

Entité Propriétaire [REDACTED]

Type doc NTD NOTES TECHNIQUES DIVERSES

**VERSION CONSULTABLE DE LA NOTE TECHNIQUE CEA**
**DU 12**
**MAI 2016 "ARGUMENTAIRE SCIENTIFIQUE RELATIF A  
L'AUGMENTATION DE LA BORNE ALPHA A 2,5.1019  
DESINTEGRATIONS A PAR GRAMME DE VERRE"**
**Signataires :**

	Nom	Entité	Visa
Rédacteur	[REDACTED]	[REDACTED]	21/10/2020
Vérificateur	[REDACTED]	[REDACTED]	21/10/2020
Vérificateur	[REDACTED]	[REDACTED]	21/10/2020
Vérificateur	[REDACTED]	[REDACTED]	21/10/2020
Approbateur	[REDACTED]	[REDACTED]	21/10/2020

Les signatures électroniques portées ci-dessus sont garanties par la GEIDE

		 diffusé le : 09/05/16
	Note Technique CEA/DEN	Page 1/85

Direction de l'Energie Nucléaire  
Centre de Marcoule

Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets  
Service d'étude et comportement des matériaux de conditionnement

## Argumentaire scientifique relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19} \alpha/g$

[REDACTED]

[REDACTED]

Document émis par le CEA dans le cadre de l'accord CEA - AREVA dans le domaine du cycle du combustible nucléaire n° [REDACTED]

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Marcoule - DTCD/SECM - BP 17171 - 30207 Bagnols sur Cèze Cedex

Etablissement public à caractère industriel et commercial  
R.C.S. PARIS B 775 685 019

Accord : [REDACTED]

Réf. : [REDACTED]

Chrono : [REDACTED]

Date : 09/05/2016

Indice : A

Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à  $2,5 \times 10^{19}$  a/g

## NIVEAU DE CONFIDENTIALITE

DO	DR	CCEA	CD	SD
X				

## PARTENAIRES/CLIENTS

## ACCORD

## TYPE D'ACTION

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
------------	------------	------------

## REFERENCES INTERNES CEA

DIRECTION D'OBJECTIFS	DOMAINE	PROJET	EOTP
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

## SUIVI DES VERSIONS

INDICE	DATE	NATURE DE L'EVOLUTION	PAGES, CHAPITRES
A	09/05/2016	Document initial	

## NOM

## FONCTION

	NOM	FONCTION
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

		Note Technique	Page 3/85
		Accord : █████	
		Réf. : █████	
		Chrono : █████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## MOTS CLEFS

Verre, désintégration alpha, borne alpha, comportement à long terme

## RESUME / CONCLUSIONS

Afin d'avoir plus de souplesse d'exploitation pour les ateliers de vitrification de La Hague, une modification des bornes radiologiques des spécifications de verre UOX produits en pot de fusion █████ et en creuset froid █████ est envisagée par AREVA. En particulier, l'augmentation de la valeur du paramètre garanti « dose alpha cumulée à 10000 ans » permettrait de vitrifier des solutions présentant des teneurs en actinides mineurs plus élevées sans pour autant modifier le taux d'incorporation des autres éléments du déchet dans les verres. Aussi, et afin de construire l'argumentaire scientifique en appui à cette possible évolution des spécifications, un programme de R&D visant à évaluer l'effet des désintégrations alpha sur le comportement du verre de type R7T7 a été conduit. Les principaux résultats sont présentés dans cette note.

Ces études ont permis de montrer que malgré l'accumulation de désintégrations alpha, le matériau conserve son état vitreux. Des modifications mineures dans son organisation structurale et de certaines de ses propriétés macroscopiques ont été mises en évidence. Le débit de dose dans le domaine étudié, qui est enveloppe par rapport au domaine de stockage, n'influence pas ces modifications du matériau.

La génération d'atomes d'hélium issus des désintégrations alpha n'a pas d'impact sur les propriétés macroscopiques du verre, les atomes d'hélium restant solubilisés dans les volumes libres du matériau du fait d'un nombre suffisant de sites d'accueil.

Les évolutions de propriétés et de paramètres structuraux suivent des variations exponentielles avec la dose de désintégrations alpha avec un phénomène de saturation qui s'observe dès  $4 \times 10^{18} \alpha/g$  correspondant à un endommagement total du verre par les désintégrations alpha. Cet effet plateau se poursuit à minima jusqu'à une dose de  $2,5 \times 10^{19} \alpha/g$ , dose maximale étudiée sur les verres dopés en curium. Une compréhension de l'origine atomique de ces évolutions a été acquise et permet d'apporter une confiance quant à l'extrapolation de ces phénomènes en situation de stockage. Les légères modifications de propriétés macroscopiques (densité, propriétés mécaniques) ne sont pas en mesure d'affecter l'intégrité du solide, en particulier d'induire une fissuration supplémentaire du verre.

Concernant le comportement à l'altération par l'eau, les deux principales phases décrites dans le modèle opérationnel, à savoir les étapes de vitesse initiale et de vitesse résiduelle, ont été étudiées sous irradiation en s'intéressant à l'impact potentiel du débit de dose alpha et du cumul de dose alpha.

La valeur de la vitesse associée à l'étape de cinétique initiale n'est pas modifiée par l'impact du débit de dose alpha, ni par celui du cumul de dose alpha. D'un point de vue mécanistique, l'hydrolyse des liaisons du réseau silicaté n'est pas modifiée par les faibles changements structuraux engendrés lors du cumul de dose, ni par les phénomènes de radiolyse générés par l'irradiation alpha.

En ce qui concerne l'étape de cinétique résiduelle, quelles que soient les conditions étudiées, la phénoménologie d'altération demeure semblable à ce qui est observé hors irradiation. Pour un débit de dose alpha inférieur ou égal à 150 Gy/h (débit de dose d'un verre après 2000 ans), aucun impact du débit de dose sur la cinétique d'altération n'a été observé. Par contre, une vitesse d'altération légèrement augmentée pour une même durée d'expérience a été mise en évidence dans le cas d'un verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , présentant à la fois un débit de dose alpha élevé (23 500 Gy/h) et un cumul de dose alpha significatif ( $3 \times 10^{18}$   $\alpha/g$ ). L'hypothèse privilégiée est celle d'un impact du cumul de dose induisant une augmentation du coefficient de diffusion apparent au sein de l'IRP et donc un retard à l'atteinte d'une vitesse donnée. Pour la valeur de référence de vitesse d'altération à 90°C de  $2 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , ce retard est de l'ordre de quelques centaines d'années.

		Note Technique	Page 4/85
		<u>Accord</u> : ██████████	
		<u>Réf.</u> : ██████████	
		<u>Chrono</u> : ██████████	
		<u>Date</u> : 09/05/2016	<u>Indice</u> : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## REMERCIEMENTS

Cette note présente le bilan d'un travail de recherche s'étalant sur environ 15 ans, associant de nombreuses équipes du CEA, du CNRS, des Universités françaises et de laboratoires de recherche européens. Nous remercions l'ensemble des personnes ayant contribué à l'obtention de ces résultats et plus particulièrement le personnel du laboratoire de haute activité DHA de l'installation Atalante du CEA de Marcoule.



	Note Technique		Page 6/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ α/g			

## SOMMAIRE

1. Introduction .....	13
2. Méthodologie.....	13
2.1 Présentation du verre à teneur augmentée en actinides mineurs, appelé $2,5 \times 10^{19}$ α/g .....	13
2.2 Les désintégrations alpha .....	15
2.3 Comment étudier les effets de l'irradiation sur le long terme à l'échelle du laboratoire.....	15
3. Effets des désintégrations alpha sur le solide.....	17
3.1 Effets des interactions rayonnement/matière .....	17
3.1.1 Effets des désintégrations alpha sur les propriétés macroscopiques.....	17
3.1.2 Effets des désintégrations alpha sur la microstructure des verres.....	20
3.1.3 Effets des désintégrations alpha sur la structure des verres .....	21
3.1.4 Lien entre évolutions de structure et de propriétés macroscopiques.....	27
3.1.5 Modèle phénoménologique d'évolution sous l'effet des désintégrations alpha .....	27
3.2 Devenir et impact de l'hélium sur les propriétés du verre .....	31
3.2.1 Solubilité de l'hélium.....	32
3.2.2 Diffusion de l'hélium .....	39
3.3 Bilan opérationnel sur le comportement intrinsèque du verre sur le long terme.....	43
4. Comportement de l'interface réactionnelle .....	44
4.1 Les différents régimes d'altération et mécanismes associés .....	44
4.1.1 Régime d'interdiffusion .....	44
4.1.2 Régime de vitesse initiale.....	45
4.1.3 Régime de chute de vitesse jusqu'à atteinte de la cinétique résiduelle.....	45
4.1.4 Régime de cinétique résiduelle .....	46
4.1.5 En résumé.....	47
4.2 Influence de l'irradiation sur le régime de vitesse initiale .....	48
4.3 Influence de l'irradiation sur le régime de cinétique résiduelle.....	49
4.3.1 Etude de l'impact du débit de dose .....	49
4.3.2 Etude des effets de dose cumulée.....	51
4.4 Bilan opérationnel sur le comportement du verre sous eau sur le long terme .....	53
4.4.1 Régime de vitesse initiale.....	53
4.4.2 Régime de cinétique résiduelle .....	53
5. Conclusion .....	55
6. Annexe 1 : Les moyens d'études des effets des désintégrations alpha .....	56
6.1 Etudes de verres radioactifs, dopés en actinides .....	56
6.2 Irradiations externes .....	57

		Note Technique	Page 7/85
		<u>Accord</u> : ██████████	
		<u>Réf.</u> : ██████████	
		<u>Chrono</u> : ██████████	
		<u>Date</u> : 09/05/2016	<u>Indice</u> : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

6.3	Irradiation en réacteur.....	57
6.4	Modélisation atomistique .....	58
6.5	Modélisation de l'interface réactionnelle à l'aide du modèle Graal .....	59
7.	Annexe 2 : Lien structure/propriétés .....	61
7.1	Densité .....	61
7.2	Propriétés mécaniques .....	63
8.	Annexe 3 : Détermination des coefficients de diffusion des atomes d'hélium.....	70
9.	Annexe 4 : Comportement de l'interface réactionnelle .....	76
9.1	Détails des études sur la phase de vitesse initiale .....	76
9.2	Détails des études sur la phase de cinétique résiduelle .....	77
9.2.1	Altération des verres dopés.....	77
9.2.2	Altération de verres SON68 pré-endommagés .....	77
9.2.3	Traitement de l'évolution des relâchements sur verre dopé en $^{244}\text{CmO}_2$ .....	81
10.	Bibliographie .....	82

	Note Technique		Page 8/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19} \alpha/g$			

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Evolution temporelle du débit de dose d'un CSD-V typique à teneur en actinides correspondant à la spécification ██████████ (courbes en pointillés) et avec augmentation de la teneur en actinides (courbes en traits pleins).....	14
Figure 2 : Evolution temporelle de la dose cumulée d'un CSD-V typique à teneur en actinides correspondant à la spécification ██████████ (courbes en pointillés) et avec augmentation de la teneur en actinides (courbes en traits pleins).....	14
Figure 3 : Evolutions de la densité (gauche) et de la dureté (droite) du verre de type R7T7 avec la dose de désintégrations alpha.....	17
Figure 4 : Evolution de la dureté des verres de type R7T7 irradiés en fonction de la dose d'énergie déposée par interaction électronique (gauche) ou interaction nucléaire (droite).....	18
Figure 5 : Comparaison des variations de densité mesurées sur les verres dopés Cm, irradiés aux ions Au et modélisés par Dynamique moléculaire (accumulation de cascades d'énergie initiale de 600eV).19	19
Figure 6 : Microstructure du verre dopé à 3.25% massiques en $^{244}\text{CmO}_2$ après une dose de $2 \times 10^{19} \alpha/g$ .....	20
Figure 7 : Image MET, à gauche d'un verre type R7T7 dopé à 1,2% en $^{244}\text{CmO}_2$ ayant cumulé $\sim 8 \times 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ , à droite d'un verre CJ1 irradié dans OSIRIS ayant subi un dommage balistique de 2 dpa.....	21
Figure 8 : Schéma d'évolution de la structure des verres de borosilicates sous l'effet des désintégrations alpha.....	22
Figure 9 : A gauche, évolution en fonction de la dose de désintégrations alpha de la teneur en unités $\text{BO}_4$ (haut) et de la largeur de raie du spectre RMN $^{27}\text{Al}$ (bas). A droite, évolution en fonction de la dose d'énergie déposée par interaction nucléaire de la teneur en unités $\text{BO}_3$ (haut) et en atomes d'oxygène non-pontants, NBO (bas).....	23
Figure 10 : A gauche, évolution de l'angle moyen Si-O-Si d'un verre CJ1 irradié par DM par des cascades de déplacements de 600eV [Delage 11], à droite évolution de la bande de vibration caractéristique de l'angle Si-O-Si pour un verre CJ1 irradié aux ions Au [DeBonfils 10].....	24
Figure 11 : Evolution de l'énergie stockée, de température fictive et de la densité des verres R7T7 dopés en curium en fonction de la dose de désintégrations alpha.....	24
Figure 12 : A gauche, augmentation de la bande Raman située à $1080 \text{cm}^{-1}$ du verre CJ1 soumis à des irradiations ioniques. A droite, diminution de dureté du verre CJ1 soumis à des irradiations ioniques. Les fluences d'irradiation représentées correspondent aux fluences à saturation de l'endommagement.....	26
Figure 13 : Spectre RMN du $^{11}\text{B}$ (à gauche) et de $^{27}\text{Al}$ (à droite) de verres CJ4 (ISG) irradié par accumulation de désintégrations alpha (panneau du haut) ou par des ions lourds (Xe, panneau du bas) [Charpentier 16].....	27
Figure 14 : A gauche, évolution de la pseudo-température dans une cascade de déplacements. A droite, évolution de la vitesse de trempe dans une cascade de déplacements.....	28
Figure 15 : Evolution de la température dans la trace d'une particule alpha de 2 MeV.....	29
Figure 16 : Schéma représentatif des principaux effets des noyaux de recul et des particules alpha sur l'état structural d'un verre nucléaire. Etapes 1 et 2, effet induit par le noyau de recul, supervitrification balistique. Etapes 3 et 4, effet induit par la particule alpha sur un état endommagé par un noyau de recul, recuit alpha.....	31

	Note Technique		Page 9/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

- Figure 17 : Evolution de la concentration infusée en fonction de la pression (haut à gauche). Variation de la constante de solubilité en fonction de la température pour un verre de type R7T7 inactif (haut à droite). Evolution des profils de concentration (bas à gauche) et la concentration maximale (bas à droite) avec la fluence d'implantation en hélium. .... 33
- Figure 18 : A gauche, distribution des volumes interstitiels de rayons supérieurs à 1.2Å. A droite, nombre de sites interstitiels accessibles à l'hélium dans les verres SBN en fonction des rapports  $R=[Na_2O]/[B_2O_3]$  et  $K=[SiO_2]/[B_2O_3]$ . Résultats obtenus dans une boîte de simulation de 10000 atomes. .... 34
- Figure 19 : Micrographies MEB de verre R7T7 infusés en hélium puis recuits à 650°C pendant 1 minute, (a) et (b) section transverse réalisé après fracturation de l'échantillon, (c) surface polie, (d) surface brute de tronçonnage. .... 36
- Figure 20 : Micrographies MEB de verre R7T7 dopés Cm recuits à (a) 450°C, (c) 600°C et (e) 650°C et Micrographies MET de verre R7T7 dopés Cm recuits à (b) 450°C, (d) 550°C et (f) 650°C..... 37
- Figure 21 : Micrographies MET de verre R7T7 implantés avec des ions d'hélium de 6keV à une fluence de  $4.4 \times 10^{16}$  He.cm<sup>-2</sup>. .... 38
- Figure 22 : Micrographies MET de verre R7T7 implantés avec des ions d'hélium de 6keV à des fluences de (a) 9; (b) 14; (c) 18 and (d)  $23 \times 10^{16}$  He.cm<sup>-2</sup>. .... 38
- Figure 23 : Coefficients de diffusion d'hélium dans des verres de type R7T7, inactifs, implantés en hélium (fluence de  $2 \times 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>), dopés en curium (dose de  $1.2 \times 10^{19}$  a/g) et irradiés en réacteur (dose de  $2,1 \times 10^{20}$  (n,a)/g), d'après [Fares 11a]. .... 40
- Figure 24 : Evolution en fonction du temps de la concentration en hélium dans des blocs sphériques de verre de type type R7T7 avec des rayons respectifs de 0,1, 1 et 3 cm..... 42
- Figure 25 : Phénoménologie d'altération des verres au cours du temps. .... 44
- Figure 26 : Illustration du profil d'altération à l'interface verre/eau. Les épaisseurs des couches d'altération et les allures des profils sont donnés à titre illustratif, elles peuvent être relativement différentes d'un verre à l'autre (d'après ██████████ et [Gin 15]). .... 46
- Figure 27 : Evolution des pertes de masse normalisée en bore du verre SON68 altéré à 90°C,  $2000 \text{ cm}^{-1}$  et courbes de tendance visant à approximer la réalité expérimentale (droite ou décroissance en  $\sqrt{t}$ ) [Gin 02]. .... 47
- Figure 28 : Evolution de la valeur de vitesse initiale d'altération (notée  $V_0$ ) en fonction de l'activité alpha (figure de gauche) et de la dose cumulée alpha (figure de droite). La zone grisée représente la gamme de  $V_0$  observée sur verres SON68 non radioactifs..... 48
- Figure 29. Relâchements en B exprimés en termes de perte de masse normalisée, en fonction du temps pour les deux verres dopés étudiés. Comparaison avec une expérience de référence réalisée dans les mêmes conditions sur verre non radioactif. .... 50
- Figure 30 : Evolution de la dureté et du coefficient de diffusion du bore lors de l'altération de verre pré-endommagé en eau initialement pure, en fonction de la dose nucléaire (exprimée en alpha/g). .... 52
- Figure 31 : En haut, évolution de la valeur de vitesse résiduelle (calculée à partir des données sur le bore) en fonction du temps pour un verre non irradié, le verre dopé en <sup>244</sup>CmO<sub>2</sub> et dans le cas d'un verre endommagé (prise en compte d'un endommagement de type ions Au). En bas, évolution du ratio des vitesses en fonction du temps, pour chaque cas (verre dopé et verre endommagé aux ions Au). Résultats issus de la modélisation à l'aide du code GRAAL. Le paramètre qui varie ici est le coefficient de diffusion au sein de l'IRP (égal à celui du verre non irradié, multiplié par 7 dans le cas du verre dopé en <sup>244</sup>CmO<sub>2</sub>, multiplié par 16 dans le cas du verre endommagé aux ions Au). .... 54
- Figure 32 : Modélisation des expériences réalisées sur verres pré-endommagés aux ions Au (90°C,  $200 \text{ cm}^{-1}$ , milieu statique, pH = 9,3). Figure du haut : comparaison modélisation – expérience d'après

		Note Technique	Page 10/85
		Accord : █████	
		Réf. : █████	
		Chrono : █████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

les résultats sur zone non irradiée (ZNI – valeur du coefficient de diffusion dans l'IRP identique à celle du verre sain non irradié). Figure du bas : comparaison modélisation – expérience d'après les résultats obtenus sur verre endommagés à des doses  $> 10^{18}$   $\alpha/g$  (valeur du coefficient de diffusion dans l'IRP égal à 16 fois celui du verre non irradié). ..... 60

Figure 33 : Variation relative du nombre d'atomes dans différentes régions au cœur d'une cascade de 70keV en fonction de l'énergie du projectile entrant le plus rapide. .... 62

Figure 34 : A gauche : gonflement en fonction de l'énergie déposée pendant l'accumulation de 100 cascades de 600eV dans le verre CJ1 (en trait plein, l'ajustement du gonflement par un modèle de d'impact direct). A droite : évolution en fonction de l'énergie déposée du nombre d'atomes d'oxygène déplacés 1, 2 ou 3 fois (respectivement en noir, rouge et bleu). .... 63

Figure 35 : Courbe énergie – volume dans le verre CJ1 avant irradiation et après irradiation par une série de cascades de 4keV. .... 64

Figure 36 : Mécanismes de fracturation d'un verre à base de  $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ . Après 26ps : nucléation des cavités (en haut à gauche). Après 32ps : croissance des cavités (en haut à droite). Après 40ps : coalescence des cavités (en bas à gauche). Après 44ps : décohésion (en bas à droite). .... 65

Figure 37 : Courbes contrainte – déformation de trois verres à base de  $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ . .... 66

Figure 38 : Représentation d'une boîte de simulation dont une des surfaces va être indentée par une pointe constituée d'atomes de carbone. .... 67

Figure 39 : Profil de l'empreinte dans les verres sains et désordonnés créée par la pointe d'indentation en carbone. .... 68

Figure 40 : Evolution de la dureté (en bleu), du pourcentage de B tri coordonné (en noir) et du pourcentage d'O non pontants (en rouge) dans les verres SBN12, SBN14 et SBN55 sains. .... 69

Figure 41 : Evolution des fractions d'hélium relâchées au cours du temps pour 4 recuits isothermes sur un verre R7T7 dopé en curium après une dose de désintégrations alpha de  $1.2 \times 10^{19} a.g^{-1}$ . Les courbes en trait plein correspondent aux résultats de simulations faisant intervenir uniquement la diffusion d'une population solubilisée dans le volume libre du verre. .... 71

Figure 42 : Coefficients de diffusion d'hélium dans des verres de type R7T7, inactifs, implantés en hélium (fluence de  $2 \times 10^{16}$  ions. $cm^{-2}$ ), dopés en curium (dose de  $1.2 \times 10^{19} a.g^{-1}$ ) et irradiés en réacteur (dose de  $2,1 \times 10^{20}$  (n,a). $g^{-1}$ ), d'après [Fares 11a]. .... 71

Figure 43 : Profils de concentrations en hélium après différents traitements thermiques (25 et 50°C) dans un verre R7T7, issus des travaux de Chamssedine et al. [Chamssedine 10]. Les parties grisées montrent la zone où l'endommagement balistique du verre est significatif ( $> 0,1$  dpa). .... 72

Figure 44 : Profils de concentrations en hélium expérimentaux et simulés après un recuit de 1h30 à 25°C, fluence d'implantation de  $2 \times 10^{15}$  ions/ $cm^2$ . .... 73

Figure 45 : Comparaison des coefficients de diffusion de l'hélium dans des verres R7T7 inactifs et d'autres verres de borosilicate étudiés par Altemose [Altemose, 73] et Sato [Sato, 90]. .... 74

Figure 46. Evolution des relâchements en éléments traceurs de l'altération (B, Na, Li) au cours de l'altération du verre dopés en  $^{239}PuO_2$  (à gauche) et du verre dopé  $^{244}CmO_2$  (à droite). .... 77

Figure 47 : Profil de génération des défauts balistiques par implantation des ions Au dans le verre, obtenu à l'aide du logiciel SRIM. .... 78

Figure 48 : Schéma décrivant les zones implantées et non implantées sur chaque monolithe. .... 78

Figure 49 : Schéma décrivant les conditions de lixiviation de monolithes de verre pré-endommagés. 79

Figure 50 : Evolution des pertes de masse normalisées en bore en fonction du temps, d'après les résultats issus des analyses de solution. .... 80

		Note Technique	Page 11/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
		Chrono : ██████████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ α/g			

Figure 51 : Evolution de l'épaisseur altérée en fonction de la racine carrée du temps pour les différentes valeurs de doses cumulées en alpha/g, caractérisées par ToF-SIMS..... 80

Figure 52 : Evolution des pertes de masse normalisée en fonction de la racine carrée du temps pour l'expérience de lixiviation sur le verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ . Ajustement par régression linéaire. .... 81

Edition GEIDE du 05/11/2020 - Etat Validé - Le 23/10/2020

		Note Technique	Page 12/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████		
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Caractéristiques des composantes d'une désintégration alpha et des interactions avec les atomes du verre, issues de simulations SRIM [Ziegler 85], en mode « full damage cascade » de l'implantation d'un noyau de U de 100 keV et d'un noyau de He de 5 MeV dans un verre de type R7T7

..... 15



Tableau 3 : Description des deux verres dopés étudiés en termes de débit de dose alpha et dose cumulée alpha avant expérience..... 50

Tableau 4 : Evolution des coefficients de diffusion apparents et des vitesses associées en fonction de la dose cumulée exprimés en  $\alpha/g$ , calculés pour chaque série de verres irradiés de façon externe, ainsi que pour le verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$  en faisant l'hypothèse d'un effet prépondérant du cumul de dose..... 51

Tableau 5 : Composition chimique des verres CJ simulant le verre nucléaire de type R7T7. .... 57

Tableau 6 : Estimation de la dureté dans les verres sains et désordonnés par la méthode de Oliver et Pharr [Oliver 04]. La variation relative est donnée dans la dernière colonne. .... 68

Tableau 7 : Données sur la phase de vitesse initiale d'altération. L'incertitude de détermination des vitesses est d'environ 20%. Les données de vitesse entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus sur des échantillons inactifs lixiviés dans les mêmes conditions que les verres radioactifs.... 76

Tableau 8 : Données concernant les verres dopés étudiés. .... 77

Tableau 9 : Détail des fluences d'implantation des ions Au (exprimé en  $\text{ions.cm}^{-2}$ ). Correspondance en termes de dégâts balistiques exprimés en  $\alpha.g^{-1}$ ..... 78

Tableau 10 : Valeurs des coefficients de diffusion apparent calculés pour chaque série en termes de dégâts balistiques exprimés en  $\alpha.g^{-1}$ . Augmentation de la vitesse associée. La dernière ligne concerne les résultats obtenus sur verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ ..... 81

		Note Technique	Page 13/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
		Chrono : ██████████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ a/g			

## 1. INTRODUCTION

Le verre de type R7T7 a été développé pour confiner les produits de fission et les actinides mineurs issus du retraitement des combustibles UOX de taux de combustion nominal égal à 33 GWj/tMLi. Les actinides mineurs présents dans le matériau, du fait de leur mode de désintégration alpha, constituent la principale source de déplacements atomiques pouvant modifier la structure et par conséquent les propriétés macroscopiques du verre ainsi que son comportement sous eau.

Les évolutions des taux de combustion des combustibles UOX et la prise en compte d'autres flux à vitrifier, en particulier les solutions issues du retraitement des combustibles MOX, conduisent à des quantités d'actinides mineurs à conditionner proportionnellement plus importantes que par le passé.

En 2007 une première évolution de la spécification ██████████ (première spécification développée pour les colis de déchets vitrifiés) a été apportée afin d'augmenter la teneur en actinides mineurs dans le verre et ainsi éviter d'augmenter le nombre de colis de verre à produire par tonne de combustible retraité.

Ceci a abouti en 2008 à une nouvelle spécification ██████████ dans laquelle la borne  $^{244}\text{Cm}$  de la spécification ██████████, ne permettant plus de limiter efficacement le cumul de désintégrations alpha reçu par le verre compte tenu des mélanges de flux à vitrifier, a été remplacée par une limite ██████████ de manière à restreindre la dose de désintégrations alpha à 10000 ans à une valeur inférieure à  $10^{19}$  a/g. Ainsi la borne curium a été remplacée par une borne alpha à 10 000 ans.

Les évolutions continues des flux à vitrifier ainsi que la variabilité des temps de traitement des combustibles après déchargement des réacteurs, continuent néanmoins à contraindre les taux de chargement en déchets radioactifs du fait des teneurs en actinides mineurs des solutions à vitrifier. Aussi, une extension de la borne alpha correspondant à une dose de désintégrations alpha de  $2,5 \times 10^{19}$  a/g à 10 000 ans est envisagée.

Un important programme de recherche a été engagé au CEA en 2001 dont l'objectif était d'évaluer l'impact de l'accumulation des désintégrations alpha sur la structure et les propriétés de confinement des verres de type R7T7. Ce programme a été poursuivi jusqu'à maintenant afin de simuler des doses de désintégrations alpha de  $2,5 \times 10^{19}$  a/g. Cette note présente le bilan des connaissances acquises dans ce cadre.

## 2. METHODOLOGIE

### 2.1 PRESENTATION DU VERRE A TENEUR AUGMENTEE EN ACTINIDES MINEURS, APPELE $2,5 \times 10^{19}$ a/g

Le scénario de référence de ce verre considère un chargement en produits de fission et un spectre en actinides mineurs identiques à ceux de la spécification ██████████, mais avec une teneur en actinides mineurs augmentée d'un facteur 2,5.

Les figures suivantes représentent l'évolution des débits de dose (Figure 1) et des doses cumulées (Figure 2)  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et totaux. Elles montrent que l'extension de la borne alpha envisagée conduit majoritairement à une modification des débits de doses alpha et des doses de désintégrations alpha reçus par le verre d'un facteur 2,5. On peut noter une légère augmentation des débits de dose et doses  $\beta\gamma$  sur le long terme, du fait de certains modes de désintégration des actinides de longue durée de vie. Cependant, comme cette contribution des  $\beta\gamma$  intervient lorsque les désintégrations alpha sont très largement majoritaires, elle n'a pas d'impact significatif sur les valeurs de débit de dose et de dose totales.



Accord : ██████████

Réf. : ██████████

Chrono : ██████████

Date : 09/05/2016

Indice : A

Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à  $2,5 \times 10^{19}$  α/g

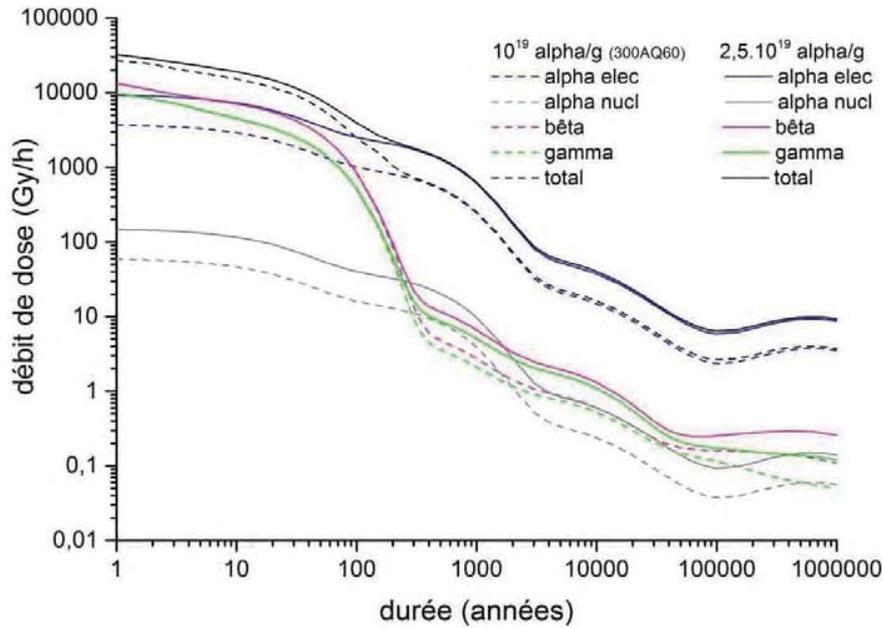


Figure 1 : Evolution temporelle du débit de dose d'un CSD-V typique à teneur en actinides correspondant à la spécification ██████████ (courbes en pointillés) et avec augmentation de la teneur en actinides (courbes en traits pleins)

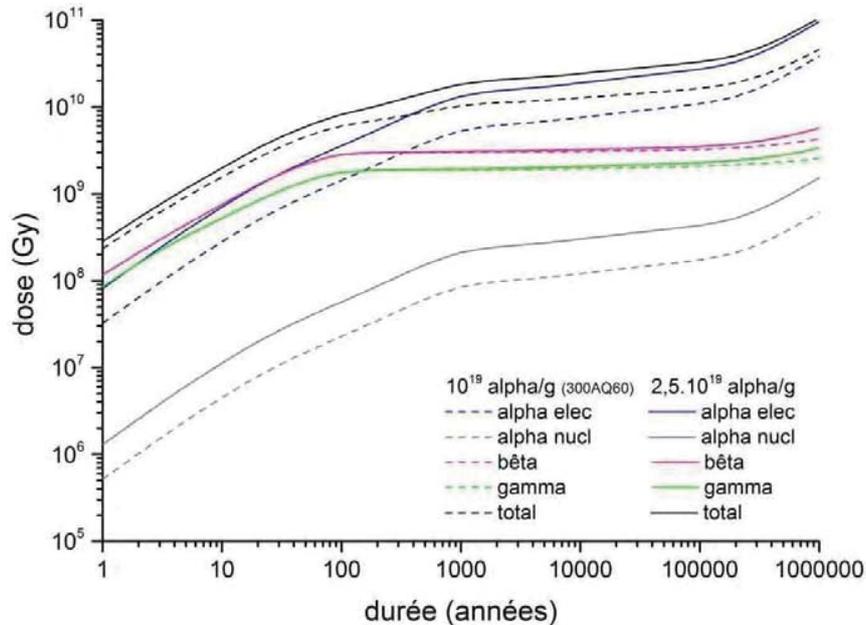


Figure 2 : Evolution temporelle de la dose cumulée d'un CSD-V typique à teneur en actinides correspondant à la spécification ██████████ (courbes en pointillés) et avec augmentation de la teneur en actinides (courbes en traits pleins)

Edition GEIDE du 05/11/2020 - Etat Validé - Le 23/10/2020

	Note Technique		Page 15/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 2.2 LES DESINTEGRATIONS ALPHA

Les actinides mineurs contenus dans le verre se désintègrent par le mode de désintégration alpha qui se caractérise par l'émission d'un noyau d'hélium (particule alpha) avec une énergie d'environ 5 MeV et le recul du noyau fils avec une énergie d'environ 0,1 MeV. En fin de parcours de la particule alpha, un atome d'hélium est créé suite à la capture de deux électrons par le noyau d'hélium.



Ainsi, une désintégration alpha produit deux particules chargées d'énergies différentes qui se stabilisent par la suite dans le matériau, via des interactions inélastiques et élastiques.

Le noyau de recul, compte tenu de son énergie initiale faible, va interagir principalement de manière élastique (ou nucléaire), la perte d'énergie par interactions inélastiques (ou électroniques) avec les atomes du verre sous forme d'excitations électroniques ou d'ionisation ne représentant que 10% de l'énergie initiale. Par contre, chaque choc balistique entre le noyau de recul et un atome du verre conduit à la formation d'un projectile secondaire qui interagit ensuite également avec les atomes du matériau de manière élastique et inélastique. Ainsi, l'énergie initiale du noyau de recul est dissipée respectivement à environ 40% et 60% sous forme d'interactions électroniques et nucléaires.

La particule alpha, de faible masse atomique et émise avec une forte énergie, va interagir principalement de manière inélastique. Néanmoins, en fin de parcours, lorsque son énergie cinétique est plus faible, les interactions élastiques deviennent plus probables et conduisent à des déplacements atomiques. De la même manière que pour le noyau de recul, les cascades secondaires générées conduisent à une dissipation de l'énergie initiale à plus de 99% par interactions électroniques et à moins de 1% par interactions nucléaires.

Le Tableau 1 récapitule les principales caractéristiques de la particule alpha et du noyau de recul ainsi que leurs interactions avec les atomes du verre.

	Energie (MeV)	Parcours	Part de l'énergie initiale dissipée de manière électronique	Part de l'énergie initiale dissipée de manière nucléaire
Particule a	~ 5	~ 20 $\mu\text{m}$	~ 99,7%	~ 0.3%
Noyau de recul	~ 0,1	~ 40 nm	~ 37%	~ 63%

Tableau 1 : Caractéristiques des composantes d'une désintégration alpha et des interactions avec les atomes du verre, issues de simulations SRIM [Ziegler 85], en mode « full damage cascade » de l'implantation d'un noyau de U de 100 keV et d'un noyau de He de 5 MeV dans un verre de type R7T7

## 2.3 COMMENT ETUDIER LES EFFETS DE L'IRRADIATION SUR LE LONG TERME A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

L'objet des études réalisées est de déterminer si les propriétés des verres vont être ou non modifiées par les désintégrations alpha qui se produisent en leur sein pendant leur stockage géologique, que ce soit au niveau de la matrice vitreuse elle-même ou en considérant l'arrivée de l'eau et l'altération du verre.

		Note Technique	Page 16/85
		<u>Accord</u> : ██████████	
		<u>Réf.</u> : ██████████	
		<u>Chrono</u> : ██████████	
		<u>Date</u> : 09/05/2016	<u>Indice</u> : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Il est par conséquent indispensable de trouver des moyens d'accélérer l'échelle de temps pour simuler les conséquences potentielles pouvant survenir sur des durées très importantes, typiquement de la dizaine à plusieurs centaines de milliers d'années.

A cet effet, une approche basée sur plusieurs axes complémentaires a été mise en œuvre :

- l'étude de verres dopés en actinides, pour lesquels le choix de l'élément dopant se fait en fonction des critères de dose ou de débits de dose que l'on souhaite atteindre. Dans le cas de valeurs élevées de dose ou débit de dose, le choix se portera sur l'utilisation d'actinides à courte durée de vie ( $^{244}\text{Cm}$ ) ;

- la mise en œuvre de moyens d'irradiation externes par des ions de verres non radioactifs. Cette approche permet d'accéder à un panel plus large de techniques de caractérisations car le matériau demeure non irradiant. Il offre aussi la possibilité de séparer les effets provenant de la particule alpha de ceux du noyau de recul ;

- l'utilisation de réacteurs nucléaires pour générer de fortes teneurs en He dans les verres par réaction nucléaire tout en générant du dommage par interactions élastiques et inélastiques ;

- dans le cas particulier des études liées à l'altération du verre, le temps de vieillissement est également accéléré en jouant principalement sur 2 paramètres expérimentaux. Premièrement, la température des expériences est légèrement augmentée, ce qui permet d'augmenter les cinétiques en veillant à ne pas modifier les mécanismes. Deuxièmement, l'altération de verre sous forme de poudre, en démultipliant la surface accessible à l'eau, permet d'atteindre rapidement de forts progrès de réaction, et plus particulièrement le régime de cinétique résiduelle qui devrait piloter sur le long terme l'altération du verre ;

- la simulation numérique vient conforter les observations expérimentales. La modélisation du réseau vitreux par dynamique moléculaire permet une modélisation à l'échelle atomique des phénomènes mis en jeu lors de l'auto-irradiation alpha dans les verres. La modélisation de l'interface verre-eau à l'aide d'un code mêlant géochimie et transport permet de modéliser l'altération du verre sur le long terme en fonction de paramètres d'entrées déterminés expérimentalement.

Ces différents moyens mis en œuvre sont développés dans l'Annexe 1 de ce document.

En résumé, le couplage de ces différents axes d'étude permet à la fois d'évaluer l'impact de l'auto-irradiation du verre sur son comportement macroscopique intrinsèque ou dans l'eau, et ainsi de juger du maintien de sa capacité de confinement des éléments radioactifs sur le long terme. Il permet aussi de comprendre, via la modélisation, l'origine atomique des phénomènes mis en jeu ou leur persistance sur le long terme, éléments indispensables à la construction des modèles de comportement à long terme.

	Note Technique		Page 17/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ a/g			

### 3. EFFETS DES DESINTEGRATIONS ALPHA SUR LE SOLIDE

Les effets des désintégrations alpha sur le comportement du solide peuvent avoir deux types d'origines liées respectivement aux conséquences des interactions rayonnement/matière et aux conséquences de la génération d'hélium au sein du verre. Nous aborderons successivement ces deux types d'origine possibles dans ce chapitre.

#### 3.1 EFFETS DES INTERACTIONS RAYONNEMENT/MATIERE

Pour appréhender l'impact des interactions rayonnement/matière des désintégrations alpha sur le comportement intrinsèque du solide, la stratégie consiste à coupler l'étude :

- ñ des propriétés macroscopiques, traduisant les modifications globales du comportement du matériau,
- ñ de la microstructure, pour évaluer le maintien de l'état vitreux et de l'intégrité du verre,
- ñ de la structure afin de déterminer les effets sur l'organisation atomique du verre.

A partir de l'ensemble de ces informations, une vision phénoménologique de l'impact des désintégrations alpha est proposée, qui permet ainsi de se projeter sur l'échelle de temps du stockage géologique, inaccessible aux études de laboratoire.

##### 3.1.1 Effets des désintégrations alpha sur les propriétés macroscopiques

Les études réalisées au CEA depuis 2001 sur les verres dopés en curium ont montré que certaines propriétés macroscopiques (densité et propriétés mécaniques) du solide sont modifiées par l'accumulation de désintégrations alpha. Ces modifications sont observées dans un domaine de dose restreint, i.e. inférieur à  $4 \times 10^{18}$  a/g. Au-delà de ce niveau de dose aucune évolution supplémentaire n'est constatée ; on parle d'effet plateau pour décrire ces évolutions de propriétés selon une loi exponentielle, présentant donc un phénomène de saturation. Les dernières mesures réalisées sur les verres dopés en curium confirment que cette saturation se prolonge jusqu'à une dose de  $2,5 \times 10^{19}$  a/g, comme l'atteste la figure 3 montrant les variations de densité et de dureté des verres dopés en  $^{244}\text{Cm}$ .

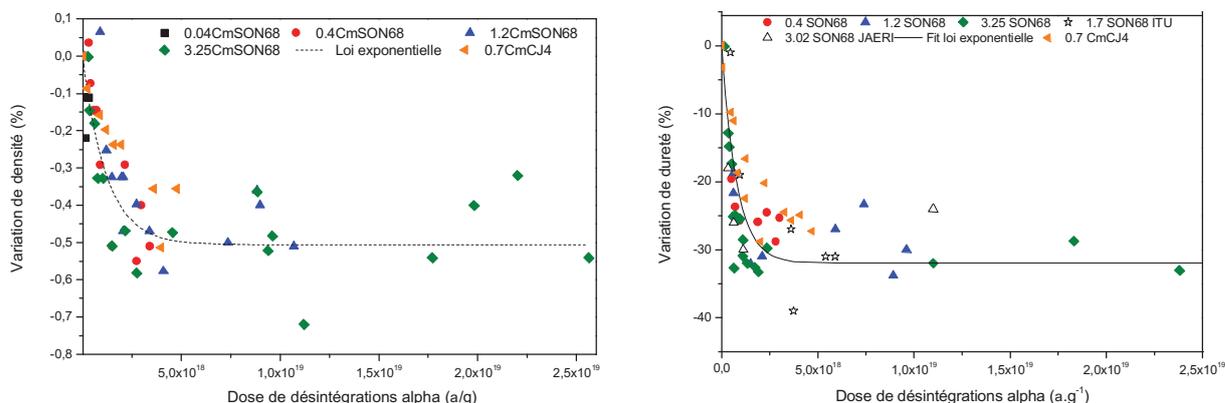


Figure 3 : Evolutions de la densité (gauche) et de la dureté (droite) du verre de type R7T7 avec la dose de désintégrations alpha.

Ces études ont également montré que le débit de dose, à savoir la vitesse à laquelle la dose de désintégrations alpha s'accumule en fonction du temps, n'intervient pas dans les modifications observées. Ceci s'illustre par des variations similaires de propriétés en fonction de la dose de

	Note Technique		Page 18/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

désintégrations alpha (Figure 3), quelle que soit la teneur en curium des verres et donc le débit de dose alpha.

La Figure 3 montre que les variations à saturation de la densité et de la dureté sont respectivement d'environ 0,5 et 30%. Une diminution du module élastique d'environ 15 à 20% et une augmentation de la ténacité de 50 à 100% ont également été constatées sur ce type de verre [Peuget 06a, 14a].

Différents types d'irradiations externes ont été réalisés de manière à essayer de reproduire les effets des désintégrations alpha et mieux comprendre l'origine de ces modifications (Figure 4) :

- Irradiation par des ions d'hélium pour étudier principalement l'effet des interactions électroniques [Peuget 06b, Mir 15a, 15b],
- Irradiation par des ions Kr ou Au afin de privilégier les effets des interactions nucléaires [Peuget 06b, De Bonfils 07a, 07b, 10, Mir 15a, 15b],
- Irradiation par des neutrons thermiques, qui provoquent des noyaux de reculs d'éléments légers lithium et hélium via une réaction nucléaire sur le bore ( $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ ) [Fares 11a, 11b, Peuget 14b]. Ces irradiations conduisent à des rapports différents entre les interactions électroniques et nucléaires et induisent également de fortes concentrations d'hélium dans le verre permettant d'essayer d'évaluer son effet spécifique.

Pour ces différents types de conditions d'irradiation, différentes fluences ont été définies de manière à simuler les domaines d'énergies déposées par interactions électroniques et nucléaires équivalents à ceux issus des désintégrations alpha sur le domaine de dose étudié avec les verres dopés en curium.

Les courbes de la Figure 4 regroupent les variations de dureté mesurées et les expriment en fonction des doses d'énergie déposée par interaction électronique (à gauche) ou nucléaire (à droite).

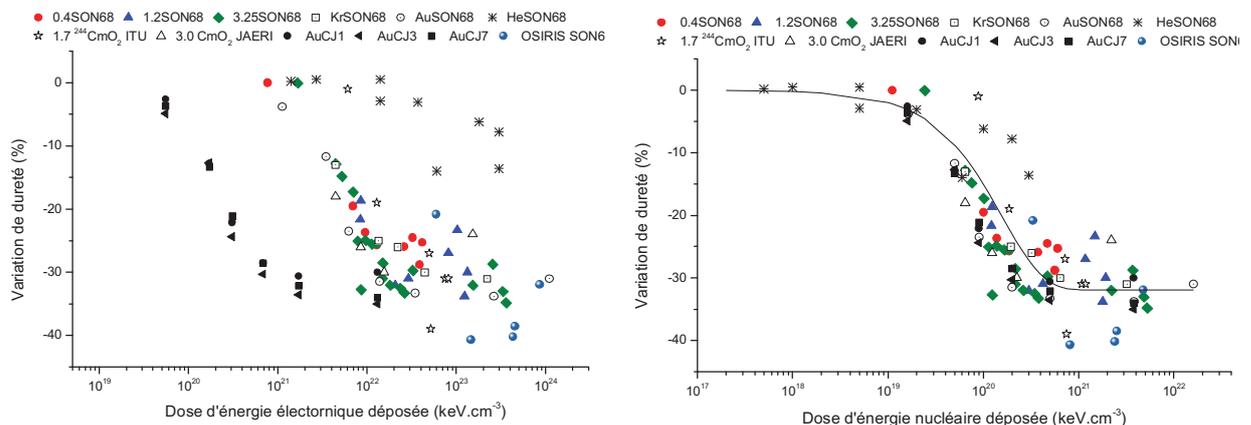


Figure 4 : Evolution de la dureté des verres de type R7T7 irradiés en fonction de la dose d'énergie déposée par interaction électronique (gauche) ou interaction nucléaire (droite).

Il en ressort que l'ensemble des conditions d'irradiation conduit à une diminution de dureté. La figure de gauche ne montre pas de cohérence des variations de dureté avec la dose d'énergie déposée par interaction électronique alors que celle de droite exprime un bon accord lorsque l'on considère l'énergie déposée par interaction nucléaire, ce qui suggère que les interactions nucléaires induites par les différentes conditions d'irradiations sont à l'origine des variations de dureté observées.

De plus, les irradiations aux ions lourds induisent exactement la même phénoménologie que celle observées sur verres dopés à savoir, une diminution de dureté en fonction de la dose suivie d'une stabilisation à des valeurs plus faibles d'environ 30%. Par contre, les irradiations aux ions hélium

	Note Technique		Page 19/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ α/g			

induisent une diminution plus faible de dureté d'environ 10 à 15%, point sur lequel nous reviendrons lors du paragraphe 3.1.3.

De la même manière, les irradiations aux ions lourds induisent un gonflement du verre dont la variation avec la dose est similaire à celle observée sur les verres dopés en curium (Figure 5). Notons que l'amplitude de variation de densité est environ trois fois plus grande lors des irradiations aux ions lourds [Mir 15a]. Des études d'accumulation de cascades de déplacements par dynamique moléculaire (DM) ont également montré un gonflement de verres simples avec la dose d'énergie déposée suivie d'une stabilisation [Bureau 08a, 08b, Delaye 11]. Outre la phénoménologie identique observée, il est intéressant de remarquer que la stabilisation de la densité est observée pour une même dose d'énergie nucléaire déposée ( $10^{21}$  keV/cm<sup>3</sup> ou 0.06GGy), que ce soit lors des expériences de modélisation atomistique, sur verres dopés curium ou par irradiation externe. Ceci confirme que ce sont les interactions nucléaires qui sont principalement responsables des évolutions de propriétés engendrées par les désintégrations alpha.

Néanmoins, les études récentes par irradiation aux ions d'He montrent qu'un gonflement d'environ 0.5% est également induit par ce type d'irradiation pour de très fortes fluences d'irradiation, lorsque la dose d'énergie électronique déposée atteint environ  $10^{23}$  keV/cm<sup>3</sup> (~6GGy).

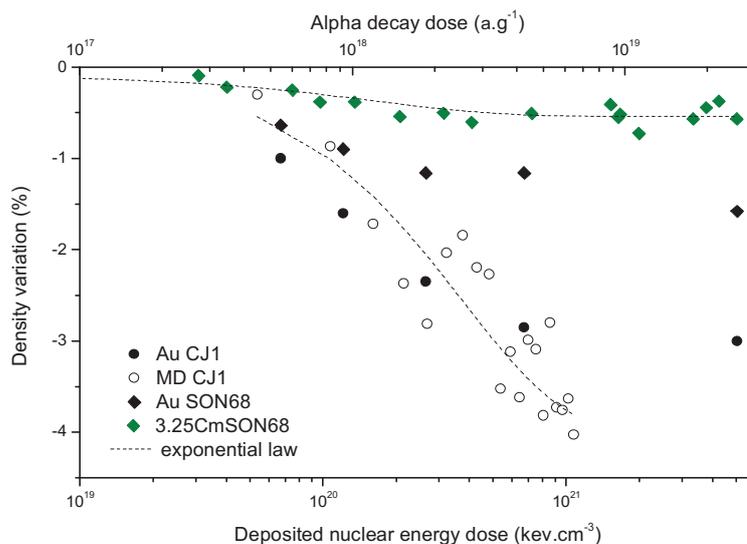


Figure 5 : Comparaison des variations de densité mesurées sur les verres dopés Cm, irradiés aux ions Au et modélisés par Dynamique moléculaire (accumulation de cascades d'énergie initiale de 600eV).

Si certains auteurs [Arnold 86, 88] ont suggéré que le processus d'ionisation serait le mécanisme prédominant responsable de la variation volumique des verres, d'autres [Inagaki 92, Banba 97] laissent supposer que la présence de bulles (notamment d'hélium) pourrait également jouer un rôle non négligeable dans le gonflement des borosilicates nucléaires. Des expériences d'irradiations en réacteur de verres de type R7T7 ont permis de générer des teneurs en hélium (via la réaction  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ ) d'un ordre de grandeur supérieures à celles atteintes lors du vieillissement des verres dopés en curium et ont montré que le gonflement n'est pas dépendant de la teneur en hélium du verre [Fares 11a], ce qui écarte donc cette hypothèse.

De plus, les récentes études par simulation atomistique par DM mentionnées précédemment montrent que l'évolution volumique des verres soumis à l'accumulation de désintégrations

		Note Technique	Page 20/85
		Accord : ██████████ Réf. : ██████████ Chrono : ██████████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
	Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ α/g		

alpha proviendrait des modifications du réseau vitreux induit par les effets balistiques créés par la décélération des noyaux de recul [Delaye 00, Peugeot 06a, Bureau 08a, Delaye 11]. Les mécanismes structuraux conduisant à cette évolution de densité seront détaillés au paragraphe 3.1.4, signalons simplement que l'atteinte d'une valeur stable de densité au-delà d'une dose d'environ  $4 \times 10^{18}$  a/g, témoigne de l'atteinte d'un nouvel état structural pour lequel un équilibre entre la création et la guérison des défauts s'opère aux plus fortes doses.

### 3.1.2 Effets des désintégrations alpha sur la microstructure des verres

La microstructure des verres R7T7 dopés en curium élaborés et étudiés au CEA Marcoule a été analysée régulièrement pendant leur vieillissement par microscopies optique et électronique à balayage. Aucune modification décelable à l'échelle du micromètre n'a été détectée, notamment, aucune apparition de micro fissures, de bulles, de phénomènes de dévitrification ou de séparation de phase (Figure 6).



Figure 6 : Microstructure du verre dopé à 3.25% massiques en  $^{244}\text{CmO}_2$  après une dose de  $2 \times 10^{19}$  α/g

Néanmoins, la caractérisation d'un verre de type R7T7 dopé en Cm et en Pu par JAERI [Inagaki 92] a montré, après  $10^{19}$  a/g, une microstructure modifiée par la présence de bulles qu'ils attribuent à de l'hélium. Compte tenu de l'absence de caractérisations initiales complètes de ces verres, il est difficile de juger de la représentativité de ces observations.

Notons aussi que dans l'étude de verres de type R7T7 dopés curium faite par ITU [Matzke 97] aucun effet lié à l'accumulation de désintégrations alpha sur la microstructure des verres n'a été noté jusqu'à  $5 \times 10^{18}$  a/g. Le chapitre relatif au comportement de l'hélium discutera plus en détails le cas de la formation des bulles d'hélium.

Afin d'approfondir les études microstructurales, un verre de type R7T7 irradié par des ions d'or a été analysé par microscopie électronique en transmission (MET). La fluence d'irradiation (correspondant à la plus forte de la réf [Peugeot 06b]) a permis de déposer une énergie nucléaire dans le verre d'environ  $4 \times 10^{21}$  keV.cm<sup>-3</sup> ( $\sim 2 \times 10^{19}$  a/g), ayant engendrée une diminution de dureté d'environ 30% et un gonflement d'environ 1.7 %. La méthode de préparation de la lame mince par Focus Ion Beam a permis de garantir l'observation de la zone irradiée. Il ressort de cette expérience que, malgré des évolutions de certaines propriétés macroscopiques du verre après irradiation, sa microstructure est restée homogène, confirmant l'absence de séparation de phase et de cristallisation induite par ce type d'irradiation.

De plus, un verre de type R7T7 dopé à 1,2 % en  $^{244}\text{CmO}_2$  a été caractérisé par microscopie électronique en transmission (MET) à l'Institut des Elements Transuraniens de Karlsruhe, après avoir cumulée une dose d'environ  $8 \times 10^{18}$  a/g. A l'échelle de la dizaine de nanomètres, aucune bulle, ni séparation de phase n'est observée, comme le montre la Figure 7.

		Note Technique	Page 21/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
		Chrono : ██████████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Enfin, les verres R7T7 et CJ1 irradiés dans OSIRIS ont également été caractérisés par TEM après irradiation à des doses importantes correspondant à environ 2 dpa, soit un dommage nucléaire équivalent à celui généré par  $4 \times 10^{19}$   $\alpha/g$  [Peuget 14a]. Ces verres montrent également une microstructure homogène comme l'indique la Figure 7.

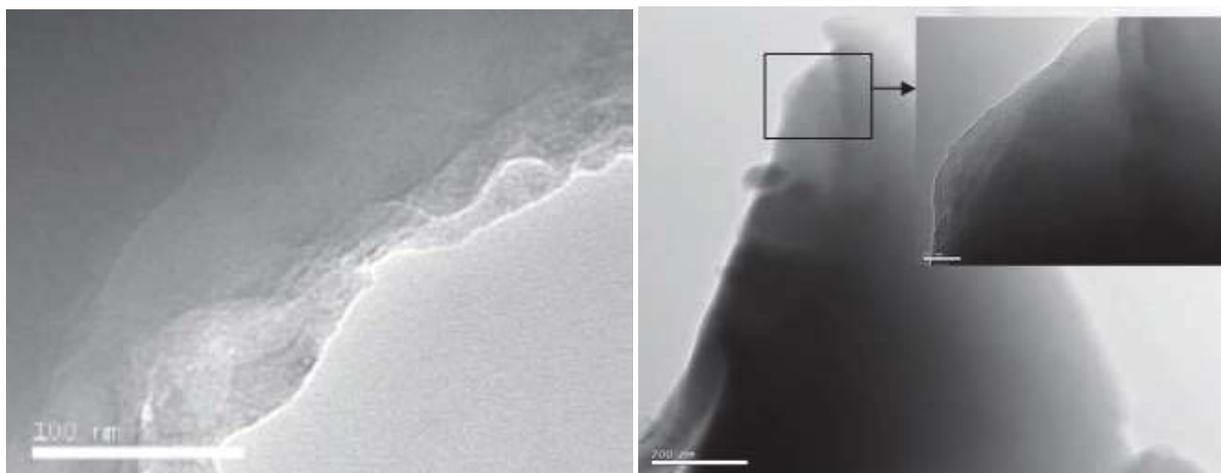


Figure 7 : Image MET, à gauche d'un verre type R7T7 dopé à 1,2% en  $^{244}\text{CmO}_2$  ayant cumulé  $\sim 8 \times 10^{18}$   $\alpha \cdot g^{-1}$ , à droite d'un verre CJ1 irradié dans OSIRIS ayant subi un dommage balistique de 2 dpa.

### 3.1.3 Effets des désintégrations alpha sur la structure des verres

Les études réalisées sur des verres de type R7T7 dopés en curium montrent que l'accumulation de désintégrations alpha dans le matériau provoque un léger gonflement du verre, des modifications significatives de ses propriétés mécaniques, avec notamment une amélioration de sa résistance à la fissuration. Ces évolutions de propriétés sont observées avant d'avoir cumulé une dose de désintégrations alpha d'environ  $4 \times 10^{18}$   $\alpha/g$ , au-delà de laquelle se produit un phénomène de saturation. Elles apparaissent en outre principalement reliées aux effets des interactions nucléaires provoqués par les noyaux de recul.

Au-delà de ces constats, des études structurales ont été entreprises afin de comprendre l'origine de ces modifications et celle du palier de saturation. Aussi, la suite du chapitre s'attachera à présenter le bilan des études de comportement de la structure des verres sous irradiation visant à simuler les effets induits pas les désintégrations alpha.

Notons que compte tenu de la difficulté d'analyse et de description de la structure du verre de type R7T7, très complexe chimiquement, ces études ont été principalement effectuées sur des verres simplifiés de base borosilicatée pour lesquels il a été observé des variations similaires de propriétés macroscopiques [De Bonfils 10, Mir 15a]. Les résultats disponibles sur le verre de type R7T7 ont été systématiquement corrélés avec ceux issus des verres simples pour vérifier l'application des phénomènes observés au verre complexe réel. Notons que le verre simplifié à six oxydes nommé CJ4 ou ISG (International Simplified Glass) occupe un rôle central dans ces études structurales car il a été étudié aussi bien par accumulation de désintégrations alpha (dopage en  $^{244}\text{Cm}$ ) que par irradiations aux ions et simulation par dynamique moléculaire ; et permet donc de faire un lien quantitatif entre les divers moyens de simulation des effets d'endommagement.

		Note Technique	Page 22/85
		Accord : █████	
		Réf. : █████	
		Chrono : █████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

### 3.1.3.1 Evolution de l'ordre local autour des principaux éléments du verre

Diverses méthodes spectroscopiques (RMN, Raman, XANES) ont été employées pour analyser l'ordre à courte distance dans les verres irradiés aux ions, aux neutrons ou par accumulation de désintégrations alpha. En parallèle, les études de simulation par dynamique moléculaire donnent elles aussi accès à des informations relatives à l'ordre local.

Pour l'ensemble des compositions de verres étudiées et des conditions d'irradiations, que ce soit sur les verres dopés curium par accumulation de désintégrations alpha, des irradiations aux ions ou par neutrons ou des études de simulation par DM, il a toujours été observé une modification de l'ordre local pouvant être décrite par le mécanisme de la Figure 8 et caractérisée principalement par une diminution de la coordinence des atomes de bore et une augmentation du nombre d'atomes d'oxygènes non-pontants [De Bonfils 10, Peugeot 13, 14a, 14b, Mendoza 12, 14, Mir 15a]. Les atomes de sodium voient leur rôle dans la structure du verre également légèrement modifié, puisqu'une partie des atomes de sodium qui servaient initialement à compenser la charge des unités  $BO_4^-$ , servent dans les verres irradiés à créer des liaisons non-pontantes. Il en ressort globalement une diminution de la polymérisation du réseau borosilicaté dont l'ampleur est dépendante de la composition chimique du verre, à savoir importante pour le verre CJ1 et beaucoup plus limité pour les verres CJ4 et R7T7.

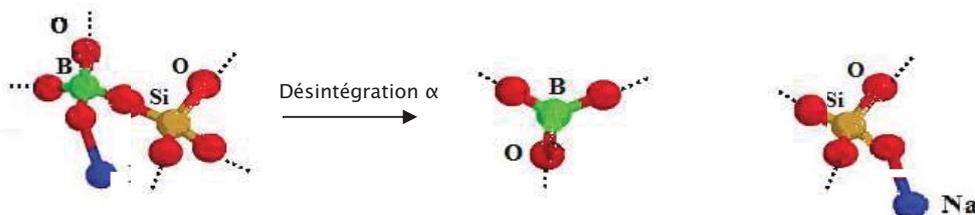


Figure 8 : Schéma d'évolution de la structure des verres de borosilicates sous l'effet des désintégrations alpha.

Ces évolutions d'ordre local autour des principaux éléments du verre suivent des variations exponentielles avec la dose d'irradiation, comme en témoignent les courbes de la Figure 9. Le palier de saturation est atteint après  $4 \times 10^{18}$   $\alpha/g$ , soit une dose d'énergie nucléaire déposée de  $8 \times 10^{20}$   $kev.cm^{-3}$  (0.05GGy), en très bon accord avec la dose à saturation observée en DM. Ceci confirme, d'un point de vue structural, que les interactions nucléaires sont responsables de l'évolution, en fonction de la dose, de la structure des verres auto-irradiés par les désintégrations alpha.

	Note Technique		Page 23/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

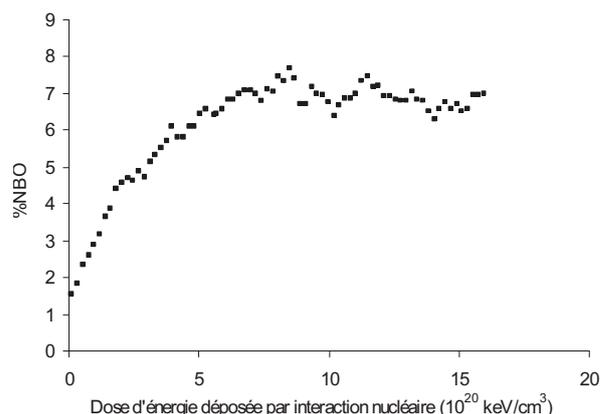
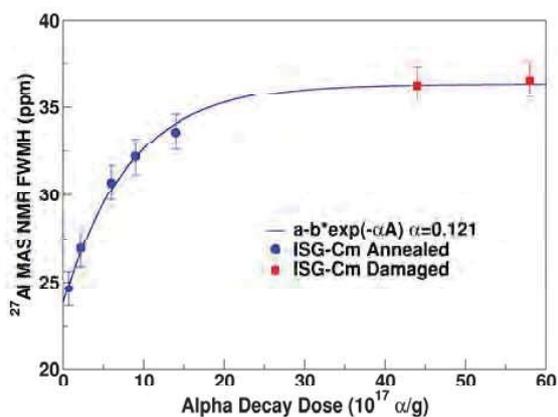
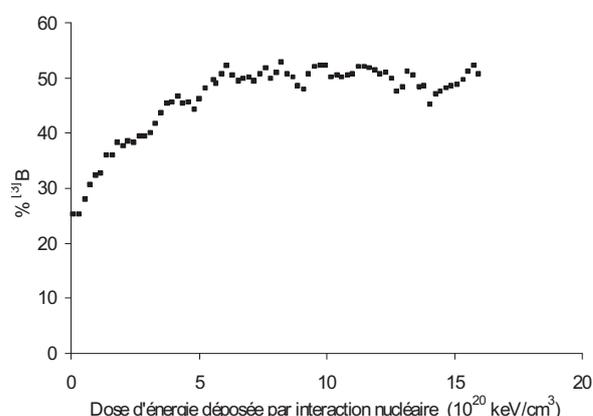
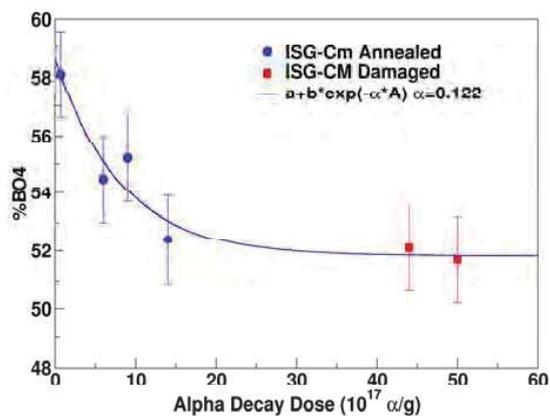


Figure 9 : A gauche, évolution en fonction de la dose de désintégrations alpha de la teneur en unités  $BO_4$  (haut) et de la largeur de raie du spectre RMN  $^{27}Al$  (bas). A droite, évolution en fonction de la dose d'énergie déposée par interaction nucléaire de la teneur en unités  $BO_3$  (haut) et en atomes d'oxygène non-pontants, NBO (bas).

### 3.1.3.2 Evolution de l'ordre à moyenne distance dans le réseau vitreux

Les études par simulation DM ont permis de décrire l'évolution de l'ordre à moyenne distance sous irradiation [Bureau 08a, Delaye 11]. Il a été systématiquement observé une augmentation du désordre global du verre qui se traduit par une augmentation des distributions angulaires et de tailles d'anneaux (Figure 10). L'angle moyen entre les tétraèdres  $SiO_4$  diminue d'environ  $5^\circ$  avec l'irradiation ce qui a été confirmé par spectroscopie Raman [De Bonfils 10, Peugeot 13, Peugeot 14a, 14b]. Ces évolutions suivent également des variations exponentielles avec la dose, l'effet plateau étant observé après une dose d'énergie nucléaire déposée de  $8 \times 10^{20}$   $kev.cm^{-3}$ , soit une dose alpha équivalente de  $4 \times 10^{18}$   $\alpha/g$ .

	Note Technique		Page 24/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ a/g			

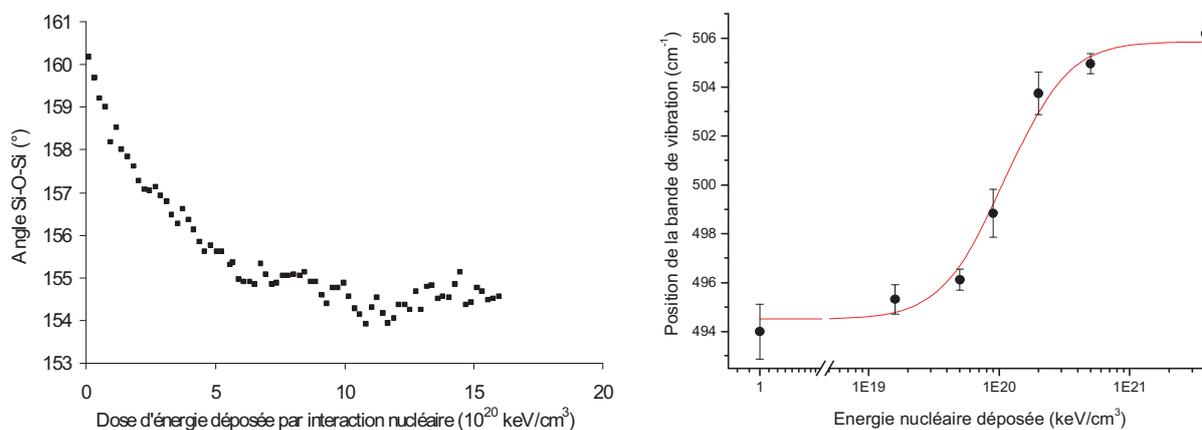


Figure 10 : A gauche, évolution de l'angle moyen Si-O-Si d'un verre CJ1 irradié par DM par des cascades de déplacements de 600eV [Delaye 11], à droite évolution de la bande de vibration caractéristique de l'angle Si-O-Si pour un verre CJ1 irradié aux ions Au [DeBonfils 10].

Du fait de la création de défauts d'irradiation, de modifications de la configuration structurale du réseau vitreux et notamment de l'augmentation du désordre, il a été montré par des études calorimétriques que l'irradiation provoque une augmentation de l'énergie interne du verre [Maugeri 12] (Figure 11). Ainsi, l'accumulation de désintégrations alpha dans un verre R7T7 conduit à une énergie stockée d'environ  $110 \text{ J.g}^{-1}$ . Cette énergie stockée n'est pas influencée par le débit de dose [Weber 83, Antonini 79, Maugeri 12], et décroît en fonction de la température de stockage du verre [Robert 76, Weber 83]. Cette énergie peut être relâchée lors d'une élévation de température du fait de la restauration des défauts et de la relaxation du verre vers un état structural de plus basse énergie interne. L'ensemble des études réalisées montre que ce relâchement en température est progressif et s'effectue sur un large domaine de température, compris entre 100 et 600°C.

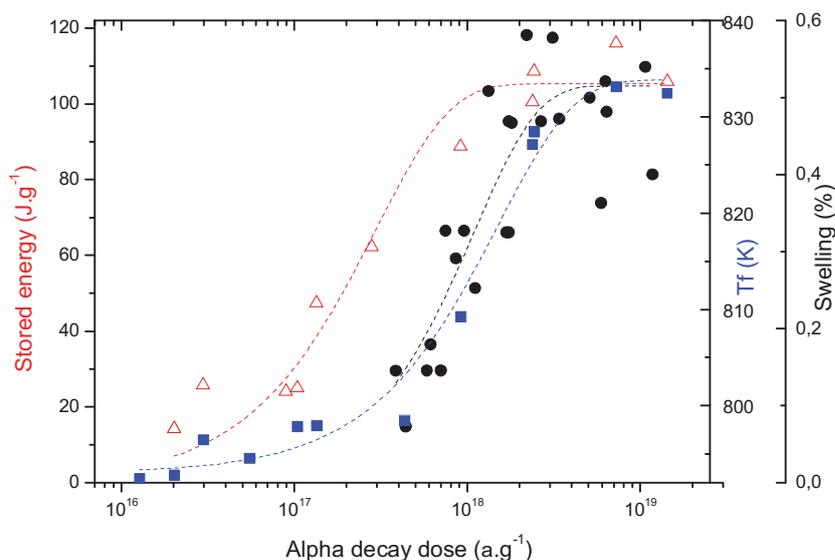


Figure 11 : Evolution de l'énergie stockée, de température fictive et de la densité des verres R7T7 dopés en curium en fonction de la dose de désintégrations alpha.

	Note Technique		Page 25/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Cette augmentation d'énergie interne suit également une variation exponentielle avec la dose de désintégrations alpha, avec par contre une saturation des évolutions pour une dose de l'ordre de  $10^{18}$   $\alpha/g$  soit un facteur 4 fois plus faible que la dose nécessaire à la saturation des propriétés macroscopiques ou des autres paramètres structuraux. Ceci montre que l'accumulation d'énergie interne du verre est un processus plus rapide contrôlé par un autre mécanisme que celui qui est responsable des autres changements de propriétés du verre.

En parallèle, les études calorimétriques ont également permis de mettre en évidence une augmentation de la température fictive du verre avec la dose de désintégrations alpha qui suit exactement la même variation avec la dose que les autres paramètres de structure et de propriétés macroscopiques [Maugeri 12]. Ceci conforte l'idée que les modifications de propriétés macroscopiques du verre sont liées à l'évolution de sa structure. Le phénomène de saturation en fonction de la dose prouve également l'atteinte d'une nouvelle structure stable vis-à-vis de l'accumulation de nouvelles désintégrations alpha.

Rappelons que classiquement une augmentation de la température fictive d'un verre indique que l'état structural du matériau correspond à un état de plus haute enthalpie, signifiant que le verre a été formé à partir d'une trempe très rapide d'une fonte verrière. Ainsi cette augmentation de la température fictive avec l'irradiation traduit le fait que la structure irradiée est globalement plus proche d'une structure vitreuse formée avec une plus forte vitesse de trempe que lors du procédé d'élaboration du verre et qu'elle se rapproche ainsi d'un état d'équilibre figé à plus haute température.

### 3.1.3.3 Effet du type d'irradiation sur l'amplitude des évolutions de structure

Si toutes les conditions d'irradiation étudiées conduisent globalement aux modifications décrites précédemment, l'amplitude des évolutions est fortement dépendante de la nature de l'irradiation. Cette conclusion a aussi été soulignée dans la discussion sur l'évolution de la densité des verres.

Une étude récente a été entreprise dans l'objectif de comparer quantitativement les conséquences des différentes composantes de la désintégration alpha, le noyau de recul et la particule alpha, et ainsi des interactions respectivement élastiques et inélastiques sous-jacentes [Mir 15a, 15b].

5 configurations d'irradiation ont été comparées mettant en œuvre des irradiations par des ions d'Au, simulant les effets du noyau de recul, et des irradiations par des ions d'hélium, simulant l'effet des particules alpha :

- ñ deux irradiations mono-faisceau par des ions d'He et d'Au respectivement,
- ñ deux irradiations séquentielles, He puis Au ou Au puis He,
- ñ une irradiation simultanée par des ions d'He et d'Au, appelée Dual.

Les irradiations séquentielles et simultanées ont pour objectif d'évaluer les effets de couplage (cumulatifs, compétitifs) entre les effets provoqués par les deux types de projectiles.

La Figure 12 compare les effets des cinq séquences d'irradiation sur le verre CJ1 en termes d'intensité de la bande Raman attribué aux tétraèdres  $SiO_4$  présentant un atome d'oxygène non-pontant et de variation de dureté. Les verres CJ4 et R7T7 suivent un comportement identique [Mir 15a, 15b].

	Note Technique	Page 26/85
	Accord : ██████████	
	Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████	
Date : 09/05/2016		Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$		

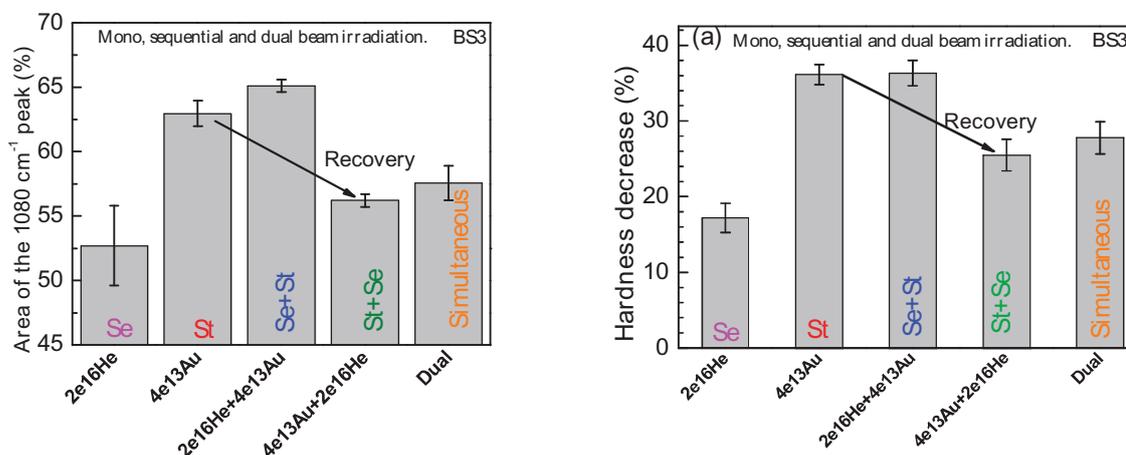


Figure 12 : A gauche, augmentation de la bande Raman située à  $1080\text{cm}^{-1}$  du verre CJ1 soumis à des irradiations ioniques. A droite, diminution de dureté du verre CJ1 soumis à des irradiations ioniques. Les fluences d'irradiation représentées correspondent aux fluences à saturation de l'endommagement.

Ainsi, les irradiations mono-faisceaux induisent toutes deux un endommagement du verre, l'irradiation Au (cas St) provoquant des changements plus importants que l'irradiation He (cas Se). L'irradiation par des ions d'Au d'un verre préalablement irradié en totalité par des ions d'He (cas Se+St) induit un état du matériau équivalent à celui des ions Au seuls (cas Se+St). Les interactions balistiques générées par les ions d'Au effacent donc complètement la mémoire de l'état de pré-irradiation du verre par les ions d'He. Par contre, l'irradiation par des ions d'He d'un verre préalablement irradié par des ions d'Au (cas St+Se) induit un état du matériau intermédiaire entre les deux états extrêmes provoqués par les irradiations mono-faisceau. Ceci démontre que les interactions inélastiques associées à la particule alpha sont capables de restaurer une partie de l'endommagement généré par les ions d'Au. Ce phénomène de « recuit alpha » s'observe également lors de l'irradiation simultanée par les deux types d'ions (cas dual) et démontre que la particule alpha joue un rôle de limitation des évolutions sous irradiation lors de l'accumulation de désintégrations alpha. L'hypothèse privilégiée pour expliquer cette restauration induite par la particule alpha consiste en un effet de recuit thermique associé à l'élévation locale de température due au dépôt d'énergie électronique dans la trace de la particule alpha [Mir 15a].

Ces effets de couplage entre les rôles des particules alpha et des noyaux de reculs, et en particulier l'effet d'auto-guérison induit par la particule alpha ont été récemment confirmés sur des verres auto-irradiés par des désintégrations alpha, en comparant quantitativement le dommage induit par une accumulation de désintégration alpha (verre CJ4 dopé en curium) et par une irradiation aux ions lourds seuls (verre CJ4 irradié aux ions Xe). En effet, les modifications structurales les plus importantes ont été observées lors des irradiations par les ions lourds comme en témoigne la Figure 13. Elle montre en particulier que l'auto-irradiation alpha dans les verres dopés curium conduit à une diminution plus faible de la coordinence du bore (figure de gauche) et ne conduit pas à créer des atomes d'aluminium de coordinence 5, contrairement à l'irradiation aux ions Xe (figure de droite) [Charpentier 16]. Une analyse phénoménologique plus poussée des conséquences de cet effet de recuit alpha sera présentée dans le paragraphe 3.1.5.

	Note Technique		Page 27/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

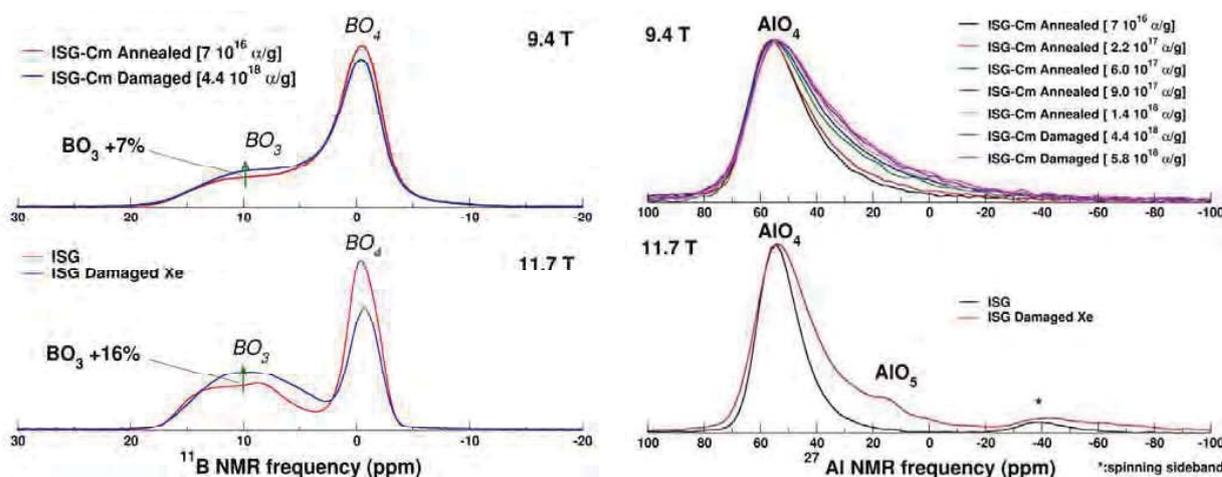


Figure 13 : Spectre RMN du  $^{11}\text{B}$  (à gauche) et de  $^{27}\text{Al}$  (à droite) de verres CJ4 (ISG) irradié par accumulation de désintégrations alpha (panneau du haut) ou par des ions lourds (Xe, panneau du bas) [Charpentier 16].

### 3.1.4 Lien entre évolutions de structure et de propriétés macroscopiques

La modélisation atomistique a notamment été mise à contribution pour chercher à corréliser les évolutions structurales engendrées par les cascades de déplacements avec les évolutions des propriétés macroscopiques du verre. Plus de détails est donné en Annexe 2.

Concernant la variation de densité et en particulier le gonflement des verres nucléaires, la dépolymérisation et plus particulièrement la formation d'un nombre accru de B tri coordonnés et d'O non pontants, permet d'expliquer le changement de densité, car les volumes locaux autour de ces entités sont plus importants [Delaye 02]. Cette conclusion est corroborée expérimentalement par la différence de gonflement mesurée sur les verres CJ1 et CJ4 qui semble en relation directe avec l'amplitude de variation de la coordinence du bore [Mendoza 14]. Enfin, notons que le cœur des cascades se caractérise également par une densité atomique plus faible du fait de l'éjection des atomes vers la périphérie, ce qui pourrait contribuer également au gonflement.

Concernant les variations des modules élastiques (module d'Young et de compressibilité), de la dureté et de la ténacité, il apparait une corrélation avec le changement de plasticité du verre irradié [Deladerrière 08, Kilymis 13, 14, 15]. En effet, la formation de B de coordinence 3 au détriment des B de coordinence 4, ainsi que l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène non-pontants, favorisent les écoulements plastiques en diminuant la connectivité du réseau vitreux. De plus, l'accumulation du volume libre suite à l'irradiation contribue également à la diminution de la dureté et du module élastique [Kilymis 15]. En conséquence, le matériau devient globalement plus déformable, ce qui conduit à la baisse des modules élastiques, de la dureté et à une augmentation de la ténacité [Kieu 11, Kieu 12].

### 3.1.5 Modèle phénoménologique d'évolution sous l'effet des désintégrations alpha

A partir des évolutions structurales et de propriétés macroscopiques constatées, nous avons cherché à décrire les mécanismes à l'origine de celles-ci. Il a notamment été mis en évidence deux rôles distincts des noyaux de recul et des particules alpha dont l'origine est présentée ci-dessous et permet de proposer une vision phénoménologique de l'évolution des verres sous l'effet des désintégrations alpha.

	Note Technique		Page 28/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

### 3.1.5.1 Impact du noyau de recul

Les paragraphes précédents, notamment via les études de simulation DM, ont permis de montrer que sous l'effet des interactions nucléaires induites par les noyaux de recul, la structure du verre évolue sensiblement. Le moteur de cette évolution structurale proviendrait de la reconstruction du verre, désorganisé par les cascades de déplacement. En effet, comme indiqué par les simulations DM, pendant la cascade de déplacements générée par un noyau de recul, un désordre structural important est créé dans la phase balistique. Du fait que la cascade est « noyée » dans un matériau à température ambiante, le verre ne pourra pas se relaxer vers son état initial, et la structure vitreuse va se reconstruire différemment à partir de la seule énergie thermique dissipée par la cascade de déplacements. La structure du verre après irradiation se rapprocherait ainsi d'une structure figée à plus haute température, car sans possibilité d'atteindre un état de relaxation plus avancé [Peuget 14a]. Cette phénoménologie est celle de la pointe thermique balistique ou supervitrification balistique.

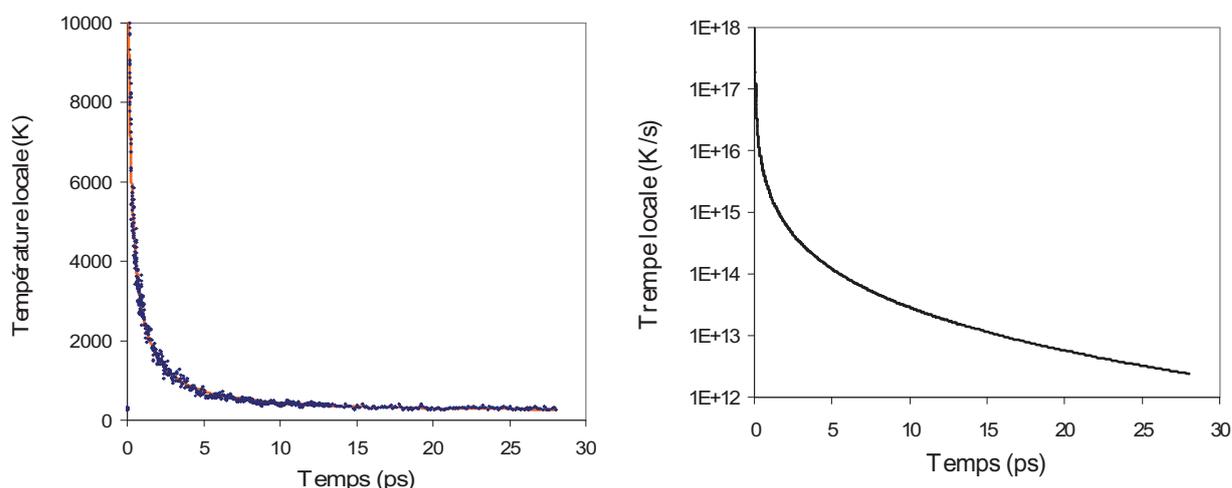


Figure 14 : A gauche, évolution de la pseudo-température dans une cascade de déplacements. A droite, évolution de la vitesse de trempe dans une cascade de déplacements.

Pour affiner l'analyse de l'analogie sous-jacente entre l'état structural créé par une cascade de déplacements et une trempe thermique importante plusieurs études ont été récemment lancées [Bibent 09, Bureau 08b, Peuget 13, Delaye 14]. Des calculs par dynamique moléculaire ont permis de déterminer l'historique thermique du verre au cœur d'une cascade de déplacements [Bureau 08b]. La phase balistique se caractérise par une forte agitation atomique qui a été quantifiée par une pseudo-température calculée à partir des énergies cinétiques des atomes. Il apparaît que pendant l'intervalle entre 0.5 et 5 picosecondes au cours duquel l'essentiel de la structure du verre se reforme [Delaye 00], les vitesses de trempe dans les cellules internes à la cascade de déplacements sont souvent au-dessus de  $10^{14}$  K/s, donc très supérieures à la vitesse de trempe à laquelle le verre initial a été préparé. Ainsi, il est logique de penser qu'une cascade de déplacements produit un « effet thermique » en son cœur sur la structure du verre dans le sens où la zone chauffée par les atomes énergétiques est ensuite trempée à une vitesse plus rapide que la vitesse de trempe initiale du verre (lors de son élaboration). La structure finale correspond ainsi à une structure de verre préparée à une vitesse de trempe plus élevée donc comportera une température fictive plus haute.

Néanmoins, compte tenu des échelles de temps très courtes mises en jeu dans la cascade de déplacements, il est peu probable que le verre ne puisse atteindre un réel état d'équilibre à haute

	Note Technique		Page 29/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

température pendant la phase de relaxation suivant la phase balistique, ce que semble confirmer des études comparatives entre des verres irradiés et trempés thermiquement [Peuget 13] qui montrent que l'ordre local du verre irradié est proche de celui de verres trempés très rapidement mais comporte néanmoins un ordre à moyenne distance légèrement différent.

En résumé, cette description phénoménologique qui peut être qualifiée de supervitrification balistique ou de pointe thermique balistique, traduit que la structure finale du verre est définie par l'effet propre lié à la cascade de déplacements et à la relaxation thermique qui suit. Cette vision phénoménologique est confortée, d'une part par de récentes études de simulation par dynamique moléculaire [Delaye 14], et d'autre part par les études d'irradiation avec un double faisceau d'ions (voir paragraphe 3.1.3.3), qui montrent que l'irradiation balistique conduit à effacer la mémoire de la structure initiale du verre.

### 3.1.5.2 Impact de la particule alpha

Les paragraphes précédents, notamment via les études d'irradiation aux ions He (paragraphe 3.1.3.3), ont permis de montrer que la particule alpha, peut jouer des rôles différents selon l'état structural du verre dans la zone qu'elle rencontre.

Ainsi, lorsqu'une particule alpha rencontre une zone de verre sain, elle va conduire à un endommagement du verre avec une modification de sa structure et de ses propriétés dont les amplitudes d'évolution sont globalement plus faibles d'un facteur 2 à 3 par rapport à celles générées par un ion lourd, comme cela a été mis en évidence sur la Figure 12.

Par contre lorsque la particule alpha va rencontrer une zone endommagée préalablement par un ion lourd, elle va conduire à une diminution globale de son niveau d'endommagement (Figure 12). Cette phénoménologie, appelé recuit alpha, proviendrait d'un effet de recuit thermique associé à l'élévation locale de température dans la trace de la particule alpha [Mir thèse] qui pourrait atteindre jusqu'à environ 500K ( $\sim 230^\circ\text{C}$ ) (Figure 15). En effet, des études calorimétriques ont montré que des recuits de longue durée à ces températures conduisent à des effets de restauration partiels des effets d'endommagement. S'il est vrai que l'échelle de temps pendant laquelle l'élévation de température dans la trace de la particule alpha est plus courte, il a aussi été montré que la diffusion des atomes d'oxygène sur des distances de quelques angströms est compatible avec celle-ci, ce qui suggère qu'un effet de relaxation thermique de la structure est possible.

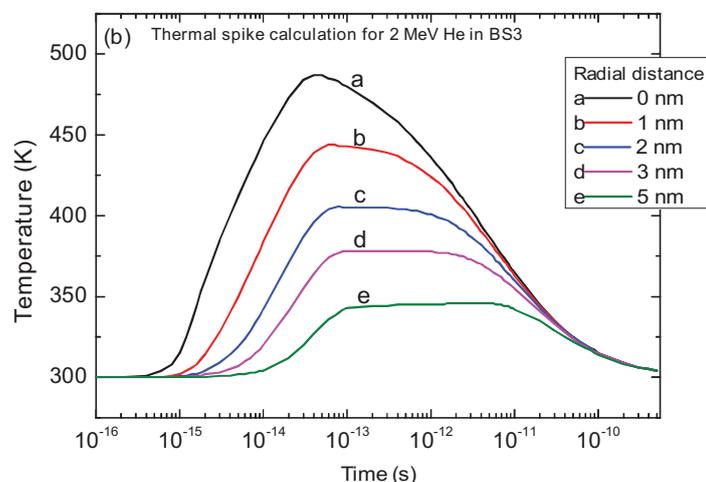


Figure 15 : Evolution de la température dans la trace d'une particule alpha de 2 MeV.

	Note Technique		Page 30/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

### 3.1.5.3 Bilan phénoménologique

A partir des rôles respectifs des noyaux de recul et des particules alpha il est possible de résumer l'effet produit par l'accumulation de désintégrations alpha dans le matériau (Figure 16).

Le noyau de recul conduit à une modification importante de la structure et des propriétés du verre du fait de la pointe thermique balistique ou supervitrification balistique associée à la cascade de déplacements. Cette conséquence est indépendante de la structure initiale de la zone touchée par le noyau de recul. Ce rôle est représenté par les étapes 1 et 2 de la Figure 16, l'étape 1 présentant l'effet de la cascade de déplacements, l'étape 2 présentant l'effet de relaxation thermique qui s'ensuit.

La particule alpha joue quant à elle deux rôles différents selon la nature de la zone du verre qu'elle va rencontrer. Lorsque cette zone n'a pas encore été affectée par un noyau de recul, elle conduit à un endommagement local du matériau. Néanmoins ce rôle « d'endommagement » est négligeable devant celui joué par le noyau de recul, du fait à la fois d'amplitudes d'évolution plus faibles (2 à 3 fois) et qu'elles nécessitent des doses d'énergie déposée supérieures d'un facteur 100 à celles nécessaires pour endommager le verre par les noyaux de recul [Mir 15a]. Aussi ce rôle n'a pas été représenté sur la Figure 16.

Lorsque la particule alpha rencontre une zone ayant déjà été endommagée par un noyau de recul, elle conduit à une restauration partielle du dommage dans cette zone, c'est l'effet de recuit alpha représenté sur la Figure 16 par les étapes 3 et 4. L'étape 3 représente l'élévation locale de température et l'étape 4 présente la phase de relaxation structurale associée.

Ainsi à faible dose de désintégrations alpha, l'évolution de structure du verre est contrôlée par l'accumulation des traces laissées par les noyaux de recul (étapes 1 et 2 de la Figure 16), il s'agit de la supervitrification balistique induite par les noyaux de recul.

A fortes doses de désintégrations alpha, la majorité du verre a déjà été endommagée par les noyaux de recul, ainsi toute nouvelle particule alpha a une probabilité importante de toucher une telle zone et ainsi d'induire un effet de recuit alpha, conduisant à un état structural de température fictive intermédiaire entre celui du verre initial et celui induit par endommagement par les noyaux de recul. Cet état de température fictive correspond à celui mesuré sur les verres dopés en curium.

L'évolution de propriétés du verre pour des doses intermédiaires est fonction de ces deux processus d'endommagement et de recuit et de leur volume unitaire respectif. Il semblerait que le volume de recuit d'une particule alpha soit largement supérieur au volume d'endommagement d'un noyau de recul [Charpentier 16, Mir 15a]. Cela signifierait que toute nouvelle zone touchée par un noyau de recul serait recuite très rapidement par les particules alpha des prochaines désintégrations alpha se produisant dans le verre. Ainsi l'accumulation de l'endommagement du verre suivrait la cinétique de recouvrement des traces des noyaux de reculs, étape cinétiquement limitante. Cette vision expliquerait pourquoi les évolutions suivent un modèle exponentiel d'impact direct avec un volume unitaire d'endommagement caractéristique du volume d'une cascade de déplacements [Peugot 06a, 14a, Charpentier 16]. Ceci justifierait aussi pourquoi les évolutions de paramètres de structure et les propriétés macroscopiques des verres dopés en curium saturent pour une dose d'énergie nucléaire déposée équivalente à celle observée lors des simulations DM qui ne simulent que les effets des noyaux de recul. L'effet de recuit alpha étant cinétiquement (cinétique d'accumulation de désintégrations alpha) beaucoup plus rapide, il ne peut être observé expérimentalement lors des expériences sur verres dopés en curium.

	Note Technique	Page 31/85
	Accord : ██████████	
	Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████	
	Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$		

En résumé, la transformation du verre sous l'effet des désintégrations alpha serait gouvernée par l'accumulation des pointes thermiques balistiques induites par les noyaux de reculs, les particules alpha conduisant à un effet d'auto-réparation partiel quasiment immédiat de cet endommagement.

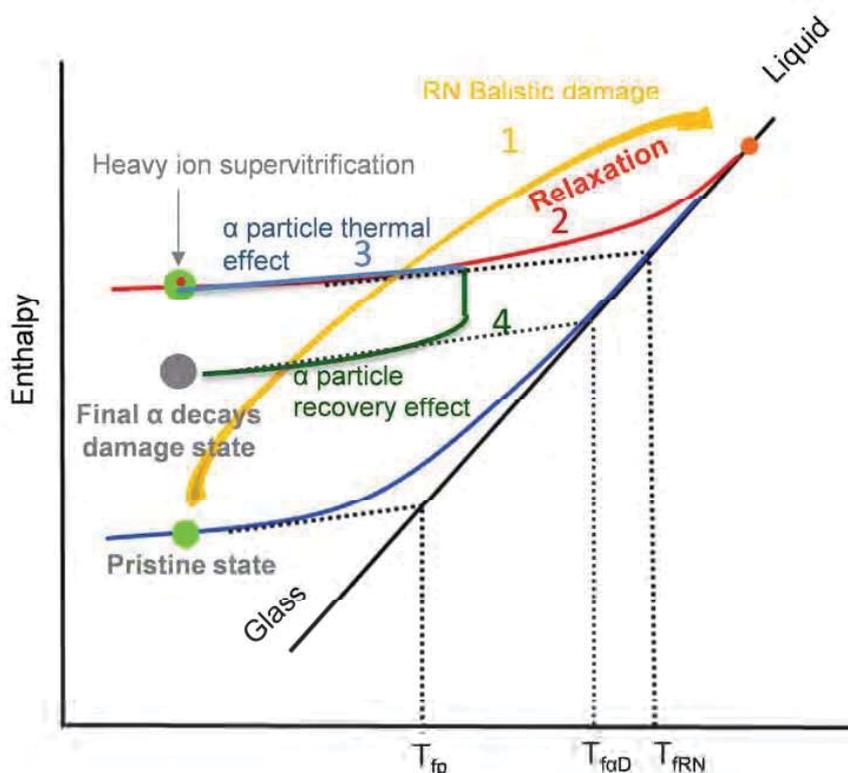


Figure 16 : Schéma représentatif des principaux effets des noyaux de recul et des particules alpha sur l'état structural d'un verre nucléaire. Etapes 1 et 2, effet induit par le noyau de recul, supervitrification balistique. Etapes 3 et 4, effet induit par la particule alpha sur un état endommagé par un noyau de recul, recuit alpha.

### 3.2 DEVENIR ET IMPACT DE L'HELIUM SUR LES PROPRIETES DU VERRE

Les atomes d'hélium sont produits en fin de parcours des particules alpha issues des désintégrations  $\alpha$ . Le risque associé à la rétention de l'hélium dans le verre est que celui-ci se regroupe en amas ou bulles induisant des contraintes locales dans le matériau conduisant à sa fissuration et ainsi à une augmentation de surface réactive lors de l'altération par l'eau du verre. Ce type de phénomène a été observé dans certains matériaux nucléaires (céramiques, aciers), dans lesquels l'accumulation de très fortes teneurs en hélium peut induire un gonflement important du matériau et également provoquer sa fissuration du fait des contraintes locales associées [Stoto 90, Lemaignan 04].

Les études du devenir de l'hélium visent donc à répondre à cette problématique.

La teneur en hélium produite dans un colis de verre dépend logiquement de la concentration en actinides mineurs. Le tableau suivant indique les quantités d'hélium générées pour différentes échéances de temps et pour différents type de verre.

		Note Technique	Page 32/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
		Chrono : ██████████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Temps	Verre spécification	Verre spécification	Verre spécification
██████████	██████████	██████████	██████████ <sup>1</sup>
██████████	██████████	██████████	██████████
██████████	██████████	██████████	██████████
██████████	██████████	██████████	██████████
	██████████	██████████	██████████
	██████████	██████████	██████████

La concentration maximale d'hélium atteinte au sein du verre dépendra des dimensions du bloc de verre et de son état de fracturation, de l'historique thermique du colis, de l'évolution de son activité alpha et enfin de la variation du coefficient de diffusion de l'hélium en fonction de la température.

Afin de mieux préciser son devenir sur le long terme et notamment pouvoir prédire quelle concentration en hélium sera présente dans le colis en fonction du temps, des études de base sur sa solubilité et sa diffusion ont été réalisées dont les principaux résultats sont résumés ci-après.

### 3.2.1 Solubilité de l'hélium

Différentes approches expérimentales ont été mises en œuvre pour étudier la solubilité ou l'incorporation d'hélium dans le verre R7T7 [Fares 11a], à savoir par infusion de verres inactifs, par implantation d'ions d'hélium dans des verres inactifs, par création lors d'irradiation en réacteur via la réaction  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  et par création du fait des désintégrations alpha du  $^{244}\text{Cm}$  dans des verres dopés en curium.

Seule la première technique permet une étude de la solubilisation de l'hélium dans le verre dans le sens où elle permet d'atteindre un état d'équilibre entre la phase gazeuse et le solide. Les autres approches utilisées donnent lieu à une incorporation d'hélium dans un système hors équilibre, ce qui correspond au cas engendré par les désintégrations alpha dans le verre en situation de stockage.

#### 3.2.1.1 Mécanisme d'incorporation des atomes d'hélium dans le verre

Via la technique d'équilibre entre le verre et une atmosphère de gaz, la constante de solubilité de l'hélium, ou constante de Henry, a été déterminée sur un intervalle de température compris entre 260 et 500°C [Fares 12]. Elle reste proche de  $10^{16}$   $\text{at.cm}^{-3} \cdot \text{He-atm}^{-1}$  et présente en fonction de la température une variation assez faible (Figure 17), ce qui est généralement le cas pour les verres en-dessous de la température de transition vitreuse. Cette valeur de solubilité est tout à fait caractéristique de celles rencontrées sur des verres de borosilicates [Turcotte 76, Terekhov 06, Sato 90, Altemose 61].

La variation de la solubilité de l'hélium en fonction de la température (Figure 17) a été analysée par le modèle de l'oscillateur harmonique développé par Shackelford et Studt [Shackelford 72, 78, Studt 70] qui permet d'extraire un paramètre intrinsèque à la structure du verre, à savoir le nombre maximal de sites de solubilité accessibles aux atomes d'hélium, appelé  $N_s$ . Les résultats de cette analyse ont



permis de déterminer un nombre de sites maximum d'accueil pour l'hélium dans le réseau vitreux voisin de  $2 \times 10^{21}$  sites. $\text{cm}^{-3}$ , soit une concentration maximale en atomes d'hélium d'environ 2.5at% en supposant qu'un atome d'hélium ne peut occuper qu'un site de solubilité.

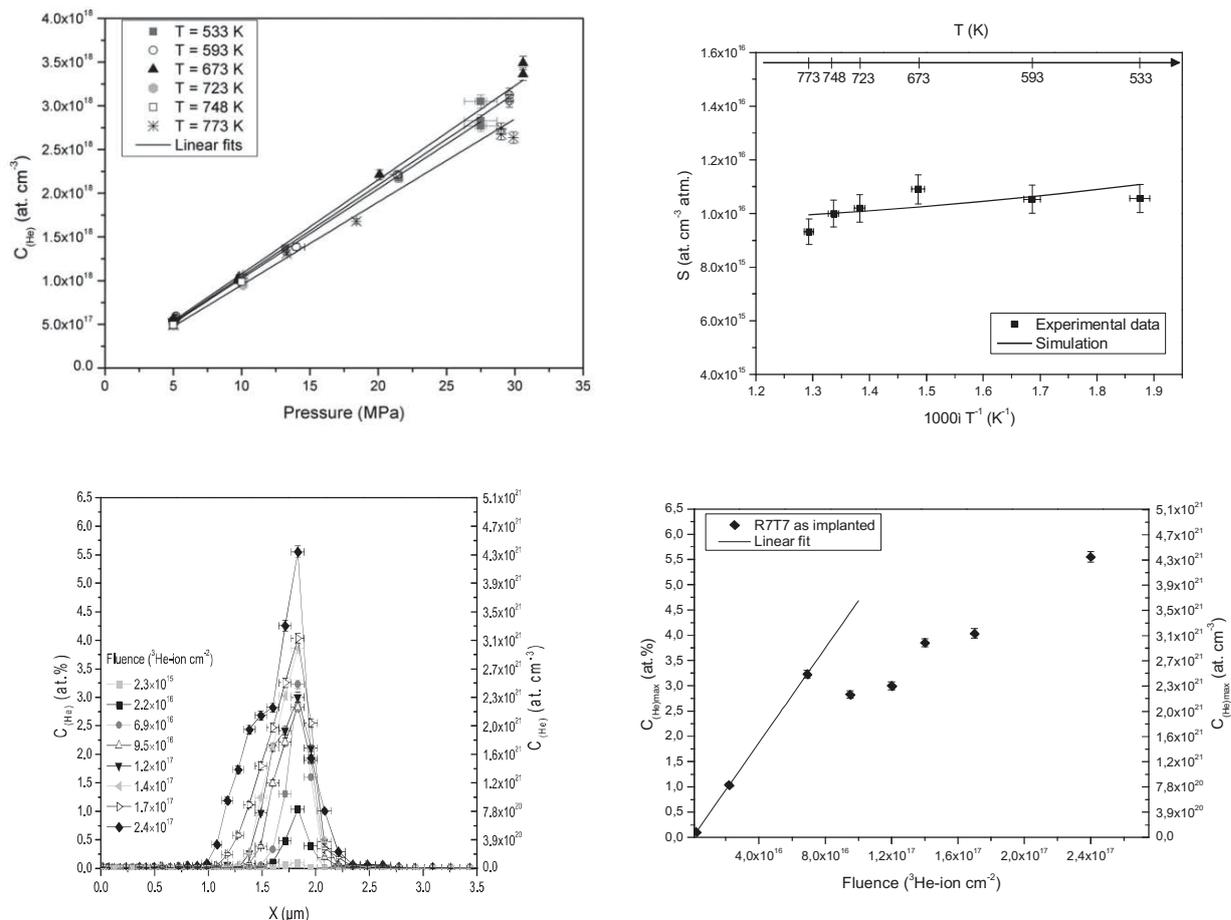


Figure 17 : Evolution de la concentration infusée en fonction de la pression (haut à gauche). Variation de la constante de solubilité en fonction de la température pour un verre de type R777 inactif (haut à droite). Evolution des profils de concentration (bas à gauche) et la concentration maximale (bas à droite) avec la fluence d'implantation en hélium.

En parallèle de l'étude à l'équilibre, une deuxième approche d'étude d'incorporation des atomes d'hélium a été mise en œuvre qui consiste à analyser par une technique de réaction nucléaire l'évolution des profils de concentration en hélium lors d'expériences d'implantation d'ions  $^3\text{He}^+$  (Figure 17) [Fares 11a]. Cette approche implique une étude d'incorporation d'hélium dans un système hors équilibre, ce qui peut se rapprocher du cas engendré par les désintégrations alpha. Elle permet aussi d'incorporer de plus fortes teneurs en hélium, mais uniquement sur une zone limitée d'une épaisseur de l'ordre du micron.

Ces expériences, réalisées à  $-130^\circ\text{C}$  afin de bloquer la diffusion d'hélium, ont montré (Figure 17) que lorsque la fluence d'implantation augmente, conformément à l'attente, les profils de concentration en hélium sont homothétiques jusqu'à une fluence limite à partir de laquelle l'hélium nouvellement ajouté semble transporté très rapidement hors du pic d'implantation. Ce phénomène apparaît lorsque la concentration maximale au centre du pic d'implantation atteint la valeur de la densité maximale de

	Note Technique		Page 34/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

sites d'accueil des atomes d'He, ce qui signifie qu'à cette concentration tous les sites de solubilité sont occupés par un atome d'hélium. Ces résultats semblent ainsi corroborer la compréhension de la phénoménologie de solubilisation de l'hélium présenté dans le modèle de Shackelford [Schackelford 78]. Après l'atteinte de ce seuil de saturation (vers  $6$  à  $8 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> sur la Figure 17), lorsque la fluence d'implantation augmente à nouveau, la concentration maximale continue néanmoins à augmenter, ce qui pourrait suggérer une agglomération d'hélium dans des clusters ou des bulles [Fares 11a].

Enfin, une troisième approche par simulation par dynamique moléculaire (DM) [Kerrache 14] a été mise en œuvre afin d'étudier le mécanisme d'incorporation d'hélium dans les verres d'oxydes en étudiant deux séries de verres de borosilicates de sodium. La méthodologie a consisté à déterminer les volumes libres (dits volumes interstitiels) puis à dénombrer ceux susceptibles de constituer des sites d'accueil pour les atomes d'hélium (Figure 18).

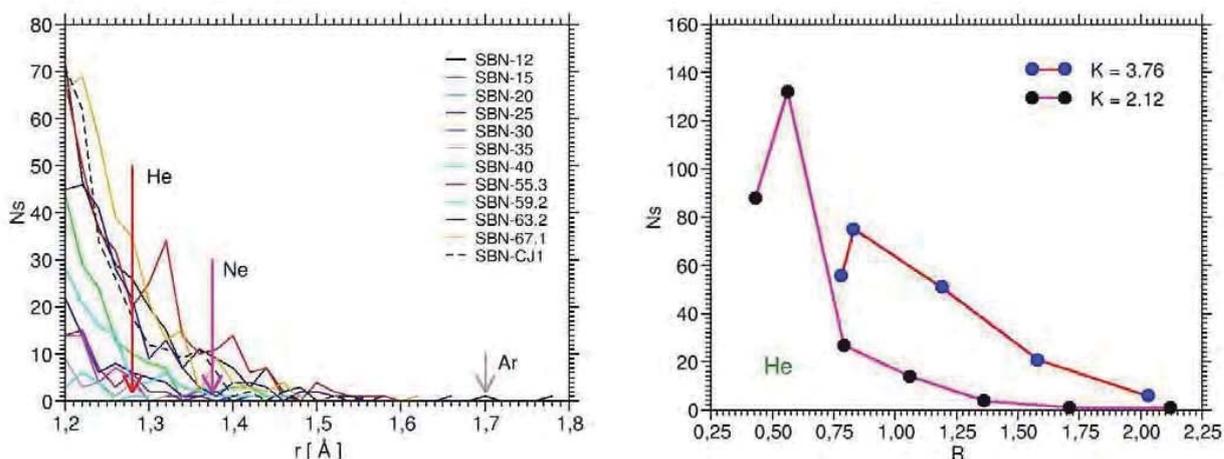


Figure 18 : A gauche, distribution des volumes interstitiels de rayons supérieurs à 1.2Å. A droite, nombre de sites interstitiels accessibles à l'hélium dans les verres SBN en fonction des rapports  $R=[Na_2O]/[B_2O_3]$  et  $K=[SiO_2]/[B_2O_3]$ . Résultats obtenus dans une boîte de simulation de 10000 atomes.

Cette méthode a montré que le nombre de sites d'accueil décroît quand le rayon du gaz augmente, ce qui est conforme à l'expérience [Schackelford 99]. De plus, le nombre de sites interstitiels accessibles pour un gaz rare donné diminue avec l'augmentation de la concentration en sodium dans le verre. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé dans la littérature [Schackelford 99], et souligne le fait que les atomes de sodium entrent en concurrence avec les atomes d'hélium pour l'occupation des volumes libres du verre. De ce fait, ces résultats confirment que le mécanisme de solubilisation de l'hélium dans les verres de borosilicates se fait par l'intermédiaire de ces volumes libres.

En résumé, ces études ont montré que l'incorporation des atomes d'hélium dans le réseau vitreux est réalisée par l'intermédiaire des espaces libres entre les polyèdres formateurs de réseaux, appelés volumes libres du verre. Le verre R7T7 possède un nombre de sites d'accueil d'environ  $2 \times 10^{21}$  sites.cm<sup>-3</sup> ce qui laisse supposer qu'une concentration maximale d'environ 2,5 at% est accommodable dans le réseau vitreux. Néanmoins, cette concentration ne pourrait en théorie n'être atteinte que pour une pression partielle de gaz environnant infinie car la constante de solubilité devrait imposer une concentration limite dans le verre, fonction de la pression partielle d'hélium extérieure. Si la concentration d'hélium générée par désintégration alpha dépasse cette

		Note Technique	Page 35/85
		Accord : █████	
		Réf. : █████	
		Chrono : █████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

concentration d'équilibre dans le verre, alors le verre se retrouve dans une situation de sursaturation ce qui pose la question du risque de formation de bulles dans le matériau du fait de l'influence de l'endommagement du verre qui pourrait favoriser la nucléation de bulles à cause notamment de l'accumulation d'énergie interne dans le verre.

### 3.2.1.2 Condition de formation de bulles d'hélium

Au-delà de l'étude des mécanismes de solubilisation des atomes d'hélium, nous avons cherché à caractériser quelles sont les conditions qui peuvent conduire à la formation de bulles d'hélium, que ce soit dans des verres ne présentant pas d'endommagement (conditions représentatives des verres nucléaires juste après leur production) ou dans des verres endommagés par l'accumulation de désintégrations alpha (conditions représentatives des verres nucléaires après des centaines d'années de stockage).

#### 3.2.1.2.1 Verres non endommagés

Afin d'évaluer les conditions de formation de bulles d'hélium dans un verre non endommagé, la microstructure de verres non radioactifs infusés a été caractérisée par MEB, MET et diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) [Fares 11a], après recuit thermique de verres préalablement infusés en hélium. La concentration d'hélium estimée dans le verre est d'environ  $10^{18}$  at/g soit 0,003 at% soit représentative des premières dizaines d'années de stockage des verres nucléaires. Des traitements thermiques allant de 450 à 650°C ont permis d'étudier l'influence de la température. Il ressort de ces études que lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse ( $T_g \sim 500^\circ\text{C}$ ) aucune bulle d'hélium ne peut se former dans le verre, que ce soit à l'échelle micrométrique ou nanométrique. Lorsque la température dépasse la température de transition vitreuse, il a été montré que des bulles peuvent se former uniquement si des défauts pré-existants avant le traitement thermique sont présents à la surface du verre (Figure 19). En effet sur des verres bruts de tronçonnage de nombreuses bulles d'hélium ont été observées après recuit thermique ce qui n'est pas le cas pour des surfaces polies. Les analyses MET et SAXS ont confirmé l'absence de bulles dans le volume du verre et ce jusqu'à l'échelle nanométrique.

Le mécanisme à l'origine de la formation de bulles dans des zones endommagées mécaniquement a été étudié en réalisant des défauts spécifiques par indentation sur des surface polies. Il en ressort qu'au-delà de la température de transition vitreuse, les fissures générées par l'indentation se restaurent par écoulement visqueux et peuvent, selon leur géométrie, former des cavités fermées et ainsi constituer des pièges pour les atomes d'hélium qui cherchent à diffuser hors du verre. Avec l'avancée du traitement thermique et la diffusion des atomes d'hélium, ces cavités se remplissent et grossissent pour devenir des bulles. En l'absence de défauts de surface pré-existants, ce qui est le cas du volume du verre ou des surfaces polies, les atomes d'hélium diffusent mais ne trouvent pas de pièges pour se regrouper sous forme de bulles.

		Note Technique	Page 36/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
		Chrono : ██████████	
	Date : 09/05/2016	Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

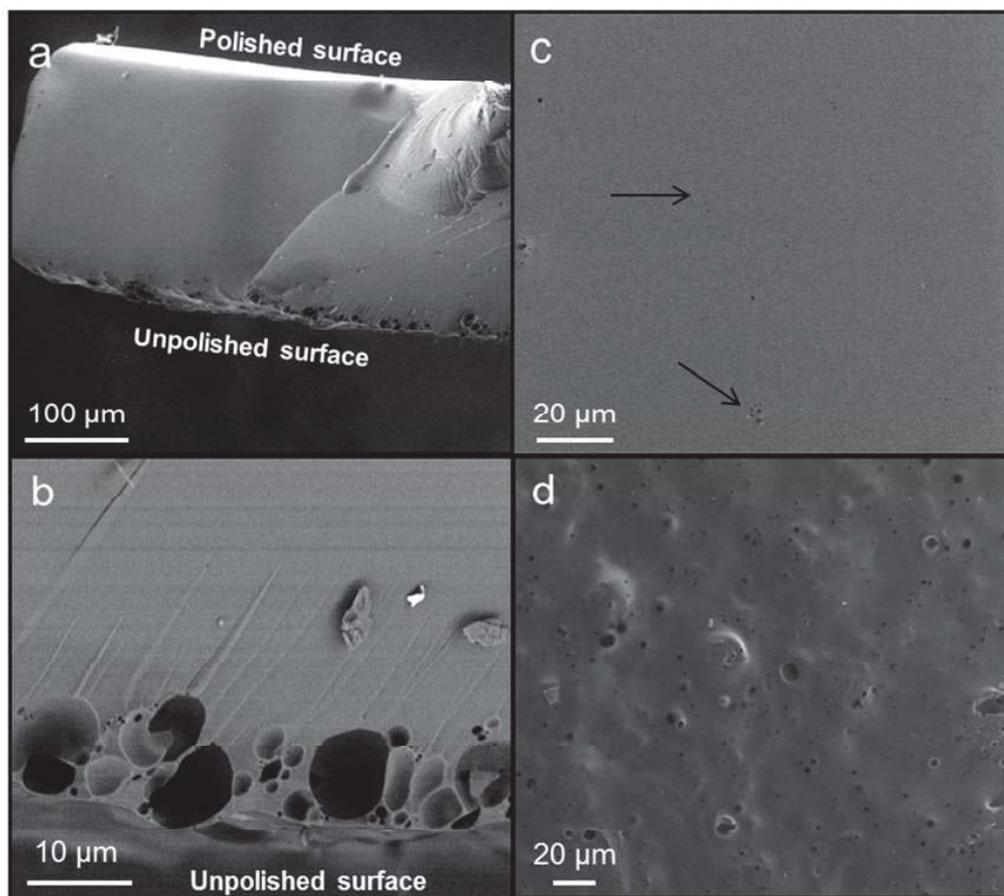


Figure 19 : Micrographies MEB de verre R7T7 infusés en hélium puis recuits à 650°C pendant 1 minute, (a) et (b) section transverse réalisé après fracturation de l'échantillon, (c) surface polie, (d) surface brute de tronçonnage.

### 3.2.1.2.2 Verres endommagés par irradiation

Plusieurs études ont été menées afin d'évaluer si l'endommagement généré par l'auto-irradiation alpha pouvait faciliter la formation de bulles d'hélium dans le verre, soit en diminuant sa densité de solubilité, soit en facilitant les conditions de nucléation de bulles du fait d'un piégeage des atomes d'hélium accru par le dommage d'irradiation [Matzke 80].

Les caractérisations de la microstructure des verres dopés en curium et des verres irradiés dans OSIRIS (présentées au chapitre 3) n'ont pas révélé la présence de bulles d'hélium jusqu'à une échelle d'environ 10nm (limite de résolution des analyses) et ce pour des quantités d'hélium générées d'environ  $8 \times 10^{19}$  a/g dans le dernier cas.

Notons que deux autres études ont été réalisées sur des verres de type R7T7 dopés en curium respectivement par ITU et JAERI [Matzke 93, 97, Inagaki 92, 93]. L'étude d'ITU confirme l'absence de formation de bulles alors que l'étude de JAERI a montré, après  $10^{19}$  a/g, une microstructure modifiée par la présence de bulles d'environ 200nm de diamètre attribuées à de l'hélium. Compte tenu de l'absence de caractérisations initiales complètes de ces verres, et de l'impossibilité d'identifier la nature du gaz contenu dans les cavités observées après irradiation, il est difficile de juger de la représentativité de cette observation, qui est en contradiction avec les deux autres études.

		Note Technique	Page 37/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
		Chrono : ██████████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Afin d'évaluer le rôle de la température sur la nucléation de bulles dans un matériau endommagé, des traitements thermiques de verres dopés curium ayant subi une dose de désintégrations alpha de  $10^{19}$   $\alpha/g$ , suivis d'observations MET ont été réalisés à l'ITU (Figure 20).

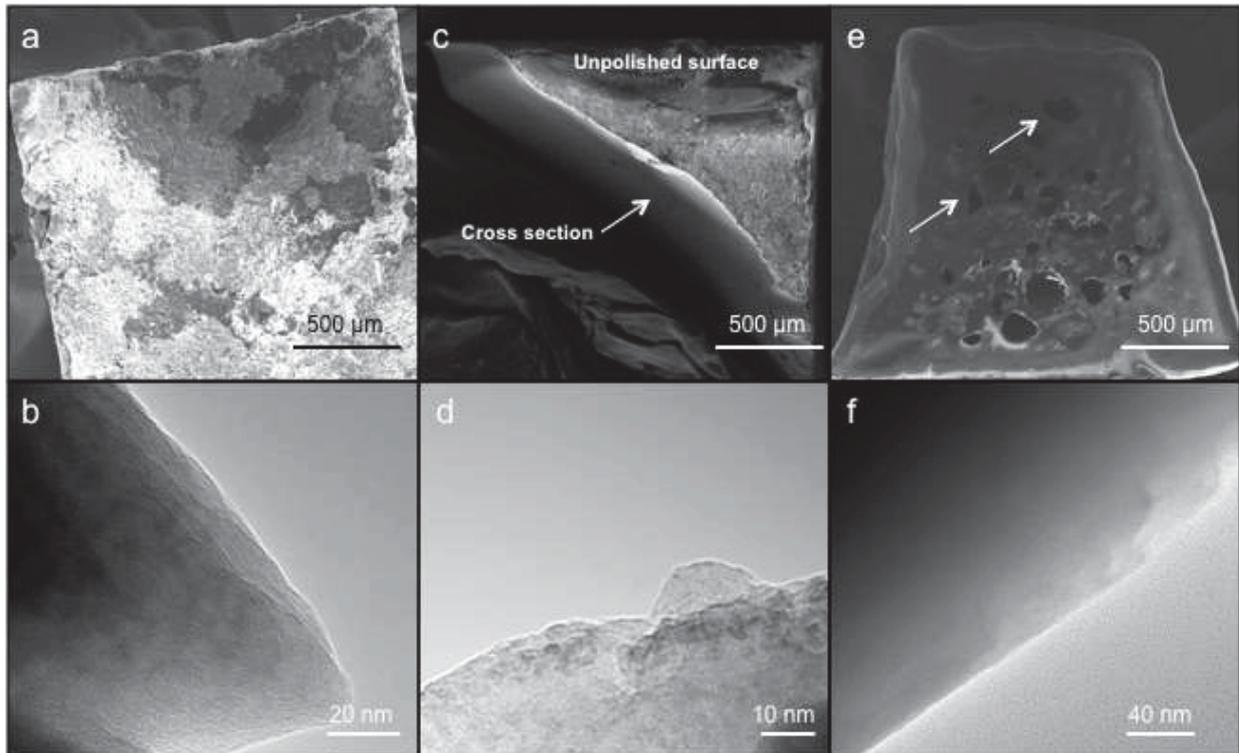


Figure 20 : Micrographies MEB de verre R7T7 dopés Cm recuits à (a) 450°C, (c) 600°C et (e) 650°C et Micrographies MET de verre R7T7 dopés Cm recuits à (b) 450°C, (d) 550°C et (f) 650°C.

Il a été montré que lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse ( $T_g \sim 500^\circ\text{C}$ ) (Figure 20, a) aucune bulle ne se forme, ni en surface, ni dans le volume du verre. Par contre lorsque la température dépasse  $T_g$ , il est observé la formation de bulles en surface du verre, ces bulles étant d'autant plus grosses que la température de recuit est importante. Ces échantillons comportaient des surfaces brutes de troncage et ainsi un endommagement mécanique (multiples fissurations) important en surface. Par contre dans le volume du verre, même pour des températures supérieures à  $T_g$ , aucune bulle n'a été induite par les traitements thermiques.

Ainsi, cette phénoménologie est qualitativement identique à celle observée lors des recuits réalisés sur les verres infusés. Malgré la libération de l'énergie emmagasinée dans la structure du verre lors des recuits en température, la nucléation de bulles d'hélium n'est pas observée. Ceci signifie que le dommage généré par l'accumulation de désintégrations alpha ne favorise pas la formation de bulles dans le volume du verre.

Des études complémentaires par implantation et observation MET in-situ ont été entreprises récemment afin d'évaluer l'influence de l'endommagement sur les conditions de nucléation de bulles d'hélium dans le verre de type R7T7 [Bes 13, Gutierrez 14] à très fortes concentrations en hélium. Compte tenu de la faible épaisseur de la lame ( $\sim 100$  nm), la température a été volontairement maintenue à  $-130^\circ\text{C}$  afin d'éviter la diffusion de l'hélium hors de la lame de verre et ainsi de le forcer à s'accumuler dans le matériau. Ces études ont montré que lorsque la fluence d'implantation d'hélium dépasse une certaine valeur limite des bulles nanométriques se forment de manière significative

		Note Technique	Page 38/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
		Chrono : ██████████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

(Figure 21). Cette valeur de fluence limite correspond à une concentration en hélium d'environ 3at%, soit très proche de la valeur du paramètre  $N_s$ .

Avec l'augmentation de la fluence d'implantation, la densité et la taille des bulles d'hélium augmentent fortement comme l'atteste la Figure 22. Notons que l'image (d) correspond à une concentration en hélium de 23at%.

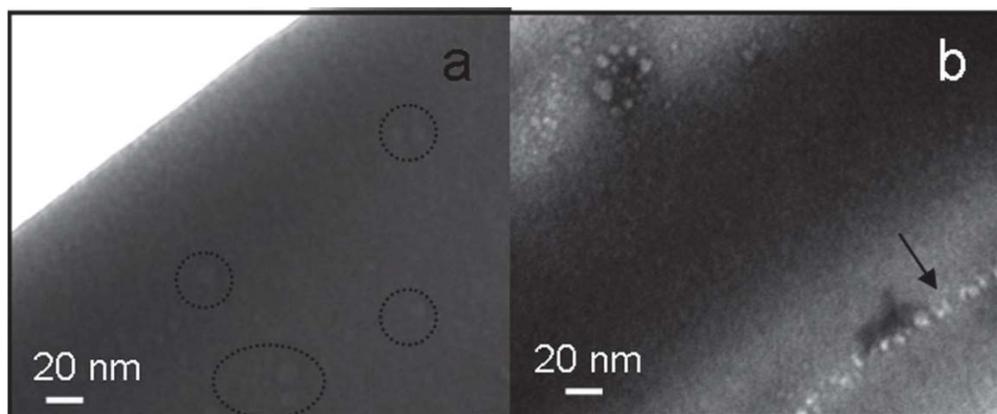


Figure 21 : Micrographies MET de verre R7T7 implantés avec des ions d'hélium de 6keV à une fluence de  $4.4 \times 10^{16}$   $\text{He.cm}^{-2}$ .

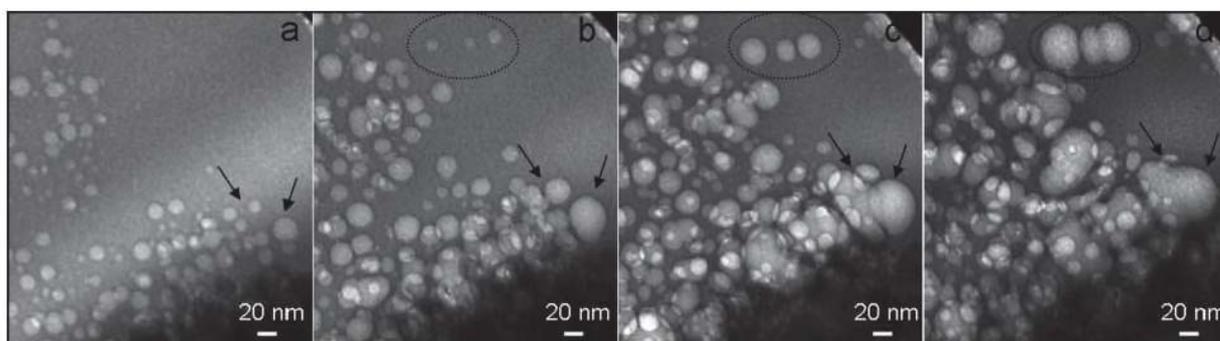


Figure 22 : Micrographies MET de verre R7T7 implantés avec des ions d'hélium de 6keV à des fluences de (a) 9; (b) 14; (c) 18 and (d)  $23 \times 10^{16}$   $\text{He.cm}^{-2}$ .

Pour des fluences d'implantation plus faibles, conduisant à des teneurs en hélium inférieures à  $N_s$ , les résultats des premières études de 2013 indiquaient la possibilité de former de premières bulles nanométriques (en nombre très faible) à partir de fluences de l'ordre de  $10^{15}$   $\text{He.cm}^{-2}$ , soit une concentration en hélium de l'ordre de 0.1at%. Néanmoins, les dernières études réalisées en 2015 montrent que les défauts détectés à ces fluences d'implantation seraient principalement des effets de modification de la rugosité de surface des verres.

Ainsi, les études par implantation ionique confortent la vision phénoménologique d'incorporation de l'hélium dans le volume libre du verre sans possibilité de création de bulles avant l'atteinte d'une concentration dépassant la densité maximale de sites de solubilité accessible aux atomes d'hélium. Compte tenu de la diffusion très rapide de l'hélium dans le verre, il n'a pas été possible d'évaluer par cette technique l'influence de la température d'implantation sur les mécanismes de nucléation de bulles d'hélium.

	Note Technique		Page 39/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

### 3.2.1.3 Bilan sur la solubilisation et l'incorporation de l'hélium dans le verre de type R7T7

L'hélium s'insère dans le réseau vitreux via le volume libre du verre, c'est-à-dire les espaces « vides » formés entre les polyèdres de formateurs de réseaux. Le verre de type R7T7 comporte une densité maximale de site d'accueil d'environ  $2 \times 10^{21}$  sites. $cm^{-3}$  ce qui laisse supposer qu'une concentration maximale d'environ 2,5 at% est accommodable dans le réseau vitreux. La constante de solubilité de l'hélium dans le verre de type R7T7, c'est-à-dire le rapport de la concentration en hélium dans le verre en équilibre avec une phase gazeuse, est d'environ  $10^{16}$  at.  $cm^{-3} \cdot He \cdot atm^{-1}$ . Ceci signifie que dans un colis avec un environnement extérieur quasiment exempt d'hélium, la concentration en hélium induite par les désintégrations alpha dépassera rapidement la concentration d'équilibre et donc que le verre sera sursaturé en hélium.

Néanmoins, les études par implantation, par irradiation en réacteur et sur verres dopés confirment qu'une incorporation d'hélium à de fortes teneurs, sans dépasser une concentration en atomes d'hélium d'environ  $10^{21} He \cdot g^{-1}$  ou 2.5at% correspondant à la densité maximale de site d'accueil d'environ  $2 \times 10^{21}$  sites. $cm^{-3}$ , est possible sans conséquence sur la densité du verre, ni sur sa microstructure. Les études les plus représentatives d'incorporation par dopage en curium et par irradiation en réacteur montrent qu'à minima des teneurs respectives de 2 et  $8 \times 10^{19} He/g$  sont incorporables. Les études par implantation tendraient à montrer que le verre pourrait accepter dans son volume libre des teneurs pouvant aller jusqu'à environ  $10^{21} He \cdot g^{-1}$ , c'est-à-dire jusqu'à la saturation de tous les volumes libres pouvant accueillir un atome d'hélium. Les études MET faites sur ces verres R7T7 montrent qu'aucune bulle d'hélium n'a été mise en évidence jusqu'à une résolution limite de 10 nm.

Notons également que toutes les études d'incorporation de fortes teneurs en hélium faites par le CEA, que ce soit par implantation ou irradiation en réacteur, n'ont jamais mis en évidence un impact sur l'intégrité du verre, i.e. de fissuration liée à la présence d'hélium.

### 3.2.2 Diffusion de l'hélium

Afin de déterminer le devenir à long terme de l'hélium au sein d'un colis de verre, il est nécessaire de déterminer les mécanismes intervenant dans sa migration, puis de les intégrer dans un modèle mathématique, intégrant les conditions limites (température, dimensions, activité alpha du verre) et les paramètres associés aux différents mécanismes. A cet effet, il est particulièrement important de prendre en compte l'évolution du coefficient de diffusion de l'hélium en fonction de la température et de l'endommagement du verre induit par l'accumulation de désintégrations alpha.

Différentes approches expérimentales ont été mises en œuvre pour étudier la diffusion d'hélium au sein du verre de type R7T7, à savoir :

- des analyses de relâchement d'hélium lors de recuits de verres non endommagés inactifs, dopés en curium ou irradiés en réacteur via la réaction  $^{10}B(n,\alpha)^7Li$  [Fares 11a],
- des analyses d'évolution des profils de concentration en hélium lors de recuits de verres implantés par des ions d'hélium [Chamssedine 10, Bes 13].

Ces études sont détaillées en Annexe 3.

Les études de diffusion d'hélium ont permis de montrer que l'hélium migre par diffusion atomique via le volume libre du verre, c'est-à-dire par sauts de sites interstitiels en sites interstitiels. Ces études ont couvert un domaine de température compris entre  $-20^\circ C$  et  $450^\circ C$ , donc englobant le domaine de température du verre, depuis la fin de son élaboration jusqu'en situation de stockage.

Les études sur verres non endommagés ont permis de déterminer la variation des coefficients de diffusion en fonction de la température, et de montrer notamment qu'ils suivent une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation d'environ 0.6eV (Figure 23). Dès la température ambiante la diffusion d'hélium est rapide dans le réseau vitreux avec un coefficient d'environ  $10^{-12} cm^2 \cdot s^{-1}$ .

	Note Technique	Page 40/85	
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19} \alpha/g$			

L'endommagement induit par les désintégrations alpha ne conduit pas à une modification significative des coefficients de diffusion. En effet, ceux-ci sont, à l'incertitude expérimentale près, identiques à ceux déterminés sur les verres non endommagés, avec donc une énergie d'activation qui reste voisine de 0.6eV. Sur les verres dopés en curium et les verres irradiés en réacteur, l'analyse des relâchements en hélium hors du verre en fonction de la température a confirmé une diffusion de l'hélium sous forme atomique sans mettre en évidence de phénomènes significatifs de piégeage des atomes d'hélium dans des clusters ou des bulles. Sur les verres implantés en hélium à basse température (-130°C) puis recuits entre -20 et 50°C, environ 20% de la population d'hélium implantée est initialement « piégée », son transport lors des recuits thermiques n'étant pas observé, contrairement au 80% restant. Les analyses par MET réalisées in-situ pendant l'implantation (paragraphe précédent) ont montré qu'il n'y a pas de bulles supérieures à 5nm de diamètre dans le verre et laisse ainsi penser que cette population est piégée sous forme de clusters d'atomes d'hélium occupant certainement les plus gros volumes libres. Il est possible que l'endommagement à -130°C, fige certains défauts de structure conduisant à des volumes libres plus conséquents capables d'accueillir de tels clusters. Lors des recuits entre 0 et 50°C, une remise en solution de cette population piégée est mise en évidence.

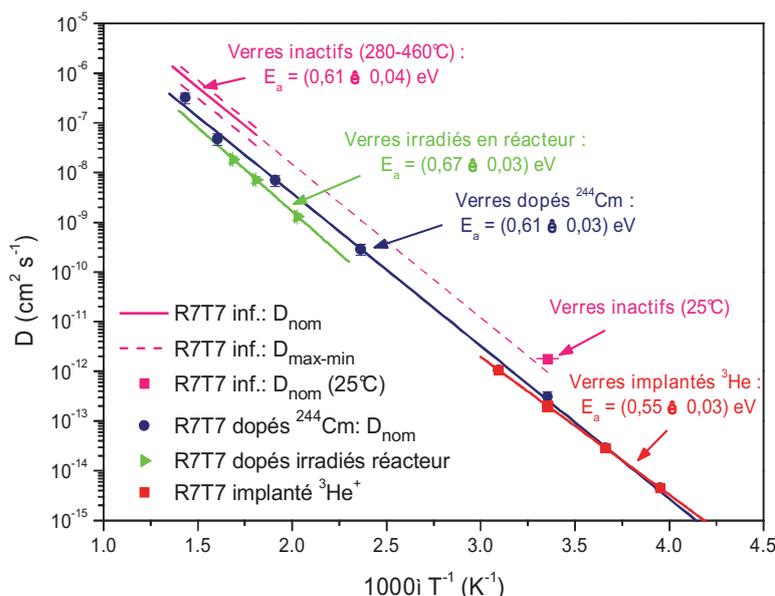


Figure 23 : Coefficients de diffusion d'hélium dans des verres de type R7T7, inactifs, implantés en hélium (fluence de  $2 \times 10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ), dopés en curium (dose de  $1,2 \times 10^{19} \alpha/g$ ) et irradiés en réacteur (dose de  $2,1 \times 10^{20} (n, \alpha)/g$ ), d'après [Fares 11a].

### 3.2.2.1.1 Développement d'un modèle de migration de l'hélium dans un colis de verre de type R7T7

Compte tenu des acquis développés précédemment, un modèle de simulation du comportement de l'hélium dans un colis de verre a été développé durant la thèse de Toby Fares [Fares 11a]. Il considère le colis comme un ensemble de blocs élémentaires sphériques indépendants les uns des autres, induits par la fracturation du colis au cours de son élaboration. Cela signifie que lorsque l'hélium diffuse jusqu'à l'extérieur d'un bloc, il est considéré comme relâché hors du colis. Le modèle prend également en compte :

- une seule population d'atomes d'hélium diffusant dans le verre via son volume libre, avec un coefficient de diffusion dépendant de la température,

	Note Technique		Page 41/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

- un terme de création d'hélium qui suit l'évolution en fonction du temps de l'activité alpha d'un colis de verre industriel,
- la variation en température du colis de verre au cours du temps, intégrant la dépendance en fonction de la position radiale dans le colis,
- une fracturation du colis dépendante de la position radiale dans le verre, avec 3 tailles caractéristiques de blocs élémentaires, à savoir 1, 10 et 30mm, respectivement représentatifs de la bordure, des zones intermédiaires et du centre du colis de verre.

La Figure 24 présente l'évolution en fonction du temps de la concentration en hélium dans les blocs élémentaires caractéristiques du colis de verre. Notons que dans ce scénario, le stockage est effectif après 300 ans d'entreposage, ce qui ne correspond pas au scénario de référence envisagé actuellement mais est un scénario enveloppe en terme de teneur en hélium pouvant rester dans le colis de verre. En effet, en considérant une mise en stockage après 300 ans, la température du colis dans la phase d'entreposage de longue durée est plus faible que celle qu'elle aurait été si la mise en stockage avait été réalisée après environ 60 ans d'entreposage. Aussi, la diffusion des atomes d'hélium hors du verre dans ce scénario est légèrement sous-estimée.

Cette simulation fait ressortir plusieurs domaines caractéristiques :

- ñ Un premier correspondant à la phase chaude du colis, qui favorise le relâchement du gaz par rapport à son accumulation.
- ñ Un second s'étalant au-delà de 10 ans d'entreposage, durant lequel la concentration en hélium croît fortement quel que soit le bloc, ce qui s'explique par la baisse significative de la température du verre dans cet intervalle de temps.
- ñ Un troisième, correspondant à la mise en stockage du verre, conduit à une augmentation temporaire de la température dans les 3 zones d'intérêt, ce qui provoque une diminution significative de concentration d'hélium dans les plus petits blocs.
- ñ Un quatrième et dernier domaine, durant lequel la concentration en hélium reste quasiment constante qui traduit qu'un état d'équilibre s'établit entre la génération d'hélium et sa diffusion hors du verre.

D'une manière générale, le modèle prédictif du devenir de l'hélium, développé à partir de la compréhension de la migration de l'hélium dans le verre R7T7, permet de mettre en évidence que la diffusion rapide du gaz dans le verre à l'état solide constitue un facteur limitant vis-à-vis de son accumulation dans le verre. Ainsi pour les plus gros blocs élémentaires de verre, la diffusion d'hélium conduit à une diminution de la teneur dans le verre d'un facteur 2 environ entre 1000 et 10000 ans et d'un facteur 4 à 10 au-delà de 100000 ans.

	Note Technique	Page 42/85
	Accord : ██████████	
	Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████	
	Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$		

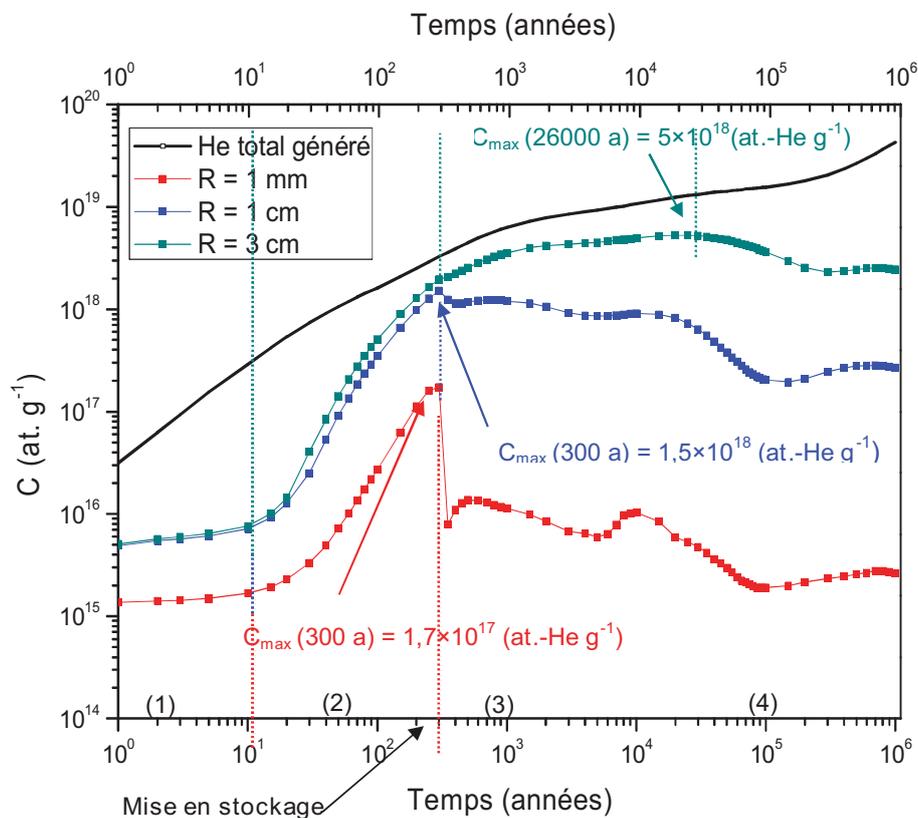


Figure 24 : Evolution en fonction du temps de la concentration en hélium dans des blocs sphériques de verre de type type R7T7 avec des rayons respectifs de 0,1, 1 et 3 cm.

		Note Technique	Page 43/85
		<u>Accord</u> : ██████████	
		<u>Réf.</u> : ██████████	
		<u>Chrono</u> : ██████████	
		<u>Date</u> : 09/05/2016	<u>Indice</u> : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

### 3.3 BILAN OPERATIONNEL SUR LE COMPORTEMENT INTRINSEQUE DU VERRE SUR LE LONG TERME

Ces études sur le comportement du verre de type R7T7 sous l'effet des désintégrations alpha ont permis de montrer que malgré l'accumulation de désintégrations alpha le matériau conserve son état vitreux. Des modifications dans son organisation structurale et de certaines de ses propriétés macroscopiques ont été mises en évidence. Le débit de dose dans le domaine étudié, qui est enveloppe par rapport au domaine de stockage, n'influence pas ces modifications du matériau.

La génération d'atomes d'hélium issus des désintégrations alpha ne conduit pas non plus à des conséquences sur les propriétés macroscopiques du verre, les atomes d'hélium restant solubilisés dans les volumes libres du matériau du fait d'un nombre suffisant de sites d'accueil.

Les évolutions de propriétés et de paramètres structuraux suivent des variations exponentielles avec la dose de désintégrations alpha avec un phénomène de saturation qui s'observe dès  $4 \times 10^{18} \alpha/g$  correspondant à un endommagement total du verre par les désintégrations alpha. Cet effet plateau se poursuit à minima jusqu'à une dose de  $2,5 \times 10^{19} \alpha/g$ , dose maximale étudiée sur les verres dopés en curium. Une compréhension de l'origine atomique de ses évolutions a été développée et permet d'apporter une confiance quant à l'extrapolation de ces phénomènes en situation de stockage. Les légères modifications de propriétés macroscopiques (densité et propriétés mécaniques) ne sont pas en mesure d'affecter l'intégrité du solide, en particulier d'induire une fissuration supplémentaire du verre.

	Note Technique	Page 44/85
	Accord : ██████████	
	Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████	
Date : 09/05/2016		Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$		

## 4. COMPORTEMENT DE L'INTERFACE REACTIONNELLE

### 4.1 LES DIFFERENTS REGIMES D'ALTERATION ET MECANISMES ASSOCIES

L'ensemble des études réalisées sur verres non radioactifs ont montré que quatre régimes cinétiques successifs caractérisent l'altération du verre par l'eau : les régimes d'interdiffusion, de vitesse initiale, de chute de vitesse et de vitesse résiduelle (figure ci-dessous). Le régime de reprise d'altération, pouvant avoir lieu dans des cas très particuliers (température > 90°C ou pH > 10,5) ne sera pas abordées dans la suite de ce document.

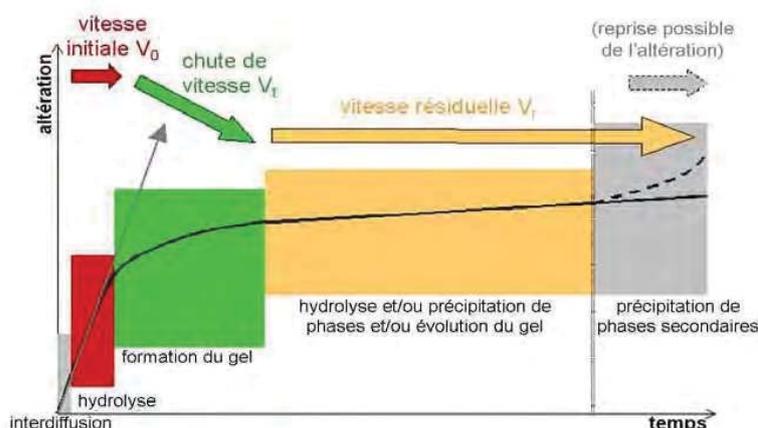


Figure 25 : Phénoménologie d'altération des verres au cours du temps.

#### 4.1.1 Régime d'interdiffusion

Aux premiers instants, la dissolution du verre est contrôlée par un mécanisme d'interdiffusion. Ce mécanisme a été initialement décrit comme un échange entre les éléments alcalins du verre et les protons de la solution [Doremus 75].

Cependant, il a plus récemment été démontré qu'au cours de ce régime, les mécanismes de diffusion ne se limitent pas à l'interdiffusion des alcalins, mais qu'ils peuvent s'étendre aux éléments tels que le bore ou le molybdène [Frugier 06, Chave 07a,b]. En effet, l'échange alcalin-proton, ne peut se faire sans désorganiser la structure vitreuse. Les travaux de F. Bouyer ont montré que l'échange d'un ion sodium par un ion hydronium conduit à des changements de coordinence des atomes formateurs, en particulier du bore [Bouyer 06]. De ce fait, ce mécanisme de diffusion de l'eau dans le verre peut être qualifié de diffusion réactive. Les éléments du verre passent en solution à une vitesse qui est fonction de la racine carrée du temps.

Les coefficients de diffusion de l'eau dans le verre sont obtenus expérimentalement à pH acides et à différentes températures [Rebiscoul 07]. En extrapolant à un pH de 9, les valeurs sont respectivement de l'ordre de quelques  $10^{-22}$   $m^2 \cdot s^{-1}$  à 50°C et de quelques  $10^{-19}$   $m^2 \cdot s^{-1}$  à 90°C.

Cette étape est très courte, d'une durée de quelques minutes à quelques heures tout au plus selon les conditions d'altération et la couche de verre hydratée ainsi formée est très fine, de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres à 90°C [Rebiscoul 07].

		Note Technique	Page 45/85
		Accord : █████	
		Réf. : █████	
		Chrono : █████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

#### 4.1.2 Régime de vitesse initiale

Avec l'augmentation de l'épaisseur de verre hydraté, les échanges ioniques se font de plus en plus lentement. C'est alors que le mécanisme d'interdiffusion est masqué par l'hydrolyse du réseau vitreux, qui conduit à sa dépolymérisation par rupture des liaisons pontantes Si-O-Si de l'interface appauvrie par le départ des éléments mobiles. Ce mécanisme correspond à l'étape initiale de l'altération du verre, qui est caractérisée par une dissolution congruente des éléments majeurs [Noguès 84]. Elle conduit, entre autres, au relâchement d'acide orthosilicique,  $H_4SiO_4$ . Ce régime correspond à la vitesse maximale qui peut être observée et reste prédominant tant que la solution est suffisamment diluée pour qu'il n'y ait pas recondensation des espèces aqueuses issues du verre. La valeur de cette vitesse initiale dépend essentiellement de la température, du pH, et de la composition du verre [Grambow 85] [Advocat 91b]. A titre indicatif, à 90°C et pour un pH égal à 9, la valeur de la vitesse initiale du verre SON68 est de  $5.5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  (i.e. une épaisseur altérée de  $2 \mu\text{m}.\text{j}^{-1}$ ).

A partir du moment où cette étape de vitesse initiale devient prépondérante, les fronts de diffusion et d'hydrolyse progressent globalement à la même vitesse et l'épaisseur de verre hydraté reste constante : un état stationnaire est atteint. A ce moment-là, les éléments qui interdiffusent sont relâchés à la même vitesse que ceux qui sont hydrolysés.

La phase de vitesse initiale est très courte en milieu statique (de quelques heures à quelques jours seulement selon les conditions).

#### 4.1.3 Régime de chute de vitesse jusqu'à atteinte de la cinétique résiduelle

L'étape de vitesse initiale est suivie par une phase intermédiaire durant laquelle les concentrations en solution des éléments issus du verre augmentent plus lentement compte tenu d'un ralentissement souvent notable de la vitesse d'altération du verre. Cette période est appelée « chute de vitesse ». Cette chute de la vitesse d'altération, longtemps associée à la seule approche d'un équilibre thermodynamique (affinité) entre le verre et la solution, doit également être associée à la formation d'une pellicule d'altération qui joue un rôle de barrière diffusive, encore appelé « rôle protecteur ».

Cette pellicule d'altération est constituée d'une couche de verre hydraté, d'un gel formé notamment par la recondensation d'une partie du Si hydrolysé et de phases secondaires néoformées (voir Figure 26). Elle piège par sorption et coprécipitation une partie des radioéléments retenus dans le verre altéré [Jollivet 05]. La zone de cette pellicule d'altération représentant un frein au transport pour les espèces réactives est appelée IRP (Interface Réactive Passivante). A ce jour, il n'y a pas de consensus international sur la localisation de cette zone ni sur le(s) mécanisme(s) qui contrôle(nt) ce régime de cinétique résiduelle s'agit-il d'une partie du gel formé par recondensation des espèces hydrolysées [Hellmann 15] et présentant une porosité fermée comme cela était pressenti dès le milieu des années 2000 [Cailleateau 08] ; ou s'agit-il d'une zone amont située dans la partie de verre hydraté, et correspondant à un squelette du verre initial, hypothèse privilégiée par les récents résultats publiés par le CEA [Gin 13a][Gin 15] ?

Il demeure important de noter que les coefficients de diffusion mesurés lors de ce processus d'altération étant deux ordres de grandeurs inférieurs à ceux mesurés lors de l'étape d'interdiffusion, cela indique que la formation de cette pellicule d'altération, et notamment la présence du gel et l'épaississement de la couche de verre hydraté par rapport à ce qui se formait dès les premiers instants, joue un rôle dans les mécanismes.

La durée de cette période de chute de vitesse et son amplitude dépend donc de la composition du verre, mais aussi des conditions expérimentales dans lesquelles on observe ce phénomène : plus les conditions d'altération sont propices à la saturation rapide de la solution altérante, c'est-à-dire à la formation d'une IRP plus passivante, et plus courte est cette phase de chute de vitesse.

	Note Technique		Page 46/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Des résultats de modélisation ont établi qu'en conditions de stockage, la durée du régime de chute de vitesse est relativement courte et la quantité de verre altérée pendant cette période est très faible ██████████.

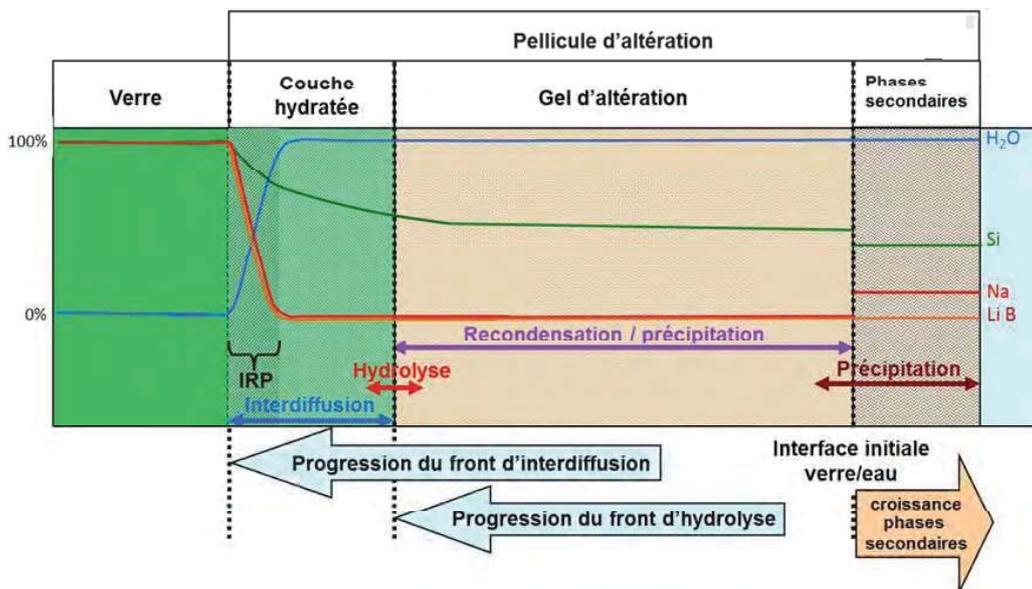


Figure 26 : Illustration du profil d'altération à l'interface verre/eau. Les épaisseurs des couches d'altération et les allures des profils sont données à titre illustratif, elles peuvent être relativement différentes d'un verre à l'autre (d'après ██████████ et [Gin 15]).

#### 4.1.4 Régime de cinétique résiduelle

Avec l'atteinte de conditions quasi stationnaires en silicium en solution et la formation de la pellicule d'altération précédemment décrite, la vitesse d'altération se stabilise ou évolue très lentement : ce régime est appelée régime de cinétique résiduelle d'altération. L'observation de ce régime cinétique, dont l'évolution est très lente au cours du temps, nécessite de se placer à très fort progrès de réaction (fort rapport S/V, temps longs). Ceci explique que les recherches ne se soient focalisées sur ce régime que tardivement, à partir des années 2000.

D'après le modèle défendu au CEA [Gin 13a][Gin 13b][Gin 15], ce régime d'altération est considéré comme étant contrôlé par deux mécanismes concomitants : d'une part la diffusion réactive de l'eau et des éléments mobiles au sein d'une couche constituant un frein à cette diffusion (IRP située au sein du verre hydraté, comme discuté précédemment), d'autre part, la néoformation de phases secondaires pouvant se faire au détriment de cette pellicule d'altération et de son rôle passivant. Le premier mécanisme a tendance à induire des cinétiques d'altération décroissant en fonction de la racine du temps tandis que le deuxième peut entretenir l'altération.

Pour le verre R7T7, il demeure difficile de savoir quel mécanisme prédomine au cours du régime de cinétique résiduelle. Les travaux de S. Gin, ont montré que pour une expérience de lixiviation du verre SON68 réalisée dans de l'eau initialement pure à 90°C avec un S/V de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , même après 1500 jours de lixiviation, il n'était toujours pas possible de trancher préférentiellement entre une évolution proportionnelle au temps ou proportionnelle à la racine carrée du temps (voir figure ci-dessous) [Gin 02]. Pour cette raison, l'hypothèse d'une évolution des relâchements en éléments traceurs de

	Note Technique		Page 47/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

l'altération linéaire par rapport au temps est privilégiée dans une approche opérationnelle (vitesse résiduelle constante), même s'il est possible que pour des temps très longs ou des ratios S/V élevés, la valeur de la vitesse résiduelle continue de décroître. A titre indicatif, pour le verre SON68, les vitesses résiduelles mesurées à 90°C oscillent autour de quelques  $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  en fonction des conditions d'altération (i.e. de l'ordre de  $0,1 \text{ nm.j}^{-1}$ ). ██████████. Cette valeur est très faible, de 4 ordres de grandeur inférieure à la vitesse initiale à 90°C.

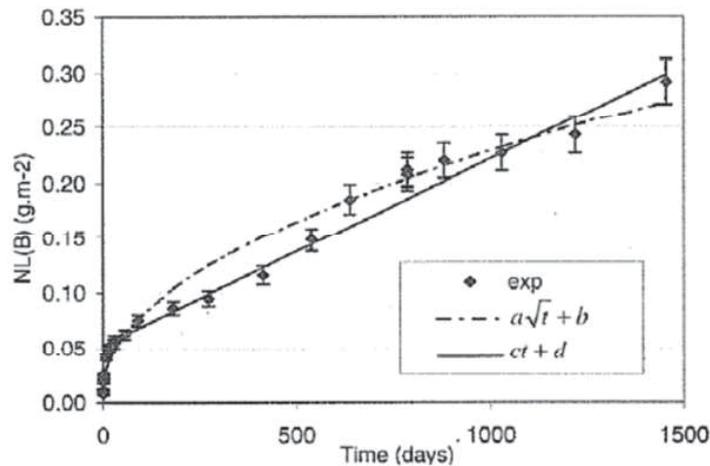


Figure 27 : Evolution des pertes de masse normalisée en bore du verre SON68 altéré à 90°C,  $2000 \text{ cm}^{-1}$  et courbes de tendance visant à approximer la réalité expérimentale (droite ou décroissance en  $\sqrt{t}$ ) [Gin 02].

#### 4.1.5 En résumé

Les études sur verres non radioactifs ont permis d'identifier 4 différents régimes d'altération du verre.

Pour les étapes d'interdiffusion et de vitesse initiale, les mécanismes semblent clairement établis.

Par contre, en ce qui concerne l'observation d'une chute de vitesse importante jusqu'à l'atteinte d'un régime de cinétique résiduelle, les mécanismes sous-jacents sont encore débattus. Il demeure important de noter que la notion de cinétique résiduelle est récente (années 2000) et que les mécanismes sous-jacents font encore l'objet de recherches approfondies. A ce sujet, d'après les modèles défendus au CEA, les mécanismes proposés sont les suivants : diffusion réactive au niveau de l'interface réactive passivante (IRP) et précipitation de phases secondaires. Les dernières avancées des recherches, datant de 2015, laissent penser que cette IRP se situerait dans la partie verre hydraté, mais montrent également que la pellicule d'altération dans son ensemble joue un rôle dans le ralentissement des cinétiques.

Enfin, au vu des mécanismes décrits ci-dessus, il convient donc d'évaluer l'impact de l'augmentation de la teneur en actinides mineurs sur l'altérabilité des verres en s'intéressant aux paramètres débit de dose alpha ainsi que cumul de dose alpha sur les deux principales phases d'altération du verre, à savoir les phases dites de vitesse initiale et de vitesse résiduelle.

	Note Technique		Page 48/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

#### 4.2 INFLUENCE DE L'IRRADIATION SUR LE REGIME DE VITESSE INITIALE

L'étude de l'influence de l'activité  $\alpha$  et de la dose cumulée  $\alpha$  sur la vitesse initiale d'altération a été appréhendée au CEA par la réalisation d'expériences de lixiviation sur des verres dopés au  $^{244}\text{Cm}$  [Peuget 06a][Peuget 07], au  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$  et  $^{238/239}\text{Pu}$  [Fillet 87][Peuget 07], ainsi que sur des verres inactifs irradiés de façon externe aux ions lourds [Peuget 07]. Les expériences réalisées permettent de couvrir les domaines de dose et de débits de dose induits par les désintégrations alpha du verre nucléaire de type R7T7 en situation de stockage.

La vitesse initiale d'altération a été mesurée au moyen de tests de lixiviation réalisés en mode dynamique (tests Soxhlet), c'est-à-dire assurant un contact permanent d'eau pure avec l'échantillon. Un tableau présenté en Annexe 4 regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur les différents verres radioactifs étudiés et décrit également les caractéristiques radiologiques de ces verres.

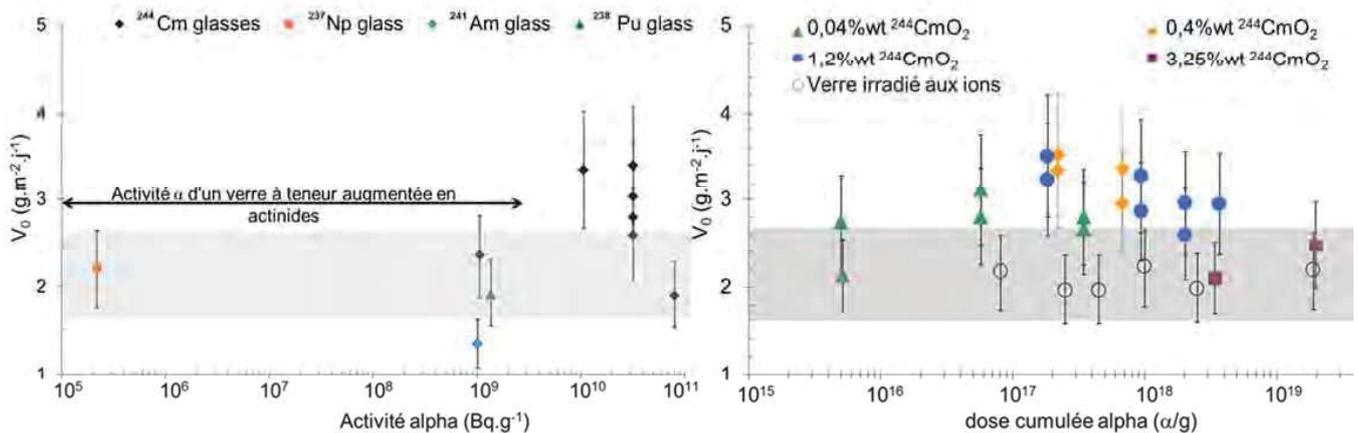


Figure 28 : Evolution de la valeur de vitesse initiale d'altération (notée  $V_0$ ) en fonction de l'activité alpha (figure de gauche) et de la dose cumulée alpha (figure de droite). La zone grisée représente la gamme de  $V_0$  observée sur verres SON68 non radioactifs.

Les données présentées sur la Figure 28 montrent que, quelles que soient les valeurs de débits de doses et de doses alpha, les vitesses initiales d'altération des verres sont identiques à l'incertitude de mesure près (20%) et sont en accord avec celles obtenues sur des échantillons non radioactifs (zones grisées). Ainsi, les processus liés aux désintégrations alpha (électroniques et nucléaires) ne conduisent pas à une modification de la réactivité chimique initiale entre le verre et une eau pure, que ce soit en termes de débit de dose ou de dose cumulée (électronique ou nucléaire). Cette conclusion concernant l'effet de la dose cumulée est en accord avec les travaux de D. M. Wellman sur des verres dopés à 1% massique en  $^{238/239}\text{PuO}_2$  [Wellman 05].

Cette absence d'effet traduit le fait que la structure du verre n'est pas suffisamment modifiée par les interactions électroniques et nucléaires pour que cela affecte sa réactivité chimique aux premiers instants. Des modifications de propriétés macroscopiques (densité, propriétés mécaniques) et de structure du verre (variation de coordinence du bore, augmentation du nombre d'atomes d'oxygène non pontants, modification des angles entre les tétraèdres de silice) ont pourtant été observées sous l'effet de l'accumulation de désintégrations alpha (voir paragraphe 3.1.3). Néanmoins, la vitesse initiale, principalement dépendante de l'hydrolyse des liaisons  $\text{Si-O-}$ , est très peu dépendante de la

		Note Technique	Page 49/85
		Accord : ██████████	
		Réf. : ██████████	
		Chrono : ██████████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

géométrie locale des polyèdres constitutifs du réseau vitreux, comme le montrent les travaux de modélisation ab-initio réalisés pour mieux décrire la dissolution des verres nucléaires [Jégou 98]. Par conséquent, les faibles variations d'angles entre les tétraèdres de silice observés 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. Cela signifie également que la génération d'espèces réactives issues de la radiolyse de l'eau, qui pourraient affecter le potentiel redox local, s'adsorber à la surface du verre ou complexer des espèces en solution, ne modifie pas non plus l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse.

#### 4.3 INFLUENCE DE L'IRRADIATION SUR LE REGIME DE CINETIQUE RESIDUELLE

Dans cette partie, nous nous focalisons sur le régime d'altération attendu en conditions de stockage sur le long terme. Dans ce but, deux verres dopés en émetteurs alpha ont été étudiés afin d'appréhender l'impact du débit de dose alpha principalement (fort et faible débit de dose). Etant donné l'impossibilité pour un verre fortement irradiant (verre dopé à 0.4% en  $^{244}\text{CmO}_2$ ) de pouvoir découpler les effets de dose et de débits de dose alpha, les résultats obtenus concernant l'altération de ce verre seront traités dans les deux paragraphes visant à étudier l'impact du débit de dose d'une part, et de la dose cumulée d'autre part. Dans ce dernier cas, nous avons complété l'étude portant sur l'impact de la dose cumulée en s'intéressant à des verres irradiés de façon externe pour générer du dommage dans la structure, puis mis en altération.

D'un point de vue pratique, l'étude du régime de cinétique résiduelle nécessite de se placer à fort progrès de réaction. Les altérations ont donc été réalisées en mode statique, à fort ratio surface de verre sur volume de solution (noté S/V, compris entre  $20 \text{ cm}^{-1}$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$  selon les expériences), et à une température de  $90^\circ\text{C}$  dans le but d'augmenter les cinétiques sans pour autant modifier les mécanismes.

##### 4.3.1 Etude de l'impact du débit de dose

L'impact du débit de dose a été appréhendé au travers de l'étude de deux verres dopés dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Le débit de dose du verre dopé en  $^{239}\text{PuO}_2$  correspond au débit de dose attendu pour un verre à teneur augmentée après 2000 ans environ, soit au moment de l'arrivée de l'eau en conditions de stockage ([ANDRA 05]). Il est à noter qu'à ce moment-là le verre sera principalement soumis aux désintégrations alpha des actinides, les émissions  $\beta\gamma$  liées à la désintégration des produits de fission n'ayant plus lieu, du fait que ces derniers sont pour la plupart des émetteurs de courte durée de vie (Figure 1).

Le débit de dose du verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$  est compris entre le débit de dose alpha et le débit de dose totale d'un verre à teneur augmentée venant d'être élaboré (Figure 1). Cette expérience d'altération a démarré en 2014.

Les caractéristiques de ces deux verres permettent d'encadrer les valeurs de débits de dose alpha attendues pour un verre à teneur augmentée en conditions de stockage soit au moment de l'arrivée de l'eau, soit en cas d'arrivée de l'eau prématurée au contact du verre.

	Note Technique	Page 50/85
	Accord : ██████████	
	Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████	
Date : 09/05/2016		Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$		

Verres dopés en émetteur alpha	Débit de dose alpha (Gy/h)	Dose cumulée avant expérience
0,4wt% $^{244}\text{CmO}_2$	23 500	$\sim 3 \cdot 10^{18}$ $\alpha/g$
0,85wt% $^{239}\text{PuO}_2$	150	$3,7 \cdot 10^{16}$ $\alpha/g$

Tableau 3 : Description des deux verres dopés étudiés en termes de débit de dose alpha et dose cumulée alpha avant expérience.

La Figure 29 présente l'évolution des relâchements en bore en fonction du temps (exprimés en termes de perte de masse normalisée) pour l'altération de ces 2 verres dopés et d'un verre de référence non radioactif, altéré dans les mêmes conditions. Sur cette figure, on peut voir que l'allure globale des trois courbes est similaire, à savoir une augmentation rapide des relâchements sur les temps courts, puis progressivement, un ralentissement conduisant à un état stationnaire. Cette évolution correspond exactement à ce qui a été décrit dans les paragraphes sur la phénoménologie globale d'altération des verres hors irradiation.

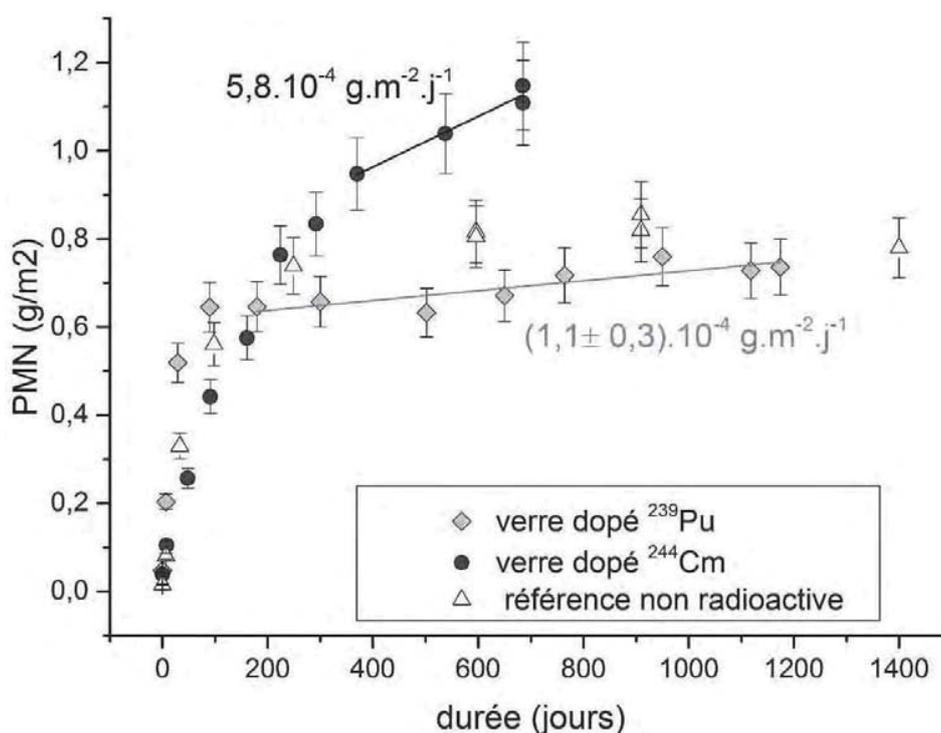


Figure 29. Relâchements en B exprimés en termes de perte de masse normalisée, en fonction du temps pour les deux verres dopés étudiés. Comparaison avec une expérience de référence réalisée dans les mêmes conditions sur verre non radioactif.

D'un point de vue plus quantitatif, on peut voir que la vitesse calculée à partir des relâchements en bore pour le verre dopé en  $^{239}\text{PuO}_2$  (pour  $t > 200$  jours) est de  $(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ , valeur similaire à la vitesse d'altération du verre non radioactif ██████████. Cela signifie que pour un débit de dose alpha  $\Phi$  150  $\text{Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ , c'est-à-dire la valeur attendue pour un verre après environ 2 000 ans de stockage, on ne s'attend pas à observer un effet du débit de dose alpha sur la valeur de la vitesse d'altération du verre.

	Note Technique		Page 51/85
	Accord : █████		
	Réf. : █████		
	Chrono : █████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

En ce qui concerne l'altération du verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , on voit que la phase de chute de vitesse est amorcée mais à 540 jours d'altération, l'état stationnaire ne semble pas encore être atteint. Autrement dit, on observe un retard à l'atteinte de l'état stationnaire par rapport à la phénoménologie d'altération du verre dopé en  $^{239}\text{PuO}_2$ . Deux causes peuvent expliquer ce retard. On peut penser à un effet du débit de dose alpha, qui, via la réactivité d'espèces radiolytiquement formées, viendrait « entretenir » l'altération du verre. Cependant, on ne peut exclure un effet de la dose cumulée avant expérience (voir Tableau 3). Ceci sera discuté plus amplement dans le paragraphe suivant.

#### 4.3.2 Etude des effets de dose cumulée

Nous avons discuté lors du chapitre précédent l'impact du cumul de dose de désintégration alpha sur la structure et les propriétés du solide. Etant donné les récentes avancées des recherches sur la localisation et la nature de la zone de frein à l'origine du ralentissement de la vitesse d'altération et de la mise en place du régime de cinétique résiduelle [Gin 15], cette question de l'impact du cumul de dose est à regarder également vis-à-vis de l'altération.

Ce paramètre a été étudié au travers de deux approches complémentaires :

- Nous nous sommes intéressés au comportement de verres SON68 non radioactifs mais pré-endommagés de façon balistique avant la mise en altération. Dans ce cas, les étapes d'irradiation et d'altération sont découplées. Mais étant donné l'arrivée tardive de l'eau par rapport à la date d'élaboration du colis de verre et la mise en stockage, ce scénario prend tout son sens. La conception de cette expérience, ainsi que les conditions d'endommagement des verres sont décrits en Annexe 4 .
- Nous avons également étudié le cas d'un verre radioactif, le verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$  présenté précédemment, afin de se rapprocher des conditions d'endommagement plus réalistes du verre réel à teneur augmentée en actinides.

Dans le cas des verres pré-endommagés, les caractérisations des solides pré-endommagés montrent une augmentation de l'épaisseur altérée en fonction de la dose cumulée jusqu'à un certain seuil observé autour de  $10^{18}$  alpha/g (voir Figure 51 présentée en Annexe 4). Un coefficient de diffusion apparent a été déterminé à partir des épaisseurs altérées (voir détails en Annexe 4). Les résultats ainsi obtenus sont détaillés dans le Tableau 4 et la Figure 30. On en déduit que l'endommagement balistique préalable du verre peut conduire à une augmentation de la vitesse d'un facteur 4 à  $90^\circ\text{C}$  pour une échéance donnée et à une augmentation du coefficient de diffusion apparent dans l'IRP d'un facteur 16 une fois le plateau atteint (ie dose  $\geq 1.10^{18}$  alpha.g $^{-1}$ ).

série	coefficient de diffusion apparent (m <sup>2</sup> /s)		comparaison avec ZNI		augmentation vitesse associée par rapport à ZNI	
	moyenne	écart	moyenne	écart	moyenne	écart
ZNI	3,81E-22	2,8E-23				
1E17 alpha/g	9,11E-22	1,1E-22	2,4	0,7	1,6	0,2
2,5E17 alpha/g	2,33E-21	1,6E-22	6,2	1,2	2,5	0,2
5E17 alpha/g	5,02E-21	8,4E-23	13,3	1,7	3,6	0,2
1E18 à 3E19 alpha/g	6,13E-21	1,3E-22	16,2	2,2	4,0	0,3
verre dopé 0,4% $^{244}\text{CmO}_2$	2,58E-21	8,00E-23	6,8	0,7	2,6	0,2

Tableau 4 : Evolution des coefficients de diffusion apparents et des vitesses associées en fonction de la dose cumulée exprimés en alpha/g, calculés pour chaque série de verres irradiés de façon externe, ainsi que pour le verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$  en faisant l'hypothèse d'un effet prépondérant du cumul de dose.

	Note Technique		Page 52/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ alpha/g			

Ces résultats sur l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la dose cumulée suivent exactement la même évolution que la valeur de dureté mesurée sur des verres SON68 endommagés de façon similaire (voir la Figure 30). En faisant le parallèle avec les évolutions de structure observées sur le solide endommagé (paragraphe 3.1.3), on peut faire l'hypothèse que ce caractère de désordre lié au cumul de dose dans le solide augmente la réactivité du verre vis-à-vis de l'eau dans cette zone de frein. En effet, on peut penser que si la nouvelle structure du verre endommagé est énergétiquement moins stable que celle du verre initial, elle aura tendance à devenir plus réactive vis-à-vis de l'eau, ce qui induit donc une augmentation de la valeur du coefficient de diffusion réactive, avec observation d'un effet plateau en lien avec la stabilisation de la structure du verre à partir d'une certaine valeur de dose alpha (ie  $\geq 1-2 \cdot 10^{18}$  alpha/g).

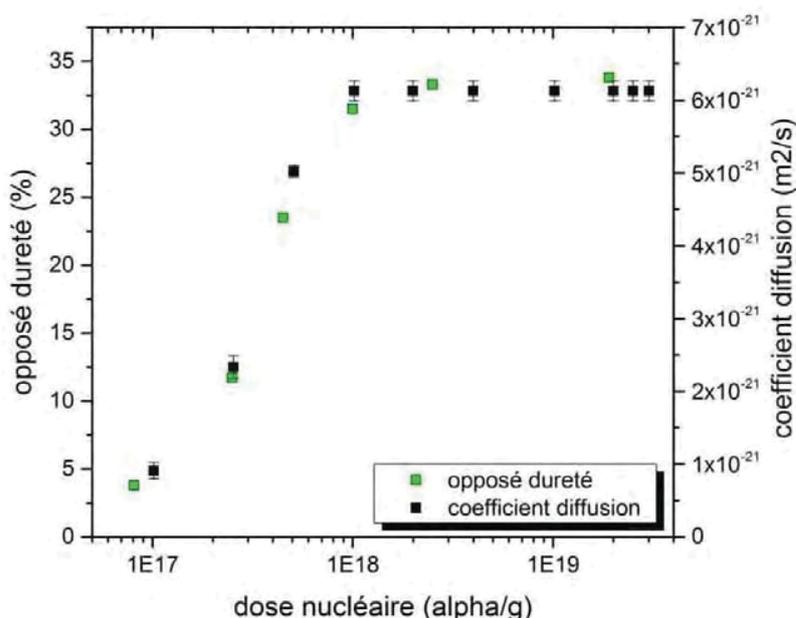


Figure 30 : Evolution de la dureté et du coefficient de diffusion du bore lors de l'altération de verre pré-endommagé en eau initialement pure, en fonction de la dose nucléaire (exprimée en alpha/g).

Cependant, il a été également montré que l'irradiation externe aux ions Au surestime l'effet sur la structure du verre comparativement aux effets du cumul de dose alpha réel [Mir 15a, Charpentier 16]. Il est ainsi attendu que l'impact d'une auto-irradiation par désintégrations alpha induise un effet moins marqué sur le coefficient de diffusion dans l'IRP.

De ce fait, le parallèle entre verres endommagés aux ions Au et verre dopé en émetteur alpha ayant cumulé une dose significative doit être réalisé du point de vue du comportement à l'altération. C'est ce qui a été réalisé sur le verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , qui présente une dose cumulée de  $3 \cdot 10^{18}$  alpha/g avant expérience c'est-à-dire une valeur se situant sur le plateau précédemment décrit. Au niveau de son comportement à l'altération, la phase de chute de vitesse est amorcée mais l'état stationnaire ne semble pas encore être atteint après 685 jours d'altération. En faisant l'hypothèse que ce retard à l'atteinte de l'état stationnaire est dû au cumul de dose alpha, l'ajustement des relâchements en solution en fonction de la racine carrée du temps permet de remonter à la valeur du coefficient de diffusion apparent, qui est de  $(2,6 \pm 0,1) \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (détails en Annexe 4 et dans le Tableau 4), soit une valeur environ 7 fois supérieure à ce qui a été mesurée sur les surfaces de référence (ZNI). Ceci conduit donc à une augmentation de la vitesse d'altération d'un facteur 2,7 pour une même échéance.

	Note Technique		Page 53/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Il convient de retenir que, en faisant l'hypothèse d'un effet du cumul de dose sur la modification du comportement à l'altération de ce verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , hypothèse fortement privilégiée en l'état actuelle des connaissances, on voit que l'amplitude de cet effet sur verre dopé est amoindrie par rapport à ce qui a été mesuré pour des verres irradiés de façon externe aux ions lourds.

#### 4.4 BILAN OPERATIONNEL SUR LE COMPORTEMENT DU VERRE SOUS EAU SUR LE LONG TERME

Après avoir étudié de façon paramétrique l'impact du débit de dose et celui de la dose de cumul de désintégrations alpha, il convient maintenant de replacer ces résultats par rapport au contexte du comportement du verre en situation de stockage.

##### 4.4.1 Régime de vitesse initiale

Les études portant sur l'impact du débit de dose alpha et du cumul de dose alpha sur le régime de cinétique initiale ont montré que la valeur de la vitesse associée à ce régime n'est pas modifiée.

##### 4.4.2 Régime de cinétique résiduelle

L'hypothèse d'un impact du cumul de dose alpha demeure l'hypothèse privilégiée pour expliquer les résultats obtenus sur le verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , du fait des résultats des expériences sur verres pré-endommagés aux ions Au. Il est à noter qu'un cumul de dose alpha équivalent à  $10^{18}$  alpha/g serait atteint 20 ans après son élaboration, donc l'impact du cumul de dose est un paramètre à prendre en compte dès l'arrivée de l'eau en conditions de stockage. Dans ce cas, le cumul de dose induit une augmentation du coefficient de diffusion apparent des éléments du verre au sein de la pellicule d'altération (sans en modifier les mécanismes fondamentaux) et donc un retard à l'atteinte d'une vitesse donnée par rapport au verre SON68 non radioactif. De façon à comprendre l'impact sur le long terme de ce scénario, nous avons réalisé des calculs de modélisation à l'aide du modèle géochimique GRAAL ██████████ à partir des résultats les plus majorants, à savoir ceux obtenus dans le cas de verres pré-endommagés aux ions Au, ainsi qu'à partir des résultats actuels disponibles sur l'altération du verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$  (détails en Annexe 4 paragraphe 6.5). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 31. On peut voir que sur le long terme, on observe effectivement un retard à l'atteinte d'une vitesse donnée dans le cas des verres endommagés par ces irradiations. Ce décalage est fonction de l'augmentation du coefficient de diffusion apparent dans l'IRP. Pour atteindre la valeur de référence de vitesse d'altération à  $90^\circ\text{C}$  de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ , le retard est de l'ordre de quelques centaines d'années, pour les conditions étudiées dans ce calcul (augmentation du coefficient de diffusion d'un facteur allant jusqu'à 16).

Néanmoins, bien que ce ne soit pas l'hypothèse privilégiée, nous pouvons tout de même discuter d'un possible impact du débit de dose alpha sur l'altérabilité du verre. Nous avons vu qu'un débit de dose alpha inférieur ou égal à  $150 \text{ Gy/h}$  n'induit pas d'impact sur la valeur de la vitesse d'altération du verre, ce qui est donc à attendre pour des durées supérieures à 2 000 ans en conditions de stockage. Cependant, en cas d'arrivée de l'eau prématurée, nous avons vu que pour un verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , présentant à la fois un débit de dose et un cumul de dose élevés, un léger effet est observable, induisant un retard à l'atteinte de l'état stationnaire. Dans le cas où on attribuerait cet effet à l'impact du débit de dose, on en déduirait que le débit de dose décroissant rapidement, ce faible effet observé ne serait que temporaire et dès des durées plus longues ( $t > 2000$  ans), le verre se comporterait de nouveau comme le verre non radioactif, en terme de cinétique d'altération. A

	Note Technique		Page 54/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19} \alpha/g$			

titre illustratif, dans le cas d'une arrivée de l'eau très précoce et en considérant une vitesse d'altération majorée, de l'ordre de grandeur de celle obtenue à partir de l'expérience sur verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , l'épaisseur supplémentaire altérée sur cette période ( $t < 2\ 000$  ans) serait inférieure à la centaine de microns.

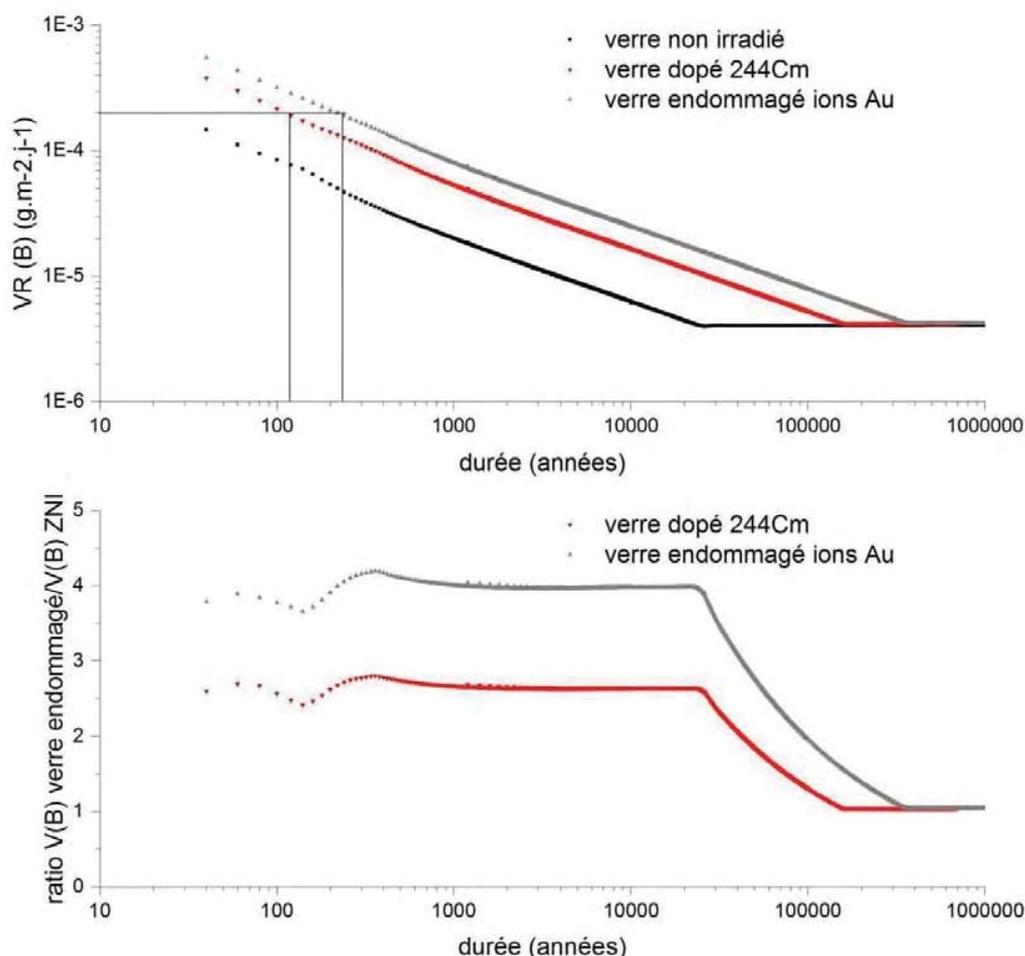


Figure 31 : En haut, évolution de la valeur de vitesse résiduelle (calculée à partir des données sur le bore) en fonction du temps pour un verre non irradié, le verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$  et dans le cas d'un verre endommagé (prise en compte d'un endommagement de type ions Au). En bas, évolution du ratio des vitesses en fonction du temps, pour chaque cas (verre dopé et verre endommagé aux ions Au). Résultats issus de la modélisation à l'aide du code GRAAL. Le paramètre qui varie ici est le coefficient de diffusion au sein de l'IRP (égal à celui du verre non irradié, multiplié par 7 dans le cas du verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , multiplié par 16 dans le cas du verre endommagé aux ions Au).

	Note Technique		Page 55/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 5. CONCLUSION

Cette note présente un état des connaissances quant à l'influence des désintégrations alpha sur le comportement à long terme du verre de type R7T7, en résumant les études ayant permis d'évaluer les effets sur la matrice vitreuse et sur le comportement de son interface réactionnelle sous eau.

Il a été montré que sous l'effet de l'accumulation de désintégrations alpha, la structure du verre évolue sensiblement du fait des rôles combinés des noyaux de recul et de la particule alpha, le noyau de recul conduisant à une évolution significative du verre par supervitrification balistique alors que la particule alpha restaure partiellement les modifications engendrées par le noyau de recul. Il en résulte une structure vitreuse modifiée présentant en particulier un nombre plus importants d'atomes de bore en coordinence 3 et d'atomes d'oxygène non-pontants, ainsi qu'un désordre accru dans son organisation à moyenne distance. Ces évolutions de structure conduisent à des modifications de certaines propriétés macroscopiques, à savoir un léger gonflement du verre et une amélioration de ses propriétés mécaniques. Ces modifications suivent une variation exponentielle avec la dose alpha avec une saturation des évolutions dès une dose de  $4 \times 10^{18}$   $\alpha/g$  correspondant à un endommagement total du verre. Cet effet plateau se poursuit à minima jusqu'à une dose de  $2,5 \times 10^{19}$   $\alpha/g$ , dose maximale étudiée sur les verres dopés en curium.

Les atomes d'hélium générés par désintégrations alpha sont incorporés dans le volume libre du verre sans conséquence sur ses propriétés macroscopiques. Il a été montré que la densité maximale de sites d'accueil d'He (Ns) dans un verre de type R7T7 était d'environ 3at%, à comparer avec la teneur en hélium générée par une dose de  $2,5 \times 10^{19}$   $\alpha/g$ , i.e. 0.07at%. Lorsque la teneur en hélium dépasse la valeur de Ns, des bulles d'hélium peuvent se former dans le verre. Par contre pour des concentrations inférieures il n'a pas été observé de bulles d'hélium, malgré l'endommagement du matériau ; seuls des clusters d'hélium sont suspectés dans des sites interstitiels plus importants. Les études de diffusion des atomes d'hélium ont montré que le gaz diffuse par l'intermédiaire des volumes libres du verre et ont permis de déterminer les coefficients de diffusion de l'hélium sur une large gamme de température, qui ne sont pas influencés par l'endommagement du matériau. A partir de ces données, une modélisation du devenir de l'hélium dans un colis de verre a été réalisée et montre que la diffusion de l'hélium contribue à limiter d'un facteur 2 à minima la concentration maximale atteinte dans le verre. Ainsi, il est attendu que l'hélium issu des désintégrations alpha reste solubilisé dans le volume libre du verre sans conséquence sur ses propriétés et sa microstructure.

Par ailleurs, les deux principales phases de l'altération décrites dans le modèle opérationnel, à savoir les étapes de vitesse initiale et de vitesse résiduelle, ont été étudiées sous irradiation en s'intéressant à l'impact potentiel du débit de dose alpha et du cumul de dose alpha.

En ce qui concerne l'étape de cinétique initiale, la valeur de la vitesse associée à ce régime n'est pas modifiée sous l'impact du débit de dose alpha ni du cumul de dose alpha. D'un point de vue mécanistique, l'hydrolyse des liaisons du réseau silicaté ne semble pas modifiée par les faibles changements de structure engendrés lors du cumul de dose, ni par les phénomènes de radiolyse générés sous irradiation alpha.

En ce qui concerne l'étape de cinétique résiduelle, quelles que soient les conditions étudiées, la phénoménologie d'altération demeure semblable à ce qui est observé hors irradiation. Pour un débit de dose alpha inférieur ou égal à 150 Gy/h (débit de dose d'un verre après 2000 ans), on ne voit pas d'impact du débit de dose sur la cinétique d'altération. Par contre, on observe une vitesse d'altération légèrement augmentée pour une même durée d'expérience dans le cas d'un verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ , présentant à la fois un débit de dose alpha élevé (23 500 Gy/h) et un cumul de dose alpha significatif ( $3 \times 10^{18}$   $\alpha/g$ ). Dans ce cas-là, l'hypothèse privilégiée est celle d'un impact du cumul de dose induisant une augmentation du coefficient de diffusion apparent au sein de l'IRP et donc un retard à l'atteinte d'une vitesse donnée. Pour la valeur de référence de vitesse d'altération à 90°C de  $2 \times 10^{-4}$   $g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ , ce retard est de l'ordre de quelques centaines d'années.

	Note Technique		Page 56/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 6. ANNEXE 1 : LES MOYENS D'ETUDES DES EFFETS DES DESINTEGRATIONS ALPHA

Les moyens d'études des effets des désintégrations alpha se composent principalement d'expériences spécifiques permettant de simuler à l'échelle du laboratoire (ordre de grandeur de l'année) le vieillissement des verres nucléaires en situation de stockage et de simulations permettant de comprendre à l'échelle atomique l'origine des phénomènes observés ou de prévoir le comportement à long terme de l'interface réactionnelle.

### 6.1 ETUDES DE VERRES RADIOACTIFS, DOPES EN ACTINIDES

Il s'agit d'incorporer dans un verre des actinides dont la teneur et la période de demi-vie sont choisis en fonction des valeurs de doses ou de débits de dose que l'on souhaite étudier.

Cette méthodologie d'étude présente l'avantage d'être la plus représentative puisqu'elle conduit à une irradiation de l'ensemble du volume du verre identique au cas réel et qu'elle réunit toutes les composantes de la désintégration alpha, (effets des particules chargées, conséquences de l'accumulation d'He). Cette méthode est celle adoptée en majorité par la communauté scientifique [Matzke 88] et « l'International Standard Organization » pour tester la stabilité des matrices de confinement des déchets nucléaires de haute activité soumis aux désintégrations  $\alpha$ . Par contre, elle présente l'inconvénient de travailler sur des échantillons radioactifs, ce qui limite les possibilités de caractérisation aux techniques disponibles dans cet environnement.

Dans le cadre des études portant sur la dose cumulée, le choix s'est porté sur des actinides de périodes courtes afin d'accumuler rapidement des doses de désintégrations alpha les plus importantes possibles. Mais, compte tenu de l'intégration plus rapide des doses de désintégrations dans ces matériaux d'étude qu'en situation réelle de stockage, la question relative à l'effet de la vitesse d'intégration (ou débit de dose) doit être évaluée. Ceci est réalisé par le biais de l'élaboration de matériaux comportant des teneurs en dopant différentes permettant à la fois l'étude des effets d'accumulation de doses de désintégrations mais aussi de vitesses d'accumulation de doses.

Entre 2001 et 2004, 4 verres SON68 (verre de type R7T7 avec simulation des produits de fission par des éléments non radioactifs) dopés à 0,04, 0,4, 1,2 et 3,25wt% en  $^{244}\text{CmO}_2$  ont été élaborés dans l'installation DHA d'Atalante afin d'appréhender l'effet de la dose de désintégrations alpha mais également l'effet du débit de dose d'intégration [Peuget 06a]. En 2008, un verre de composition chimique simplifié dopé à 0.7wt% en  $^{244}\text{CmO}_2$  a été élaboré afin de pouvoir corrélérer plus aisément les modifications de propriétés macroscopiques aux modifications structurales. En effet la simplification chimique de la composition du verre permet une description structurale plus complète du verre, notamment en offrant la possibilité d'utiliser la technique RMN et en facilitant également l'interprétation des spectres Raman.

Les propriétés macroscopiques de ces verres (densité, module élastique, dureté, ténacité, vitesse initiale d'altération), leur microstructure et structure ont été suivies périodiquement en fonction du temps. La composition chimique est donnée dans le tableau 1, le détail de techniques de caractérisation est décrit dans les références [Peuget 06a, 06b, 07, 08, Mendoza 12].

En ce qui concerne les études portant sur l'évaluation de l'effet du débit de dose, le choix de l'élément dopant est crucial car selon sa période de désintégration, on pourra accéder à différents ordres de grandeur de débits de dose, pour une même teneur en élément dopant. Dans ce cas, des verres élaborés dans les années 80 dans les laboratoires Vulcain de l'Atelier Pilote de Marcoule, dopés en  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238/239}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Am}$  à 0.85% en masse d'oxyde ont été considérés en parallèle des verres dopés en  $^{244}\text{Cm}$  précédemment décrits.

	Note Technique		Page 57/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 6.2 IRRADIATIONS EXTERNES

Cette méthodologie d'étude consiste à irradier des verres inactifs par des ions de manière à étudier les effets des interactions électroniques et nucléaires. Il est possible d'étudier les effets propres à chaque interaction en utilisant un seul faisceau d'ions ou d'étudier les effets couplés en utilisant deux faisceaux d'ions, soit de manière séquentielle ou simultanée.

L'irradiation par des particules chargées de faibles masses et fortes énergies permet d'étudier l'effet des interactions inélastiques. L'emploi de particules chargées de fortes masses atomiques permet quant à elle d'obtenir des niveaux d'interactions nucléaires équivalents à ceux provoqués par les noyaux de recul. Par contre, ce dernier type d'irradiation comporte toujours une part d'interactions électroniques qui varie selon l'énergie des ions lourds incidents. Aussi, pour étudier l'effet de l'énergie nucléaire déposée, il peut être intéressant de comparer différents ions lourds de manière à obtenir des rapports variables entre les énergies nucléaires et électroniques déposées.

Les effets perturbateurs liés aux forts débits de doses injectés et aux faibles volumes irradiés sont les inconvénients majeurs dont souffre ce type d'expérimentation. La connaissance précise de ceux-ci permet par comparaison avec les résultats des autres axes de discerner les effets pertinents des artefacts expérimentaux.

Différents types d'irradiations externes, aux ions d'hélium, de krypton et d'or [Peuget 06b, DeBonfils 07a,b, 10, Bureau 08a,b, Mendoza 14, Mir 15a, b] ont été mises en œuvre pour quantifier les effets des interactions électroniques et nucléaires et ainsi de mieux préciser l'origine des phénomènes observés.

En plus du verre de type R7T7, des verres simplifiés ont également été irradiés afin de faciliter les analyses structurales [DeBonfils 07a,b, 10, Bureau 08a,b, Mendoza 14, Mir 15a, b]. Ceci a nécessité dans un premier temps de vérifier que les irradiations conduisaient à des évolutions de propriétés similaires [DeBonfils 10, Mir 15a]. Le tableau suivant regroupe les principaux verres simples étudiés.

% molaire	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>
CJ1	67.7	14.2	18.1			
CJ3 bas	61.2	12.8	16.3	7.7	2.00	
CJ3	61.2	12.8	16.3	3.9	5.8	
CJ7	63.8	13.4	17.0	4.0		1.8
CJ4	60.1	12.6	16.0	3.8	5.7	1.7

Tableau 5 : Composition chimique des verres CJ simulant le verre nucléaire de type R7T7.

## 6.3 IRRADIATION EN REACTEUR

L'objectif premier des irradiations de verres borosilicatés dans le réacteur de recherche OSIRIS du CEA Saclay est de générer de fortes teneurs en hélium d'une manière uniforme par la réaction de capture des neutrons thermiques sur les atomes de <sup>10</sup>B [Fares 11a]. Cette réaction s'écrit sous la forme <sup>10</sup>B(n, $\alpha$ )<sup>7</sup>Li (Eq. II.1) [Allen 60].



	Note Technique		Page 58/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Deux compositions de verre ont été irradiées, l'une complexe, représentative du verre industriel R7T7, l'autre simplifiée (CJ1) qui outre sa plus faible activation sous irradiation, correspond à un verre simple également étudié tant par simulation atomistique qu'expérimentalement par irradiation externe.

Néanmoins du fait des reculs des particules alpha et de lithium, émises avec des énergies respectives de 1.47 et 0.84 MeV, cette irradiation générera des dommages électroniques et nucléaires significatifs.

Ainsi, en jouant sur la durée d'irradiation, ce type d'irradiation a permis de fournir de nouveaux échantillons de verre dans lesquels des teneurs en hélium jusqu'à  $10^{20}$  He/g ont été générées avec en parallèle un dommage d'irradiation représentatif de plus de 10000 ans de stockage des verres nucléaires. Notons aussi que le dispositif d'irradiation a été dimensionné afin de garantir une température des verres inférieures à 70°C durant l'irradiation de manière à pouvoir limiter la diffusion d'hélium hors de l'échantillon et aussi de fournir des conditions de température d'irradiation comparables à celles correspondant aux verres dopés curium et aux verres irradiés aux ions (température ambiante).

Ainsi cette irradiation en réacteur permet, par comparaison des résultats avec ceux des verres dopés en curium, d'essayer de discriminer les effets de dommage d'irradiation et de génération d'hélium.

#### 6.4 MODELISATION ATOMISTIQUE

Les progrès importants effectués ces dernières années sur les capacités de calcul ont permis une simulation numérique à l'échelle atomique des phénomènes mis en jeu lors de l'auto-irradiation alpha dans les verres. Jusqu'à présent dans ce domaine ont surtout été mises en œuvre des études par dynamique moléculaire pour appréhender les effets balistiques (ou nucléaires) induits par les Noyaux de Recul (NR) émis lors des désintégrations alpha. Cette approche tire avantage du fait que la trajectoire des noyaux de recul est relativement courte, que la durée des décroissances énergétiques des projectiles primaires ou secondaires est rapide et que l'essentiel des décroissances énergétiques est de nature élastique. Ainsi, il devient possible dans des systèmes vitreux modèles de quelques dizaines à quelques centaines de milliers d'atomes, de simuler la trajectoire d'un noyau de recul et l'ensemble des phénomènes dynamiques que son passage provoque. Une vision à l'échelle atomique de la tenue du réseau vitreux sous irradiation est ainsi disponible.

Les premières études des verres nucléaires par simulation ont débuté au milieu des années 90 et ont permis de simuler la structure de verres simplifiés du verre de type R7T7 par dynamique moléculaire [Delaye 00].

Des noyaux lourds ont été accélérés à des énergies allant de quelques eV jusqu'à 70keV dans des verres modèles de base borosilicate de sodium composé de 3 à 7 oxydes. La simulation de cascades de déplacements issus de projectiles d'énergies différentes permet de limiter les temps de calculs tout en s'assurant de la représentativité des phénomènes observés dans l'ensemble de la gamme d'énergie [Delaye 05a, b]. L'accumulation de séries de cascades de déplacements a permis de simuler des doses balistiques correspondant à environ 10000 ans de stockage des verres réels [Bureau 08a, Delaye 11].

Depuis quelques années, des simulations atomistiques ont également été lancées pour étudier l'origine de l'évolution des propriétés mécaniques sous l'effet du dépôt d'énergie nucléaire [Kieu 11, Kilymis 13, 15, Barlet 14,15]. Ainsi, les mécanismes conduisant à la fracturation des verres et à la formation d'une empreinte d'indentation ont été reproduits par dynamique moléculaire. En parallèle, une étude a été menée pour quantifier les sites d'incorporation possibles pour les atomes d'hélium, avant et suite à l'impact des effets balistiques [Kerrache 14].

		Note Technique	Page 59/85
		Accord : █████	
		Réf. : █████	
		Chrono : █████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 6.5 MODELISATION DE L'INTERFACE REACTIONNELLE A L'AIDE DU MODELE GRAAL

Le modèle GRAAL (pour Glass Reactivity in Allowance for the Alteration Layer), développé au CEA, permet de décrire la cinétique complète de dissolution du verre sur une base mécanistique. Il repose sur la formation et la réactivité d'une couche d'interface dite passivante qui limite par diffusion les échanges entre la solution et le verre. Les paramètres internes du modèle GRAAL (vitesse de dissolution de l'interphase réactive passivante, coefficient de diffusion de l'eau et des éléments mobiles au sein de cette IRP, et solubilité de l'IRP) ont un sens physique précis [Frugier 08].

Dans le cas présent, l'objectif de la modélisation consiste à prendre en compte les paramètres obtenus expérimentalement sur l'étude de la dose cumulée (verres endommagés aux ions Au et verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$ ), notamment en modifiant dans le modèle GRAAL la valeur du coefficient de diffusion apparent, dans l'objectif de se projeter sur le long terme.

Pour ce faire, deux étapes se sont succédées : d'abord modéliser les résultats expérimentaux afin de vérifier la cohérence des paramètres rentrés, puis se projeter sur le long terme.

Pour la première étape de modélisation des résultats expérimentaux obtenus sur les verres pré-endommagés, les conditions des expériences ont été imposées :

- S/V de  $200 \text{ cm}^{-1}$ ,
- conditions statiques,
- température de  $90^\circ\text{C}$ ,
- pH de 9,3 (pH expérimentalement mesuré),
- et utilisation de deux valeurs de coefficient de diffusion :
  - o Le coefficient de diffusion utilisé pour modéliser le comportement d'un verre non irradié (ZNI)
  - o La valeur du coefficient de diffusion apparent issue de son ajustement aux données expérimentales (à savoir une valeur 16 fois supérieure dans le cas des verres endommagés à une dose  $> 10^{18}$  alpha/g par rapport aux zones non irradiées ZNI).

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 32. On peut voir que l'allure générale des courbes est globalement bien représentée par modélisation, ce qui montre que l'augmentation du coefficient de diffusion permet bien de rendre compte des résultats expérimentaux.

A partir de ces paramètres d'entrée, nous nous sommes projetés sur le long terme, entre 10 000 ans et 1 million d'années. Pour cela, il a fallu prévoir un ajustement supplémentaire afin de ne pas induire de trop fortes concentrations de certaines espèces relâchées dans le milieu. De ce fait, un léger débit ( $Q/S = 10^{-10} - 10^{-8} \text{ m/j}$ ) ainsi que différentes valeurs de rapport S/V ( $S/V = 2 \text{ à } 200 \text{ cm}^{-1}$ ), valeurs représentatives des conditions attendues en stockage, ont été imposés pour ces calculs. Les résultats obtenus dans le cas  $S/V = 2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Q/S = 10^{-8} \text{ m/j}$  sur 1 million d'années sont présentés dans le corps du document. Une projection sur le long terme à partir de la valeur du coefficient de diffusion apparent expérimentalement déterminé pour le verre dopé en  $^{244}\text{CmO}_2$  a également été réalisée (coefficient de diffusion apparent multiplié d'un facteur 7).

Enfin, il est à noter que selon la valeur de Q/S, les vitesses d'altération du verre diminuent au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur « plancher » (de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  pour un Q/S de  $10^{-8} \text{ m/j}$ ), valeur pour laquelle l'altération devient pilotée par le flux extérieur.



Accord : ██████████

Réf. : ██████████

Chrono : ██████████

Date : 09/05/2016

Indice : A

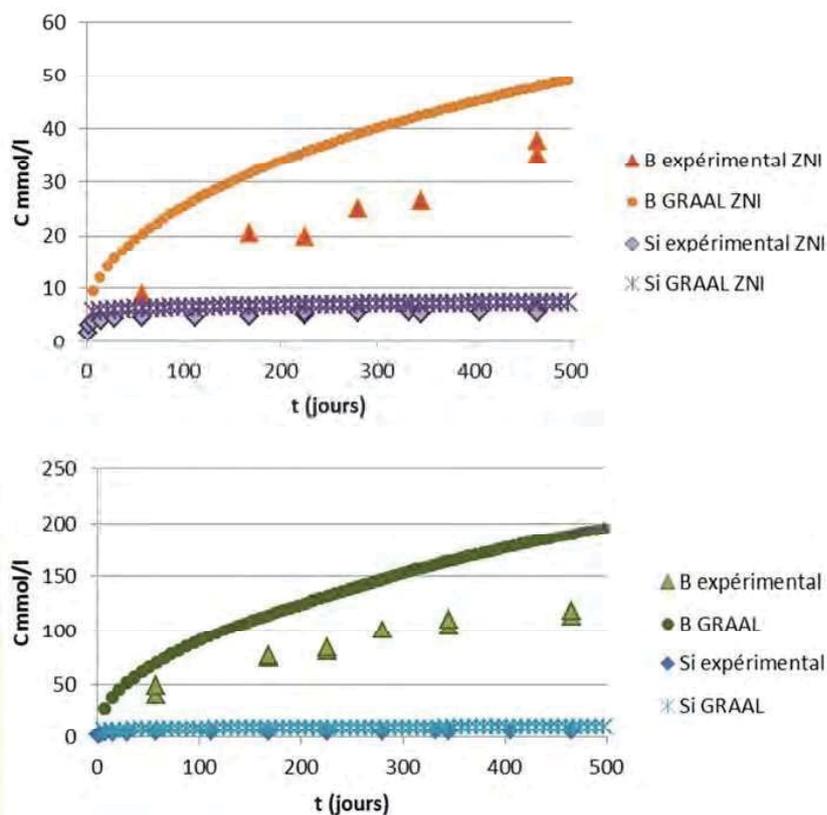
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à  $2,5 \times 10^{19}$   $\alpha/g$ 

Figure 32 : Modélisation des expériences réalisées sur verres pré-endommagés aux ions Au ( $90^{\circ}\text{C}$ ,  $200\text{ cm}^{-1}$ , milieu statique,  $\text{pH} = 9,3$ ). Figure du haut : comparaison modélisation – expérience d'après les résultats sur zone non irradiée (ZNI – valeur du coefficient de diffusion dans l'IRP identique à celle du verre sain non irradié). Figure du bas : comparaison modélisation – expérience d'après les résultats obtenus sur verre endommagés à des doses  $> 10^{18}$   $\alpha/g$  (valeur du coefficient de diffusion dans l'IRP égal à 16 fois celui du verre non irradié).

	Note Technique		Page 61/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 7. ANNEXE 2 : LIEN STRUCTURE/PROPRIETES

Le but de cette annexe est de détailler les résultats des études ayant permis d'établir un lien entre la structure des verres et leurs propriétés macroscopiques. Il s'agit ainsi de répondre à la question suivante : les évolutions de structure expliquent-elles les évolutions de propriétés macroscopiques ?

### 7.1 DENSITE

La simulation par la dynamique moléculaire classique de l'accumulation de cascades de déplacements, comme on l'a vu Figure 5, a permis de reproduire le gonflement puis la saturation de structures de verres nucléaires simplifiés. Conjointement au gonflement, l'indice de polymérisation, qui permet de quantifier le nombre de liaisons chimiques au sein de la structure, diminue ce qui s'explique principalement par la décroissance de la coordinence moyenne des atomes de Bore. Le processus de dépolymérisation autour des atomes de Bore explique en partie le gonflement observé sous l'effet de l'accumulation des chocs balistiques. En effet, l'analyse des volumes locaux des différents ions montre que les atomes de B en coordinence 3 occupent un volume local plus important que les atomes de B en coordinence 4 [Delaye 02]. La décroissance de la coordinence moyenne des atomes de B induit donc logiquement un gonflement de la structure.

Lorsque les volumes locaux sont analysés (volumes de Voronoï), on constate une augmentation importante des valeurs autour des atomes de Bore (entre +15% et +19% selon le verre considéré) et des atomes de Na (entre +11% et +13% selon le verre considéré) alors que la modification reste plus faible autour des atomes de Si (moins de +3% dans tous les cas). Ceci témoigne de la grande stabilité de l'environnement des Si qui reste tétraédrique sans déformation importante malgré le gonflement. Les augmentations plus élevées autour des atomes de B et de Na témoignent d'une part de la baisse de coordinence des atomes de B (le volume de Voronoï d'un atome de Bore de coordinence 3 est plus élevé que celui d'un atome de Bore de coordinence 4) et d'autre part du changement du rôle d'une partie des atomes de Na qui de compensateurs de charge deviennent modificateurs de réseau.

Une autre source de gonflement a également été identifiée. Le passage d'un projectile engendre la formation d'une trace au sein de laquelle de multiples collisions binaires se produisent, conduisant à l'échauffement de la structure et à des migrations atomiques. Ainsi, il a été constaté en fin de cascade de déplacements une baisse de la densité atomique au cœur de la zone perturbée. En particulier, suite à la simulation d'une cascade de déplacements de 70keV, différentes zones du cœur ont été identifiées et l'évolution de leur densité atomique a été tracée en fonction de l'énergie des projectiles entrants [Delaye 06]. Une non linéarité a été mise en évidence entre la baisse de la densité atomique locale et l'énergie du projectile entrant, avec un maximum observé pour une énergie intermédiaire (Figure 33).

	Note Technique		Page 62/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

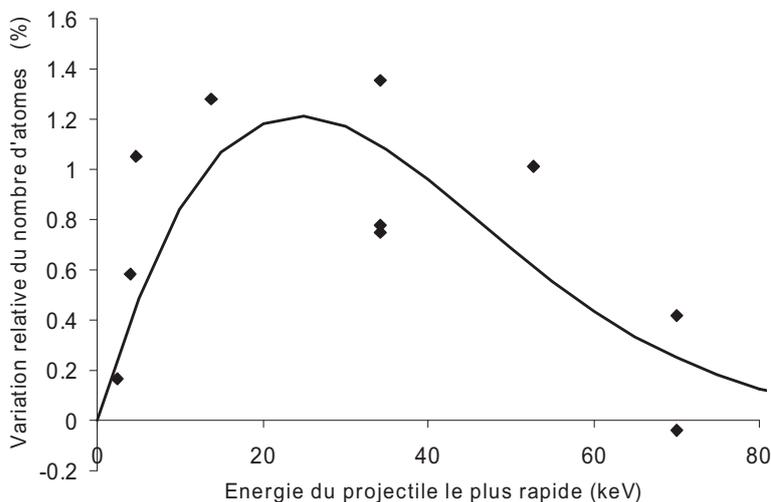


Figure 33 : Variation relative du nombre d'atomes dans différentes régions au cœur d'une cascade de 70keV en fonction de l'énergie du projectile entrant le plus rapide.

Une compétition se produit entre la série de déplacements induite par le projectile entrant et l'agitation générée par l'échauffement. Pour les faibles énergies, les collisions binaires restent peu nombreuses, ce qui limite la variation de la densité atomique. Pour les fortes énergies, les perturbations engendrées par le projectile sont recuites pour une bonne partie suite aux relaxations structurales engendrées par l'agitation thermique. En conséquence, la perturbation est maximale pour un niveau d'énergie intermédiaire.

Il a enfin été montré, ce qui constitue une validation du modèle de trempe thermique exposé au paragraphe 3.5.5, que la quantité d'atomes d'oxygène déplacés une seule fois (c'est-à-dire n'ayant subi qu'un seul choc) est calquée sur l'évolution du gonflement, ce qui n'est plus le cas lorsque les atomes d'oxygène déplacés deux fois ou plus sont considérés (Figure 34). Ceci confirme qu'il suffit du passage d'un projectile dans une région pour atteindre l'endommagement maximal, le passage d'un second projectile ne rajoutant pas de modifications supplémentaires. Ce résultat a été obtenu par l'analyse des déplacements atomiques dans un verre CJ1 soumis à une série de cascades de déplacements de 4keV.

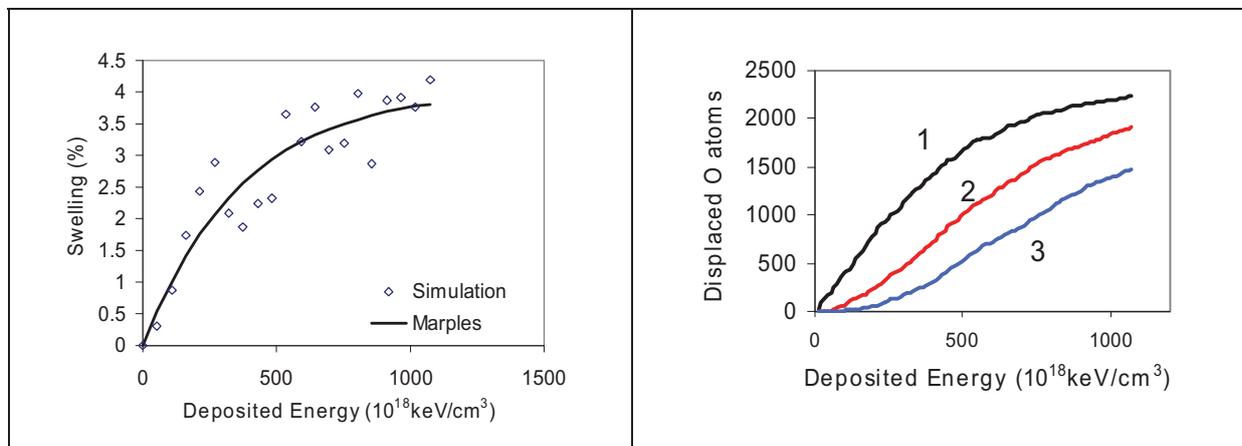


Figure 34 : A gauche : gonflement en fonction de l'énergie déposée pendant l'accumulation de 100 cascades de 600eV dans le verre CJ1 (en trait plein, l'ajustement du gonflement par un modèle de d'impact direct). A droite : évolution en fonction de l'énergie déposée du nombre d'atomes d'oxygène déplacés 1, 2 ou 3 fois (respectivement en noir, rouge et bleu).

## 7.2 PROPRIETES MECANIQUES

### Module d'Young et module de compressibilité

Les résultats des études de modélisation par dynamique moléculaire ont montré une corrélation linéaire entre la diminution du module d'Young et la dépolymérisation du réseau vitreux induite par l'irradiation [Deladerrière 08, Peugeot 14a]. Dans une structure de verre CJ1 irradiée par une série de cascades de 4keV, les vitesses de propagation longitudinale et transversale ont été mesurées en fonction de l'énergie nucléaire déposée, ce qui permet d'accéder au module d'Young selon la relation suivante :

$$E = \rho \frac{V_T^2(3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2}$$

Avec  $\rho$  la densité, et  $V_L$  et  $V_T$  respectivement les vitesses de propagation longitudinale et transversale.

Comme des études expérimentales l'ont montré [Peugeot 14a], le module d'Young diminue puis sature au fur et à mesure de la croissance de l'énergie nucléaire déposée, en cohérence avec les observations expérimentales. L'explication logique de ce phénomène tient dans la baisse de la polymérisation du réseau vitreux avec l'accumulation des chocs balistiques. Le nombre plus faible des liaisons chimiques entre les ions limite la transmission des ondes d'un point à un autre du verre, ce qui ralentit les vitesses de propagation avec pour conséquence, un abaissement du module d'Young.

D'autre part, dans un verre CJ1 ayant accumulé une série de cascades de 4keV, le tracé des courbes énergie – volume (Figure 35), c'est-à-dire les courbes corrélant l'énergie potentielle de la structure avec son volume, a permis d'en extraire le module de compressibilité grâce à un ajustement par l'équation de Birch – Murnaghan. La baisse de la courbure visible sur la Figure 35 traduit un abaissement du module de compressibilité, d'environ 30% dans le cas présent. Cette tendance est en cohérence avec les observations expérimentales.

	Note Technique		Page 64/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

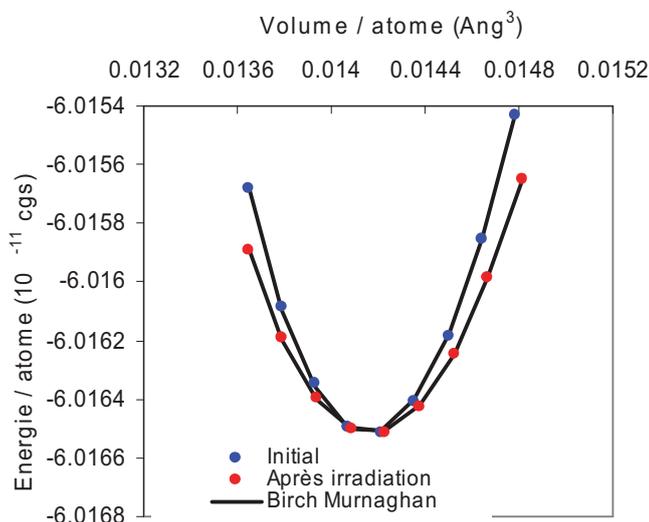


Figure 35 : Courbe énergie – volume dans le verre CJ1 avant irradiation et après irradiation par une série de cascades de 4keV.

### Ténacité et Dureté

Il est intéressant de discuter des variations de ténacité et de dureté observées sous irradiation en regard du concept de fragilité des verres défini par Lawn et Marshall [Lawn 79] comme le rapport entre la dureté et la ténacité  $B = Hv/Kc$ .

Plus un verre se déforme (abaissement de la dureté) et plus il est résistant à la fracturation (augmentation de la ténacité) et moins il est fragile. La plus faible dureté et la plus forte ténacité des verres irradiés par les désintégrations alpha se traduisent ainsi par une diminution de sa fragilité qui passe de  $8$  à  $4 \mu m^{-1/2}$  (calculée à partir des données quantitatives mesurées par Matzke [Matzke 97]).

Pour expliquer ces évolutions de propriétés, certains auteurs ont supposé que :

- ñ d'une part, la présence de bulles ou de modifications microstructurales pourrait être à l'origine de la modification de ténacité [Inagaki 93],
- ñ d'autre part, la mise en compression de l'extérieur des traces des noyaux de recul [Matzke 97] renforcerait localement le matériau.

La diminution de fragilité pourrait aussi trouver son origine dans l'augmentation du caractère plastique du verre irradié. Une approche similaire à celle proposée par [Ito 04] concernant la fragilité des verres d'aluminosilicate pourrait être appliquée. Ito utilise la relation suivante entre la zone de déformation plastique en fond de fissures et la fragilité du verre  $B$  :

$$R = \frac{p}{8} \left( \frac{a}{B} \right)^2$$

Où  $a$  est une constante variant entre 1.6 et 1.9 pour la plupart des verres. Cette expression montre ainsi que les verres les moins fragiles présentent les déformations les plus grandes, du fait d'une relaxation plus facile des contraintes mécaniques en fond de fissures. Il est vraisemblable que les modifications structurales induites par l'auto-irradiation alpha permettent une déformation plus aisée du

	Note Technique		Page 65/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

verre conduisant ainsi à une diminution de sa fragilité. En particulier l'existence d'espèces  $BO_3$  triangulaires planes en quantité plus importante dans le verre irradié ainsi que l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène non pontants seraient des facteurs modifiant les déformations plastiques du matériau par écoulement visqueux et impactant donc ses propriétés mécaniques.

Des études récentes par simulation de dynamique moléculaire de la fracturation de verres simples tendent à confirmer ces conclusions [Kieu 11, Kieu 12]. Ainsi trois verres à base de  $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$  ont été simulés. Le premier verre contient un faible rapport  $[Na_2O]/[B_2O_3]$ , le second reproduit les proportions molaires relatives du verre de type R7T7 et le troisième présente un rapport  $[Na_2O]/[B_2O_3]$  plus élevé.

Les verres ont été fracturés en appliquant une traction progressive sur les bords supérieurs et inférieurs des boîtes de simulation. Les boîtes de simulation sont parallélépipédiques avec une encoche pratiquée sur une des surfaces pour guider la fracture.

Le mécanisme de fracturation est une succession de quatre étapes : nucléation des cavités, croissance des cavités, coalescence des cavités et décohésion (voir la Figure 36).

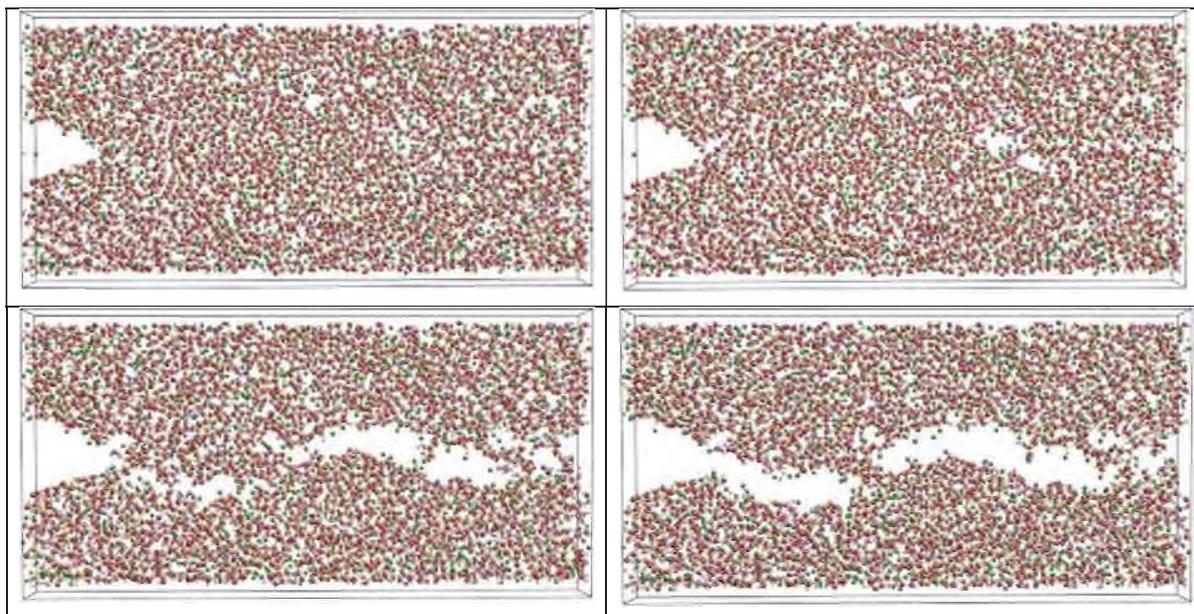


Figure 36 : Mécanismes de fracturation d'un verre à base de  $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ . Après 26ps : nucléation des cavités (en haut à gauche). Après 32ps : croissance des cavités (en haut à droite). Après 40ps : coalescence des cavités (en bas à gauche). Après 44ps : décohésion (en bas à droite).

La nucléation des cavités commence lors de la phase élastique (partie linéaire de la courbe contrainte – déformation, voir la Figure 37), alors que la croissance et la coalescence des cavités correspondent à la phase plastique (partie non linéaire des courbes contrainte – déformation, au-delà de la limite élastique).

	Note Technique		Page 66/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ α/g			

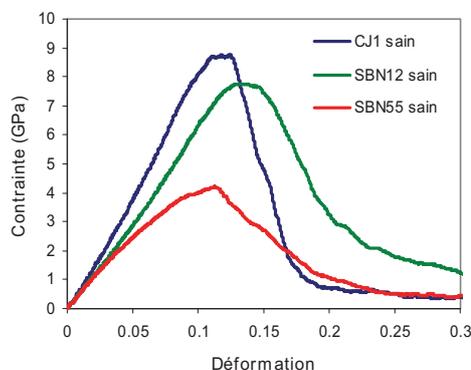


Figure 37 : Courbes contrainte – déformation de trois verres à base de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .

La nucléation des cavités se déroule différemment selon la composition du verre. Ainsi, dans le premier verre (faible rapport  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ ), les cavités se forment principalement par rupture de liaisons chimiques dans des régions riches en anneaux de grandes tailles. Au contraire, dans les verres caractérisés par un plus fort rapport  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ , il existe de nombreuses régions enrichies en Na et en atomes d'oxygène non pontants, et les cavités se forment préférentiellement dans ces régions.

Il apparaît d'autre part que la croissance et la coalescence des cavités est corrélée à la concentration en atomes de bore en coordinence 3. Les atomes de bore tricoordonnés permettent d'absorber une grande partie de la déformation et limitent de ce fait la croissance des cavités, ce qui a pour conséquence un allongement de la phase plastique, et au final une augmentation de la ténacité.

Pour mieux comprendre les effets de l'irradiation sur la fracturation, et en particulier l'effet de l'accroissement du désordre structural associé aux effets balistiques, les verres ont été désordonnés par application d'une vitesse de trempe élevée. L'accélération de la trempe permet de fabriquer des verres gonflés, dépolymérisés et désordonnés, considérés comme des analogues des verres irradiés par des ions.

Le comportement à la fracturation de ces verres a été simulé. Sur le plan structural, l'accélération de la trempe conduit à un accroissement du degré de désordre et de la dépolymérisation avec conversion de bore tétra coordonnés en bore tri coordonnés accompagnées de la formation de sodium modificateurs de réseau. Au niveau topologique, la nucléation des cavités se trouve facilitée dans le sens où un plus grand nombre se forment, mais leur croissance est ralentie en raison de l'augmentation de la plasticité.

La modification de la ténacité après irradiation est ainsi liée à la modification des mécanismes de nucléation, de croissance et de coalescence des cavités, eux-mêmes directement en lien avec la plasticité, et donc les écoulements dynamiques au sein du matériau. Deux processus s'opposent. D'un côté, l'augmentation en Na modificateurs et l'accumulation de volume libre accompagnant le gonflement favorisent la nucléation des cavités, mais d'un autre côté, l'augmentation du nombre d'atomes de bore tri coordonnés, en réduisant les contraintes locales, limite leur croissance et leur coalescence. Le premier processus aura pour effet de faciliter la fracturation alors que le second aura pour effet d'augmenter la résistance du matériau.

C'est pourquoi, au final, selon la composition du verre considéré, les calculs ont abouti à la conclusion que la ténacité pouvait soit diminuer soit augmenter. Dans le cas du verre nucléaire simplifié (le verre CJ1), une augmentation de la ténacité est constatée, en accord avec les observations expérimentales, ce qui signifie que pour cette composition, les mécanismes favorisant la plasticité l'emporte sur ceux qui favorisent la cavitation.

		Note Technique	Page 67/85
		Accord : █████	
		Réf. : █████	
		Chrono : █████	
		Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Ces études de base se poursuivent, afin de valider ces hypothèses et notamment le fait que la ténacité peut évoluer dans un sens ou dans l'autre selon la composition chimique considérée et le poids relatif des deux processus antagonistes.

Pour ce qui concerne la dureté, la technique de la dynamique moléculaire a également été mise à contribution pour simuler la nanoindentation de boîtes de simulation reproduisant les mêmes trois compositions de verres ternaires à base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  [Kilymis 14]. Après introduction d'une surface et stabilisation de la structure, la technique consiste, à l'image d'une expérience de laboratoire, à enfoncer dans le volume puis à retirer une pointe d'indentation. Ici, une pointe de type Vickers, fabriquée avec des atomes de C, est utilisée. La Figure 38 illustre la technique. On y distingue la position de la pointe d'indentation s'appêtant à marquer l'une des surfaces.

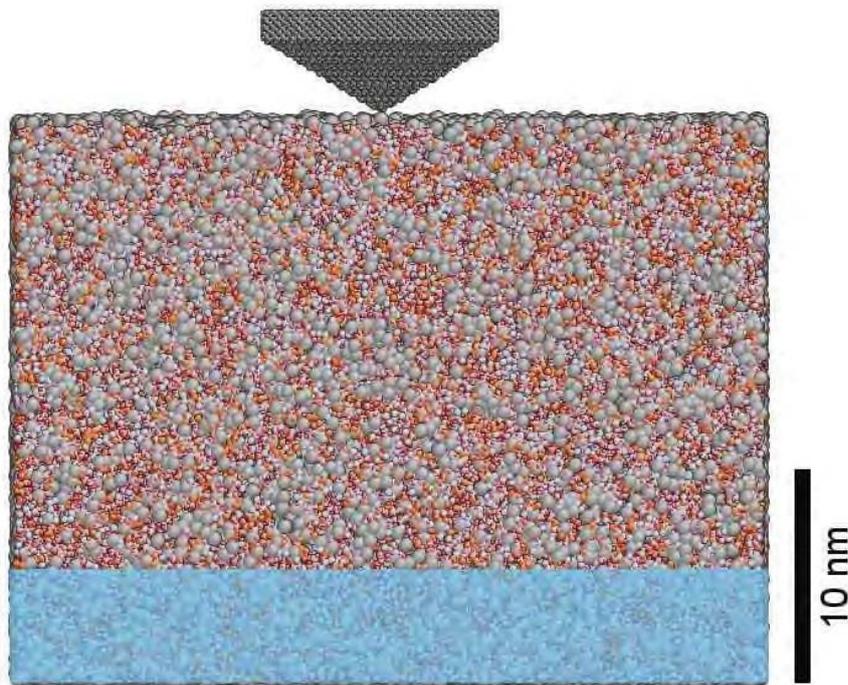


Figure 38 : Représentation d'une boîte de simulation dont une des surfaces va être indentée par une pointe constituée d'atomes de carbone.

Pour limiter les temps de calcul, la vitesse de pénétration de la pointe est fixée à 10m/s. Un temps de latence de 50ps, durant lequel la pointe reste figée dans sa position de pénétration maximale, est imposé avant son retrait. Comme pour les simulations de la fracturation, des systèmes désordonnés par une trempe rapide, représentatifs de structures irradiées, ont été utilisés conjointement aux structures initiales saines.

Les profils de l'empreinte d'indentation, pour les trois verres simulés, sont représentés sur la Figure 39. La pointe, à charge imposée constante, pénètre plus profondément dans le matériau désordonné que dans le matériau sain. La plus grande plasticité du verre désordonné, favorisé à nouveau par l'augmentation du rapport  $^{[3]}\text{B}/^{[4]}\text{B}$ , est à l'origine de cet écart.

	Note Technique	Page 68/85
	Accord : ██████████	
	Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████	
Date : 09/05/2016		Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$		

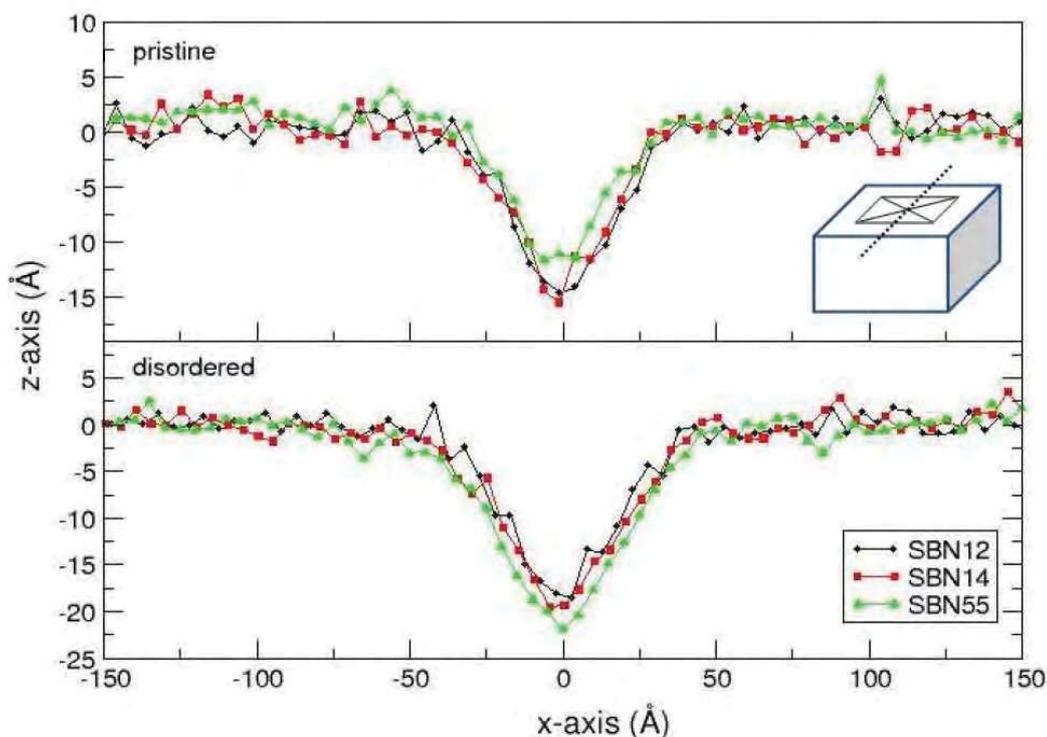


Figure 39 : Profil de l'empreinte dans les verres sains et désordonnés créée par la pointe d'indentation en carbone.

La méthode d'Oliver et Pharr [Oliver 04] a été utilisée pour estimer la valeur de la dureté. Cette méthode s'appuie sur la forme de la courbe charge – profondeur de pénétration pendant la phase de décharge pour en extraire la raideur, la surface de contact entre la pointe et le matériau et finalement la dureté. Le tableau suivant recense les valeurs des duretés dans les verres sains et désordonnés pour les trois compositions étudiées, ainsi que la variation relative.

Verre	Dureté (verre sain)	Dureté désordonné	(verre)	Variation relative
SBN12	4.40 GPa	3.37 GPa		-23.4%
CJ1	5.45 GPa	3.92 GPa		-28.1%
SBN55	4.33 GPa	2.49 GPa		-42.5%

Tableau 6 : Estimation de la dureté dans les verres sains et désordonnés par la méthode de Oliver et Pharr [Oliver 04]. La variation relative est donnée dans la dernière colonne.

	Note Technique		Page 69/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Il est intéressant d'interpréter l'évolution de la dureté dans les verres sains sur la base de l'évolution des concentrations de B tri coordonnés et d'O non pontants (Figure 40). On s'aperçoit que la dureté augmente quand le pourcentage de B tricoordonné diminue (passage SBN12 vers SBN14) et que la dureté diminue quand le pourcentage d'O non pontants augmente (passage SBN14 vers SBN55). Comme dans les verres irradiés, à la fois le pourcentage de B tricoordonné et le pourcentage d'O non pontants augmentent, on observe logiquement une diminution de la dureté quelle que soit la composition. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales.

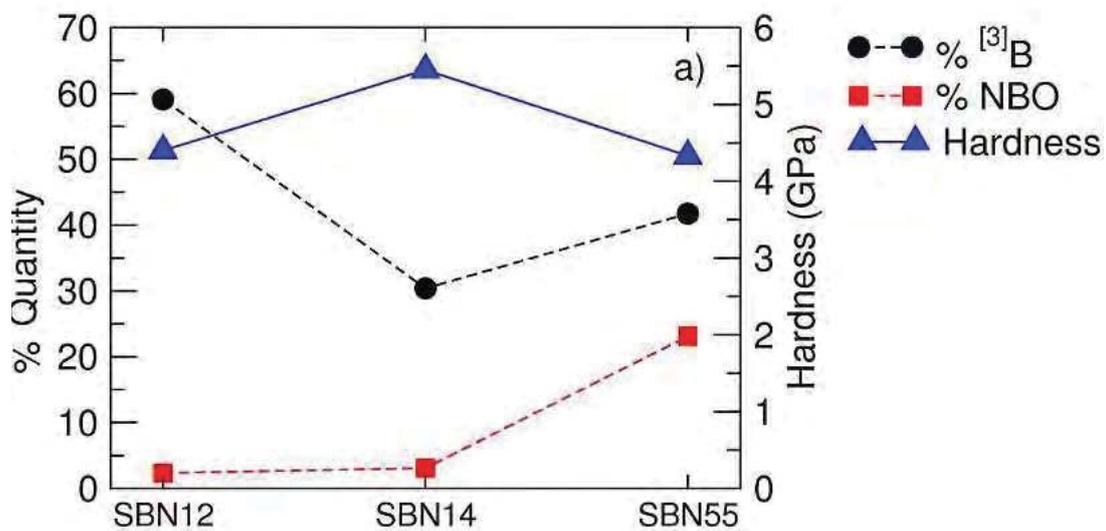


Figure 40 : Evolution de la dureté (en bleu), du pourcentage de B tri coordonné (en noir) et du pourcentage d'O non pontants (en rouge) dans les verres SBN12, SBN14 et SBN55 sains.

Il est également probable que l'augmentation de volume libre dans les verres désordonnés, associé au gonflement, favorise la pénétration de la pointe d'indentation, et donc amène à une diminution supplémentaire de la dureté.

Il apparait donc que les effets structuraux associés au dépôt d'énergie nucléaire permettent d'expliquer les évolutions des différentes propriétés élastiques et mécaniques sous irradiation : baisse des modules élastiques, baisse de la dureté, augmentation de la ténacité. Les modélisations par dynamique moléculaire ont permis de corréliser plus finement les mécanismes atomiques préluant aux déformations ou à la fracturation des verres avec les évolutions des grandeurs macroscopiques. L'origine essentiellement balistique des évolutions des propriétés mécaniques mises en évidence par les expériences de laboratoire est donc confirmée et expliquée par les modélisations atomistiques.

	Note Technique		Page 70/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 8. ANNEXE 3 : DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES ATOMES D'HELIUM

Différentes approches expérimentales ont été mises en œuvre pour étudier la diffusion d'hélium au sein du verre de type R7T7, à savoir :

- des analyses de relâchement d'hélium lors de recuits de verres non endommagés inactifs, dopés en curium ou irradiés en réacteur via la réaction  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  [Fares 11a],
- des analyses d'évolution des profils de concentration en hélium lors de recuits de verres implantés par des ions d'hélium [Chamssedine 10, Bes 13].

### Etudes de relâchement d'hélium

A partir des résultats de ces expériences et notamment de l'analyse des variations temporelles de relâchement d'hélium ou des profils de concentration dans le verre, il est possible par simulation d'évaluer les mécanismes de migration d'hélium dans le verre et aussi d'en déduire les paramètres physiques associés.

En l'occurrence, les évolutions de relâchement d'hélium au cours du temps, que ce soit sur les verres inactifs, dopés en curium ou irradiés en réacteur, sont toutes compatibles avec la diffusion d'une seule population d'atomes d'hélium solubilisés dans le volume libre du verre (Figure 41) [Fares 11a,b]. En effet, un modèle intégrant un seul mécanisme de diffusion permet de simuler correctement les courbes de relâchement en fonction du temps.

Ces simulations ont également permis de déterminer la variation des coefficients de diffusion avec la température pour chaque matériau (Figure 42). Des valeurs très proches ont été obtenues quel que soit l'état d'endommagement du verre et la concentration en hélium. L'énergie d'activation associée à la diffusion d'hélium est pour tous ces matériaux d'environ 0.61 eV, ce qui traduit l'absence d'influence du dommage généré par l'accumulation de désintégrations alpha ou par l'irradiation en réacteur sur la diffusion d'hélium.

Au cours des recuits réalisés s'étendant entre 150 et 450°C, aucun retard à la diffusion pouvant traduire le piégeage d'hélium dans des bulles (préexistantes ou en formation pendant le recuit) n'a été observé, ce qui signifie qu'il ne peut pas exister dans le verre des bulles d'hélium en quantité significative ou alors, s'il en existe, celles-ci se remettent en solution rapidement lorsque la concentration d'hélium solubilisé dans le volume libre du verre diminue avec le temps de diffusion.

L'absence d'effet associé à l'accumulation de désintégrations alpha sur la diffusion de l'hélium peut à première vue apparaître surprenant alors que certaines modifications structurales ont été mises en évidence dans les paragraphes précédents. Notons aussi que dans la plupart des matériaux sensibles à l'irradiation, la diffusion de l'hélium est généralement aussi affectée. Par contre du fait du mécanisme de diffusion d'hélium dans les verres d'oxydes, à savoir par le volume libre du verre, une modification de la diffusion nécessiterait une modification importante de la structure du verre et en particulier de son ordre à moyenne distance (interconnexion des volumes libres, modification importante de la distribution de volume libre accessible à l'hélium), ce qui n'est pas le cas pour le verre de type R7T7. Ainsi, les faibles évolutions structurales sous auto-irradiation alpha observées dans le verre de type R7T7 n'apparaissent pas suffisantes pour conduire à une modification significative de sa topologie pouvant affecter la diffusion de l'hélium.



Accord : ██████████

Réf. : ██████████

Chrono : ██████████

Date : 09/05/2016

Indice : A

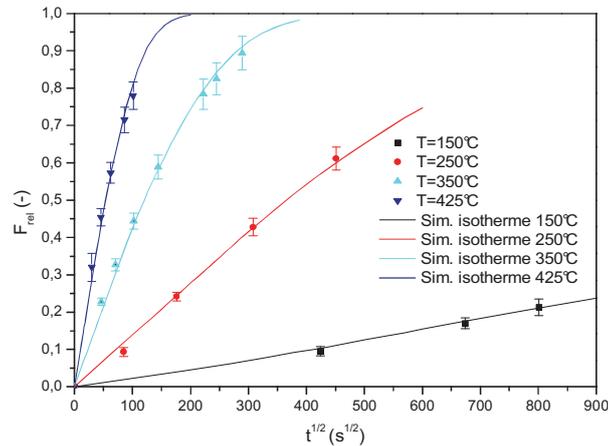
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à  $2,5 \times 10^{19} \alpha/g$ 

Figure 41 : Evolution des fractions d'hélium relâchées au cours du temps pour 4 recuits isothermes sur un verre R7T7 dopé en curium après une dose de désintégrations alpha de  $1,2 \times 10^{19} \alpha.g^{-1}$ . Les courbes en trait plein correspondent aux résultats de simulations faisant intervenir uniquement la diffusion d'une population solubilisée dans le volume libre du verre.

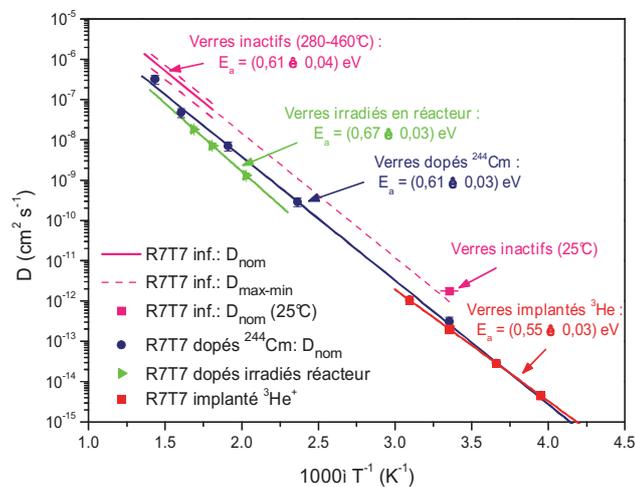


Figure 42 : Coefficients de diffusion d'hélium dans des verres de type R7T7, inactifs, implantés en hélium (fluence de  $2 \times 10^{16} \text{ions.cm}^{-2}$ ), dopés en curium (dose de  $1,2 \times 10^{19} \alpha.g^{-1}$ ) et irradiés en réacteur (dose de  $2,1 \times 10^{20} (n,\alpha).g^{-1}$ ), d'après [Fares 11a].

#### Etudes de suivi des profils d'hélium implanté

Chamssedine et al. [Chamssedine 10], Bes et al [Bes 13] ont étudié la diffusion de l'hélium dans un verre R7T7 inactif par implantation ionique (implantation à  $-130^\circ\text{C}$ ) en suivant l'évolution en fonction des recuits des profils implantés. Les profils ont révélé un phénomène de piégeage d'une partie de l'hélium implanté ( $\sim 20\%$ ) (cercles en pointillés dans la Figure 43) qui pourrait trouver son origine dans l'existence de clusters voire de nano-bulles d'hélium compte tenu des observations faites par MET in-situ sur les verres implantés en hélium.

	Note Technique		Page 72/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ α/g			

L'analyse après recuit des évolutions des profils de concentration en hélium montre que la fraction piégée disparaît progressivement après un recuit à basse température mettant en évidence un phénomène de remise en solution (cercles en pointillés dans la Figure 43). Il a également été observé par MET une remise en solution de certaines bulles après recuit à température ambiante, mais d'autres persistent néanmoins. Il n'est pas possible compte tenu de la faible densité de bulles de quantifier leur fraction et de poursuivre un raisonnement quantitatif pour comparer ces deux types d'expériences.

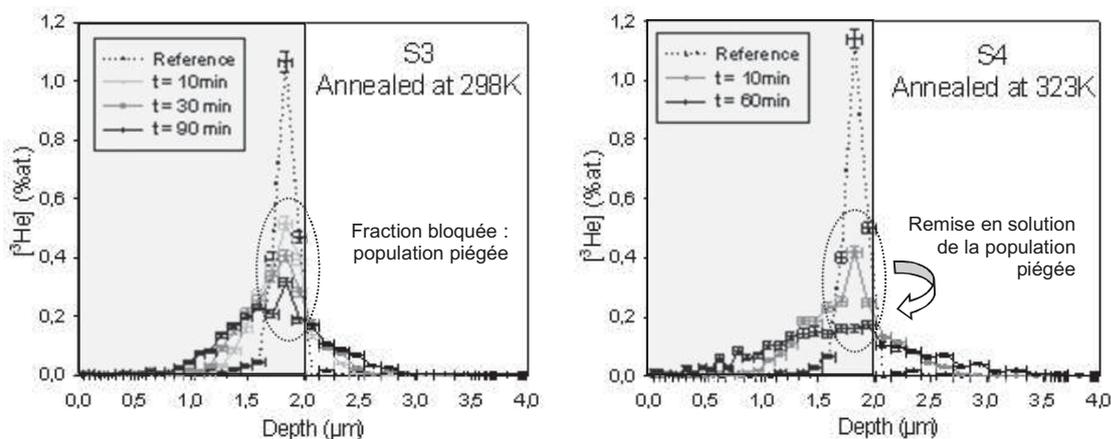


Figure 43 : Profils de concentrations en hélium après différents traitements thermiques (25 et 50°C) dans un verre R7T7, issus des travaux de Chamssedine et al. [Chamssedine 10]. Les parties grisées montrent la zone où l'endommagement balistique du verre est significatif ( $> 0,1$  dpa).

L'étude de Chamssedine et al. [Chamssedine, 10], a déterminé une première approximation du coefficient de diffusion de l'hélium basé sur un élargissement moyen des profils. Les résultats suggèrent que l'endommagement du verre ne semble pas influencer significativement la diffusion de l'hélium, en particulier en comparant la diffusion de l'hélium entre des zones très endommagées (zones grises vers la surface) et non endommagées (vers le volume) (Figure 43).

Une analyse plus poussée de ces données avec un modèle intégrant deux populations d'hélium, l'une pouvant diffuser, l'autre piégée et pouvant se remettre en solution selon un coefficient de transfert, a permis de déterminer des coefficients de diffusion sur une plage de température comprise entre -20 et 50°C. Ce modèle simule globalement correctement les spectres expérimentaux, mais ne permet pas de rendre compte de l'asymétrie des profils et environ 10% des points ne peuvent être correctement simulés. Les coefficients de diffusion obtenus avec cette méthode sont en bon accord avec les résultats obtenus sur les verres R7T7 étudiés par relâchement d'hélium. Les valeurs de  $D$  obtenues à 25°C pour les verres R7T7 dopés au curium et implantés sont très proches puisque respectivement égales à  $3,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Par ailleurs, l'énergie d'activation,  $E_a$  (eV) déterminée par Chamssedine est également en bon accord avec celle obtenue sur les verres dopés et inactifs lors des études de relâchement d'hélium puisque respectivement de  $(0,55 \pm 0,03) \text{ eV}$  et  $(0,61 \pm 0,03) \text{ eV}$ . Cet accord suggère que la diffusion de l'hélium dans les deux verres est contrôlée par le même mécanisme à savoir, une diffusion thermique dans le volume libre du verre.

	Note Technique		Page 73/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

Pour essayer de rendre compte de l'asymétrie des profils, Bes [Bes 13] a développé un nouveau modèle de diffusion d'hélium basé sur :

- l'existence de deux types de populations d'hélium, l'une solubilisée diffusant au travers du volume libre du verre, l'autre piégée dans des clusters ou nano-bulles d'hélium qui comporte donc un coefficient de diffusion nul,
- un transfert possible entre les deux populations d'hélium,
- un transport de la population solubilisée.

Ainsi, Bes ajoute un terme de transport qui permet de simuler correctement les points expérimentaux et notamment l'asymétrie des profils de concentration (Figure 44). Ce terme de transport est justifié physiquement par l'existence d'un gradient de contraintes locales induites par les fortes concentrations en hélium. De plus, ce transport s'opère préférentiellement vers la surface du verre car il est favorisé par l'endommagement induit par l'implantation en hélium, celui-ci se localisant juste avant le profil d'hélium. Il est ainsi fait l'hypothèse que durant le recuit thermique la guérison de certains défauts structuraux générés par l'implantation à  $-130^\circ\text{C}$  va faciliter la relaxation des contraintes locales et ainsi conduire à un transport directionnel de l'hélium vers la surface du verre.

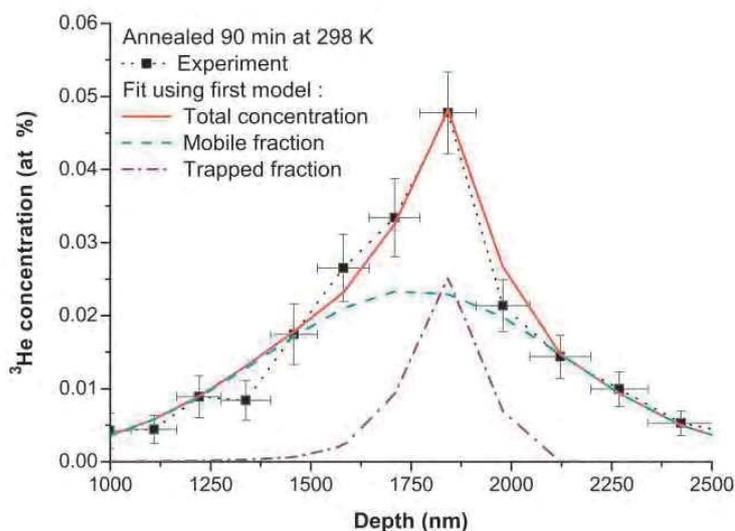


Figure 44 : Profils de concentrations en hélium expérimentaux et simulés après un recuit de 1h30 à  $25^\circ\text{C}$ , fluence d'implantation de  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

L'étude de divers recuits en température a permis d'extraire d'une part les fractions relatives des populations solubilisées et piégées, à savoir respectivement 80 et 20%, les coefficients de diffusion de la population solubilisée et les paramètres de transport de la population solubilisée.

Ainsi, environ 20% de la concentration implantée semble piégée, vraisemblablement dans des clusters d'atomes d'hélium, puisqu'aucune bulles supérieure à 5nm n'a été mise en évidence lors des expériences d'implantation He avec MET in-situ.

La population solubilisée diffuse avec un mécanisme dont l'énergie d'activation est d'environ 0.62eV soit une valeur en très bon accord avec celles obtenues dans les autres études. Notons que les coefficients de diffusion sont légèrement plus faibles, d'un facteur 4 à 20 environ. Il est difficile de conclure à une différence significative entre ces différents résultats du fait des différences de conditions expérimentales et modèles physiques utilisés pour déterminer les paramètres. En effet, sur les verres infusés et dopés, un modèle à une seule population est utilisé mais nous ne pouvons exclure la présence de petits clusters d'hélium en équilibre avec la population d'hélium solubilisée. De

	Note Technique		Page 74/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

tels clusters pourraient conduire à une légère mésestimation du coefficient de diffusion. D'une manière semblable, dans les études par implantation la fraction piégée et le terme d'échange entre les deux populations sont fortement corrélées, ce qui peut également affecter la détermination du coefficient de diffusion. Néanmoins la comparaison de l'ensemble de ces résultats offre des résultats globalement en accord, notamment sur l'énergie d'activation, suggérant que l'endommagement du verre induit par l'accumulation de désintégrations alpha ne conduit pas à une modification significative de l'énergie de la diffusion de l'hélium dans le verre.

L'énergie d'activation du mécanisme de transport est d'environ 0.48eV, soit une valeur un peu plus faible que celle du mécanisme de diffusion. Rappelons que ce transport correspond à une diffusion orientée facilitée par la présence des défauts d'irradiation, ce qui pourrait expliquer une énergie d'activation plus faible.

Discussion au regard des résultats obtenus sur d'autres types de verres de borosilicates

#### Verres inactifs

La Figure 45 présente les coefficients de diffusion de l'hélium dans le verre R7T7 inactif et ceux issus des travaux d'Altemose [Altemose, 73] sur des verres simples de borosilicate de sodium, avec différentes teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  et ceux des travaux de Sato et al. [Sato, 90] sur deux verres de borosilicate de sodium complexes (verres PO798 et PO504). Ces deux matériaux, notamment le verre PO798 ont des compositions chimiques proches de celle du verre R7T7. Dans les deux études, l'hélium est incorporé dans le verre par infusion gazeuse.

Les travaux d'Altemose montrent une forte dépendance des coefficients de diffusion avec la teneur en sodium, ce qui est expliqué par un effet de remplissage des sites interstitiels accessibles à l'hélium, pouvant donc augmenter la longueur de sauts nécessaire à la diffusion de l'hélium et par conséquent l'énergie d'activation.

Les coefficients de diffusion de l'hélium dans les verres PO798 et PO504 sont plus proches de ceux du verre R7T7 inactif, notamment au niveau des énergies d'activation obtenues. Notons néanmoins que les faibles différences de compositions chimiques de ces trois verres semblent néanmoins induire un ordre de grandeur d'écart sur les coefficients de diffusion, ce qui traduit la forte dépendance de ce paramètre avec la composition chimique du verre.

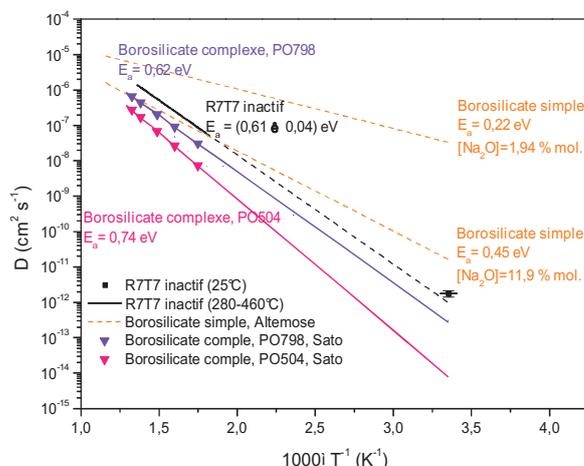


Figure 45 : Comparaison des coefficients de diffusion de l'hélium dans des verres R7T7 inactifs et d'autres verres de borosilicate étudiés par Altemose [Altemose, 73] et Sato [Sato, 90].

	Note Technique		Page 75/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

### Verres actifs ou irradiés

Dans les verres de confinement, l'effet de l'irradiation sur la migration de l'hélium notamment sur son coefficient de diffusion a fait l'objet de différentes études [Turcotte 76 ; Hall 77 ; Malow 79 ; Inagaki, 92]. Des phénomènes tels que le piégeage d'une partie de l'hélium et sa remise en solution avec la température ont été mis en évidence ou parfois suspectés, alors que ceux-ci n'ont pas été observés sur les verres R7T7 infusés, dopés ou irradiés en réacteur.

Une analyse critique détaillée de ces études a été réalisée par Fares [Fares 11a] pour mieux comprendre l'origine de ces différences.

Il ressort que l'étude de Hall [Hall, 77], qui s'appuie sur les évolutions de relâchement d'hélium au cours de recuit isothermes ne permet pas d'être conclusif sur l'existence d'une population d'atomes d'hélium piégée. Les travaux de modélisation des données de Hall repris par Fares permettent de simuler les données de relâchement avec la diffusion d'une seule population d'atomes d'hélium.

Par contre, les données de relâchement d'hélium obtenues par Turcotte [Turcotte, 76] nécessitent de prendre en compte l'existence d'une deuxième population d'atomes d'hélium diffusant avec une cinétique plus lente que la population principale. Ceci milite pour l'existence de deux populations d'atomes d'hélium dans le verre étudié.

Enfin, Malow [Malow 79] avait suggéré une influence forte de l'endommagement du verre induit par une irradiation en réacteur via la réaction  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ , sur la diffusion d'hélium avec notamment une augmentation de l'énergie d'activation de 50%. D'après Malow et al, le relâchement en température de l'hélium présente une déviation par rapport à un comportement idéal de diffusion d'une seule population. Malgré ce constat, les auteurs ont simulé les fractions d'hélium relâchées en ne considérant la diffusion que d'une seule population d'hélium. Par conséquent, les coefficients de diffusion déterminés par une telle approche de modélisation sont des coefficients apparents, qui sont faussés par l'absence de prise en compte d'une seconde population d'atomes d'hélium.

En conclusion, nous pouvons retenir de la discussion ci-dessus, qu'il est difficile de juger de l'effet de l'endommagement du verre sur les valeurs des coefficients de diffusion de l'hélium dans les études de la littérature, compte tenu des biais associés aux méthodes d'analyses utilisées. Toutefois, il est clair que des phénomènes de piégeage qui renseignent sur la présence d'une 2<sup>ème</sup> population d'hélium semblent avoir lieu dans certaines études [Turcotte 76; Malow 79; Inagaki 92, Chamssedine 10, Bes 13]. Ce constat soulève la question des conditions qui ont conduit à la formation de la 2<sup>ème</sup> population d'hélium. Dans le verre R7T7 implanté étudié par Chamssedine et Bes, vu que la remise en solution de cette seconde population s'opère dès la température ambiante, nous pouvons suspecter que l'endommagement à froid est à l'origine du piégeage. En revanche, dans les autres verres irradiés considérés dans la discussion, le niveau d'endommagement ne semble pas être à l'origine de ce phénomène. Nous pouvons néanmoins nous demander dans quelle mesure l'homogénéité initiale des verres après l'élaboration et leurs historiques thermiques pendant les irradiations pourraient avoir contribué à l'origine du phénomène de piégeage de l'hélium ; deux paramètres souvent non détaillés dans les études ci-dessus.

	Note Technique	Page 76/85
	Accord : ██████████	
	Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████	
Date : 09/05/2016	Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$		

## 9. ANNEXE 4 : COMPORTEMENT DE L'INTERFACE REACTIONNELLE

### 9.1 DETAILS DES ETUDES SUR LA PHASE DE VITESSE INITIALE

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus sur les différents verres radioactifs étudiés en cinétique initiale. Il comporte également les caractéristiques radiologiques des verres, à savoir les débits de dose électroniques et nucléaires au début des expériences, ainsi que les doses électroniques et nucléaires reçues par les verres avant les tests. Compte tenu des faibles durées des expériences (< 1 mois), les doses reçues par les verres pendant celles-ci sont très faibles et ne sont pas présentées.

Référence du verre de type R7T7	Débit de dose électronique (Gy/h)	Débit de dose nucléaire (Gy/h)	Dose d'énergie électronique reçue par le verre avant le test (Gy)	Dose d'énergie nucléaire reçue par le verre avant le test (Gy)	Vo ( $g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ ) test Soxhlet
<sup>237</sup> Np	6.0E-01	1.0E-02	1.0E+04	1.7E+02	2.2
<sup>239</sup> Pu	1.1E+02	1.8E+00	2.0E+06	3.2E+04	
<sup>241</sup> Am	3.2E+03	5.1E+01	5.6E+07	9.0E+05	1.3
<sup>238</sup> Pu	4.3E+03	6.9E+01	7.6E+07	1.2E+06	1.9
0.04% <sup>244</sup> Cm -1	3.8E+03	6.0E+01	4,1E+06	6,0E+04	2.43
0.04% <sup>244</sup> Cm -2	3.6E+03	5.7E+01	4,6E+07	6,7E+05	2.96
0.4% <sup>244</sup> Cm -1	3.8E+04	6.0E+02	1,8E+08	2,6E+06	3.43
0.4% <sup>244</sup> Cm -2	3.5E+04	5.7E+02	5,5E+08	7,9E+06	3.16
1.2% <sup>244</sup> Cm -1	1.1E+05	1.7E+03	1,5E+08	2,1E+06	3.37
1.2% <sup>244</sup> Cm -2	1.1E+05	1.7E+03	7,6E+08	1,1E+07	3.08
1.2% <sup>244</sup> Cm -3	1.0E+05	1.6E+03	1,6E+09	2,4E+07	2.78
1.2% <sup>244</sup> Cm -4	9.4E+04	1.5E+03	3,0E+09	4,3E+07	2.95
3.25% <sup>244</sup> Cm -1	2.9E+05	4.6E+03	2,7E+09	4,0E+07	2.10
3.25% <sup>244</sup> Cm -2	2.9E+05	4.6E+03	1,6E+10	2,3E+08	2.48
R7T7 - Au -1	0	0	3.2E+06	9.3E+05	2.17 (2.26)
R7T7 - Au -2	0	0	9.9E+06	2.9E+06	1.96 (2.26)
R7T7 - Au -3	0	0	1.8E+07	5.2E+06	1.96 (2.26)
R7T7 - Au -4	0	0	4.0E+07	1.2E+07	2.22 (2.26)
R7T7 - Au -5	0	0	9.9E+07	2.9E+07	1.98 (2.26)
R7T7 - Au -6	0	0	7.6E+08	2.2E+08	2.19 (2.26)

Tableau 7 : Données sur la phase de vitesse initiale d'altération. L'incertitude de détermination des vitesses est d'environ 20%. Les données de vitesse entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus sur des échantillons inactifs lixiviés dans les mêmes conditions que les verres radioactifs.

	Note Technique		Page 77/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 9.2 DETAILS DES ETUDES SUR LA PHASE DE CINETIQUE RESIDUELLE

### 9.2.1 Altération des verres dopés

L'altération des verres dopés en  $^{239}\text{PuO}_2$  et  $^{244}\text{CmO}_2$  a été menée à  $90^\circ\text{C}$  en milieu statique, avec un ratio S/V détaillé dans le tableau ci-dessous. L'expérience sur verre SON68 non radioactive est également présentée.

Verres dopés en émetteur alpha	Débit de dose alpha (Gy/h)	Dose cumulée avant expérience	ratio S/V ( $\text{cm}^{-1}$ )
0,4wt% $^{244}\text{CmO}_2$	23 500	$\sim 3 \cdot 10^{18}$ $\alpha/g$	25
0,85wt% $^{239}\text{PuO}_2$	150	$\sim 3,7 \cdot 10^{16}$ $\alpha/g$	20

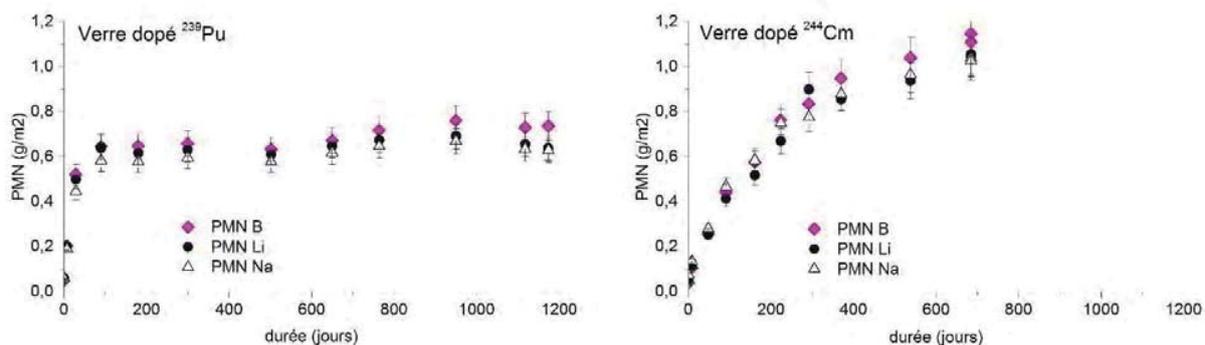


Figure 46. Evolution des relâchements en éléments traceurs de l'altération (B, Na, Li) au cours de l'altération du verre dopés en  $^{239}\text{PuO}_2$  (à gauche) et du verre dopé  $^{244}\text{CmO}_2$  (à droite).

### 9.2.2 Altération de verres SON68 pré-endommagés

L'endommagement des pastilles de verre SON68 (ie simulant inactif du verre R7T7) a été réalisé par implantation multi-énergies d'ions Au dans le matériau. Les différentes énergies ont été choisies de façon à avoir à la fois une épaisseur endommagée supérieure à l'épaisseur altérée et un endommagement stable sur toute la profondeur endommagée (voir la courbe en trait plein présentée sur la Figure 47).

Différentes fluences ont été choisies de façon à balayer une large gamme d'endommagement allant de  $1 \cdot 10^{17}$   $\alpha \cdot \text{g}^{-1}$  jusqu'à  $3 \cdot 10^{19}$   $\alpha \cdot \text{g}^{-1}$  selon 10 fluences (voir Tableau 9).

Enfin, sur chaque monolithe, une petite zone n'a pas été implantée de façon à servir de « surface de référence non endommagée (ie non irradiée) » au cours de l'altération. On appellera cette zone ZNI par la suite. L'aspect des monolithes est décrit sur la Figure 48.



Accord : ██████████  
 Réf. : ██████████  
 Chrono : ██████████

Date : 09/05/2016 Indice : A

Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à  $2,5 \times 10^{19} \alpha/g$

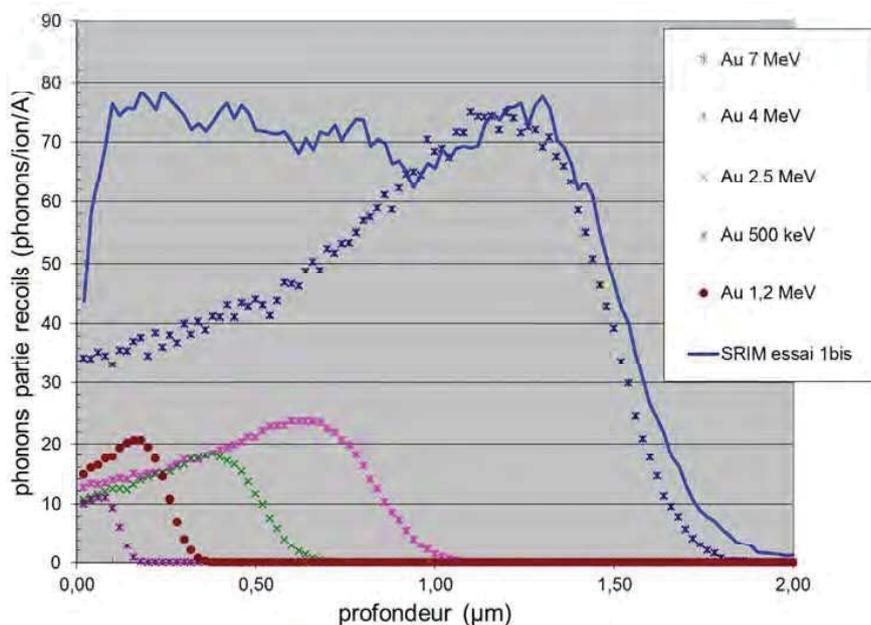


Figure 47 : Profil de génération des défauts balistiques par implantation des ions Au dans le verre, obtenu à l'aide du logiciel SRIM.

Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	dégats balistiques (α/g)	répartition énergétique (en ions/cm <sup>2</sup> )					
		0,5MeV	1,2MeV	2,5MeV	4MeV	7MeV	
Fluence I	2,80E+12	1,02E+17	1,5E+11	2,9E+11	2,9E+11	4,4E+11	1,6E+12
Fluence II	7,00E+12	2,54E+17	3,7E+11	7,4E+11	7,4E+11	1,1E+12	4,1E+12
Fluence III	1,40E+13	5,08E+17	7,4E+11	1,5E+12	1,5E+12	2,2E+12	8,1E+12
Fluence IV	2,80E+13	1,02E+18	1,5E+12	2,9E+12	2,9E+12	4,4E+12	1,6E+13
Fluence V	5,50E+13	2,00E+18	2,9E+12	5,8E+12	5,8E+12	8,7E+12	3,2E+13
Fluence VI	1,10E+14	3,99E+18	5,8E+12	1,2E+13	1,2E+13	1,7E+13	6,4E+13
Fluence VII	2,80E+14	1,02E+19	1,5E+13	2,9E+13	2,9E+13	4,4E+13	1,6E+14
Fluence VIII	5,50E+14	2,00E+19	2,9E+13	5,8E+13	5,8E+13	8,7E+13	3,2E+14
Fluence IX	6,90E+14	2,50E+19	3,6E+13	7,3E+13	7,3E+13	1,1E+14	4,0E+14
Fluence X	8,30E+14	3,01E+19	4,4E+13	8,7E+13	8,7E+13	1,3E+14	4,8E+14

Tableau 9 : Détail des fluences d'implantation des ions Au (exprimé en ions.cm<sup>-2</sup>). Correspondance en termes de dégats balistiques exprimés en alpha.g<sup>-1</sup>.

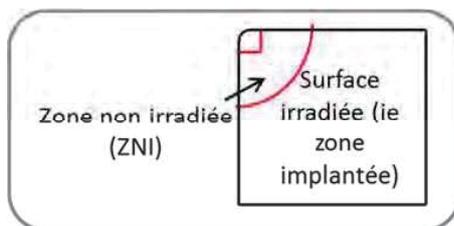


Figure 48 : Schéma décrivant les zones implantées et non implantées sur chaque monolithe.

	Note Technique		Page 79/85
	Accord : █████		
	Réf. : █████		
	Chrono : █████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

L'altération du verre a été conduite dans un conteneur unique, de façon statique dans l'eau initialement pure, à une température de 90°C et avec un rapport surface de verre sur volume de solution de 200  $cm^{-1}$ . Afin de développer une telle surface de verre, de la poudre de verre a été placée sur les monolithes. Les faces des monolithes en contact avec cette poudre de verre s'altèrent de façon similaire à celle-ci. Un schéma du dispositif expérimental est présenté en Figure 49.

L'analyse des concentrations en éléments traceurs dans la solution sera le reflet de l'altération de la poudre (qui participe en grande majorité à la surface de verre développée), cette poudre de verre n'étant pas endommagée. Ces analyses permettent de suivre la phénoménologie de l'altération du système {poudre + monolithes} et de savoir à partir de quand est atteint l'état stationnaire et donc le début du régime de cinétique résiduelle (voir Figure 50). A partir de ce moment-là, des prélèvements réguliers de monolithes seront réalisés.

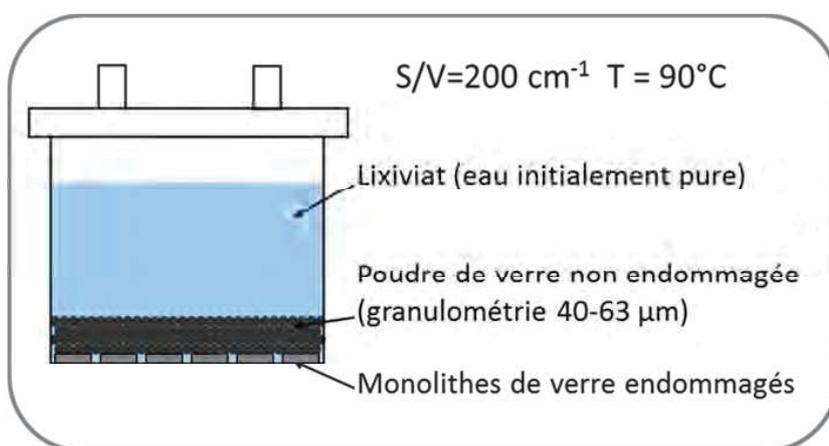


Figure 49 : Schéma décrivant les conditions de lixiviation de monolithes de verre pré-endommagés.

La caractérisation des monolithes permettra d'appréhender l'impact de l'endommagement. La zone non irradiée (ZNI) servira de référence de comportement à l'altération du verre non endommagé. Le solide altéré a été caractérisé après diverses durées d'altération par ToF-SIMS, une fois le régime stationnaire atteint. Cette technique permet de suivre le profil de la composition chimique élémentaire de la pellicule d'altération [Gin 15].

Les résultats entre les différentes campagnes d'analyse sont cohérents entre eux et montrent une augmentation de l'épaisseur altérée avec la fluence d'endommagement. De plus, les épaisseurs altérées dans les ZNI sont comparables d'un monolithe à un autre. Les résultats ont donc pu être traités dans leur ensemble.

A partir de l'ensemble des résultats, l'évolution de l'épaisseur altérée ainsi déterminée peut être comparée à l'épaisseur altérée dans les zones non irradiées (ie ZNI). Les résultats sont exploités en fonction de la racine carrée du temps (Figure 51). Etant donné que pour une fluence  $> 1^{E18}$   $\alpha/g$ , les épaisseurs altérées sont similaires pour une durée d'altération donnée, les points ont été considérés indifféremment pour plus de statistiques (série en rouge).

Les pentes déterminées par régression linéaire permettent de calculer le coefficient de diffusion « apparent » associé à chaque type de valeur d'endommagement en appliquant la seconde loi de Fick à un milieu plan semi-infini.

	Note Technique	Page 80/85
	Accord : ██████████	
	Réf. : ██████████	
	Chrono : ██████████	
	Date : 09/05/2016	Indice : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$		

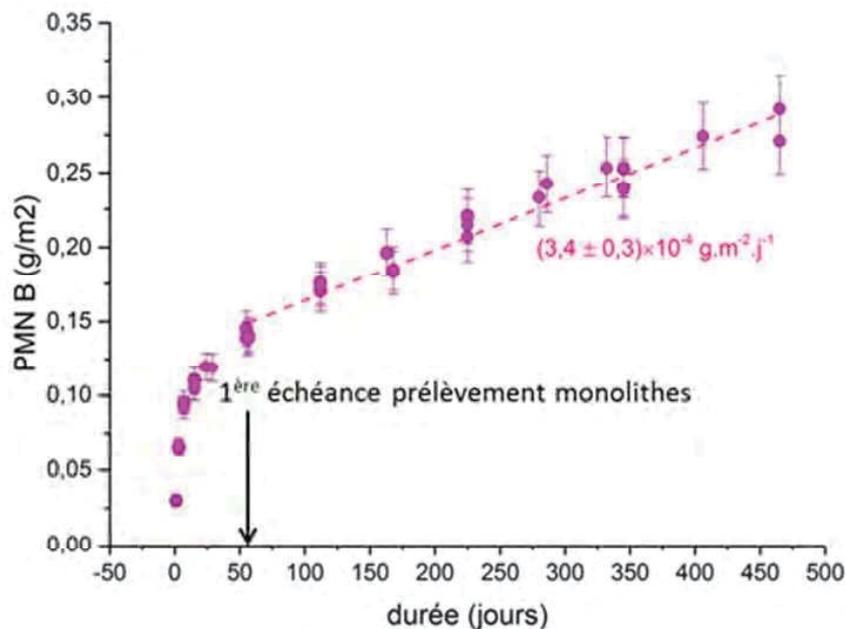


Figure 50 : Evolution des pertes de masse normalisées en bore en fonction du temps, d'après les résultats issus des analyses de solution.

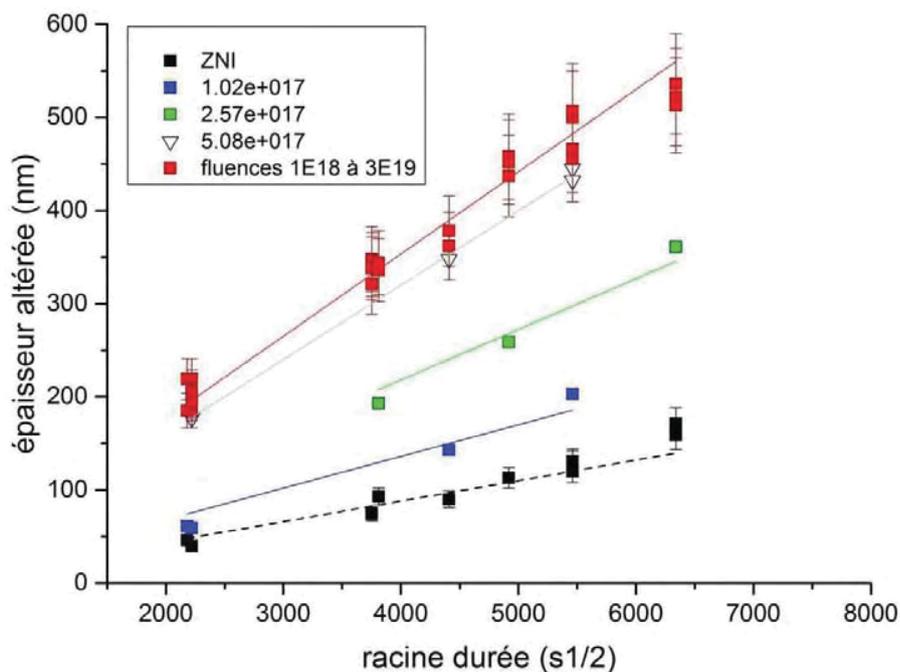


Figure 51 : Evolution de l'épaisseur altérée en fonction de la racine carrée du temps pour les différentes valeurs de doses cumulées en alpha/g, caractérisées par ToF-SIMS.

	Note Technique		Page 81/85
	Accord : ██████████		
	Réf. : ██████████		
	Chrono : ██████████		
Date : 09/05/2016		Indice : A	
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à 2,5x10 <sup>19</sup> α/g			

$$\text{épaisseur altérée} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Les résultats concernant les valeurs des coefficients de diffusion en fonction du taux d'endommagement sont présentés dans le Tableau 10. On peut voir que pour un endommagement supérieur à un équivalent de 1.10<sup>18</sup> alpha/g, l'augmentation du coefficient de diffusion est d'un facteur 16 par rapport à la zone de référence ZNI. Ceci correspond dans ce cas à une vitesse augmentée d'un facteur 4.

série	coefficient de diffusion apparent (m2/s)		comparaison avec ZNI		augmentation vitesse associée par rapport à ZNI	
	moyenne	écart	moyenne	écart	moyenne	écart
ZNI	3,81E-22	2,8E-23				
1E17 alpha/g	9,11E-22	1,1E-22	2,4	0,7	1,6	0,2
2,5E17 alpha/g	2,33E-21	1,6E-22	6,2	1,2	2,5	0,2
5E17 alpha/g	5,02E-21	8,4E-23	13,3	1,7	3,6	0,2
1E18 à 3E19 alpha/g	6,13E-21	1,3E-22	16,2	2,2	4,0	0,3
verre dopé 0,4% <sup>244</sup> CmO <sub>2</sub>	2,58E-21	8,00E-23	6,8	0,7	2,6	0,2

Tableau 10 : Valeurs des coefficients de diffusion apparent calculés pour chaque série en termes de dégâts balistiques exprimés en alpha.g<sup>-1</sup>. Augmentation de la vitesse associée. La dernière ligne concerne les résultats obtenus sur verre dopé en <sup>244</sup>CmO<sub>2</sub>.

### 9.2.3 Traitement de l'évolution des relâchements sur verre dopé en <sup>244</sup>CmO<sub>2</sub>

En ce qui concerne l'expérience d'altération sur le verre dopé en <sup>244</sup>CmO<sub>2</sub>, les relâchements peuvent être tracés en fonction de la racine carrée du temps et peuvent être parfaitement ajustés par une régression linéaire (Figure 52). En appliquant la 2de loi de Fick, on obtient la valeur du coefficient de diffusion associée

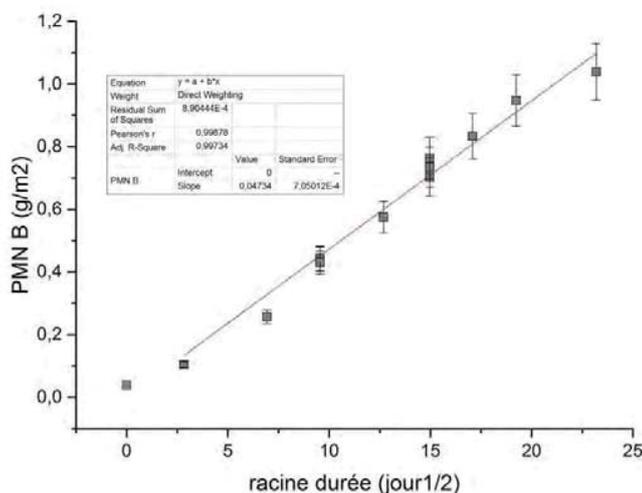


Figure 52 : Evolution des pertes de masse normalisée en fonction de la racine carrée du temps pour l'expérience de lixiviation sur le verre dopé en <sup>244</sup>CmO<sub>2</sub>. Ajustement par régression linéaire.

		Note Technique	Page 82/85
		<u>Accord</u> : ██████████	
		<u>Réf.</u> : ██████████	
		<u>Chrono</u> : 1 ██████████	
		<u>Date</u> : 09/05/2016	<u>Indice</u> : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

## 10. BIBLIOGRAPHIE

[Advocat 91] : T. Advocat, et al., Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV. Materials Research Soc, p57-64, 1991.

[Allen 60] : W.D. Allen et al., « Neutron detection », London : Georges Newnes Ltd., 1960.

[Altemose 61] : V.O. Altemose, J. Appl. Phys. 32, p1309–1316, 1961.

[Altemose 73] : V.O. Altemose, J. Am. Ceram. Soc. 56, p1–4, 1973.

[ANDRA 05] : ANDRA, Dossier 2005 Argile – Tome Etude Phénoménologique du Stockage Géologique, ISBN 2-916162-21-6, 2005.

[Antonini 79] : M. Antonini et al., Simulations of radiation damage in glasses. Properties of nuclear waste forms, Cincinnati, Ohio. Mendel, J. E. p289-293, 1979.

[Arnold 86] : G. W. Arnold, Radiation Effects 98 (1-4), p55-61, 1986.

[Arnold 88] : G. W. Arnold, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 32 (1-4), p504, 1988.

[Banba 97] : T. Banba, Studies on alpha-decay damage of high actinide-doped glasses in Japan. Méjannes-Le-Clap, France. Université d'été CEA-Valrho, p167-180, 1997.

[Barlet 14] : M. Barlet et al., Procedia Materials Science, 7 , p 286-293, 2014.

[Barlet 15] : M. Barlet et al., Journal of Non-Crystalline Solids 417, p66-79, 2015.

[Bes 13] : R. Bes et al., Journal of Nuclear Materials 443, p544-554, 2013.

[Bibent 09] : N. Bibent et al., Journal of Applied Physics 106 (6), p063512, 2009.

[Bouyer 06] : F. Bouyer et al., Journal of Non-Crystalline Solids 352, 3147-3152, 2006.

[Bureau 08a] : G. Bureau et al., Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 266, p2707–2710, 2008.

[Bureau 08b] : G. Bureau, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2008.

[Chamssedine 10] : F. Chamssedine et al., Journal of Nuclear Materials 400, p175-181, 2010.

[Charpentier 16] T. Charpentier et al., Scientific Reports, 6, p 25499, 2016.

[Chave 07a] : T. Chave et al., Journal of Nuclear Materials 362, 466-473, 2007.

[Chave 07b] : T. Chave, Thèse de Université Montpellier II, 2007.

[De Bonfils 07a] : J. De Bonfils, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, 2007.

[De Bonfils 07b] : J. de Bonfils et al., Optical materials 30 (11), p1689-1693, 2008.



		Note Technique	Page 84/85
		<u>Accord</u> : ██████████	
		<u>Réf.</u> : ██████████	
		<u>Chrono</u> : ██████████	
		<u>Date</u> : 09/05/2016	<u>Indice</u> : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

[Grambow, 1985] : B. Grambow et al., Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, 15-27, 1985.

[Gutierrez 14] : G. Gutierrez et al., Journal of Nuclear Materials 452, p565-568, 2014.

[Hall 77] : A.R. Hall, G.J. Weldrick, Technical Report AERE-R 8706, 1977.

[Hellmann 15] : R. Hellmann et al., Nature Materials 14, 307-311, 2015.

[Inagaki 92] : Y. Inagaki et al., Materials Research Society Symposium Proceedings 257, p 199, 1992.

[Inagaki 93] : Y. Inagaki, H. Furuya et al, Materials Research Society Symposium Proceedings 294, p191, 1993.

[Ito 04] : S. Ito, J. Ceram. Soc. Jap. 112, p477, 2004.

[Jégou 98] : C. Jegou, Thèse de l'université Montpellier II, 1998.

[Jollivet 05] : P. Jollivet et al., Journal of Nuclear Materials 345, 46-64, 2005.

[Kerrache 13] : A. Kerrache et al., Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 326, p269-272, 2014.

[Kieu 11] : L.-H. Kieu, Thèse de l'école doctorale de l'Ecole Polytechnique, 2011.

[Kieu 12] : L.-H. Kieu, J.-M. Delaye, Journal of Non-Crystalline Solids 358, 3268-3279, 2012.

[Kilymis 13] : D. Kilymis et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 382, p87-94, 2013.

[Kilymis 14] : D. Kilymis et al., Journal of Chemical Physics, 141, 1, 014504, 2014.

[Kilymis 15] : D. Kilymis et al., Journal of Chemical Physics, 143, 9, 094503, 2015.

[Lawn 79] : B.R. Lawn, D.B. Marshall, Journal of American Ceramic Society 62, p347, 1979.

[Lemaignan 04] : C. Lemaignan, « Science des matériaux pour le nucléaire », (Ed.) EDP Sciences, 2004.

[Malow 79] : G. Malow, H. Andresen, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, (Ed. G.J. McCarthy) 1, p109-112, 1979.

[Matzke 88] : H.J. Matzke, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 32 (1-4), p455-470, 1988.

[Matzke 88] : H.J. Matzke, Radiation effects and defects in solids, 53, p 219-242, 1980.

[Matzke 93] : H. J. Matzke and E. Vernaz, Journal of Nuclear Materials 201, p295-309, 1993.

[Matzke 97] : H.J. Matzke, Méjannes-Le-Clap, France. Université d'été CEA-Valrho, p149, 1997.

[Maugeri 12] : E. Maugeri et al., Journal of American Ceramic Society 95[9], p2869-2875, 2012.

		Note Technique	Page 85/85
		<u>Accord</u> : ██████████	
		<u>Réf.</u> : ██████████	
		<u>Chrono</u> : ██████████	
		<u>Date</u> : 09/05/2016	<u>Indice</u> : A
Titre : Argumentaire relatif à l'augmentation de la borne alpha à $2,5 \times 10^{19}$ $\alpha/g$			

[Mendoza 12] : C. Mendoza et al., Procedia Chemistry 7, p581-586, 2012.

[Mendoza 14] : C. Mendoza et al., Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 325, p54, 2014

[Mir 15a] : A. H. Mir, Thèse de l'Université de Caen Normandie, 2015.

[Mir 15b] : A.H. Mir et al., Europhysics Letters 112, 3, p36002-36008, 2015.

[Noguès 84] : J. L. Noguès, Thèse de l'Université de Montpellier II, 1984.

[Oliver 04] : W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. 19, 3-20, 2004.

[Peuget 06a]: S. Peuget et al., Journal of Nuclear Materials 354, p1-13, 2006.

[Peuget 06b] : S. Peuget et al., Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 246, p379, 2006.

[Peuget 07] : S. Peuget et al. Journal of Nuclear Materials 362, 2-3, 31, 474-479, 2007.

[Peuget, 13] : S. Peuget et al., Journal of Non-Crystalline Solids 378, p201-212, 2013.

[Peuget 14a] : S. Peuget et al., Journal of Nuclear Materials 444, 76-91, 2014.

[Peuget 14b] : S. Peuget et al., Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 327, p22, 2014.

[Rebiscoul 07] : D. Rébiscoul et al., Journal of Non-Crystalline Solids 353, 2221-2230, 2007.

[Robert 76] : F. P. Roberts et al., Radiation effects in solidified high-level waste - Part I. stored energy. Staff members of Oak Ridge National Laboratory, Richland, Washington 99352. 1-1-1976.

[Sato 90] : S. Sato et al., J. Nucl. Sci. Technol. 27, p343-349, 1990.

[Shackelford 72] : J.F. Shackelford et al., J. Appl. Phys. 43, p1619-1626, 1972.

[Shackelford 78] : J.F. Shackelford, J. Masaryk, Journal of Non-Crystalline Solids 30, p127-134, 1978.

[Shackelford 99] J.F. Shackelford, Journal of Non-Crystalline Solids 253, p231-241, 1999.

[Stoto 90] : T. Stoto et al., Journal of Applied Physics 68 (7), p3198, 1990.

[Studt 70] : P.L. Studt, et al., Journal of Applied Physics 41, p2777-2780, 1970.

[Terekhov 06] : A. Y. Terekhov et al., J. Appl. Cryst. 39, p647-651, 2006.

[Turcotte 76] : R.P. Turcotte, Technical Report BNWL-205, (1976).

[Weber 83] : W. J. Weber, and F. P. Roberts, Nuclear Technology 60, p178-198, 1983.

[Wellman 05] : D. M. Wellman et al., Journal of Nuclear Materials 340, 149-162, 2005.

[Ziegler 85] : F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Matter, vol 2-6, Pergamon Press, New York, 1985.