugot (2021). "Alpha dose rate and decay dose impacts on the long-term alteration of HLW nuclear glasses." npj Mater. Degrad.
- Tribet, M., A. H. Mir, C. Gillet, C. Jegou, S. Mougnaud, J. A. Hinks, S. E. Donnelly and S. Peugot (2020). "New insights about the importance of the alteration layer/glass interface." Journal of Physical Chemistry C **124**(18): 10032-10044.
- Tribet, M., S. Mougnaud, S. Peugot, C. Jegou, C. Marques, V. Broudic and C. Gillet (2019). Comportement à l'altération en régime de cinétique résiduelle de verres de type SON68 dopés en émetteurs alpha ($^{238/239}\text{Pu}$ et ^{244}Cm) : avancement des études. DEN/MAR/DE2D/SEVT/NT/2019-36.
- Tribet, M., S. Rolland, S. Peugot, V. Broudic, M. Magnin, T. Wiss and C. Jégou (2014). "Irradiation Impact on the Leaching Behavior of HLW Glasses." Procedia Materials Science **7**: 209-215.
- Valle, N., A. Verney-Carron, J. Sterpenich, G. Libourel, E. Deloule and P. Jollivet (2010). "Elemental and isotopic (Si-29 and O-18) tracing of glass alteration mechanisms." Geochimica Et Cosmochimica Acta **74**(12): 3412-3431.
- Vernaz, E. Y. and J. L. Dussossoy (1992). "Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass." Applied Geochemistry **7**: 13-22.
- Vignaud, G. and A. Gibaud (2019). REFLEX: a program for the analysis of specular X-ray and neutron reflectivity data, Journal of Applied Crystallography. **52**: 201-213.
- Wang, Q. Y., H. B. Geng, S. Y. He, D. Z. Yang, Z. H. Zhang, X. B. Qin and Z. X. Li (2009). "Effects of 80 KeV proton radiation on the optical properties and microstructure of type-GG17 glass as rubidium lamp envelope." Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **267**(15): 2489-2494.
- Wang, S.-T., M.-L. Chen and Y.-Q. Feng (2012). "A meso-macroporous borosilicate monolith prepared by a sol-gel method." Microporous and Mesoporous Materials **151**: 250-254.
- Weber, W. J. (1988). "Radiation effects in nuclear waste glasses." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **32**(1): 471-479.
- Weber, W. J., D. M. Duffy, L. Thomé and Y. Zhang (2015). "The role of electronic energy loss in ion beam modification of materials." Current Opinion in Solid State and Materials Science **19**(1): 1-11.
- Weber, W. J. and Y. Zhang (2019). "Predicting damage production in monoatomic and multi-elemental targets using stopping and range of ions in matter code: Challenges and recommendations." Current Opinion in Solid State and Materials Science **23**.
- Wright, A. C. (1994). "Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies?" Journal of Non-Crystalline Solids **179**: 84-115.
- Wu, S. (1971). "Calculation of interfacial tension in polymer systems." Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia **34**(1): 19-30.

- Yuan, W., H. B. Peng, M. L. Sun, X. Du, P. Lv, Y. Zhao, F. F. Liu, B. T. Zhang, X. Y. Zhang, L. Chen and T. S. Wang (2017). "Structural origin of hardness decrease in irradiated sodium borosilicate glass." Journal of Chemical Physics **147**(23): 6.
- Zachariasen, W. H. (1932). "The atomic arrangement in glass." Journal of the American Chemical Society **54**(10): 3841-3851.
- Zapol, P., H. He, K. D. Kwon and L. J. Criscenti (2013). "First-Principles Study of Hydrolysis Reaction Barriers in a Sodium Borosilicate Glass." International Journal of Applied Glass Science **4**(4): 395-407.
- Zarzycki, J. (1982). Les verres et l'état vitreux, Masson.
- Zhang, J., J. J. Neeway, Y. Zhang, J. V. Ryan, W. Yuan, T. Wang and Z. Zhu (2017). "Nanoscale imaging of alteration layers of corroded international simple glass particles using ToF-SIMS." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **404**: 45-51.
- Zhu, J., S. Zhou, H. Li, Q. Huang, Z. Wang, K. Guen, M.-H. Hu, J. M. André and P. Jonnard (2010). "Comparison of Mg-based multilayers for solar He II radiation at 30.4 nm wavelength." Applied optics **49**: 3922-3925.
- Ziegler, J. F., J. P. Biersack and M. D. Ziegler (2008). SRIM, the stopping and range of ions in matter. Chester, Maryland, SRIM Co.

Annexes

Table des matières

Annexe 1: Calcul du pourcentage de NBO dans le verre ISG.	235
Annexe 2 : Synthèse des vitesses résiduelles obtenues dans la littérature pour le verre ISG et le verre SON68	236
Annexe 3 : Résultats des expériences d'altération sous débit de dose γ en régime de vitesse résiduelle.....	238
Annexe 4 : Traitement des images AFM.....	239
Annexe 5 : Résultats des expériences d'altération en régime de vitesse initiale.	243
Annexe 6 : Résultats des expériences d'altération en régime de vitesse résiduelle.....	248
Annexe 7 : Evolution de la concentration (ou de l'activité) de SiO_2 (aq).	251
Annexe 8 : Comparaison des profils ToF-SIMS pour les quatre scénarios à 23 jours d'altération.	252
Annexe 9 : Résumé du principe de la XRR, description de la méthode d'ajustement des données des échantillons altérés et paramètres d'ajustement pour l'expérience XRR de courte durée.	253
Annexe 10 : Résultats des essais en spectroscopie infrarouge (en mode Transmission) réalisés sur un verre ISG irradié avec des ions Au et altéré pendant différentes durées.	258
Annexe 11 : Détermination de la chute de vitesse.....	261
Annexe 12 : Calcul des résidus afin de déterminer à quelles échéances ont lieu les ruptures de pentes.	264

Table des figures et des tableaux

Figure 110 : Evolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération pour les quatre scénarios. Comparaison entre les expériences hors débit de dose gamma et sous débit de dose gamma.	238
Figure 111 : Image AFM du verre e-Au à 2 µm de champs.....	239
Figure 112 : Résultat de la transformée de Fourier.....	240
Figure 113 : Résultat de la transformée de Fourier sans les composantes du substrat.	240
Figure 114 : Image AFM partielle avec exclusion des défauts.	241
Figure 115 : Image AFM finale avec exclusion des défauts.	242
Figure 116 : Evolution de la concentration en SiO ₂ aqueux obtenue à l'aide du logiciel CHESS. ..	251
Figure 117 : Profils ToF-SIMS pour les quatre scénarios à 23 jours d'altération.	252
Figure 118 : Schéma de principe de la XRR.....	253
Figure 119 : Représentation du modèle substrat-couche employé dans le logiciel Reflex et paramètres étudiés.	253
Figure 120 : Interface de travail du logiciel Reflex.....	254
Figure 121 : Spectres infrarouges d'un verre AVM6 hydratée en phase vapeur pendant diverses durées (0d indique un verre vierge, 4d indique une durée de 4 jours, etc.) à 50 °C et 95 % d'humidité relative (Narayanasamy 2020).	258
Figure 122 : Spectres infrarouges d'un verre ISG irradié avec des ions Au et altéré pendant différentes durées.	259
Figure 123 : Déconvolution du spectre infrarouge en cinq gaussiennes attribuées à la vibration du mode d'étirement OH dans les molécules SiOH (3595 cm ⁻¹), groupements eau-silanol liés (3518,14 cm ⁻¹ et 3172,84 cm ⁻¹), mode d'étirement OH symétrique dans la molécule d'eau libre (3400,12 cm ⁻¹) et la matrice vitreuse (≈ 2700 cm ⁻¹) (Narayanasamy 2020).	260
Tableau 31 : Démarche permettant de calculer le pourcentage de NBO dans le verre ISG (raisonnement fait sur 100g de verre).....	235
Tableau 32 : Vitesses résiduelles pour le verre ISG calculées d'après les relâchements en bore issues de la littérature. A noter que Gin et al. (GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012) estiment une incertitude de 20% sur les valeurs de vitesse résiduelle.	236
Tableau 33 : Synthèse des vitesses résiduelles, calculées d'après les relâchements en bore, décrites dans la littérature pour le verre SON68. A noter que le milieu d'altération est de l'eau pure.	237

Annexe 1: Calcul du pourcentage de NBO dans le verre ISG.

Le Tableau 31 permet de décrire le pourcentage d'oxygènes non pontants (NBO) présents dans 100 g de verre ISG. Ce pourcentage s'avère faible (autour de 5%), ce qui traduit que le verre ISG est bien polymérisé.

Tableau 31 : Démarche permettant de calculer le pourcentage de NBO dans le verre ISG (raisonnement fait sur 100g de verre).

Oxydes	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂		
% m.	56,2	17,3	12,2	6,1	5,0	3,3		
% mol.	60,1	16,0	12,7	3,8	5,7	1,7		
Éléments	Si	B		Na	Al	Ca	Zr	O
% m. dans le verre	26,3	2,73	2,67	9	3,2	3,6	2,4	50,1
% mol. dans le verre	0,936	0,253	0,247	0,391	0,119	0,090	0,026	3,131
Nombre d'atomes dans 100g de verre	5,64×10 ²³	1,52×10 ²³	1,49×10 ²³	2,36×10 ²³	7,14×10 ²²	5,41×10 ²²	1,59×10 ²²	1,89×10 ²⁴
% at.	18,0	4,87	4,76	7,54	2,28	1,73	0,51	60,3
Coordinance	4	3	4	/	4	/	6	/
% d'espèces présentant cette coordinance	100	50,6	49,4	/	100	/	100	/
Charge à compenser	/	/	-1	/	-1	/	-2	/
Nombre de compensateurs de charges nécessaires	/	/	1,49×10 ²³	/	7,14×10 ²²	/	3,17×10 ²²	/
Total des charges compensées	2,52×10 ²³							
Nombre de Ca restant pour jouer le rôle de modificateur	/	/	/	/	/	4,59×10 ²²	/	/
Nombre de NBO formés par élément	/	/	/	0	/	9,18×10 ²²	/	/
Nombre total de NBO formés	9,18×10 ²²							
% NBO dans le verre	4,87							

Annexe 2 : Synthèse des vitesses résiduelles obtenues dans la littérature pour le verre ISG et le verre SON68.

Le Tableau 32 et le Tableau 33 permettent de résumer les différentes valeurs de vitesses résiduelles décrites dans la littérature pour le verre ISG et pour le verre SON68.

➤ Verre ISG

Tableau 32 : Vitesses résiduelles pour le verre ISG calculées d'après les relâchements en bore issues de la littérature. A noter que Gin et al. (GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012) estiment une incertitude de 20% sur les valeurs de vitesse résiduelle.

	pH	Température (°C)	S/V (cm ⁻¹)	Milieu	Durée choisie pour le calcul de V _r (j)	Vitesse résiduelle (g.m ⁻² .j ⁻¹)
(GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012)	9,0	90	80	eau pure	365	4,9×10 ⁻⁴
					4015	1,1×10 ⁻⁴
(ARENA, REBISCOUL ET AL. 2019)	6,9	50	200	eau pure	100-200	2,2×10 ⁻³
					150-300	8,6×10 ⁻⁴
	7,6				100-200	6,8×10 ⁻⁴
	150-300				8,7×10 ⁻⁴	
	9,0				100-200	2,5×10 ⁻⁴
					150-300	1,5×10 ⁻⁴
180-454	4,0×10 ⁻⁵					
(MOUGNAUD 2016)	9,0	90	200	eau pure	13-82	(4,3 ± 0,01)×10 ⁻³

➤ Verre SON68

Tableau 33 : Synthèse des vitesses résiduelles, calculées d'après les relâchements en bore, décrites dans la littérature pour le verre SON68. A noter que le milieu d'altération est de l'eau pure.

	pH	Température (°C)	S/V (cm ⁻¹)	Mode d'altération	Durée d'altération (j)	Vitesse résiduelle (g.m ⁻² .j ⁻¹)
(VERNAZ AND DUSSOSSOY 1992)	9	90	20	Statique	365	6×10 ⁻⁴
(GIN AND MESTRE 2001)	9	90	50	Statique	600	(3,7±0,1)×10 ⁻⁴
(GIN AND MESTRE 2001)	8	90	50	Statique	600	(3,3±0,1)×10 ⁻⁴
(GIN AND FRUGIER 2002)	9	90	80	Statique	200 - 1400	3×10 ⁻⁴
(FRUGIER, GIN ET AL. 2006)	9	90	2000	Statique	200 - 1400	(1,7±0,2) ×10 ⁻⁴
(CURTI, CROVISIER ET AL. 2006)	8,9	90	12	Statique	500 - 3650	(1,3±0,3)×10 ⁻⁴
(FLEURY, GODON ET AL. 2013)	9	50	200	Dynamique (débit : 1,5.10 ⁻⁸ m.j ⁻¹)	329 - 553	5,6×10 ⁻⁵
(ROLLAND 2012)	9	90	100	Statique	120 - 811	(5,0±1,6)×10 ⁻⁴
(GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012)	9	90	80	Statique	365	4,5×10 ⁻⁴
(GIN, BEAUDOUX ET AL. 2012)	9	90	80	Statique	4 015	1,7×10 ⁻⁴
(GIN, FRUGIER ET AL. 2013)	9	90	80	Statique	365	3,0×10 ⁻⁴

Annexe 3 : Résultats des expériences d'altération sous débit de dose γ en régime de vitesse résiduelle.

Les résultats de l'expérience d'altération sous débit de dose γ sont présentés ci-dessous (SI pour Sous Irradiation). Les épaisseurs altérées obtenues par ToF-SIMS sont comparées à celles discutées plus haut (expérience classique en Savillex) et aux témoins hors débit de dose γ (HI pour Hors Irradiation). Un zoom est fait pour les verres NI et e- dans l'encadré. Comme indiqué dans le Chapitre 2, l'expérience d'altération sous débit de dose γ a dû être arrêtée après 11 jours suite à l'annonce du confinement lié à la crise sanitaire. Puis après avoir été relancée, l'expérience a de nouveau été stoppée à cause d'un incident qui s'est produit au bout de 53 jours. Ainsi le nombre de points est faible (11j, 23j et 39j).

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 110. Ils sont à aborder de façon qualitative et préliminaire.

Il peut tout de même être indiqué que le débit de dose γ ne semble pas affecter la vitesse d'altération de façon significative quel que soit le scénario de pré-irradiation du verre ISG sur cette durée (39 jours). Un léger effet pourrait être suspecté pour le verre e-.

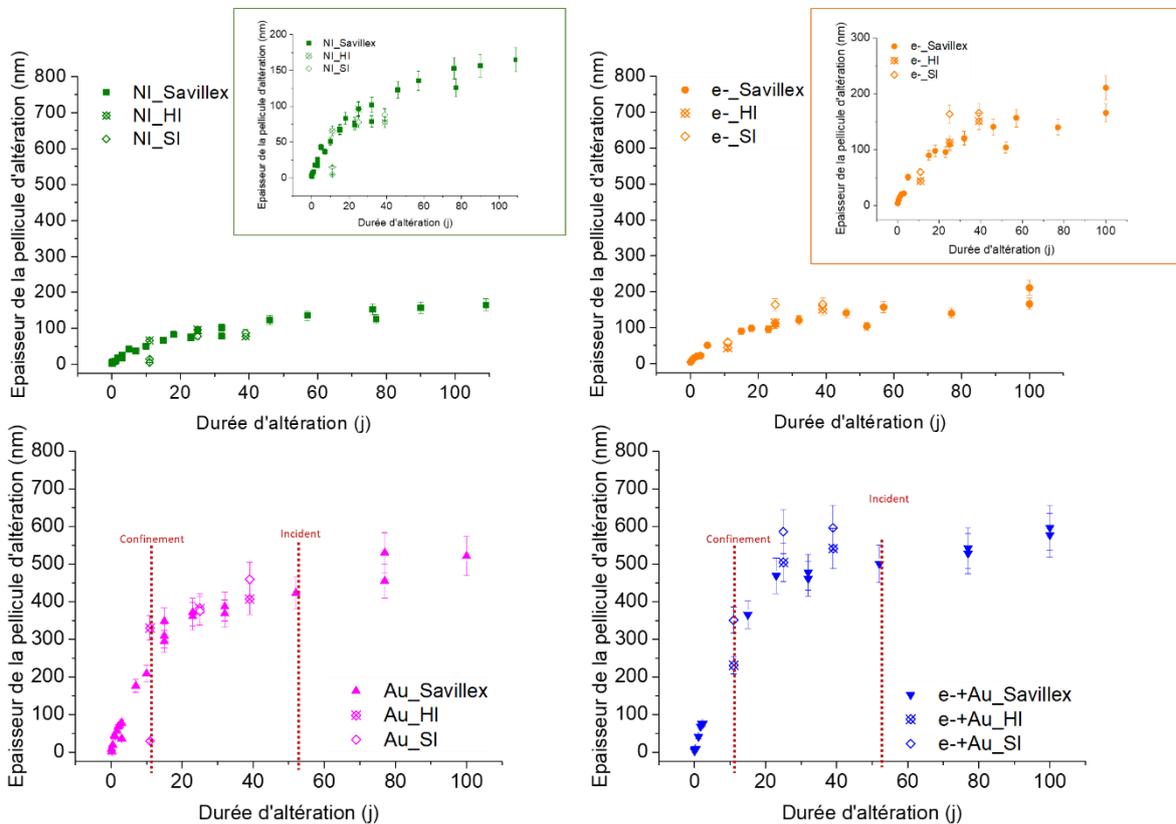


Figure 110 : Evolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération pour les quatre scénarios. Comparaison entre les expériences hors débit de dose gamma et sous débit de dose gamma.

Ces résultats sont très préliminaires et les expériences mériteraient d'être reconduites sur une durée plus longue de façon à aboutir à des résultats exploitables.

Annexe 4 : Traitement des images AFM.

Il est difficile de mesurer directement la rugosité induite sur ces surfaces par l'irradiation du fait de l'état de surface initial des échantillons qui comportent quelques rayures de polissage. En effet, des rayures de polissage subsistent en surface et contribuent à la mesure de rugosité. Ces stries de polissage assez bien orientées induisent une rugosité initiale supérieure à la rugosité induite par l'effet de l'irradiation. Ainsi, pour obtenir la rugosité uniquement liée à l'irradiation, une méthode de traitement des images AFM pour éliminer cette contribution et avoir accès à la rugosité intrinsèque des surfaces (hors défaut de polissage) a été utilisée.

La méthode est décrite pour le verre e-Au.

En Figure 111 est donnée une image à 2 μm de champs. Le fait que les stries de polissage soient orientées nous permet de filtrer partiellement leur effet sur la rugosité en passant par l'espace de Fourier.

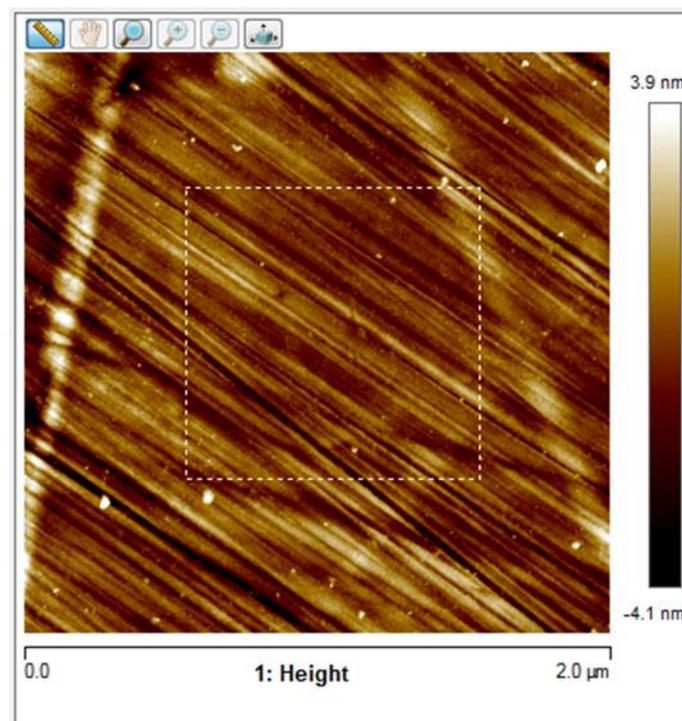


Figure 111 : Image AFM du verre e-Au à 2 μm de champs.

Le résultat de la transformée de Fourier de l'image en Figure 111 est donné en Figure 112 (image de gauche). Les données contenues dans l'ellipse rouge composent majoritairement la topologie due aux rayures de polissage. En ne sélectionnant que les données d'amplitude maximale, l'image ci-dessous à droite est obtenue (de laquelle ont été supprimées toute les petites variations).

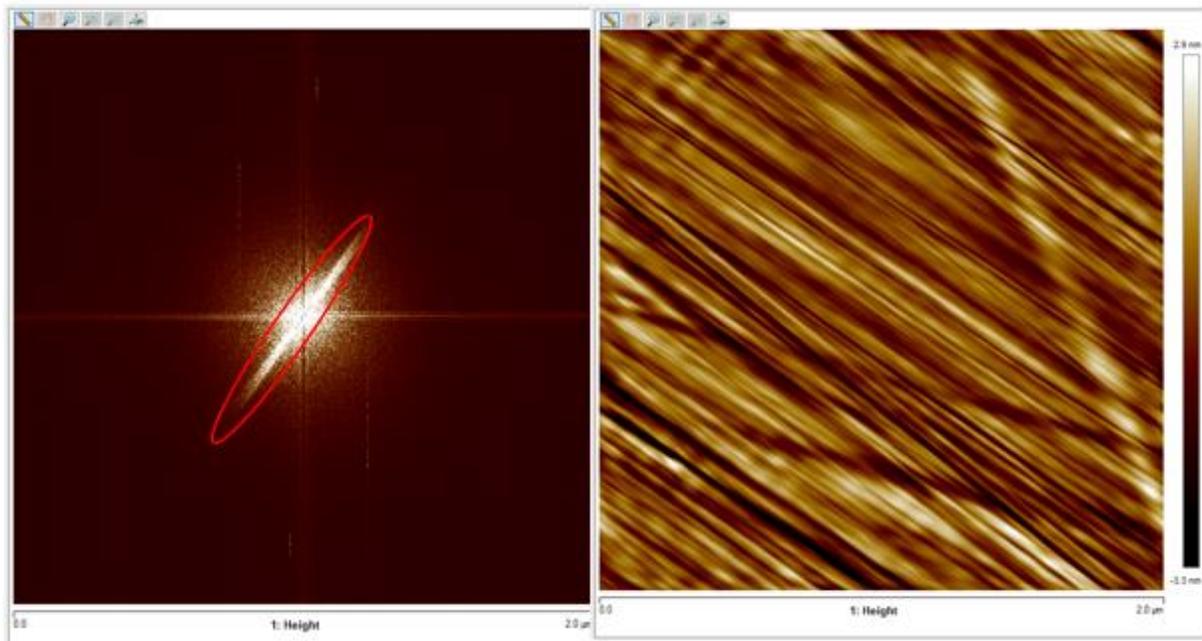


Figure 112 : Résultat de la transformée de Fourier.

Une mesure de rugosité sur l'image filtrée donne la rugosité intrinsèque du substrat, soit un R_q de 0,86 nm et un R_a de 0,67.

Si maintenant au lieu de sélectionner les composantes du substrat dans la transformée de Fourier, elles sont rejetées. L'image ci-dessous à droite est obtenue. Elle contient majoritairement les petits effets donc les effets d'irradiation et les contaminations.

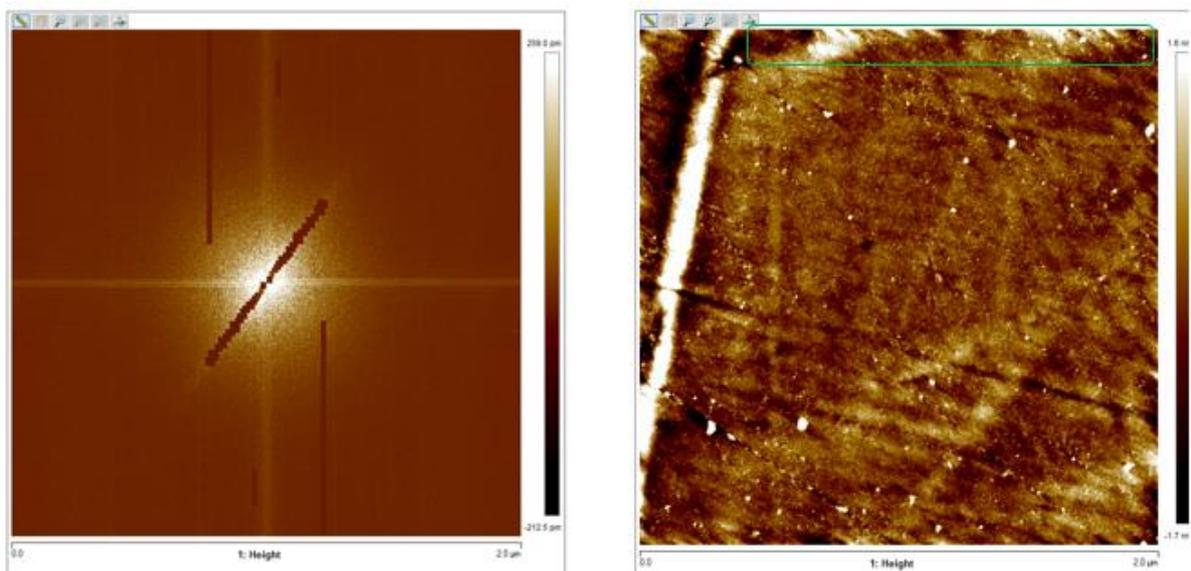


Figure 113 : Résultat de la transformée de Fourier sans les composantes du substrat.

Les particules blanches sont des contaminations qui vont majorer la valeur de la rugosité. Mais le fait d'avoir filtré et retiré les informations représentant majoritairement les stries (mais aussi la topologie des effets d'irradiation dans ces zones) va plutôt minorer la rugosité recherchée.

De plus, une image de transformée inversée peut créer des effets de bords donc si le calcul de rugosité est fait sur l'intégralité de l'image, une erreur sera intégrée au calcul (rectangle vert de la Figure 113).

Par exemple, pour une image totale (effet de bord plus contamination), la rugosité R_q est égale à 0,56 nm et R_a à 0,37 nm alors que pour une image partielle (Figure 114) avec exclusion des défauts R_q est de 0,37 nm et R_a de 0,27 nm.

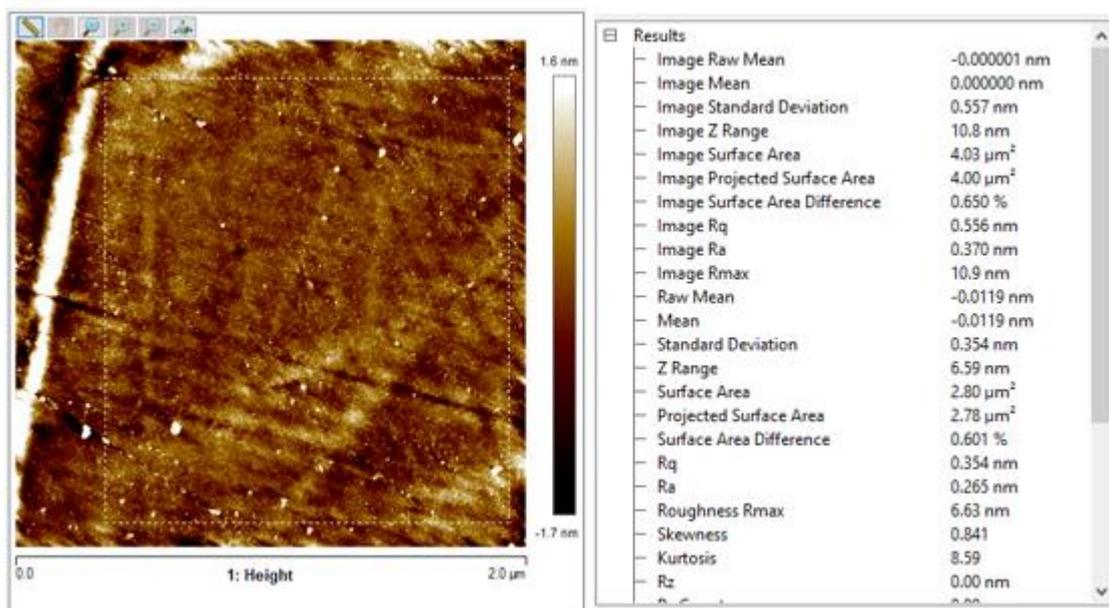


Figure 114 : Image AFM partielle avec exclusion des défauts.

L'image finale (Figure 115) avec exclusion des défauts est la suivante.

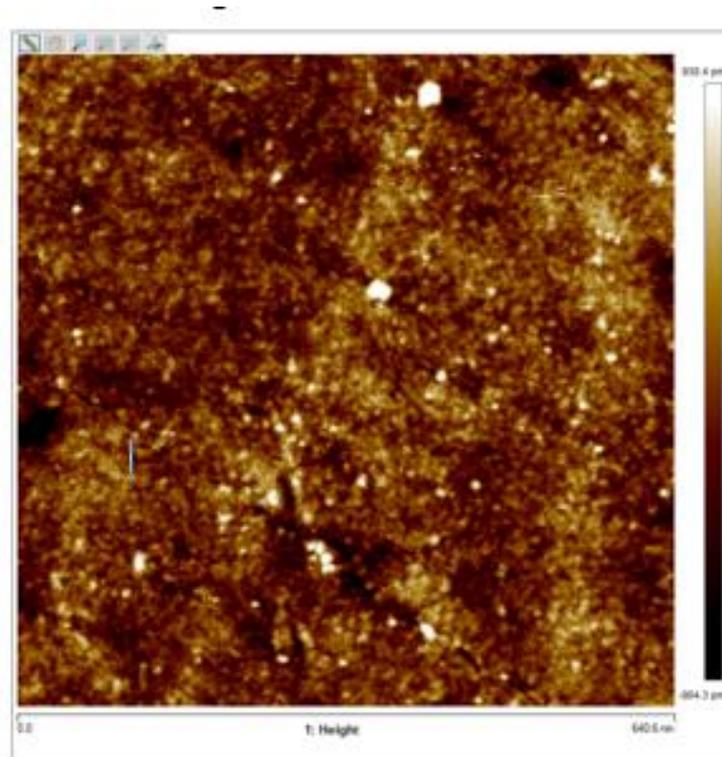


Figure 115 : Image AFM finale avec exclusion des défauts.

Il est donc raisonnable de ne tenir compte que des mesures de rugosité faites sur des images partielles pour faire l'analyse des rugosités intrinsèques.

Annexe 5 : Résultats des expériences d'altération en régime de vitesse initiale.

Dans les tableaux ci-dessous sont données les valeurs des concentrations obtenues par spectrophotométrie UV-visible et ICP-AES, de pertes de masses normalisées et de pH (pour les 6 essais).

1. Concentrations en solution

➤ NI_1

Echéance (j)	Concentrations en solution (mg/L)							pH
	Si_UV	B_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP	
0,00	0,04		0,68	0,02	0,30	0,05	0,00	8,9
0,04	0,12	0,09	1,89	0,03	0,33	0,04	0,01	8,8
0,08	0,22		0,80	0,03	0,40	0,11	0,02	8,8
0,13	0,27	0,10	0,41	0,03	0,38	0,03	0,02	
0,17	0,36		1,41	0,05	0,41	0,30	0,03	9,0
0,21	0,47	0,11	0,61	0,06	0,44	0,25	0,04	8,9
0,25	0,55		0,46	0,07	0,48	0,09	0,05	8,8
0,29	0,60	0,15	1,09	0,08	0,53	0,04	0,06	9,2
0,32	0,71		1,57	0,09	0,55	0,04	0,06	9,2
0,99	2,34	0,38	4,92	0,39	1,06	0,20	0,24	9,2

➤ NI_2

Echéance (j)	Concentrations en solution (mg/L)							pH
	Si_UV	B_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP	
								8,9
0,00	0,15		0,07	0,01	0,29		0,00	8,9
0,04	0,30	0,11	0,30	0,01	0,31		0,01	9,0
0,08	0,35		0,55	0,02	0,33		0,02	9,0
0,13	0,40	0,15	0,37	0,03	0,34	0,13	0,02	8,9
0,17	0,54		1,18	0,03	0,36	0,01	0,02	9,0
0,21	0,57	0,11	1,57	0,04	0,38	0,02	0,03	9,0
0,25	0,53		1,29	0,05	0,40	0,03	0,04	9,0
0,29	0,68	0,19	1,49	0,07	0,42	0,32	0,04	9,0
0,32	0,83		0,64	0,08	0,46	0,03	0,05	8,9
1,00	2,38	0,34	2,47	0,31	0,83	0,21	0,18	8,9

➤ NI_3

Echéance (j)	Concentrations en solution (mg/L)							pH
	Si_UV	B_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP	
0,00	0,81		0,72	0,01	0,30			9,1
0,04	0,89	0,08	1,19	0,02	0,32		0,01	9,0
0,08	0,94		1,25	0,02	0,33		0,01	9,0
0,12	0,87	0,07	1,33	0,04	0,35		0,02	
0,16	1,05		1,32	0,04	0,37	0,01	0,02	9,0
0,21	1,06	0,09	2,32	0,05	0,39	0,02	0,03	
0,25	1,16		1,30	0,06	0,41	0,02	0,03	
0,29	1,23	0,09	2,17	0,07	0,53	0,03	0,04	9,0
0,32	1,26		1,13	0,08	0,49	0,03	0,05	
1,00	2,31	0,31	2,65	0,32	0,81	0,16	0,18	9,0

➤ Au_1

Echéance (j)	Concentrations en solution (mg/L)							pH
	Si_UV	B_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP	
0,00	0,14		2,00	0,00	0,31	0,03	0,00	8,7
0,04	0,27	0,17	2,91	0,02	0,33	0,04	0,02	8,8
0,08	0,37		3,68	0,03	0,37	0,08	0,03	8,8
0,13	0,48	0,16	1,29	0,05	0,46	0,06	0,03	
0,17	0,67		2,10	0,08	0,50	0,08	0,05	8,7
0,21	0,78	0,16	0,87	0,11	0,50	0,08	0,06	7,8
0,25	0,87		3,45	0,13	0,52	0,11	0,08	9,1
0,29	0,95	0,17	3,26	0,15	0,62	0,07	0,09	9,0
0,32	1,04		1,80	0,16	0,62	0,08	0,10	9,0
0,99	3,05	0,46	4,18	0,51	1,13	0,27	0,30	8,9

➤ Au_2

Echéance (j)	Concentrations en solution (mg/L)							pH
	Si_UV	B_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP	
0,03		0,03	0,19	0,00	0,30		0,00	8,9
0,14	0,12	0,14	0,68	0,02	0,34	0,02	0,02	8,8
0,21		0,21	0,49	0,04	0,47	0,01	0,03	8,9
0,37	0,14	0,37	0,36	0,06	0,41	0,05	0,04	8,9
0,63		0,63	0,97	0,09	0,49	0,04	0,05	8,9
0,72	0,25	0,72	1,27	0,11	0,57	0,04	0,07	8,9
0,82		0,82	2,13	0,14	0,57	0,09	0,08	8,9
0,82	0,23	0,82	0,84	0,16	0,59	0,11	0,10	8,8
1,16		1,16	1,22	0,18	0,60	0,11	0,10	8,8
2,81	0,50	2,81	3,15	0,53	1,20	0,36	0,31	8,8

➤ Au_3

Echéance (j)	Concentrations en solution (mg/L)							pH
	Si_UV	B_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP	
0,00	0,78		1,08	0,01	0,42		0,00	9,1
0,04	0,84	0,24	1,14	0,02	0,33		0,01	9,0
0,08	0,94		2,75	0,03	0,36	0,01	0,03	9,0
0,13	1,10	0,28	2,31	0,06	0,47	0,02	0,04	
0,17	0,93		1,21	0,09	0,45	0,04	0,05	9,0
0,21	1,36	0,26	1,99	0,11	0,49	0,04	0,06	
0,25	1,24		1,38	0,14	0,57	0,05	0,08	
0,29	1,50	0,29	2,33	0,17	0,57	0,10	0,09	9,0
0,32	1,76		1,74	0,19	0,67	0,09	0,10	
1,00	3,39	0,43	3,84	0,52	1,04	0,27	0,29	9,1

2. Pertes de masses normalisées

➤ NI_1

Echéance (j)	Pertes de masses normalisées (g/m ²)					
	Si_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP
0,00	0,16	2,60	0,42	3,28	0,00	0,00
0,04	0,45	7,15	0,46	3,66	1,11	0,34
0,08	0,82	3,11	0,59	4,41	3,01	0,49
0,13	1,00	1,73	0,62	4,14	0,95	0,56
0,17	1,33	5,25	0,87	4,47	8,09	0,94
0,21	1,71	2,47	1,08	4,77	6,78	1,17
0,25	1,98	1,96	1,26	5,24	2,54	1,38
0,29	2,17	4,06	1,48	5,72	1,35	1,68
0,32	2,50	5,66	1,56	5,84	1,31	1,74
0,99	7,79	16,5	6,30	10,7	5,33	6,44

➤ NI_2

Echéance (j)	Pertes de masses normalisées (g/m ²)					
	Si_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP
0,00	0,58	0,28	0,11	3,21	0,00	0,03
0,04	1,13	1,12	0,19	3,41	0,00	0,24
0,08	1,31	2,01	0,37	3,58	0,00	0,45
0,13	1,49	1,38	0,54	3,75	3,54	0,45
0,17	1,97	4,22	0,59	3,94	0,46	0,69
0,21	2,09	5,56	0,77	4,11	0,62	0,91
0,25	1,96	4,61	0,95	4,28	0,91	1,09
0,29	2,45	5,27	1,14	4,50	7,91	1,26
0,32	2,94	2,55	1,27	4,89	1,11	1,36
1,00	7,85	8,38	4,95	8,33	5,18	4,88

➤ NI_3

Echéance (j)	Pertes de masses normalisées (g/m ²)					
	Si_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP
0,00	3,08	2,72	0,21	3,35	0,00	0,00
0,04	3,40	4,51	0,31	3,54	0,00	0,31
0,08	3,58	4,71	0,44	3,67	0,00	0,41
0,12	3,30	5,02	0,64	3,85	0,00	0,56
0,16	3,96	4,96	0,67	4,09	0,25	0,65
0,21	3,99	8,42	0,87	4,26	0,41	0,89
0,25	4,32	4,96	1,07	4,41	0,51	1,02
0,29	4,54	7,88	1,28	5,59	0,73	1,20
0,32	4,66	4,49	1,39	5,19	0,79	1,35
1,00	8,00	9,34	5,18	8,24	3,79	4,92

➤ Au_1

Echéance (j)	Pertes de masses normalisées (g/m ²)					
	Si_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP
0,00	0,00	7,56	0,07	3,38	0,00	0,09
0,04	0,63	10,96	0,32	3,66	1,06	0,53
0,08	1,37	13,73	0,58	4,02	2,07	0,98
0,13	1,78	5,17	0,98	4,97	1,69	1,05
0,17	2,43	8,02	1,44	5,37	2,12	1,60
0,21	2,82	3,75	1,89	5,44	2,23	1,88
0,25	3,12	12,47	2,18	5,64	2,90	2,22
0,29	3,38	11,87	2,57	6,55	1,96	2,57
0,32	3,68	7,12	2,73	6,53	2,15	2,75
0,99	10,1	14,7	8,26	11,3	6,77	8,12

➤ Au_2

Echéance (j)	Pertes de masses normalisées (g/m ²)					
	Si_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP
0,03	0,00	0,72	0,07	3,26	0,00	0,03
0,14	0,44	2,54	0,36	3,76	0,45	0,67
0,21	0,78	1,86	0,67	5,09	0,27	0,95
0,37	1,36	1,38	1,10	4,51	1,39	1,14
0,63	2,26	3,53	1,54	5,33	1,04	1,57
0,72	2,59	4,57	1,95	6,11	1,09	1,95
0,82	2,91	7,51	2,41	6,10	2,44	2,36
0,82	2,94	3,20	2,83	6,29	2,77	2,81
1,16	4,03	4,45	3,07	6,38	2,94	3,01
2,81	9,34	10,6	8,58	12,0	8,89	8,32

➤ Au_3

Echéance (j)	Pertes de masses normalisées (g/m ²)					
	Si_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP
0,00	2,98	4,10	0,19	4,70	0,00	0,06
0,04	3,20	4,34	0,37	3,68	0,00	0,37
0,08	3,55	10,27	0,61	4,03	0,27	0,82
0,13	4,14	8,66	1,07	5,15	0,54	1,17
0,17	3,54	4,76	1,57	4,97	1,00	1,43
0,21	5,04	7,49	2,01	5,35	1,04	1,82
0,25	4,62	5,42	2,44	6,11	1,43	2,26
0,29	5,50	8,60	2,85	6,13	2,50	2,71
0,32	6,36	6,67	3,20	7,10	2,23	2,98
1,00	11,6	13,4	8,48	10,6	6,64	7,96

Annexe 6 : Résultats des expériences d'altération en régime de vitesse résiduelle.

Dans les tableaux ci-dessous sont données les valeurs des concentrations obtenues par spectrophotométrie UV-visible et ICP-AES, de pertes de masses normalisées et de pH. L'épaisseur équivalente obtenue à partir des relâchements en bore en solution de la poudre de verre non irradié et l'épaisseur de la pellicule d'altération déterminée par XRR, ToF-SIMS et MET sont également indiquées ci-dessous.

I. Poudre

1. Concentrations en solution

Echéance (j)	Concentrations en solution (mg/L)							pH
	Si_UV	B_UV	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP	Ca_ICP	Al_ICP	
1	94	126	100	129	189	8	0,9	9,0
2	125	204	111	177	250	10	0,8	9,0
8	100	243	120	240	316	8	0,7	9,0
15			123	302	394	9	0,7	9,1
23	114	341	135	357	465	10	0,7	9,2
32			134	401	530	10	0,8	9,1
52	153	586	146	564	732	14	0,8	9,1
77	151		150	534	686	14	0,7	9,1
100		574	158	595	773	16	1,0	9,1
128	157	698	157	644	838	15	0,8	9,1
155	170	680	158	724	941	18	1,1	
176	195	708	163	763	1001	17	0,8	
225			83	823	1063	10	0,9	
386			201	896	1161	11	0,8	9,3
584	326	790	210	1046	1430	19	0,7	9,3

2. Pertes de masses normalisées

Echéance (j)	PMN (g/m ²)		
	Si_ICP	B_ICP	Na_ICP
1	0,019	0,121	0,105
2	0,021	0,165	0,138
8	0,023	0,220	0,173
15	0,023	0,275	0,214
23	0,025	0,321	0,250
32	0,025	0,357	0,281
52	0,027	0,486	0,376
77	0,028	0,463	0,356
100	0,029	0,508	0,394
128	0,029	0,543	0,422
155	0,029	0,598	0,463
176	0,029	0,624	0,487
225	0,029	0,663	0,511
386	0,020	0,707	0,547

584	0,034	0,795	0,640
------------	-------	-------	-------

3. Epaisseur équivalente (poudre non irradiée)

L'épaisseur altérée équivalente a été obtenue par ICP-AES d'après les relâchements en bore.

Echéance (j)	Epaisseur équivalente (nm)
1	48
2	66
8	88
15	110
23	128
32	143
52	194
77	185
100	203
128	217
155	239
176	250
225	265
386	283
584	318

II. Monolithes

L'épaisseur de la pellicule d'altération a été déterminée par ToF-SIMS, MET ou XRR.

échéances (j)	NI	Au	e-	e+Au
Epaisseur XRR (nm)				
0,04	3		4	3
0,1	6	8	5	7
0,2	7	8	6	8
0,5	7	19	10	10
1,1	9	42	16	41
1,7	18	57	19	68
2,0	18	67	21	76
2,4		71		76
3	22		22	
5	43		51	
18	83		98	
25	97		109	
46	123		141	
57	136		157	
76	153			
90	157			
109	165			
Epaisseur ToF-SIMS (nm)				

0,21	2	2		
1	9	45		
3	26	78		
7	37	176		
10	51	209		
15	68	348		
23	74	372		
15		294	90	365
23	77	361	96	469
32	102	368	121	478
52		423	104	501
77	126	530	140	528
100		521	211	597
100 S&S			166	577
128	153	526	140	551
155		578	180	560
176	134	528	185	592
176 S&S	164	536		
225		538	184	638
386	203	646	188	663
584	181	659	293	707
Epaisseur MET (nm)				
3	17	36		
15	67	309		
32	79	387	120	461
77		455	140	542
128	143	562	191	562
584	267	648	273	654

Quand il est indiqué S&S dans le tableau, cela signifie que les profils ToF-SIMS ont été réalisés chez Science&Surface et non chez Tescan Analytics.

Annexe 7 : Evolution de la concentration (ou de l'activité) de $\text{SiO}_2(\text{aq})$.

La Figure 116 permet de montrer que l'activité en $\text{SiO}_2(\text{aq})$, espèce en pseudo-équilibre avec la pellicule d'altération qui se forme, est stable sur toute la durée de l'expérience depuis les premiers jours d'altération. Cela témoigne de l'atteinte et du maintien d'un état stationnaire propice à la formation de la pellicule d'altération.

Les données correspondent au cas idéal où l'activité est égale à la concentration.

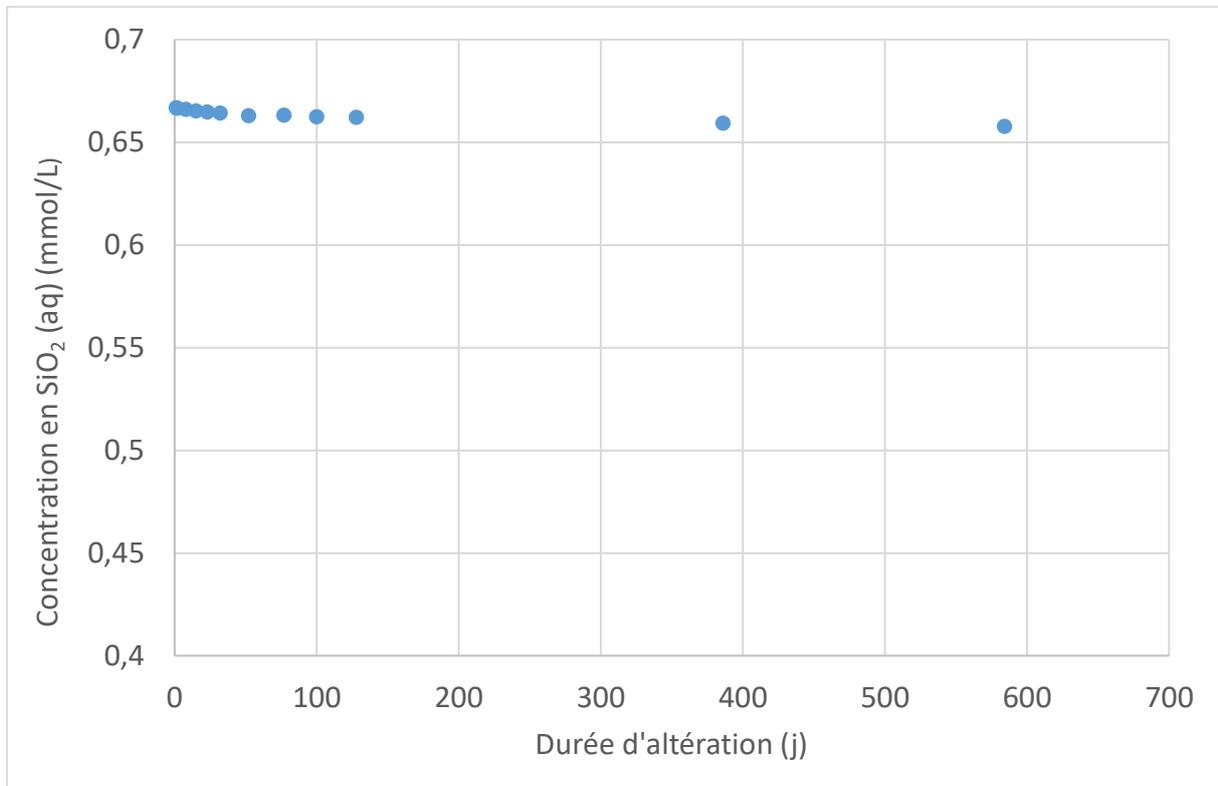


Figure 116 : Evolution de la concentration en SiO_2 aqueux obtenue à l'aide du logiciel CHESS.

Annexe 8 : Comparaison des profils ToF-SIMS pour les quatre scénarios à 23 jours d'altération.

Les graphiques suivants (Figure 117) permettent de présenter la variation des profils élémentaires entre le verre non altéré et la pellicule d'altération, pour les différents scénarios. Aucune différence significative de composition n'a été mise en évidence.

Pour rappel, le front de montée du profil du bore permet d'accéder à l'épaisseur de la pellicule d'altération.

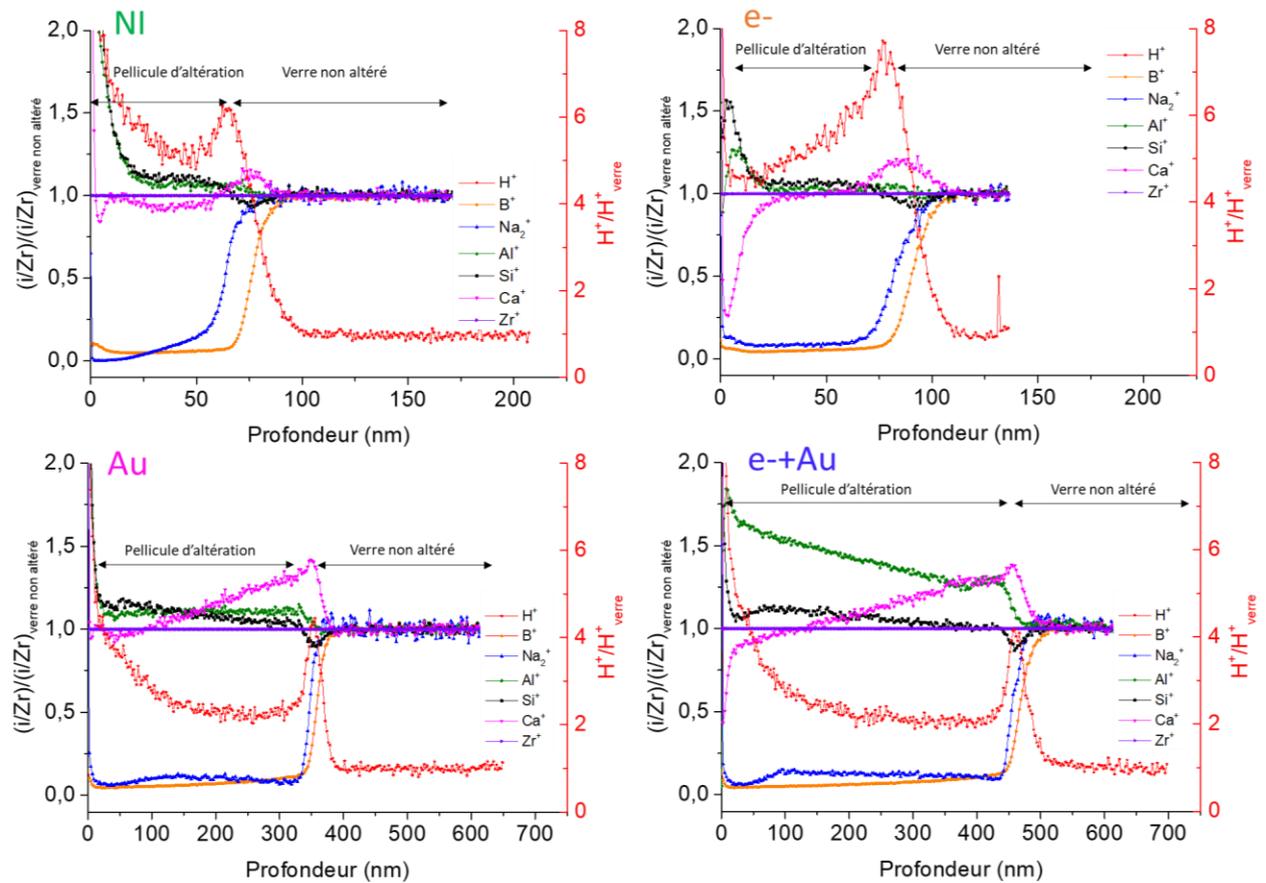


Figure 117 : Profils ToF-SIMS pour les quatre scénarios à 23 jours d'altération.

Annexe 9 : Résumé du principe de la XRR, description de la méthode d'ajustement des données des échantillons altérés et récapitulatif des paramètres d'ajustement.

Le principe de base de la réflectivité des rayons X (XRR) est de réfléchir un faisceau de rayons X monochromatique à des angles rasants sur une surface ou une interface plane et de mesurer ensuite l'intensité des rayons X réfléchis dans la direction spéculaire (angle réfléchi égal à l'angle incident). L'intensité réfléchie à un angle 2θ est ainsi enregistrée par un détecteur. Le schéma ci-dessous (Figure 118) permet d'illustrer le principe de la XRR (Zhu, Zhou et al. 2010). A noter que dans notre cas, l'échantillon est placé à l'horizontal.

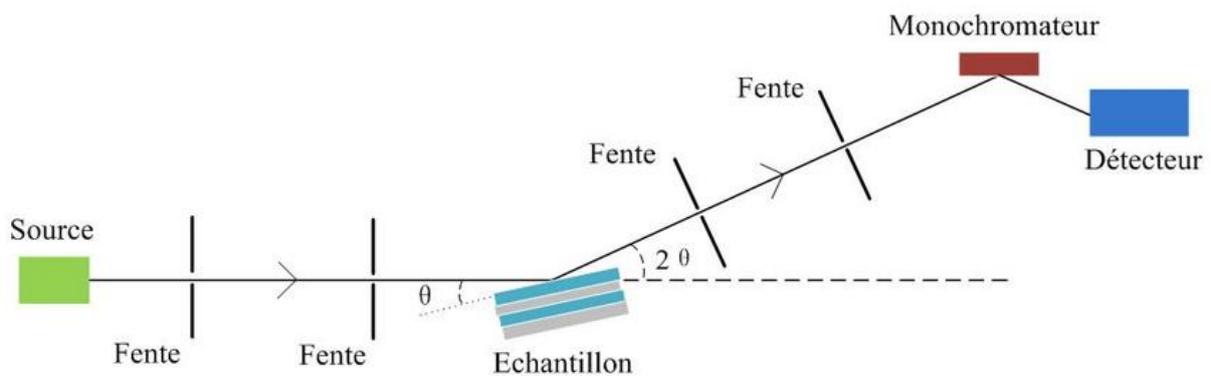


Figure 118 : Schéma de principe de la XRR.

Afin d'accéder à la densité électronique de la pellicule d'altération, aux rugosités d'interface et à l'épaisseur de la pellicule d'altération, un modèle « substrat-couche » est utilisé.

Le schéma suivant (Figure 119) permet d'illustrer le modèle substrat-couche employé pour décrire les courbes de réflectivité expérimentales obtenues dans ce travail et liste les paramètres considérés dans le modèle.

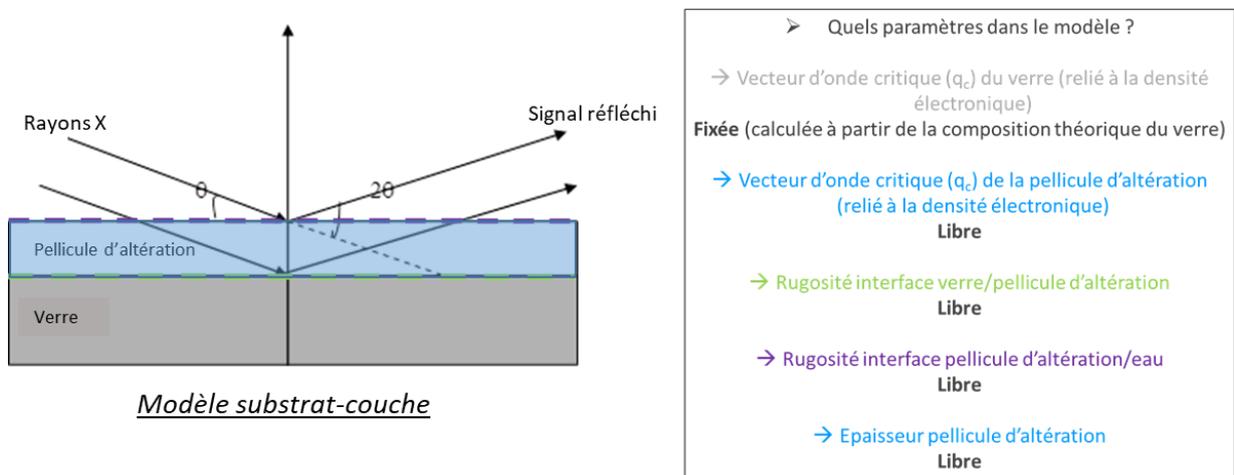


Figure 119 : Représentation du modèle substrat-couche employé dans le logiciel Reflex et paramètres étudiés.

Ci-dessous (Figure 120) est présentée une figure illustrant l'interface de travail du logiciel Reflex (VIGNAUD AND GIBAUD 2019) employé pour réaliser l'ajustement des paramètres du modèle. La procédure d'ajustement vise à minimiser la somme des écarts quadratiques entre tous les points de la courbe expérimentale et simulée. Tout d'abord, il est nécessaire de renseigner le diamètre de l'échantillon, la taille de la fente du faisceau de rayons X et les coefficients d'absorption β qui peuvent être calculés (fixés, en rouge). En orange est encadré le vecteur d'onde critique du verre qui est fixé par la composition chimique théorique du verre ISG. Enfin, les paramètres encadrés en vert sont laissés libres et ont été ajustés. La procédure consiste à ajuster les paramètres un par un en partant de valeur physiquement plausibles (par exemple pour l'épaisseur de la pellicule d'altération les données TOF-SIMS ont été employées comme valeur initiale). Dans certains cas, la fin de la courbe XRR qui a essentiellement servi à fixer le bruit de fond, a été supprimée pour ajuster les autres paramètres du modèle.

Chaque paramètre influence un endroit précis de la courbe de réflectivité. La valeur du vecteur d'onde critique (du verre ou de la pellicule d'altération) influence la position de la fin du plateau de réflexion totale. La rugosité du verre joue quant à elle sur la forme, l'amplitude et l'atténuation des oscillations alors que celle de la pellicule d'altération fait varier la pente de la chute du signal. La valeur de l'épaisseur de la pellicule d'altération détermine la fréquence des oscillations.

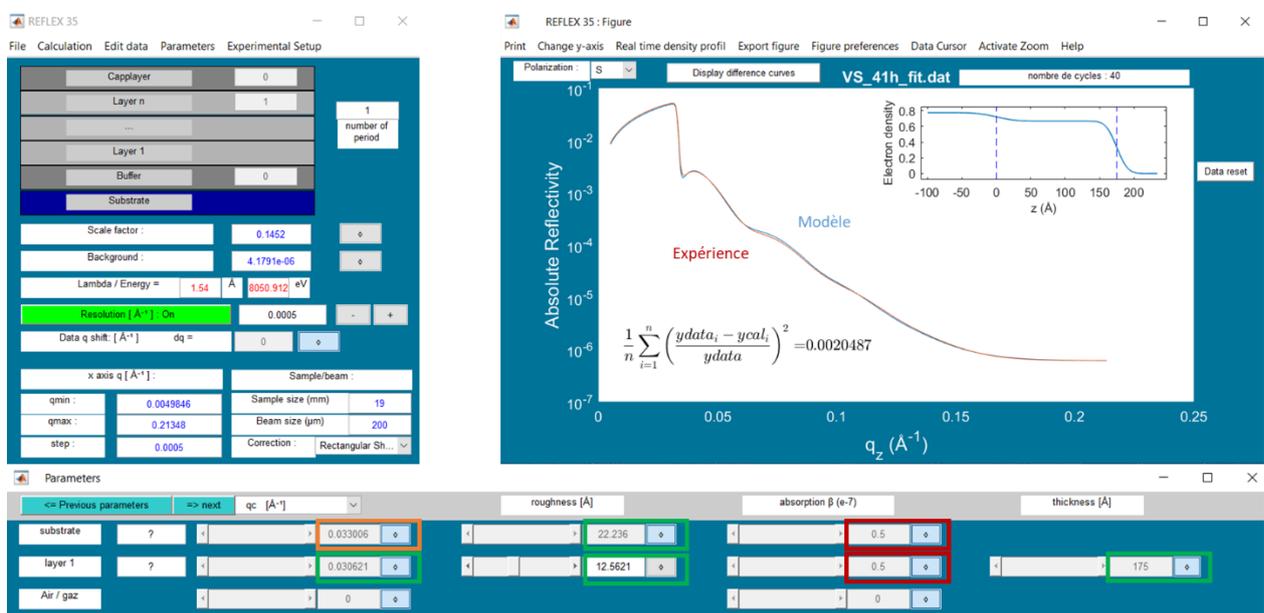


Figure 120 : Interface de travail du logiciel Reflex.

A titre d'exemples, les paramètres d'ajustement sont donnés ci-dessous pour tous les échantillons. Les termes employés sont ceux du logiciel (Figure 120). Le « substrate » correspond au verre et la « layer » à la pellicule d'altération.

➤ NI

Capplayer	0	Lambda (Å)	1,54	Sample size (mm)	19				
Layer n	1	Resolution (Å⁻¹)	0,0005	Beam size (µm)	200				
Buffer	0	Data q shift (Å⁻¹)	0						
	NI_réf	NI_1h	NI_3h	NI_5h	NI_12h	NI_26h	NI_41h	NI_49h	NI_73h
Scale factor	0,22	0,12	0,30	0,20	0,11	0,15	0,13	0,24	0,24
Background	1,4E-06	9,0E-06	3,7E-06	3,1E-06	5,4E-06	4,1E-06	4,5E-06	2,8E-06	2,6E-06
q _c _substrate (Å ⁻¹)	0,033	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
q _c _layer (Å ⁻¹)	0,015	0,027	0,029	0,029	0,029	0,030	0,031	0,028	0,030
q _c _air/gaz (Å ⁻¹)	0	0	0		0	0	0	0	0
Roughness_substrate (Å)	19	45	45	45	47	40	22	33	31
Roughness_layer (Å)	0	11	11	14	12	12	13	13	15
β _{substrate}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β _{layer}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β _{air/gaz}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Thickness_layer (Å)	0	30	55	72	73	86	175	179	221
Qualité du fit	0,053	0,003	0,001	0,006	0,001	0,011	0,000	0,004	0,028
Correction	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular

Capplayer	0	Lambda (Å)	1,54	Sample size (mm)	20				
Layer n	1	Resolution (Å⁻¹)	0,0005	Beam size (µm)	200				
Buffer	0	Data q shift (Å⁻¹)	0						
	NI_5j	NI_18j	NI_25j	NI_46j	NI_57j	NI_76j	NI_90j	NI_109j	
q _c _substrate (Å ⁻¹)	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,033	0,032	
q _c _layer (Å ⁻¹)	0,030	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	
q _c _air/gaz (Å ⁻¹)	0	0	0		0	0	0	0	
Roughness_substrate (Å)	39	44	50	51	51	56	97	64	
Roughness_layer (Å)	17	17	19	20	18	21	18	20	
β _{substrate}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
β _{layer}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
β _{air/gaz}	0	0	0	0	0	0	0	0	
Thickness_layer (Å)	429	829	967	1227	1360	1531	1574	1652	
Qualité du fit	0,004	0,003	0,003	0,007	0,003	0,010	0,003	0,004	
Correction	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	

➤ e-

Capplayer		0	Lambda (Å)	1,54	Sample size (mm)	19			
Layer n		1	Resolution (Å ⁻¹)	0,0005	Beam size (μm)	200			
Buffer		0	Data q shift (Å ⁻¹)	0					
	e_ réf	e_ 1h	e_ 3h	e_ 5h	e_ 12h	e_ 26h	e_ 41h	e_ 49h	e_ 73h
Scale factor	0,15	0,11	0,14	0,09	0,12	0,08	0,07	0,07	0,14
Background	-1,8E-05	1,0E-05	7,6E-06	8,0E-06	6,4E-06	7,4E-06	7,4E-06	7,9E-06	5,0E-06
q _c _substrate (Å ⁻¹)	0,033	0,034	0,034	0,033	0,033	0,033	0,033	0,033	0,033
q _c _layer (Å ⁻¹)	0,022	0,030	0,030	0,030	0,031	0,031	0,029	0,029	0,029
q _c _air/gaz (Å ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Roughness_substrate (Å)	24	17	19	20	17	22	30	30	35
Roughness_layer (Å)	0	8	10	10	10	11	10	10	11
β_substrate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β_layer	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β_air/gaz	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Thickness_layer (Å)	0	41	47	57	103	156	191	210	220
Qualité du fit	0,022	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,002	0,002
Correction	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular

Capplayer		0	Lambda (Å)	1,54	Sample size (mm)	20		
Layer n		1	Resolution (Å ⁻¹)	0,0005	Beam size (μm)	200		
Buffer		0	Data q shift (Å ⁻¹)	0				
	e_ 5j	e_ 18j	e_ 25j	e_ 46j	e_ 57j	e_ 76j	e_ 90j	
q _c _substrate (Å ⁻¹)	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032
q _c _layer (Å ⁻¹)	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031
q _c _air/gaz (Å ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	0
Roughness_substrate (Å)	35	80	148	150	311	185	276	
Roughness_layer (Å)	13	14	15	16	14	15	13	
β_substrate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β_layer	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β_air/gaz	0	0	0	0	0	0	0	0
Thickness_layer (Å)	509	984	1086	1406	1568	2150	2312	
Qualité du fit	0,003	0,005	0,004	0,008	0,005	0,012	0,010	
Correction	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular

➤ Au

Caplayer		0	Lambda (Å)	1,54	Sample size (mm)	15			
Layer n		1	Resolution (Å ⁻¹)	0,0005	Beam size (μm)	200			
Buffer		0	Data q shift (Å ⁻¹)	0					
	Au_réf	Au_1h	Au_3h	Au_5h	Au_12h	Au_26h	Au_41h	Au_49h	Au_57h
Scale factor	0,39		0,43	0,39	0,29	0,35	0,43	0,31	0,40
Background	-7,1E-05		2,4E-05	1,5E-05	2,1E-05	1,3E-05	3,6E-05	2,5E-05	1,8E-05
q _c _substrate (Å ⁻¹)	0,033		0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032
q _c _layer (Å ⁻¹)	0,022		0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,309
q _c _air/gaz (Å ⁻¹)	0		0	0	0	0	0	0	0
Roughness_substrate (Å)	26	problème pendant analyse, pas exploitable	27	32	40	47	73	66	72
Roughness_layer (Å)	0		15	16	15	15	16	16	15
β_substrate	0,5		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β_layer	0,5		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β_air/gaz	0		0	0	0	0	0	0	0
Thickness_layer (Å)	0		80	81	191	415	574	672	713
Qualité du fit	0,009		0,004	0,005	0,005	0,003	0,004	0,004	0,003
Correction	Rectangular		Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular

➤ e+Au

Caplayer		0	Lambda (Å)	1,54	Sample size (mm)	18			
Layer n		1	Resolution (Å ⁻¹)	0,0005	Beam size (μm)	200			
Buffer		0	Data q shift (Å ⁻¹)	0					
	e+Au_réf	e+Au_1h	e+Au_3h	e+Au_5h	e+Au_12h	e+Au_26h	e+Au_41h	e+Au_49h	e+Au_57h
Scale factor	0,15	0,17	0,15	0,13	0,13	0,10	0,53	0,40	0,48
Background	-2,5E-06	-6,1E-05	5,4E-05	6,7E-05	4,0E-05	4,2E-06	1,3E-05	1,8E-05	3,1E-05
q _c _substrate (Å ⁻¹)	0,032	0,034	0,032	0,032	0,033	0,032	0,032	0,032	0,032
q _c _layer (Å ⁻¹)	0,020	0,029	0,031	0,031	0,031	0,030	0,031	0,031	0,031
q _c _air/gaz (Å ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Roughness_substrate (Å)	20	20	20	22	41	151	113	148	198
Roughness_layer (Å)	0	6	15	14	13	12	15	15	16
β_substrate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β_layer	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
β_air/gaz	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Thickness_layer (Å)	0	31	72	76	101	410	680	757	762
Qualité du fit	0,005	0,003	0,005	0,004	0,004	0,020	0,002	0,004	0,003
Correction	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular	Rectangular

Annexe 10 : Résultats des essais en spectroscopie infrarouge (en mode Transmission) réalisés sur un verre ISG irradié avec des ions Au et altéré pendant différentes durées.

Dans le cadre de ma thèse, la spectroscopie Infrarouge en mode ATR a été utilisée afin d'étudier le réseau vitreux des verres non altérés. Cette technique peut également être employée en mode Transmission pour regarder cette fois-ci des verres altérés. En effet, elle permet de suivre l'hydratation du verre à travers l'étude de l'évolution des bandes de l'eau au cours du temps (Figure 121).

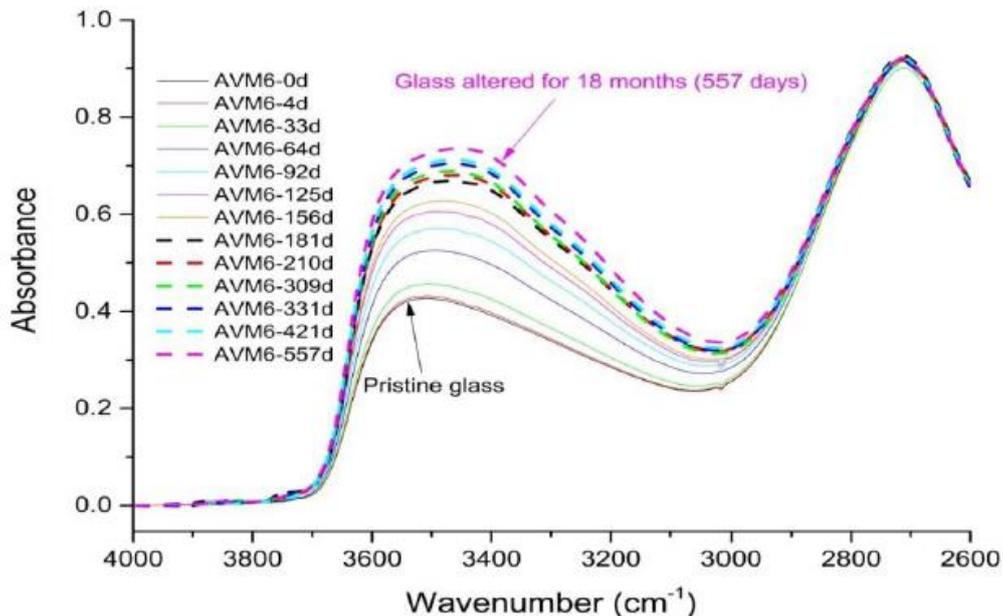


Figure 121 : Spectres infrarouges d'un verre AVM6 hydratée en phase vapeur pendant diverses durées (0d indique un verre vierge, 4d indique une durée de 4 jours, etc.) à 50 °C et 95 % d'humidité relative (NARAYANASAMY 2020).

Dans ma thèse, ce travail a été mené sur le verre Au. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 122. Il s'agit de l'évolution de la bande majoritaire liée à l'hydratation du verre en fonction de la durée d'altération. L'allure des spectres obtenus est très proche de ce qui a été présenté dans la littérature (Figure 123). Néanmoins, contrairement à la figure de la littérature, l'évolution de l'intensité de la bande autour de 3400 cm^{-1} caractéristique de l'hydratation du verre n'augmente pas de façon logique. En effet, l'intensité de cette bande augmente avec la durée d'altération et ici ce n'est pas vrai tout le temps.

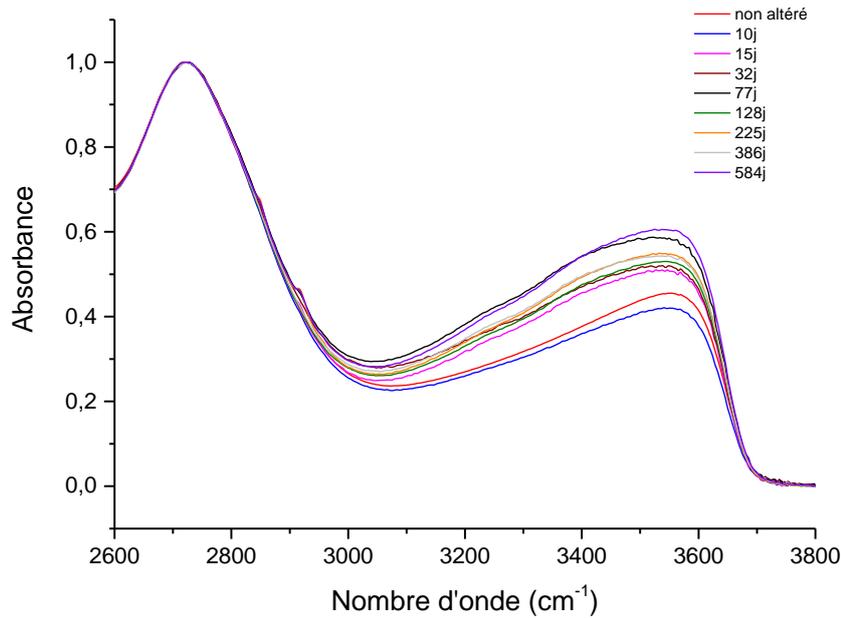


Figure 122 : Spectres infrarouges d'un verre ISG irradié avec des ions Au et altéré pendant différentes durées.

Cela peut s'expliquer par le fait que nos échantillons aient été sortis de la solution à des échéances différentes, plus ou moins longtemps avant l'analyse en IR. De plus, certains des échantillons caractérisés en IR ont d'abord été étudié en ToF-SIMS, MET, interférométrie optique... Ainsi, l'hydratation de la pellicule d'altération a pu légèrement varier.

Afin d'éviter ce biais expérimental, il est nécessaire de passer les échantillons en IR dès leur sortie du Savillex (comme cela a été fait dans la littérature) et il est préférable d'observer toujours le même échantillon sorti à des différentes échéances d'altération.

Cet outil facile et rapide à utiliser permet d'accéder à de nombreux renseignements sur la nature des liaisons OH présentes dans la pellicule d'altération. En effet, un exemple de décomposition issu de la littérature permettant d'identifier les différents types de liaisons OH est donné dans la figure ci-dessous.

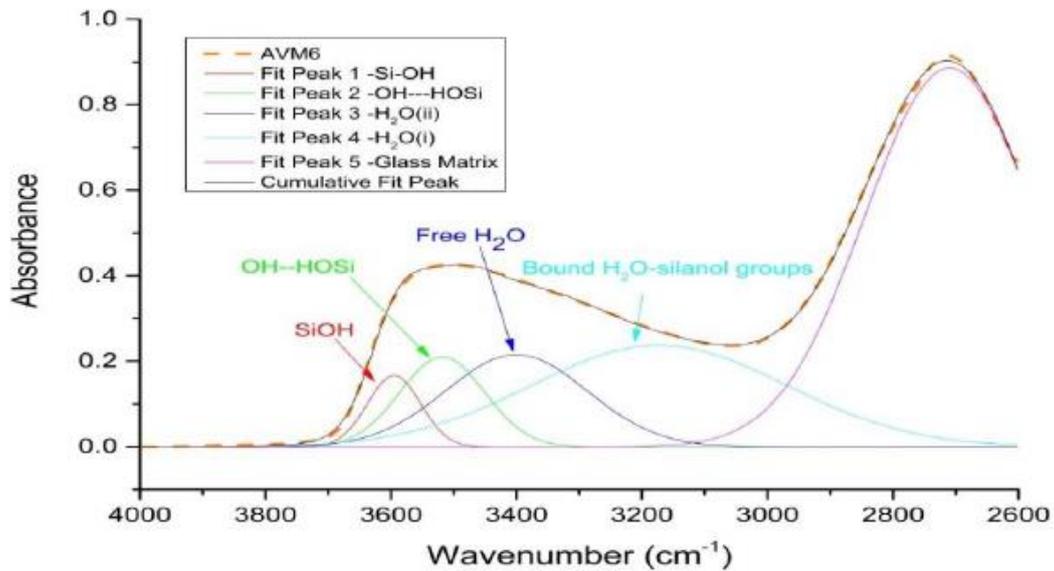


Figure 123 : Déconvolution du spectre infrarouge en cinq gaussiennes attribuées à la vibration du mode d'étirement OH dans les molécules SiOH (3595 cm^{-1}), groupements eau-silanol liés ($3518,14\text{ cm}^{-1}$ et $3172,84\text{ cm}^{-1}$), mode d'étirement OH symétrique dans la molécule d'eau libre ($3400,12\text{ cm}^{-1}$) et la matrice vitreuse ($\approx 2700\text{ cm}^{-1}$) (NARAYANASAMY 2020).

Compte-tenu du fait que les échantillons n'ont pas été analysés en IR directement après leur sortie de la solution, nous n'avons pas pu réaliser ce type de traitement car les données n'étaient pas fiables.

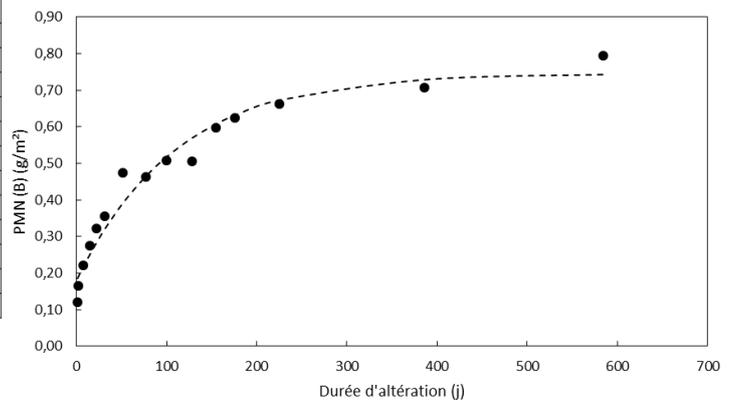
Annexe 11 : Détermination de la chute de vitesse.

Il est nécessaire d'utiliser le solveur d'Excel pour déterminer les 3 variables de l'Équation 31. Pour cela, il faut calculer l'écart entre les PMN et la fonction d'ajustement. En effet, c'est cet écart que le solveur va tenter de minimiser pour déterminer le meilleur ajustement avec les 3 variables.

➤ Verre NI_poudre

Durée d'altération (j)	PMN (B) (g/m ²)	Ajustement	Ecart
1	0,12	0,19	0,0043
2	0,16	0,19	0,0007
8	0,22	0,22	0,0000
15	0,27	0,25	0,0005
23	0,32	0,29	0,0012
32	0,36	0,32	0,0011
52	0,48	0,39	0,0066
77	0,46	0,47	0,0000
100	0,51	0,52	0,0001
128	0,51	0,57	0,0042
155	0,60	0,61	0,0001
176	0,62	0,63	0,0001
225	0,66	0,67	0,0001
386	0,71	0,73	0,0005
584	0,79	0,74	0,0026
Somme			0,0221

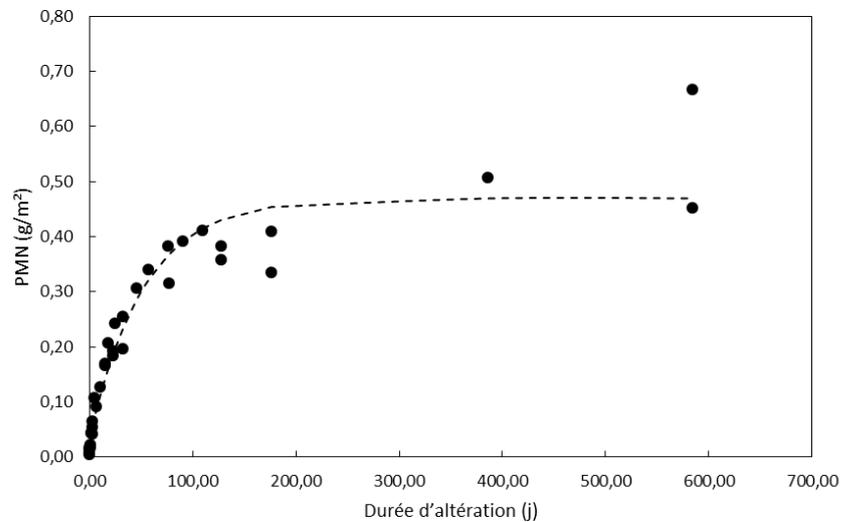
C0	0,18
C1	0,57
C2	109,90



➤ Verre NI_monolithes

Durée d'altération (j)	PMN (B) (g/m ²)	Ajustement	Ecart
0,04	0,01	0,03	0,0006
0,13	0,01	0,03	0,0004
0,21	0,01	0,03	0,0008
0,21	0,02	0,03	0,0002
0,50	0,02	0,04	0,0003
1	0,02	0,04	0,0003
1,08	0,02	0,04	0,0004
1,71	0,04	0,05	0,0000
2,04	0,04	0,05	0,0000
3	0,04	0,06	0,0002
3	0,07	0,06	0,0001
3,04	0,06	0,06	0,0000
5	0,11	0,07	0,0013
7	0,09	0,09	0,0000
10	0,13	0,11	0,0004
15	0,17	0,14	0,0008
15	0,17	0,14	0,0009
18	0,21	0,16	0,0024
23	0,19	0,19	0,0000
23	0,19	0,19	0,0000
25	0,24	0,20	0,0021
32	0,20	0,23	0,0011
32	0,26	0,23	0,0006
46	0,31	0,29	0,0005
57	0,34	0,32	0,0004
76	0,38	0,37	0,0003
77	0,32	0,37	0,0027
90	0,39	0,39	0,0000
109	0,41	0,41	0,0000
128	0,36	0,43	0,0054
128	0,38	0,43	0,0023
176	0,34	0,45	0,0142
176	0,41	0,45	0,0019
386	0,51	0,47	0,0014
584	0,45	0,47	0,0003
584	0,67	0,47	0,0391

C0	0,03
C1	0,44
C2	52,99



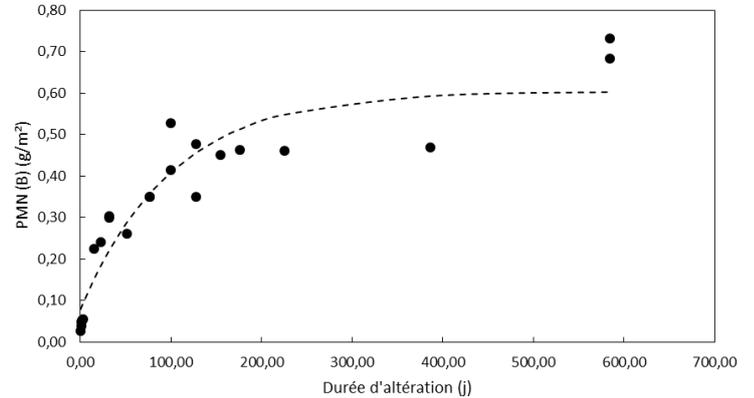
Somme 0,0815

Annexes

➤ Verre e-

Durée d'altération (j)	PMN (B) (g/m ²)	Ajustement	Ecart
0,50	0,03	0,08	0,0027
1,08	0,04	0,08	0,0018
1,71	0,05	0,08	0,0013
2,04	0,05	0,09	0,0011
3,04	0,06	0,09	0,0013
15	0,23	0,15	0,0058
23	0,24	0,18	0,0032
32	0,30	0,22	0,0065
32	0,30	0,22	0,0069
52	0,26	0,29	0,0008
77	0,35	0,36	0,0001
77	0,35	0,36	0,0001
100	0,42	0,41	0,0000
100	0,53	0,41	0,0141
128	0,35	0,46	0,0113
128	0,48	0,46	0,0005
155	0,45	0,49	0,0017
176	0,46	0,51	0,0025
225	0,46	0,55	0,0077
386	0,47	0,59	0,0150
584	0,68	0,60	0,0065
584	0,73	0,60	0,0170
Somme			0,1077

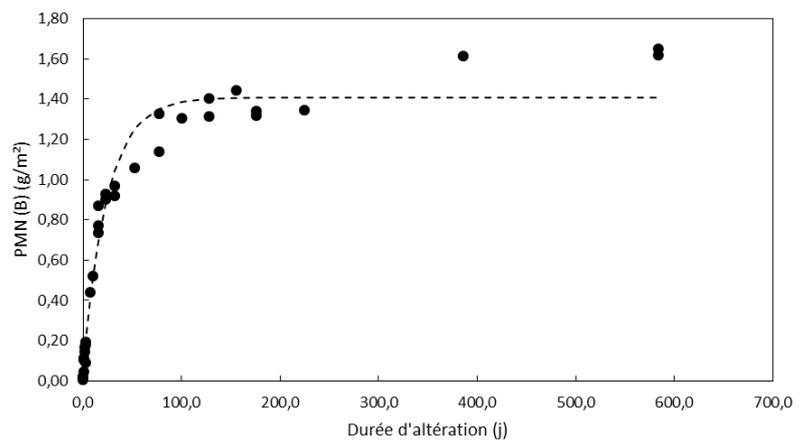
C0	0,08
C1	0,53
C2	100,35



➤ Verre Au

Durée d'altération (j)	PMN (B) (g/m ²)	Ajustement	Ecart
0,1	0,02	0,05	0,0009
0,2	0,01	0,05	0,0025
0,2	0,02	0,05	0,0012
0,5	0,05	0,07	0,0005
1,0	0,11	0,10	0,0002
1,1	0,10	0,10	0,0000
1,7	0,14	0,14	0,0001
2,0	0,17	0,15	0,0002
2,4	0,18	0,17	0,0001
3,0	0,09	0,20	0,0124
3	0,20	0,20	0,0000
7	0,44	0,38	0,0031
10	0,52	0,50	0,0004
15	0,74	0,67	0,0042
15	0,77	0,67	0,0104
15	0,87	0,67	0,0398
23	0,90	0,88	0,0007
23	0,93	0,88	0,0028
32	0,92	1,04	0,0146
32	0,97	1,04	0,0054
52	1,06	1,25	0,0358
77	1,14	1,35	0,0454
77	1,33	1,35	0,0007
100	1,30	1,39	0,0070
128	1,32	1,40	0,0075
128	1,41	1,40	0,0000
155	1,45	1,41	0,0015
176	1,32	1,41	0,0077
176	1,34	1,41	0,0046
225	1,35	1,41	0,0040
386	1,62	1,41	0,0426
584	1,62	1,41	0,0447
584	1,65	1,41	0,0571
Somme			0,3580

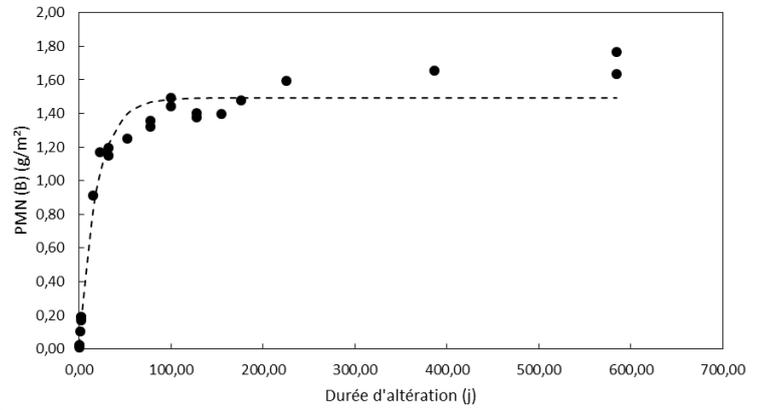
C0	0,04
C1	1,37
C2	24,39



➤ Verre e+Au

Durée d'altération (j)	PMN (B) (g/m ²)	Ajustement	Ecart
0,04	0,01	0,02	0,0003
0,13	0,02	0,03	0,0001
0,21	0,02	0,04	0,0003
0,50	0,03	0,06	0,0011
1,08	0,10	0,10	0,0000
1,71	0,17	0,15	0,0005
2,04	0,19	0,17	0,0003
2,38	0,19	0,19	0,0000
15	0,91	0,82	0,0077
23	1,17	1,05	0,0139
32	1,15	1,22	0,0046
32	1,20	1,22	0,0006
52	1,25	1,40	0,0212
77	1,32	1,47	0,0219
77	1,36	1,47	0,0128
100	1,44	1,49	0,0019
100	1,49	1,49	0,0000
128	1,38	1,49	0,0131
128	1,41	1,49	0,0076
155	1,40	1,49	0,0087
176	1,48	1,49	0,0002
225	1,60	1,49	0,0103
386	1,66	1,49	0,0268
584	1,64	1,49	0,0200
584	1,77	1,49	0,0750
<u>Somme</u>			0,2490

C0	0,02
C1	1,47
C2	19,00



Annexe 12 : Calcul des résidus afin de déterminer à quelles échéances ont lieu les ruptures de pentes.

Afin de déterminer à quelle échéance a lieu la rupture de pente, la méthode des résidus a été appliquée. Les données sont présentées dans les tableaux ci-dessous. Les valeurs surlignées en bleu correspondent à la valeur de résidus la plus faible et donc à l'échéance où a lieu la rupture de pentes.

➤ Verre NI_poudre

Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Total Residual Sum of Squares
0-23j	43	23-584j	2400	2443
0-32j	49	32-584j	1796	1845
0-52j	158	52-584j	1143	1301
0-77j	652	77-584j	1113	1765
0-100j	903	100-584j	928	1831
0-128j	1721	128-584j	842	2563
0-155j	1729	155-584j	82	1811

➤ Verre NI_monolithes

Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Total Residual Sum of Squares
0-25j	376	25-584j	7270	7646
0-32j	868	32-584j	7080	7948
0-46j	891	46-584j	5391	6282
0-57j	896	57-584j	5322	6218
0-76j	902	76-584j	5322	6224
0-90j	1006	90-584j	5172	6178
0-109j	1240	109-584j	4930	6170
0-128j	3799	128-584j	4250	8049
0-176j	7804	176-584j	4229	12033

➤ Verre e-

Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Total Residual Sum of Squares
0-32j	442	32-584j	8949	9391
0-46j	484	46-584j	8899	9383
0-57j	2547	57-584j	7579	10126
0-77j	4167	77-584j	7251	11418
0-100j	5200	100-584j	4424	9624
0-128j	9153	128-584j	3648	12801
0-155j	10113	155-584j	2866	12979

➤ Verre Au

Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Total Residual Sum of Squares
0-10j	4234	15-584j	55647	59881
0-15j	10532	23-584j	36806	47338
0-23j	10761	32-584j	24345	35106
0-32j	16951	52-584j	15570	32521
0-52j	27619	77-584j	11564	39183
0-77j	48684	100-584j	7325	56009

➤ Verre e+Au

Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Plage de temps considérée	Residual Sum of Squares	Total Residual Sum of Squares
0-15j	3951	15-584j	20762	24713
0-23j	4477	23-584j	10206	14683
0-32j	8810	32-584j	9820	18630
0-52j	22001	52-584j	6975	28976
0-77j	55669	77-584j	6010	61679
0-100j	73020	100-584j	5284	78304

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans la problématique de gestion des déchets ultimes générés par l'industrie électronucléaire civile. Dans l'optique d'un stockage en site géologique profond, ces déchets sont confinés dans une matrice de verre borosilicatée afin de maîtriser et limiter leur impact sur l'environnement. L'enjeu principal est de prédire le comportement sur le long terme de ces verres nucléaires pour garantir la sûreté de la solution de stockage. Pour cela, deux facteurs principaux sont à considérer : l'auto-irradiation complexe du colis de verre issue des éléments radioactifs contenus dans la matrice vitreuse et l'interaction avec le milieu environnant, notamment l'eau du site de stockage qui devrait arriver au contact du colis après plusieurs milliers d'années. Les études menées dans ce domaine visent à évaluer les effets respectifs de ces sollicitations. Pour approfondir la compréhension du comportement à long terme des verres nucléaires, dans ce travail de thèse, les verres nucléaires sont représentés par un verre de composition simplifiée choisi par la communauté internationale, le verre ISG (pour International Simple Glass). Celui-ci est soumis à des conditions d'irradiation externes variées simulant les principales sources d'irradiation d'un verre radioactif réel (doses de désintégrations alpha et beta, transitions gamma), puis est altéré par l'eau. Cette étude expérimentale vise à rendre compte des effets de synergies entre les différentes contributions liées à l'irradiation et la réactivité du verre sous eau, et donc de franchir un cap dans la simulation expérimentale des conditions réelles de vieillissement des verres nucléaires. Pour y parvenir, l'impact des scénarios de pré-irradiation sur la structure et les propriétés du verre ISG a été étudié dans un premier temps. Une fois ce verre caractérisé, il a ensuite été altéré dans différentes conditions afin de regarder l'altération du verre aux premiers instants et sur le long terme. Puis ces verres altérés ont été caractérisés afin de comprendre l'impact de la pré-irradiation du verre sur son comportement à l'altération. Il en ressort que, globalement, la pré-irradiation avec des électrons n'induit pas ou peu de modifications de la structure, des propriétés et de la vitesse d'altération du verre ISG, alors que la pré-irradiation avec des ions Au engendre des variations importantes. De plus, l'ampleur des modifications est similaire pour les verres irradiés avec des ions Au ou avec des électrons puis des ions Au, traduisant qu'il n'existe pas d'effet synergique.

Mots clés : verre nucléaire, verre ISG, stockage géologique, comportement à long terme, scénarios complexes d'irradiation, effets électroniques, effets nucléaires, altération du verre, synergie.

Abstract

This thesis is part of the issue of management of ultimate waste generated by the civil nuclear power industry. In the prospect of a deep geological disposal, this high-level waste is confined in a borosilicate glass matrix in order to control and limit its impact on the environment. The main challenge is to predict the long-term behavior of these nuclear glasses to guarantee the safety of the disposal solution. For this purpose, two main factors must be considered: the complex self-irradiation of the glass resulting from the radioactive elements contained in the vitreous matrix and the interaction with the surrounding environment, in particular the water from the disposal site, which should reach the glass canister after several thousand years. Recent studies on this subject have contributed to assess the respective effects of these solicitations. To go further in the understanding the long-term behavior of nuclear glasses, in this work, nuclear glasses are represented by a glass having a simplified composition chosen by the international community, the ISG glass (for International Simple Glass). This glass is subjected to various external irradiation conditions simulating the main sources of irradiation of a real radioactive glass (alpha and beta decay doses, gamma transitions), then it is altered by water. In order to approach the real conditions of aging of nuclear glasses, this study takes into account the effects of synergies between the different contributions related to irradiation and the reactivity of the glass under water. To achieve this, the impact of pre-irradiation scenarios on the structure and properties of the ISG glass was first studied. Once these glasses were characterized, they were then altered under different conditions in order to study the alteration of these glasses in the first moments and over the long term. Then, glass alteration was monitored by analysing both the leachate and the altered samples in order to assess the impact of these pre-irradiations on the glass alteration behavior. It appears that pre-irradiation with electrons induces little or no changes in the structure, properties and glass alteration rate, while irradiation with Au ions induces significant variations. In addition, the magnitude of the changes is similar for glasses irradiated with Au or with electrons and then Au ions, reflecting that there is no synergistic effect.

Keywords: nuclear glass, ISG glass, geological disposal, long-term behavior, complex irradiation scenarios, electronic effects, nuclear effects, glass alteration, synergy.