



**HAL**  
open science

# Comportement sous irradiation des verres d'aluminosilicate

Alexandre Le Gac

► **To cite this version:**

Alexandre Le Gac. Comportement sous irradiation des verres d'aluminosilicate. Autre. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLX047 . tel-01745890

**HAL Id: tel-01745890**

**<https://pastel.hal.science/tel-01745890>**

Submitted on 28 Mar 2018

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

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

# Comportement sous irradiation des verres d'aluminosilicates

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'École Polytechnique

École doctorale n°573 Interfaces : approches interdisciplinaires,  
fondements, applications et innovation (Interfaces)  
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Bagnols-sur-Cèze, le 6 Octobre 2017, par

**Alexandre Le Gac**

Composition du Jury :

M. Frederico GARRIDO Professeur, CSNSM, Université Paris Sud	Président
M. Bernard HEHLEN Professeur, Université Montpellier II	Rapporteur
M. Thierry ALLARD Directeur de recherche, IMPMC	Rapporteur
Mme Nadia PELLERIN Maître de conférences, CEMHTI-CNRS	Examineur
Mme Isabelle MONNET Ingénieur Chercheur, CEA, CIMAP-GANIL	Examineur
M. Bruno BOIZOT Ingénieur Chercheur, CEA	Directeur de thèse
M. Sylvain PEUGET Ingénieur Chercheur, CEA	Encadrant
Mme Anabela RODRIGUES Chargée d'affaire, AREVA	Invité
M. Thibault CHARPENTIER Ingénieur Chercheur, CEA	Invité





# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont partagé avec moi, de près ou de loin, ces trois années de thèse.

Ce travail s'est principalement déroulé au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) de Marcoule. Je tiens ainsi à remercier Bruno Lorrain et Florence Bart, chefs successifs du Service d'Étude et Comportement des Matériaux de Conditionnement et Christophe Jégou, chef du Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA), pour leur accueil et leur suivi. Je tiens également à remercier Kees Van der beek pour son accueil au sein du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) à Palaiseau. Cette thèse a été cofinancée par AREVA, je souhaite donc remercier Sophie Bétremieux, Anabela Rodrigues, Sabbah Ben Lagha et Céline Roussel, pour avoir suivi mes progrès au long de ces trois années. Merci également à Isabelle Ribet et Fabien Frizon, chefs successifs du projet VESTALE pour leur écoute.

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury d'avoir accepté de juger mon travail et pour les discussions intéressantes qui ont eu lieu lors de ma soutenance. Merci aux rapporteurs Bernard Hehlen et Thierry Allard d'avoir lu et commenté ce manuscrit de thèse. Merci à Frederico Garrido d'avoir accepté de présider ce jury. Merci également à Nadia Pellerin et Isabelle Monnet d'avoir pris part à ce jury.

Un très grand merci à Bruno Boizot, mon directeur de thèse, qui a été très présent au cours de ces trois ans. Merci pour ton suivi, ton soutien et pour toutes nos discussions passionnantes qu'elles aient été scientifiques (mention spéciale à celles sur la spectroscopie RPE) ou non ...

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Sylvain Peugeot, qui m'a encadré au sein du LMPA. Merci pour ta disponibilité et ton accompagnement au quotidien. Merci pour ton aide, ton soutien et pour tout ce que tu m'as appris au cours de ces années de thèse.

Merci à tous mes collègues de laboratoire : Christophe, Magaly, Sandrine, Jean-Luc, Véro, Caro, Julien, Thierry, Bruno, Nathalie, Jean-Marc (x2), Philippe, Jessica, Mélina, Sarah, Inam, Fabien, Trilce, Amreen, Axelle, Valentin, Maxime, Manu, Loick, Damien et Valérie. J'ai passé de très bons moments avec vous que ce soit pour le boulot ou pour la détente. Les pauses café du matin me manqueront !

J'ai également passé du temps au sein d'autres laboratoires au CEA de Marcoule et je tiens à remercier les personnes que j'ai côtoyé, même si je ne pourrai pas citer tout le monde. Ainsi j'ai souvent fréquenté le Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Conditionnement pour synthétiser et caractériser mes verres : merci notamment à Bruno, Thierry, Sylvain, Jean-Christophe, Myriam, Damien, Lionel et Olivier pour leur accueil et leur aide. Merci également à David, Jérémy Pascal, et Fabien du Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement pour leur accueil et pour m'avoir permis d'utiliser le spectroscope micro-Raman. Merci également aux membres du Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement qui m'ont accueilli en stage avant ma thèse et qui m'ont aidé lors de cette dernière pour mes tests Soxhlet : merci entre autres à Patrick, Loïc, Jean-Louis, Florence, Céline, Jean-Pierre, Maxime, Chantal et Frédéric !

Petite pensée pour mes collègues et amis thésards : Hélène, Pierrick, Judith, Trilce, Amreen, Valentin, Seonyong, Mathieu, Marie et Thomas : merci pour ces bons moments passés à vos côtés ! Bon courage à toutes et à tous pour la suite !

Un grand merci à Thibault Charpentier pour toutes les études RMN du solide et les discussions qui en ont découlé. Une mention spéciale à Mélanie Moskura qui a mené les expérimentations RMN et donc manipulé toutes mes petites pastilles de verre (plus de 150 rien que pour les irradiations aux électrons...) ainsi que les poudres irradiées : merci !

Merci à Laurent Duffours et Pascale Colombel de PrimeVerre pour l'usage de mes pastilles de verre qui n'a pas toujours été facile suivant les compositions chimiques. Merci également à Laurent Dupuy de Biophy Research pour m'avoir accueilli et expliqué le fonctionnement du ToF-SIMS.

Je souhaite également remercier le réseau français d'accélérateurs pour les Études des Matériaux sous Irradiation (EMIR) pour les temps de faisceau accordés. Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont accueilli sur les différentes plateformes d'irradiation. Un grand merci à Olivier Cavani qui a mené les nombreuses irradiations aux électrons sur SIRIUS au LSI. Merci également à Yves Serruys, Frédéric Leprêtre et Sandrine Miro (avant qu'elle ne soit au LMPA) pour leur accueil sur JANNuS au CEA de Saclay afin de réaliser les premières irradiations aux ions. Enfin, merci à Sandrine Pricard et Cyril Bachelet du CSNSM pour les dernières irradiations menées sur ARAMIS.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents, ma grand-mère et mon frère pour leur soutien malgré la distance nous séparant !

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction générale.....</b>	<b>19</b>
A) Les déchets radioactifs en France .....	19
B) La vitrification des déchets de haute activité.....	20
C) Contexte de la thèse.....	20
D) Objectifs et démarche de l'étude.....	21
<b>1. Étude Bibliographique .....</b>	<b>25</b>
1.1 Structure des verres .....	25
1.1.1. Ordre du réseau vitreux à courte distance.....	25
1.1.2. Organisation du réseau vitreux à moyenne distance.....	33
1.2. Interaction rayonnement/matière .....	37
1.2.1. Sources d'auto-irradiation dans les verres nucléaires .....	37
1.2.2. Interactions élastique et inélastique .....	37
1.2.3. Étude des effets d'irradiation.....	39
1.3. Comportement des verres sous irradiation : état de l'art.....	41
1.3.1. Évolution structurale des verres sous irradiation .....	41
1.3.2. Évolution macroscopique sous irradiation.....	45
1.4. Rôle respectif des dépôt d'énergie d'origine électronique et nucléaire et effet de la dose intégrée.....	49
Conclusion du chapitre 1 .....	54
<b>2. Matériaux, conditions d'irradiation et méthodes .....</b>	<b>57</b>
2.1. Verres étudiés .....	57
2.1.1. Séries de verre et compositions chimiques théoriques .....	57
2.1.2. Élaborations.....	59
2.1.3. Homogénéité et compositions chimiques réelles .....	61
2.2. Irradiations externes .....	62
2.2.1. Irradiations aux électrons.....	62
2.2.2. Irradiations aux ions Hélium.....	63
2.2.3. Irradiations aux ions Or .....	65
2.3. Techniques de caractérisation utilisées.....	67
2.3.1. ... pour sonder la structure des verres .....	67
2.3.2. ... afin de déterminer les propriétés macroscopiques des verres .....	71
2.3.3. ... afin d'étudier la tenue des verres en lixiviation : Test Soxhlet.....	73

Conclusion du chapitre 2 .....	76
<b>3. Structure et propriétés des verres sains .....</b>	<b>79</b>
3.1. Structure atomique des verres.....	79
3.1.1. Structure à courte distance : résultats de spectroscopie RMN MAS et MQMAS .....	79
3.1.2. Structure à moyenne distance : spectroscopie micro-Raman .....	86
3.1.3. Discussion sur la structure des verres sains .....	92
3.2. Propriétés macroscopiques des verres .....	92
3.2.1. Densité des verres sains : mesure hydrostatique.....	92
3.2.2. Dureté des verres sains : micro-indentation Vickers .....	95
3.3. Tenue des verres sains à la lixiviation : Soxhlet.....	98
3.3.1. Verre ISG (International Standard Glass) .....	98
3.3.2. Verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 (référence) .....	101
3.3.3. Verre d'aluminosilicates CNA 58.10.6 .....	102
3.3.4. Verre d'aluminosilicates CNA 58.36.6 (pôle sodium).....	104
3.3.5. Analyse de la composition élémentaire des verres sains avant et après lixiviation : Spectroscopie ToF-SIMS .....	106
3.3.6. Discussion sur les résultats de lixiviation .....	107
Conclusion du chapitre 3 .....	109
<b>4. Irradiations : Effet des dépôts d'énergie d'origine électronique .....</b>	<b>113</b>
4.1. Évolution de la structure atomique des verres après dépôts d'énergie d'origine électronique.....	113
4.1.1. Structure à courte distance des verres irradiés aux électrons : résultats de spectroscopie RPE .....	113
4.1.2. Structure à courte distance des verres irradiés aux électrons : résultats de spectroscopie RMN MAS.....	122
4.1.3. Structure à moyenne distance des verres irradiés aux électrons et aux ions hélium : spectroscopie micro-Raman .....	126
4.1.4. Analyse de la composition élémentaire des verres irradiés aux électrons et aux ions hélium : spectroscopie ToF-SIMS.....	132
4.1.5. Discussion sur les évolutions de la structure des verres après dépôts d'énergie d'origine électronique.....	134
4.2. Propriétés macroscopiques des verres après irradiations électroniques .....	136
4.2.1. Évolution de la densité des verres irradiés aux ions He <sup>2+</sup> : interférométrie optique.....	136
4.2.2. Évolution de la dureté des verres irradiés aux électrons : micro-indentation Vickers ...	138
Conclusion du chapitre 4 .....	142
<b>5. Irradiations : Effet des dépôts d'énergie d'origine nucléaire (Au<sup>4+/3+</sup>) .....</b>	<b>145</b>

5.1. Vérification de l'absence de traces ioniques : microscopie à force atomique en mode peak force (AFM) .....	145
5.2. Évolution de la structure atomique des verres après dépôts d'énergie d'origine nucléaire .....	145
5.2.1. Structure à courte distance des poudres de verre irradiées aux ions or : résultats de spectroscopie RMN MAS .....	145
5.2.2. Structure à moyenne distance des verres irradiés aux ions or : spectroscopie micro-Raman .....	147
5.2.3. Analyse de la composition élémentaire des verres irradiés aux ions or : spectroscopie ToF-SIMS .....	152
5.2.4. Discussion sur les évolutions de la structure des verres après dépôts à saturation d'énergie d'origine nucléaire.....	154
5.3. Propriétés macroscopiques des verres après irradiations aux ions or .....	156
5.3.1. Évolution de la densité des verres irradiés aux ions or : interférométrie optique .....	156
5.3.2. Évolution de la dureté des verres irradiés aux ions or : micro-indentation Vickers .....	159
Conclusion du chapitre 5 .....	160
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>161</b>
A) Conclusion générale .....	161
B) Perspectives.....	163
<b>ANNEXE A. Calculs des compositions chimiques des verres des séries 2 et 3 .....</b>	<b>169</b>
<b>ANNEXE B. Calcul des doses intégrées et conversion d'unités.....</b>	<b>173</b>
A) Cas des électrons.....	173
B) Cas des ions hélium et or.....	174
C) Cas des ions or : correction des doses calculées suite à la mise en évidence d'une sous-estimation par SRIM du parcours des ions dans le verre .....	176
<b>ANNEXE C. Traitement des spectres Raman .....</b>	<b>177</b>
<b>ANNEXE D. Ensemble des spectres RMN MAS des verres sains et irradiés aux électrons à 1 et 4 GGy .....</b>	<b>179</b>
A) RMN MAS de l' <sup>27</sup> Al.....	179
B) RMN MAS du <sup>23</sup> Na .....	181
C) RMN MAS du <sup>29</sup> Si .....	183
<b>ANNEXE E. Ensemble des spectres micro-Raman .....</b>	<b>187</b>
A) Verres sains et irradiés aux ions He <sup>2+</sup> à 5x10 <sup>16</sup> ions/cm <sup>2</sup> et aux électrons à 4 GGy .....	187
B) Verres sains et irradiés aux électrons à 4 GGy : volume et surface .....	189
C) Verres sains et irradiés aux ions Au <sup>4+</sup> à 1x10 <sup>14</sup> ions/cm <sup>2</sup> .....	191
<b>ANNEXE F. Ensemble des profils ToF-SIMS .....</b>	<b>195</b>
A) Verres sains .....	195

B) Verres irradiés aux électrons à 4 GGy .....	197
C) Verres irradiés aux ions hélium à $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	198
D) Verres irradiés aux ions or à $1 \times 10^{14}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	199
<b>ANNEXE G. Calcul des évolutions de densité à partir des mesures de hauteurs de marche .....</b>	<b>201</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>203</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Schéma simplifié du principe de conditionnement envisagé pour des déchets mixtes .....	21
Figure 2. Schéma résumant la démarche suivie au cours de la thèse.....	21
Figure 3. Représentations de l'environnement du cation $Al^{3+}$ en coordinence (a) 4 (formateur de réseau) et (b) 6 (modificateur de réseau) (Varshneya, 1994) .....	26
Figure 4. Rupture d'une liaison Si-O-Si (BO : Bridging Oxygen ; atome d'oxygène pontant) et création de deux atomes d'oxygène non pontants (NBO : Non-Bridging Oxygen) par ajout de $Na_2O$ (Warren and Biscob, 1938) .....	27
Figure 5. Distribution des unités $Q^n$ au sein des verres $SiO_2-M_2O$ en fonction du pourcentage molaire en oxydes d'alcalin $M_2O$ ( $\Delta$ = Li ; $\square$ = Na ; $\circ$ = K) (Maekawa et al., 1991).....	28
Figure 6. Structure d'un verre d'aluminosilicates de sodium (Le Losq et al., 2014) : (a) domaine peralcalin ( $Na_2O/Al_2O_3 > 1$ ) et (b) domaine peralumineux ( $Na_2O/Al_2O_3 < 1$ ) .....	31
Figure 7. Représentations schématiques du réseau vitreux du verre de silice (Zachariasen, 1932) a- $SiO_2$ (a), du réseau aléatoire continu (Zachariasen, 1932) pour un système $SiO_2-Na_2O$ (b) et du réseau aléatoire modifié (Greaves, 1985) (c) avec des zones riches en ions modificateurs ( $\bullet$ ) et d'autres en ions formateurs ( $\circ$ ).....	34
Figure 8. Définition de l'angle de la liaison Si-O-Si, $\beta_0$ , et des angles de torsion $\alpha_1$ et $\alpha_2$ (Wright, 1994) .....	35
Figure 9. Représentation d'anneaux à 3, 4 et 6 membres dans un verre de silice .....	36
Figure 10. Pouvoirs d'arrêt du verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 vis-à-vis des électrons (a), des ions He (b), des ions Au (c) et des ions U (d) en fonction de l'énergie de la particule. « St » désigne le pouvoir d'arrêt total, « Se » la composante issue des interactions d'origine électronique, « Sn » la composante issue des interactions d'origine nucléaire et « Srad » la composante issue des interactions radiatives .....	39
Figure 11. Simulations TRIM d'ions He d'énergie 5 MeV (a) et d'ions U d'énergie 100 keV (b) pénétrant le verre CNA 58.22.6 en incidence normale avec, en rouge, le parcours des ions dans le verre et, en vert, le déplacement des atomes de la cible en vert induit par les ions .....	40
Figure 12. Profils de concentration des ions sodium en fonction de la profondeur dans un verre de silicates (Battaglin et al., 1984) pour différentes fluences d'irradiation d'ions $Ar^+$ .....	44
Figure 13. Contraintes en fonction de la fluence d'irradiation dans un verre de silicates (Arnold, 1988) (Si-Na-Mg-Al-Ca) pour différents types d'ions .....	46
Figure 14. Évolution de la densité du verre SON68 (verre d'aluminoborosilicates complexe) sous auto-irradiation alpha en fonction de la dose d'irradiation .....	47
Figure 15. Évolution de la dureté en fonction des doses d'énergies d'origine nucléaire (a) et électronique (b) déposées dans différents verres d'aluminoborosilicates irradiés de manière externe ou dopés en curium (Peuget et al., 2014) .....	48
Figure 16. Évolution de la dureté d'un verre d'aluminoborosilicates d'alcalins en fonction du dépôt d'énergie après irradiation aux ions d'hélium (alpha) et irradiation électronique (Yang et al., 2013). 48	
Figure 17. Pouvoirs d'arrêt « Se » issus des interactions d'origine électronique du verre de silice vis-à-vis des électrons, des ions He et des ions Au en fonction de l'énergie de ces particules. Les deux traits verts indiquent les valeurs limites du seuil de création de traces (Mendoza et al., 2014) et les traits en pointillés les énergies des ions Au pour lesquelles ce seuil est atteint. ....	50
Figure 18. Variation de la dureté après irradiations aux ions or et aux ions hélium d'un verre de borosilicates de sodium (BS3) en fonction de la fluence d'irradiation (ions Au en rouge et ions He en noir) (A.H. Mir et al., 2016).....	51

Figure 19. (Mir et al., 2015) Variations de la dureté (a) et de la hauteur de marche (b) d'un verre de borosilicates après irradiations mono faisceau aux ions or et aux ions hélium (fluence He : $2.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> ; fluence Au : $4.10^{13}$ ions/cm <sup>2</sup> ), irradiations séquentielles aux ions He puis Au et aux ions Au puis He, et irradiation en double faisceau (dual) .....	53
Figure 20. Schémas simplifiés des cycles thermiques : (a) fusion/trempe et (b) refusion/recuit.....	60
Figure 21. (a) Photos de l'accélérateur de la plateforme SIRIUS et (b) de quelques pastilles de verre irradiées à 4 GGy et (c) schéma du porte-échantillons pouvant accueillir jusqu'à 31 pastilles simultanément .....	63
Figure 22. Simulations TRIM des ions He d'énergie 5 MeV pénétrant le verre CNA 58.22.6 en incidence normale avec (a) les dépôts d'énergie en fonction de la profondeur (moyennés point par point sur 0.7 μm) et (b) le parcours des ions He (en rouge) dans le verre et le déplacement des atomes cibles (en vert) en fin de parcours induit par les ions .....	64
Figure 23. (a) Schéma de la plateforme JANNuS Saclay et (b) photos de la chambre d'irradiation E3 et (c) du porte-échantillons utilisé .....	65
Figure 24. Simulations TRIM des ions Au d'énergie 7.3 MeV pénétrant le verre CNA 58.22.6 avec une inclinaison de 15° par rapport à la normale avec (a) les dépôts d'énergie en fonction de la profondeur (moyennés point par point sur 0.7 μm) et (b) le parcours des ions Au (en rouge) dans le verre et le déplacement des atomes cibles (en vert) formant une cascade de déplacement .....	66
Figure 25. Photos des plateformes d'irradiation (a) JANNuS Saclay (chambre E4) et (c) ARAMIS Orsay ainsi que des échantillons et porte-échantillons utilisés dans les deux cas : (b) irradiations aux ions Au <sup>4+</sup> sur JANNuS avec masques en aluminium, et irradiations aux ions Au <sup>3+</sup> (ARAMIS) sur (d) les pastilles et (e) les poudres.....	67
Figure 26. Schémas des mesures micro-Raman réalisées sur les pastilles irradiées aux (a) électrons et (b) aux ions He <sup>2+</sup> .....	69
Figure 27. Schéma des mesures micro-Raman réalisées sur la tranche des pastilles irradiées aux ions Au <sup>4+</sup> .....	70
Figure 28. Représentation schématique du test Soxhlet .....	74
Figure 29. Spectres RMN MAS de l' <sup>27</sup> Al normalisés à l'aire des verres sains de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3. (d) Spectre RMN MQMAS de l' <sup>27</sup> Al du verre peralumineux CNA 42.16.32.....	80
Figure 30. Spectres RMN MAS du <sup>23</sup> Na normalisés à l'aire des verres sains de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3 .....	81
Figure 31. Spectres RMN MAS du <sup>29</sup> Si normalisés à l'aire des verres sains de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3 .....	83
Figure 32. Spectres Raman corrigés par le facteur de Long des verres sains de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3 .....	87
Figure 33. Domaine des fréquences intermédiaires des spectres Raman de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3 .....	88
Figure 34. Domaine des hautes fréquences des spectres Raman de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3 .....	90
Figure 35. Densités des verres sains exprimés en fonction du rapport (a) Na <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+CaO), (c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> et (e) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Na <sub>2</sub> O+CaO). Les figures (b) (d) et (f) montrent respectivement les trois séries de verre suivant le facteur le plus pertinent. Les traits en pointillés correspondent aux compositions de type tectosilicates et marquent la séparation entre les verres peralcalins et peralumineux (e) et (f) .....	94
Figure 36. Profils ToF-SIMS normalisés des verres sains (a) CNA 58.36.6 et (b) CNA 42.16.32 .....	95
Figure 37. Duretés des verres sains exprimés en fonction du rapport (a) Na <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+CaO), (c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> et (e) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Na <sub>2</sub> O+CaO). Les figures (b) (d) et (f) montrent respectivement les trois séries	

de verre suivant le facteur le plus pertinent. Pour plus de visibilité, des offset en X de signes opposés sont systématiquement appliqués sur les valeurs de dureté pour différencier les charges appliquées. (f) : le trait en pointillés correspond aux compositions de type tectosilicates et marque la séparation entre les verres peralcalins et peralumineux ; l'évolution du pourcentage molaire de NBO est exprimée en bleu..... 97

Figure 38. Pertes de masse normalisées et vitesses d'altération calculées (pentes) en fonction du temps pour chaque élément du verre ISG : (a) tous les éléments, (b) Si sur 7 jours, (c) Si sur 2 jours, (d) B sur 7 jours, (e) B sur 2 jours, (f) Na sur 7 jours et (g) Na sur 2 jours en enlevant le premier point ..... 99

Figure 39. Pertes de masse normalisées et vitesses d'altération calculées (pentes) en fonction du temps pour chaque élément du verre CNA 58.22.6 : (a) tous les éléments, (b) Si sur 7 jours et (c) Si sur 2 jours..... 102

Figure 40. Pertes de masse normalisées et vitesses d'altération calculées (pentes) en fonction du temps pour chaque élément du verre CNA 58.10.6 : (a) tous les éléments, (b) Si sur 7 jours et (c) Si sur 1 jour ..... 103

Figure 41. Diagramme de solubilité en fonction du pH des hydroxydes des éléments  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Nd^{3+}$  (Michard, 1989; Tribet, 2007). Les concentrations sont exprimées en mol/L sur le diagramme. .... 104

Figure 42. Pertes de masse normalisées et vitesses d'altération calculées (pentes) en fonction du temps pour chaque élément du verre CNA 58.36.6 : (a) tous les éléments, (b) Si sur 6 heures, (c) Na sur 6 heures et (d) Al sur 6 heures ..... 105

Figure 43. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires positifs des verres (a et b) ISG et (c et d) CNA 58.22.6 (a et c) avant et (b et d) après lixiviation en Soxhlet..... 107

Figure 44. Allure des spectres expérimentaux autour de  $g = 2$  avec les 4 contributions majoritaires A, B, C et D ..... 113

Figure 45. 4 spectres RPE expérimentaux illustrant chacun un type de défauts majoritaire : (a) verre CNA 65.20.3 irradié à  $10^9$  Gy, (b) verre CNA 42.16.32 irradié à  $10^9$  Gy, (c) verre CNA 58.36.6 irradié à  $4 \times 10^9$  Gy et (d) CNA 58.0.6 irradié à  $10^9$  Gy ..... 115

Figure 46. Spectres RPE des verres irradiés aux électrons à  $1 \times 10^9$  Gy des (a) série 1 (puissance micro-onde de 1 mW), (b) et (c) série 2 (1 et 0.01 mW) et (d) et (e) série 3 (1 et 0.01 mW) ..... 117

Figure 47. Spectres RPE des verres (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.0.6, (c) CNA 65.20.3, (d) CNA 50.25.10, (e) CNA 49.19.20 et (f) CNA 42.16.32, irradiés aux électrons à des doses de  $1 \times 10^6$  Gy,  $1 \times 10^7$  Gy,  $1 \times 10^9$  Gy et  $4 \times 10^9$  Gy ..... 119

Figure 48. Spectres RMN MAS de  $^{27}Al$  normalisés à l'aire, des verres (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.22.6 (c) CNA 58.0.6, (d) CNA 65.20.3, (e) CNA 50.25.10 et (f) CNA 43.17.30, sains et irradiés aux électrons à des doses allant de  $1 \times 10^5$  Gy à  $4 \times 10^9$  Gy ..... 124

Figure 49. Spectres RMN MAS du (a)  $^{23}Na$  et (b)  $^{29}Si$  normalisés à l'aire, du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) sains et irradiés aux électrons à des doses allant de  $1 \times 10^5$  Gy à  $4 \times 10^9$  Gy ..... 125

Figure 50. Spectres RMN MAS (a) du  $^{29}Si$ , (b) de  $^{17}O$  normalisés à l'aire et (c) spectres RMN MQMAS de  $^{17}O$  du verre CNA 58.22.6 enrichi en  $^{17}O$ , sains et irradiés aux électrons à très forte dose ( $5 \times 10^9$  Gy) ..... 126

Figure 51. Spectres Raman de verres sains, irradiés aux ions  $He^{2+}$  à une fluence de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et irradiés aux électrons dans le volume à  $4 \times 10^9$  Gy : (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.22.6, (c) CNA 58.0.6, (d) CNA 65.20.3, (e) CNA 50.25.10 et (f) CNA 43.17.30. Les notations S0 et S50 désignent les mesures faites depuis la surface de la pastille (S) et précisent les profondeurs de focalisation (0 et 50  $\mu m$ ).. 129

Figure 52. Spectres Raman de verres sains et irradiés aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy acquis dans le volume en rouge et à la surface en vert : (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.22.6, (c) CNA 58.0.6, (d) CNA 65.20.3, (e)

CNA 50.25.10 et (f) CNA 42.16.32. Les notations S0 et S50 désignent les mesures faites depuis la surface de la pastille (S) et précisent les profondeurs de focalisation (0 et 50 $\mu\text{m}$ ).....	131
Figure 53. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires positifs normalisés à l' $\text{Al}^+$ pour les verres CNA 58.36.6 (a, b et c) et CNA 58.22.6 (d, e et f), sains (a et d) et irradiés aux électrons $4 \times 10^9$ Gy (b et e) et aux ions hélium $5 \times 10^{16}$ ions/ $\text{cm}^2$ (c et f).....	133
Figure 54. (a) Positions des pastilles de verre (carrés verts) et des masques (rectangles jaunes) lors de l'irradiation aux ions $\text{He}^{2+}$ . Les traits orange symbolisent les marches détectées par interférométrie. (b) et (c) Images en fausses couleurs des marches détectées respectivement pour les verres CNA 58.36.6 et CNA 43.17.30 (le masque était présent à droite) .....	136
Figure 55. Duretés des verres sains et irradiés aux électrons $4 \times 10^9$ Gy exprimés en fonction du rapport (a) $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ , (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et (e) $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ . Les figures (a) (b) et (c) montrent respectivement les trois séries de verre suivant le facteur le plus pertinent. Pour plus de visibilité, des offset en X de signes opposés sont systématiquement appliqués sur les valeurs de dureté pour différencier les duretés avant et après irradiation. (c) : le trait en pointillés correspond aux compositions de type tectosilicates et marque la séparation entre les verres peralcalins et peralumineux ; l'évolution du pourcentage molaire de NBO est exprimée en bleu. ....	141
Figure 56. Spectres RMN MAS, normalisés à l'intensité du pic à 60 ppm, et MQMAS de l' $^{27}\text{Al}$ des verres (a et c) CNA 58.22.6 et (b et d) CNA 58.10.6 irradiés aux ions $\text{Au}^{3+}$ à $1 \times 10^{14}$ ions/ $\text{cm}^2$ . (a) Le spectre en gris correspond au verre sain sous forme de poudre de granulométrie inférieure à 2 $\mu\text{m}$ . ....	147
Figure 57. (a) Spectres Raman bruts du verre CNA 49.19.20 irradié aux ions $\text{Au}^{4+}$ à une fluence de $1 \times 10^{14}$ ions/ $\text{cm}^2$ obtenus par cartographie à la surface de la tranche (E0) de l'interface atmosphère-verre jusqu'à 5 $\mu\text{m}$ de profondeur par rapport à la surface irradiée. Les traits/flèches de couleurs indiquent les profondeurs auxquelles correspondent les spectres Raman (traités) présentés en (b). (c) Rapport d'intensité des bandes à 510 et 570 $\text{cm}^{-1}$ mis en parallèle des dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire calculés à partir du logiciel SRIM en considérant la résolution latérale de 0.7 $\mu\text{m}$ . ....	148
Figure 58. Spectres Raman des verres sains et irradiés aux ions $\text{Au}^{4+}$ à une fluence de $1 \times 10^{14}$ ions/ $\text{cm}^2$ : (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.22.6, (c) CNA 58.0.6, (d) CNA 65.20.3, (e) CNA 50.25.10 et (f) CNA 49.19.20. (a) Le trait violet en pointillé désigne un spectre Raman acquis à l'interface entre l'atmosphère et le verre. La notation E0 désignent les mesures faites depuis la tranche de la pastille et précise la profondeur de focalisation de 0 $\mu\text{m}$ (surface de la tranche). ....	151
Figure 59. Parcours des ions or dans les verres (a) CNA 58.36.6 et (b) CNA 58.22.6 mesurés par ToF-SIMS et calculés par simulation SRIM. Les profils SRIM en vert ont été acquis pour des densités des verres inférieures à celles des verres sains. Les flèches en rouge indiquent l'écart entre le parcours moyen simulé et celui mesuré par ToF-SIMS pour chaque verre. Les flèches marron et verte indiquent la fin de parcours des ions or et la flèche violette en pointillée l'incertitude dans le cas du verre CNA 58.36.6 (a).....	153
Figure 60. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires positifs normalisés à l' $\text{Al}^+$ pour les verres (a) CNA 58.36.6 et (b) CNA 58.22.6 irradiés aux ions $\text{Au}$ à $1 \times 10^{14}$ ions/ $\text{cm}^2$ .....	154
Figure 61. Position des pastilles de verre (carrés verts) et des masques (rectangles jaunes) lors de l'irradiation aux ions or. Les traits orange symbolisent les marches détectées par interférométrie. (b) et (c) Images en fausses couleurs des marches détectées respectivement pour les verres CNA 58.36.6 et CNA 43.17.30 (le masque était présent à droite) .....	157
Figure 62. (a et c) Dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire et (b et d) collisions dans le verre CNA 58.22.6 en fonction de la profondeur dans le cas des irradiations aux ions (a et b) hélium	

et (c et d) or (simulations SRIM). Les flèches et les traits indiquent les valeurs utilisées pour le calcul des doses et les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées ..... 174

Figure 63. (a) Dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire et (b) collisions dans le verre CNA 58.22.6 en fonction de la profondeur dans le cas des irradiations aux ions or (simulations SRIM). Les tracés en pointillés présentent les nouvelles simulations SRIM en prenant en compte, par diminution de la densité du verre, la sous-estimation par SRIM du parcours des ions dans le verre mise en évidence par ToF-SIMS. Les traits indiquent les valeurs utilisées pour le calcul des doses et les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées..... 176



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Classification des déchets radioactifs suivant leur activité et leur durée de vie (Andra, 2015).....	19
Tableau 2. Classification des éléments suivant leur champ de force (Dietzel, 1983) .....	26
Tableau 3. Définition des différentes unités $Q^n$ avec le nombre d'atomes d'oxygène pontants (BO) et non pontants (NBO) dans chaque configuration.....	28
Tableau 4. Exemples de calculs de charges résiduelles sur des anions d'oxygène .....	32
Tableau 5. Exemple de défauts ponctuels paramagnétiques susceptibles d'être présents dans des verres d'aluminoborosilicates après irradiation beta et détectés en spectroscopie RPE.....	43
Tableau 6. Compositions chimiques massiques du verre de travail et du verre simplifié de référence CNA 58.22.6.....	57
Tableau 7. Compositions chimiques nominales des verres étudiés (en % <sub>mol</sub> d'oxyde) et pourcentages d'atomes d'oxygène non pontants. Les valeurs négatives du % <sub>mol</sub> NBO n'ont pas de sens physique, elles indiquent un défaut de charges positives pour compenser les espèces tous les tétraèdres d'aluminium chargés négativement.....	59
Tableau 8. Températures de transition vitreuse mesurées par ATD et estimées par le modèle SciGlass .....	61
Tableau 9. Compositions chimiques réelles des verres étudiés (en % <sub>mol</sub> d'oxyde) mesurées par EDS et pourcentages d'atomes d'oxygène non pontants. Les valeurs négatives du % <sub>mol</sub> NBO indiquent un défaut de charges positives pour compenser les espèces tous les tétraèdres d'aluminium chargés négativement. ....	62
Tableau 10. Calculs sur le rôle structural des oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux (en % <sub>mol</sub> d'oxyde) et sur la répartition moyenne des atomes d'oxygène non pontants et des atomes d'aluminium dans le réseau dans les verres sains. Les valeurs négatives du % <sub>mol</sub> NBO n'ont pas de sens physique, elles indiquent un déficit de charges positives pour compenser tous les tétraèdres d'aluminium chargés négativement. ....	85
Tableau 11. Densités hydrostatiques des verres sains. Les astérisques indiquent les verres présentant des microbulles en leur sein.....	93
Tableau 12. Duretés en MPa de tous les verres sains par série, mesurées avec des charges appliquées de 0.490 N et de 0.049 N et profondeurs calculées de la zone d'interaction plastique (2*h) .....	96
Tableau 13. Compositions chimiques molaires des 4 verres retenus pour les études de lixiviation....	98
Tableau 14. Vitesses d'altération du verre ISG à 100°C et vitesses hautes et basses ( $\Delta$ ) calculées à partir des relâchements en silicium, en sodium et en bore sur 2 et 7 jours.....	100
Tableau 15. Vitesses d'altération du verre CNA 58.22.6 à 100°C et vitesses hautes et basses ( $\Delta$ ) calculées pour le silicium sur 2 et 7 jours.....	102
Tableau 16. Vitesses d'altération du verre CNA 58.10.6 à 100°C et vitesses hautes et basses ( $\Delta$ ) calculées pour le silicium sur 1, 2 et 7 jours.....	103
Tableau 17. Vitesses d'altération du verre CNA 58.36.6 à 100°C et vitesses hautes et basses ( $\Delta$ ) calculées pour le silicium, le sodium et l'aluminium sur 6 heures.....	105
Tableau 18. Épaisseurs des pellicules d'altération des verres lixiviés ISG et CNA 58.22.6 .....	107
Tableau 19. Récapitulatif des vitesses d'altération calculées par élément pour chaque verre lixivié en Soxhlet.....	108
Tableau 20. Épaisseurs des zones modifiées en $Na_2^+$ depuis la surface analysées par ToF-SIMS pour 8 verres sains, irradiés aux électrons à $4 \times 10^9$ Gy et aux ions hélium à $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	134

Tableau 21. Mesures de hauteurs de marche sur les verres irradiés aux ions $\text{He}^{2+}$ et évolutions du volume et de la densité après irradiation .....	138
Tableau 22. Duretés en MPa des verres sains et irradiés aux électrons $4 \times 10^9$ Gy mesurées avec une charge appliquée de 0.49 N et évolution de la dureté après irradiation exprimée en pourcent .....	140
Tableau 23. Épaisseurs des zones modifiées en $\text{Na}_2^+$ depuis la surface analysées par ToF-SIMS pour les verres de la série 1 et ISG sains et irradiés aux ions $\text{Au}^{4+}$ à $1 \times 10^{14}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	154
Tableau 24. Mesures de hauteurs de marche sur les verres irradiés aux ions $\text{Au}^{4+}$ et calcul du changement de volume et de densité associés .....	158
Tableau 25. Évolutions de la densité après irradiation aux ions or suivant la valeur de fin de parcours des ions dans les verres CNA 58.36.6 et CNA 58.22.6 : comparaison entre les valeurs issues des simulations SRIM et celles mesurées par ToF-SIMS (partie 5.2.3.1) .....	158
Tableau 26. Duretés en MPa, mesurées avec une charge appliquée de 0.049 N, du verre CNA 58.36.6 sain et irradié aux ions or et évolution de la dureté après irradiation exprimée en pourcent.....	159
Tableau 27. Composition chimique molaire théorique du verre de référence de l'étude .....	169
Tableau 28. Composition chimique molaire fictive du verre CNA 61.24.0 .....	170
Tableau 29. Charges totales reçue et doses électroniques.....	173
Tableau 30. Récapitulatif des doses, du cumul de désintégration alpha et du dpa induits par les irradiations aux ions hélium et or, avec les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées (Figure 61) .....	175
Tableau 31. Récapitulatif des doses, du cumul de désintégration alpha et du dpa induits par les irradiations aux ions or avec et sans sous-estimation du parcours des ions dans le verre. Les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées sont également indiquées (Figure 62).....	176

## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1. Réaction d'équilibre entre les unités $Q^n$ dans un verre de silicates d'alcalins (Matson et al., 1983; Murdoch and Stebbins, 1985) .....	28
Équation 2. Réaction d'équilibre généralisée entre les unités $Q^n$ dans un verre de silicates d'alcalins (Maekawa et al., 1991).....	28
Équation 3. Réaction d'équilibre entre les unités $Q^n$ [kAl] dans un verre d'aluminosilicates.....	29
Équation 4. Réaction d'équilibre entre les unités $Q^4$ dans un verre d'aluminosilicates de type tectosilicate (Murdoch and Stebbins, 1985) .....	29
Équation 5. Calcul de la charge résiduelle sur un anion d'oxygène en fonction des atomes X liés à l'atome d'oxygène considéré (Stebbins et al., 2013) .....	31
Équation 6. Réactions d'équilibre proposées pour expliquer la formation (a) d' $^{[5]}Al$ à partir de NBO, (b) d'oxygène tri-coordiné lié à des $^{[5]}Al$ et (c) de tricluster d'oxygène et de NBO.....	33
Équation 7. Pouvoir d'arrêt total en fonction de ses composantes issues des interactions d'origine nucléaire et électronique (Trocellier and Trouslard, 2002) .....	38
Équation 8. Pouvoir d'arrêt total vis-à-vis des électrons en fonction de ses composantes issues des interactions d'origine électronique et radiatif .....	38
Équation 9. Calcul du pourcentage d'atomes d'oxygène non pontants (NBO) .....	58
Équation 10. Double normalisation du profil ToF-SIMS de l'ion i .....	71
Équation 11. Condition de résonance en spectroscopie RPE avec $h$ la constante de Planck en J.s, $\nu$ la fréquence micro-onde appliquée en Hz (dans notre cas $\nu = 9.81$ GHz), $g$ le facteur de Landé de l'espèce paramagnétique (sans unité), $\mu_B$ le magnéton de Bohr en $J.T^{-1}$ et $B$ la force du champ magnétique en T.....	71
Équation 12. Calcul de la densité d'un échantillon de verre avec $m$ sa masse sèche, $P$ sa poussée d'Archimède dans de l'eau ultrapure et $d_{eau}(T)$ la densité de l'eau à la température $T$ de mesure par rapport à la densité de l'eau à 4°C prise comme valeur unitaire de référence .....	72
Équation 13. Calcul de la surface $S$ de l'empreinte laissée par l'indenteur avec $a$ la valeur du côté du carré, $d$ la valeur de la diagonale .....	73
Équation 14. Calcul de la dureté Vickers $H_v$ en MPa avec $F$ la charge appliquée en N et $S$ la surface de l'empreinte laissée par l'indenteur en $mm^2$ , $d$ étant la diagonale de l'empreinte vue du dessus .....	73
Équation 15. Profondeur de pénétration $h$ de l'indent calculée en fonction de la dureté $H_v$ et à l'aide du schéma de l'Équation 13 .....	73
Équation 16. Calcul de la quantité de matière passée en solution (en $\mu g$ ) « $Q_i$ » pour l'élément « $i$ » au prélèvement « $j$ » avec « $C_i$ » la concentration en élément mesurée par ICP-AES, « $V_{r_{corrigé}}$ » le volume restant dans le bouilleur, « $F_d$ » le facteur de dilution de l'acidification et « $V_p$ » le volume du prélèvement .....	75
Équation 17. Calcul de la perte de masse normalisée « $PMNi$ » (en $g/m^2/j$ ) avec « $Q_i$ » la quantité de matière passée en solution (Équation 16), « $R_i$ » le facteur de conversion oxyde-élément, « $\%_{massique\ oxyde}$ » le pourcentage massique de l'oxyde contenant l'élément $i$ dans le verre et « $S$ » la surface géométrique de la pastille .....	75
Équation 18. Relation expérimentale liant la vitesse initiale d'altération en silicium du verre ISG ( $V_0$ ) à 90°C au pH (Inagaki et al., 2013) .....	100
Équation 19. Formule d'Arrhenius avec $V(T)$ la vitesse d'altération en $g/m^2/j$ à la température $T$ en K, $E_A$ l'énergie d'activation d'Arrhenius en $J.mol^{-1}$ et $R$ la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ) .....	100
Équation 20. Calcul des doses déposées dans le cas des irradiations aux électrons .....	173



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## A) LES DÉCHETS RADIOACTIFS EN FRANCE

L'industrie nucléaire française génère près de 78% de la production électrique du pays. L'utilisation de l'énergie nucléaire contribue à la réduction de l'effet de serre mais produit aussi des déchets radioactifs.

En 2015, d'après l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra, 2015), le secteur électronucléaire a produit 58 % du volume de l'ensemble des déchets radioactifs français, le reste de la production correspondant aux secteurs de la recherche (29 %), de la défense (9 %), des industries non nucléaires (3 %) et du médical (1 %).

Le mode de gestion des déchets dépend de leur classement. Le Tableau 1 résume ainsi la classification des déchets radioactifs suivant leur activité et leur « durée de vie » (dépendant de la période de décroissance radioactive des radioéléments le constituant). L'activité d'un matériau désigne le nombre de désintégrations qui s'y produisent par seconde tandis que la période est le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux radioactifs initialement présents dans le matériau se désintègrent naturellement.

Tableau 1. Classification des déchets radioactifs suivant leur activité et leur durée de vie (Andra, 2015)

CATÉGORIE	Déchets dits à vie très courte contenant des radionucléides de période < 100 jours	Déchets dits à vie courte dont la radioactivité provient principalement de radionucléides de période ≤ 31 ans	Déchets dits à vie longue dont la radioactivité provient principalement de radionucléides de période > 31 ans
Très faible activité (TFA)		Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA)	Gestion par décroissance radioactive		 Stockage à faible profondeur à l'étude dans le cadre de l'article 4 de la loi du 28 juin 2006 codifiée
Moyenne activité (MA)		Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage profond à l'étude dans le cadre de l'article 3 de la loi du 28 juin 2006 codifiée
Haute activité (HA)	Non applicable		

## B) LA VITRIFICATION DES DÉCHETS DE HAUTE ACTIVITÉ

Les combustibles  $UO_x$  sont composés d'oxydes d'uranium (95 %), de plutonium (1 %), de produits de fissions issus des réactions de fission (4 %) et d'actinides mineurs (0,1 %) créés par captures neutroniques.

En France, ce type de combustible usé est retraité afin de séparer les produits de fission et les actinides mineurs, de l'uranium et du plutonium qui sont réutilisés pour fabriquer les combustibles  $MO_x$ . Les produits de fissions et actinides mineurs constituent les déchets dits de haute activité (HA), les déchets MA-VL étant principalement des déchets secondaires contaminés par ces derniers.

En France, la gestion de ces déchets MA-VL et HA repose sur le confinement des radioéléments. Ces derniers sont destinés à un stockage en couche géologique afin de limiter la dissémination des radionucléides dans l'environnement. Pour les déchets HA, ces radionucléides sont confinés au sein de la structure d'une matrice vitreuse choisie pour son taux d'incorporation et sa résistance face à l'irradiation et à la lixiviation à long terme. Ce verre, appelé R7T7 du nom des ateliers de vitrification de l'usine de La Hague dans lesquels il est produit, est un verre de borosilicates complexe composé d'une trentaine d'oxydes.

## C) CONTEXTE DE LA THÈSE

Le but de cette thèse est d'étudier le comportement sous irradiation de nouvelles matrices de confinement développées pour des déchets mixtes de moyenne activité à vie longue (MA-VL). Ces déchets sont notamment constitués de métaux et d'organiques contaminés par des actinides (uranium et plutonium). La matrice destinée à confiner ces déchets sera élaborée à une température comprise entre 1250 et 1450°C dans un creuset à base carbone. Le procédé utilisé impose ces températures d'élaboration afin d'obtenir une bonne viscosité de la fonte et d'éviter la volatilisation de certaines espèces. Le milieu est fortement réducteur avec la présence de métal et du carbone du creuset. Le matériau final devrait être principalement constitué de deux phases : une phase métallique et une phase vitreuse d'aluminosilicates qui incorporera les actinides (Figure 1). De nombreuses interrogations se posent sur les phénomènes qui peuvent apparaître lors de cette élaboration complexe, notamment sur l'homogénéité du matériau, la cristallisation au refroidissement et la répartition des actinides. L'adjuvant de vitrification utilisé lors de ce procédé est une fritte de verre de type sodocalcique.

La variabilité des teneurs des différents éléments (Al, Na, Ca, ...) introduits avec le déchet est prise en compte dans les études liées à ce projet. La présence de bore doit être limitée dans le produit final et être uniquement due à l'apport du déchet. Le bore est un élément neutrophage et gêne donc le comptage neutronique utilisé pour le suivi du plutonium. Pour les valeurs maximales en actinides attendues, le cumul de désintégrations alpha devrait atteindre une dose de quelques  $10^{18}$   $\alpha/g$  à 10000 ans et est susceptible d'engendrer des évolutions structurales de la matrice vitreuse. En effet, ce niveau de dose provoque des modifications dans les verres de borosilicates développés pour le confinement des déchets de haute activité à vie longue (HA-VL) (Peuget et al., 2014). Ce projet est en cours de développement au CEA, que ce soit au niveau du procédé ou des matériaux, en intégrant notamment l'étude du comportement à long terme des matériaux. À ce titre deux axes sont menés en parallèle, l'un portant sur le comportement à l'altération en milieu aqueux, l'autre sur son

comportement sous auto-irradiation. Cette thèse s'inscrit dans cette dernière considération et plus précisément se concentre sur l'étude de la matrice vitreuse du produit final.

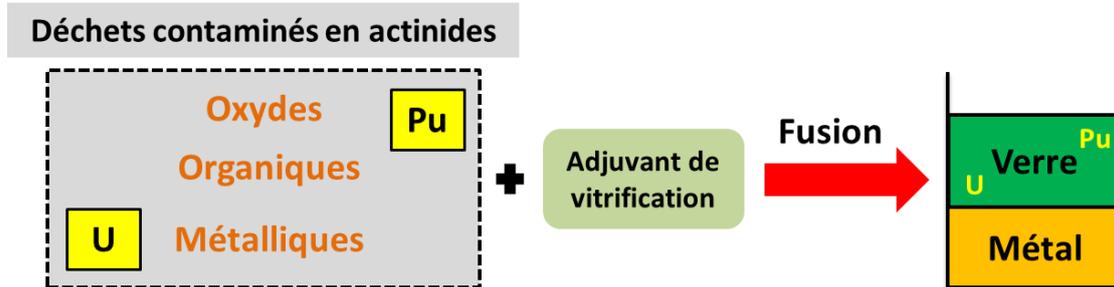


Figure 1. Schéma simplifié du principe de conditionnement envisagé pour des déchets mixtes

#### D) OBJECTIFS ET DÉMARCHE DE L'ÉTUDE

Afin de pouvoir développer une nouvelle famille de verres de confinement de type aluminosilicatés, deux problématiques principales se dégagent et alimentent ce projet de thèse :

- Quel est l'effet de la composition chimique des verres d'aluminosilicates sur l'évolution de la matrice vitreuse sous irradiation ?
- Quel est l'effet des dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire sur ce type de verre ?

Pour répondre à ces questions, la démarche adoptée consiste à étudier la structure et les propriétés macroscopiques des verres d'aluminosilicates avant et après irradiation et à observer s'il y a ou non des différences et dans quelles proportions. Plusieurs types d'irradiations externes sont choisis pour simuler les sources d'irradiation des déchets à confiner. La Figure 2 présente un schéma simplifié de la démarche suivie.

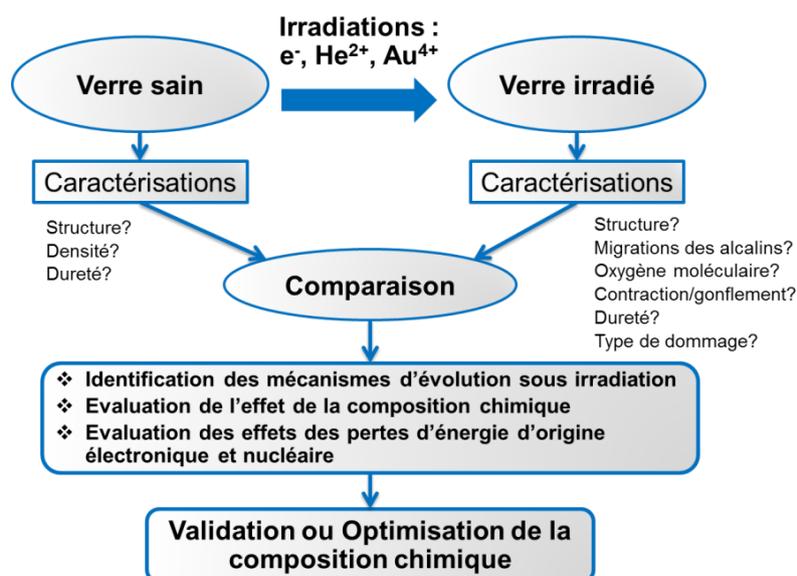


Figure 2. Schéma résumant la démarche suivie au cours de la thèse

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres. Le premier consiste en une étude bibliographique sur les verres et les effets de l'irradiation. Le chapitre 2 présente les verres étudiés, les conditions d'irradiation ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées. Les chapitres 3, 4 et 5 constituent les parties résultats et interprétations. Plus précisément, le chapitre 3 est dédié à la structure et aux propriétés des verres sains, c'est-à-dire avant irradiation. Le chapitre 4 discute les effets induits par les dépôts d'énergie d'origine électronique et le chapitre 5 ceux induits par les dépôts d'énergie d'origine nucléaire. Ce manuscrit se terminera par une discussion et une conclusion générale.

# CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>1. Étude Bibliographique .....</b>	<b>25</b>
1.1 Structure des verres .....	25
1.1.1. Ordre du réseau vitreux à courte distance.....	25
1.1.1.1. Cations étudiés .....	25
1.1.1.2. Environnement local autour des cations.....	26
1.1.1.2.1. Verres de silice et verres de silicates d'alcalins.....	27
1.1.1.2.2. Verres d'aluminosilicates .....	29
1.1.1.2.3. Coordinence .....	30
1.1.2. Organisation du réseau vitreux à moyenne distance.....	33
1.1.2.1. Distribution des cations au sein du réseau vitreux .....	33
1.1.2.2. Distribution des angles de liaisons .....	34
1.1.2.3. Une structure en anneaux .....	36
1.2. Interaction rayonnement/matière .....	37
1.2.1. Sources d'auto-irradiation dans les verres nucléaires .....	37
1.2.2. Interactions élastique et inélastique .....	37
1.2.3. Étude des effets d'irradiation.....	39
1.2.3.1. Irradiation ionique .....	39
1.2.3.2. Irradiation électronique .....	40
1.3. Comportement des verres sous irradiation : état de l'art.....	41
1.3.1. Évolution structurale des verres sous irradiation .....	41

1.3.1.1.	Évolution de la structure du réseau vitreux à courte distance .....	41
1.3.1.1.1.	Changement de la coordinence des atomes .....	41
1.3.1.1.2.	Évolution de la polymérisation du réseau vitreux.....	41
1.3.1.1.3.	Défauts ponctuels.....	42
1.3.1.2.	Évolution de la structure des verres à moyenne distance .....	43
1.3.1.2.1.	Migration des alcalins.....	43
1.3.1.2.2.	Formation d'oxygène moléculaire .....	45
1.3.1.2.3.	Distribution des angles de liaison Si-O-Si et des anneaux.....	45
1.3.2.	Évolution macroscopique sous irradiation .....	45
1.3.2.1.	Évolution de la densité .....	45
1.3.2.2.	Évolution de la dureté .....	47
1.4.	Rôle respectif des dépôt d'énergie d'origine électronique et nucléaire et effet de la dose intégrée.....	49
1.4.1.1.	Effets des interactions d'origine électronique : seuil de création de traces .....	49
1.4.1.2.	Effets des interactions d'origine nucléaire : cascades de déplacements atomiques .....	50
1.4.1.3.	Effet de la dose intégrée : d'un état endommagé vers un endommagement maximal .....	51
1.4.1.4.	Synergie de ces effets ? .....	51
	Conclusion du chapitre 1 .....	54

## 1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

*Ce premier chapitre vise à faire un bref état de l'art sur la structure des verres et leurs comportements sous irradiation, puis à introduire les problématiques de l'étude. Pour cela, ce chapitre est divisé en quatre parties. La première expose les principales connaissances concernant la structure amorphe des verres d'oxydes, du verre de silice au verre d'aluminosilicates qui nous intéresse ici. Ensuite, les différents types de rayonnement et les interactions qu'ils engendrent dans les verres d'intérêt nucléaire sont présentés, suivis d'un état de l'art sur le comportement sous irradiation des verres d'oxydes d'un point de vue structural et à travers leurs propriétés macroscopiques. Une partie décrit ensuite les rôles des dépôts d'énergie sur l'endommagement des verres, leurs différences et leurs similitudes. En conclusion, les objectifs de l'étude sont explicités ainsi que la démarche mise en place pour répondre aux problématiques posées.*

### 1.1 STRUCTURE DES VERRES

Un verre est un solide amorphe présentant le phénomène de transition vitreuse (Zarzycki, 1982). L'état vitreux est caractérisé par une structure désordonnée à moyenne et grande distance (typiquement 10 Å). À courte distance toutefois, les éléments constituant le verre s'organisent sous forme de polyèdres bien définis. Il existe de nombreux types de verre différents (fluorés, chalcogénures, métalliques), et ceux étudiés ici appartiennent à la famille des verres d'oxydes (mélange plus ou moins complexe d'oxydes). Dans la littérature, les études portant sur les mélanges vitrifiables (mélange d'oxydes à haute température) et sur les verres d'aluminosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux sont nombreuses. En effet, ces systèmes présentent beaucoup d'intérêt du point de vue géologique notamment pour la compréhension des mécanismes intervenant dans les fontes magmatiques (Le Losq et al., 2014; Licheron et al., 2011; Mysen, 1988). Les verres compris dans ces domaines de composition ont aussi un intérêt technologique du fait de leurs propriétés mécaniques (Wallenberger et al., 2004) et optiques (Lines et al., 1989) notamment. Cette partie est développée suivant deux axes permettant de décrire l'organisation atomique d'un verre, à savoir la structure des verres à courte distance et son organisation à moyenne distance.

#### 1.1.1. ORDRE DU RÉSEAU VITREUX À COURTE DISTANCE

##### 1.1.1.1. Cations étudiés

Il convient de déterminer le rôle des ions, notamment des cations, dans l'organisation du réseau vitreux. Les cations qui nous intéressent plus particulièrement dans les verres d'aluminosilicates sont les éléments formateurs  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  et les alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) et alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) qui jouent le rôle de modificateurs de réseaux.

Il existe différentes classifications permettant d'attribuer une fonction à chaque cation présent dans le réseau vitreux. La première est celle proposée par Dietzel (Dietzel, 1983), qui les range suivant leur champ de force (Tableau 2). Le champ de force est une notion qui permet d'estimer le pouvoir polarisant des cations, soit, dans ce cas, leur capacité à déformer le nuage électronique de l'oxygène. Elle est estimée par la formule  $F = Z/a^2$  avec « Z » la valence du cation et « a » la distance moyenne entre le cation et l'oxygène (a dépend de la coordinence en oxygène du cation). Ainsi les ions modificateurs possèdent un faible champ de force, compris entre 0.1 et 0.4 Å<sup>-2</sup>. Les ions formateurs ont, quant à eux, un grand champ de force, compris entre 1.5 et 2 Å<sup>-2</sup> et les ions intermédiaires entre 0.5 et 1 Å<sup>-2</sup>.

Tableau 2. Classification des éléments suivant leur champ de force (Dietzel, 1983)

Élément X	Valence	Coordinnence cation	Distance X-O (Å)	Champ de force (Å <sup>-2</sup> )	Élément X	Valence	Coordinnence cation	Distance X-O (Å)	Champ de force (Å <sup>-2</sup> )	Élément X	Valence	Coordinnence cation	Distance X-O (Å)	Champ de force (Å <sup>-2</sup> )
<b>Modificateurs</b>					<b>Intermédiaires</b>					<b>Formateurs</b>				
K	1	8	2.77	0.13	Mn	2	4	2.03	0.49	B	3	4	1.5	1.34
Na	1	6	2.3	0.19	Mg	2	6	2.1	0.45	Ge	4	4	1.66	1.45
Li	1	6	2.1	0.23	Zr	4	8	1.96	0.53	Si	4	4	1.6	1.57
Ba	2	8	2.86	0.24	Be	2	4	2.28	0.77	P	5	4	1.55	2.1
Pb	2	8	2.74	0.27	Fe	2	4	1.53	0.86	B	3	3	1.36	1.63
Sr	2	8	2.69	0.28	Fe	3	6	1.99	0.76					
Ca	2	8	2.48	0.33			4	1.88	0.85					
Mn	2	6	2.23	0.4	Al	3	6	1.89	0.84					
Fe	2	6	2.15	0.43			4	1.77	0.96					
					Ti	4	6	1.96	1.04					

Seuls les cations formateurs permettent d'obtenir un réseau vitreux à eux seuls, c'est-à-dire qu'un verre ne peut pas être formé d'éléments intermédiaires et de modificateurs uniquement. Les cations modificateurs dépolymérisent le réseau par opposition aux cations formateurs, c'est-à-dire qu'ils coupent des liaisons pontantes entre deux formateurs de réseaux. Les cations dits « intermédiaires » sont ceux dont le rôle diffère suivant les conditions expérimentales (composition, température, pression...) et suivant leur coordinnence en oxygène.

Stebbins et al. (Stebbins et al., 2013) définissent plus précisément les formateurs de réseau comme étant de petits cations à haut champ de force avec des valences égales à 3 (B, Al), 4 (Si, Ge) ou 5 (P) et une coordinnence de 3 ou de 4. De plus, ces derniers forment des liaisons partiellement covalentes et fortes avec l'oxygène permettant la formation d'un réseau vitreux. À noter que l'ion  $Al^{3+}$  en coordinnence 4 est considéré ici avec les ions formateurs (Figure 3a), ce qui n'est pas le cas dans la classification de Dietzel (Dietzel, 1983). Lorsque ce dernier est en coordinnence 6, il a un rôle de modificateur de réseau. Varshneya (Varshneya, 1994) propose une représentation de l'environnement local de ce cation pour un verre d'aluminosilicates d'alcalins dont le domaine de composition se situe dans la région peralumineuse, c'est-à-dire lorsque le rapport molaire  $M_2O/Al_2O_3$  (avec M = alcalin) est inférieur à 1. Dans ce cas, le cation  $Al^{3+}$  est lié à trois atomes d'oxygène pontants et à trois atomes d'oxygène non pontants (Figure 3b).

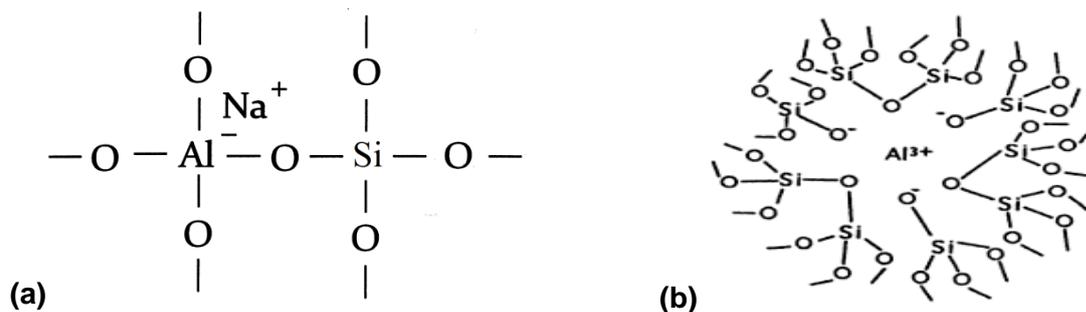


Figure 3. Représentations de l'environnement du cation  $Al^{3+}$  en coordinnence (a) 4 (formateur de réseau) et (b) 6 (modificateur de réseau) (Varshneya, 1994)

#### 1.1.1.2. Environnement local autour des cations

Le type de liaison avec l'oxygène (covalente ou ionique), la coordinnence des cations (ou première sphère de coordinnence), et la configuration que ces derniers ont dans le réseau vitreux caractérisent leur environnement local.

Afin de décrire le réseau des verres d'aluminosilicates, il est nécessaire de rappeler comment s'organisent des systèmes plus simples tels que le verre de silice ( $a-SiO_2$ ) et les verres de silicates d'alcalins.

## 1.1.1.2.1. Verres de silice et verres de silicates d'alcalins

Le verre de silice ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) est un des verres les plus réfractaires et durables chimiquement. Sa structure correspond à celle énoncée par les quatre règles de Zachariasen (Zachariasen, 1932), à savoir que le verre ne présente aucun oxygène lié à plus de deux cations (1), le nombre d'oxygène qui entoure un cation est de trois ou de quatre (2), les tétraèdres constitutifs de  $\text{SiO}_4$  n'ont que des sommets en commun (3) et enfin, au minimum trois sommets de chaque tétraèdre sont mis en commun (4). Le verre de silice est un réseau tridimensionnel continu et désordonné de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  dans lesquels tous les atomes d'oxygène sont liés à deux atomes de silicium par des liaisons ionocovalentes (liaisons fortes Si-O-Si). Ces tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  sont bien définis et les distances de liaison sont identiques à celles observées dans la silice cristallisée, seuls les angles de liaison Si-O-Si ont une distribution importante.

Cette configuration entraîne une très grande rigidité du système, d'où la température d'élaboration très élevée du verre de silice (environ  $2000^\circ\text{C}$ ). D'autres oxydes (modificateurs de réseau) sont ajoutés à la silice (formateur de réseau), afin de diminuer cette température.

Les ions alcalins ( $\text{M}^+$ ) et les ions alcalino-terreux ( $\text{M}^{2+}$ ) ont un rôle bien défini dans la structure. Ainsi, ils agissent soit en tant que modificateurs de réseau, soit en compensateurs de charge autour d'unités chargées présentant un déficit de charges positives. Les cations modificateurs introduits dans le réseau permettent de rompre les liaisons Si-O-Si créant ainsi des atomes d'oxygène non pontants (Figure 4). Les ions modificateurs dépolymérisent donc le réseau silicaté, c'est-à-dire qu'ils créent des discontinuités en introduisant des liaisons ioniques. Le réseau devient plus flexible à mesure que le taux de modificateurs augmente. Ceci a pour conséquence de diminuer fortement la température d'élaboration de ces verres mais au détriment de leur durabilité chimique.

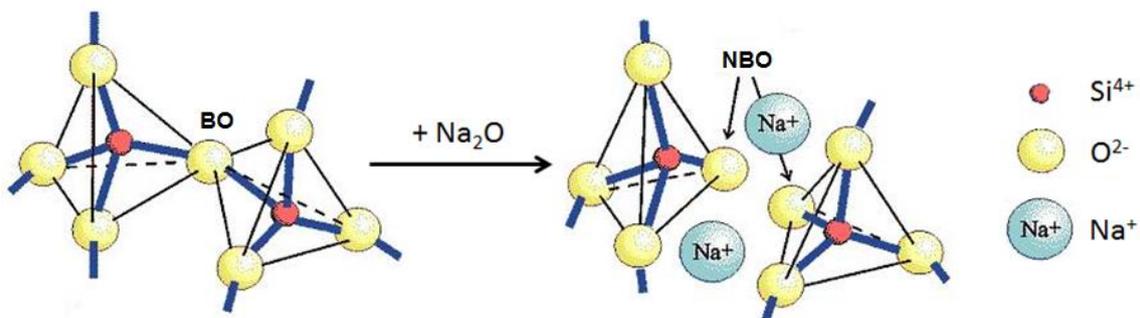
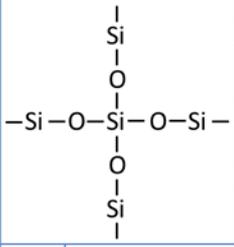
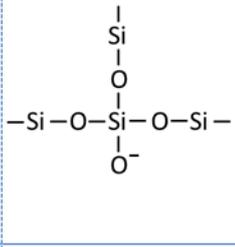
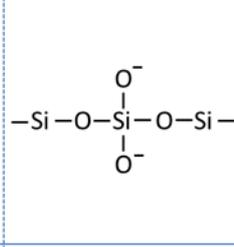
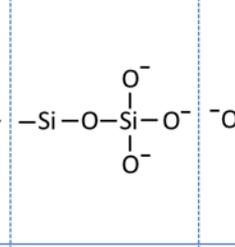
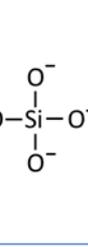


Figure 4. Rupture d'une liaison Si-O-Si (BO : Bridging Oxygen ; atome d'oxygène pontant) et création de deux atomes d'oxygène non pontants (NBO : Non-Bridging Oxygen) par ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Warren and Biscoe, 1938)

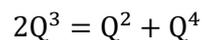
Afin de différencier les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  ainsi modifiés, la terminologie  $\text{Q}^n$  est utilisée dans laquelle  $n$  représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants liés au silicium (voir Tableau 3).

Tableau 3. Définition des différentes unités  $Q^n$  avec le nombre d'atomes d'oxygène pontants (BO) et non pontants (NBO) dans chaque configuration

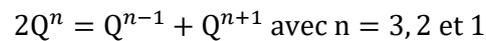
					
$Q^n$	$Q^4$	$Q^3$	$Q^2$	$Q^1$	$Q^0$
BO	4	3	2	1	0
NBO	0	1	2	3	4

Plusieurs auteurs (Matson et al., 1983; Murdoch and Stebbins, 1985) ont montré que la distribution des différentes unités  $Q^n$  dans les verres de silicates d'alcalins suit la réaction donnée par l'Équation 1. Une version plus générale de cette réaction est donnée par l'Équation 2 (Maekawa et al., 1991).

Équation 1. Réaction d'équilibre entre les unités  $Q^n$  dans un verre de silicates d'alcalins (Matson et al., 1983; Murdoch and Stebbins, 1985)



Équation 2. Réaction d'équilibre généralisée entre les unités  $Q^n$  dans un verre de silicates d'alcalins (Maekawa et al., 1991)



Les constantes d'équilibre des réactions présentées ci-dessus, et donc les proportions de chaque unité, dépendent directement de la teneur en alcalins des verres considérés, comme l'illustre la Figure 5 (Maekawa et al., 1991).

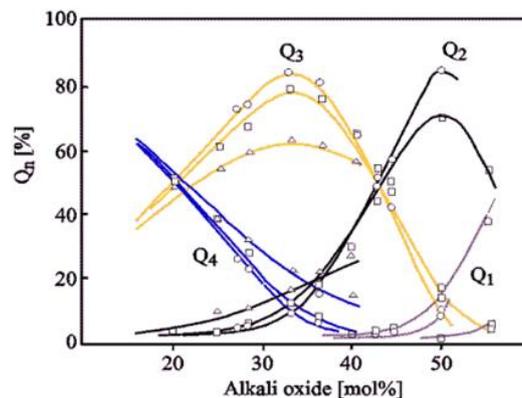


Figure 5. Distribution des unités  $Q^n$  au sein des verres  $SiO_2-M_2O$  en fonction du pourcentage molaire en oxydes d'alcalin  $M_2O$  ( $\Delta$  = Li ;  $\square$  = Na ;  $\circ$  = K) (Maekawa et al., 1991)

Les travaux de Maekawa et al. (Maekawa et al., 1991) montrent aussi que dans des verres de silicates d'alcalins, la teneur en unités  $Q^n$  est localement différente suivant l'alcalin présent dans la structure (Figure 5) et par conséquent la répartition des atomes d'oxygène non pontants aussi. Ainsi, des cations de même valence, qui appartiennent donc à une même famille, ont une influence différente sur la structure car leurs forces de champ respectives varient.

## 1.1.1.2.2. Verres d'aluminosilicates

Lorsque l'aluminium est ajouté à la composition d'un verre de silicates, il s'insère dans le réseau sous forme de tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  en formant des liaisons fortes Al-O-Si. Ces unités chargées nécessitent des compensateurs de charge autour de l'aluminium, typiquement des ions d'alcalins ou d'alcalino-terreux. Comparativement au verre de silicates d'alcalins de départ, l'ajout d'aluminium dans le réseau vitreux silicaté provoque donc une diminution du nombre d'atomes d'oxygène non pontants et une polymérisation plus importante de ce réseau (Cormier and Neuville, 2004).

Les verres d'aluminosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux comportent deux types d'espèces chargées négativement : les atomes d'oxygène non pontants et les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$ . Cette complexification de la structure amène la notion de compensation préférentielle de charge autour de ces unités chargées. Lorsque l'on considère le cas des atomes d'oxygène non pontants, un paramètre important est le champ de force des cations auxquels ils sont associés. Ainsi, de nombreux auteurs (Allwardt and Stebbins, 2004; Cormier and Neuville, 2004; Kelsey et al., 2008; Lee et al., 2005; Thompson and Stebbins, 2012) montrent que les atomes d'oxygène non pontants sont préférentiellement liés à des cations ayant un grand champ de force (rappel :  $F_{\text{Cs}} < F_{\text{Na}} < F_{\text{Ba}} < F_{\text{Sr}} < F_{\text{Ca}} < F_{\text{Mg}}$ ). De plus, il semble qu'ils soient plus souvent localisés autour des atomes de silicium que d'aluminium (Allwardt et al., 2003), la valence plus élevée du silicium permettant une meilleure compensation des charges. Ce phénomène de compensation préférentielle de charge intervient aussi dans des verres plus complexes tels que les verres d'aluminoborosilicates (El-Damrawi et al., 1993). Dans ces derniers les ions sodium  $\text{Na}^+$  compensent ainsi préférentiellement les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  par rapport à ceux de  $\text{BO}_4^-$ .

La réaction d'équilibre présentée précédemment avec l'Équation 2 (partie 1.1.1.2.1) est aussi valable dans les verres d'aluminosilicates en considérant « n » comme le nombre d'atomes d'oxygène pontants liés au silicium par des liaisons de type Si-O-T avec T = Si, Al (Murdoch and Stebbins, 1985). On peut ainsi réécrire cette réaction en précisant le nombre « k » de liaisons Si-O-Al (Équation 3).

*Équation 3. Réaction d'équilibre entre les unités  $Q^n[kAl]$  dans un verre d'aluminosilicates*

$$\left\{ \begin{array}{l} Q^n[k_1Al] + Q^n[k_2Al] = Q^{n-1}[k_-Al] + Q^{n+1}[k_+Al] \\ 0 < n < 4 \\ 0 \leq k_1 \leq n \\ 0 \leq k_2 \leq n \\ 0 \leq k_- \leq n - 1 \\ 0 \leq k_+ \leq n + 1 \\ k_- + k_+ = k_1 + k_2 \end{array} \right.$$

Ce système amène plusieurs possibilités d'équilibre suivant la distribution des atomes d'aluminium au voisinage des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ , et ce, même pour une valeur de n déterminée.

Pour compléter la description de la structure fournie par l'Équation 3, aux verres d'aluminosilicates de type tectosilicate, c'est-à-dire complètement polymérisés où les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  sont entièrement compensés et où toutes les unités présentes sont de type  $Q^4$ , Murdoch et Stebbins (Murdoch and Stebbins, 1985) proposent la réaction suivante (Équation 4).

*Équation 4. Réaction d'équilibre entre les unités  $Q^4$  dans un verre d'aluminosilicates de type tectosilicate (Murdoch and Stebbins, 1985)*

$$2Q^4[kAl] = Q^4[(k+1)Al] + Q^4[(k-1)Al] \text{ avec } 1 \leq k \leq 3$$

Cet équilibre se déplace vers la droite lorsque des cations à grand champ de force sont présents dans le réseau (Murdoch and Stebbins, 1985), ces derniers regroupant autour d'eux les charges négatives des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  liés aux unités silicatées de type  $\text{Q}^4[(k+1)\text{Al}]$ .

À noter que le terme  $\text{Q}^n$  peut aussi être utilisé pour décrire les atomes d'aluminium au lieu des atomes de silicium. Cette utilisation est plus rare car si des unités  $\text{Q}^3$  d'aluminium peuvent exister dans les verres d'aluminosilicates (quelques pourcent), la plupart des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  tendent à former des unités  $\text{Q}^4$  avec les autres tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et d' $\text{AlO}_4^-$  (Xiang et al., 2013). Cette tendance est en accord avec le fait que les atomes d'oxygène non pontants se lient préférentiellement aux atomes de silicium (Allwardt et al., 2003).

L'ajout d'aluminium permet donc la formation, en plus des liaisons Si-O-Si, de liaisons Si-O-Al et de liaisons Al-O-Al dans le réseau vitreux. Toutefois, l'existence de ces dernières est sujette à de nombreuses controverses. Ainsi, Tasker et al. (Tasker et al., 1985) excluent l'existence des liaisons Al-O-Al dans les verres d'aluminosilicates en s'appuyant sur la loi de Loewenstein (Loewenstein, 1954). Cette loi appelée aussi « aluminum avoidance » s'applique aux cristaux contenant des silicates et des aluminates. Ainsi, lorsque deux tétraèdres sont reliés par un atome d'oxygène, seulement un des deux peut être occupé par un cation d'aluminium, l'autre est occupé par un cation de silicium ou par un autre ion de valence au moins égale à quatre, le phosphore par exemple. Cette règle exclue ainsi l'existence des liaisons Al-O-Al. La seule exception envisagée est que, si deux ions d'aluminium sont voisins d'un même anion d'oxygène, au moins l'un d'entre eux doit avoir une coordinence de 5 ou de 6 par rapport à l'oxygène. Le Losq et al. (Le Losq et al., 2014) tempèrent ce résultat en précisant que la loi de Loewenstein (Loewenstein, 1954) est respectée dans des verres et des fontes d'aluminosilicates persodiques, c'est-à-dire que le rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est supérieur à 1. De plus, différentes études spectroscopiques (Allwardt et al., 2003; Neuville et al., 2006; Stebbins, 1987; Stebbins et al., 2013) et simulations numériques (Cormier et al., 2003) ont contesté ce principe d'exclusion en détectant des pics assimilés aux liaisons Al-O-Al dans les verres d'aluminosilicates analysés, et ce quel que soit le domaine de composition investigué. Il semble aussi que le champ de force relativement élevé de  $\text{Ca}^{2+}$  tend à concentrer les charges négatives et favorise donc l'existence de ce type de liaison (Stebbins and Xu, 1997) dans les verres de type CAS<sup>1</sup>.

#### 1.1.1.2.3. Coordinence

La coordinence des ions est amenée à changer suivant les conditions de température (verre ou fonte) et de pression subies par le matériau ainsi qu'avec la composition chimique.  $^{[x]}\text{Y}$  est la notation usuelle de la coordinence  $x$  d'un ion  $\text{Y}$ .

Ainsi, le silicium est généralement présent en coordinence 4 ( $^{[4]}\text{Si}$ ) dans des conditions normales de température et de pression mais a également été observé dans des coordinences plus élevées (5 et 6) pour des compositions particulières et surtout à des températures et des pressions élevées (Le Losq et al., 2014).

Pour ce qui est des cations modificateurs,  $\text{Na}^+$  est présent en coordinence 6 et  $\text{Ca}^{2+}$  en 7 dans des verres d'aluminosilicates (Cormier and Neuville, 2004; Neuville et al., 2004a). Ces coordinences sont approximatives car les distances de liaisons Ca-O et Na-O ne sont pas constantes. De plus, il est intéressant de noter que, parmi les anions d'oxygène situés dans la première sphère de coordinence, certains sont pontants et d'autres non pontants.

<sup>1</sup> CAS :  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Une vision simplifiée de la coordinence du cation  $\text{Al}^{3+}$  dans le réseau vitreux est que tant qu'il y a assez de compensateurs de charge, il s'insère sous forme de tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  ( $^4\text{Al}$ ) et que, dans le cas contraire, il est présent en coordinence 5 voire 6 (Le Losq et al., 2014). La Figure 6 illustre ainsi la structure d'un verre d'aluminosilicates de sodium dans le cas où il se situe dans les domaines de composition peralcalin et peralumineux.

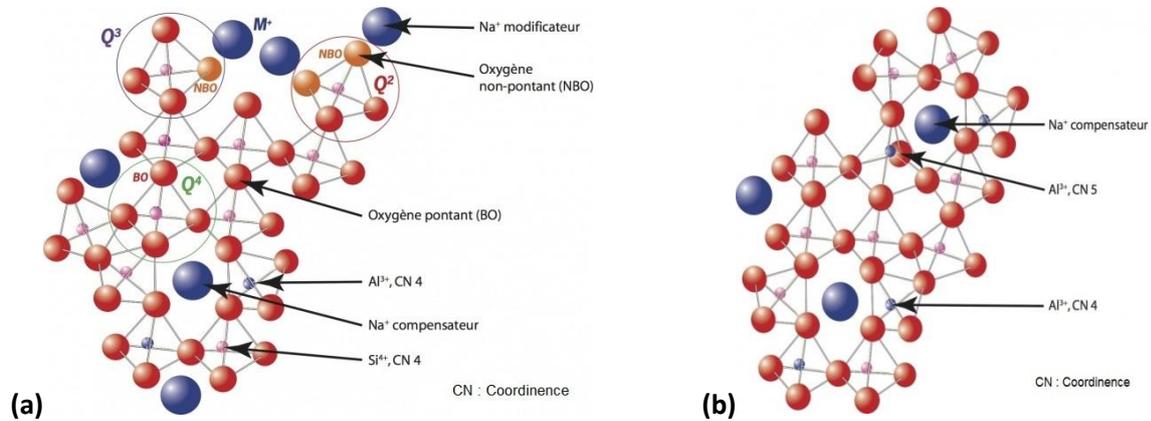


Figure 6. Structure d'un verre d'aluminosilicates de sodium (Le Losq et al., 2014) : (a) domaine peralcalin ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ ) et (b) domaine peralumineux ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ )

Toutefois, ce modèle semble trop simpliste. En effet, Neuville et al. (Neuville et al., 2007, 2006, 2004b) ont démontré la présence d'aluminium en coordinence 5 (de 4 à 8 %<sub>mol</sub> suivant les compositions chimiques) dans tout le diagramme ternaire des verres de type CAS sauf pour des compositions à haute teneur en  $\text{CaO}$  (et faible teneur en  $\text{SiO}_2$ ), et donc dans des régions où il y a assez d'ions modificateurs pour compenser les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$ . Ces observations sont sans doute liées à la concentration des charges négatives induite par les cations  $\text{Ca}^{2+}$ . De l'aluminium en coordinence 5 a été observé dans les domaines persodiques de quelques verres d'aluminosilicates de sodium (Allwardt et al., 2005) mais à des teneurs plus faible (0,5 à 2 %<sub>mol</sub>). Ceci illustre l'effet du champ de force du cation modificateur sur la présence de ces espèces sur-coordinées. Ainsi la présence de cations possédant un grand champ de force (les alcalino-terreux pas exemple) favorise la formation d'aluminium en coordinence 5 par rapport à ceux ayant un champ de force plus faible (les alcalins pas exemple). La présence d'aluminium en coordinence 6 n'est observée que dans les régions peralumineuses des verres d'aluminosilicates (Neuville et al., 2006).

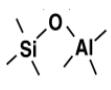
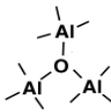
Le concept de charge résiduelle sur les anions d'oxygène permet de développer les mécanismes associés à la formation des espèces sur-coordinées. Ce dernier se base sur la relation existant entre les forces de liaison et leurs longueurs (Brown and Shannon, 1973) pour prédire quel type d'ion (et avec quel nombre de coordination) est nécessaire pour assurer la compensation de charge locale. Cette représentation permet de faire des hypothèses sur l'interaction d'une espèce avec une autre, ainsi que sur les concentrations de charges locales, tout en prenant en compte les changements de composition. Concrètement, le calcul des charges résiduelles sur les anions d'oxygène ne fait intervenir que les valences et les coordinences des ions considérés (Équation 5).

Équation 5. Calcul de la charge résiduelle sur un anion d'oxygène en fonction des atomes X liés à l'atome d'oxygène considéré (Stebbins et al., 2013)

$$\text{Charge résiduelle}(\text{O}) = \text{Valence}(\text{O}) + \sum_{\text{X}} \frac{\text{Valence}(\text{X})}{\text{Coordinence}(\text{X})}$$

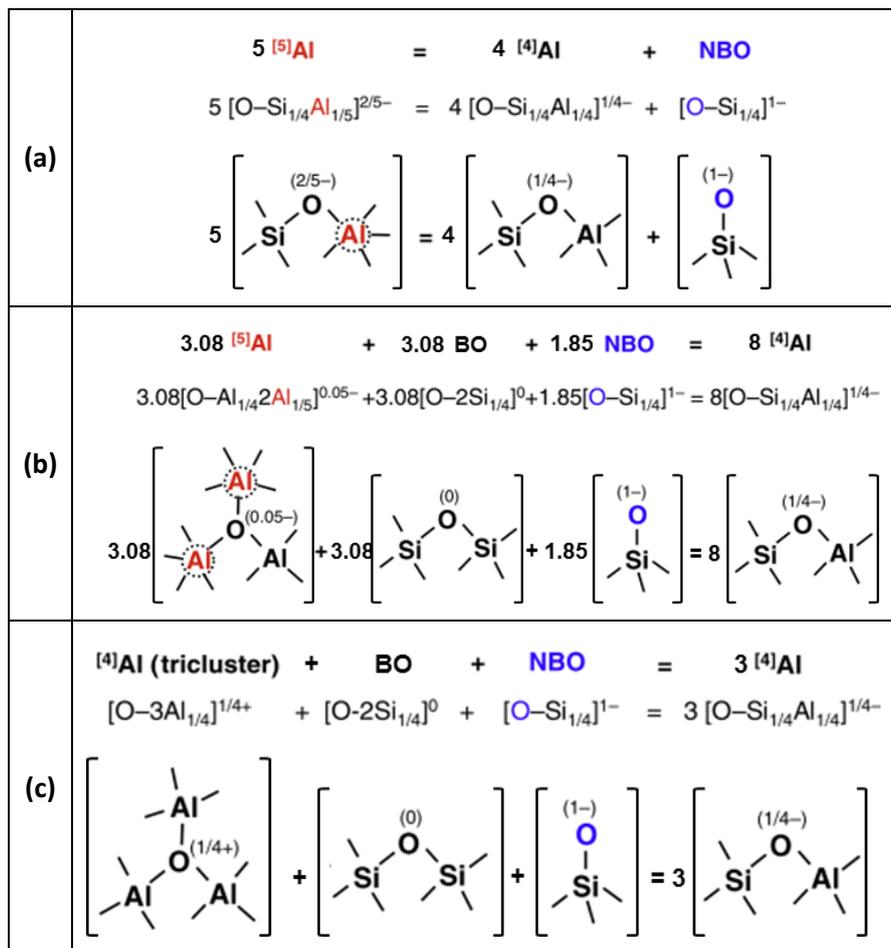
Prenons par exemple, les liaisons  $^{[4]}\text{Si}-\text{O}-^{[4]}\text{Al}$  et  $\text{O}-(^{[4]}\text{Al})_3$ , les charges résiduelles sont alors respectivement de -0,25 et de +0,25 (Tableau 4).

Tableau 4. Exemples de calculs de charges résiduelles sur des anions d'oxygène

Liaison	Schéma	Calcul de la charge résiduelle d'un anion d'oxygène
$^{[4]}\text{Si}-\text{O}-^{[4]}\text{Al}$		Charge rés. (O) = $\text{Val. (O)} + \frac{\text{Val. (Si)}}{\text{Coord. (Si)}} + \frac{\text{Val. (Al)}}{\text{Coord. (Al)}} = -2 + \frac{+4}{4} + \frac{+3}{4} = -\frac{1}{4}$
$\text{O}-(^{[4]}\text{Al})_3$		Charge rés. (O) = $\text{Val. (O)} + 3 * \frac{\text{Val. (Al)}}{\text{Coord. (Al)}} = -2 + 3 * \frac{+3}{4} = +\frac{1}{4}$

Stebbins et al. (Stebbins et al., 2013) proposent différentes réactions équilibrées en terme de charge (Équation 6a, b et c) pour expliquer l'existence de l'aluminium en coordinence 5 ( $^{[5]}\text{Al}$ ) dans les verres d'aluminosilicates. Les cations compensateurs de charge ne sont pas représentés dans ces équilibres mais sont bien sur présents dans la structure pour compenser les charges résiduelles des anions. L'Équation 6a présente un équilibre dans lequel de l'aluminium en coordinence 5 est formé en consommant des atomes d'oxygène non pontants. Différentes terminologies sont employées pour désigner un atome d'oxygène lorsqu'il est relié à trois autres atomes. Ainsi, le terme « tricluster d'oxygène » est utilisé lorsque ce dernier est uniquement lié à trois atomes en coordinence 4, sinon le terme employé est « oxygène tri-coordiné ». L'Équation 6b présente un autre équilibre où cette fois l'aluminium en coordinence 5 est placé du même côté de l'équation que les atomes d'oxygène non pontants. L'Équation 6c présente un équilibre impliquant la formation de tricluster d'oxygène (Toplis et al., 1997). Cet équilibre est supposé concomitant à celui présenté dans l'Équation 6b, ce qui implique que l'aluminium en coordinence 5 ne se forme pas systématiquement.

Équation 6. Réactions d'équilibre proposées pour expliquer la formation (a) d' $^{[5]}Al$  à partir de NBO, (b) d'oxygène tri-coordiné lié à des  $^{[5]}Al$  et (c) de tricluster d'oxygène et de NBO



Les mécanismes présentés ci-dessus tentent ainsi d'expliquer la présence d'espèces sur-coordinées dans les verres d'aluminosilicates. Par contre, il ne faut pas oublier que ces espèces sont présentes de façon minoritaire dans la structure et ne dépassent les quelques pourcents même dans les régions peralumineuses (Neuville et al., 2007, 2006, 2004b). Dans la structure des verres d'aluminosilicates, l'aluminium est majoritairement présent en coordinence 4 et l'ajout d'ions modificateurs créateurs de NBO favorise cette coordinence.

### 1.1.2. ORGANISATION DU RÉSEAU VITREUX À MOYENNE DISTANCE

Les réseaux vitreux n'ont pas d'ordre à longue distance ( $> 10 \text{ \AA}$ ), contrairement aux réseaux cristallins. Toutefois, une organisation à moyenne distance existe (échelle du nm), le réseau vitreux pouvant être caractérisé par la répartition des cations au sein de ce réseau, et notamment par la distribution des angles de liaisons et des anneaux.

#### 1.1.2.1. Distribution des cations au sein du réseau vitreux

À moyenne distance, le réseau vitreux constitué de tétraèdres de  $SiO_4$  est tridimensionnel, continu et désordonné. La Figure 7a montre une projection de la structure de la silice amorphe en deux dimensions, d'après Zachariasen (Zachariasen, 1932). Concernant la localisation des ions modificateurs dans le réseau vitreux silicaté, deux modèles principaux ont été proposés. Dans le modèle du « réseau aléatoire continu » de Zachariasen (Zachariasen, 1932) et de Warren (Warren,

1941), les ions modificateurs se répartissent de façon homogène et aléatoire dans le verre (Figure 7b). Dans le modèle du « réseau aléatoire modifié », plus récent, proposé par Greaves (Greaves, 1985), le verre est constitué de domaines riches en éléments formateurs séparés par des zones riches en ions modificateurs et en atomes d'oxygène non pontants (Figure 7c).

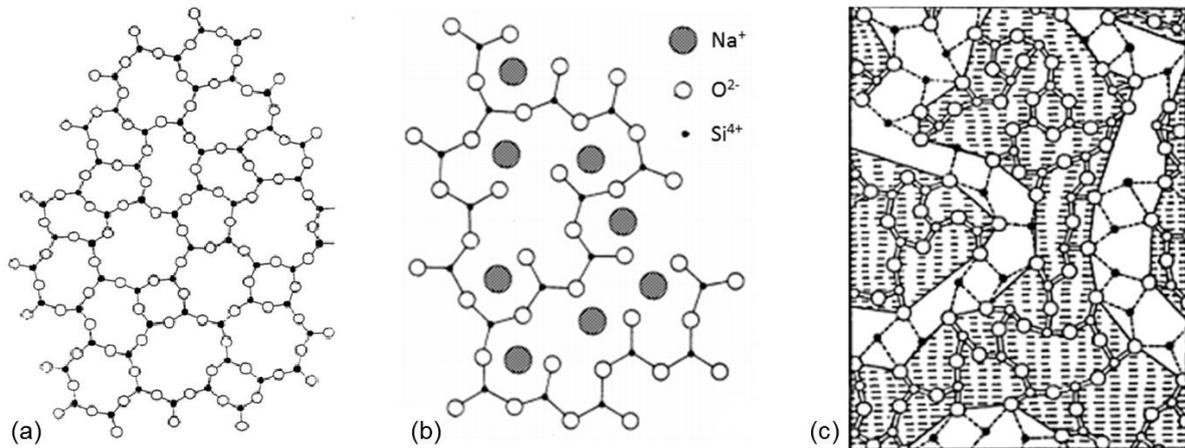


Figure 7. Représentations schématiques du réseau vitreux du verre de silice (Zachariasen, 1932) a-  $\text{SiO}_2$  (a), du réseau aléatoire continu (Zachariasen, 1932) pour un système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (b) et du réseau aléatoire modifié (Greaves, 1985) (c) avec des zones riches en ions modificateurs (•) et d'autres en ions formateurs (o)

Ces deux derniers modèles structuraux, en apparence contradictoire, représentent différents types de structures possibles à moyenne distance dans les verres de silicates, dont l'occurrence dépend de la composition chimique du verre notamment. En effet, des études de spectroscopie RMN MAS<sup>2</sup> sur des verres de silicates d'alcalins (Dupree et al., 1984) n'ont pas mis en évidence de cluster de sodium dans la structure. Dans ce dernier cas, le réseau aléatoire de Zachariasen semble plus cohérent que celui modifié de Greaves. Au contraire, dans des verres d'aluminosilicates de type CNAS<sup>3</sup> riche en calcium, des calculs de Dynamique Moléculaire (Cormier and Neuville, 2004) ont montré que des régions enrichies en ions calcium et en atomes d'oxygène non pontants sont présentes dans le réseau vitreux comme le suggère Greaves.

#### 1.1.2.2. Distribution des angles de liaisons

Les verres présentent une distribution significative des angles de liaisons et ainsi une plus grande flexibilité de leur structure, contrairement aux cristaux. C'est donc un paramètre important à considérer pour décrire l'organisation du réseau vitreux.

À courte distance, les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  sont semblables et l'angle de la liaison interne O-Si-O reste constant et égal à  $109^\circ$  (Kohara and Suzuya, 2005). Lorsque l'on dépasse la première sphère de coordination autour du silicium, il est nécessaire de considérer les atomes (Si, Al) situés en second voisins en donc les liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al. La Figure 8 définit, dans le cas du verre de silice, l'angle de liaison Si-O-Si et les angles de torsion (Wright, 1994) liés à cette liaison.

<sup>2</sup> Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide avec rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning)

<sup>3</sup> CNAS :  $\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

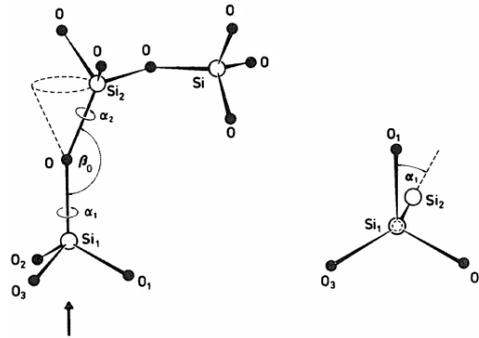


Figure 8. Définition de l'angle de la liaison Si-O-Si,  $\beta_0$ , et des angles de torsion  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  (Wright, 1994)

Dans le cas de la silice amorphe pure (a-SiO<sub>2</sub>), de nombreux auteurs (Pettifer et al., 1988; Tucker et al., 2005; Yuan and Cormack, 2003) se sont penchés sur la distribution angulaire de la liaison Si-O-Si, à l'aide de diffraction des rayons X, de spectroscopie RMN et de simulations numériques notamment. Dans ces articles, deux termes sont utilisés : l'angle de liaison le plus probable (MPBA<sup>4</sup>), qui correspond au maximum de la distribution et la largeur à mi-hauteur (FWHM<sup>5</sup>) de cette dernière, qui rend compte de la distribution angulaire. En résumé, suivant les études, le MPBA est compris entre 142° et 151° avec des FWHM qui varient de 10 à 30°. La distribution angulaire de la liaison Si-O-Si est donc importante dans le verre de silice. À noter qu'O'Keeffe et Hyde (O'Keeffe and Hyde, 1978) ont montré que cet angle est au minimum égal à 120° à cause de la répulsion engendrée entre deux cations de Si<sup>4+</sup>. Les angles de torsion ( $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ ) sont préférentiellement de 60° et 180° afin d'éviter l'effet de gêne stérique présent à 0° et 120° lorsque l'angle de la liaison Si-O-Si ( $\beta_0$ ) est faible (Figure 8). La distribution de ces angles est plus difficile à appréhender et n'est pas traitée ici.

Lorsque des ions alcalins (Na<sup>+</sup>) sont ajoutés à la composition du verre de silice, ils rompent des liaisons Si-O-Si et forment des atomes d'oxygène non pontants, ce qui impacte aussi les angles de liaisons. Ainsi, Yuan et Cormack (Yuan and Cormack, 2003) ont mis en évidence que dans un verre de silicates de sodium, l'angle le plus probable de la liaison Si-O-Si est le même mais avec une distribution moins importante que dans un verre de silice pur. Ils expliquent ce résultat par la relaxation d'une partie des contraintes internes avec l'ajout des ions sodium dans le réseau, ce qui implique que les angles de cette liaison se rapprochent de leur position d'équilibre, à savoir la MPBA.

Les verres d'aluminosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux sont plus complexes et très peu d'études sont consacrées à la distribution angulaire des liaisons dans ce type de matériau. Toutefois, Angeli et al. (Angeli et al., 2000) ont montré qu'il est possible de connaître la valeur moyenne de l'angle des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al ainsi que leur distribution dans des verres d'aluminosilicates de sodium et de calcium, par l'utilisation de la spectroscopie RMN 3Q-MAS<sup>6</sup> et des calculs de Dynamique Moléculaire. Dans cet article, les auteurs se placent dans un domaine de composition où l'aluminium est toujours présent en coordinence 4 sous forme de tétraèdres d'AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> compensés par des ions sodium (Na<sup>+</sup>). Ils montrent ainsi que l'ajout progressif de CaO dans la composition chimique provoque une diminution de la valeur moyenne de l'angle de liaison Si-O-Al de 147° (%<sub>mol</sub> CaO = 0) à 135° (%<sub>mol</sub> CaO = 25) avec une distribution qui reste de 20 à 23°. Une diminution est aussi visible pour la liaison Si-O-Si, mais de moindre importance. Cette évolution se traduit par une augmentation des

<sup>4</sup> MPBA : Most Probable Bond Angle (angle de liaison le plus probable)

<sup>5</sup> FWHM : Full Width Half Maximum (largeur à mi-hauteur)

<sup>6</sup> 3Q-MAS : 3-Quantum Magic Angle Spinning

interactions entre le réseau de formateurs et celui des modificateurs, aussi visible avec l'augmentation de la coordinence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  avec l'anion d'oxygène et la diminution des distances de liaison Na-O et Ca-O.

### 1.1.2.3. Une structure en anneaux

Les angles de liaison sont fortement liés à la notion d'anneaux dans la structure des verres. La théorie des anneaux utilise les nœuds pour décrire les atomes et les liens pour décrire les liaisons chimiques entre les atomes (Le Roux, 2008). Ainsi, une série de nœuds et de liens connectés sans recouvrement est appelé chemin. D'après cette définition un anneau est un chemin fermé, c'est-à-dire que l'atome de départ est l'atome d'arrivé.

La taille d'un anneau peut être défini de deux façons. La première consiste à compter le nombre total de nœuds (d'atomes) de l'anneau, dans ce cas un anneau de taille N est un anneau de N nœuds. La seconde, plus souvent utilisée, comptabilise uniquement le nombre de nœuds formateurs de réseau (atomes de silicium dans la silice amorphe par exemple), ainsi un anneau de taille N est un anneau de  $2 \times N$  nœuds (Le Roux, 2008). La Figure 9 illustre schématiquement la notion d'anneaux à plusieurs membres (nœuds formateurs de réseau) pour un verre de silice.

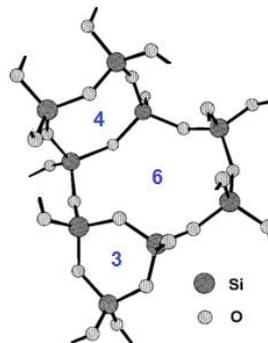


Figure 9. Représentation d'anneaux à 3, 4 et 6 membres dans un verre de silice

Plusieurs auteurs (Seifert et al., 1982; Sharma et al., 1981; Uchino et al., 2000) ont proposé différentes distributions d'anneaux (taille et proportion) pour le verre de silice. Ce dernier comporte ainsi des anneaux de tailles différentes allant de trois à plus de six membres. Il est intéressant de regarder l'influence de la composition chimique des verres sur la distribution des anneaux.

Dans des verres de type CAS à haute teneur en CaO, Cormier et al. (Cormier et al., 2003) observent la présence importante d'anneaux à quatre membres dans les compositions à faible teneur en silice. Lorsque l'aluminium est substitué par du silicium, soit lorsque la teneur en silice augmente, l'angle de liaison T-O-T (T=Si, Al) augmente et les anneaux majoritaires passent de quatre à cinq membres. Seifert et al. (Seifert et al., 1982) ont aussi constaté une diminution de la valeur moyenne de l'angle de liaison T-O-T dans des verres de type NAS<sup>7</sup> lorsque le rapport molaire Al/(Al+Si) augmente dans leur composition. Toutefois, ils ne concluent pas à un changement de taille des anneaux qui reste majoritairement à six membres (mélange d'Al et de Si) dans cette étude. Enfin, Cormier et al. (Cormier and Neuville, 2004) ont montré que, dans des verres de type CNAS, la taille des anneaux diminue lorsque le sodium est substitué par du calcium ce qui induit une densification du réseau vitreux.

<sup>7</sup> NAS :  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

## 1.2. INTERACTION RAYONNEMENT/MATIÈRE

### 1.2.1. SOURCES D'AUTO-IRRADIATION DANS LES VERRES NUCLÉAIRES

Les verres d'intérêt nucléaire, c'est-à-dire servant à confiner les déchets ultimes du cycle du combustible, sont sujets à trois sources d'auto-irradiation principales (Beauvy et al., 2008).

L'auto-irradiation  $\alpha$  est issue de la désintégration des actinides et donne lieu à l'émission d'un noyau d'hélium (particule alpha) et d'un noyau lourd de recul. Ce type d'irradiation constitue la principale source d'endommagement du verre à long terme en situation de stockage (Beauvy et al., 2008; Ewing et al., 1995; Weber et al., 1997).

La désintégration  $\beta$  consiste en l'émission d'un électron ou d'un positon et d'un noyau de recul de faible énergie. Ce type d'irradiation est issu de la désintégration des produits de fission et domine lors de la phase d'entreposage et lors des premiers temps du stockage (Ewing et al., 1995; Weber et al., 1997) car les périodes radioactives des produits de fission sont globalement plus faibles que celles des actinides. Pour rappel, la période radioactive ou temps de demi-vie d'un élément radioactif correspond au temps nécessaire pour que la moitié des atomes se soient désintégrés, soit en éléments stables, soit en d'autres éléments radioactifs. Par exemple, le césium  $^{137}\text{Cs}$  est un produit de fission dont le temps de demi-vie est de 30,2 ans.

Ces deux types de désintégrations sont accompagnées de transitions  $\gamma$ , soit d'émission de photons qui interagissent aussi avec la matière. Ces sources de rayonnement vont perdre leur énergie par des interactions inélastiques et élastiques avec les atomes du verre.

### 1.2.2. INTERACTIONS ÉLASTIQUE ET INÉLASTIQUE

Comme évoqué dans la partie précédente, les particules perdent leur énergie au contact de la matière de deux façons : par des interactions élastiques et inélastiques (Fortuna et al., 2009; Thune, 2008). On discernera ici les particules incidentes issues des désintégrations et les atomes qui subissent ces interactions (atomes cibles).

L'interaction dite élastique consiste en un choc élastique entre la particule incidente et un atome de la cible. Dans ce cas, l'énergie de la particule incidente est uniquement transférée sous forme d'énergie cinétique aux différents partenaires de la collision. Ce type d'interaction, dite « nucléaire », provoque des déplacements atomiques dans le matériau appelés aussi chocs balistiques.

L'interaction inélastique, quant à elle, désigne l'ensemble des processus d'excitation électronique et d'ionisation subis par les électrons de la cible. Cette interaction provoque une perte d'énergie dite « électronique » de la particule incidente sans dévier sa trajectoire et ne conduit pas à des déplacements atomiques directs.

Plusieurs paramètres tels que la nature de la cible, la masse et l'énergie de la particule incidente influent fortement sur l'amplitude de ces deux mécanismes de perte d'énergie. Ainsi, lors de la traversée de la cible, les particules incidentes vont subir un ralentissement caractérisé par les pouvoirs d'arrêts élastique et inélastique du matériau (ou perte d'énergie si l'on prend la particule comme référence), souvent exprimé en MeV/cm ou en MeV.cm<sup>2</sup>/g. On définit le pouvoir d'arrêt total comme étant la somme des pouvoirs d'arrêt associés aux interactions élastique (nucléaire) et inélastique (électronique) (Équation 7) :

*Équation 7. Pouvoir d'arrêt total en fonction de ses composantes issues des interactions d'origine nucléaire et électronique (Trocellier and Trouslard, 2002)*

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} \quad \text{ou} \quad S_t = S_n + S_e$$

Pour rappel, la désintégration des actinides produit une particule alpha de grande énergie (4 à 6 MeV) ainsi qu'un noyau de recul dont l'énergie est de l'ordre de 100 keV. En interagissant avec les électrons des atomes du matériau, une particule alpha qui est légère et très énergétique cédera la quasi-totalité de son énergie par des processus électroniques. Cette dernière provoquera aussi des interactions nucléaires par chocs balistiques en fin de parcours lorsqu'elle aura perdu la majorité de son énergie. Le noyau lourd de recul, quant à lui, dissipera une grande partie de son énergie lors de chocs nucléaires en créant un très grand nombre de déplacements atomiques, appelés « cascade de déplacements » (Bureau, 2011). Plus précisément, une cascade de déplacements d'atomes consiste en un enchaînement d'éjections d'atomes hors de leur site d'équilibre dans la structure.

Lorsque les particules incidentes sont des électrons, ces derniers interagissent quasi exclusivement avec le cortège électronique des atomes constituant le matériau traversé. Suivant la quantité d'énergie transférée par l'électron incident à l'électron cible, il peut y avoir ionisation de l'atome ou excitation. Ainsi, si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron de l'atome cible, ce dernier est expulsé du nuage électronique et l'atome est ionisé. Si l'énergie transférée est égale à la différence d'énergie entre deux couches électroniques de l'atome cible, un électron saute sur une couche moins liée et il y a excitation. Ces deux mécanismes sont des interactions électroniques.

Dans le cas des électrons de fortes énergies (à partir de quelques MeV), un troisième type d'interaction peut apparaître dite « radiative ». Ainsi, lorsque les électrons traversent un milieu dense, ils sont freinés et déviés par le champ électrique des noyaux de la cible. Ce phénomène entraîne la déviation de l'électron incident et l'émission d'un rayonnement X appelé rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung (Turner, 2007). Les électrons de haute énergie caractéristiques de l'irradiation  $\beta$  (de 0,1 à 3,5 MeV), perdent donc leur énergie par des interactions électroniques et radiatives sans provoquer de déplacements atomiques (Équation 8). La Figure 10 présente, à titre d'illustration, les pouvoirs d'arrêt totaux du verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 (verre de référence présenté dans la partie 2.1) ainsi que leurs composantes respectives vis-à-vis des électrons, des ions légers He, des ions lourds Au et des ions lourds U.

*Équation 8. Pouvoir d'arrêt total vis-à-vis des électrons en fonction de ses composantes issues des interactions d'origine électronique et radiatif*

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{radiatif}} \quad \text{ou} \quad S_t = S_e + S_{\text{rad}}$$

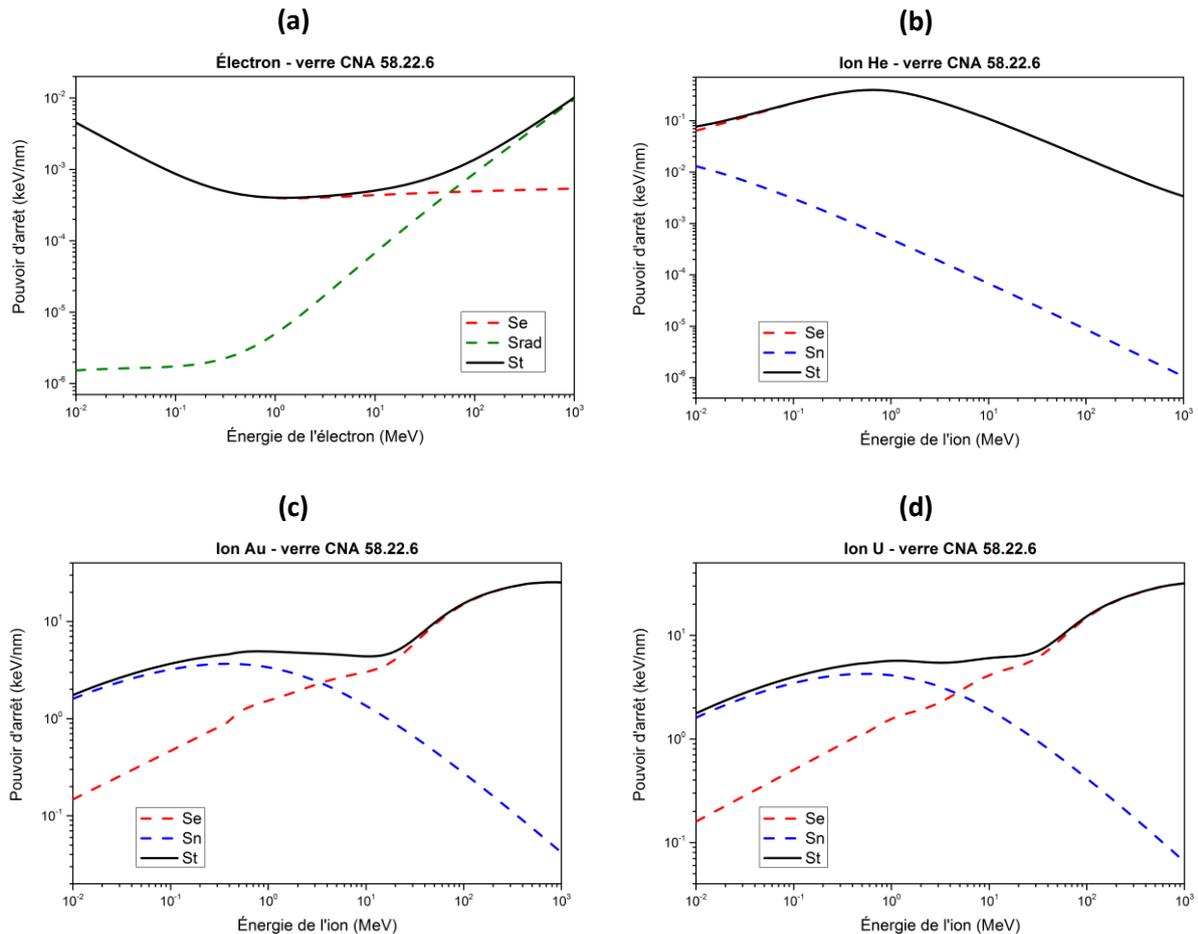


Figure 10. Pouvoirs d'arrêt du verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 vis-à-vis des électrons (a), des ions He (b), des ions Au (c) et des ions U (d) en fonction de l'énergie de la particule. « St » désigne le pouvoir d'arrêt total, « Se » la composante issue des interactions d'origine électronique, « Sn » la composante issue des interactions d'origine nucléaire et « Srad » la composante issue des interactions radiatives

### 1.2.3. ÉTUDE DES EFFETS D'IRRADIATION

Il existe trois moyens (Beauvy et al., 2008) d'étudier l'auto-irradiation dans les verres d'intérêt nucléaire. Le premier est d'étudier directement le verre radioactif réel. Le deuxième est de doper le verre avec des éléments radioactifs à vie courte. Enfin, il est aussi possible de simuler les réactions nucléaires et les désintégrations au moyen d'irradiations externes des verres par des neutrons, des ions, des électrons ou des photons  $\gamma$ . La modélisation atomistique (dynamique moléculaire) permet également de faire une simulation numérique à l'échelle atomique des collisions élastiques mises en jeu lors de l'auto-irradiation dans les verres. Le cas des irradiations externes est développé dans les parties qui suivent.

#### 1.2.3.1. Irradiation ionique

L'irradiation provoquée par les désintégrations alpha des actinides est généralement simulée par des faisceaux d'ions légers hélium, simulant la particule alpha, et d'ions lourds, or ou krypton par exemple, simulant les noyaux de recul. Pour rappel, l'énergie de la particule alpha est typiquement de 5 MeV tandis que celle d'un noyau de recul est de l'ordre de 100 keV.

Les logiciels SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter) et TRIM (the Transport of Ions in Matter) développés par Ziegler et Biersack (Ziegler et al., 2008) permettent d'estimer l'effet d'irradiations ioniques sur les matériaux en terme d'énergie déposée et de profondeur d'irradiation. Le logiciel de simulation TRIM est basé sur la méthode Monte-Carlo et permet de calculer la distribution des ions incidents dans la matière ainsi que tous les phénomènes cinétiques associés à la perte d'énergie de ces ions (dommages subis par la cible par les interactions inélastiques et élastiques). Les collisions ion-atome et les cascades de déplacements qui en découlent dans le matériau sont également suivies en détail. Ce logiciel est donc très utilisé pour dimensionner les conditions d'irradiation externe par des ions.

La profondeur d'irradiation est un paramètre important à considérer car elle conditionne les caractérisations réalisables sur le matériau après irradiation pour en extraire les éventuelles nouvelles propriétés. Elle dépend notamment de la nature de la particule incidente, de son énergie et du matériau cible. La Figure 11 présente le déplacement des ions incidents (en rouge) et des atomes de la cible (en vert) en fonction de la profondeur, dans le cas d'une irradiation externe. Ces figures ont été obtenues par l'utilisation du logiciel TRIM (Ziegler et al., 2008) en simulant l'envoi d'ions hélium d'énergie 5 MeV et d'ions uranium d'énergie 100 keV sur le verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 (présenté dans la partie 2.1). Ainsi, le faisceau d'ions hélium a, dans ce cas, une profondeur d'irradiation d'environ 20  $\mu\text{m}$  tandis que celui d'ions uranium pénétrera le même matériau sur 100 nm environ. Le déplacement des atomes dans le cas des ions d'uranium illustre bien le phénomène de cascade de déplacements présenté dans la partie 1.2.2.

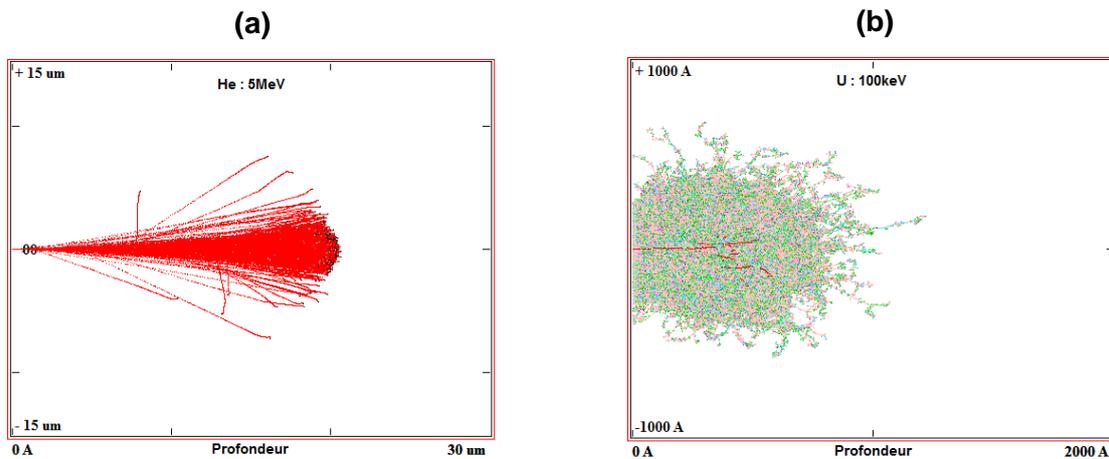


Figure 11. Simulations TRIM d'ions He d'énergie 5 MeV (a) et d'ions U d'énergie 100 keV (b) pénétrant le verre CNA 58.22.6 en incidence normale avec, en rouge, le parcours des ions dans le verre et, en vert, le déplacement des atomes de la cible en vert induit par les ions

#### 1.2.3.2. Irradiation électronique

L'irradiation beta est simulée par des faisceaux d'électrons dont l'énergie peut être très variable, d'une dizaine de keV à plusieurs MeV suivant la nature de l'émetteur à simuler (Foos et al., 1994). Les électrons, du fait notamment de leur faible masse, pénètrent beaucoup plus loin dans le verre que les ions. Ainsi, des électrons de 50 keV et de 2,5 MeV ont respectivement des portées de 20  $\mu\text{m}$  et de 6 mm dans le verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 (estimation faite avec la base de données ESTAR : Stopping Powers and Ranges for Electrons (Berger et al., 1999)).

### 1.3. COMPORTEMENT DES VERRES SOUS IRRADIATION : ÉTAT DE L'ART

#### 1.3.1. ÉVOLUTION STRUCTURALE DES VERRES SOUS IRRADIATION

L'irradiation des verres provoque des réorganisations structurales après le passage des particules incidentes (ions, électrons). Les résultats présentés ci-dessous ne concernent pas seulement les verres d'aluminosilicates mais plus généralement des verres de compositions plus simples (silicates) et plus complexes (aluminoborosilicates). Il existe quelques articles traitant des évolutions sous irradiation de verres d'aluminosilicates mais la plupart des études concernent d'autres types de verre et notamment ceux de borosilicates.

##### 1.3.1.1. Évolution de la structure du réseau vitreux à courte distance

###### 1.3.1.1.1. Changement de la coordinence des atomes

Lorsqu'une structure vitreuse est soumise à une irradiation, l'environnement des éléments qui la composent peut changer, notamment à cause de la migration des ions alcalins (Boizot et al., 2000). Cette migration sera développée dans la partie 1.3.1.2.1. Plusieurs études sur des verres de borosilicates soumis à des irradiations aux électrons (Boizot et al., 2000; Ollier et al., 2008, 2004) ont montré une augmentation de la proportion de bore en coordinence 3 au détriment du bore en coordinence 4. Ce résultat a aussi été observé dans le cas d'irradiations ioniques (Mendoza et al., 2014; Peugeot et al., 2014). Concernant la coordinence de l'aluminium, certains auteurs (Neuville et al., 2003; Pukhkaya et al., 2013) ont observé, après irradiation aux électrons, dans des verres d'aluminosilicates, une absence de changement de la coordinence de l'aluminium qui reste tétra-coordiné. Mendoza et al. ont mis en évidence, après irradiations aux ions d'un verre d'aluminoborosilicates persodique, une augmentation du désordre autour de l'aluminium en coordinence 4 ainsi que la présence d'aluminium en coordinence 5 et 6 après irradiation (Mendoza et al., 2014). Enfin, la présence de silicium en coordinence 5 et d'oxygène en coordinence 3 a été mise en évidence dans un verre de silice ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) soumis à l'accumulation de cascades de déplacements par Dynamique Moléculaire (Delaye et al., 2011), sans doute due à une relaxation incomplète du réseau vitreux après les cascades de déplacement engendrées par le passage des ions.

###### 1.3.1.1.2. Évolution de la polymérisation du réseau vitreux

La polymérisation d'un réseau vitreux silicaté se traduit notamment par la distribution des unités  $Q^n$  en son sein (définition dans la partie 1.1.1.2.1, Tableau 3). Pour rappel, un verre complètement polymérisé tel que le verre de silice ne comporte que des unités  $Q^4$  (Zachariassen, 1932). Dans les verres de silicates d'alcalins et d'alcalino-terreux le réseau est partiellement polymérisé et contient donc une distribution d'unités  $Q^n$  avec  $n$  allant de 0 à 4. Concrètement, plus un verre a une teneur élevée en atomes d'oxygène non pontants ( $n$  faible), plus il est dépolymérisé. Les spectroscopies micro-Raman et RMN du solide permettent d'étudier cette distribution avant et après irradiation. Ainsi, après irradiation par des électrons, une augmentation de la polymérisation du réseau est observée dans des verres d'aluminosilicates (Neuville et al., 2003) et dans des verres d'aluminoborosilicates (Boizot et al., 2005; Ollier et al., 2005), alors que l'effet inverse a été observé dans des verres de silicates de sodium et de calcium en présence d'oxyde de fer (Olivier et al., 2005) ainsi que dans des verres de borosilicates (Anamul. H. Mir et al., 2016). Lorsqu'il s'agit d'irradiations par des ions, une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux a aussi été observé pour certaines compositions (Abbas et al., 2000) de verres d'aluminoborosilicates, tandis que pour d'autres, une dépolymérisation (Peugeot et al., 2014) a été observée après irradiation. En ce qui concerne les verres d'aluminosilicates (sans bore), on peut citer l'évolution du verre planilux

(Karakurt, 2014) observée après irradiation par des ions d'or d'énergie 5 MeV. C'est un verre d'aluminosilicates de sodium, calcium et magnésium, mais ne contenant qu'une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  très faible (0.3%<sub>mol</sub>). Dans ce verre, une légère dépolymérisation (Karakurt, 2014) du réseau silicaté est observée.

### 1.3.1.1.3. Défauts ponctuels

Les interactions d'origine électronique créent des excitons<sup>8</sup> qui peuvent être piégés sous forme de défauts ponctuels relativement stables dans le matériau irradié (Taurines, 2012). Une partie de ces défauts ponctuels sont identifiables en utilisant la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (technique détaillée dans la partie 4.1). Le Tableau 5 présente quelques défauts ponctuels paramagnétiques pouvant être créés par des irradiations beta dans des verres d'aluminoborosilicates et détectés en spectroscopie RPE. Ces défauts ponctuels peuvent agir en tant que précurseurs à différentes évolutions structurales, détectées par spectroscopie Raman et RMN, dont la migration des alcalins (Boizot et al., 2005; Griscom, 1974) et la formation d'oxygène moléculaire (Ollier et al., 2005). Leur identification et quantification peuvent donc permettre de mieux comprendre d'autres changements structuraux observés sous irradiation. D'autres défauts ponctuels non paramagnétiques peuvent également être présents dans les verres irradiés (Brown, 1975; Griscom, 1971), mais non détectables en spectroscopie RPE.

---

<sup>8</sup> Un exciton est une quasi-particule que l'on peut voir comme une paire électron-trou.

Tableau 5. Exemple de défauts ponctuels paramagnétiques susceptibles d'être présents dans des verres d'aluminoborosilicates après irradiation beta et détectés en spectroscopie RPE

Type	Défaut	Formule	Référence bibliographique
Trou piégé	Oxy	Si-O-O°	(Boizot et al., 2001; Chah et al., 2002; Dutt et al., 1991; Griscom, 1971; Ollier et al., 2004)
	HC <sub>1</sub>	≡Si-O° Na <sup>+</sup>	(Boizot et al., 2001; Griscom, 1984; Kordas et al., 1982; Ollier et al., 2004)
	HC <sub>2</sub>	≡Si-O° M <sup>+</sup>	M : higher strength force cation (Griscom, 1984)
	NBOHC	≡Si-O°	(Boizot et al., 2001, 1998; Imai and Hirashima, 1994; Stapelbroek et al., 1979)
	B-OHC	≡B-O°	(Boizot et al., 2001; Griscom, 1974; Ollier et al., 2004)
	Al-OHC	≡Al-O°	(Boizot et al., 2001; Chah et al., 2002; Dutt et al., 1991)
	SHC	≡Si°	(Griscom, 1992)
Électron piégé	E'	≡Si <sup>-</sup>	(Boizot et al., 2001; Chah et al., 2002; Griscom and Ginther, 1989; Ollier et al., 2004; Weeks, 1994)
		Fe <sup>3+</sup>	(Boizot et al., 2005, 2001; Brodbeck and Bukrey, 1981; Stößer et al., 1996)
		Zr <sup>3+</sup>	(Boizot et al., 2001; Griscom and Ginther, 1989; Mazúr et al., 1995)
		Ti <sup>3+</sup>	(Lombard et al., 2011a, 2011b)

### 1.3.1.2. Évolution de la structure des verres à moyenne distance

#### 1.3.1.2.1. Migration des alcalins

Parmi les différents phénomènes observés, il est important de mentionner la migration des ions alcalins sous irradiation dans certains verres de silicates et d'aluminoborosilicates (Boizot et al., 2005, 2000; Gedeon et al., 2001) et ce, que les particules incidentes soient des ions ou des électrons. Cette migration modifie la distribution des ions dans le réseau vitreux et peut être mise en évidence par un appauvrissement local en alcalins dans les zones irradiées (Arnold et al., 1988; Battaglin et al., 1984; Battaglin and Mea, 1987), comme illustré sur la Figure 12.

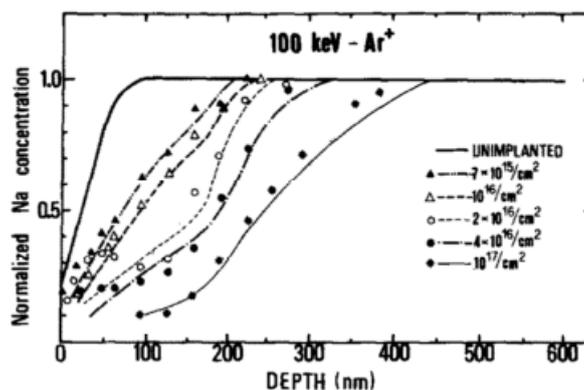


Figure 12. Profils de concentration des ions sodium en fonction de la profondeur dans un verre de silicates (Battaglin et al., 1984) pour différentes fluences<sup>9</sup> d'irradiation d'ions  $Ar^+$

La composition chimique du verre est un paramètre important qui influe sur la migration des alcalins. Tout d'abord, l'effet d'alcalins mixtes est à considérer. En effet, plusieurs études (Gedeon et al., 2001; Ollier et al., 2004) montrent que le mélange de différents alcalins provoque une diminution des coefficients de diffusion de chacun des alcalins présents et peut même empêcher les évolutions structurales provoquées par la migration des alcalins (absence de formation d'oxygène moléculaire et de changement de polymérisation). À noter que la nature des alcalins et le rapport de concentration entre ces derniers influent directement sur l'amplitude de cette diminution. Ollier et al. (Ollier et al., 2004) montrent, par exemple, que le mélange Na-Li provoque une plus grande baisse du taux de migration que le mélange Na-K. Chah et al. (Chah et al., 2002) montrent que l'absence de changement structural d'un verre d'aluminosilicates sous irradiation aux électrons peut être dû notamment à l'effet d'alcalins mixtes induit par la présence de Na, Rb et Cs ainsi qu'à la forte proportion de Ca (33%<sub>mol</sub>). La présence de certains éléments dans le verre, autres que les alcalins et alcalino-terreux, peut aussi impacter la migration des alcalins et les changements structuraux qui y sont liés. Ainsi, la présence d'aluminium semble provoquer une diminution de cette migration (Boizot et al., 2000; Chah et al., 2002), les tétraèdres d' $AlO_4^-$  gardant les alcalins dans leur environnement pour des raisons de compensations de charge. De même, la présence d'éléments de transition, comme le Cr (Boizot et al., 2008) ou le Fe (Olivier et al., 2005) réduit la création de défauts ponctuels sous irradiation et limite donc la migration des alcalins. Enfin, Ollier et al. (Ollier et al., 2008) montrent que la présence d' $Yb_2O_3$  dans la composition de verres d'aluminoborosilicates réduit aussi la concentration totale de défauts ponctuels mais augmente celle de certains défauts comme les radicaux peroxy (Oxy). Plusieurs auteurs (Boizot et al., 2005; Griscom, 1974) expliquent ce phénomène de migration des alcalins, dans des verres d'aluminoborosilicates, par l'impact des défauts ponctuels paramagnétiques sur la structure dans le cas des irradiations aux électrons. Ainsi, certains de ces défauts agissent en tant que précurseurs à la migration des ions alcalins. Les défauts de type centre-trou  $HC_1$ , par exemple, situés sur les atomes d'oxygène non pontants peuvent provoquer des ruptures de liaisons ioniques reliant les atomes d'oxygène non pontants et les alcalins, permettant ainsi à ces derniers de migrer suivant des chemins de percolation.

Ce phénomène de migration peut provoquer la percolation (Gedeon et al., 2001) de zones enrichies en alcalins. Ceci peut poser un problème pour les verres nucléaires si des radionucléides sont présents dans ces zones, car le contact avec l'eau dans le milieu de stockage peut provoquer un relâchement rapide de ces radioéléments en solution. La percolation en elle-même est difficile à

<sup>9</sup> Fluence : nombre d'ions irradiant une surface unitaire, exprimée en atomes/cm<sup>2</sup>

mettre en évidence (approche statistique), mais les chemins de migration peuvent être mis en évidence par Microscope Électronique à Balayage (MEB) après une attaque par de l'acide fluorhydrique peu concentré (Gedeon et al., 2001) sur la tranche de l'échantillon irradié (approche directe) ou par des études de lixiviation avec un relâchement plus important d'alcalins en solution après irradiation (approche indirecte).

### 1.3.1.2.2. Formation d'oxygène moléculaire

La formation d'oxygène moléculaire dans le réseau vitreux est une conséquence bien connue de l'irradiation et peut se produire aussi bien lors d'irradiations aux électrons (Boizot et al., 2005; Chen et al., 2013; Neuville et al., 2003; Ollier et al., 2005) qu'aux ions lourds et légers (Mir, 2015).

Ainsi, après irradiation aux électrons, de l'oxygène moléculaire a été détecté dans des verres de silicates de sodium (Chen et al., 2013), d'aluminosilicates (Neuville et al., 2003) et d'aluminoborosilicates (Boizot et al., 2005; Ollier et al., 2005). Deux mécanismes sont proposés afin d'expliquer cette formation. Le premier est la conversion des unités  $\text{BO}_4^-$  en unités  $\text{BO}_3$  dans les verres de borosilicates, due à la migration des ions alcalins compensateurs de charge. Le deuxième est corrélé à la conversion de défauts ponctuels, comme les radicaux peroxy (Oxy) par exemple (Cormier et al., 2003), lors de la migration des alcalins sous irradiation.

### 1.3.1.2.3. Distribution des angles de liaison Si-O-Si et des anneaux

Un article de synthèse (Devine, 1994) sur les effets d'irradiations induits par des neutrons, des électrons et des ions sur du verre de silice présente des diminutions de l'angle moyen des liaisons Si-O-Si allant jusqu'à  $10^\circ$ . De nombreuses études montrent que l'irradiation aux électrons de verres d'aluminoborosilicates (Boizot et al., 1999; Ollier et al., 2005, 2004), de verres de silicates (Boizot et al., 2008; Ollier and Gedeon, 2006) et de verres de silice (Boizot et al., 2003) tend à diminuer l'angle moyen des liaisons Si-O-Si ainsi que sa dispersion. Ces résultats sont corrélés avec une diminution de la taille moyenne des anneaux dans ces verres, et ainsi une augmentation de la proportion des anneaux à 3 et 4 membres. Dans le cas des irradiations aux ions, une diminution de l'angle moyen des liaisons Si-O-Si et de la taille des anneaux est aussi observée dans des verres de borosilicates (Bonfils et al., 2010; Peugeot et al., 2014) et dans du verre de silice (Peugeot et al., 2014) avec, par contre, une augmentation de la dispersion d'angle (Arnold et al., 1992; Mazzoldi, 1983) et donc du désordre dans la structure. Différents types d'irradiation peuvent ainsi provoquer un changement similaire de l'ordre à moyenne distance du réseau silicaté.

## 1.3.2. ÉVOLUTION MACROSCOPIQUE SOUS IRRADIATION

### 1.3.2.1. Évolution de la densité

La densité du verre est un paramètre macroscopique dont l'évolution se manifeste par un changement de volume du verre. Ainsi, une diminution du volume (contraction) caractérise une augmentation de la densité (densification) tandis qu'une augmentation du volume (gonflement) caractérise une diminution de la densité. L'évolution éventuelle de la densité d'un verre sous irradiation dépend de la composition chimique de ce dernier et du type de rayonnement (nature, énergie) mais aussi de la dose d'énergie déposée.

Des études sur du verre de silice (Peugeot et al., 2014; Weber et al., 1997) ont montré une contraction du verre après irradiation ionique. Cette augmentation de la densité est expliquée par la formation de silicium en coordinence 5 et d'oxygène en coordinence 3 dans la silice amorphe sous irradiation. Pour des verres de silicates d'alcalins (Arnold, 1988; Weber et al., 1997), l'évolution de la densité

dépend des fluences étudiées. Ainsi, ces verres subissent un gonflement à faible fluence et une contraction à plus forte fluence, comme illustré Figure 13. Sur cette figure sont exprimées les contraintes intégrées en valeurs absolues (contraintes intégrées négatives à partir de  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) en fonction des fluences d'irradiation des ions.

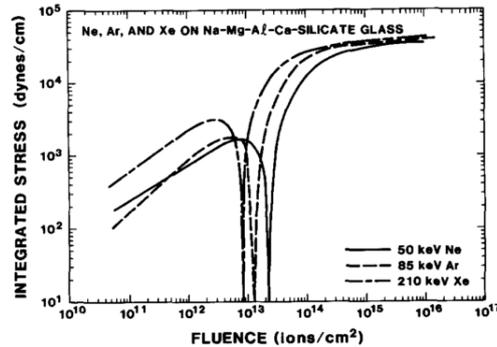


Figure 13. Contraintes en fonction de la fluence d'irradiation dans un verre de silicates (Arnold, 1988) (Si-Na-Mg-Al-Ca) pour différents types d'ions

Weber et al. (Weber et al., 1997) ont également observé les effets d'irradiations ioniques sur des verres de borosilicates d'alcalins. Ils montrent tout d'abord que l'évolution de la densité dépend de la teneur en alcalins dans le verre. Pour rappel, cette teneur peut être différente localement suivant les compositions chimiques (Greaves, 1985). Ainsi, sous irradiation, les régions du verre riches en ions alcalins subiraient un gonflement, tandis que les régions plus pauvres subiraient une contraction. Weber et al. (Weber et al., 1997) expliquent que selon la composition du verre l'un ou l'autre des phénomènes peut être prépondérant. Peugeot et al. (Peugeot et al., 2014) observent, après auto-irradiation alpha de verres de borosilicates de sodium et d'aluminoborosilicates complexes, un gonflement des verres (Figure 14), qu'ils expliquent par la modification structurale des unités boratées (conversion des unités  $\text{BO}_4^-$  en unités  $\text{BO}_3$ ). Weber et al. (Weber et al., 1997) mettent aussi en évidence l'influence de l'énergie des ions lourds de xénon sur la modification de la densité de verres de borosilicates de sodium après irradiation. Ainsi, ils observent une densification du verre lorsque le faisceau d'ions est de faible énergie ( $< 1$  MeV) et, au contraire, un gonflement pour des énergies plus fortes ( $> 3$  MeV). Les irradiations aux ions hélium et aux ions or dans un verre d'aluminosilicates de sodium, calcium et magnésium, très pauvre en aluminium (Karakurt, 2014) n'ont provoqué quant à elles aucune évolution de la densité de ce verre.

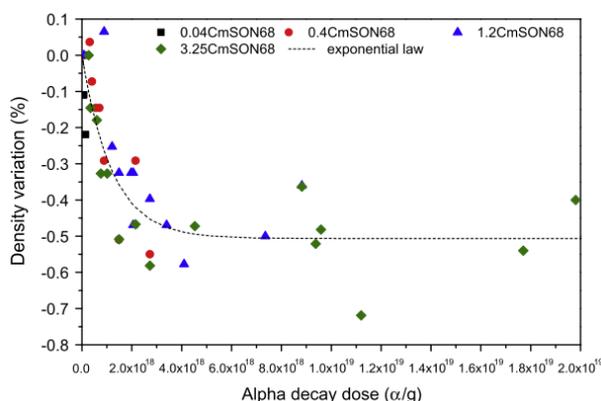


Figure 14. Évolution de la densité du verre SON68 (verre d'aluminoborosilicates complexe) sous auto-irradiation alpha en fonction de la dose d'irradiation

Des études par spectroscopie Raman, menées sur du verre de silice (Boizot et al., 2003), des verres de silicates d'alcalins (Ollier and Gedeon, 2006) et des verres d'aluminoborosilicates d'alcalins (Boizot et al., 2005; Ollier et al., 2004) irradiés aux électrons ont montré une évolution du décalage Raman de la bande  $R^{10}$  après irradiation, correspondant à la vibration des liaisons Si-O-Si, et dont la position dépend de l'angle moyen de liaison. Les différents auteurs interprètent ce changement par une densification des verres. Ils précisent qu'une densification de la structure est possible par la création de défauts ponctuels avant même le début de la migration des alcalins.

Il est délicat d'établir une relation entre les changements structuraux et les évolutions de propriétés macroscopiques du verre. La densification des verres sous irradiation est généralement corrélée à la diminution de l'angle moyen des liaisons Si-O-Si (et Si-O-B) et de la taille moyenne des anneaux dans la structure du verre (Bonfils et al., 2010; Weber et al., 1997). Toutefois, certains auteurs (Boffy et al., 2016; Peugeot et al., 2014, 2006) ont montré que cette diminution peut être également observée lorsque le verre subit un gonflement. De plus, différents auteurs expliquent que la densification des verres est due aux interactions d'origine nucléaire des ions dans les verres, et notamment aux cascades de déplacement (Delaye et al., 2011; Mendoza et al., 2014). Toutefois la densité est aussi affectée dans des verres exposés à des irradiations aux électrons où les interactions sont purement d'origine électronique (Boizot et al., 2003; Anamul. H. Mir et al., 2016).

D'autres paramètres structuraux, comme la formation d'oxygène moléculaire (Ollier et al., 2005) (voir partie 1.3.1.2.2) et la formation de bulles d'hélium (Inagaki et al., 2011a, 2011b) dans le cas d'irradiations aux ions d'hélium, peuvent également impacter l'évolution de la densité des verres sous irradiation. L'évolution ou non de la densité des verres sous irradiation est donc due à un ensemble de phénomènes complexes.

### 1.3.2.2. Évolution de la dureté

Certaines études portant sur les effets d'irradiations ioniques sur des verres d'aluminoborosilicates et sur des verres dopés en actinides (Abbas et al., 2000; Peugeot et al., 2014) ont montré une diminution de la dureté de l'ordre de 30% dans les zones irradiées. La Figure 15 illustre cette évolution en fonction des doses d'énergie déposées. L'irradiation de verres de borosilicates de sodium (Barlet, 2014; A.H. Mir et al., 2016) par des ions hélium et des ions or provoque aussi une diminution de la dureté allant de 15 à 36 % suivant les compositions chimiques. Plusieurs auteurs

<sup>10</sup> Dans les spectres Raman de la silice amorphe, la bande R, située vers  $450 \text{ cm}^{-1}$ , est assignée aux vibrations d'angle de liaison Si-O-Si.

(Barlet, 2014; Kieu, 2011; Peugeot et al., 2014) ont ainsi constaté une bonne corrélation entre les effets des interactions d'origine balistique et la diminution de la dureté, ce qui n'est pas le cas des interactions d'origine électronique (graphe de droite sur la Figure 15). Karakurt (Karakurt, 2014) observe quant à lui une diminution linéaire de la dureté de 23% en fonction des deux types de dépôt d'énergie dans un verre d'aluminosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux très pauvre en aluminium après irradiation aux ions hélium. Lors d'une irradiation aux ions or, Karakurt observe une variation exponentielle de la dureté avec une diminution à saturation d'environ 32%.

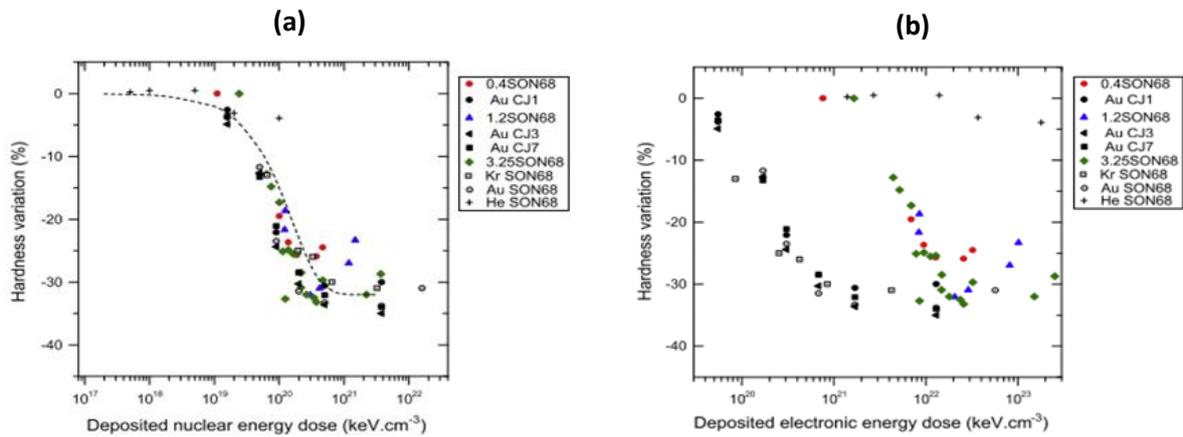


Figure 15. Évolution de la dureté en fonction des doses d'énergies d'origine nucléaire (a) et électronique (b) déposées dans différents verres d'aluminoborosilicates irradiés de manière externe ou dopés en curium (Peugeot et al., 2014)

Yang et al. (Yang et al., 2013) ont comparé les effets d'une irradiation par des ions d'hélium avec celle d'une irradiation purement électronique sur la dureté d'un verre d'aluminoborosilicates d'alcalins et ont constaté dans les deux cas une diminution de cette dernière, même si l'effet des électrons est moindre que celui des ions d'hélium (Figure 16). Barlet (Barlet, 2014) montre également une diminution de dureté après irradiation électronique de verres de borosilicates de sodium, comparable aux observations de Yang et al. (Yang et al., 2013).

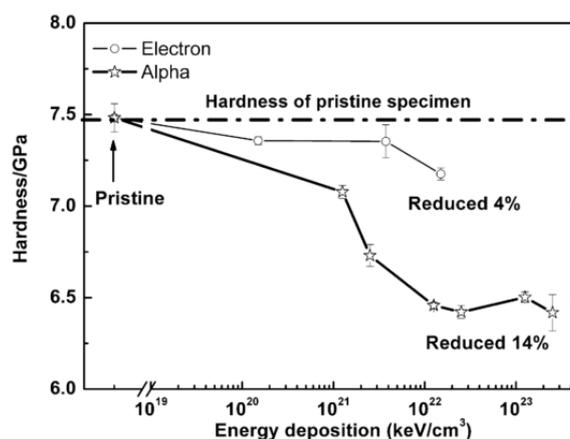


Figure 16. Évolution de la dureté d'un verre d'aluminoborosilicates d'alcalins en fonction du dépôt d'énergie après irradiation aux ions d'hélium (alpha) et irradiation électronique (Yang et al., 2013)

Mir et al. (A.H. Mir et al., 2016; Anamul. H. Mir et al., 2016) ont montré que la dureté des verres de borosilicates et d'aluminoborosilicates est affectée par les deux types de processus (électronique et nucléaire). Pour les effets électroniques, que ce soit du fait d'une irradiation aux électrons ou aux

ions légers, une même diminution est observée, soit d'environ -15 à -20 % selon la composition chimique du verre. Les effets nucléaires induisent quant à eux des variations plus fortes d'environ -35 %. À noter qu'au-dessus du seuil de création de traces ioniques, les effets électroniques induisent des variations de dureté de même amplitude que celles induites par les effets balistiques.

#### **1.4. RÔLE RESPECTIF DES DÉPÔT D'ÉNERGIE D'ORIGINE ÉLECTRONIQUE ET NUCLÉAIRE ET EFFET DE LA DOSE INTÉGRÉE**

Pour rappel, au contact de la matière, les ions incidents peuvent perdre leur énergie à la fois par des interactions d'origine nucléaire (élastique) et d'origine électronique (inélastiques), tandis que les électrons ne subissent que des interactions d'origine électronique (Fortuna et al., 2009; Thune, 2008).

##### **1.4.1.1. Effets des interactions d'origine électronique : seuil de création de traces**

Lors d'irradiations aux ions lourds, des traces amorphes peuvent apparaître dans le verre, et ce si la composante électronique du pouvoir d'arrêt dépasse un certain seuil. L'apparition de ces traces peut être expliquée par le modèle de la pointe thermique. Ce modèle, adapté pour les ions lourds (Rotaru, 2004; Toulemonde et al., 1992), consiste à supposer que l'énergie de l'ion incident, cédée aux électrons, est convertie en énergie thermique. Ce processus très rapide, de l'ordre de  $10^{-12}$  s, provoque une élévation de la température locale. Lorsque les transferts d'énergie dépassent le seuil évoqué plus haut, un volume cylindrique, autour de la trajectoire de l'ion, devient « fluide ». Pour un seuil de quelques keV/nm, la zone fluide peut atteindre quelques nm de diamètre. Après une période d'environ 100 ps, cette zone revient à la température ambiante dans une phase différente de celle initiale menant ainsi à la création d'une trace latente. Dans les verres, la trempe de cette zone fluide provoque la création d'une phase amorphe de structure différente (Mir, 2015; Toulemonde et al., 2011). La valeur du seuil de création de traces amorphes, généralement exprimé en keV/nm, dépend de la composition chimique des verres. Ainsi, ce seuil est d'environ 3 keV/nm dans des verres de borosilicates de sodium (Mir, 2015) et compris entre 2 et 4 keV/nm suivant la méthode utilisée pour le mesurer (Mendoza et al., 2014) dans un verre de silice.

La Figure 17 présente les pouvoirs d'arrêt « Se » issus des interactions d'origine électronique du verre de silice ( $\text{SiO}_2$ , densité égale à  $2.2 \text{ g/cm}^3$ ) vis-à-vis des électrons, des ions He et des ions Au en fonction de l'énergie de ces particules. Les deux traits verts indiquent les valeurs limites du seuil de création de traces (Mendoza et al., 2014) et les traits en pointillé les énergies des ions Au pour lesquelles ce seuil est atteint. Ces données ont été calculées à l'aide de la base de données ESTAR (Berger et al., 1999) pour les électrons et du logiciel de simulation SRIM (Ziegler et al., 2008) pour les ions hélium et or.

Dans le cas d'une irradiation alpha, la particule légère d'hélium ne provoque pas de création de traces car son pouvoir d'arrêt reste toujours inférieur au seuil de création quelle que soit son énergie (Figure 17). De même, les transferts d'énergie induits par les électrons sont trop faibles pour provoquer la création de traces.

En-dessous du seuil de création de traces, le dépôt d'énergie d'origine électronique dans le verre ne provoque que des processus d'excitation électronique et d'ionisation des électrons de la cible, (discuté précédemment dans la partie 1.2.2).

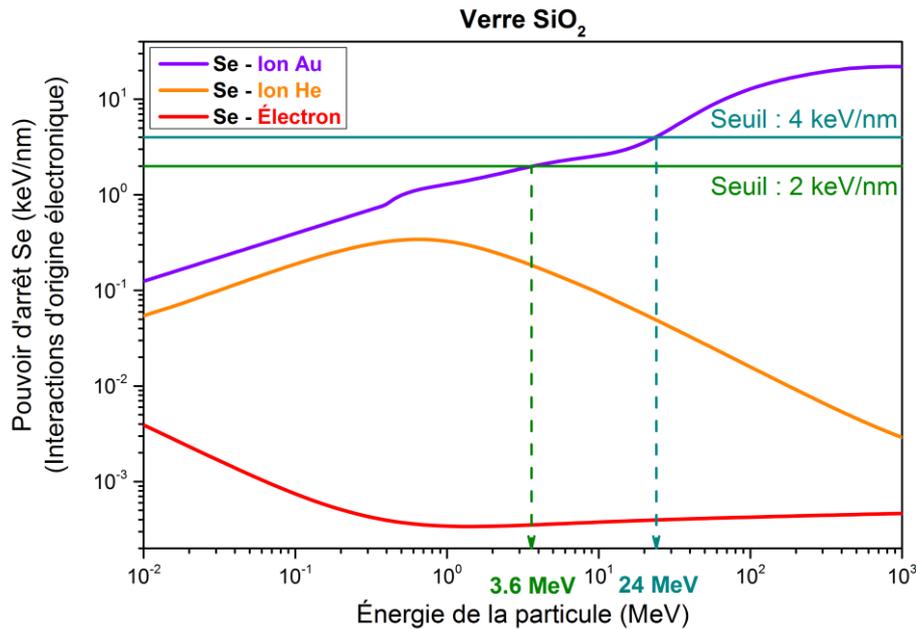


Figure 17. Pouvoirs d'arrêt « Se » issus des interactions d'origine électronique du verre de silice vis-à-vis des électrons, des ions He et des ions Au en fonction de l'énergie de ces particules. Les deux traits verts indiquent les valeurs limites du seuil de création de traces (Mendoza et al., 2014) et les traits en pointillé les énergies des ions Au pour lesquelles ce seuil est atteint.

#### 1.4.1.2. Effets des interactions d'origine nucléaire : cascades de déplacements atomiques

Contrairement aux ions légers, les ions lourds dissipent une grande partie de leur énergie par des interactions d'origine nucléaire lorsqu'ils traversent la matière (voir partie 1.2.2). Ces interactions se traduisent par des cascades de déplacements atomiques (Bureau, 2011) lors du passage de l'ion incident qui provoquent un désordre structural, parfois appelé désordre balistique (Peuget et al., 2014). Les zones qui subissent ce désordre balistique ne peuvent pas se relaxer librement pour revenir à leur état initial car elles ne disposent pas d'une énergie suffisante pour cela. Ainsi, la relaxation ne peut se faire qu'à partir de la faible énergie dissipée par la cascade de déplacements, ce qui induit une trempe de la zone de désordre balistique. Après le passage de la cascade, la zone impactée se fige alors dans une phase vitreuse différente de la structure amorphe initiale et possédant une température fictive<sup>11</sup> plus importante (Peuget et al., 2014). À noter que si un autre ion passe dans cette zone irradiée, cette dernière subira de nouveau un désordre balistique mais se relaxera de la même façon que précédemment, revenant alors à son état initial, celui induit par la première cascade. Si la dose intégrée est suffisamment importante, l'ensemble de la structure du verre irradié correspondra à cette nouvelle phase amorphe qui se relaxera toujours de la même façon après le passage de nouvelles cascades.

<sup>11</sup> Un verre possède la même structure qu'un liquide de température plus élevée, appelée température fictive.

1.4.1.3. Effet de la dose intégrée : d'un état endommagé vers un endommagement maximal

Les différents types d'endommagement de la structure du verre induits par les dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire peuvent amener à un endommagement maximal de la structure vitreuse après atteinte de fortes doses intégrées, dont les valeurs dépendent de la composition chimique du verre et du type de dépôt d'énergie majoritaire notamment. Cet endommagement maximal se traduit par une saturation des effets de l'irradiation, soit une évolution maximale de la structure et des propriétés des verres (Devine, 1994; Mir, 2015; Peugeot et al., 2014).

Les valeurs de dose intégrée provoquant l'endommagement maximal sont différentes suivant le type de dépôt considéré et si le seuil de création de traces est atteint ou non. Ainsi, dans un verre de borosilicates de sodium, A. H. Mir (Mir, 2015) a estimé qu'en dessous du seuil, la saturation est atteinte à partir d'une dose de 30 MGy<sup>12</sup> dans le cas des interactions nucléaires et de 2 GGy pour des interactions électroniques. Au-dessus du seuil de création de traces, l'endommagement maximal est atteint à partir de 30 MGy et ce, quel que soit le type d'interaction (traces et cascades de déplacement). La Figure 18 montre la variation de la dureté après irradiations aux ions or et aux ions hélium d'un verre de borosilicates de sodium (BS3) pour illustrer la saturation d'une propriété macroscopique (A.H. Mir et al., 2016). Dans les deux cas, au-delà d'une certaine fluence d'irradiation, un palier est atteint et la valeur de la dureté n'est plus modifiée.

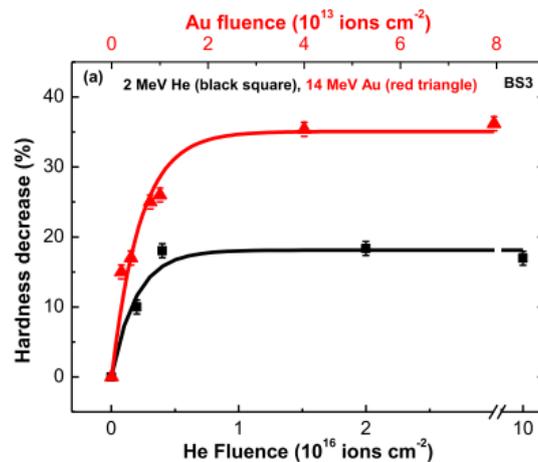


Figure 18. Variation de la dureté après irradiations aux ions or et aux ions hélium d'un verre de borosilicates de sodium (BS3) en fonction de la fluence d'irradiation (ions Au en rouge et ions He en noir) (A.H. Mir et al., 2016)

1.4.1.4. Synergie de ces effets ?

Différentes études sur des verres complexes d'aluminoborosilicates par irradiations ioniques (Yang et al., 2013) et/ou par auto-irradiation par désintégrations alpha (Peugeot et al., 2014) ont montré que l'évolution de ces verres est majoritairement due aux interactions d'origine nucléaire, les effets induits par les interactions d'origine électronique étant fortement diminués avec la présence d'éléments de transitions et de lanthanides dans ces verres (Boizot et al., 2008; Olivier et al., 2005; Ollier et al., 2008). Dans des verres de silicates alcalins (Arnold et al., 1988), les changements

<sup>12</sup> Le gray (Gy) est une unité qui permet de mesurer la quantité de rayonnements absorbés par un matériau irradié, soit la « dose absorbée » (1 Gy = 1 J/kg).

observés après irradiation par des ions hélium semblent dus, au moins en partie, aux interactions d'origine électronique. Dans le cas d'irradiation aux ions or dans du verre de silice, Toulemonde et al. (Toulemonde et al., 2011) montrent, quant à eux, que la prédominance d'une interaction par rapport à l'autre dépend de l'énergie de l'ion incident. Ainsi, lorsque l'énergie de l'ion or est faible ( $< 1$  MeV), les pertes d'énergie d'origine nucléaire sont responsables majoritairement des changements alors qu'à des énergies plus fortes ( $> 20$  MeV), ce sont les pertes d'énergie d'origine électronique qui dominent les évolutions du verre. Pour des énergies intermédiaires les deux types de processus d'interaction concourent aux modifications du matériau. Cette observation est bien illustrée par la Figure 10c qui présente les différentes composantes du pouvoir d'arrêt d'un verre d'aluminosilicates vis-à-vis des ions Au (partie 1.2.2).

Les effets provoqués par le couplage de deux types d'irradiation ionique sont également intéressants à évoquer. La Figure 19 présente ainsi les résultats de Mir et al. (Mir et al., 2015) sur les variations de la dureté (a) et de la hauteur de marche (b) d'un verre de borosilicates après irradiations mono faisceau aux ions or et aux ions hélium (fluences : He =  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> ; Au =  $4.10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), irradiations séquentielles aux ions He puis Au (He+Au) et aux ions Au puis He (Au+He), et enfin après irradiation en double faisceau (dual). Il apparaît tout d'abord que l'irradiation mono faisceau aux ions or (interactions nucléaires) provoque un endommagement plus important que celui engendré par les ions hélium (interactions électroniques), ce qui est cohérent avec les irradiations dans des verres plus complexes (Peuget et al., 2014; Yang et al., 2013). Ensuite, les irradiations séquentielles He+Au et Au+He provoquent un endommagement du verre différent. Ainsi, la variation de dureté dans le premier cas (He+Au) est similaire à celle obtenue avec l'irradiation mono faisceau aux ions Au, tandis que l'irradiation séquentielle Au+He provoquent une variation moyenne de la dureté située entre celle de l'or seul et de l'hélium seul. Les auteurs mettent ainsi en avant un possible recuit des dommages induits par les interactions d'origine nucléaire (ions Au) par ceux induits par les interactions d'origine électronique (ions He). À noter que l'irradiation en double faisceau (Au et He) semble avoir un effet intermédiaire entre ceux provoqués par les irradiations par un seul type d'ions, et semblerait légèrement supérieure à celui induit par l'irradiation séquentielle Au+He. Il ressort de cette étude que dans le cas d'une irradiation multi faisceaux d'ions, faisant intervenir simultanément les interactions électroniques et nucléaires, l'état d'endommagement final ou à saturation du matériau serait la résultante de la compétition entre l'endommagement provoqué par les effets balistiques et le recuit partiel issu des interactions électroniques. Ce résultat a également été constaté en spectroscopie RMN par comparaison de l'état endommagé de verres de borosilicates irradiés par des faisceaux d'ions lourds et par accumulation de désintégrations alpha. Ainsi, un endommagement plus faible a été observé dans le verre irradié simultanément par les noyaux de recul et les particules alpha (désintégration alpha) par rapport aux verres irradiés par les ions lourds seulement (Charpentier et al., 2016).

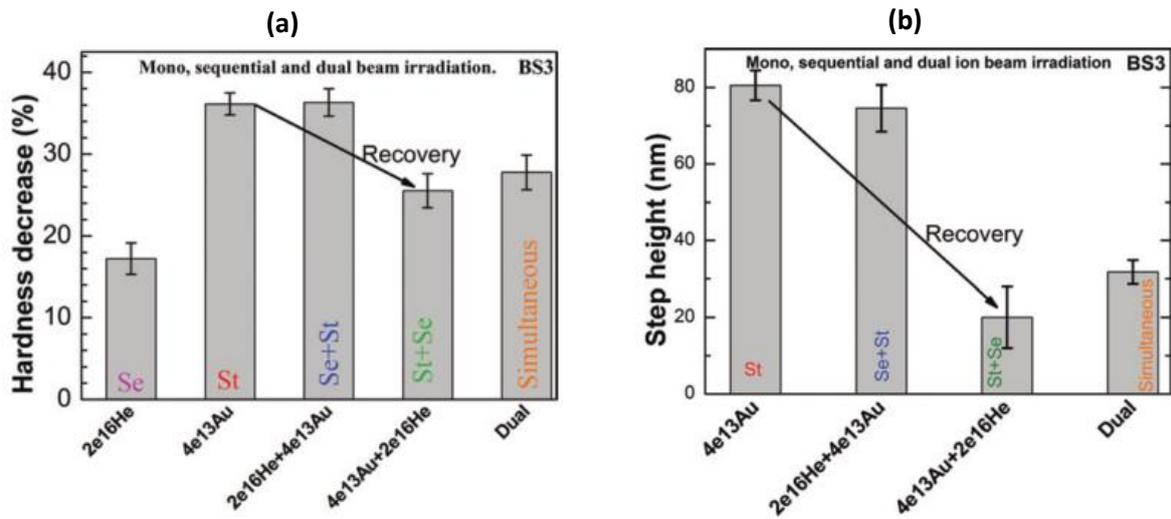


Figure 19. (Mir et al., 2015) Variations de la dureté (a) et de la hauteur de marche (b) d'un verre de borosilicates après irradiations mono faisceau aux ions or et aux ions hélium (fluence He :  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>; fluence Au :  $4.10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), irradiations séquentielles aux ions He puis Au et aux ions Au puis He, et irradiation en double faisceau (dual)

**CONCLUSION DU CHAPITRE 1**

L'objectif de ce travail de recherche est d'étudier le comportement sous irradiation de la matrice vitreuse d'aluminosilicates seule.

Ce travail se divise en deux axes d'étude principaux. Le premier consiste à investiguer l'effet de la composition chimique sur l'évolution de la matrice sous irradiation et le deuxième à comparer les effets des pertes d'énergie d'origine électronique et nucléaire.

L'étude bibliographique a permis d'orienter le choix des compositions chimiques de verres de l'étude en identifiant plusieurs facteurs d'intérêt à investiguer, comme par exemple :

- La présence d'aluminium dans le réseau vitreux provoque un changement de rôle des ions alcalins et alcalino-terreux présents en tant que modificateurs de réseau. Les tétraèdres d'aluminium étant chargé négativement, une partie (ou la totalité suivant la composition) de ces ions deviennent alors compensateurs de charge autour de l'aluminium.
  - ⇒ Quel serait l'impact de l'irradiation sur le rôle de ces ions, avec notamment la migration des alcalins, dans des verres présentant des teneurs différentes en ions sodium et calcium ?
- L'aluminium est essentiellement présent en coordinence 4 dans le réseau vitreux, mais il peut également être en coordinence 5 et 6.
  - ⇒ L'irradiation peut-elle provoquer des changements de coordinence par le biais d'une migration éventuelle des alcalins ?

La littérature présente aussi les différences observées entre les **effets des dépôts d'énergie** d'origine électronique et nucléaire dans des verres de silicates, de borosilicates et d'aluminoborosilicates complexes. Par contre, **peu d'études traitent des verres d'aluminosilicates** (sans bore).

- ⇒ Y-a-il des différences entre les verres d'aluminosilicates et ceux de borosilicates usuellement utilisés pour le confinement des déchets nucléaires en termes de sensibilité vis-à-vis des différents types de dépôts d'énergie ?

## CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX, CONDITIONS D'IRRADIATION ET MÉTHODES

<b>2. Matériaux, conditions d'irradiation et méthodes .....</b>	<b>57</b>
2.1. Verres étudiés .....	57
2.1.1. Séries de verre et compositions chimiques théoriques .....	57
2.1.2. Elaborations.....	59
2.1.3. Homogénéité et compositions chimiques réelles .....	61
2.2. Irradiations externes .....	62
2.2.1. Irradiations aux électrons.....	62
2.2.2. Irradiations aux ions Hélium.....	63
2.2.3. Irradiations aux ions Or .....	65
2.3. Techniques de caractérisation utilisées.....	67
2.3.1. ... pour sonder la structure des verres .....	67
2.3.1.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide avec rotation à l'angle magique (RMN MAS et MQMAS) : environnement local des atomes.....	67
2.3.1.2. Spectroscopie micro-Raman : vibration de liaison.....	68
2.3.1.2.1. Analyse des verres sains.....	69
2.3.1.2.2. Adaptation de la technique pour l'analyse des verres irradiés aux électrons et aux ions hélium.....	69
2.3.1.2.3. Adaptation de la technique pour l'analyse des verres irradiés aux ions or .....	69

2.3.1.3.	Spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) : profil de composition élémentaire .....	70
2.3.1.3.1.	Profils d'ions secondaires positifs .....	70
2.3.1.3.2.	Profils d'ions secondaires négatifs .....	71
2.3.1.4.	Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique du solide (RPE) : défauts ponctuels paramagnétiques.....	71
2.3.2.	... afin de déterminer les propriétés macroscopiques des verres .....	71
2.3.2.1.	Balance hydrostatique : densité.....	71
2.3.2.2.	Interférométrie optique : mesure de hauteur de marche .....	72
2.3.2.3.	Micro-indentation Vickers : dureté .....	72
2.3.3.	... afin d'étudier la tenue des verres en lixiviation : Test Soxhlet.....	73
	Conclusion du chapitre 2 .....	76

## 2. MATÉRIAUX, CONDITIONS D'IRRADIATION ET MÉTHODES

Ce deuxième chapitre présente les verres étudiés au cours de la thèse ainsi que les conditions des irradiations utilisées. Ainsi, le choix des différentes compositions chimiques est détaillé en présentant les objectifs associés à chaque série de verre, suivi de l'élaboration et du contrôle des compositions. Les trois types d'irradiation externe utilisés pour simuler les dommages générés par les désintégrations alpha sont ensuite détaillés (but, plateforme d'irradiation, conditions expérimentales). Enfin les techniques utilisées sont présentées succinctement ainsi que les conditions expérimentales propres à cette étude.

### 2.1. VERRES ÉTUDIÉS

#### 2.1.1. SÉRIES DE VERRE ET COMPOSITIONS CHIMIQUES THÉORIQUES

Dans le projet de développement de verres d'aluminosilicates de conditionnement, une composition chimique massique d'un verre de travail a été retenue ainsi que celle simplifiée d'un verre à 4 oxydes (CNA 58.22.6), présentées dans le Tableau 6. Cette simplification a été réalisée par Pierrick Chevreux lors de son travail de thèse (Chevreux, 2016) portant sur le « comportement des actinides et de leurs simulants dans les fontes verrières en contact avec les métaux fondus » (Chevreux, 2016). Ainsi, les actinides et le bore ont été retirés de la composition. Les oxydes  $K_2O$  et  $MgO$ , présents en faible quantité, ont quant à eux été substitués respectivement par  $Na_2O$  et  $CaO$ . Cette composition simplifiée sert de base d'étude au cours de la présente thèse.

Tableau 6. Compositions chimiques massiques du verre de travail et du verre simplifié de référence CNA 58.22.6

%massique	$SiO_2$	$Na_2O$	$Al_2O_3$	$CaO$	$B_2O_3$	$MgO$	$K_2O$	$UO_2$	$PuO_2$
Verre de travail	51.3	20.0	9.5	11.2	1.0	0.3	0.9	5.4	0.4
CNA 58.22.6	55.2	22.1	10.2	12.5					

Afin d'évaluer le comportement sous irradiation des verres d'aluminosilicates, 13 compositions chimiques de verre ont été sélectionnées, réparties en trois séries, articulées autour du verre simplifié de référence. La notation utilisée pour désigner les verres d'aluminosilicates de type CNAS étudiés dans cette étude est « CNA<sup>13</sup> x.y.z » où x, y et z réfèrent respectivement aux pourcentages molaires d'oxyde de  $SiO_2$ , de  $Na_2O$  et d' $Al_2O_3$ . La teneur molaire en  $CaO$  s'obtient par différence : 100-x-y-z. Ce type de notation est usuel dans les publications scientifiques traitant des verres d'aluminosilicates.

Le but de la première série est d'évaluer les rôles respectifs des ions  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  sur l'évolution structurale du réseau vitreux sous irradiation et notamment sur la **compensation de charge autour de l'aluminium** et la **mobilité des alcalins**. Dans cette série, seul le rapport  $Na_2O/CaO$  varie, tandis que les teneurs en  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et le pourcentage d'oxygènes non pontants (NBO) restent constants. Le calcul du pourcentage d'atomes d'oxygène non pontants est explicité par l'Équation 9. Les trois compositions chimiques<sup>14</sup> des verres de la série 1 contenant du  $CaO$  sont issues des travaux de thèse de P. Chevreux (Chevreux, 2016). La composition chimique du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) est fixée à l'opposé du verre CNA 58.0.6 (pôle calcium).

<sup>13</sup> CNA :  $CaO-Na_2O-Al_2O_3$

<sup>14</sup> CNA 58.22.6, CNA 58.10.6 et CNA 58.0.6

*Équation 9. Calcul du pourcentage d'atomes d'oxygène non pontants (NBO)*

$$\%_{\text{mol}}\text{NBO} = 100 * \frac{2 * ([\text{Na}_2\text{O}]_{\text{mol}} + [\text{CaO}]_{\text{mol}} - [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{mol}})}{2 * [\text{SiO}_2]_{\text{mol}} + [\text{Na}_2\text{O}]_{\text{mol}} + [\text{CaO}]_{\text{mol}} + 3 * [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{mol}}}$$

La seconde série doit permettre d'évaluer l'impact sous irradiation du **rôle de l'aluminium par rapport au silicium** sur la structure vitreuse. Les verres de la deuxième série présentent des teneurs croissantes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par substitution du  $\text{SiO}_2$ , en conservant un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  et un pourcentage d'oxygènes non pontants constants.

L'objectif initial de la série 3 est d'évaluer le **comportement sous irradiation** de l'**aluminium** en fonction de sa **coordinence**. Le **devenir sous irradiation de l'aluminium en coordinence 5** n'a jamais été étudié dans les verres et reste imprévisible. Dans cette dernière série, la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente et celles des autres oxydes sont normalisées par rapport à cette dernière. Le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  reste ainsi constant tandis que le pourcentage d'atomes d'oxygène non pontants est affecté. Ce dernier diminue avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ce qui doit favoriser la formation d'aluminium en coordinence 5 voire 6 au sein de la matrice vitreuse des trois dernières compositions. Ce type de verre pourrait également être représentatif de zones enrichies localement en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , près de l'interface verre-métal du matériau final. Les calculs des compositions chimiques des verres des séries 2 et 3 sont détaillés dans l'ANNEXE A.

Les compositions chimiques molaires nominales de chaque verre ainsi que les pourcentages d'atomes d'oxygène non pontants sont présentés dans le Tableau 7. Les valeurs négatives (NBO) calculées pour les deux derniers verres indiquent un défaut de charges positives pour compenser les espèces chargées négativement, les concentrations en ions alcalins et alcalino-terreux étant insuffisantes pour compenser tous les tétraèdres d'aluminium. Ce défaut de charges devrait provoquer un changement de coordinence des atomes d'aluminium non compensés.

Tableau 7. Compositions chimiques nominales des verres étudiés (en %<sub>mol</sub> d'oxyde) et pourcentages d'atomes d'oxygène non pontants. Les valeurs négatives du %<sub>mol</sub> NBO n'ont pas de sens physique, elles indiquent un défaut de charges positives pour compenser les espèces tous les tétraèdres d'aluminium chargés négativement.

Série	Verre	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	% <sub>mol</sub> NBO
1	<b>CNA 58.36.6</b>	57.4	36.3	6.3	0.0	35.4
	<b>CNA 58.22.6</b>	57.4	22.3	6.3	14.0	35.4
	<b>CNA 58.10.6</b>	57.4	10.1	6.3	26.3	35.4
	<b>CNA 58.0.6</b>	57.4	0.0	6.3	36.3	35.4
2	<b>CNA 65.20.3</b>	64.9	20.0	2.5	12.5	35.4
	<b>CNA 60.22.5</b>	59.9	21.6	5.0	13.5	35.4
	<b>CNA 58.22.6</b>	57.4	22.3	6.3	14.0	35.4
	<b>CNA 55.23.8</b>	54.9	23.1	7.5	14.5	35.4
	<b>CNA 50.25.10</b>	49.9	24.6	10.0	15.4	35.4
3	<b>CNA 58.22.6</b>	57.4	22.3	6.3	14.0	35.4
	<b>CNA 55.21.10</b>	55.1	21.4	10.0	13.4	28.4
	<b>CNA 49.19.20</b>	49.0	19.1	20.0	11.9	11.6
	<b>CNA 44.17.28</b>	44.2	17.2	28.0	10.8	0.0
	<b>CNA 43.17.30</b>	42.9	16.7	30.0	10.5	-2.8
	<b>CNA 42.16.32</b>	41.7	16.2	32.0	10.2	-5.5

### 2.1.2. ÉLABORATIONS

Les verres de cette étude sont élaborés en deux cycles thermiques, le premier étant la fusion des précurseurs suivie de la trempe du mélange fondu et le deuxième une refusion du verre suivie d'une étape de recuit. Ces deux fusions permettent d'homogénéiser le verre et le recuit de relaxer les contraintes internes dues à la trempe thermique. Cette relaxation est nécessaire afin d'usiner le verre en pastilles pour les irradiations.

Les verres CNA sont synthétisés à partir d'un mélange des précurseurs suivants : CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>. Les poudres sont chauffées lentement afin de décomposer les carbonates, puis fondues pendant 3 heures dans un creuset en platine rhodié (Pt-Rh) entre 1350 et 1450°C suivant les compositions chimiques. Le mélange fondu est trempé à l'air sur une plaque d'acier, puis le verre est broyé et refondu à 1350°C dans un creuset en platine or (Pt-Au) afin de faciliter le démoulage en fin de cycle. Après 30 minutes, le verre fondu est trempé de 1350 à 600°C sous air. Le verre est ensuite maintenu à 600°C pendant 1 heure puis est refroidit lentement jusqu'à température ambiante (0.5°C/min). La Figure 20 présente des schémas du cycle thermique suivi.

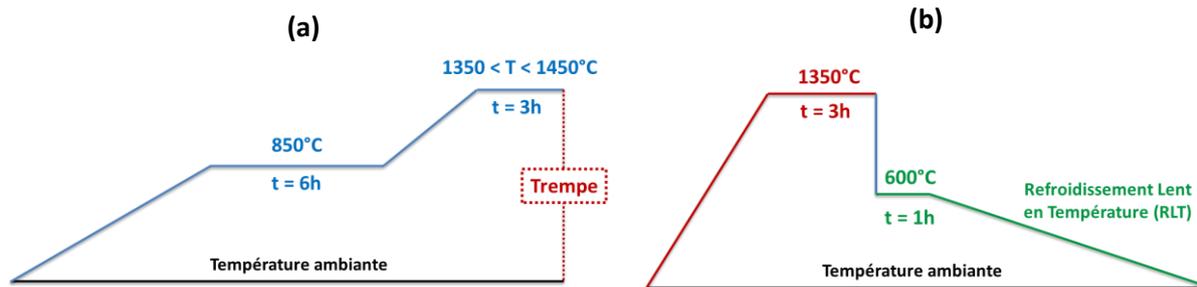


Figure 20. Schémas simplifiés des cycles thermiques : (a) fusion/trempe et (b) refusion/recuit

Certaines compositions de verre n'ont pas pu être élaborées avec le protocole présenté ci-avant du fait de leur tendance élevée à la dévitrification. C'est le cas des verres d'aluminosilicates riches en aluminium et riches en calcium, à savoir : CNA 49.19.20, CNA 44.17.28, CNA 43.17.30, CNA 42.16.32 et CNA 58.0.6, soit 4 verres de la série 3 et le pôle calcium de la série 1. Ces verres sont ainsi synthétisés en chauffant les poudres de précurseurs lentement pour décomposer les carbonates, puis fondus dans un creuset en zircone ( $ZrO_2$ ) entre 1500 et 1600°C pendant 3 heures et trempés en versant le mélange fondu dans un moule en carbone graphite. Les verres sont recuits à 600°C pendant 1 heure puis refroidis lentement jusqu'à température ambiante (1°C/min). Entre 150 et 100 g de verre ont ainsi été élaboré pour chaque lot, quantité suffisante pour l'ensemble des travaux envisagés au cours de la thèse.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui permet, entre autres, de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Le principe repose sur la mesure d'un écart de température, entre l'échantillon et une référence inerte thermiquement. Cet écart est induit par des phénomènes exothermiques/endothérmiques lors de la montée en température du système. Les analyses ATD ont été réalisées par Bruno Penelon avec un appareil Setsys Evolution (Setaram) équipé du logiciel Calisto (CEA de Marcoule, installation CD). Il est à noter que pendant la période d'élaboration des verres, les mesures par Analyse Thermique Différentielle (ATD) n'étaient pas réalisables car l'appareil était en réparation. Les traitements thermiques ont donc été améliorés au fur et à mesure sans connaître la température de transition vitreuse de ces verres et donc leur température de recuit optimale. Les mesures par ATD ont donc été réalisées a posteriori sur les verres recuits (et non simplement trempés). Les valeurs de température de transition vitreuse extraites ( $T_g$ ) sont présentées dans le Tableau 8 avec les estimations données par un modèle, développé et utilisé par Damien Perret, fait à partir de la base de données SciGlass.

Pour les verres présentant une forte tendance à la cristallisation, des tests de recuit ont été réalisés à environ 20°C au-dessus des températures de transition vitreuse estimées par le modèle. Ces tests n'ont pas été concluants, les « verres » étant fortement cristallisés après traitement thermique. Ainsi, les températures de recuit utilisées pour ces verres (environ 600°C) ne sont pas adaptées mais l'usinage des pastilles a quand même pu être réalisé.

Tableau 8. Températures de transition vitreuse mesurées par ATD et estimées par le modèle SciGlass

Série	Verre	T <sub>g</sub> ± 6°C (ATD)	T <sub>g</sub> ± 25°C (SciGlass)
1	CNA 58.36.6	488	436
	CNA 58.22.6	564	565
	CNA 58.10.6	671	678
	CNA 58.0.6	776	771
2	CNA 65.20.3	559	565
	CNA 60.22.5	561	565
	CNA 58.22.6	564	565
	CNA 55.23.8	568	564
	CNA 50.25.10	574	563
3	CNA 58.22.6	564	565
	CNA 55.21.10	588	595
	CNA 49.19.20	700	679
	CNA 44.17.28	782	748
	CNA 43.17.30	785	767
	CNA 42.16.32	785	/

### 2.1.3. HOMOGÉNÉITÉ ET COMPOSITIONS CHIMIQUES RÉELLES

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) permettent d'observer les contrastes topographiques et chimiques présents (ou non) à la surface des échantillons de verre. Le MEB est équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) afin de quantifier la composition chimique de la matrice vitreuse. Cette technique consiste à envoyer des électrons accélérés sur l'échantillon qui vont interagir avec les atomes en surface de l'échantillon et provoquer l'émission d'électrons (secondaires, rétrodiffusés, Auger) et de rayons X depuis la cible, qui sont ensuite analysés à l'aide de détecteurs spécifiques.

L'analyse porte sur les treize lots de verre pour chacun desquels une section polie de 5 mm de côté a été réalisée. Ces échantillons ont été analysés par Pascal Colombel et Laurent Duffours<sup>15</sup> à l'aide d'un MEB-EDS (MEBE FEI QUANTAFEG 200) simultanément à trois étalons de composition connue. Les analyses sont effectuées sur des zones de 250 µm de côté.

Ces analyses indiquent que les compositions chimiques expérimentales sont conformes aux compositions nominales sauf pour le verre riche en sodium CNA 58.36.6 qui présente une perte d'environ 9 %<sub>mol</sub> en Na<sub>2</sub>O. De plus, le verre CNA 58.0.6, riche en calcium, contient 1.6 %<sub>mol</sub> de ZrO<sub>2</sub> dû à la réaction du mélange fondu avec le creuset en zircone lors de l'élaboration. Les analyses MEB ont montré que les verres étaient homogènes à l'échelle du micron. En effet, aucun contraste de composition n'a été observé en électrons rétrodiffusés (contraste chimique) à grande ou petite échelle.

Les compositions chimiques réelles des verres sont présentées dans le Tableau 9. Le pourcentage en atomes d'oxygène non pontants (NBO) est calculé en considérant que l'aluminium et le zirconium sont respectivement sous forme tétraédrique (AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et octaédrique (ZrO<sub>6</sub><sup>2-</sup>) et donc à compenser par les ions Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>. Les calculs pour les trois derniers verres de la série 3 fournissent une teneur en

<sup>15</sup> Entreprise PrimeVerre, 1350 Avenue Albert Einstein, 34090 Montpellier, France

NBO négative, ce qui traduit un défaut de charges positives pour compenser les espèces chargées négativement. Une partie de l'aluminium est attendu en coordinence 5 ou 6 dans ces verres peralumineux (Le Losq et al., 2014).

Tableau 9. Compositions chimiques réelles des verres étudiés (en %<sub>mol</sub> d'oxyde) mesurées par EDS et pourcentages d'atomes d'oxygène non pontants. Les valeurs négatives du %<sub>mol</sub> NBO indiquent un défaut de charges positives pour compenser les espèces tous les tétraèdres d'aluminium chargés négativement.

Série	Verre	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>	% <sub>mol</sub> NBO
1	CNA 58.36.6	65.6	27.1	7.4	0.0	0.0	21.8
	CNA 58.22.6	59.9	19.8	6.6	13.7	0.0	31.0
	CNA 58.10.6	58.0	9.1	6.5	26.4	0.0	33.9
	CNA 58.0.6	55.6	0.0	7.3	35.5	1.6	31.1
2	CNA 65.20.3	66.0	19.1	2.8	12.1	0.0	33.0
	CNA 60.22.5	62.6	19.5	5.4	12.5	0.0	30.7
	CNA 58.22.6	59.9	19.8	6.6	13.7	0.0	31.0
	CNA 55.23.8	57.0	20.4	8.0	14.6	0.0	31.2
	CNA 50.25.10	52.1	22.0	10.6	15.3	0.0	30.9
3	CNA 58.22.6	59.9	19.8	6.6	13.7	0.0	31.0
	CNA 55.21.10	55.6	20.3	10.3	13.9	0.0	27.1
	CNA 49.19.20	48.7	18.0	20.7	12.6	0.1	10.3
	CNA 44.17.28	43.9	16.5	28.3	11.3	0.1	-0.6
	CNA 43.17.30	41.7	14.4	29.8	13.8	0.2	-1.8
	CNA 42.16.32	41.4	15.3	31.8	11.3	0.2	-5.3

## 2.2. IRRADIATIONS EXTERNES

### 2.2.1. IRRADIATIONS AUX ÉLECTRONS

Les irradiations par des électrons ont été effectuées afin d'étudier les effets des interactions d'origine électronique (faible pouvoir d'arrêt) seules sur la structure vitreuse et de les comparer aux effets induits par des irradiations aux ions He<sup>2+</sup> (fort pouvoir d'arrêt), présentées dans la partie suivante (2.2.2). Plusieurs doses allant de 0.1 MGy à 4 GGy ont été atteintes afin de décrire les évolutions structurales entre les faibles et fortes doses. Le calcul des doses intégrées est détaillé dans l'ANNEXE B.

Les verres ont été usinés par l'entreprise PrimeVerre (Montpellier, France) en pastilles cylindriques d'épaisseur 800 µm et de diamètre compris entre 2.92 et 2.96 mm, correspondant à la taille d'un rotor RMN. Le porte-échantillons utilisé pour les irradiations a été développé en collaboration avec Cindy Rountree du CEA de Saclay (DRF/IRAMIS). Il peut contenir jusqu'à 31 pastilles simultanément (schéma présenté Figure 21c). Ces irradiations ont été réalisées sur la plateforme SIRIUS, basée au Laboratoire des Solides Irradiés (École Polytechnique, Palaiseau, France). Les électrons sont accélérés jusqu'à 2.5 MeV en utilisant un accélérateur de type Pelletron (photos Figure 21a). La portée des électrons de 2.5 MeV dans les verres d'aluminosilicates de type CNAS, estimée à l'aide de la base de données ESTAR (Berger et al., 1999), est d'environ 5.7 mm, soit très supérieure à l'épaisseur de

l'échantillon (800  $\mu\text{m}$ ). Ceci permet d'avoir une irradiation en volume sans accumulation de charge dans le matériau avec un pouvoir d'arrêt presque constant dans toute l'épaisseur de la pastille. Le pouvoir d'arrêt des verres étudiés vis-à-vis des électrons est compris entre  $4 \times 10^{-4}$  et  $4.4 \times 10^{-4}$  keV/nm. Les échantillons ont été irradiés à température ambiante dans le porte-échantillon présenté ci-avant recouvert d'une feuille de cuivre et refroidit à l'eau avec un débit de dose de l'ordre de 4 MGy/h. Plusieurs cycles d'irradiation ont permis d'obtenir les 6 doses intégrées voulues, soient  $10^5$  Gy,  $10^6$  Gy,  $10^7$  Gy,  $10^8$  Gy,  $10^9$  Gy et  $4 \times 10^9$  Gy. La Figure 21 montre des photos de la plateforme d'irradiation SIRIUS et de pastilles irradiées à une dose de 4 GGy et le schéma et du porte-échantillons utilisé.

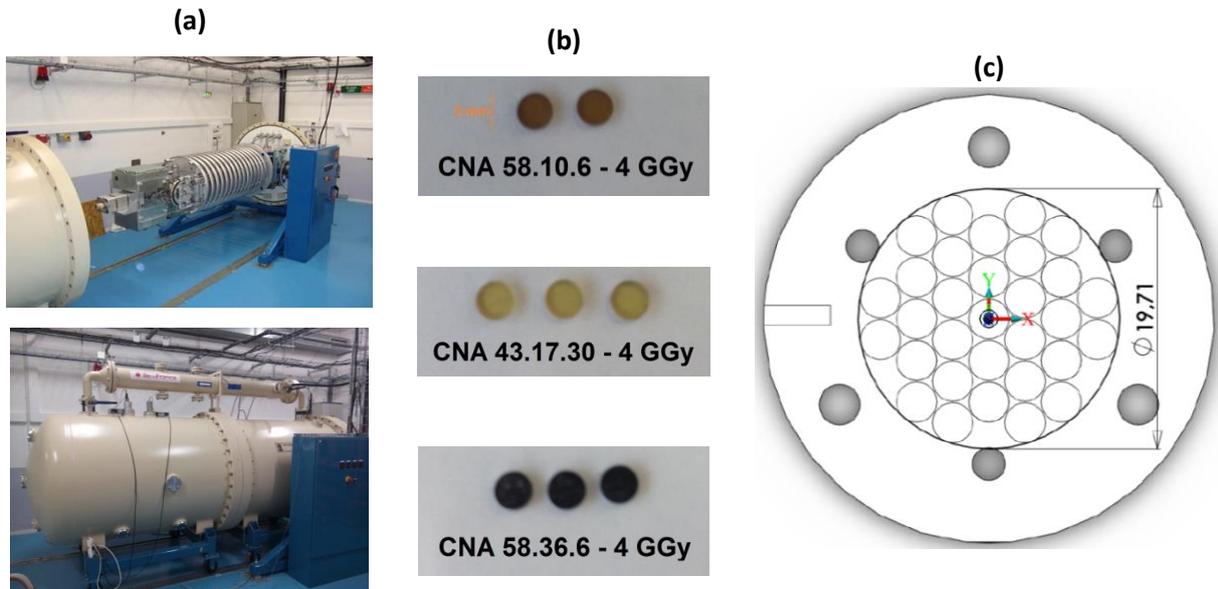


Figure 21. (a) Photos de l'accélérateur de la plateforme SIRIUS et (b) de quelques pastilles de verre irradiées à 4 GGy et (c) schéma du porte-échantillon pouvant accueillir jusqu'à 31 pastilles simultanément

### 2.2.2. IRRADIATIONS AUX IONS HÉLIUM

La présence d'actinides dans les colis de déchets (Figure 1) induit une auto-irradiation par désintégrations alpha. La particule alpha est simulée par un faisceau d'ions légers hélium d'énergie 5 MeV. La fluence d'irradiation a été choisie afin d'atteindre la saturation des effets d'irradiation sur la structure, compte tenu des données existantes dans la littérature (Peuget et al., 2014). Ainsi, la fluence atteinte pour les ions  $\text{He}^{2+}$  est de  $5 \times 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$ , provoquant un dépôt d'énergie d'origine électronique de  $5.5 \times 10^9$  Gy à 1.2  $\mu\text{m}$  de profondeur et un dépôt d'énergie d'origine nucléaire de  $0.2 \times 10^9$  Gy à 19.8  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont obtenues à l'aide du logiciel de simulation TRIM (the Transport of Ions in Matter) qui permet d'estimer l'effet d'irradiations ioniques sur les matériaux en terme d'énergie déposée et de profondeur d'irradiation (Ziegler et al., 2008). Les calculs des doses déposées sont détaillés dans l'ANNEXE B. La Figure 22a montre les résultats des simulations TRIM pour le verre de référence CNA 58.22.6 en présentant les deux types de dépôts d'énergie en fonction de la profondeur de pénétrations des ions. Les traits orange représentent les profondeurs utilisées pour les calculs de dépôts d'énergie présentés ci-avant. Les données de la Figure 22a ont été moyennées point par point sur 0.7  $\mu\text{m}$  ce qui correspond à la résolution latérale du microscope Raman utilisé (technique détaillée dans la partie 2.3.1.2). Ces courbes traduisent donc les dépôts d'énergie en fonction de la profondeur qui seront sondés expérimentalement. La Figure 22b montre

le parcours des ions He dans le verre en rouge et le déplacement des atomes cibles en fin de parcours induit par les ions en vert.

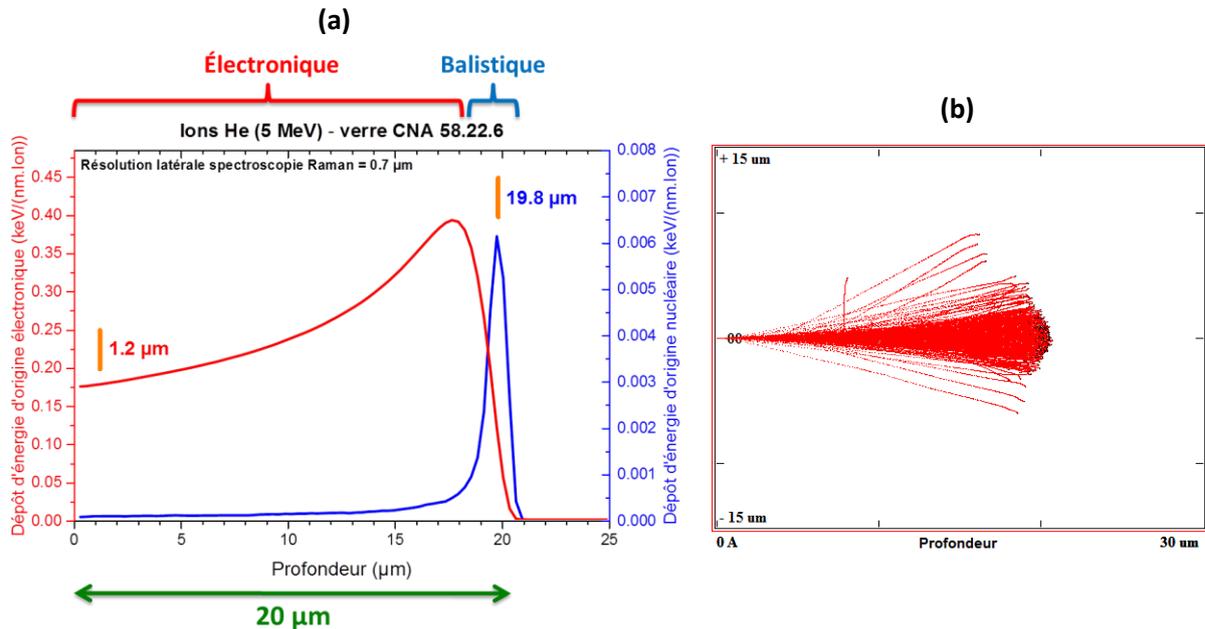


Figure 22. Simulations TRIM des ions He d'énergie 5 MeV pénétrant le verre CNA 58.22.6 en incidence normale avec (a) les dépôts d'énergie en fonction de la profondeur (moyennés point par point sur 0.7 μm) et (b) le parcours des ions He (en rouge) dans le verre et le déplacement des atomes cibles (en vert) en fin de parcours induit par les ions

Les verres ont été usinés par l'entreprise PrimeVerre en pastilles carrées de 4 mm de côté sur 500 μm d'épaisseur, polies optiquement sur une face et sur deux tranches. Les irradiations aux ions He<sup>2+</sup> ont été réalisées sur la plateforme JANNuS Saclay au CEA de Saclay (Gif-sur-Yvette, France). Les ions <sup>4</sup>He<sup>2+</sup> sont accélérés jusqu'à 5 MeV dans l'accélérateur Épiméthée. La profondeur de pénétration de ces ions dans le verre est d'environ 20 μm. Les échantillons ont été irradiés à température ambiante dans la chambre E3 (photo Figure 23) avec des flux de  $9.0 \times 10^{12}$  He<sup>2+</sup>.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> jusqu'à atteindre la fluence voulue de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> environ. Un cycle d'irradiation a été effectué sur un lot de 13 pastilles (une par composition chimique), fixé sur les porte-échantillons avec de la laque d'argent afin de faciliter les transferts thermiques. Des masques en aluminium (film alimentaire) ont été ajoutés sur un des lots afin de bloquer une partie du faisceau d'ions afin d'observer un changement de volume (et donc de densité) éventuel (voir photo Figure 23). À noter, qu'un des masques s'est rompu lors de l'irradiation. Un second cycle était initialement prévu sans masque d'aluminium dans des conditions d'irradiation identiques sur un deuxième lot de 13 pastilles, mais un problème lors de l'irradiation et l'arrêt qui a suivi ont rendu ces pastilles inexploitable (fluence et temps d'irradiation non connus précisément). La Figure 23 montre le schéma de la plateforme d'irradiation et les photos de la chambre d'irradiation et du porte-échantillon utilisé.

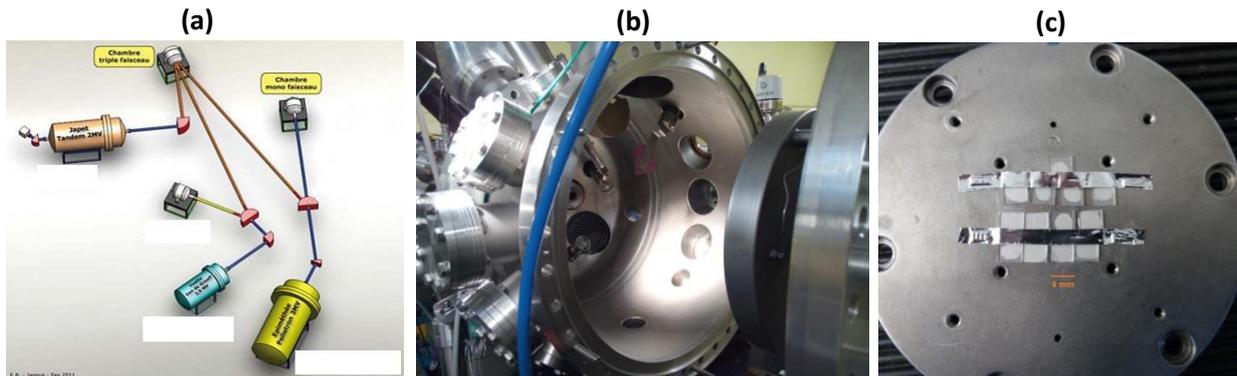


Figure 23. (a) Schéma de la plateforme JANNuS Saclay et (b) photos de la chambre d'irradiation E3 et (c) du porte-échantillons utilisé

### 2.2.3. IRRADIATIONS AUX IONS OR

La profondeur de pénétration micrométrique des ions hélium d'énergie 5 MeV (particule alpha) permet l'utilisation de diverses techniques de caractérisation comme la spectroscopie micro-Raman ou la micro-indentation par exemple. Par contre, dans le cas des ions lourds de recul d'énergie 100 keV issus des désintégrations alpha, la profondeur irradiée est très faible et ne permet que des analyses de surface. Or, la structure d'un matériau en surface est différente de celle observée en volume car les phénomènes intervenant à la surface d'un matériau varient suivant le temps d'exposition à l'atmosphère environnante (oxydation, hydratation) (De Wispelaere et al., 2004). L'utilisation d'ions lourds de faible énergie est ainsi représentative du noyau de recul émis lors d'une désintégration alpha en termes d'énergie mais n'est pas adaptée à la caractérisation structurale des effets d'irradiation. Il est donc nécessaire d'utiliser des ions de plus forte énergie pour augmenter la profondeur d'irradiation et ainsi permettre de sonder un volume plus important en utilisant les mêmes techniques de caractérisation qu'avec les ions d'hélium.

Dans cette étude, les ions lourds de recul sont simulés par un faisceau d'ions Au d'énergie 7 MeV, ce qui permet d'obtenir une profondeur de pénétration allant jusqu'à 2-3  $\mu\text{m}$  dans le verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 d'après une simulation TRIM (Ziegler et al., 2008) (Figure 24). Une des contraintes de la plateforme d'irradiation utilisée est une incidence du faisceau d'ions de  $15^\circ$  par rapport à la normale. L'énergie des ions a donc été ajustée pour obtenir une profondeur de pénétration similaire à celle d'un faisceau d'ions Au d'énergie 7 MeV et a ainsi été fixée à 7.3 MeV. Ici aussi, d'après les données de la littérature (Peugot et al., 2014), une forte fluence d'irradiation des ions  $\text{Au}^{4+}$  de  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> a été choisie afin d'atteindre la saturation des effets d'irradiation sur la structure. Les dépôts d'énergie d'origine électronique sont de 0,24 GGy à 0,6  $\mu\text{m}$  et de 70 MGy à 1,2  $\mu\text{m}$  pour les dépôts d'énergie d'origine nucléaire. Ces valeurs sont obtenues à l'aide du logiciel de simulation TRIM (Ziegler et al., 2008). Les calculs des doses déposées sont détaillés dans l'ANNEXE B. À noter que le dépôt d'énergie d'origine électronique est plus important que celui d'origine nucléaire, mais qu'en terme de conséquence sur la structure du verre, les transformations devraient être gouvernées par les effets balistiques qui sont environ 100 fois plus efficaces que les effets électroniques (Mir, 2015). La Figure 24a montre les résultats des simulations TRIM pour le verre de référence CNA 58.22.6 en présentant les deux types de dépôts d'énergie en fonction de la profondeur de pénétrations des ions. Les traits violets représentent les profondeurs utilisées pour les calculs de dépôts d'énergie présentés ci-avant. Les données de la Figure 24a ont été moyennées point par point sur 0.7  $\mu\text{m}$  de la même façon que pour la Figure 22a. La Figure 24b illustre les cascades de déplacement induit par les interactions d'origine nucléaire des ions Au.

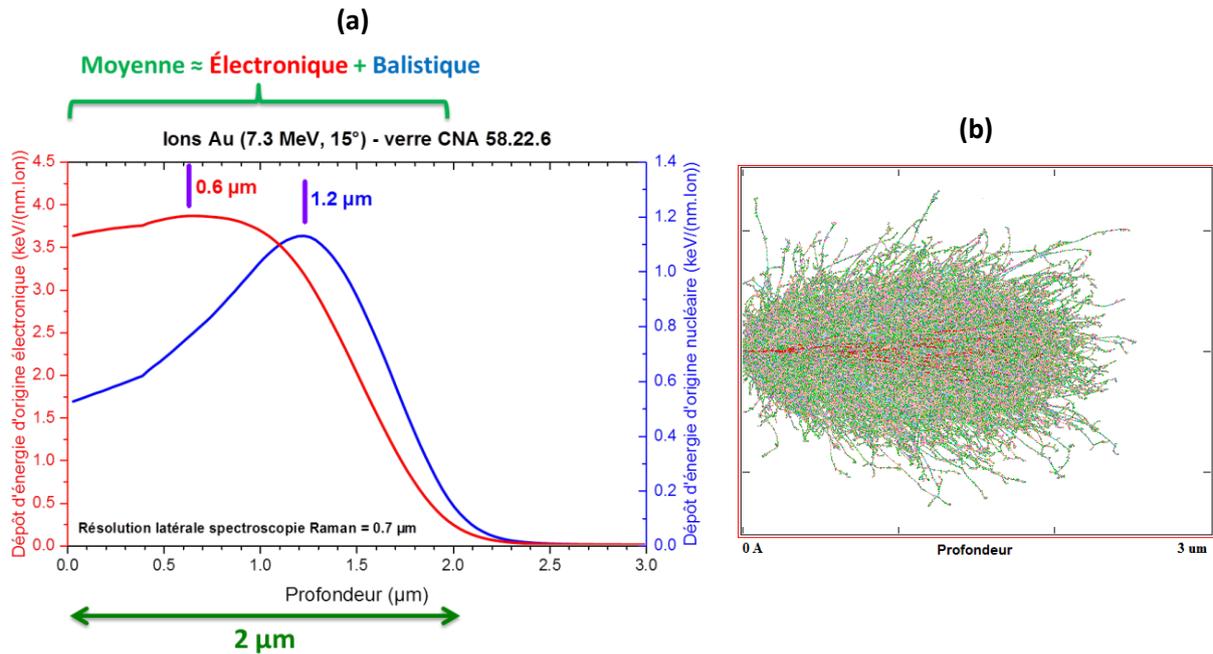


Figure 24. Simulations TRIM des ions Au d'énergie 7.3 MeV pénétrant le verre CNA 58.22.6 avec une inclinaison de 15° par rapport à la normale avec (a) les dépôts d'énergie en fonction de la profondeur (moyennés point par point sur 0.7 μm) et (b) le parcours des ions Au (en rouge) dans le verre et le déplacement des atomes cibles (en vert) formant une cascade de déplacement

De même que pour les irradiations aux He, les verres ont été usinés par l'entreprise PrimeVerre en pastilles carrées de 4 mm de côté sur 500 μm d'épaisseur, polies optiquement sur une face et sur deux tranches. Les irradiations aux ions Au<sup>4+</sup> ont été réalisées sur la plateforme JANNuS Saclay au CEA de Saclay (Gif-sur-Yvette, France). Les ions <sup>197</sup>Au<sup>4+</sup> sont accélérés jusqu'à 7.3 MeV dans l'accélérateur Japet et envoyés sur les échantillons avec une incidence de 15° par rapport à la normale (contrainte de la plateforme). La profondeur de pénétration des ions Au dans le verre est d'environ 2.5 μm. Les échantillons ont été irradiés à température ambiante dans la chambre E4 (photo Figure 25a) avec des flux de  $1.5 \times 10^{10}$  Au<sup>4+</sup>.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> jusqu'à atteindre la fluence voulue de  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> environ. Deux cycles d'irradiation ont été effectués dans des conditions identiques sur deux lots de 13 pastilles (une par composition chimique), fixés sur les porte-échantillons avec du scotch carbone afin de faciliter les transferts thermiques. Des masques en aluminium (film alimentaire) ont été ajoutés sur un des lots afin de bloquer une partie du faisceau d'ions afin d'observer un changement de volume (et donc de densité) éventuel (voir photo Figure 25b). Lors de l'irradiation aux ions Au, l'échauffement sur les échantillons est moins intense que dans le cas des ions He, ce qui explique l'utilisation du scotch carbone au lieu de la laque d'argent.

Les verres CNA 58.36.6, CNA 58.22.6, CNA 58.10.6 et ISG (International Standard Glass) ont également été usinés par PrimeVerre en pastilles carrées de 10 mm de côté sur 500 μm d'épaisseur et polies optiquement sur les deux faces. Des irradiations aux ions Au<sup>3+</sup> d'énergie 7 MeV ont été réalisées sur les deux faces de ces pastilles avec l'accélérateur ARAMIS au Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (Orsay, France) (photo Figure 25c). Les échantillons ont été irradiés à température ambiante avec un flux de  $4.2 \times 10^{10}$  Au<sup>3+</sup>.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> jusqu'à atteindre la fluence de  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Deux cycles d'irradiation ont été effectués dans des conditions identiques sur ce lot de 18 pastilles (4 compositions chimiques différentes), sur une face puis sur l'autre (Figure 25d). Ces irradiations ont été réalisées en troisième année de thèse afin d'étudier le comportement de ces

verres irradiés en eau pure (lixiviation). Les verres ont été choisis parmi ceux de la série 1 afin d'observer l'impact des ions sodium et calcium. Le verre d'aluminoborosilicates « ISG » sert de témoin pour les études de lixiviation. Les verres CNA 58.22.6 et CNA 58.10.6 sont également irradiés avec l'accélérateur ARAMIS sous forme de dépôts de poudres mono grain ayant une granulométrie inférieure à 2  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir des lots de poudres entièrement irradiés par des ions Au et ainsi mener des mesures de spectroscopie RMN MAS (Figure 25e). Ces dépôts ont été réalisés par décantation et évaporation de suspensions poudre-éthanol dans les porte-échantillons posés sur un support plan et à l'écart de mouvements d'air afin d'éviter un dépôt hétérogène de la poudre.

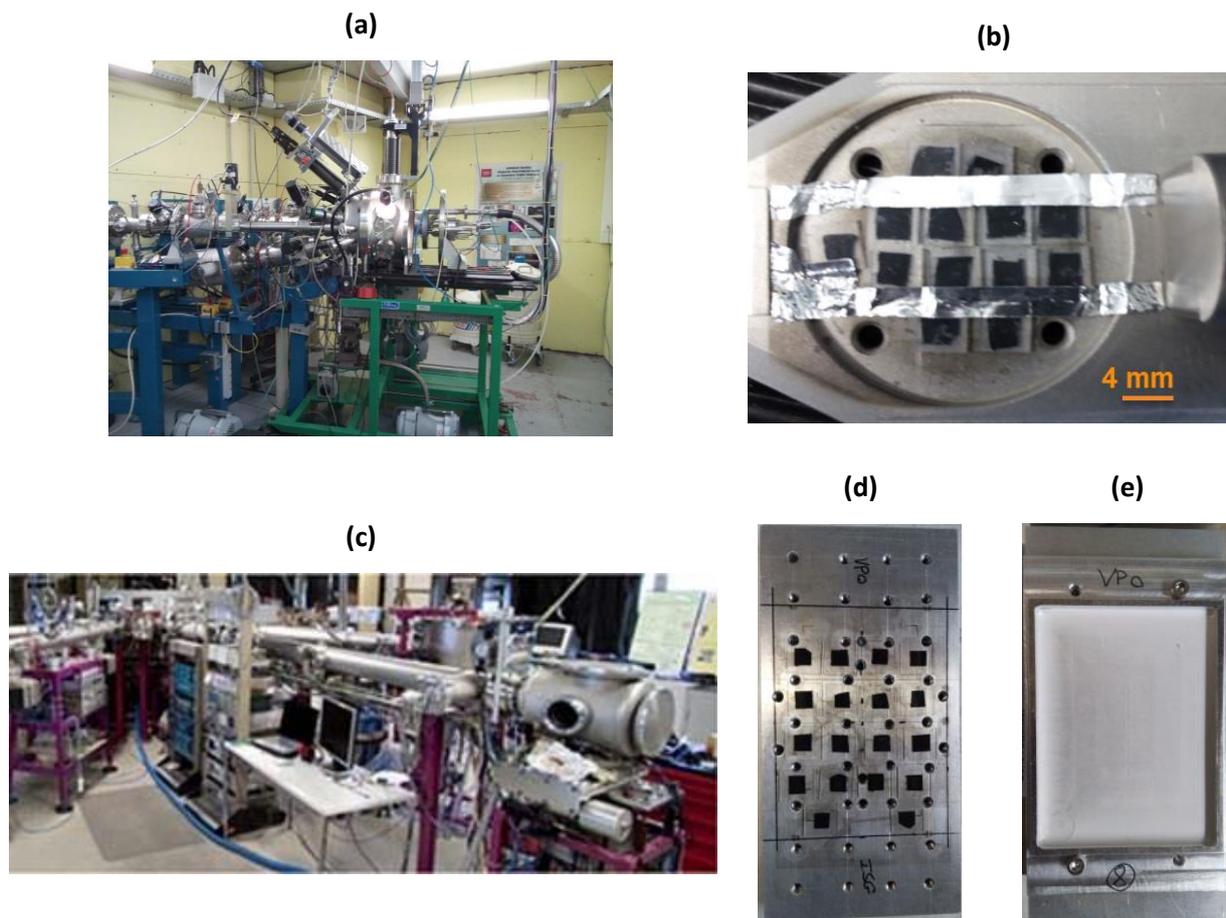


Figure 25. Photos des plateformes d'irradiation (a) JANNuS Saclay (chambre E4) et (c) ARAMIS Orsay ainsi que des échantillons et porte-échantillons utilisés dans les deux cas : (b) irradiations aux ions  $\text{Au}^{4+}$  sur JANNuS avec masques en aluminium, et irradiations aux ions  $\text{Au}^{3+}$  (ARAMIS) sur (d) les pastilles et (e) les poudres

## 2.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION UTILISÉES...

### 2.3.1. ... POUR SONDER LA STRUCTURE DES VERRES

#### 2.3.1.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide avec rotation à l'angle magique (RMN MAS et MQMAS) : environnement local des atomes

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide avec rotation à l'angle magique permet de caractériser la structure d'un verre en sondant des noyaux possédant un spin non nul et leur environnement (première et seconde sphères de coordination). L'échantillon est placé dans un

champ magnétique externe statique afin de lever la dégénérescence des niveaux des moments magnétiques. Une onde électromagnétique est ensuite appliquée, sous forme d'impulsion, perpendiculairement au champ statique et perturbe l'aimantation. Le signal RMN est dû à la relaxation lors du retour du système à l'équilibre. La spectroscopie RMN est une technique de caractérisation en volume non destructive.

Un spectromètre Bruker Avance II WB (Wide Bore) de fréquence 500 MHz est utilisé pour sonder les noyaux  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{17}\text{O}$ . Les échantillons sont placés sous forme de pastilles circulaires dans un rotor en zircone de 4 mm de diamètre externe. Une sonde CPMAS HX Bruker est utilisée afin d'acquérir les spectres à un champ magnétique de 11.75 T avec une fréquence de rotation de 12.5 kHz. Les spectres MAS sont acquis avec une impulsion radiofréquence courte (1  $\mu\text{s}$ ) avec un temps de répétition de 0.5 à 1 seconde pour avoir un spectre quantitatif. Environ 1024 scans sont accumulés pour chaque spectre. Les spectres  $^{27}\text{Al}$  et  $^{23}\text{Na}$  MQMAS sont respectivement acquis avec des séquences d'impulsion Z-filter (3 impulsions de champs radiofréquence) et RIACT (2 impulsions de champs radiofréquence) (Angeli et al., 2007; Gambuzzi et al., 2014).

Pour sonder les noyaux de  $^{29}\text{Si}$ , un spectromètre Bruker Avance I WB 300 MHz est utilisé. Les échantillons sont également placés sous forme de pastilles circulaires dans un rotor en zircone de 4 mm de diamètre externe. Une sonde CPMAS HX Bruker est utilisée afin d'acquérir les spectres à un champ magnétique de 7.05 T avec une fréquence de rotation de 10 kHz. Les spectres MAS sont acquis en utilisant une séquence d'impulsion Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (Larsen and Farnan, 2002) avec un temps de répétition de 20 secondes. Les spectres ont été accumulés entre 12 et 24 heures.

Les spectres RMN sont tous normalisés à l'aire des pics, à l'exception des deux spectres acquis sur les poudres de verre irradiés aux ions or (partie 5.2.1), ces derniers étant normalisés à l'intensité du pic. Toutes les mesures de spectroscopie RMN ont été réalisées par Thibault Charpentier<sup>16</sup>.

### 2.3.1.2. Spectroscopie micro-Raman : vibration de liaison

La spectroscopie Raman permet de caractériser la structure d'un verre en sondant certains modes de vibration des liaisons atomiques (déformation, torsion et élongation par exemple). Un faisceau monochromatique est appliqué sur l'échantillon. La plupart des photons sont absorbés, transmis ou réfléchis par le verre, mais certains sont diffusés. Ces photons peuvent être diffusés de façon élastique et conserver ainsi leur fréquence initiale (diffusion Rayleigh) ou de façon inélastique, c'est l'effet Raman. Le décalage en fréquence par rapport à la fréquence initiale est fonction de la nature du mode de vibration excité. Cette technique est non destructive et ne nécessite pas de préparation de l'échantillon au préalable. Les informations issues de la spectroscopie Raman sont complémentaires à celles de la spectroscopie RMN MAS (partie précédente 2.3.1.1).

Le spectroscope micro-Raman confocal utilisé est un X-ploRA+ de marque Horiba, situé sur l'installation HERA du CEA de Marcoule. Les spectres Raman sont acquis en utilisant un laser de longueur d'onde 532 nm (vert) et avec un réseau de 1800 tr/mm entre 55 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Le trou et la fente ont chacun été fixés à 100  $\mu\text{m}$ , le choix de la valeur du trou permettant de bonnes conditions confocales. Le grossissement x100 est utilisé pour les acquisitions. Dans ces conditions, la résolution axiale (en profondeur) est d'environ 3  $\mu\text{m}$  dans le verre et la résolution latérale d'environ 0.7  $\mu\text{m}$ . Pour le réseau 1800 tr/mm<sup>2</sup>, la résolution spectrale est d'environ 1.7  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>16</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

Les spectres micro-Raman sont acquis pendant 20 secondes et accumulés 10 fois. Les spectres micro-Raman sont donc la moyenne de 10 spectres de 20 secondes. Plusieurs mesures à différents endroits de l'échantillon sont faites afin de vérifier que les spectres représentent bien le verre observé et de s'assurer de l'homogénéité à l'échelle du micron. Les spectres bruts sont corrigés en température et en fréquence avec la correction de Long (Long, 1977) et normalisés à l'aire totale entre 55 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  (traitement des spectres détaillé dans l'ANNEXE C).

#### 2.3.1.2.1. Analyse des verres sains

Les spectres Raman des verres sains ont été réalisés en analysant des enrobés de verre poli à l'échelle du micron. Pour ces mesures le laser est focalisé à un micron de profondeur afin de limiter la contribution de l'atmosphère.

#### 2.3.1.2.2. Adaptation de la technique pour l'analyse des verres irradiés aux électrons et aux ions hélium

Deux types de mesures micro-Raman ont été réalisées sur les verres irradiés aux électrons, l'une en focalisant le laser dans le volume de la pastille et l'autre à sa surface. Le laser est ainsi focalisé à 50  $\mu\text{m}$  de profondeur avec un trou fixé à 300  $\mu\text{m}$  dans le premier cas et à « 0 »  $\mu\text{m}$  avec un trou à 100  $\mu\text{m}$  pour l'analyse de la surface.

Les mesures Raman sur les pastilles irradiées aux ions hélium sont réalisées dans la partie électronique du dépôt d'énergie en début de parcours des ions incidents (voir Figure 22a, partie 2.2.2). La profondeur irradiée étant de 20  $\mu\text{m}$  et la résolution en profondeur du spectromètre de 3  $\mu\text{m}$ , les mesures peuvent être faites depuis la surface irradiée. Ainsi, le laser est focalisé en surface dans le cas des verres irradiés aux ions hélium.

La Figure 26 expose deux schémas des mesures micro-Raman réalisées sur les pastilles irradiées aux (a) électrons et (b) ions  $\text{He}^{2+}$ .

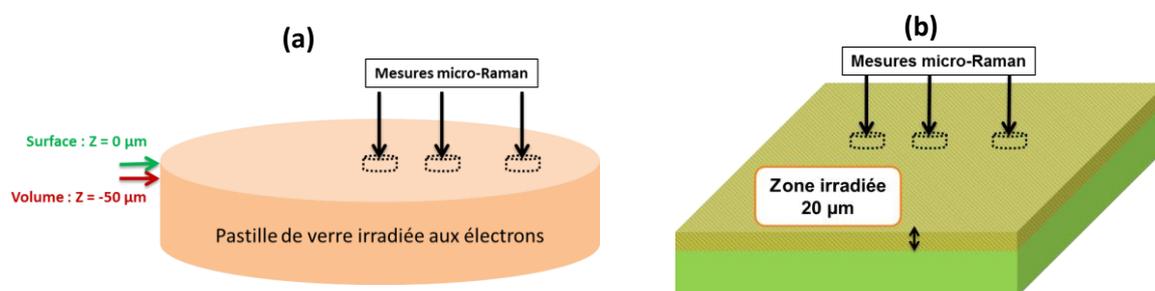


Figure 26. Schémas des mesures micro-Raman réalisées sur les pastilles irradiées aux (a) électrons et (b) aux ions  $\text{He}^{2+}$

Les spectres Raman acquis en profondeur sont désignés par la notation « S50 », le « S » signifiant que la mesure a été réalisée à partir de la surface irradiée et le « 50 » indiquant la profondeur de focalisation du laser en micromètre. En suivant cette logique, les spectres acquis en surface sont donc notés « S0 ».

#### 2.3.1.2.3. Adaptation de la technique pour l'analyse des verres irradiés aux ions or

Les ions or d'énergie 7 MeV pénètrent sur environ 2  $\mu\text{m}$  dans un verre d'aluminosilicates (voir Figure 24a, partie 2.2.3). La résolution en profondeur du spectromètre étant de 3  $\mu\text{m}$ , les mesures Raman ne peuvent pas être réalisées depuis la surface irradiée. Ainsi, le laser est focalisé en surface de la tranche dans le cas des verres irradiés aux ions or.

La Figure 27 expose un schéma explicatif des mesures micro-Raman faites sur la tranche des pastilles irradiées aux ions or.

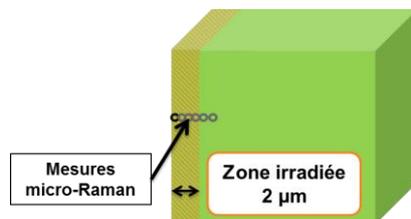


Figure 27. Schéma des mesures micro-Raman réalisées sur la tranche des pastilles irradiées aux ions  $Au^{4+}$

Les spectres Raman acquis à la surface de la tranche sont désignés par la notation « E0 », le « E » signifiant dans ce cas que la mesure a été réalisée à partir de la tranche (edge en anglais) et le « 0 » indiquant la profondeur de focalisation du laser en micromètre.

### 2.3.1.3. Spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) : profil de composition élémentaire

Cette technique permet de caractériser la composition élémentaire de la surface du matériau en analysant les ions secondaires qui sont éjectés lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires. La composition en profondeur peut être analysée en utilisant un deuxième faisceau d'ions qui permet d'abraser progressivement la surface de l'échantillon. Les profils ToF-SIMS ont été obtenus en alternant les cycles d'analyse et d'abrasion. L'analyse permet de suivre l'évolution de la concentration de différents ions mono-chargés en fonction de la durée d'abrasion. La profondeur du cratère d'abrasion est ensuite mesurée avec un profilomètre mécanique, ce qui permet de calibrer les profils ToF-SIMS acquis en fonction de la profondeur.

Cette technique d'analyse est destructive sur une zone de quelques centaines de  $\mu m^2$  mais fournit des résultats très précis avec une résolution en profondeur qui peut être inférieure au nanomètre. Les mesures par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ont été réalisées par Laurent Dupuy<sup>17</sup>.

#### 2.3.1.3.1. Profils d'ions secondaires positifs

##### Caractéristiques des mesures :

- Analyse (faisceau d'ions primaires) :  $Bi_1^+$  25 keV, 2 pA, aire analysée  $50 \times 50 \mu m^2$
- Abrasion (faisceau d'ions) :  $O_2^+$ , 2 keV, 600 nA, aire érodée de  $200 \times 200 \mu m^2$
- La pause entre l'érosion et l'analyse est de 2 secondes

Les intensités des profils de concentration sont normalisées par l'intensité du profil de l'ion  $Al^+$ , dont la concentration est considérée constante. Ces profils normalisés sont ensuite normalisés à nouveau par l'intensité moyenne dans le verre à plus grande profondeur (intensité du signal constante) afin de comparer leurs évolutions (voir Équation 10). Les épaisseurs des couches impactées par l'irradiation ont été déterminées après la première normalisation à partir du signal du sodium ( $Na_2^+$ ) avec une interface placée à 50% du signal maximum. Cette technique a été utilisée afin d'évaluer les modifications de composition chimique en surface des verres pouvant résulter d'un vieillissement atmosphérique ou sous irradiation.

<sup>17</sup> Entreprise Biophy Research, ZAC St Charles – 131, 3<sup>ème</sup> Rue, 13710 Fuveau, France

Équation 10. Double normalisation du profil ToF-SIMS de l'ion  $i$

$$\text{Intensité normalisée (i)} = \frac{I_i/I_{Al^+}}{(I_i/I_{Al^+})_{\text{verre}}}$$

#### 2.3.1.3.2. Profils d'ions secondaires négatifs

Caractéristiques des mesures :

- Analyse (faisceau d'ions primaires) :  $Bi_1^+$  25 keV, 2 pA, aire analysée  $30 \times 30 \mu m^2$
- Abrasion (faisceau d'ions) :  $Cs^+$  2 keV, 170 nA, aire érodée de  $150 \times 150 \mu m^2$
- La pause entre l'érosion et l'analyse est de 0.5 seconde

Cette technique a été utilisée afin de vérifier le parcours des ions or (profils Au<sup>-</sup>) dans les verres d'aluminosilicates étudiés.

#### 2.3.1.4. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique du solide (RPE) : défauts ponctuels paramagnétiques

La spectroscopie RPE du solide permet de sonder la structure locale des verres en détectant les espèces paramagnétiques. Cette technique consiste à appliquer un champ magnétique externe au matériau afin de lever la dégénérescence du niveau électronique fondamental de l'espèce paramagnétique. Une onde hyperfréquence permet d'observer une transition lorsque la condition de résonance définie par l'Équation 11 est vérifiée (Griscom, 1974). Chaque défaut paramagnétique de spin  $S = 1/2$  possède un tenseur  $g$  particulier ayant trois composantes principales détectables expérimentalement, à savoir  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  et  $g_{zz}$  ou  $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  dans les systèmes non cristallins.

Équation 11. Condition de résonance en spectroscopie RPE avec  $h$  la constante de Planck en  $J.s$ ,  $\nu$  la fréquence micro-onde appliquée en Hz (dans notre cas  $\nu = 9.81$  GHz),  $g$  le facteur de Landé de l'espèce paramagnétique (sans unité),  $\mu_B$  le magnéton de Bohr en  $J.T^{-1}$  et  $B$  la force du champ magnétique en  $T$

$$h * \nu = g * \mu_B * B$$

La spectroscopie RPE est une technique qui sonde l'ensemble du volume de l'échantillon et a donc été utilisée pour étudier les défauts produits par les irradiations aux électrons (et non aux ions). Les défauts ponctuels paramagnétiques ont été caractérisés avec un spectromètre X-band EMX Bruker à une fréquence micro-onde de 9.81 GHz. La modulation du champ est de 100 kHz, avec une modulation d'amplitude de 3 G et pour des puissances micro-onde de 1 et 0.01 mW. La fréquence micro-onde a été déterminée en utilisant un fréquencemètre. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante sur les pastilles de verre irradiées aux électrons.

Les spectres RPE sont normalisés à la masse de l'échantillon et au gain en réception et montrent la dérivée première de l'absorbance en fonction du facteur de Landé  $g$ . À noter que cette technique est très sensible (plus que la spectroscopie RMN MAS par exemple) et permet de détecter jusqu'à quelques ppm de défauts ponctuels.

### 2.3.2. ... AFIN DE DÉTERMINER LES PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES DES VERRES

#### 2.3.2.1. Balance hydrostatique : densité

Les densités des verres élaborés sont mesurées à l'aide d'une balance hydrostatique précise au dixième de milligramme. Les mesures sont effectuées dans de l'eau ultrapure de qualité Milli-Q. Le principe est basé sur la poussée d'Archimède. Ainsi, la densité de l'échantillon est déterminée à partir de sa masse sèche divisée par sa poussée d'Archimède et multipliée par la densité de l'eau à la

température de mesure (Équation 12). La densité de l'eau à 4°C et à pression atmosphérique sert de référence car elle correspond à la densité maximale de l'eau, soit 1000 kg.m<sup>-3</sup>. La valeur de densité résulte de la moyenne de trois mesures. La densité mesurée est une densité apparente plus ou moins conforme à la densité vraie selon la quantité de bulles résiduelles. La marge d'erreur est de ± 0,002 et correspond uniquement à la mesure elle-même et non pas à l'erreur due à d'éventuelles bulles résiduelles.

*Équation 12. Calcul de la densité d'un échantillon de verre avec  $m$  sa masse sèche,  $P$  sa poussée d'Archimède dans de l'eau ultrapure et  $d_{\text{eau}}(T)$  la densité de l'eau à la température  $T$  de mesure par rapport à la densité de l'eau à 4°C prise comme valeur unitaire de référence*

$$d = \frac{m}{|P|} * d_{\text{eau}}(T)$$

### 2.3.2.2. Interférométrie optique : mesure de hauteur de marche

Lors des irradiations aux ions hélium et aux ions or, des masques en aluminium ont été placés sur un bord de chaque pastille de verre afin de bloquer le faisceau d'ions et obtenir ainsi une marche entre la partie saine et la partie irradiée. Les hauteurs de marche sont mesurées par interférométrie optique.

Les mesures en décalage de phase, en lumière rouge (filtre), sont utilisées ici afin d'observer des marches de faibles hauteurs. L'étendue verticale maximale mesurable est de 100 nm avec une résolution de 0.1 nm dans ce cas. Ce mode utilise la lumière passant à travers l'objectif du microscope pour atteindre la surface à analyser. Le prisme de l'interféromètre réfléchit la moitié du faisceau incident sur la surface à analyser et l'autre sur un miroir de référence. La combinaison des deux signaux génère des franges d'interférences. Pendant la mesure, un système piézo-électrique déplace le miroir de référence d'une quantité connue pour provoquer un décalage de phase entre l'objectif et le faisceau de référence. Quatre interférogrammes décalés de  $\pi/2$  sont alors mesurés. Le système enregistre l'intensité de la frange centrale pour les différents décalages de phase en fonction de l'axe verticale. Des profils 3D sont ainsi réalisés et des coupes transverses permettent d'extraire les hauteurs de marche.

L'interféromètre utilisé, de marque FOGALE, est couplé à un microscope optique posé sur une table anti-vibration. Un objectif de grossissement x10 permet l'observation des franges d'interférence. Chaque mesure analyse une surface de 200 à 300  $\mu\text{m}$  de côté qu'il est possible de réduire afin d'éviter certains reliefs (trous, rayures...). Pour chaque échantillon, deux à trois mesures sont effectuées à différents endroits de la marche et dix profils 2D (coupe transverse) sont réalisés par mesure. Les valeurs obtenues sont ensuite moyennées.

### 2.3.2.3. Micro-indentation Vickers : dureté

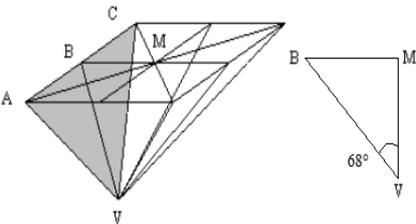
La mesure de micro-dureté Vickers consiste à appliquer une charge à la surface de l'échantillon à l'aide d'un indenteur Vickers MHT-10 de marque Anton Paar soit une pointe en diamant pyramidale normalisée de base carrée et d'angle au sommet entre deux faces opposées égal à 136°. Pour nos mesures, la vitesse de charge a été fixée à 0,098 N/s (10 gf/s). Une fois la charge voulue atteinte, l'indenteur est maintenu à cette force pendant 15s avant arrêt de l'indentation. L'indentation est assimilée à une compression uniaxiale. L'empreinte laissée dans le matériau, aussi appelée indent, a donc la forme d'un carré (vue du dessus). On mesure les deux diagonales de ce carré à l'aide d'un microscope optique (grossissement x100) et du logiciel analySIS docu. Si les valeurs de ces dernières diffèrent de moins de 10% entre elles, elles sont moyennées afin d'obtenir la valeur  $d$  qui est utilisée

pour le calcul de la dureté. Sinon la mesure n'est pas valable. À noter que l'erreur due à la mesure peut être assez importante pour ce type de caractérisation. Pour augmenter la statistique de mesure, au moins 5 indents et 3 mesures par indent, soit par image, ont été réalisés sur chaque verre.

La dureté Vickers  $H_V$  est définie comme le rapport de la charge appliquée  $F$  lors de la mesure sur la surface  $S$  de l'empreinte laissée par l'indenteur. L'Équation 13 détaille le calcul de la surface par rapport à la valeur de la diagonale  $d$  et  $l'$

Équation 14 montre le calcul de la dureté Vickers.

*Équation 13. Calcul de la surface  $S$  de l'empreinte laissée par l'indenteur avec  $a$  la valeur du côté du carré,  $d$  la valeur de la diagonale*

$$\left\{ \begin{array}{l} S = 4 * \frac{AC * VB}{2} = 4 * \frac{a * VB}{2} \\ \sin 68^\circ = \frac{a/2}{VB} \Rightarrow VB = \frac{a}{2 * \sin 68^\circ} \\ d^2 = a^2 + a^2 \Rightarrow a = \frac{d}{\sqrt{2}} \end{array} \right. \Rightarrow S = \frac{d^2}{2 * \sin 68^\circ}$$


*Équation 14. Calcul de la dureté Vickers  $H_V$  en MPa avec  $F$  la charge appliquée en N et  $S$  la surface de l'empreinte laissée par l'indenteur en  $mm^2$ ,  $d$  étant la diagonale de l'empreinte vue du dessus*

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

La profondeur de pénétration de l'indent (Équation 15) est un paramètre important à calculer car il permet de déterminer la profondeur de la zone d'interaction plastique. Cette dernière représente la zone du matériau qui est impactée par la mesure et est souvent schématisée par une demi-sphère. La profondeur de cette zone est égale à environ deux fois la profondeur de pénétration de l'indent dans les verres (Kilymis and Delaye, 2013). Ceci est particulièrement important pour déterminer la charge à appliquer pour caractériser les zones irradiées par les ions.

*Équation 15. Profondeur de pénétration  $h$  de l'indent calculée en fonction de la dureté  $H_V$  et à l'aide du schéma de l'Équation 13*

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

### 2.3.3. ... AFIN D'ÉTUDIER LA TENUE DES VERRES EN LIXIVIATION : TEST SOXHLET

Le Soxhlet est un appareil qui permet de lixivier une pastille de verre à la température de 100°C par de l'eau pure constamment renouvelée afin de déterminer la vitesse d'altération de la matrice vitreuse des verres dans ces conditions. Le principe consiste à produire de la vapeur d'eau dans un bouilleur chauffé à 100°C, puis à la condenser dans une colonne réfrigérante pour que l'eau ultrapure s'écoule dans une nacelle située au-dessus du bouilleur qui fait office de cellule de lixiviation. Le trop plein d'eau s'écoule par débordement dans le bouilleur où les éléments relâchés par le verre sont concentrés. Périodiquement, des prélèvements de lixiviat dans le bouilleur sont effectués et analysés par ICP-AES afin de déterminer la quantité relâchée des principaux éléments constitutifs du verre. Le mode expérimental Soxhlet permet, avec l'ébullition de l'eau, un contrôle permanent de la température et une attaque suffisante du verre afin d'obtenir des concentrations analysables dans

un temps relativement court et permet d'éviter des conditions de saturation dans la nacelle avec un débit d'eau suffisant.

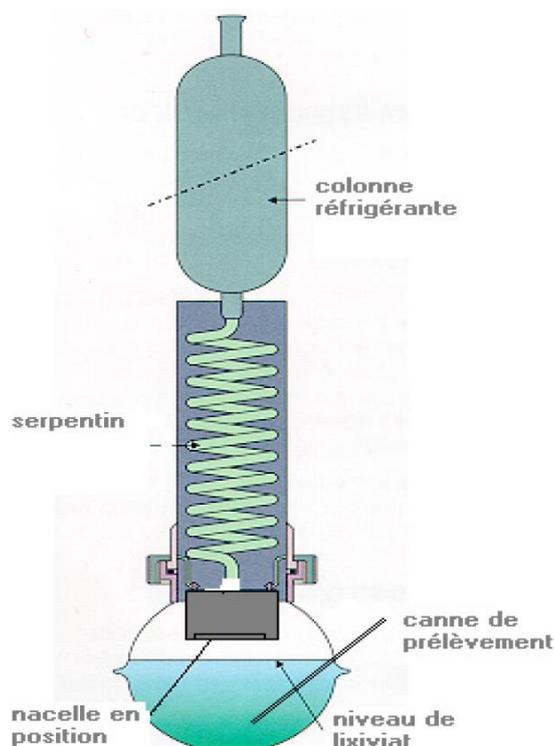


Figure 28. Représentation schématique du test Soxhlet

Les pastilles de verres utilisées pour les tests de lixiviation sont de forme carrées de 10 mm de côté sur 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et polies optiquement sur les deux faces. Elles ont été lavées à l'acétone et à l'éthanol et séchées à 50°C en étude avant les tests. Le volume d'eau ultrapure de qualité Milli-Q placé dans le bouilleur est de 300 mL. 11 prélèvements d'environ 2 mL ont été effectués sur 7 jours dans le bouilleur à l'aide d'une seringue par la canne de prélèvement. La quantité prélevée a été calculée de façon à ne pas dépasser 10 % de la quantité d'eau initiale. Chaque prélèvement est acidifié avec de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  14N (densité 1.39). Le facteur de dilution est fixé à 1.05. Les tests en Soxhlet ont été réalisés au CEA de Marcoule sur l'installation CD.

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) est un spectromètre d'émission (Jobin Yvon JY46) couplé à une torche à plasma. Les analyses ICP-AES permettent de doser les cations relâchés en solution pour des concentrations comprises entre la limite de quantification (0.05 - 0.1 mg/L suivant les éléments) et environ 100 mg/L. Ces analyses ont été réalisées au CEA de Marcoule par Caroline Marques.

À partir des concentrations en élément mesurées par ICP-AES, la quantité de matière passée en solution est calculée pour chaque élément en tenant compte des précédents volumes prélevés dans le bouilleur et des dilutions induites par les volumes d'acide ajoutés (voir Équation 16).

Équation 16. Calcul de la quantité de matière passé en solution (en  $\mu\text{g}$ ) «  $Q_i$  » pour l'élément «  $i$  » au prélèvement «  $j$  » avec «  $C_i$  » la concentration en élément mesurée par ICP-AES, «  $V_{r_{\text{corrigé}}}$  » le volume restant dans le bouilleur, «  $F_d$  » le facteur de dilution de l'acidification et «  $V_p$  » le volume du prélèvement

$$Q_i(j) = C_i(j) * V_{r_{\text{corrigé}}}(j) * F_d(j) + \sum_{k=1}^{k=j} C_i(k) * F_d(k) * V_p(k)$$

La perte de masse normalisée PMN (ou NL) représente la quantité de verre qui doit être altérée pour donner la concentration en l'élément considéré effectivement mesurée en solution. Cette valeur permet de juger de la durabilité du matériau si l'élément  $i$  est un élément traceur, c'est-à-dire qu'il n'est pas retenu dans la pellicule d'altération, et du pouvoir de rétention du matériau vis-à-vis d'éléments moins mobiles en comparant les différents PMNi. L'Équation 17 explicite le calcul de ce paramètre.

Équation 17. Calcul de la perte de masse normalisée « PMNi » (en  $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ ) avec «  $Q_i$  » la quantité de matière passé en solution (Équation 16), «  $R_i$  » le facteur de conversion oxyde-élément, «  $\%_{\text{massique oxyde}}$  » le pourcentage massique de l'oxyde contenant l'élément  $i$  dans le verre et «  $S$  » la surface géométrique de la pastille

$$\text{PMNi}(j) = \frac{Q_i(j) * R_i}{(\%_{\text{massique oxyde}_i})_{\text{verre}} * S}$$

## CONCLUSION DU CHAPITRE 2

Les treize compositions chimiques de verre d'aluminosilicates sélectionnées sont réparties en trois séries pour étudier l'évolution structurale du réseau vitreux sous irradiation :

- **Série 1 : rôle des ions sodium et calcium sur le réseau vitreux** (compensation de charge autour de l'aluminium et mobilité des alcalins)
  - ⇒ Le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  varie
  - ⇒ Les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  restent constantes
  - ⇒ Le pourcentage d'oxygènes non pontants reste constant
- **Série 2 : rôle de l'aluminium par rapport au silicium dans le réseau**
  - ⇒ Les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmentent par substitution du  $\text{SiO}_2$
  - ⇒ Le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  reste constant
  - ⇒ Le pourcentage d'oxygènes non pontants reste constant
- **Série 3 : Impact de la teneur en aluminium et de sa coordinence sur le réseau vitreux**
  - ⇒ Les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmentent
  - ⇒ Les teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  sont normalisées par rapport à celle en  $\text{Al}_2\text{O}_3$
  - ⇒ Le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  reste constant
  - ⇒ Le pourcentage d'oxygènes non pontants diminue avec la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jusqu'à être nul dans les trois derniers verres

Trois types d'irradiation externe mono faisceau sont utilisés dans ce travail de recherche afin de simuler les dommages générés par les dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire :

- **Irradiation par des électrons d'énergie 2.5 MeV** : à comparer avec les irradiations aux ions hélium
  - ⇒ Irradiation volumique
  - ⇒ Dépôt d'énergie d'origine électronique seul
  - ⇒ Faible pouvoir d'arrêt, constant dans l'épaisseur de l'échantillon
  - ⇒ 6 doses intégrées allant de 0.1 MGy et 4 G Gy
- **Irradiation par des ions légers hélium d'énergie 5 MeV** : simulation des particules alpha
  - ⇒ Irradiation surfacique : 20  $\mu\text{m}$  de profondeur irradiée
  - ⇒ Dépôt d'énergie d'origine électronique majoritaire sur les 18 premiers microns
  - ⇒ Dépôt d'énergie d'origine nucléaire important en fin de parcours (pic balistique)
  - ⇒ Fort pouvoir d'arrêt par rapport aux irradiations électroniques
  - ⇒ 1 forte fluence d'irradiation de  $5 \cdot 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$  afin d'induire un endommagement maximal de la structure
- **Irradiation par des ions lourds or d'énergie 7.3 MeV** : simulation des noyaux de recul issus des désintégrations alpha
  - ⇒ Irradiation surfacique : 2  $\mu\text{m}$  de profondeur irradiée
  - ⇒ Dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire : les interactions nucléaires devraient être majoritaires en termes d'effet sur le verre
  - ⇒ Fort pouvoir d'arrêt
  - ⇒ 1 forte fluence d'irradiation de  $1 \cdot 10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$  afin d'induire un endommagement maximal de la structure

## CHAPITRE 3 : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES VERRES SAINS

<b>3. Structure et propriétés des verres sains .....</b>	<b>79</b>
3.1. Structure atomique des verres.....	79
3.1.1. Structure à courte distance : résultats de spectroscopie RMN MAS et MQMAS .....	79
3.1.1.1. RMN MAS de l' <sup>27</sup> Al.....	79
3.1.1.2. RMN MAS du <sup>23</sup> Na .....	81
3.1.1.3. RMN MAS du <sup>29</sup> Si .....	82
3.1.1.4. Discussion des résultats de spectroscopie RMN .....	84
3.1.2. Structure à moyenne distance : spectroscopie micro-Raman .....	86
3.1.2.1. Domaine des fréquences intermédiaires : 450-825 cm <sup>-1</sup> .....	87
3.1.2.1.1. Contribution à 600 cm <sup>-1</sup> .....	88
3.1.2.1.2. Contributions à 570 et 510 cm <sup>-1</sup> .....	89
3.1.2.2. Domaine des hautes fréquences : 825-1300 cm <sup>-1</sup> (bande Q).....	90
3.1.3. Discussion sur la structure des verres sains .....	92
3.2. Propriétés macroscopiques des verres .....	92
3.2.1. Densité des verres sains : mesure hydrostatique.....	92
3.2.2. Dureté des verres sains : micro-indentation Vickers .....	95
3.3. Tenue des verres sains à la lixiviation : Soxhlet.....	98
3.3.1. Verre ISG (International Standard Glass) .....	98
3.3.2. Verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 (référence) .....	101

3.3.3.	Verre d'aluminosilicates CNA 58.10.6 .....	102
3.3.4.	Verre d'aluminosilicates CNA 58.36.6 (pôle sodium).....	104
3.3.5.	Analyse de la composition élémentaire des verres sains avant et après lixiviation : Spectroscopie ToF-SIMS .....	106
3.3.6.	Discussion sur les résultats de lixiviation .....	107
	Conclusion du chapitre 3 .....	109

### 3. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES VERRES SAINS

*Ce troisième chapitre présente les caractérisations réalisées sur les verres sains, c'est-à-dire non irradiés, de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Les résultats observés sur la structure atomique des verres sont ainsi détaillés et interprétés, suivis de la description des propriétés macroscopiques. Enfin, le comportement à la lixiviation de quatre verres sains vis-à-vis de l'eau pure est présenté dans la dernière partie.*

#### 3.1. STRUCTURE ATOMIQUE DES VERRES

##### 3.1.1. STRUCTURE À COURTE DISTANCE : RÉSULTATS DE SPECTROSCOPIE RMN MAS ET MQMAS

###### 3.1.1.1. RMN MAS de $^{27}\text{Al}$

La Figure 29a présente les spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  des verres de la première série, normalisés à l'aire du spectre entre -20 et 120 ppm. Il est important de rappeler que, dans cette série, le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  varie et que la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  est toujours supérieure à celle en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , à l'exception du verre CNA 58.0.6 (verre sans sodium). Un pic vers 60 ppm est observé sur les 4 spectres, ainsi qu'un élargissement vers les basses fréquences lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue. Ce pic atteste de la présence d'aluminium en coordinence 4 (Allwardt et al., 2005; Kelsey et al., 2009; Stebbins, 1995; Thompson and Stebbins, 2012) majoritairement dans tous ces verres. Le verre CNA 58.0.6 (pôle calcium : verre sans sodium) présente une légère rupture de pente vers 35 ppm qui pourrait être due à la présence d'aluminium en coordinence 5, ce qui serait en accord avec des observations faites sur des verres d'aluminosilicates de calcium percalciques (Neuville et al., 2006). Toutefois, le spectre RMN MQMAS du verre n'a pas confirmé la présence d'espèces sur-coordinés (précision de l'ordre du pourcent), donc l'aluminium est en coordinence 4 dans ce verre. L'élargissement des pics vers les basses fréquences quand le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue, traduit une augmentation de la constante de couplage quadripolaire, due à la participation du calcium en compensateur partiel ou total dans la deuxième sphère de coordination de l'aluminium (Angeli et al., 2007; Licheron et al., 2011; Quintas et al., 2007; Thompson and Stebbins, 2011). Ainsi, dans cette série, les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  sont majoritairement compensés par les ions  $\text{Na}^+$ , sauf pour le verre CNA 58.0.6 (verre sans sodium) où la compensation est assurée par les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Le léger élargissement visible pour le verre CNA 58.10.6 pourrait être dû à la présence de calcium dans la deuxième sphère de coordination du fait de l'existence de sites mixtes d'alcalins ou d'alcalino-terreux (Gambuzzi et al., 2014) ou bien à une modification plus globale de la structure induite par les ions calcium qui impacterait l'environnement local de l'aluminium.

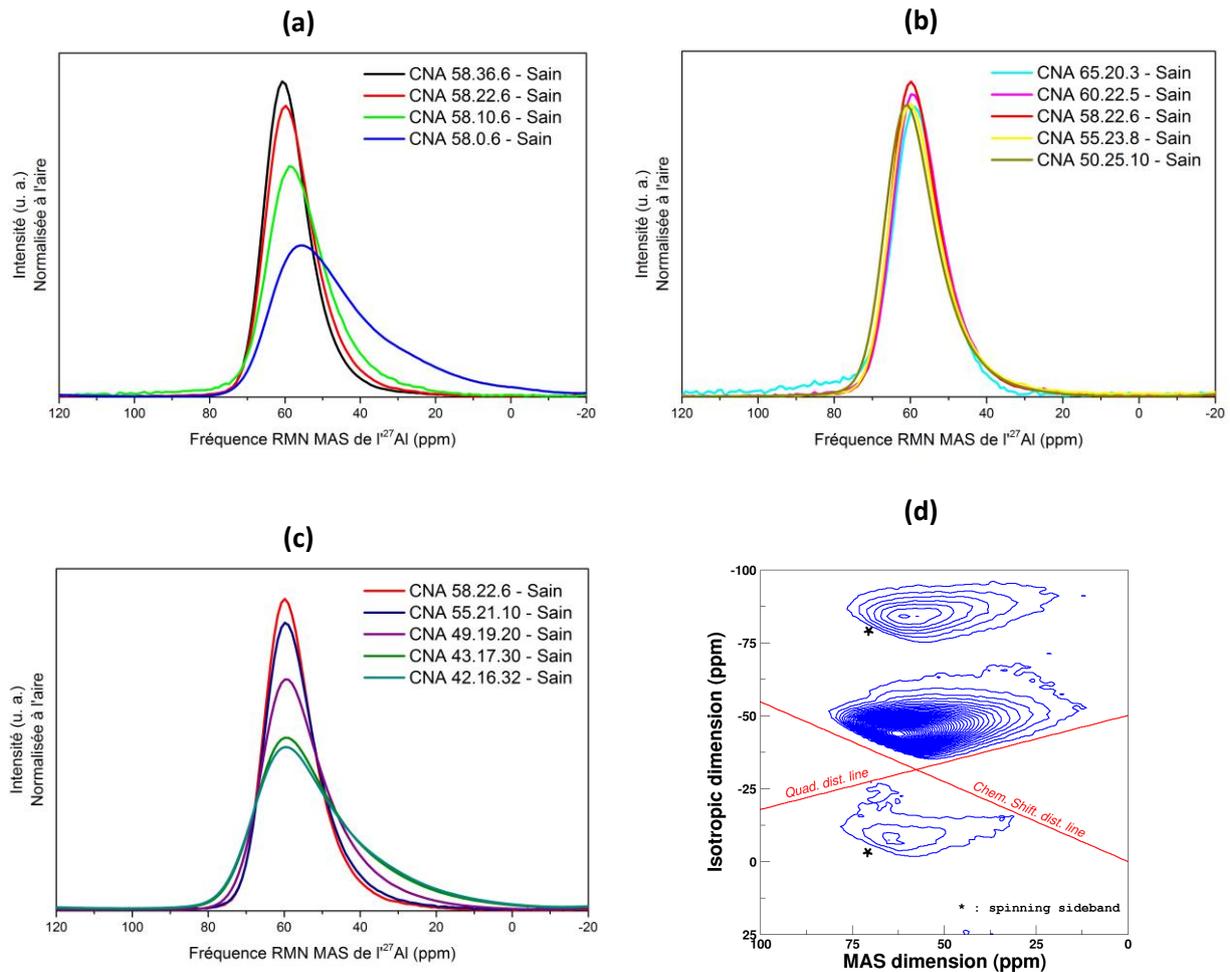


Figure 29. Spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  normalisés à l'aire des verres sains de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3. (d) Spectre RMN MQMAS de  $^{27}\text{Al}$  du verre peralumineux CNA 42.16.32

Les spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  des verres de la deuxième série, présentés Figure 29b, montrent que l'aluminium est présent en coordinence 4 avec un pic vers 60 ppm. Il n'y a pas d'élargissement visible des pics dans cette série, ce qui suggère que les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  sont entièrement compensés par les cations  $\text{Na}^+$ , ce qui est cohérent avec le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  constant dans cette série et l'excès de  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La Figure 29c présente les spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  des verres de la série 3 (à gauche) et le spectre RMN MQMAS de  $^{27}\text{Al}$  du verre peralumineux CNA 42.16.32 (à droite). Ils montrent que l'aluminium est présent en coordinence 4 par le pic vers 60 ppm sans rupture de pente dans tous les verres de la série, y compris ceux présentant un défaut de charges positives (verres peralumineux). L'absence d'aluminium en coordinence 5 dans les trois derniers verres de la série, alors qu'il n'y a pas assez d'ions alcalins et alcalino-terreux disponibles pour compenser tous les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  (Tableau 9), suggère qu'un autre mécanisme permet cette compensation. Une explication possible serait la présence de triclusters d'oxygène (Kubicki and Toplis, 2002) dans le réseau. Lorsque la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente, un très net élargissement des pics est visible à partir de 20 % $_{\text{mol}}$  d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (verre CNA 49.19.20). Cet élargissement pourrait être dû à la présence de calcium dans la deuxième sphère de coordination de l'aluminium comme observé pour les verres CNA 58.10.6 et CNA 58.0.6 de la série 1

(Figure 29a) (Angeli et al., 2007; Licheron et al., 2011; Quintas et al., 2007; Thompson and Stebbins, 2011).

### 3.1.1.2. RMN MAS du $^{23}\text{Na}$

La Figure 30a présente les spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  des verres de la première série normalisés à l'aire du spectre entre -90 et 40 ppm. Un décalage vers les basses fréquences, de -4.7 à -12.7 ppm, est observé quand le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue.

Dans la littérature (Le Losq et al., 2014), un décalage dans ce sens peut indiquer un changement de rôle des ions  $\text{Na}^+$ , de modificateur de réseau à compensateur de charge. Dans cette série la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est globalement constante donc, en considérant la compensation préférentielle des tétraèdres d'aluminium par le sodium mise en évidence avec les spectres RMN MAS de l' $^{27}\text{Al}$  (voir partie précédente 3.1.1.1), la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  compensateur l'est également vu que  $\text{Na}_2\text{O}$  est toujours en excès par rapport à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les trois verres de cette série comportant du sodium. Avec la diminution de la teneur globale en  $\text{Na}_2\text{O}$ , lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue, la proportion d'ions  $\text{Na}^+$  avec un rôle de modificateur de réseau diminue, ce qui peut conduire au décalage du spectre vers les basses fréquences (Angeli et al., 2011).

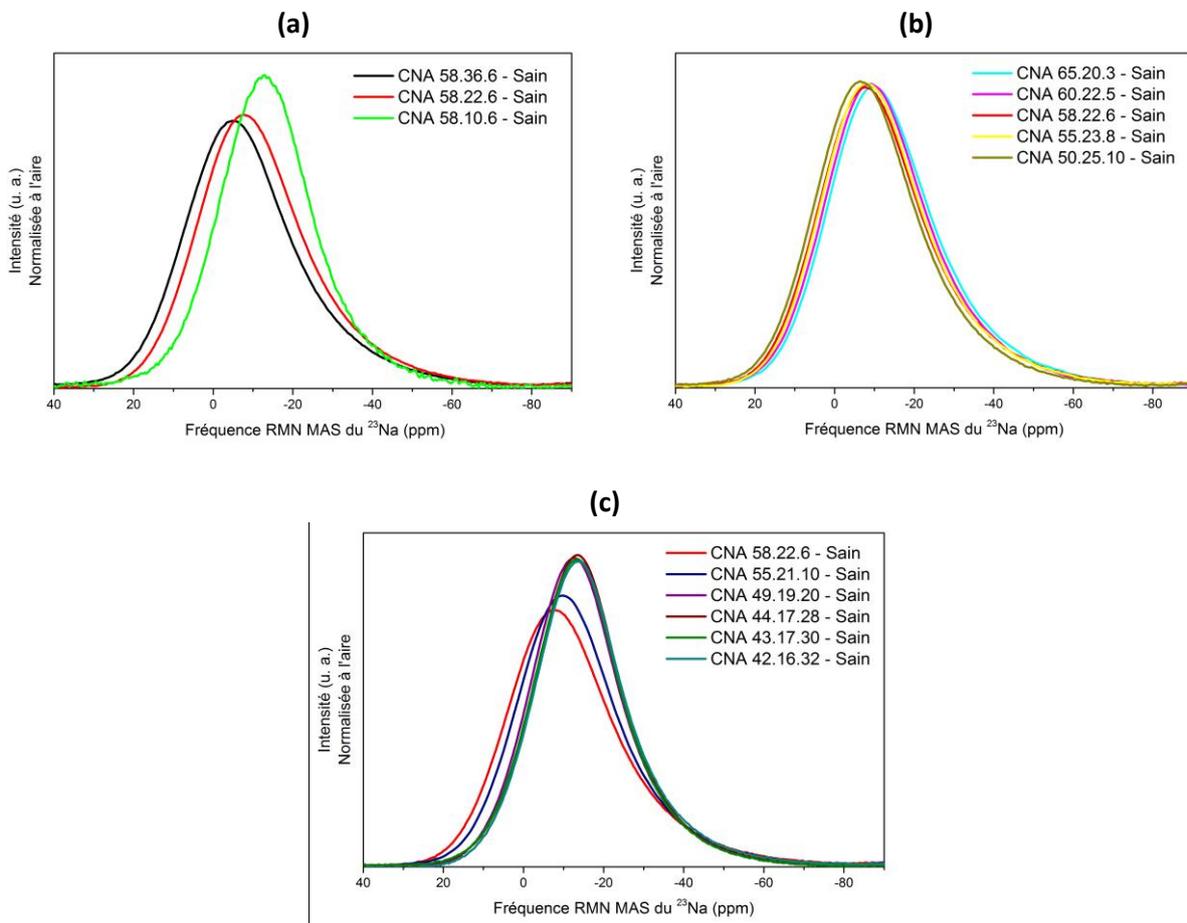


Figure 30. Spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  normalisés à l'aire des verres sains de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3

La Figure 30b présente les spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  des verres de la deuxième série. Un très léger décalage de la position du pic vers les hautes fréquences (de -9.7 à -6.2 ppm) est observé lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente, même si globalement ces spectres changent peu par rapport à ceux de

la série 1 (Figure 30a). Cette faible évolution des spectres pourrait être due à l'excès d'oxyde de sodium présents dans ces verres. En considérant une compensation préférentielle des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  par les ions  $\text{Na}^+$ , le léger décalage en position vers les hautes fréquences observé dans cette série est contraire à ce qui est normalement attendu (Angeli et al., 2007; Le Losq et al., 2014). En effet, lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente, la proportion d'oxyde de sodium en compensateur de charge doit augmenter et induire un décalage des spectres vers les plus basses fréquences, ce qui n'est pas le cas ici (Figure 30b). Il est nécessaire de rappeler que, dans cette série, la proportion d'atomes d'oxygène non pontant est globalement constante. Ce décalage vers les plus hautes fréquences pourrait être en partie dû à la variation du rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . En effet, une évolution dans ce sens a été observée pour des verres d'aluminosilicates de sodium dans lesquels la teneur en atomes d'oxygène non pontant est toujours nulle (tectosilicates) et où seul le rapport  $\text{Al}/\text{Si}$  varie (Lee and Stebbins, 2003). Le peu d'évolution des spectres présentés Figure 30b pourrait donc être la résultante de ces effets antagonistes.

Les spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  de la troisième série sont présentés Figure 30c. Un décalage de la position du pic vers les basses fréquences (de -7.6 à -13.5 ppm) est observé quand la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente, ainsi qu'une superposition des courbes lorsque cette teneur dépasse les 20 %<sub>mol</sub>. L'évolution de la position du pic dans cette série peut être due à la diminution de la proportion d'ions sodium présents en modificateur de réseau. En considérant, comme précédemment, une compensation préférentielle des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  par les ions  $\text{Na}^+$ , tous les ions sodium devraient être compensateurs de charges autour de l'aluminium à partir d'une teneur de 20 %<sub>mol</sub> d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui expliquerait la superposition des trois derniers spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  de cette série.

### 3.1.1.3. RMN MAS du $^{29}\text{Si}$

La Figure 31a présente les spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  des verres normalisés à l'aire du spectre entre -140 et -40 ppm. À noter que les verres ne sont pas enrichis en  $^{29}\text{Si}$ . Ce type de mesure permet d'identifier les types d'unités  $\text{Q}^n$  présents dans les verres de silicates. Ainsi, les espèces dépolymérisées (n faible) ont des fréquences plus hautes que les espèces plus polymérisées (n élevé) (Angeli et al., 2011; Maekawa et al., 1991). Dans les verres d'aluminosilicates, il faut aussi prendre en compte la présence d'aluminium au voisinage du silicium qui provoque un décalage du pic du  $^{29}\text{Si}$  vers les plus hautes fréquences (Lee and Stebbins, 1999) d'environ +5 ppm pour chaque atome d'aluminium ajouté dans la seconde sphère de coordination du silicium (Gambuzzi et al., 2014; Murdoch and Stebbins, 1985). D'après la position des pics (environ -84 ppm), le réseau silicaté des verres d'aluminosilicates de la première série serait ainsi principalement constitué d'unités  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^3$ .

Dans cette série, un léger décalage de la position du pic (de -83.5 à -85.5 ppm) ainsi qu'un élargissement vers les basses fréquences sont observés quand le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue. Ce décalage en position pourrait traduire une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté lorsque la teneur en Ca augmente. Cette interprétation est peu probable car les verres contiennent théoriquement une quantité d'atomes d'oxygène non pontants identiques. Cela pourrait être dû à un effet de voisinage par les ions  $\text{Al}^{3+}$ , la teneur molaire en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les 3 premiers verres de la série diminuant légèrement (Tableau 9), mais la position du pic pour le verre CNA 58.0.6 ne suit pas cette logique.

Les ions calcium possèdent un plus grand champ de force que les ions sodium et plusieurs auteurs ont montré qu'ils ont tendance à regrouper autour d'eux les charges négatives (Merzbacher and White, 1991; Murdoch and Stebbins, 1985). Dans des verres d'aluminosilicates de calcium

(tectosilicates<sup>18</sup>), les ions  $\text{Ca}^{2+}$  regroupent les charges négatives des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$ , ce qui provoque un déplacement de l'équilibre suivant vers la droite «  $2\text{Q}^4[\text{kAl}] = \text{Q}^4[(\text{k}+1)\text{Al}] + \text{Q}^4[(\text{k}-1)\text{Al}]$ , ( $1 \leq \text{k} \leq 3$ ) » (Murdoch and Stebbins, 1985). Une inhomogénéité de la distribution des cations d'aluminium dans le réseau silicaté pourrait engendrer une diminution des interactions entre les tétraèdres de silicium et d'aluminium et ainsi, un décalage du pic du  $^{29}\text{Si}$  vers les plus basses fréquences, ce qui expliquerait la position du pic du verre CNA 58.0.6. De plus, l'élargissement visible des pics pourrait également s'expliquer par la tendance des ions calcium à regrouper autour d'eux les charges négatives (Merzbacher and White, 1991; Murdoch and Stebbins, 1985) en modifiant aussi l'équilibre des espèces  $\text{Q}^n$  «  $2\text{Q}^3 = \text{Q}^2 + \text{Q}^4$  » vers la droite (Maekawa et al., 1991; Matson et al., 1983; Murdoch and Stebbins, 1985), ce qui provoque une distribution plus importante des unités  $\text{Q}^n$  dans le réseau.

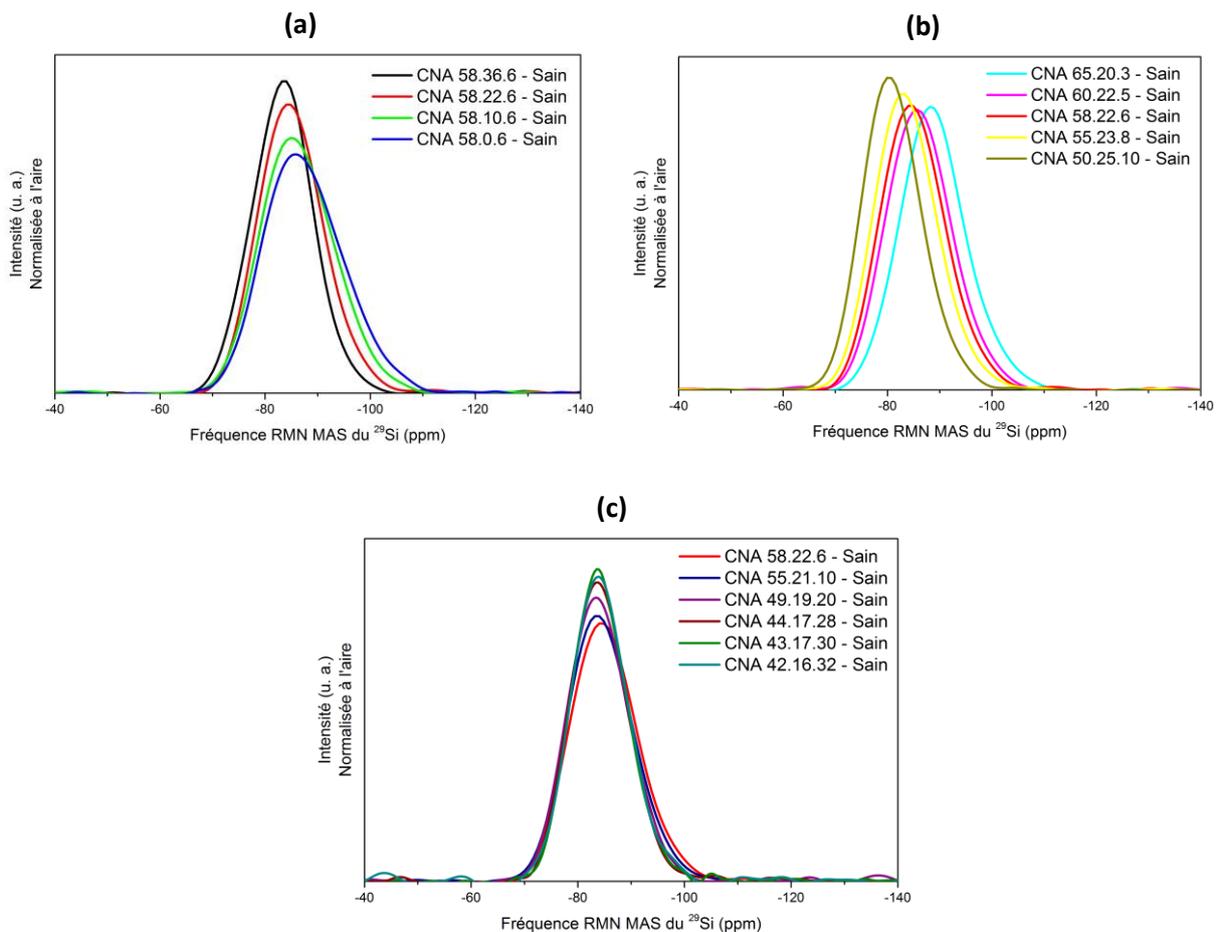


Figure 31. Spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  normalisés à l'aire des verres sains de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3

La Figure 31b expose les spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  des verres de la deuxième série. Un décalage important de la position du pic vers les hautes fréquences (de -88.3 à -80.3 ppm) est observé quand le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente dans cette série. La présence de plus en plus d'atomes d'aluminium au voisinage des atomes de silicium pourrait provoquer un décalage du spectre dans ce sens (Lee and Stebbins, 1999; Massiot et al., 2013). En considérant cet effet et d'après la position des pics, le

<sup>18</sup> Verres dans lesquels la teneur en atomes d'oxygène non pontants est toujours nulle (strictement)

réseau silicaté des verres de la deuxième série semble majoritairement constitué d'unités  $Q^2$  et  $Q^3$ , comme pour les verres de la série 1.

Les spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  des verres de la troisième série (Figure 31c) ne présentent aucun changement de position du pic. Cette absence d'évolution peut paraître surprenante dans une série pour laquelle la teneur en NBO diminue fortement mais pourrait s'expliquer par deux effets antagonistes simultanés (Le Losq et al., 2014). La teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente fortement dans cette série ce qui doit provoquer un décalage vers les plus hautes fréquences (Lee and Stebbins, 1999; Massiot et al., 2013), alors que le pourcentage molaire d'atomes d'oxygène non pontants diminuent jusqu'à être nul (Tableau 9), ce qui traduit une augmentation de la polymérisation du réseau et doit donc induire un décalage de la position du pic vers les plus basses fréquences (Angeli et al., 2011; Maekawa et al., 1991).

#### 3.1.1.4. Discussion des résultats de spectroscopie RMN

Ces résultats obtenus par RMN MAS permettent de dégager plusieurs hypothèses structurales sur les verres d'aluminosilicates étudiés dans ce travail.

Le réseau silicaté des verres des deux premières série semble majoritaire constitué d'unité  $Q^2$  et  $Q^3$ . Le verre CNA 58.0.6 (pôle calcium) pourrait présenter une distribution légèrement plus importante avec un déplacement vers la droite de l'équilibre «  $2Q^3 = Q^2 + Q^4$  » dû aux ions calcium.

Les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont présents en coordinence 4 dans tous les verres avec une compensation préférentielle des tétraèdres d'aluminium ( $\text{AlO}_4^-$ ) par des ions sodium ( $\text{Na}^+$ ). Pour les verres peralumineux de la série 3, l'aluminium adopte aussi une coordinence 4, l'électroneutralité est donc nécessairement assurée par un autre mécanisme, par la présence de triclusters d'oxygène par exemple.

Les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ont plutôt un rôle de modificateur de réseau lorsqu'il y a assez d'ions sodium pour compenser l'aluminium, ce qui est cohérent avec la bibliographie. Pour rappel, les atomes d'oxygène non pontants (NBO) sont préférentiellement liés à des cations ayant un grand champ de force (Allwardt and Stebbins, 2004; Cormier and Neuville, 2004; Kelsey et al., 2008; Lee et al., 2005; Thompson and Stebbins, 2012), soit aux ions calcium plutôt que sodium dans les verres d'aluminosilicates de cette étude.

Les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont supposés s'insérer de manière homogène et aléatoire dans le réseau silicaté en se liant aux tétraèdres de silicium. Cette hypothèse pourrait ne pas s'appliquer au verre CNA 58.0.6 (pôle calcium).

Le Tableau 10 ci-après essaie de dresser un bilan quantitatif de la structure des verres en présentant les concentrations molaires d'oxyde de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  avec des rôles de compensateurs de charge et de modificateurs de réseau, calculées à partir des compositions chimiques réelles (Tableau 9) et en accord avec les hypothèses déduites des résultats de spectroscopie RMN MAS présentées ci-avant. Les calculs prennent ainsi en compte une compensation préférentielle de charge des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  (Quintas et al., 2007) et des octaèdres de  $\text{ZrO}_6^{2-}$  (Angeli et al., 2010) par les ions  $\text{Na}^+$ . Ceci permet ensuite de calculer les teneurs molaires en atomes d'oxygène non pontants et le nombre de NBO par atome de silicium, en considérant une répartition aléatoire et régulière des atomes d'oxygène non pontants au voisinage des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , ainsi qu'en l'absence d'atomes d'oxygène non pontants liés aux tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  (Allwardt et al., 2003; Lee and Stebbins, 2006). Enfin, le

nombre moyen d'atomes d'aluminium lié à un tétraèdre ( $TO_4$ , T= Si, Al) est présenté dans la dernière colonne en considérant une répartition aléatoire et homogène des atomes d'aluminium en second voisin des atomes de silicium.

*Tableau 10. Calculs sur le rôle structural des oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux (en %<sub>mol</sub> d'oxyde) et sur la répartition moyenne des atomes d'oxygène non pontants et des atomes d'aluminium dans le réseau dans les verres sains. Les valeurs négatives du %<sub>mol</sub> NBO n'ont pas de sens physique, elles indiquent un déficit de charges positives pour compenser tous les tétraèdres d'aluminium chargés négativement.*

Série	Verre	[comp*]	[mod**]	[Na <sub>2</sub> O] <sub>comp</sub> *	[Na <sub>2</sub> O] <sub>mod</sub> **	[CaO] <sub>comp</sub> *	[CaO] <sub>mod</sub> **	% <sub>mol</sub> NBO	NBO/Si	Al/T ***
1	CNA 58.36.6	7,4	19,7	7,4	19,7	0,0	0,0	21,8	1,05	0,73
	CNA 58.22.6	6,6	26,9	6,6	13,2	0,0	13,7	31,0	1,55	0,73
	CNA 58.10.6	6,5	29,0	6,5	2,6	0,0	26,4	33,9	1,68	0,73
	CNA 58.0.6	8,9	26,7	0,0	0,0	8,9	26,7	31,1	1,56	0,83
<i>* comp = compensateur ; ** mod = modificateur ; *** Al/T : Nombre moyen d'atomes d'aluminium lié à un tétraèdre</i>										
2	CNA 65.20.3	2,8	28,4	2,8	16,2	0,0	12,1	33,0	1,47	0,32
	CNA 60.22.5	5,4	26,6	5,4	14,1	0,0	12,5	30,7	1,46	0,59
	CNA 58.22.6	6,6	26,9	6,6	13,2	0,0	13,7	31,0	1,55	0,73
	CNA 55.23.8	8,0	27,0	8,0	12,4	0,0	14,6	31,2	1,65	0,88
	CNA 50.25.10	10,6	26,8	10,6	11,5	0,0	15,3	30,9	1,81	1,15
3	CNA 58.22.6	6,6	26,9	6,6	13,2	0,0	13,7	31,0	1,55	0,73
	CNA 55.21.10	10,3	23,9	10,3	10,0	0,0	13,9	27,1	1,50	1,08
	CNA 49.19.20	20,7	9,8	18,0	0,0	2,8	9,8	10,3	0,70	1,84
	CNA 44.17.28	27,7	0,0	16,5	0,0	11,3	0,0	-0,6	-0,05	2,25
	CNA 43.17.30	28,2	0,0	14,4	0,0	13,8	0,0	-1,8	-0,15	2,35
	CNA 42.16.32	26,5	0,0	15,3	0,0	11,3	0,0	-5,3	-0,45	2,42

Les résultats des calculs de structure présentés dans le Tableau 10 sont globalement en cohérence avec les observations faites sur les différentes séries de verre.

Ainsi, le réseau silicaté des verres de la première série est principalement constitué d'unités  $Q^2$  et  $Q^3$  liées ou non à un atome d'aluminium, ce qui est cohérent avec les compositions chimiques de ces verres et les calculs (Tableau 10) qui indiquent que les tétraèdres  $SiO_4$  sont liés à un nombre moyen d'atome d'aluminium d'environ 0.7 et possèdent entre 1 et 1.7 atomes d'oxygène non pontants par tétraèdre de silicium. Les données du Tableau 10 pour le verre CNA 58.0.6 indiquent qu'une partie des ions calcium sont compensateurs de charge autour de l'aluminium, ce verre n'ayant aucun ion sodium pour remplir ce rôle. Si l'on considère que le calcium peut regrouper les charges négatives des tétraèdres d'aluminium, ce que révéleraient l'élargissement du spectre  $^{29}Si$ , alors le réseau aluminosilicaté peut ne pas être complètement homogène dans ce verre, remettant en cause une hypothèse utilisée pour les calculs. Ainsi les deux dernières colonnes du Tableau 10 seraient alors fausses pour le verre CNA 58.0.6.

Dans la série 2, en RMN MAS du  $^{29}Si$ , le décalage de la position du pic vers les hautes fréquences a été expliqué par la présence croissante d'atomes d'aluminium au voisinage des tétraèdres de silicium. Les calculs du Tableau 10 le confirment et indiquent aussi que la proportion de NBO par

tétraèdre de silicium augmente légèrement dans cette série, ce qui peut également induire une évolution de la position du pic vers les hautes fréquences. Ainsi, lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente dans cette série, le pic se décale de +8 ppm ce qui est compatible avec l'augmentation de 0.85 Al par tétraèdre (Lee and Stebbins, 1999) et de 0.34 NBO par silicium. L'évolution observée pourrait donc être due à ces deux effets.

Le réseau silicaté des verres de la deuxième série serait ainsi majoritairement constitué d'unités  $Q^2$  et  $Q^3$ , très peu liées aux atomes d'aluminium dans le cas du verre CNA 65.20.3 et liées à au moins un atome d'aluminium pour le verre CNA 50.25.10 (Tableau 10).

D'après le Tableau 10, dans le verre CNA 49.19.20, une petite partie des ions calcium (environ 3%<sub>mol</sub> de CaO) sont compensateurs de charge car il n'y a pas assez d'ions sodium disponibles pour compenser tous les tétraèdres d'aluminium. Ceci est cohérent avec les observations faites en RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  sur la série 3 (Figure 29c), à savoir le très net élargissement des spectres des trois derniers verres dû à la compensation des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  par les ions calcium (en complément des ions sodium) (Angeli et al., 2007; Licheron et al., 2011; Quintas et al., 2007; Thompson and Stebbins, 2011).

De plus, la teneur en NBO est très faible voire nulle dans les derniers verres de la série 3 tandis que le nombre d'atomes d'aluminium par tétraèdre de silicium est plus élevé et compris entre 1.8 et 2.4, ce qui laisse supposer la présence majoritaire d'unités  $Q^4$  fortement liées aux atomes d'aluminium.

### 3.1.2. STRUCTURE À MOYENNE DISTANCE : SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN

La Figure 32 présente les spectres Raman des trois séries corrigés par le facteur de Long (Long, 1977) et normalisés à l'aire totale du spectre entre 55 et  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Le traitement des spectres Raman bruts, utilisé pour l'ensemble des verres dans cette étude, est détaillé dans l'ANNEXE C.

Dans les verres, les contributions (« pics ») sont généralement larges et se recouvrent entre elles. De plus les sections efficaces de diffusion Raman sont variables selon les modes de vibration et dépendent fortement de la symétrie de l'environnement, rendant l'interprétation délicate et qualitative seulement.

Dans cette partie, deux domaines de fréquence Raman seront discutés, soit entre 450 et  $825\text{ cm}^{-1}$  (fréquences intermédiaires) et entre 825 et  $1300\text{ cm}^{-1}$  (hautes fréquences).

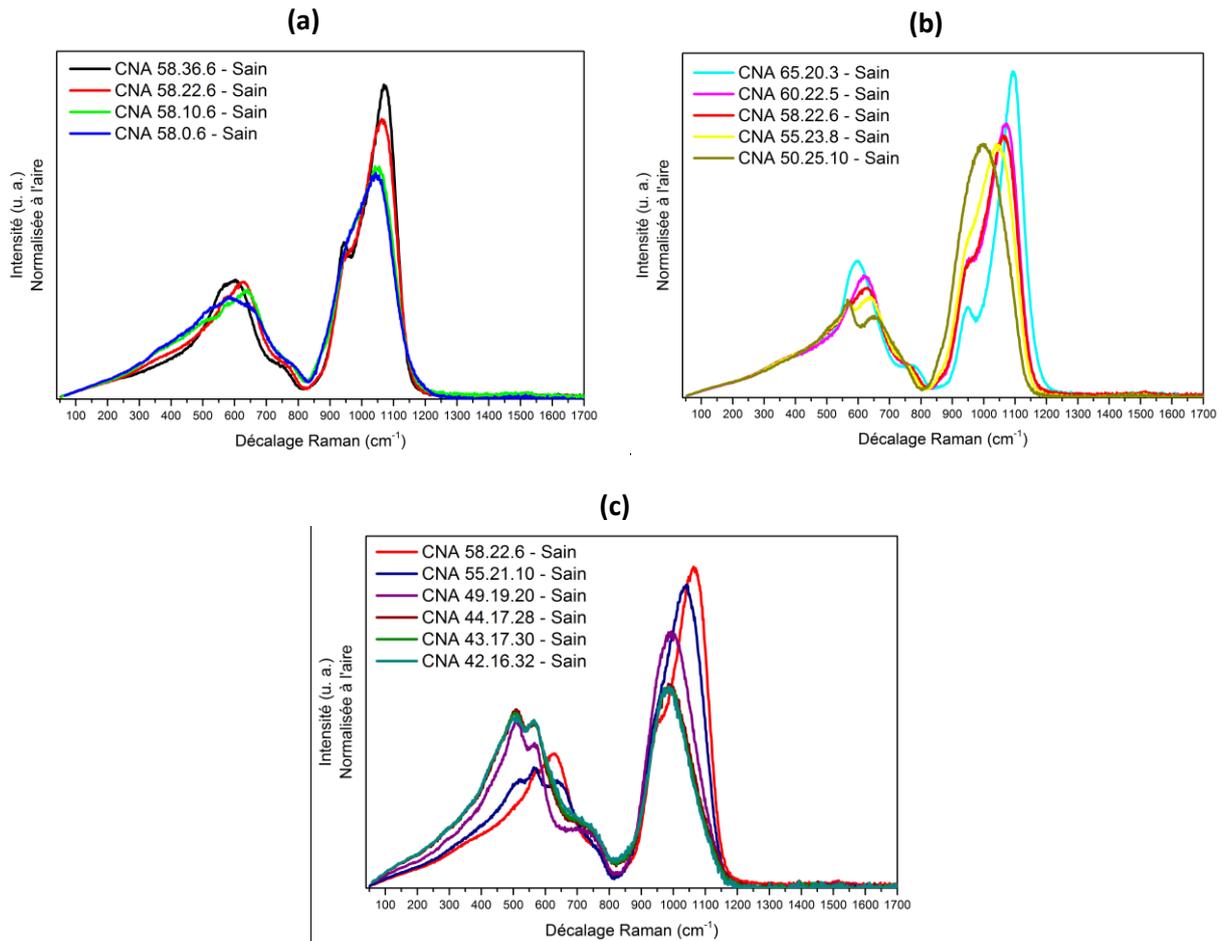


Figure 32. Spectres Raman corrigés par le facteur de Long des verres sains de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3

### 3.1.2.1. Domaine des fréquences intermédiaires : 450-825 cm<sup>-1</sup>

La Figure 33 présente les spectres Raman des trois séries de verre dans le domaine des fréquences intermédiaires. Les contributions dans ce domaine sont principalement liés à des modes de vibrations de déformation de liaisons, dans le plan de la liaison (« bending ») et en dehors (« rocking ») (Kilymis et al., 2016; Mihailova et al., 1994). Les trois principales contributions observées sur ces spectres Raman se situent vers 510, 570 et 600 cm<sup>-1</sup>. Plusieurs auteurs attribuent ces bandes à des modes de vibrations des angles T-O-T (T = Si, Al) dans les verres d'aluminosilicates (Kamitsos et al., 1994; Le Losq et al., 2014; Neuville et al., 2004b).

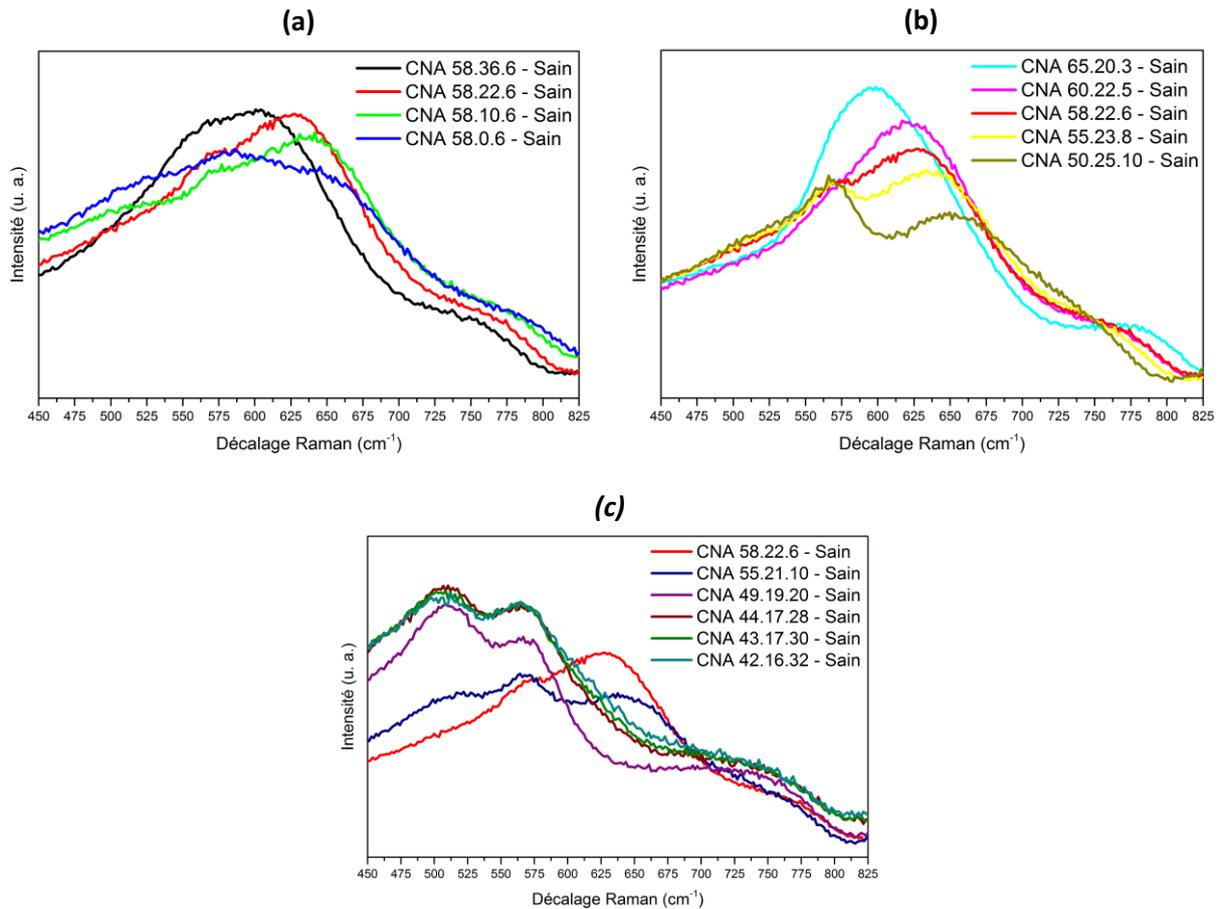


Figure 33. Domaine des fréquences intermédiaires des spectres Raman de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3

#### 3.1.2.1.1. Contribution à $600\text{ cm}^{-1}$

Parmi les verres d'aluminosilicates étudiés, le verre CNA 65.20.3 a la composition chimique la plus proche de celle d'un verre de silicates d'alcalin du fait de sa faible teneur molaire en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tableau 9). Le spectre Raman de ce verre (Figure 33b, turquoise) présente la contribution la plus fine de tous les verres centrée à  $596\text{ cm}^{-1}$  qui est due à des modes de vibrations de déformation des angles de liaisons Si-O-Si. Cette bande est assez fine par rapport aux contributions visibles sur les autres spectres, ce qui traduit une plus faible distribution des angles de liaison Si-O-Si.

Lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente dans la série 2, la contribution se décale vers les plus hautes fréquences, de  $596$  à  $651\text{ cm}^{-1}$ , et diminue en intensité. D'après la littérature, sur des expériences de spectroscopie Raman effectuées sur des verres de silicates à différentes pressions (Devine et al., 1987), un décalage dans ce sens signifie que la valeur moyenne des angles de liaisons T-O-T diminue. Dans ces verres, pour rappel, le nombre d'atomes d'aluminium liés aux atomes de silicium augmente de 0.3 à 1.2 (Tableau 10). Dans la série 3, cette contribution est aussi visible et présente les mêmes évolutions lorsque la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente pour les deux premiers verres (CNA 58.22.6 et CNA 55.21.10) avec un décalage de  $628$  à  $642\text{ cm}^{-1}$ , mais disparaît à partir de  $20\text{ \%}_{\text{mol}}$  d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . D'après les observations faites dans ces deux séries, le décalage vers les plus hautes fréquences semble lié à l'augmentation du nombre d'atomes d'aluminium au voisinage des liaisons Si-O-Si. Cela indiquerait que l'angle Si-O-Si des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  liés à des atomes d'aluminium serait plus faible que l'angle Si-O-Si de tétraèdres liés à des atomes de silicium uniquement.

Dans la série 1, une évolution similaire de la contribution à  $600\text{ cm}^{-1}$  est observée lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue, avec un décalage en fréquence de  $605$  à  $655\text{ cm}^{-1}$ . Ce décalage ne peut pas être dû à la proximité des atomes d'aluminium comme dans les séries 2 et 3 car le nombre d'atomes d'aluminium liés aux atomes de silicium reste constant tout comme la teneur en atomes d'oxygène non pontants (Tableau 10). Une forte diminution de la teneur en ions sodium modificateurs au profit des ions calcium modificateurs est, par contre, observé lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue. La présence d'ions calcium, qui possèdent un plus grand champ de force que les ions sodium, à proximité des liaisons Si-O-Si pourrait ainsi impacter la valeur des angles de liaison (diminution) (Angeli et al., 2000) et donc provoquer un décalage vers les hautes fréquences. Cette hypothèse est cohérente avec les observations faites précédemment sur la série 2, car une légère inversion entre les teneurs en ions sodium et calcium modificateurs est également présente.

#### 3.1.2.1.2. Contributions à $570$ et $510\text{ cm}^{-1}$

Dans la série 2, lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente, une contribution vers  $570\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un épaulement vers  $510\text{ cm}^{-1}$  apparaissent à partir du verre CNA 58.22.6, mais aucun changement de position et d'intensité n'est observé. Dans les verres d'aluminosilicates, ces deux contributions sont généralement associées à des modes de vibrations des angles de liaisons Si-O-Al et Al-O-Al (Kamitsos et al., 1994; Neuville et al., 2006, 2004a). Leurs attributions précises en terme de fréquences Raman sont, par contre, encore débattues au sein de la communauté. Ainsi, certains auteurs (Kamitsos et al., 1994; Neuville et al., 2006) montrent que les vibrations de liaisons Al-O-Al sont à  $550 - 560\text{ cm}^{-1}$  dans des verres NAS<sup>19</sup> et CAS<sup>20</sup>, tandis que d'autres (Licheron et al., 2011) les placent vers  $520\text{ cm}^{-1}$  dans des verres d'aluminates de calcium.

La présence des liaisons Al-O-Al dans les verres d'aluminosilicates est sujette à de nombreuses controverses depuis la loi de Loewenstein (Loewenstein, 1954) qui exclue leur existence dans les cristaux. Différentes études spectroscopiques (Allwardt et al., 2003; Neuville et al., 2006; Stebbins, 1987; Stebbins et al., 2013) et simulations numériques (Cormier et al., 2003) ont contesté ce principe d'exclusion en détectant des pics assimilés aux liaisons Al-O-Al dans les verres d'aluminosilicates analysés, et ce quel que soit le domaine de composition investigué. Il semble aussi que le champ de force élevé de  $\text{Ca}^{2+}$  tend à concentrer les charges négatives et favorise donc l'existence de ce type de liaison (Stebbins and Xu, 1997) dans les verres de type CAS.

Dans la série 3, lorsque la teneur molaire en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente, les contributions à  $510$  et  $570\text{ cm}^{-1}$  augmentent très fortement en intensité, la première devenant majoritaire à partir du verre CNA 49.19.20. Ces évolutions d'intensité sont cohérentes avec la forte concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les derniers verres de cette série (Tableau 9) et ainsi avec la présence de liaisons Si-O-Al et Al-O-Al. Notons aussi que ces verres présentent les plus fortes teneurs en Al de toutes les séries et que les liaisons Al-O-Al sont inévitables. Ces verres comportent en effet entre 1.8 et 2.4 atomes d'aluminium par tétraèdre (Tableau 10).

À noter que l'épaulement à  $510\text{ cm}^{-1}$  est seulement visible dans les verres CNA 58.10.6 et CNA 58.0.6 de la série 1 (à plus faible teneur en Na), tandis que la contribution à  $570\text{ cm}^{-1}$  l'est dans tous les verres de la série. Cette observation tendrait à attribuer la contribution à  $570\text{ cm}^{-1}$  aux vibrations de liaisons Si-O-Al et celle à  $510\text{ cm}^{-1}$  aux vibrations de liaisons Al-O-Al, les ions calcium regroupant

<sup>19</sup> NAS :  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

<sup>20</sup> CAS :  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

autour d'eux les charges négatives de tétraèdres d'aluminium (Stebbins and Xu, 1997) et favorisant la présence de liaison Al-O-Al.

Les spectres de la série 2 sont aussi en accord avec cette attribution car la bande à  $570\text{ cm}^{-1}$  est de plus en plus visible lorsque la teneur en Al augmente, ce qui n'est pas le cas de la bande à  $510\text{ cm}^{-1}$  qui est à peine visible. Or ces verres présentent d'assez faibles teneurs en aluminium et un excès de sodium pour compenser les tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$ , ce qui rend improbable la présence de liaison Al-O-Al, ce qui supporte l'attribution des bandes faites précédemment.

### 3.1.2.2. Domaine des hautes fréquences : $825\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (bande Q)

La Figure 34 présente les spectres Raman des trois séries dans le domaine des hautes fréquences. Dans ce domaine, les spectres Raman des verres de silicates sont principalement liés à des vibrations d'élongation de liaisons Si-O (Kilymis et al., 2016). Les contributions observées témoignent ainsi de la distribution des espèces  $Q^n[\text{kAl}]$  dans le réseau ( $0 \leq n \leq 4$  et  $0 \leq k \leq 4$ ).

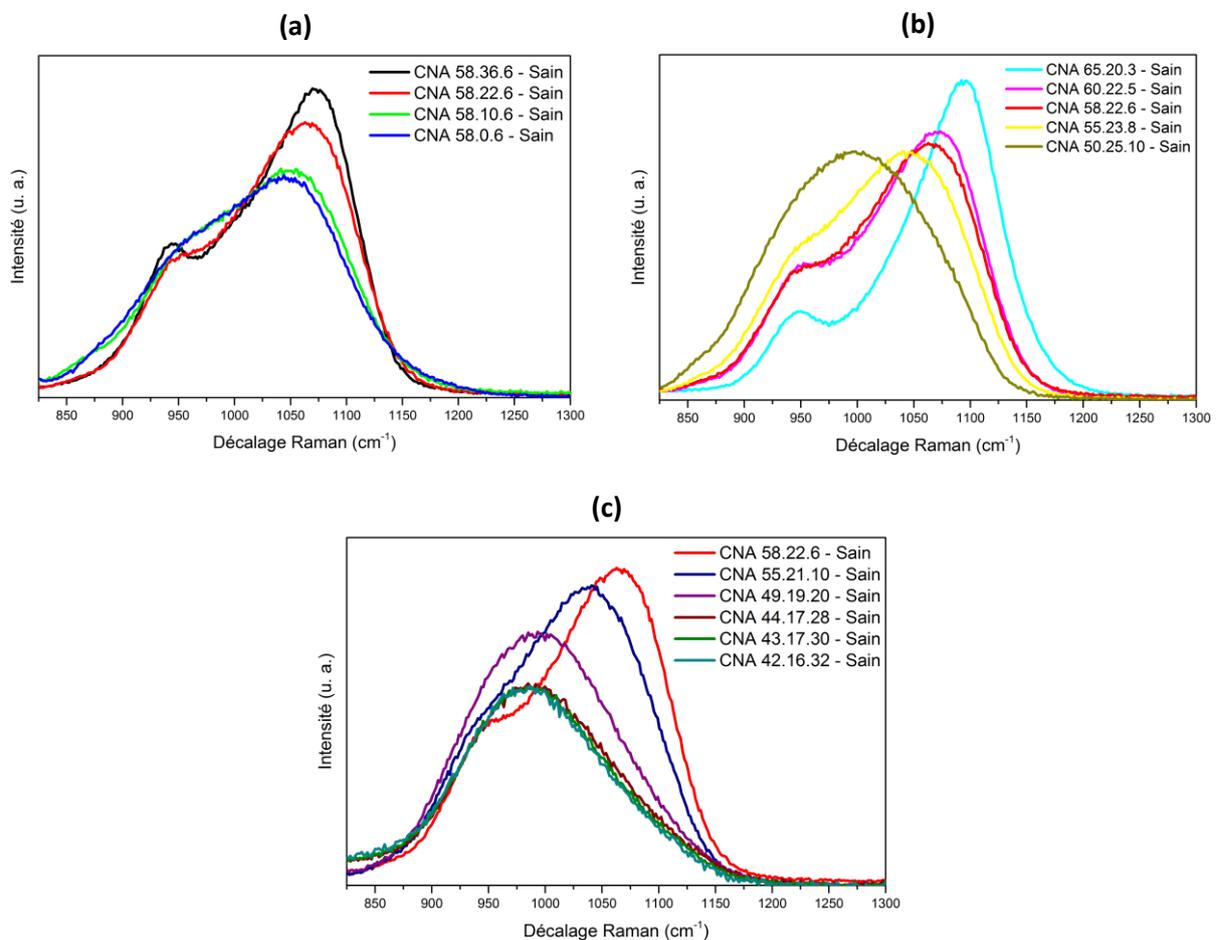


Figure 34. Domaine des hautes fréquences des spectres Raman de (a) la série 1, (b) la série 2 et (c) la série 3

Deux bandes principales sont observées sur le spectre Raman du verre CNA 65.20.3 comportant le moins d'aluminium (Figure 34b, turquoise) à  $949$  et  $1093\text{ cm}^{-1}$ . D'après la littérature, ces deux contributions peuvent respectivement être associées à des unités  $Q^2$  ( $950\text{ cm}^{-1}$ ) et  $Q^3$  (entre  $1085$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) dans des verres de silicates de sodium (Brawer and White, 1977; Furukawa, 1981). Lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente, dans la série 2, la bande  $Q^3$  diminue en intensité et se décale vers les basses fréquences, de  $1093$  à  $1045\text{ cm}^{-1}$  (pour le verre CNA 55.23.8). Les deux

contributions, dans le verre CNA 50.25.10, ne sont plus discernables l'une de l'autre car elles se recouvrent et forment une seule bande. De nombreux auteurs ont montré que la présence d'aluminium au voisinage des liaisons Si-O provoque un décalage de la vibration d'élongation Si-O vers les basses fréquences dans les verres d'aluminosilicates (McMillan et al., 1982; McMillan and Piriou, 1982; Mysen, 1988; Neuville et al., 2004b; Seifert et al., 1982), ce qui illustre bien le décalage visible dans la série 2, dans laquelle le nombre d'aluminium lié aux liaisons Si-O augmente de 0.3 (CNA 65.20.3) à 1.2 (CNA 50.25.10) (Tableau 10).

Les spectres Raman de la série 1 (Figure 34a) montrent aussi deux contributions majoritaires pouvant correspondre aux unités  $Q^2$  et  $Q^3$  ce qui est cohérent avec les données de RMN et les calculs de structure associés. Un décalage de la bande  $Q^3$  vers les basses fréquences, de 1071 à 1044  $\text{cm}^{-1}$  est observé lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue. La position de ces bandes est impactée par la présence d'aluminium au voisinage des liaisons Si-O mais le décalage observé n'est pas dû à cette dernière car, pour rappel, dans cette série, le nombre d'aluminium lié aux liaisons Si-O est globalement constant (0.7 - 0.8) (Tableau 10). Une forte diminution de la teneur en ions sodium modificateurs au profit des ions calcium modificateurs est, par contre, observée lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue, ce qui se traduit par un changement de l'environnement des atomes d'oxygène non pontants. Dans les verres de silicates d'alcalins et d'alcalino-terreux (Brawer and White, 1977; Furukawa, 1981; Neuville, 2006), les liaisons Si-O des unités  $Q^3\text{-Na}$  ( $\equiv\text{Si-O}^-\text{Na}^+$ ) et  $Q^3\text{-Ca}$  ( $\equiv\text{Si-O}^-\text{Ca}^{2+}$ ) ont des fréquences de vibration d'élongation différentes, les  $Q^3\text{-Na}$  étant à plus hautes fréquences (1085-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) que les  $Q^3\text{-Ca}$  (1050  $\text{cm}^{-1}$ ), ce qui explique le décalage en position de la bande  $Q^3$  dans la série 1 avec l'augmentation de la teneur en Ca. L'élargissement de la bande Q également observé vers les hautes et les basses fréquences lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue est sans doute dû à la forte présence d'ions calcium (modificateurs) autour des unités  $Q^n$  dans les deux derniers verres de la série CNA 58.10.6 et CNA 58.0.6 (Tableau 10). Il serait cohérent avec un déplacement de l'équilibre «  $2Q^3 = Q^2 + Q^4$  » vers la droite (Murdoch and Stebbins, 1985), également suggéré par les observations faites en RMN du  $^{29}\text{Si}$  (partie 3.1.1.3). À noter que l'épaule, visible vers 875  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres de ces deux derniers verres (Figure 34a, vert et bleu), pourrait correspondre à des vibrations de liaisons Si-O dans des unités de type  $Q^1$  (Trcera et al., 2011).

Dans la série 3, un décalage de la bande  $Q^3$  du verre CNA 58.22.6 vers les basses fréquences lorsque la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente est observé. Cette évolution peut être due à un effet de voisinage des liaisons Si-O par les atomes d'aluminium, comme observé dans la série 2, car le nombre d'aluminium par tétraèdre de silicium augmente fortement de 0.7 à 2.4 (Tableau 10). Dans cette série, contrairement aux deux premières, le nombre de NBO par tétraèdre de silicium diminue fortement jusqu'à être nul, ce qui se traduit par un passage d'unités  $Q^2$  et  $Q^3$  majoritaires dans les deux premiers verres de la série 3 à des unités  $Q^3$  et  $Q^4$  pour le verre CNA 49.19.20 et seulement  $Q^4$  pour les trois derniers verres peralumineux fortement liées aux atomes d'aluminium (McMillan et al., 1982). La bande située vers 985  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des verres peralumineux n'est donc pas due à des unités  $Q^2$  mais bien à des unités  $Q^4[\text{kAl}]$  complètement polymérisées avec k compris entre 2 et 3. À noter qu'en spectroscopie Raman, les unités  $Q^4\text{-Al}$  sont beaucoup plus sensibles que les unités  $Q^4$  purement silicium (Neuville et al., 2004b) car l'ajout d'un atome d'aluminium casse la symétrie d'une unité  $Q^4\text{-Si}$ , ce qui augmente la polarisabilité de la liaison et donc l'intensité du signal Raman.

### 3.1.3. DISCUSSION SUR LA STRUCTURE DES VERRES SAINS

Le couplage des spectroscopies RMN MAS et Raman permet de proposer un **modèle structural** pour les verres d'aluminosilicates étudiés au cours de ce travail de thèse.

Ainsi, dans tous les verres de type CNAS ( $\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) étudiés, l'**aluminium** est présent en **coordenance 4** seulement. Ceci implique que l'absence de cations alcalin et alcalinoterreux pour la compensation de charge de l'aluminium en coordenance 4 dans les verres peralumineux n'est pas compensée par de l'aluminium en coordenance 5, mais par un autre phénomène tel que la présence de triclusters d'oxygène par exemple. Dans le réseau, les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  sont préférentiellement compensés par les ions  $\text{Na}^+$  tandis que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont localisés près des **atomes d'oxygène non pontants**. Dans la plupart des verres, le réseau silicaté est majoritairement composé d'unités  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^3$  liées ou non à **un atome d'aluminium**. Seuls les verres **peralumineux** de la série 3 (ceux possédant une forte teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont constitués essentiellement d'unités  $\text{Q}^4$  liées à **2 ou 3 atomes d'aluminium**. De plus, les **ions calcium** ont tendance à **regrouper les charges négatives** autour d'eux, ce qui provoque une **distribution plus importante** des espèces  $\text{Q}^n$  (déplacement vers la droite de l'équilibre «  $2\text{Q}^3 = \text{Q}^2 + \text{Q}^4$  ») ainsi que l'apparition de liaisons **Al-O-Al** et peut entraîner quelques hétérogénéités de répartition des atomes d'aluminium dans le réseau. Le réseau vitreux des verres des **deux premières séries** est principalement constitué de liaisons **Si-O-Si** et **Si-O-Al**, à l'exception des deux derniers verres de la série 1 où la présence de liaisons Al-O-Al est fortement suspecté du fait de la plus forte teneur en ions calcium. Tandis que dans les verres de la série 3 possédant une **forte teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  supérieure à 20 %<sub>mol</sub>, le réseau est principalement constitué de liaisons **Si-O-Al** et **Al-O-Al**.

## 3.2. PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES DES VERRES

### 3.2.1. DENSITÉ DES VERRES SAINS : MESURE HYDROSTATIQUE

Les résultats des mesures de densité sont présentés dans le Tableau 11. La Figure 35 présente les densités des verres sains exprimés en fonction de trois paramètres :  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ . Ces paramètres permettent de mieux visualiser les résultats et les tendances d'évolution pour chaque série de verre.

Ainsi, la densité des verres de la série 1 diminue lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  augmente (Figure 35b), soit lorsque les ions sodium se substitue aux ions calcium. Ce résultat est en accord avec les travaux de Neuville (Neuville, 2006) sur des verres de silicates sodocalciques (système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ ). Les modificateurs s'insèrent dans le volume libre du réseau sans trop le déformer, donc lorsque les ions sodium remplacent les ions calcium, qui possèdent une valence plus élevée et qui provoquent un effet de contraction, le verre devient moins dense (Scholze, 1980).

La densité de verres de la série 2 augmente linéairement lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente (Figure 35d). Cela s'explique par le remplacement d'une unité  $\text{SiO}_4$  par une unité  $\text{AlO}_4$  à laquelle s'ajoute un compensateur de charge (ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ), ce qui induit une masse plus élevée pour un même volume (Scholze, 1980). Dans une étude de Day et Rindone (Day and Rindone, 1962) sur des verres d'aluminosilicates de sodium (NAS), une augmentation de la densité a également été observée avec l'augmentation du rapport Al/Na dans une série où la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  reste constante et où donc les atomes d'aluminium se substitue à ceux de silicium, comme c'est le cas dans la série 2 de cette étude.

La densité des verres de la série 3 (Figure 35f) diminue dans le domaine peralcalins puis augmente dans le domaine peralumineux lorsque le rapport  $Al_2O_3/(Na_2O+CaO)$  augmente. Cette évolution est cohérente avec des études faites sur des verres NAS et CAS. Ainsi, dans la littérature (Day and Rindone, 1962; Le Losq et al., 2014; Takahashi et al., 2015) lorsque le rapport Al/Na (ou Al/Ca) augmente, la densité des verres diminue jusqu'à atteindre un minimum pour une composition de type tectosilicates ( $Al/Na = 1 = Al/Ca$ ) et augmente ensuite.

À noter que l'amplitude des changements est différente suivant les séries, avec une évolution de la densité bien plus importante dans la première (Figure 35a en noir) allant de 2.790 pour le pôle calcium (CNA 58.0.6) à 2.522 pour le pôle sodium (CNA 58.36.6), que dans les deux autres séries. Les observations faites notamment sur les verres de la série 3 montrent un faible changement de densité, entre 2.591 et 2.606, par rapport aux résultats de la série 1 (Figure 35e).

L'évolution de la densité des verres en fonction de leur composition est donc cohérente avec ce qui a déjà été montrée dans la littérature. Les données acquises sont nécessaires aux simulations SRIM des irradiations ioniques ainsi qu'aux calculs de pouvoir d'arrêt avec ESTAR pour les irradiations aux électrons. Elles serviront également de références pour analyser les résultats des mesures de hauteurs de marche dans les chapitres suivants.

*Tableau 11. Densités hydrostatiques des verres sains. Les astérisques indiquent les verres présentant des microbulles en leur sein.*

Série	Verre	Densité	Écart-type
1	<b>CNA 58.36.6</b>	2.522	0.002
	<b>CNA 58.22.6*</b>	2.592	0.002
	<b>CNA 58.10.6*</b>	2.669	0.003
	<b>CNA 58.0.6</b>	2.790	0.004
2	<b>CNA 65.20.3*</b>	2.558	0.002
	<b>CNA 60.22.5*</b>	2.582	0.002
	<b>CNA 58.22.6*</b>	2.592	0.002
	<b>CNA 55.23.8</b>	2.607	0.002
	<b>CNA 50.25.10</b>	2.626	0.002
3	<b>CNA 58.22.6*</b>	2.592	0.002
	<b>CNA 55.21.10*</b>	2.591	0.002
	<b>CNA 49.19.20</b>	2.569	0.003
	<b>CNA 44.17.28</b>	2.583	0.003
	<b>CNA 43.17.30</b>	2.577	0.007
	<b>CNA 42.16.32</b>	2.606	0.006

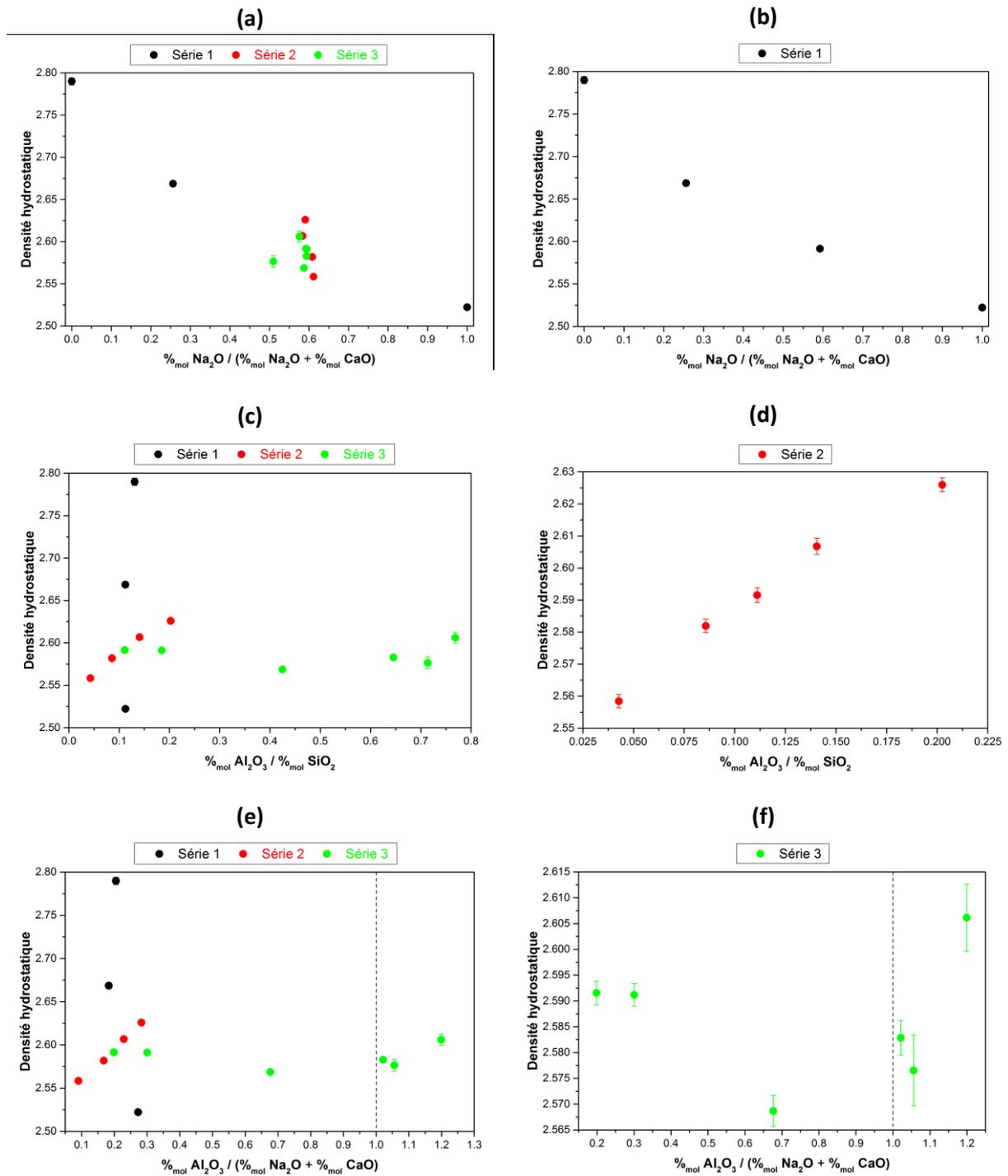


Figure 35. Densités des verres sains exprimés en fonction du rapport (a)  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ , (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ . Les figures (b) (d) et (f) montrent respectivement les trois séries de verre suivant le facteur le plus pertinent. Les traits en pointillés correspondent aux compositions de type tectosilicates et marquent la séparation entre les verres peralcalins et peralumineux (e) et (f)

### 3.2.2. DURETÉ DES VERRES SAINS : MICRO-INDENTATION VICKERS

Deux séries de mesures ont été réalisées en appliquant des charges de 0.49 N et de 0.049 N. Ces mesures permettent de sonder des profondeurs différentes pour chaque verre et ainsi observer s'il y a ou non un effet de la surface, la mesure à 0.049 N étant plus impactée par cette dernière (profondeur d'environ 1  $\mu\text{m}$ ) que celle à 0.49 N (environ 3.5  $\mu\text{m}$ ). Les résultats sont présentés dans le Tableau 12 avec les profondeurs calculées de la zone d'interaction plastique qui correspond à environ deux fois la profondeur de pénétration de l'indent. La Figure 37 présente les duretés des verres sains exprimés en fonction de trois paramètres utilisés pour commenter l'évolution de la densité dans la partie précédente, pour rappel  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ .

Les valeurs de duretés obtenues par les deux types de mesures sont proches pour la plupart des verres (recouvrement des barres d'erreurs), à l'exception du verre CNA 58.36.6 qui présente une dureté plus faible en surface et des trois derniers verres peralumineux de la série 3 qui quant à eux présentent des duretés plus importantes en surface. Les verres étant homogènes à l'échelle du micron (voir partie 2.1.3), les changements de dureté impliquent que les microstructures de ces quatre verres sont plus impactées en surface par le contact avec l'atmosphère que le reste des verres, mais sans doute de façons différentes vu que les effets sont opposés.

Pour éclaircir ce dernier point, les profils ToF-SIMS normalisés de ces deux verres sont présentés Figure 36. À noter que les intensités des profils de concentration présentés ne sont pas quantitatives. Ces figures permettent d'exposer les enrichissements et les appauvrissements en éléments par rapport aux concentrations dans le volume des verres sains.

Un appauvrissement en ions  $\text{Na}_2^+$  (le profil des ions  $\text{Na}^+$  n'est pas montré car il sature) jusqu'à 412 nm est ainsi observé pour le verre CNA 58.36.6 accompagné d'un enrichissement en ions  $\text{H}^+$  sur une profondeur légèrement plus importante témoignant d'une hydratation en surface (Figure 36a). Cette observation pourrait avoir un lien avec la plus faible dureté observée avec les mesures à 0.049 N bien que l'on pourrait s'attendre à une évolution inverse avec cette perte de sodium en surface. La profondeur sondée dans ce cas étant de 1000 nm, une surface modifiée sur 400-500 nm a un impact significatif sur les mesures. Les profils du verre CNA 42.16.32 ne présentent quant à eux pas de modification notable (Figure 36b).

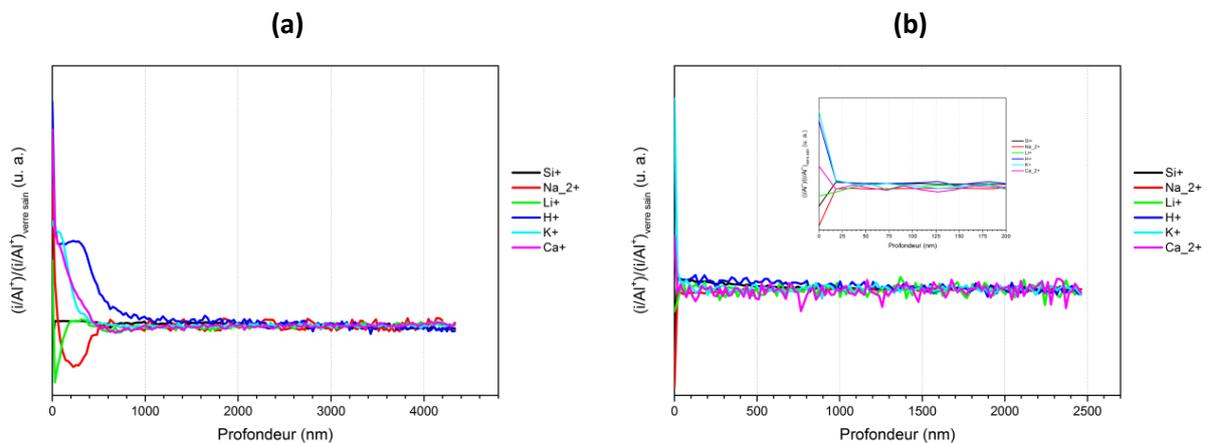


Figure 36. Profils ToF-SIMS normalisés des verres sains (a) CNA 58.36.6 et (b) CNA 42.16.32

En termes d'effet de la composition chimique, la dureté des verres d'aluminosilicates de la série 1 diminue lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  augmente (Figure 37b). Ce résultat est cohérent avec le plus grand champ de force de l'ion calcium par rapport à celui de l'ion sodium. En effet, le cation  $\text{Ca}^{2+}$  forme deux liaisons avec l'oxygène (distance Ca-O = 2.48 Å) tandis que le cation  $\text{Na}^+$  forme une liaison seule (distance Na-O = 2.3 Å) (voir Tableau 2, partie 1.1.1.1). Le réseau vitreux est donc un peu plus rigide lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue.

La dureté des verres de la série 2 est considérée constante lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente car les barres d'erreurs se recouvrent entre elles (Figure 37d). Dans cette série le %NBO est quasiment constant ce qui est en accord avec ces résultats, et indique que la dureté des verres est contrôlée par un mécanisme d'écoulement plastique, cas usuel des verres à fortes teneurs en NBO (Kilymis and Delaye, 2013).

Lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  augmente, la dureté des verres de la série 3 augmente (Figure 37f). Ceci est très marqué pour les 3 premiers verres pour lesquels le %NBO diminue, pour les autres verres qui n'ont plus de NBO, les valeurs de dureté sont très proches et indiscernables compte tenu de la barre d'erreur. Ce résultat est donc globalement corrélé à la diminution du pourcentage de NBO de 31 à 0 %<sub>mol</sub> dans cette série, soit à une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux.

Tableau 12. Duretés en MPa de tous les verres sains par série, mesurées avec des charges appliquées de 0.490 N et de 0.049 N et profondeurs calculées de la zone d'interaction plastique ( $2^*h$ )

Série	Verre	Charge = 0.490 N			Charge = 0.049 N		
		Dureté (MPa)	Ecart-type (MPa)	Profondeur interaction plastique = $2^*h$ (µm)	Dureté (MPa)	Ecart-type (MPa)	Profondeur interaction plastique = $2^*h$ (µm)
1	CNA 58.36.6	3039	104	4.9	2350	72	1.8
	CNA 58.22.6	5885	93	3.6	5701	330	1.1
	CNA 58.10.6	6512	83	3.4	6712	346	1.1
	CNA 58.0.6	6523	86	3.4	6978	312	1.0
2	CNA 65.20.3	5732	107	3.6	5815	246	1.1
	CNA 60.22.5	5882	111	3.6	5806	329	1.1
	CNA 58.22.6	5885	93	3.6	5701	330	1.1
	CNA 55.23.8	5899	89	3.5	5757	356	1.1
	CNA 50.25.10	6013	55	3.5	5755	250	1.1
3	CNA 58.22.6	5885	93	3.6	5701	330	1.1
	CNA 55.21.10	5842	79	3.6	5748	419	1.1
	CNA 49.19.20	6376	101	3.4	6602	305	1.1
	CNA 44.17.28	6422	136	3.4	6923	313	1.0
	CNA 43.17.30	6447	113	3.4	7484	359	1.0
	CNA 42.16.32	6496	98	3.4	7395	337	1.0

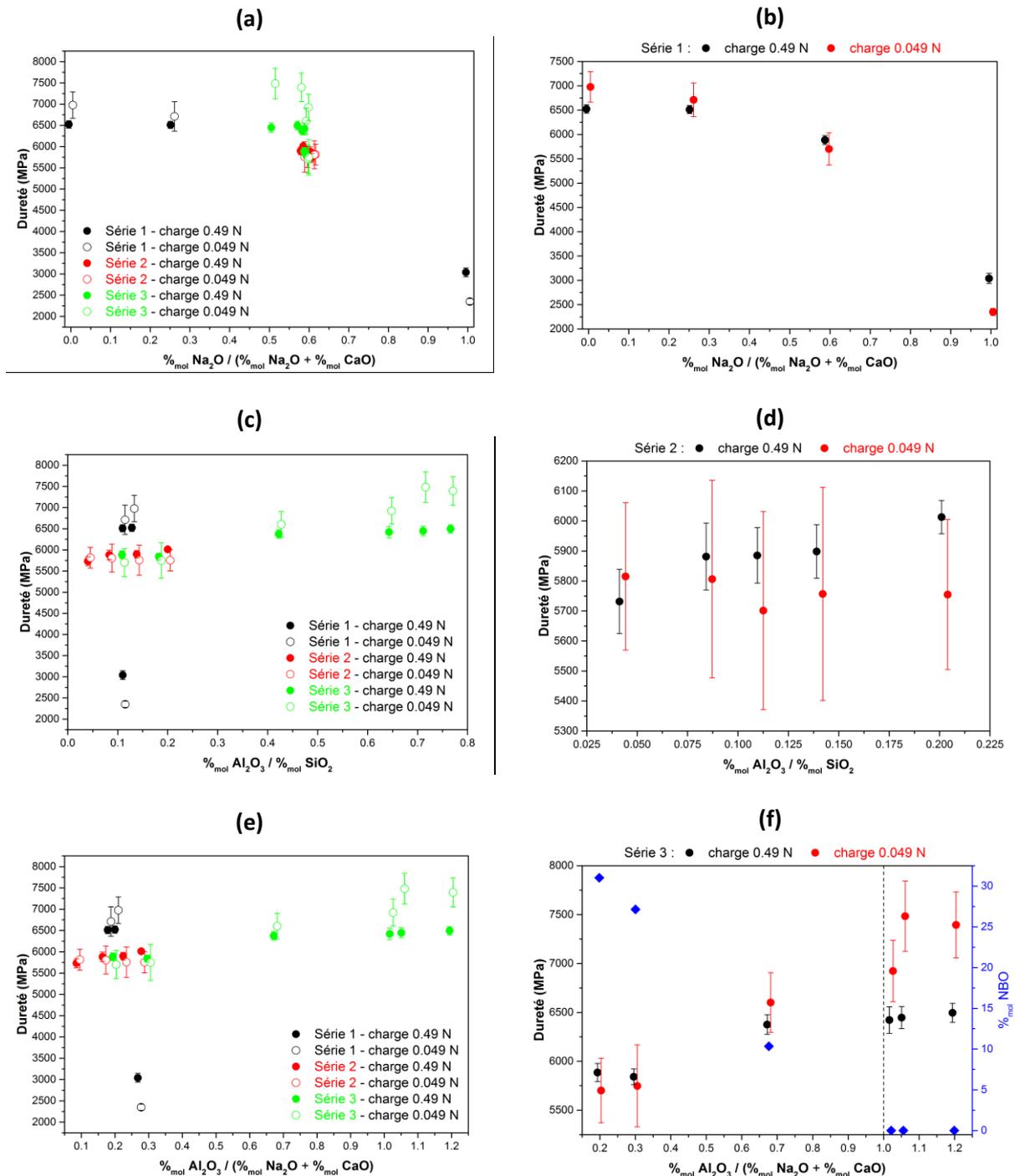


Figure 37. Duretés des verres sains exprimés en fonction du rapport (a)  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ , (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ . Les figures (b) (d) et (f) montrent respectivement les trois séries de verre suivant le facteur le plus pertinent. Pour plus de visibilité, des offset en X de signes opposés sont systématiquement appliqués sur les valeurs de dureté pour différencier les charges appliquées. (f) : le trait en pointillés correspond aux compositions de type tectosilicates et marque la séparation entre les verres peralcalins et peralumineux ; l'évolution du pourcentage molaire de NBO est exprimée en bleu.

### 3.3. TENUE DES VERRES SAINS À LA LIXIVIATION : SOXHLET

Les expériences de lixiviation ont été réalisées durant la troisième année de la thèse sur les verres qui seraient potentiellement plus sensibles sous eau, soit les trois verres de la première série qui contiennent du sodium. Cette partie présente les résultats obtenus après analyses des lixiviats pour quatre verres, dont les compositions chimiques sont rappelées dans le Tableau 13. Le verre ISG ou « International Standard Glass » est un verre de borosilicates simplifié qui possède la même stœchiométrie en termes d'éléments majoritaires que le verre R7T7. Ce verre qui sert de référence internationale est très utilisé dans les études de comportement à long terme des verres nucléaires de borosilicates (Gin et al., 2013). Il a été choisi pour cette étude de lixiviation en tant que référence vis-à-vis de la lixiviation.

Tableau 13. Compositions chimiques molaires des 4 verres retenus pour les études de lixiviation

Verre	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>CNA 58.36.6</b>	65.6	27.1	7.4	0.0	0.0	/
<b>CNA 58.22.6</b>	59.9	19.8	6.6	13.7	0.0	/
<b>CNA 58.10.6</b>	58.0	9.1	6.5	26.4	0.0	/
<b>ISG</b>	60.2	12.6	3.8	5.7	1.7	16.0

Pour rappel, les pastilles de verres de 1x1 cm<sup>2</sup> sur 500 µm d'épaisseur ont été lixiviées en mode Soxhlet à 100°C pendant 7 jours.

La vitesse d'altération initiale  $V_0(X)$  (g/m<sup>2</sup>/j) est calculée en traçant la pente passant par zéro des pertes de masse normalisées de l'élément X (g/m<sup>2</sup>) en fonction du temps d'altération (j). Les incertitudes sur la composition chimique, la surface réelle de la pastille de verre et les concentrations mesurées par ICP-AES ont été propagées afin d'obtenir des valeurs d'encadrement pour les vitesses d'altération.

#### 3.3.1. VERRE ISG (INTERNATIONAL STANDARD GLASS)

La Figure 38 présente les pertes de masse normalisées en fonction du temps et les pentes correspondant aux vitesses d'altération calculées pour chaque élément du verre ISG. Les éléments bore et sodium sont relâchés en solution de façon congruente sur les 7 jours, ce qui n'est pas le cas du silicium, ce qui suggère une rétention dans une pellicule d'altération (Figure 38a). La première valeur pour le sodium est écartée car incohérente (bien trop importante) par rapport aux valeurs suivantes. Les valeurs pour le calcium sont quant à elles très fluctuantes, ce qui n'a pas de sens. Les pertes de masse normalisées en aluminium restent constantes et le zirconium n'est pas relâché en solution ou du moins n'est pas détecté. À noter que les concentrations détectées en solution sont faibles pour ces trois derniers éléments et proches des limites de quantification ce qui peut expliquer l'évolution de ces dernières données, les pertes de masse normalisées n'étant pas censées diminuer avec le temps. Le pH dans le bouilleur est de 7.51 (à 25°C) à la fin de l'expérience, soit proche du pH 7 initial.

Les vitesses d'altération à 100°C, obtenus en traçant les pentes sur les Figure 38b, c, d, e et f, sont récapitulées dans le Tableau 14. Ainsi, les vitesses d'altération à 100°C du verre ISG estimées sur 7 jours sont respectivement de 2.04 g/m<sup>2</sup>/j, 2.15 g/m<sup>2</sup>/j et 0.90 g/m<sup>2</sup>/j en considérant le bore, le sodium ou le silicium. Si on ne prend en compte que les 2 premiers jours, les vitesses d'altération sont de 2.6791 g/m<sup>2</sup>/j en bore, 3.8234 g/m<sup>2</sup>/j en sodium et 1.3345 g/m<sup>2</sup>/j en silicium, ce qui correspond à plusieurs dizaines de nanomètres de verre altérés par heure : 45 nm/h en bore, 63.7 nm/h en sodium et 22 nm/h en silicium.

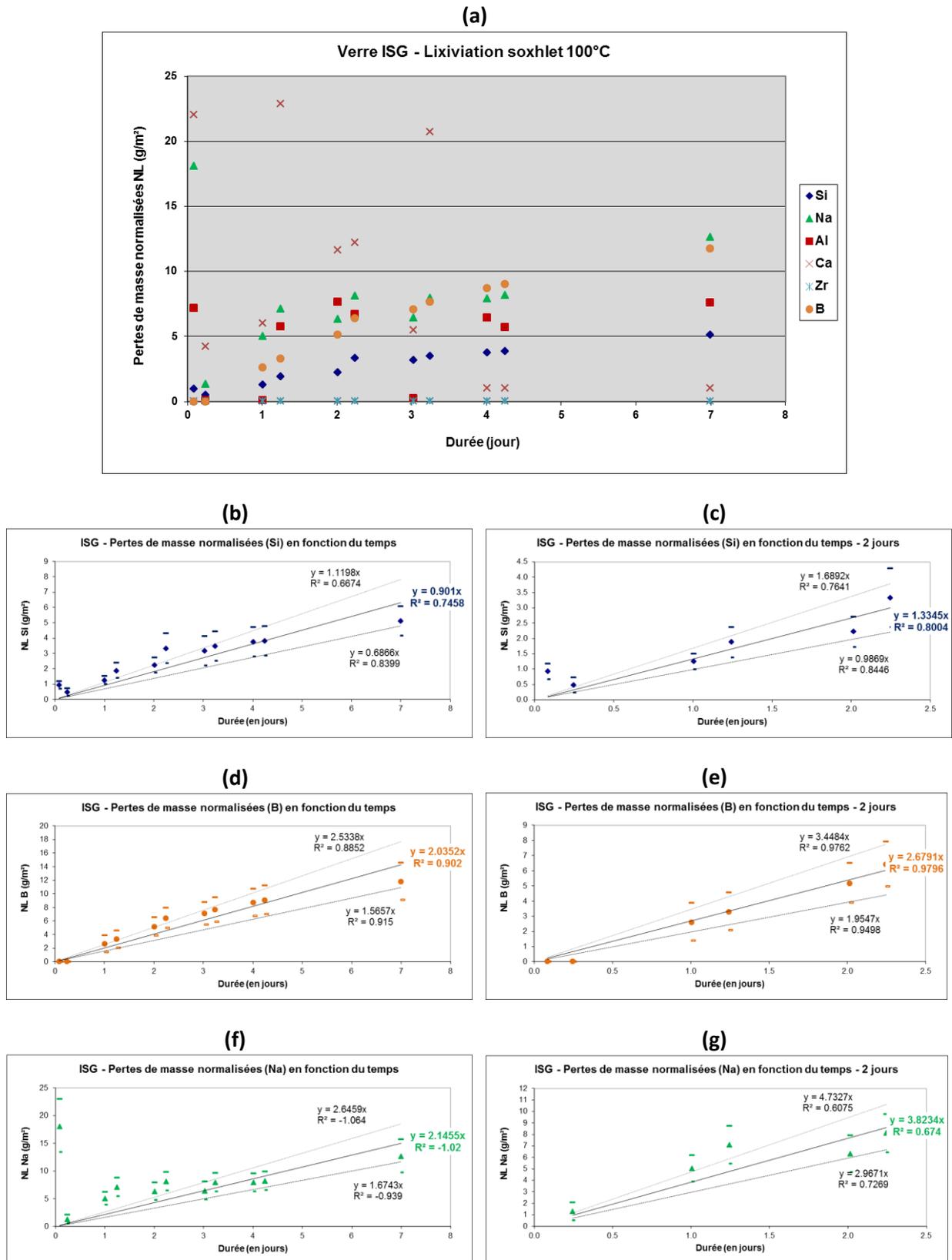


Figure 38. Pertes de masse normalisées et vitesses d'altération calculées (pentes) en fonction du temps pour chaque élément du verre ISG : (a) tous les éléments, (b) Si sur 7 jours, (c) Si sur 2 jours, (d) B sur 7 jours, (e) B sur 2 jours, (f) Na sur 7 jours et (g) Na sur 2 jours en enlevant le premier point

Tableau 14. Vitesses d'altération du verre ISG à 100°C et vitesses hautes et basses ( $\Delta$ ) calculées à partir des relâchements en silicium, en sodium et en bore sur 2 et 7 jours

ISG - Vitesse d'altération à 100°C (g/m <sup>2</sup> /j)									
Temps (j)	$\Delta$ (-)	Si	$\Delta$ (+)	$\Delta$ (-)	Na	$\Delta$ (+)	$\Delta$ (-)	B	$\Delta$ (+)
7.0	0.69	<b>0.90</b>	1.12	1.66	<b>2.15</b>	2.63	1.57	<b>2.04</b>	2.53
2.2	0.99	<b>1.33</b>	1.69	2.97	<b>3.82</b>	4.73	1.95	<b>2.68</b>	3.45

Afin de vérifier la cohérence de ces vitesses d'altération obtenues (Tableau 14) avec celles de la littérature, les données d'Inagaki et al. sur le verre ISG (Inagaki et al., 2013) ont été utilisées. Ces auteurs ont ainsi montré la dépendance de la vitesse initiale d'altération de ce verre par rapport à la température (jusqu'à 90°C) et au pH. Dans leur étude, toutes les données concernent le silicium, les relâchements des autres éléments étant congruents. L'Équation 18 présente la relation expérimentale qui lie la vitesse initiale d'altération ( $V_0$ ) à 90°C au pH. Donc, pour un pH de 7, la vitesse initiale d'altération en silicium à 90°C est égale à 1.24 g/m<sup>2</sup>/j (Inagaki et al., 2013).

Équation 18. Relation expérimentale liant la vitesse initiale d'altération en silicium du verre ISG ( $V_0$ ) à 90°C au pH (Inagaki et al., 2013)

$$\log V_0 (\text{Si}) = -1.56 + 0.236 * \text{pH} \quad \text{à } 90^\circ\text{C}$$

Inagaki (Inagaki et al., 2013) a montré que la vitesse d'altération du verre suit une relation d'Arrhenius. Afin de comparer les vitesses d'altération obtenues dans cette étude à **100°C** (Tableau 14) avec les données d'Inagaki et al. à **90°C**, la formule d'Arrhenius est ainsi utilisée (Équation 19), ce qui revient à extrapoler la vitesse à 100°C. L'énergie d'activation  $E_A$  pour un pH de 7 est d'environ 62 kJ.mol<sup>-1</sup> (Inagaki et al., 2013).

Équation 19. Formule d'Arrhenius avec  $V(T)$  la vitesse d'altération en g/m<sup>2</sup>/j à la température  $T$  en K,  $E_A$  l'énergie d'activation d'Arrhenius en J.mol<sup>-1</sup> et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

$$V(T) = V(T_0) * e^{\frac{E_A}{R} * (\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T})}$$

En combinant l'Équation 18 et l'Équation 19, on obtient une vitesse d'altération en silicium à 100°C égale à 2.14 g/m<sup>2</sup>/j. Le détail du calcul est donné ci-dessous.

$$V (\text{Si}) (100^\circ\text{C}) = V_0 (\text{Si}) (90^\circ\text{C}) * e^{\frac{E_A}{R} * (\frac{1}{363} - \frac{1}{373})} = 1.2359 * e^{\frac{62000}{8.314} * (\frac{1}{363} - \frac{1}{373})} = 2.14 \text{ g/m}^2/\text{j}$$

L'expérience en Soxhlet a montré que le relâchement du silicium n'était pas congruent avec ceux du bore et du sodium (Figure 38a). Dans l'étude d'Inagaki, tous les éléments sont relâchés de manière congruente donc le bore peut être pris comme élément de comparaison. Ainsi, la vitesse d'altération obtenue est du même ordre de grandeur que celles mesurées en considérant le bore et le sodium dans notre étude (Tableau 14). On peut remarquer qu'à pH 10 des expériences de lixiviation à 90°C sur le verre ISG ont montré la congruence de tous les éléments en régime initial d'altération (Fournier, 2015). De plus, une autre étude sur la lixiviation du verre SON68 qui est

l'équivalent inactif du verre R7T7 a montré que la vitesse initiale d'altération, mesurée avec le bore sur 28 jours, était de  $2.40 \text{ g/m}^2/\text{j}$  (Peuget et al., 2007).

Le résultat de notre étude est donc cohérent avec les résultats préexistants à l'exception de l'incongruence du silicium avec le bore et le sodium qui n'est pas expliquée : est-ce dû à la nature du test en Soxhlet ou à un effet de la température ?

### **3.3.2. VERRE D'ALUMINOSILICATES CNA 58.22.6 (RÉFÉRENCE)**

La Figure 39 présente les pertes de masse normalisées en fonction du temps du verre d'aluminosilicates de référence CNA 58.22.6 et les pentes correspondant aux vitesses d'altération calculées pour l'élément silicium seulement, les évolutions des autres éléments (sodium et calcium) n'étant pas cohérentes. Ici aussi, les concentrations détectées en solution sont faibles et proches des limites de quantification, y compris pour les premiers points en silicium. Le sodium ne peut donc pas servir de traceur de l'altération du fait des trop faibles concentrations détectées. Seule l'évolution de l'élément silicium peut donc être discutée pour cette expérience, sachant qu'il est peut-être retenu comme c'est le cas avec le verre ISG (partie précédente 3.3.1). Le pH dans le bouilleur est de 7.07 à la fin de l'expérience (à  $25^\circ\text{C}$ ), soit très proche du pH 7 initial.

Les vitesses d'altération à  $100^\circ\text{C}$ , obtenus en traçant les pentes sur 2 et 7 jours des Figure 39b et c, sont récapitulées dans le Tableau 15. Ainsi, la vitesse d'altération en silicium à  $100^\circ\text{C}$  du verre CNA 58.22.6 est de  $0.45 \text{ g/m}^2/\text{j}$  sur 7 jours et de  $0.69 \text{ g/m}^2/\text{j}$  si on ne prend en compte que les 2 premiers jours. Le verre CNA 58.22.6 semble donc s'altérer deux fois moins vite en silicium que le verre ISG sur les mêmes périodes de temps (Tableau 14 et Tableau 15).

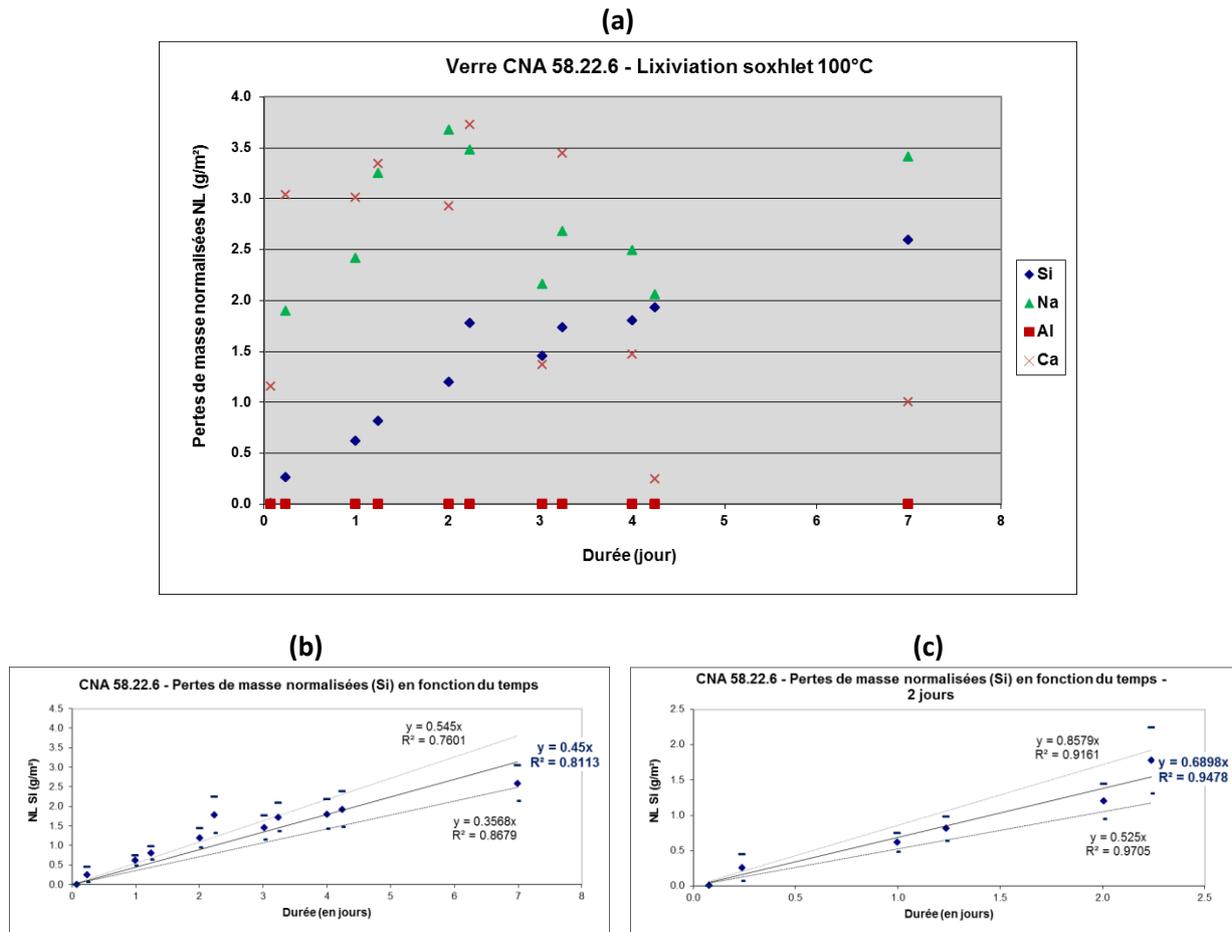


Figure 39. Pertes de masse normalisées et vitesses d'altération calculées (pentes) en fonction du temps pour chaque élément du verre CNA 58.22.6 : (a) tous les éléments, (b) Si sur 7 jours et (c) Si sur 2 jours

Tableau 15. Vitesses d'altération du verre CNA 58.22.6 à 100°C et vitesses hautes et basses ( $\Delta$ ) calculées pour le silicium sur 2 et 7 jours

CNA 58.22.6 - Vitesse d'altération à 100°C (g/m <sup>2</sup> /j)			
Temps (j)	$\Delta$ (-)	Si	$\Delta$ (+)
7.0	0.36	<b>0.45</b>	0.55
2.2	0.52	<b>0.69</b>	0.86

### 3.3.3. VERRE D'ALUMINOSILICATES CNA 58.10.6

La Figure 40 présente les pertes de masse normalisées en fonction du temps du verre d'aluminosilicates CNA 58.10.6 et les pentes correspondant aux vitesses d'altération calculées pour l'élément silicium seulement, les évolutions des autres éléments sodium et calcium n'étant pas non plus cohérentes dans cette expérience. Ici aussi, les concentrations détectées en solution sont faibles et proches des limites de quantification, et le sodium ne peut pas servir de traceur de l'altération. Le pH dans le bouilleur est de 6.51 à la fin de l'expérience (à 25°C), soit proche du pH 7 initial.

Les vitesses d'altération à 100°C, obtenus en traçant les pentes sur 1 et 7 jours des Figure 40b et c, sont récapitulées dans le Tableau 16. Ainsi, la vitesse d'altération en silicium à 100°C du verre CNA

58.10.6 est de 0.35 g/m<sup>2</sup>/j sur 7 jours et de 0.50 g/m<sup>2</sup>/j si on ne prend en compte que le premier jour. À noter que sur 2 jours la vitesse d'altération est la même que sur 7 jours (Tableau 16). Le verre CNA 58.10.6 semble donc s'altérer encore moins vite en silicium que les verres ISG et CNA 58.22.6 sur les mêmes périodes de temps (Tableau 14, Tableau 15 et Tableau 16).

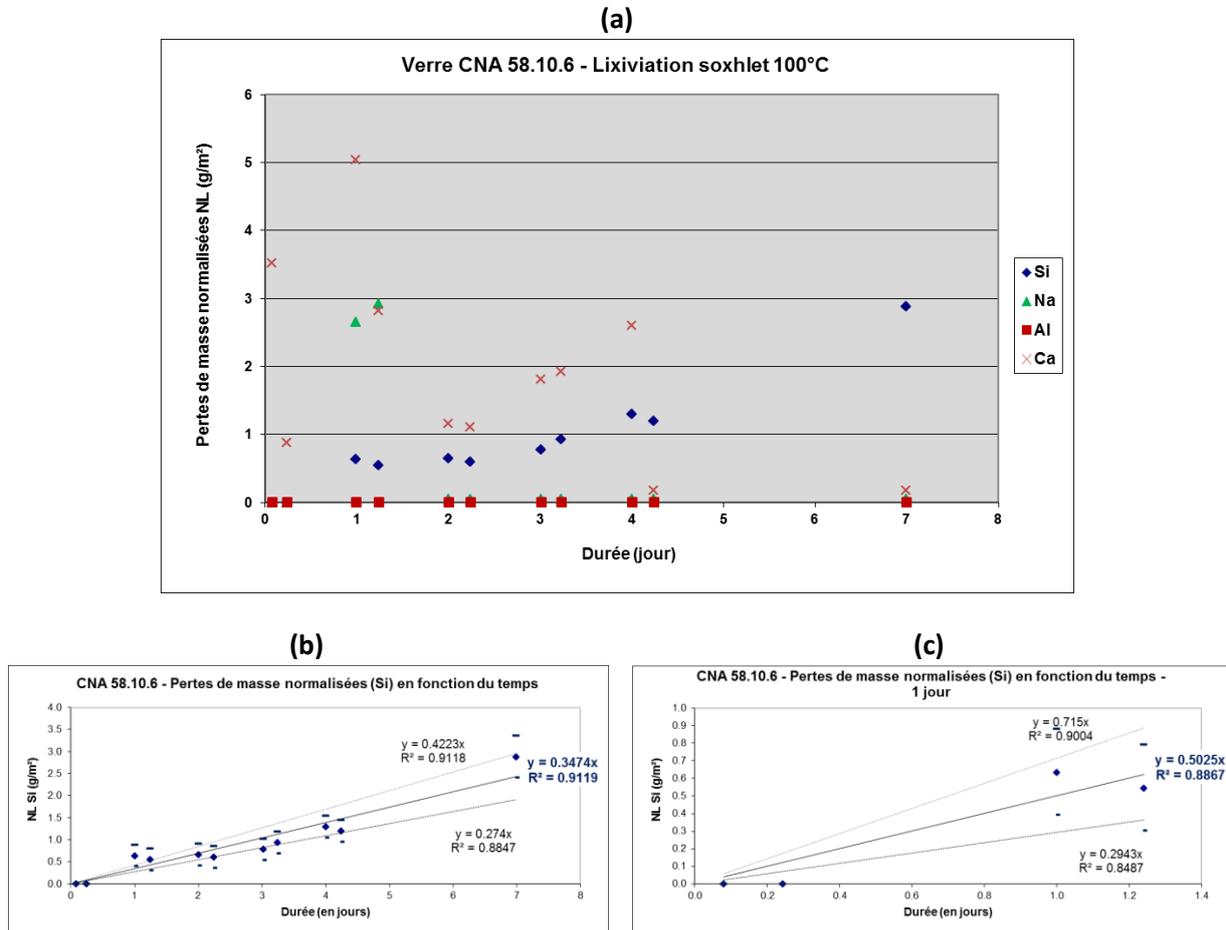


Figure 40. Pertes de masse normalisées et vitesses d'altération calculées (pentes) en fonction du temps pour chaque élément du verre CNA 58.10.6 : (a) tous les éléments, (b) Si sur 7 jours et (c) Si sur 1 jour

Tableau 16. Vitesses d'altération du verre CNA 58.10.6 à 100°C et vitesses hautes et basses ( $\Delta$ ) calculées pour le silicium sur 1, 2 et 7 jours

CNA 58.10.6 - Vitesse d'altération à 100°C (g/m <sup>2</sup> /j)			
Temps (j)	$\Delta$ (-)	Si	$\Delta$ (+)
7.0	0.27	<b>0.35</b>	0.42
2.2	0.21	<b>0.34</b>	0.48
1.2	0.29	<b>0.50</b>	0.71

### 3.3.4. VERRE D'ALUMINOSILICATES CNA 58.36.6 (PÔLE SODIUM)

La Figure 42 présente les pertes de masse normalisées en fonction du temps du verre d'aluminosilicates de sodium CNA 58.36.6, qui pour rappel ne contient pas de calcium et les pentes correspondant aux vitesses d'altération calculées pour tous les éléments sur 6 heures seulement. Contrairement aux trois autres verres lixiviés, les concentrations détectées en solution sont beaucoup plus importantes pour ce verre. Les pertes de masse normalisées augmentent très fortement pour tous les éléments dès le premier jour pour ensuite se stabiliser au bout de deux jours. Le régime initial d'altération ne semble durer que quelques heures au plus pour ce verre, c'est pourquoi les vitesses sont calculées sur les deux premiers points. Le pH à 25°C dans le bouilleur est de 11.16 (7 dans la nacelle) à la fin de l'expérience soit très supérieur au pH 7 initial. Cette augmentation de la valeur du pH pourrait expliquer la forte concentration en aluminium détectée en solution. En effet, l'hydroxyde d'aluminium est très insoluble autour du pH neutre, mais l'est plus pour valeurs de pH plus faibles ou plus hautes comme l'illustre la Figure 41 (trait en pointillé) (Michard, 1989; Tribet, 2007). Dans notre cas, les concentrations détectées en solution pour l'aluminium sont comprises entre  $1 \times 10^{-5}$  et  $1.7 \times 10^{-4}$  mol/L, soit en-dessous de la limite de solubilité à pH 11. Cette observation est toutefois à tempérer car le pH a été mesuré après l'expérience et à température ambiante, ce qui implique que le pH durant la lixiviation pouvait être différent.

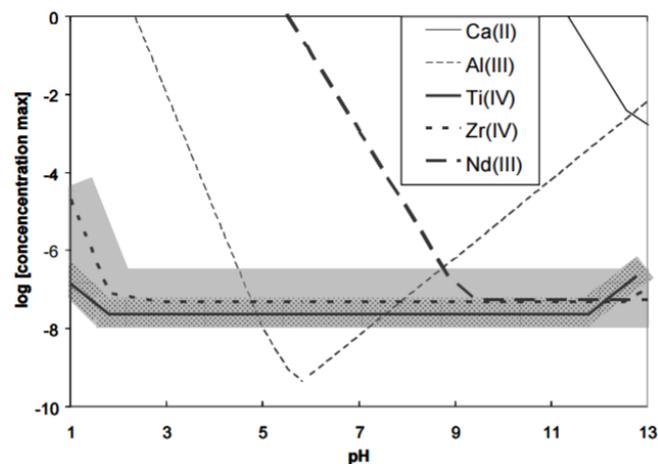


Figure 41. Diagramme de solubilité en fonction du pH des hydroxydes des éléments  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  (Michard, 1989; Tribet, 2007). Les concentrations sont exprimées en mol/L sur le diagramme.

À l'arrêt de l'expérience, au bout de 7 jours, la dislocation de la pastille en plusieurs morceaux et en poudre est observée dans la nacelle, ce qui implique que la surface réactive s'est fortement modifiée en cours d'expérience et que le renouvellement de solution à sa surface a aussi été impactée, rendant l'interprétation de ces résultats plus délicate.

Les vitesses d'altération à 100°C, obtenus en traçant les pentes passant par zéro sur 6 heures des Figure 42b, c et d sont récapitulées dans le Tableau 17. Ainsi, les vitesses d'altération à 100°C du verre CNA 58.36.6 sur 6 heures sont de 184.6 g/m<sup>2</sup>/j en silicium et de 1415.4 g/m<sup>2</sup>/j en sodium, ce qui correspond à plusieurs microns de verre altérés par heure : 3.05 μm/h en silicium et 23.4 μm/h en sodium. Les vitesses initiales d'altération estimées sont très importantes par rapport aux autres verres bien qu'il faille faire attention au changement de la surface réactive au cours de l'expérience, rendant difficile l'interprétation des résultats et le niveau de confiance à apporter à ces valeurs.

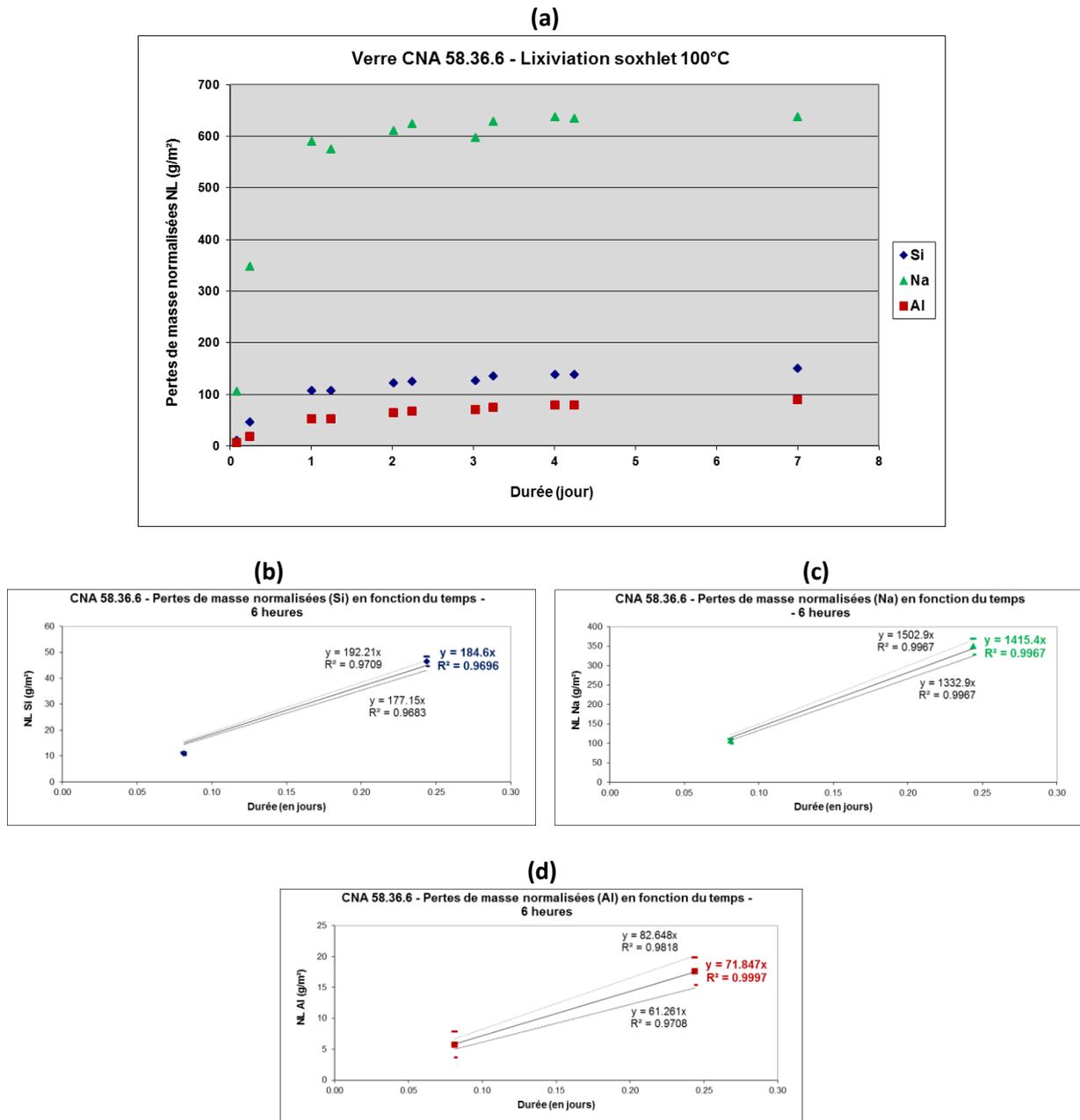


Figure 42. Pertes de masse normalisées et vitesses d'altération calculées (pentes) en fonction du temps pour chaque élément du verre CNA 58.36.6 : (a) tous les éléments, (b) Si sur 6 heures, (c) Na sur 6 heures et (d) Al sur 6 heures

Tableau 17. Vitesses d'altération du verre CNA 58.36.6 à 100°C et vitesses hautes et basses ( $\Delta$ ) calculées pour le silicium, le sodium et l'aluminium sur 6 heures

CNA 58.36.6 - Vitesse d'altération à 100°C (g/m <sup>2</sup> /j)									
Temps (j)	$\Delta$ (-)	Si	$\Delta$ (+)	$\Delta$ (-)	Na	$\Delta$ (+)	$\Delta$ (-)	Al	$\Delta$ (+)
0.2	177.15	184.60	192.21	1332.92	1415.37	1502.92	61.26	71.85	82.65

### 3.3.5. ANALYSE DE LA COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES VERRES SAINS AVANT ET APRÈS LIXIVIATION : SPECTROSCOPIE TOF-SIMS

La Figure 43 présente les profils ToF-SIMS réalisés sur des pastilles de verre sains ISG et CNA 58.22.6 et sur celles récupérées après lixiviation en test Soxhlet en eau pure pendant 7 jours. Les éléments du verre sont analysés via les ions positifs secondaires suivants :  $\text{Si}^+$ ,  $\text{B}^+$ ,  $\text{Na}_2^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ , et  $\text{Al}^+$ . Les ions  $\text{H}^+$  proviennent de la réactivité des surfaces des verres avec l'atmosphère et avec l'eau utilisée pour la lixiviation (eau libre ou protons liés).

Les profils ToF-SIMS du verre de borosilicates ISG non altéré ne présentent aucun changement avec la profondeur (Figure 43a) et une très légère modification des profils du verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 est observée en surface sur 35 nm d'épaisseur (Figure 43c). Ces deux verres n'ont donc pas des surfaces très réactives à l'atmosphère et les évolutions observées sur les profils des verres altérés sous eau sont donc principalement dues à la lixiviation.

Après lixiviation, les augmentations abruptes des concentrations en bore (ISG) et en sodium marquent l'interface entre la pellicule de verre altérée et le verre sain et coïncident avec les diminutions des profils des ions  $\text{H}^+$  (Figure 43b et d). La vitesse d'abrasion est supposée identique entre la pellicule et le verre, ce qui a été vérifié par S. Mougnaud au cours de sa thèse (Mougnaud, 2016). Dans le verre ISG, l'origine de la première augmentation de concentration visible pour le sodium vers 1200 nm (Figure 43b rouge) n'est pas encore expliquée. De plus, les profils de concentration des ions  $\text{Si}^+$  et  $\text{Al}^+$  montrent une très légère augmentation à l'interface entre la pellicule d'altération et le verre sain. Dans le verre CNA 58.22.6 l'augmentation de la concentration en ions  $\text{H}^+$  semble s'étaler plus en profondeur que l'appauvrissement visible en ions  $\text{Na}_2^+$  ce qui semble indiquer la diffusion préalable de l'eau dans le verre avant l'interdiffusion avec le sodium.

Les épaisseurs des pellicules d'altération, présentées dans le Tableau 18, ont été déterminées à partir du signal du bore  $\text{B}^+$  pour le verre ISG (3198 nm) et du signal du sodium  $\text{Na}_2^+$  pour le verre CNA 58.22.6 (898 nm) avec une interface placée à 50% du signal maximum, soit de l'intensité dans le verre sain non altéré (Figure 43b et d).

L'exploitation des profils ToF-SIMS permet d'accéder à l'épaisseur de la pellicule d'altération, tandis que les valeurs des pertes de masse normalisées permettent de calculer une épaisseur équivalente altérée. Ainsi, pour le verre ISG, l'épaisseur de la couche d'altération évaluée par ToF-SIMS est de 3.2  $\mu\text{m}$  et les épaisseurs équivalentes calculées à partir des données de lixiviation au bout de 7 jours sont de 2  $\mu\text{m}$  pour l'élément silicium qui semble retenu (Figure 38a), 4.7  $\mu\text{m}$  pour le bore et 5  $\mu\text{m}$  pour le sodium. Pour le verre CNA 58.22.6, l'épaisseur de la couche d'altération évaluée par ToF-SIMS est de 898  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur équivalente altérée au bout de 7 jours est de 1  $\mu\text{m}$  pour l'élément silicium. Dans les deux cas, les épaisseurs altérées calculées à partir des données de lixiviation sont plus fortes que celles mis-en-évidence par ToF-SIMS mais restent du même ordre de grandeur.

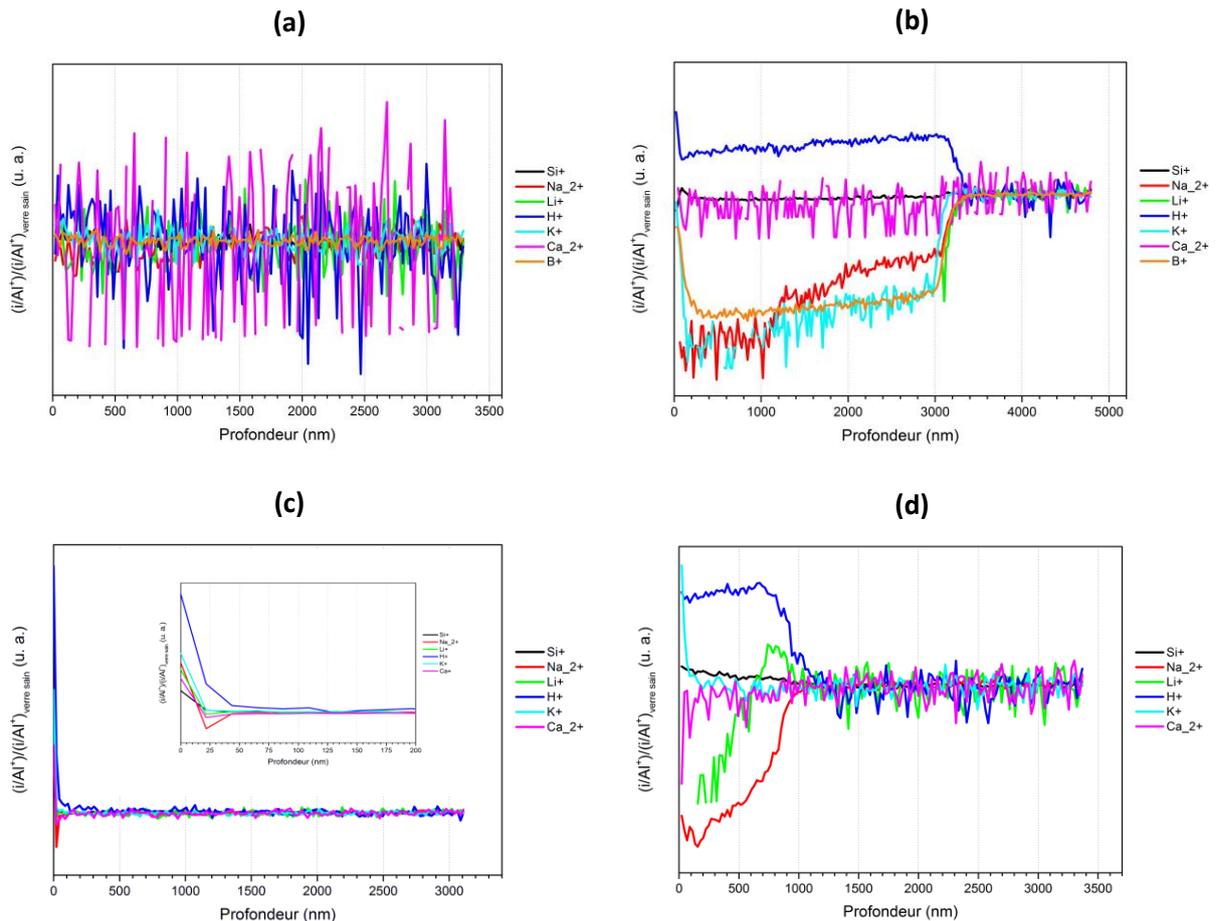


Figure 43. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires positifs des verres (a et b) ISG et (c et d) CNA 58.22.6 (a et c) avant et (b et d) après lixiviation en Soxhlet

Tableau 18. Épaisseurs des pellicules d'altération des verres lixiviés ISG et CNA 58.22.6

Verre lixivié	Épaisseur de la pellicule d'altération (nm)
ISG	3 198
CNA 58.22.6	898

### 3.3.6. DISCUSSION SUR LES RÉSULTATS DE LIXIVIATION

Le Tableau 19 récapitule les vitesses d'altération obtenues pour chaque verre. Ainsi, les vitesses initiales d'altération des verres d'aluminosilicates de la série 1 augmentent avec le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ . Ce résultat est en accord avec la littérature sur des verres de borosilicates (Gin et al., 2013; Rébiscoul et al., 2012). En effet, l'interdiffusion est favorisée par des teneurs en alcalins plus importantes. Il est ainsi plus facile d'hydrolyser des unités  $\text{Q}^n\text{-Na}$  que  $\text{Q}^n\text{-Ca}$  ( $n \leq 3$ ) car, pour rappel, les liaisons  $\text{Ca-O}$  sont plus fortes que les liaisons  $\text{Na-O}$ , les ions calcium possédant un plus grand champ de force que les ions sodium (partie 1.1.1, Tableau 2).

Tableau 19. Récapitulatif des vitesses d'altération calculées par élément pour chaque verre lixivié en Soxhlet

Verre	Temps (j)	Vitesse d'altération (g/m <sup>2</sup> /j)		
		Si	Na	Al
<b>CNA 58.36.6</b>	0.2	184.60	1415.37	71.85
<b>CNA 58.22.6</b>	7.0	0.45	0.70	
	2.2	0.69	1.89	
<b>CNA 58.10.6</b>	7.0	0.35		
	2.2	0.34		
	1.2	0.50		
<b>ISG</b>	7.0	0.90	2.15	2.04
	2.2	1.33	3.82	2.68

Il est intéressant de constater que, pour chaque élément, les vitesses d'altération des verres d'aluminosilicates CNA 58.22.6 et CNA 58.10.6 sont plus faibles que celles du verre de borosilicates ISG. Ce résultat est appuyé par les mesures ToF-SIMS de l'épaisseur de la pellicule d'altération formée pendant les tests en Soxhlet. Cette dernière est trois fois plus élevée dans le verre ISG que dans CNA 58.22.6.

Le verre de type NAS CNA 58.36.6 (pôle sodium) s'altère sous eau beaucoup plus rapidement que les verres de type CNAS CNA 58.22.10 et CNA 58.10.6. Cette différence importante est vraisemblablement causée par la structure du verre CNA 58.36.6. Ainsi, c'est le seul verre qui ne contient que du sodium dans sa composition chimique pour compenser les tétraèdres d'aluminium et créer des atomes d'oxygène non pontants (NBO). Les résultats obtenus sur la structure (partie 3.1) montrent que le réseau silicaté de ce verre est formé d'unités Q<sup>n</sup>-Na (n ≤ 3) avec au moins un NBO par tétraèdre de silicium. Il est fortement suspecté que les ions sodium forment des chemins de percolation dans ce verre, ce qui favorise une diffusion de l'eau dans ces canaux et donc une hydrolyse rapide du réseau.

Les expériences sur les verres irradiés aux ions or sont encore à réaliser. Ces premiers résultats montrent toutefois qu'il n'est pas cohérent de lixivier le verre CNA 58.36.6 irradié car son équivalent sain est trop réactif sous eau. Lors d'une expérience en Soxhlet, il est nécessaire d'attendre une heure avant de commencer les prélèvements car c'est le temps nécessaire pour chauffer le réacteur. Or les quelques microns d'épaisseur irradiée aux ions or seraient lixiviés lors de cette première heure et ce, même en considérant la perte en sodium en surface après irradiation.

Ainsi, seuls les verres d'aluminosilicates CNA 58.22.6 et CNA 58.10.6 irradiés seront lixiviés ainsi que le verre ISG irradié à titre de comparaison.

## CONCLUSION DU CHAPITRE 3

L'ensemble des données acquises sur la **structure des verres d'aluminosilicates** de cette étude ont permis de proposer un **modèle structural** :

- L'**aluminium** est présent en **coordenance 4** dans **tous les verres**
  - ⇒ Pas d'aluminium en coordenance 5 dans les verres peralumineux : présence suspectée d'un autre phénomène (triclusters d'oxygène ?)
- Les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  sont préférentiellement **compensés** par les ions  $\text{Na}^+$
- Les **ions calcium** ont tendance à **regrouper les charges négatives** et provoquer :
  - ⇒ Une **distribution plus importante** des espèces  $\text{Q}^n$
  - ⇒ L'apparition de liaisons **Al-O-Al** dans les verres à forte teneur en calcium
  - ⇒ Des **hétérogénéités de répartition** des atomes d'aluminium dans le réseau
- Le **réseau silicaté** est majoritairement composé d'unités :
  - ⇒  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^3$  liées ou non à **un atome d'aluminium** dans les verres **peralcalins**
  - ⇒  $\text{Q}^4$  liées à **2 ou 3 atomes d'aluminium** dans les verres **peralumineux**
- Le **réseau silicaté** est principalement constitué de liaisons :
  - ⇒ **Si-O-Si** et **Si-O-Al** dans les verres **peralcalins**, à l'exception des deux derniers verres de la série 1 (plus forte teneur en calcium) où la présence de liaisons Al-O-Al est suspectée en addition
  - ⇒ **Si-O-Al** et **Al-O-Al** dans les verres **peralumineux**

Il est à noter qu'**un des objectifs de la série 3**, présenté dans le chapitre 2, **ne peut pas être rempli**, à savoir l'étude de l'impact de l'aluminium en coordenance 5 sur l'évolution du verre sous irradiation car l'aluminium est présent en coordenance 4 seulement dans tous les verres de l'étude.

Les **densités** et les **duretés** des verres sains ont également été investiguées dans ce chapitre :

- L'évolution des **densités** en fonction des compositions chimiques est en accord avec les observations de la littérature
  - ⇒ **Diminution** lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  augmente dans la **série 1**, du fait de la **plus faible masse de Na** par rapport à **Ca**
  - ⇒ **Augmentation** linéaire lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente dans la **série 2**, du fait du **remplacement** d'unités  $\text{SiO}_4$  par des unités  $\text{AlO}_4^-$ - $\text{Na}^+$  **plus lourdes**
  - ⇒ **Diminution** dans le domaine **peralcalins** puis **augmentation** dans le domaine **peralumineux** lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  augmente dans la **série 3**
- L'évolution des **duretés** en fonction des compositions chimiques a également été observée :
  - ⇒ **Diminution** lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  augmente dans la **série 1**, du fait de la nature **plus faible** des liaisons **Na-O** par rapport à **Ca-O**
  - ⇒ **Pas de changement** lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente dans la **série 2**
  - ⇒ **Augmentation** lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  augmente dans la **série 3**, corrélée à la **diminution du % NBO**
  - ⇒ **Effet de surface** : **différences** de dureté observées entre les mesures effectuée à **surface (1  $\mu\text{m}$  sondé)** et celles sondant **3.5  $\mu\text{m}$**  pour les verres **peralumineux** de la série 3 et pour le verre **CNA 58.36.6 (pôle sodium)**

Des données de **lixiviation** en test Soxhlet sur 7 jours ont également acquises sur les trois verres d'**aluminosilicates** de la **série 1** contenant du **sodium** et ont été comparées à celles acquises sur le verre de **borosilicates ISG** (verres simplifié inactif possédant la même stœchiométrie en termes d'éléments majoritaires que le verre nucléaire R7T7).

- La **vitesse d'altération** calculée à partir des relâchements en **bore** et en **sodium** pour le verre **ISG** est en accord avec la littérature
  - ⇒ **Congruence** des relâchements des éléments **bore** et **sodium**
  - ⇒ **Incongruence** du **silicium** qui est **retenu** dans une **pellicule altérée**
- Les **vitesses d'altération** en **silicium** calculées pour les verres **CNA 58.22.6** et **CNA 58.10.6** sont plus faibles que celle (en silicium) du verre **ISG**
  - ⇒ Le **silicium** est le seul élément exploitable pour calculer une vitesse d'altération pour ces verres
  - ⇒ Les **vitesses d'altération** sont d'autant plus faibles que le rapport **Na<sub>2</sub>O/CaO** **diminue**
- Le comportement sous eau du verre **CNA 58.36.6 (pôle sodium)** est à part de celui des deux autres verres d'aluminosilicates :
  - ⇒ **Relâchement en solution très important de tous les éléments** (Si, Na et Al)
  - ⇒ **Dislocation de la pastille durant le test**
    - Ce verre est **très peu durable chimiquement**

L'ensemble des données acquises sur les verres sains, présentées dans ce chapitre, serviront de références pour analyser les effets des irradiations.

## CHAPITRE 4 : IRRADIATIONS : EFFET DES DÉPÔTS D'ÉNERGIE D'ORIGINE ÉLECTRONIQUE

<b>4. Irradiations : Effet des dépôts d'énergie d'origine électronique .....</b>	<b>113</b>
4.1. Évolution de la structure atomique des verres après dépôts d'énergie d'origine électronique.....	113
4.1.1. Structure à courte distance des verres irradiés aux électrons : résultats de spectroscopie RPE .....	113
4.1.1.1. Natures des défauts ponctuels produits par l'irradiation aux électrons.....	113
4.1.1.2. Effets de la composition chimique : observations .....	115
4.1.1.3. Effets de la dose d'irradiation : observations.....	117
4.1.1.4. Discussion sur les évolutions de défauts ponctuels observées en fonction de la composition chimique et de la dose d'irradiation .....	119
4.1.1.5. Bilan sur les résultats de spectroscopie RPE .....	121
4.1.2. Structure à courte distance des verres irradiés aux électrons : résultats de spectroscopie RMN MAS.....	122
4.1.3. Structure à moyenne distance des verres irradiés aux électrons et aux ions hélium : spectroscopie micro-Raman .....	126
4.1.3.1. Spectroscopie micro-Raman sur les verres irradiés aux électrons à $4 \times 10^9$ Gy (dans le volume) et aux ions $\text{He}^{2+}$ à une fluence de $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	126
4.1.3.2. Spectroscopie micro-Raman sur les verres irradiés aux électrons $4 \times 10^9$ Gy : différences entre le volume et la surface.....	130

4.1.4.	Analyse de la composition élémentaire des verres irradiés aux électrons et aux ions hélium : spectroscopie ToF-SIMS.....	132
4.1.4.1.	Profils ToF-SIMS des verres sains .....	132
4.1.4.2.	Profils ToF-SIMS des verres après irradiations électroniques.....	132
4.1.5.	Discussion sur les évolutions de la structure des verres après dépôts d'énergie d'origine électronique.....	134
4.2.	Propriétés macroscopiques des verres après irradiations électroniques .....	136
4.2.1.	Évolution de la densité des verres irradiés aux ions He <sup>2+</sup> : interférométrie optique.....	136
4.2.2.	Évolution de la dureté des verres irradiés aux électrons : micro-indentation Vickers ...	138
	Conclusion du chapitre 4 .....	142

## 4. IRRADIATIONS : EFFET DES DÉPÔTS D'ÉNERGIE D'ORIGINE ÉLECTRONIQUE

Dans ce chapitre sont présentés les résultats des caractérisations obtenus sur les verres irradiés aux électrons à différentes doses et aux ions hélium à forte fluence. Ces deux types d'irradiation ont été réalisées afin d'étudier l'effet des dépôts d'énergie d'origine électronique principalement. Comme dans le chapitre 3 sur les verres sains, les résultats sont présentés de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique.

### 4.1. ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE ATOMIQUE DES VERRES APRÈS DÉPÔTS D'ÉNERGIE D'ORIGINE ÉLECTRONIQUE

#### 4.1.1. STRUCTURE À COURTE DISTANCE DES VERRES IRRADIÉS AUX ÉLECTRONS : RÉSULTATS DE SPECTROSCOPIE RPE

Tous les spectres RPE acquis sur les verres sains présentent un signal à environ  $g = 4.3$  attribué aux ions  $Fe^{3+}$  qui proviennent d'impuretés diluées dans les verres (Boizot et al., 2005, 2001; Brodbeck and Bukrey, 1981; Stößer et al., 1996).

Après irradiation aux électrons des verres d'aluminosilicates étudiés, de nouveaux signaux RPE sont détectés autour du facteur de Landé de l'électron libre ( $g_e = 2.0023$ ) (Griscom, 1992; Weil et al., 1995). Ces derniers sont induits par la présence de différents défauts ponctuels paramagnétiques dans le réseau vitreux (Boizot et al., 2005). Tous les spectres RPE expérimentaux acquis sont composés de quatre contributions majoritaires, notées A, B, C et D, (Figure 44) dont la nature est discutée ci-après.

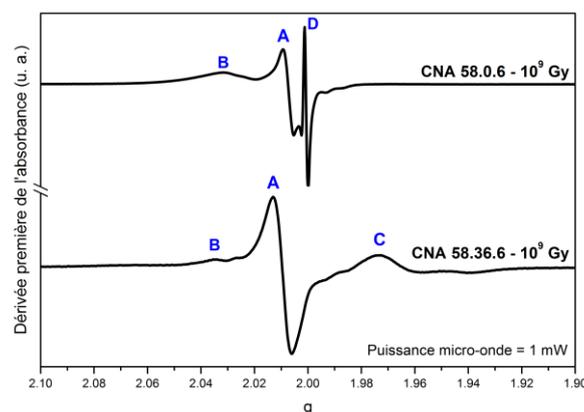


Figure 44. Allure des spectres expérimentaux autour de  $g = 2$  avec les 4 contributions majoritaires A, B, C et D

#### 4.1.1.1. Natures des défauts ponctuels produits par l'irradiation aux électrons

Pour rappel, les interactions d'origine électronique créent des excitons (paires électron-trou) qui peuvent être piégés sous forme de défauts ponctuels relativement stables dans un matériau irradié (Taurines, 2012). La Figure 45 présente quatre spectres RPE expérimentaux dans chacun desquels un type de défauts est prédominant.

Ainsi, le signal « A » est présenté dans la Figure 45a. Deux composantes du tenseur  $g$  sont identifiées autour de  $g_1 = 2.0027$  et  $g_2 = 2.0083$ , soit au-dessus du facteur  $g$  de l'électron libre ( $g_e = 2.0023$ ) (Griscom, 1992; Weil et al., 1995). Ce signal "A" est attribué à des défauts paramagnétiques de type centre-trou créés par l'irradiation et peut être assigné à une distribution de différents centres-trou d'oxygène, c'est-à-dire à des trous piégés sur des atomes d'oxygène. Ces défauts peuvent être des trous piégés sur des radicaux peroxy ( $\text{Si-O-O}^\bullet$ ) appelés centres « Oxy » ( $g_1 = 2.0024$ ,  $g_2 = 2.0110$ ,  $g_3 = 2.0439$ ) (Boizot et al., 2001; Chah et al., 2002; Dutt et al., 1991; Griscom, 1971; Ollier et al., 2004), des trous piégés sur des atomes d'oxygène non pontants « NBOHC » ( $\equiv\text{Si-O}^\bullet$ ) ( $g_1 = 2.0010$ ,  $g_2 = 2.0095$ ,  $g_3 = 2.078$ ) (Boizot et al., 2001, 1998; Imai and Hirashima, 1994; Stapelbroek et al., 1979), et des trous piégés sur des atomes d'oxygène près d'ions alcalins «  $\text{HC}_1$  » ( $\equiv\text{Si-O}^\bullet \text{Na}^+$ ) ( $g_1 = 2.0026$ ,  $g_2 = 2.0088$ ,  $g_3 = 2.0213$ ) (Boizot et al., 2001; Griscom, 1984; Kordas et al., 1982; Ollier et al., 2004) et «  $\text{HC}_2$  » ( $\equiv\text{Si-O}^\bullet \text{M}^+$ ,  $\text{M}$  : cation de plus grand champ de force que  $\text{Na}^+$ ) ( $g_1 = 2.0118$ ,  $g_2 = 2.0127$ ,  $g_3 = 2.0158$ ) (Griscom, 1984). L'identification de la troisième composante  $g_3$  du tenseur  $g$  peut permettre de différencier ces différents centres-trou d'oxygène. Ainsi, le signal RPE présenté Figure 45a pourrait être attribué à des centres Oxy principalement avec la présence d'une composante  $g_3$  autour de 2.04. À noter que le signal dû à la cette composante  $g_3$  des centres Oxy est large et peu intense et peut donc être difficilement indentifiable lorsque d'autres types de centres-trou d'oxygène contribuent aux spectres RPE, comme les centres  $\text{HC}_1$  qui sont également détectés dans certains spectres RPE des verres étudiés. Dans les parties suivantes, le signal « A », défini par les composantes  $g_1$  et  $g_2$  du tenseur  $g$ , est appelé « OHC » soit l'abréviation anglaise de centre-trou d'oxygène (Oxygen Hole Center). Ce signal désigne indifféremment des centres-trou d'oxygène situé à proximité d'un silicium.

La large contribution centrée autour de  $g_3 = 2.032$  et notée « B » sur la Figure 45b est attribuée à des centres-trou d'oxygène situés à proximité d'atomes d'aluminium ( $\equiv\text{Al-O}^\bullet$ ) appelés « Al-OHC » ( $g_1 = 2.0023$ ,  $g_2 = 2.0182$ ,  $g_3 = 2.0353$ ) (Boizot et al., 2001; Chah et al., 2002; Dutt et al., 1991). L'élargissement de ce signal est dû à l'interaction super hyperfine entre le spin du défaut ponctuel ( $S = 1/2$ ) et le spin nucléaire ( $I = 5/2$ ) de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  situé au voisinage.

Le signal « C » présenté Figure 45c est attribué à des électrons piégés (et non pas des trous piégés) avec des composantes du tenseur  $g$  observées autour de  $g_1 = 1.937$  et  $g_{2,3} = 1.973$ , soit en-dessous du facteur  $g$  de l'électron libre. L'allure de ce signal ressemble à ceux induits par les ions  $\text{Ti}^{3+}$  ( $g_1 = 1.939$ ,  $g_2 = g_3 = 1.970$ ) (Lombard et al., 2011a, 2011b) ou par les ions  $\text{Zr}^{3+}$  ( $g = 1.93$ ) (Boizot et al., 1998; Griscom and Ginther, 1989; Mazúr et al., 1995) mais ce signal n'est pas détecté dans les spectres RPE des verres contaminés en  $\text{ZrO}_2$  (Tableau 9). Ce signal serait ainsi dû à la présence d'impuretés susceptibles de capturer des électrons avec un état final réduit ( $S = 1/2$ ).

Le dernier type de défaut ponctuel a un signal RPE très fin centré sur  $g = 1.999$ , noté « D » sur la Figure 45d. Ce signal est attribué à des électrons piégés dans des lacunes sur des atomes de silicium ( $\equiv\text{Si}^\bullet$ ) appelés centres « E' » ( $g = 1.9992$ ) (Boizot et al., 2001; Chah et al., 2002; Griscom and Ginther, 1989; Ollier et al., 2004; Weeks, 1994). À noter que ce défaut a un facteur de Landé isotrope, c'est-à-dire que  $g_1 = g_2 = g_3$ .

Dans ce travail, tous les spectres RPE des verres d'aluminosilicates CNA peuvent être considérés comme une combinaison linéaire de ces quatre signaux de défauts ponctuels paramagnétiques, notés « OHC », « Al-OHC », « C » et « E' ».

Une valeur proportionnelle à la quantité de défauts produits par l'irradiation peut être extraite par double intégration des spectres RPE expérimentaux. La concentration en défauts est ainsi égale à l'intensité multipliée par la largeur de raies au carré. Ainsi, dans les parties suivantes, les changements d'intensité des signaux sont discutés car ils sont représentatifs de l'évolution des concentrations de défauts.

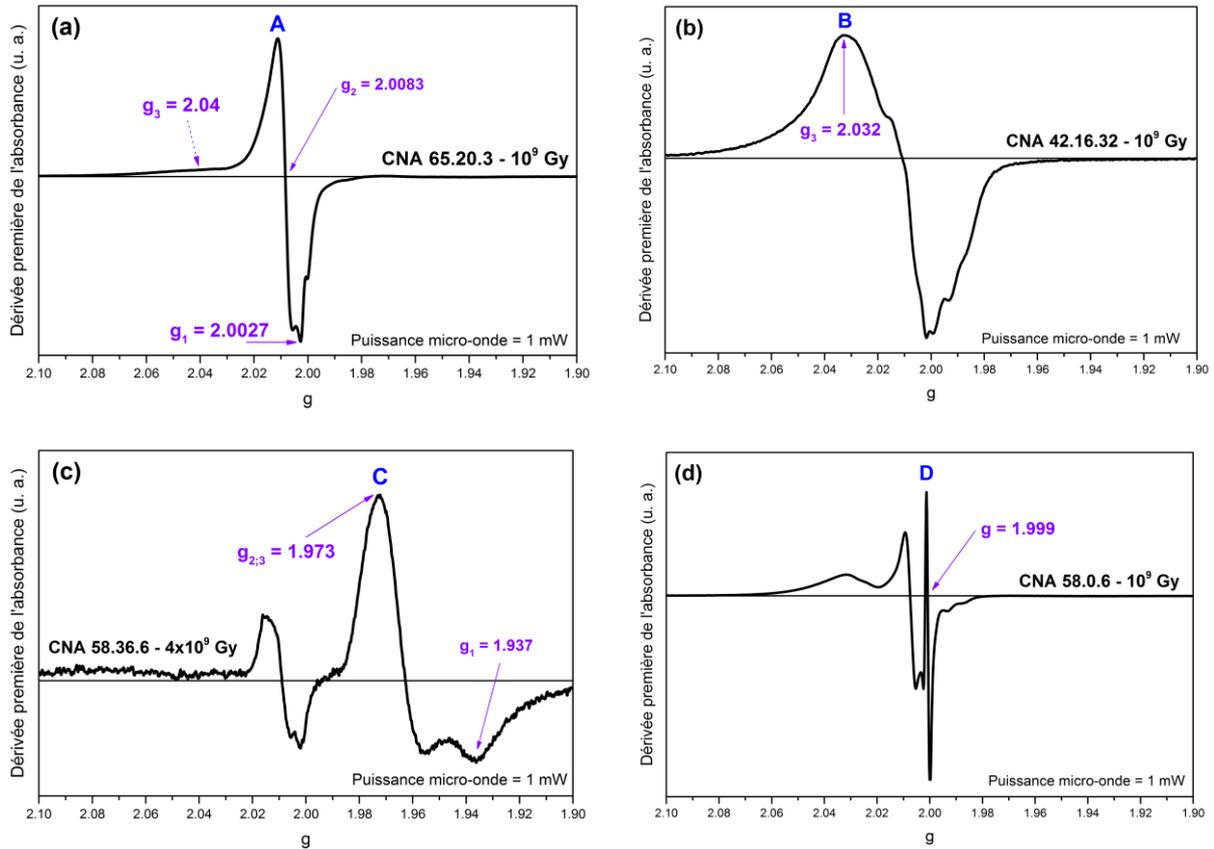


Figure 45. 4 spectres RPE expérimentaux illustrant chacun un type de défauts majoritaire : (a) verre CNA 65.20.3 irradié à  $10^9$  Gy, (b) verre CNA 42.16.32 irradié à  $10^9$  Gy, (c) verre CNA 58.36.6 irradié à  $4 \times 10^9$  Gy et (d) CNA 58.0.6 irradié à  $10^9$  Gy

### 4.1.1.2. Effets de la composition chimique : observations

Dans cette partie les effets de la composition chimique des verres sur la production de défauts paramagnétiques sous irradiations aux électrons sont présentés en observant les évolutions des spectres RPE acquis sur les verres irradiés à  $1 \times 10^9$  Gy soit la dose pour laquelle la concentration totale en défauts paramagnétiques détectés est la plus importante.

La Figure 46a présente les spectres RPE des verres de la série 1 irradiés aux électrons à  $1 \times 10^9$  Gy. Lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue, l'intensité des signaux de défauts augmente et donc une augmentation de la concentration en défaut est observée avec la diminution des teneurs en alcalins dans les verres d'aluminosilicates de la série 1. Plus précisément, les intensités des signaux de défauts Al-OHC et E' augmentent pour les quatre compositions de cette série. L'intensité du signal

OHC augmente aussi lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue, sauf pour la dernière composition de verre qui ne contient pas de  $\text{Na}_2\text{O}$  (pôle calcium : CNA 58.0.6). De plus, la présence des signaux C et E' est anti-corrélée suivant les compositions chimiques, c'est-à-dire que lorsqu'un de ces défauts est détecté le deuxième ne l'est pas. Enfin, l'intensité du signal C est très faible comparée à celles des autres défauts.

Les Figure 46b et Figure 46c présentent les spectres RPE des verres de la série 2 irradiés aux électrons à  $1 \times 10^9$  Gy, pour des puissances micro-onde de 1 et 0.01 mW respectivement. L'évolution de l'intensité du signal de défaut E' n'est pas facilement observable sur les spectres acquis avec une puissance de 1 mW (Figure 46b), tandis qu'une diminution est observée lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente sur les spectres à 0.01 mW (Figure 46c). Lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente, les intensités des signaux de défauts OHC et E' diminuent fortement, tandis que l'intensité du signal de défaut Al-OHC augmente légèrement (voir le zoom sur la Figure 46b). De plus, une autre contribution observée vers  $g_3 = 2.02$  et attribuée aux défauts  $\text{HC}_1$  augmente très légèrement lorsque le rapport augmente.

Les Figure 46d et Figure 46e présentent les spectres RPE des verres de la série 3 irradiés aux électrons à  $1 \times 10^9$  Gy, pour des puissances micro-onde de 1 et 0.01 mW respectivement. Lorsque la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente, les intensités des signaux OHC et E' diminuent, comme dans la série 2 (Figure 46b et Figure 46c), tandis que l'intensité du signal Al-OHC augmente très fortement. À noter que les spectres RPE des trois derniers verres peralumineux (CNA 44.17.28, CNA 43.17.30 et CNA 42.16.32) sont très similaires.

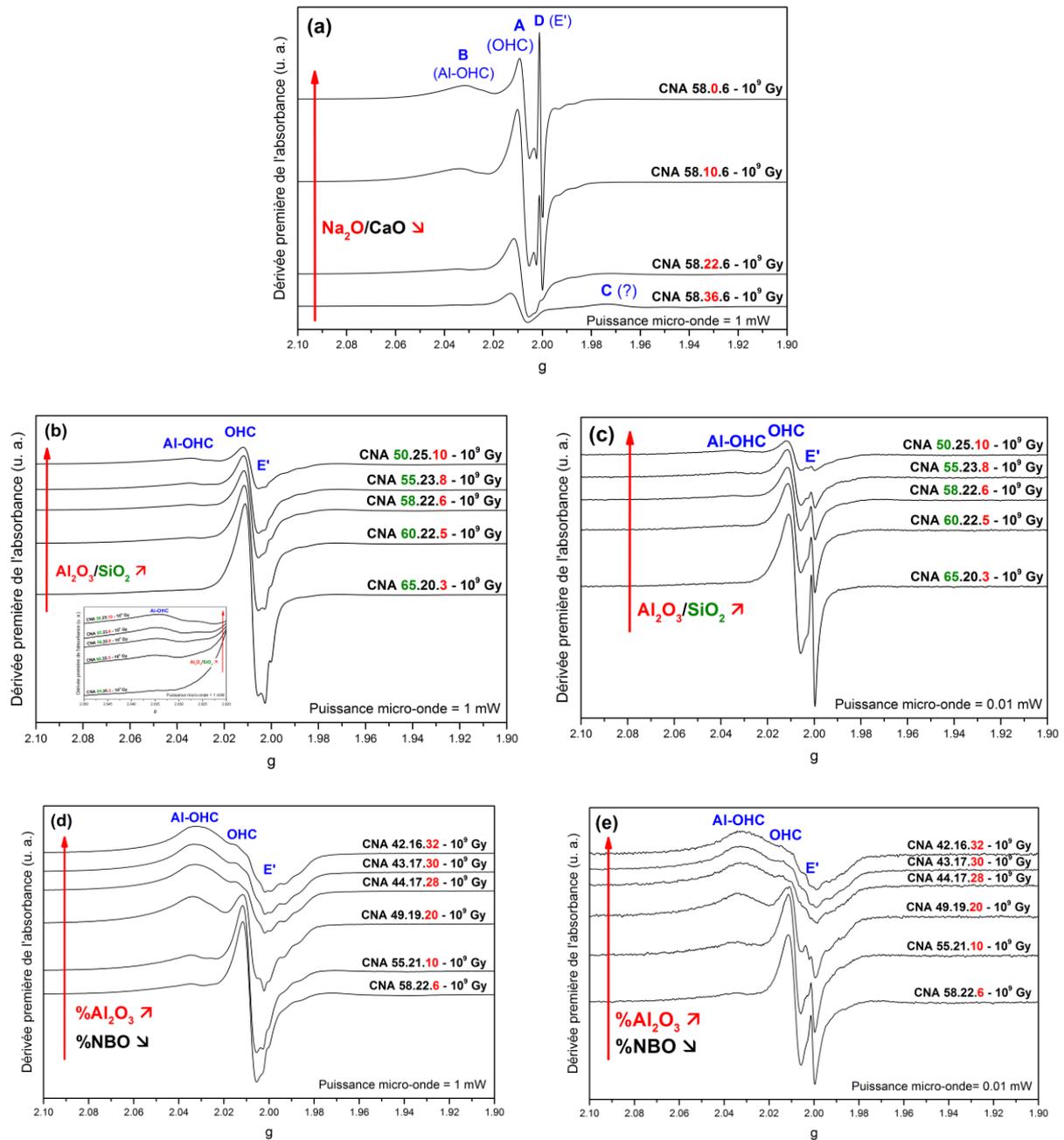


Figure 46. Spectres RPE des verres irradiés aux électrons à  $1 \times 10^9$  Gy des (a) série 1 (puissance micro-onde de 1 mW), (b) et (c) série 2 (1 et 0.01 mW) et (d) et (e) série 3 (1 et 0.01 mW)

#### 4.1.1.3. Effets de la dose d'irradiation : observations

La Figure 47 montre les spectres RPE de six verres d'aluminosilicates, plus précisément deux verres par série, irradiés aux électrons à des doses de  $10^6$  Gy,  $10^7$  Gy,  $10^9$  Gy et  $4 \times 10^9$  Gy. Les autres compositions de verre étudiées présentent des évolutions similaires en fonction de la dose d'irradiation. Les spectres des verres irradiés à  $10^5$  Gy et  $10^8$  Gy ne fournissent pas d'information supplémentaire et ne sont pas montrés ici pour des raisons de lisibilité.

Plusieurs tendances d'évolution des intensités des signaux RPE sont observées lorsque la dose intégrée dans le verre augmente. En effet, entre  $10^5$  et  $10^7$  Gy, il n'y a pas ou très peu d'évolution des spectres pour tous les verres d'aluminosilicates étudiés à l'exception du verre CNA 65.20.3 où une

augmentation de l'intensité du signal E' est détectée (Figure 47c, avec une puissance micro-onde de 0.01 mW). Entre  $10^7$  et  $10^9$  Gy, toutes les intensités de signaux de défaut augmentent fortement sauf pour le verre CNA 65.20.3 où l'intensité du signal E' diminue (Figure 47c) et pour le verre CNA 58.36.6 pour lequel aucun changement d'intensité n'est observé pour les signaux de défauts OHC et Al-OHC (Figure 47a). Enfin, entre  $10^9$  et  $4 \times 10^9$  Gy, les intensités des signaux de défaut OHC, Al-OHC et E' diminuent avec la dose, seule l'intensité du signal C augmente pour le verre CNA 50.25.10 (Figure 47d) et reste constante pour le verre CNA 58.36.6 (Figure 47a).

Une anti-corrélation dans la présence des signaux C et E' est également observée dans les deux derniers verres en fonction de la dose. En effet, pour le verre CNA 50.25.10, le signal E' est présent pour des doses inférieures ou égale à  $10^9$  Gy et absent à  $4 \times 10^9$  Gy, dose à laquelle le signal C est détecté (Figure 47d). Dans le cas du verre CNA 58.36.6, le signal C est observé pour toutes les doses, de même que l'absence du signal E' (Figure 47a).

## 4.1 ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE ATOMIQUE DES VERRS APRÈS DÉPÔTS D'ÉNERGIE D'ORIGINE ÉLECTRONIQUE

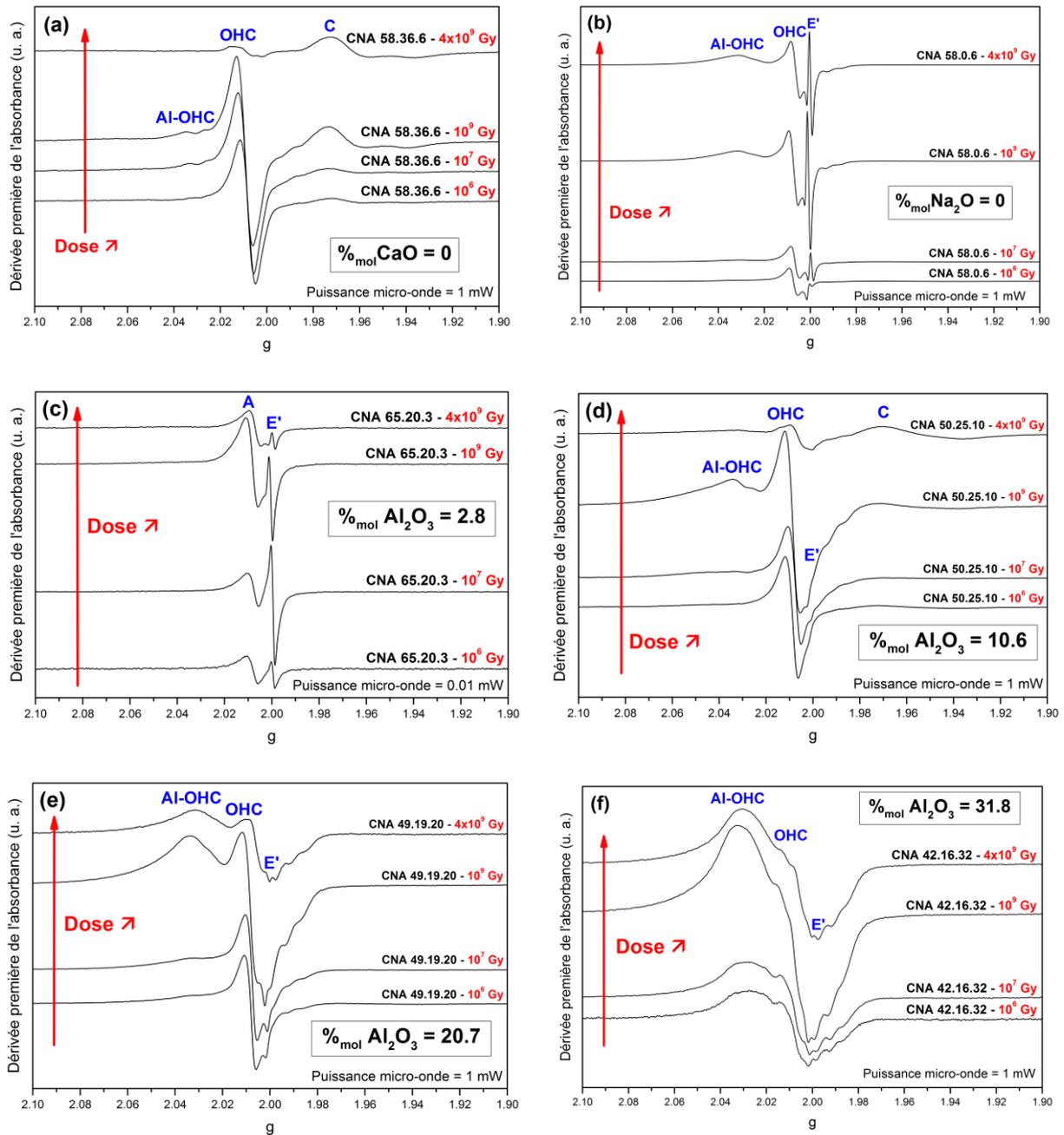


Figure 47. Spectres RPE des verres (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.0.6, (c) CNA 65.20.3, (d) CNA 50.25.10, (e) CNA 49.19.20 et (f) CNA 42.16.32, irradiés aux électrons à des doses de  $1 \times 10^6$  Gy,  $1 \times 10^7$  Gy,  $1 \times 10^9$  Gy et  $4 \times 10^9$  Gy

### 4.1.1.4. Discussion sur les évolutions de défauts ponctuels observées en fonction de la composition chimique et de la dose d'irradiation

Dans la première série, il semble que lorsque la teneur en CaO augmente, la production de défauts autour des cations  $\text{Al}^{3+}$  (AI-OHC) soit plus importante par rapport à la création de défauts autour des cations  $\text{Si}^{4+}$  (OHC). Cette évolution pourrait être due à des contraintes locales induites par les cations  $\text{Ca}^{2+}$  autour des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  (Stebbins and Xu, 1997) et qui favoriseraient la production de défauts de type AI-OHC. De plus, les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  sont préférentiellement compensés par les ions sodium vis-à-vis des ions calcium, ce qui suggère que les associations  $\text{AlO}_4^- \text{Na}^+$  sont plus stables

que les associations  $\text{AlO}_4^- \text{Ca}^{2+}$ . Cela suggère que les ions compensateurs de charge possédant un grand champ de force comme  $\text{Ca}^{2+}$  favoriseraient la production de défauts Al-OHC par rapport aux ions  $\text{Na}^+$  en compensateur de charge dans une situation similaire (Dutt et al., 1991). Dans la série 2, avec l'augmentation du rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , l'intensité du signal OHC diminue plus fortement que n'augmente l'intensité du signal Al-OHC (Figure 46b et Figure 46c). Pour rappel, la concentration en défauts est égale à l'intensité multipliée par la largeur de raies au carré. Ainsi, l'observation précédente suggère que les centres-trou d'oxygène sont générés plus efficacement autour des cations  $\text{Si}^{4+}$  (défauts Oxy et  $\text{HC}_1$ ) que des cations  $\text{Al}^{3+}$  (défauts Al-OHC) dans ces verres. Dans cette série, du fait de l'excès d'ions sodium (Tableau 9 et Tableau 10), tous les tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  sont compensés par des cations  $\text{Na}^+$ , donc la teneur en CaO n'a pas ou peu d'influence sur les évolutions observées dans la seconde série. Dans la série 3, il semble que les centres-trou d'oxygène sont générés plus facilement autour des cations  $\text{Al}^{3+}$  que dans la série 2 quand la teneur en aluminium augmente (Figure 46d et Figure 46e). Cette évolution peut être due à la plus haute teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et/ou à la participation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  à la compensation de charge des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  (à partir du verre CNA 49.19.20 jusqu'au verre CNA 42.16.32). La formation et la stabilisation des centres-trou d'oxygène autour des cations  $\text{Al}^{3+}$  (défauts Al-OHC) pourraient être favorisées par la présence de cations  $\text{Ca}^{2+}$  en compensateurs de charge au voisinage de ces derniers. Des hypothèses similaires ont été faites dans des verres de borosilicates pour des centres-trou d'oxygène situés à proximité d'atomes de bore ( $\equiv\text{B}-\text{O}^\circ$ ) appelés « BOHC » (Dutt et al., 1991).

Les irradiations de verres par des électrons produisent des électrons et des trous en même quantité. Cependant, les mesures RPE présentées dans cette étude montrent que la quantité de trous piégés détectés (défauts Oxy, Al-OHC et  $\text{HC}_1$ ) est bien plus importante que celle d'électrons piégés (défauts E' et C). Ce résultat précédemment observé dans la littérature pour la production de défauts dans les verres de silice (Galeener et al., 1993), de borates (Griscom, 1974) et de borosilicates (Griscom et al., 1976) pourrait être expliqué par la nature non-paramagnétique de certains électrons piégés dans les verres d'oxydes. Les électrons peuvent être piégés par des processus de réduction d'impuretés tels que des ions métalliques de transition comme  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  (Mohapatra et al., 2010) ou des ions alcalino-terreux tels  $\text{Sm}^{3+}$  (Malchukova et al., 2007) ou  $\text{Eu}^{3+}$  (Mohapatra et al., 2011b) par exemple. Une autre source de pièges à électron pour les excitons produits lors de l'irradiation pourrait être due à des processus de réduction d'atomes d'oxygène du réseau vitreux résultant à la production d'oxygène moléculaire (Dutt et al., 1991).

Le défaut « C » est détecté dans les verres d'aluminosilicates possédant les plus hautes teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$ , soit CNA 58.36.6 et CNA 50.25.10 (voir Tableau 9), mais la nature de ce dernier reste incertaine dans ce travail. Différentes hypothèses pourraient expliquer la création de ce type d'électron piégé. La première est un état d1 ( $S = 1/2$ ) d'une impureté cationique dans les compositions chimiques des verres d'aluminosilicates (Mohapatra et al., 2011a). Le défaut C pourrait ainsi résulter de processus de capture d'électron sur des ions  $\text{Ti}^{4+}$  (Lombard et al., 2011a) ou  $\text{Zr}^{4+}$  (Griscom and Ginther, 1989) durant l'irradiation. Cependant, les lots de verre contaminés en  $\text{ZrO}_2$  durant les étapes de synthèse (voir Tableau 9) ne présentent pas le signal du défaut paramagnétique C sur leurs spectres RPE. La seconde hypothèse est associée à piège à électrons sur les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . La littérature a montré l'existence de ce type de défaut autour de 1.9989 (Dutt et al., 1991) mais dans nos verres d'aluminosilicates, il n'y a aucune corrélation entre la teneur en défaut C et la proportion de CaO dans le verre. Une dernière possibilité, publiée dans la littérature, a été observée dans des verres de

silicates irradiés par des mesures de spectroscopie RPE à basse température. Ce type d'électron piégé a ainsi été corrélé à des clusters de  $\text{Na}_6^{5+}$  (Griscom, 1974), mais le temps de relaxation de ce défaut est trop court pour être détecté avec des mesures RPE à température ambiante. Il est difficile d'attribuer ce défaut C car sa concentration reste faible dans tous les verres irradiés de cette étude. De plus, déterminer la nature et la teneur des impuretés n'est pas simple dans ces verres complexes. Cependant, l'anti-corrélation observée sur la présence des défauts C et E' montre une compétition entre ces deux types d'électrons piégés. L'origine de ce phénomène n'est pas encore comprise.

Les évolutions de concentrations en défauts pourraient être liées aux évolutions de la structure du verre à plus grande distance. Deux hypothèses allant dans ce sens peuvent être discutées. Premièrement, les défauts ponctuels seraient précurseurs des évolutions structurales et seraient consommés progressivement avec ces dernières. Dans ce cas, un équilibre existerait entre la production et la consommation des défauts. Ainsi, peu d'évolutions de concentrations de défauts seraient observés avec l'augmentation de la dose car toutes les mesures RPE sont effectuées après les irradiations et donc après les évolutions de structure éventuelles. Deuxièmement, les défauts ponctuels s'accumuleraient avec l'augmentation de la dose comme dans le verre de silice (Agnello et al., 2001) jusqu'à atteindre une concentration assez importante pour induire des évolutions structurales. Pour les verres d'aluminosilicates étudiés dans ce travail, il semble que la seconde hypothèse est observée avec l'augmentation des concentrations en défauts avec la dose entre  $10^7$  et  $10^9$  Gy, suivie d'une forte diminution entre  $10^9$  et  $4 \times 10^9$  Gy.

### 4.1.1.5 Bilan sur les résultats de spectroscopie RPE

Les résultats de spectroscopie RPE indiquent que les **collisions électroniques à faible pouvoir d'arrêt** (irradiations aux électrons) provoquent la **création** d'une quantité significative de **défauts ponctuels** dans le réseau vitreux des verres d'aluminosilicates de calcium et de sodium, dont les **évolutions** dépendent des **compositions chimiques** des verres et des **doses** d'irradiation.

Les **spectres RPE** des verres irradiés peuvent être considérés comme une **combinaison linéaire** de quatre contributions de défauts notés dans cette partie : **OHC, Al-OHC, E' et C**.

L'**efficacité de production des défauts varie** suivant la **composition chimique** des verres avec, par exemple, des centres-trou d'oxygène générés plus facilement au voisinage des cations  $\text{Si}^{4+}$  que des cations  $\text{Al}^{3+}$  dans la série 2 alors que l'inverse est observé dans la série 3. L'**efficacité de production** des défauts **Al-OHC augmente** lorsque les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ont un rôle de **compensateur de charge** autour des tétraèdres d'aluminium à la place ou en complément des ions  $\text{Na}^+$ .

Enfin, la **concentration totale en défaut augmente avec la dose de  $10^5$  à  $10^9$  Gy puis diminue entre  $10^9$  et  $4 \times 10^9$  Gy**.

Pour aller plus loin dans la compréhension des dynamiques de créations de défauts dans ce type de système vitreux, un important travail est encore à réaliser. Ainsi, il faudrait réaliser des recuits des pastilles à différentes températures afin de vérifier les attributions de défauts, chaque défaut ayant un domaine de stabilité en température qui lui est propre. De plus, la simulation des spectres RPE permettrait de différencier plus précisément les contributions de chaque défaut et d'accéder ainsi à leur concentration par rapport aux autres. Ces deux points ne seront pas traités au cours de cette thèse.

### 4.1.2. STRUCTURE À COURTE DISTANCE DES VERRES IRRADIÉS AUX ÉLECTRONS : RÉSULTATS DE SPECTROSCOPIE RMN MAS

Les Figure 48 et Figure 49 présentent respectivement les spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de six verres et les spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  et du  $^{29}\text{Si}$  du verre CNA 58.36.6, avant et après irradiations aux électrons à des doses de  $10^5$  Gy,  $10^7$  Gy,  $10^8$  Gy,  $10^9$  Gy et  $4 \times 10^9$  Gy.

Les spectres acquis sur les verres irradiés à des doses inférieures à  $10^9$  Gy ne montrent aucune évolution structurale significative (ou très peu) et peu d'évolution à  $10^9$  Gy, à l'exception du verre CNA 65.20.3 en RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  (Figure 48d). Pour ce dernier, entre le verre sain et celui irradié à  $10^9$  Gy, le pic de  $^{27}\text{Al}$  se décale légèrement vers les plus basses fréquences de -1.5 ppm sans s'élargir, ce qui implique un léger changement de l'environnement de l'aluminium sans changement de coordinence. Hormis le cas précédent, la plupart des changements notables sont observés entre  $10^9$  Gy et  $4 \times 10^9$  Gy. L'ensemble des spectres RMN MAS acquis sur les verres sains et irradiés aux électrons à  $1 \times 10^9$  et  $4 \times 10^9$  Gy sont présents dans l'ANNEXE D.

Dans la série 1, à  $4 \times 10^9$  Gy, les spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  montrent un faible élargissement du pic vers les basses fréquences (Figure 48a, b et c), ce qui traduit une augmentation du désordre autour des atomes d'aluminium sans changement de coordinence de ces derniers. Cette évolution s'atténue lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue jusqu'à disparaître pour le verre CNA 58.0.6 (Figure 48c). Le rôle compensateur des ions calcium dans ce dernier verre semble stabiliser l'environnement de l'aluminium sous irradiation.

Une évolution similaire, soit un décalage du pic vers les basses fréquences sans changement de coordinence de l'aluminium, est observée sur les spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  des verres de la série 2. Cet effet est très marqué pour le verre CNA 65.20.3 (Figure 48d) mais l'est beaucoup moins dans les quatre autres verres de la série pour lesquels ce décalage est d'autant moins visible que le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente (Figure 48e). Le cas du verre CNA 65.20.3 est assez particulier car ce dernier ne contient que 2.8 %<sub>mol</sub> d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tableau 9) et présente pourtant la plus modification de l'environnement de l'aluminium après irradiations aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy. Il est utile de rappeler que les verres de cette série contiennent entre 30 et 33 %<sub>mol</sub> de NBO (Tableau 10). Ainsi, l'augmentation du nombre de tétraèdres d'aluminium au sein des verres de la série 2, lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente, semble stabiliser l'environnement de l'aluminium. La charge négative d'un tétraèdre d' $\text{AlO}_4^-$  n'est pas obligatoirement compensée par un seul ion  $\text{Na}^+$  mais peut l'être par plusieurs ions de façon pondérée. Cette hypothèse peut impliquer l'existence de sites mixtes où les ions peuvent être à la fois compensateur de charge et modificateurs de réseau (Angeli et al., 2013). Ainsi, l'augmentation du nombre de tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  dans le réseau pourrait limiter la diffusion des ions sodium sous irradiation le long des éventuels chemins de percolation en les gardant (piégeant) autour d'eux en tant que compensateurs de charge total ou partiel.

Dans la série 3 (Figure 48f), aucune modification significative des spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  n'est observée après irradiations aux électrons. L'aluminium reste donc en coordinence 4. Cette absence d'évolution peut être dûe à la fois à la forte teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans ces verres et à la participation des ions calcium à la compensation de charge des tétraèdres d'aluminium à partir du verre CNA 49.19.20 lorsque la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente.

Les spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  de l'ensemble des verres d'aluminosilicates ne montrent pas de changement notable autre qu'un très léger élargissement du pic (ANNEXE D) après irradiation aux électrons à 1 et  $4 \times 10^9$  Gy. Pour illustrer cette absence d'évolution, les spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  du verre CNA 58.36.6, soit un des verres qui évoluent le plus sous irradiation, sont présentés Figure 49a.

L'environnement du silicium ne varie pas sous irradiation électronique sauf dans le cas du verre CNA 58.36.6 (Figure 49b), pour lequel un décalage du pic, de -83.5 à -84.5 ppm ainsi qu'un élargissement vers les basses fréquences sont observés. Cette évolution pourrait se traduire par une légère augmentation de la polymérisation moyenne des tétraèdres de silicium (Angeli et al., 2011; Maekawa et al., 1991) ou par une interaction moins importante des atomes de silicium avec ceux d'aluminium (Lee and Stebbins, 1999), à l'inverse de l'évolution vers les hautes fréquences dans les verres sains de la série 2 lorsque que le  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente (partie 3.1.1.3).

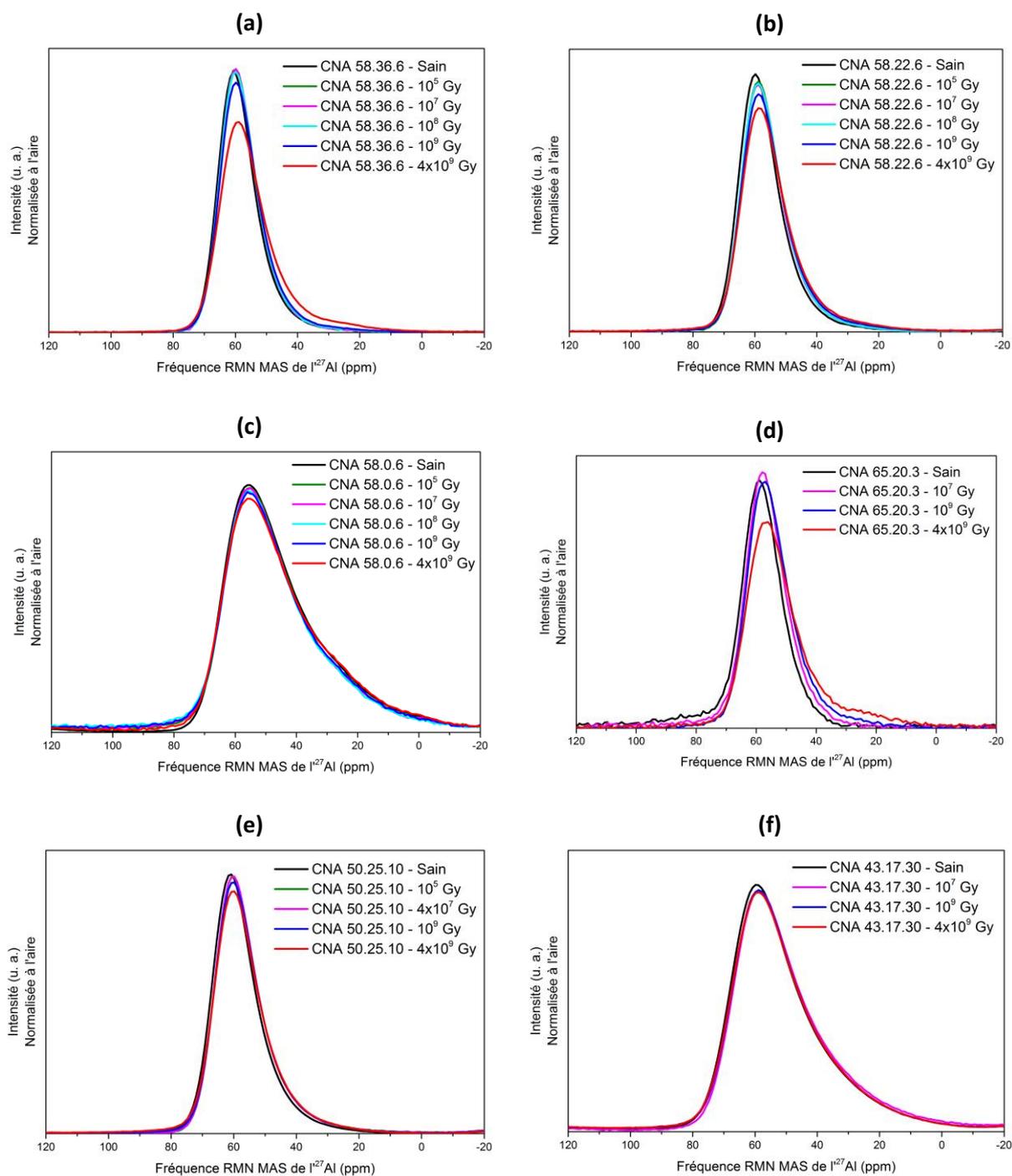


Figure 48. Spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  normalisés à l'aire, des verres (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.22.6 (c) CNA 58.0.6, (d) CNA 65.20.3, (e) CNA 50.25.10 et (f) CNA 43.17.30, sains et irradiés aux électrons à des doses allant de  $1 \times 10^5$  Gy à  $4 \times 10^9$  Gy

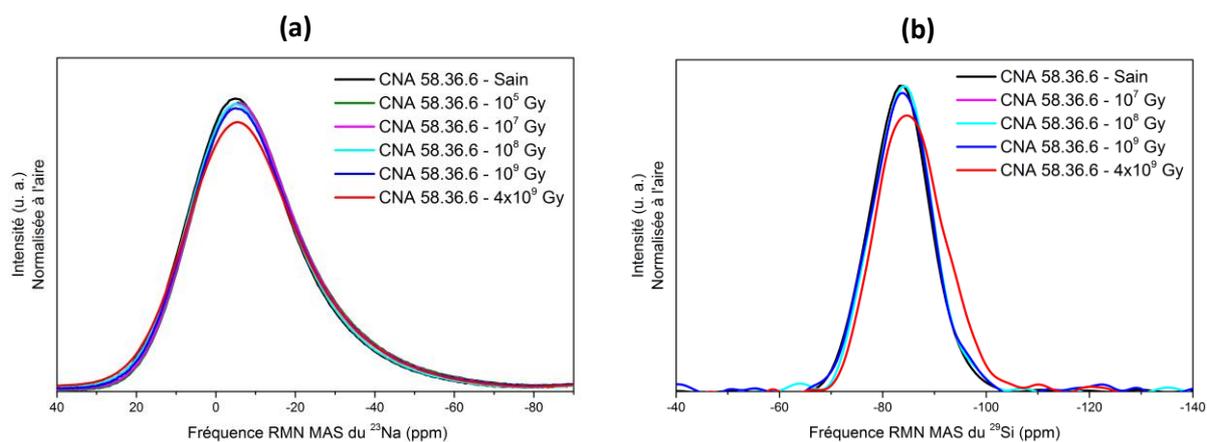


Figure 49. Spectres RMN MAS du (a)  $^{23}\text{Na}$  et (b)  $^{29}\text{Si}$  normalisés à l'aire, du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) sains et irradiés aux électrons à des doses allant de  $1 \times 10^5$  Gy à  $4 \times 10^9$  Gy

Pour aller un peu plus loin, un verre d'aluminosilicates présentant la même composition que le verre CNA 58.22.6 a été synthétisé par Patrick Jollivet<sup>21</sup> en l'enrichissant en  $^{17}\text{O}$ , noté CNA 58.22.6- $^{17}\text{O}$ . Ce verre a été irradié sous forme de poudre sur la plateforme SIRIUS jusqu'à atteindre une dose de  $5 \times 10^9$  Gy afin d'observer ou non un changement de la connectivité des liaisons. La Figure 50 présente les spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  et de l' $^{17}\text{O}$  de ce verre enrichi avant et après irradiation.

Ainsi, après irradiation à  $5 \times 10^9$  Gy, l'environnement du silicium change légèrement dans le verre CNA 58.22.6- $^{17}\text{O}$  (Figure 50a) avec un décalage du pic, de -82.9 à -83.6 ppm ainsi qu'un élargissement vers les plus basses fréquences. Cette évolution est similaire mais moindre que celle du verre CNA 58.36.6 irradié à  $4 \times 10^9$  Gy (Figure 49b). Elle pourrait donc traduire de la même façon une légère augmentation de la polymérisation moyenne des tétraèdres de silicium ou une interaction moins importante des atomes de silicium avec ceux d'aluminium. Par contre, il est à noter que le verre CNA 58.22.6 (non enrichi) irradié à  $4 \times 10^9$  Gy (ANNEXE D) ne présente pas d'évolution de son spectre RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$ . Cette différence pourrait être due à un effet de la dose entre  $4 \times 10^9$  et  $5 \times 10^9$  Gy.

Le spectre RMN MAS de l' $^{17}\text{O}$  (Figure 50b) ne semble pas présenter de changement significatif après irradiation aux électrons à  $5 \times 10^9$  Gy, ce qui est confirmé par les spectres RMN MQMAS de l' $^{17}\text{O}$  (Figure 50c) dans lesquels aucun changement de connectivité des liaisons n'est observé après irradiation.

<sup>21</sup> DEN, MAR, DE2D, SEVT, LCLT - CEA Centre d'Etudes de Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

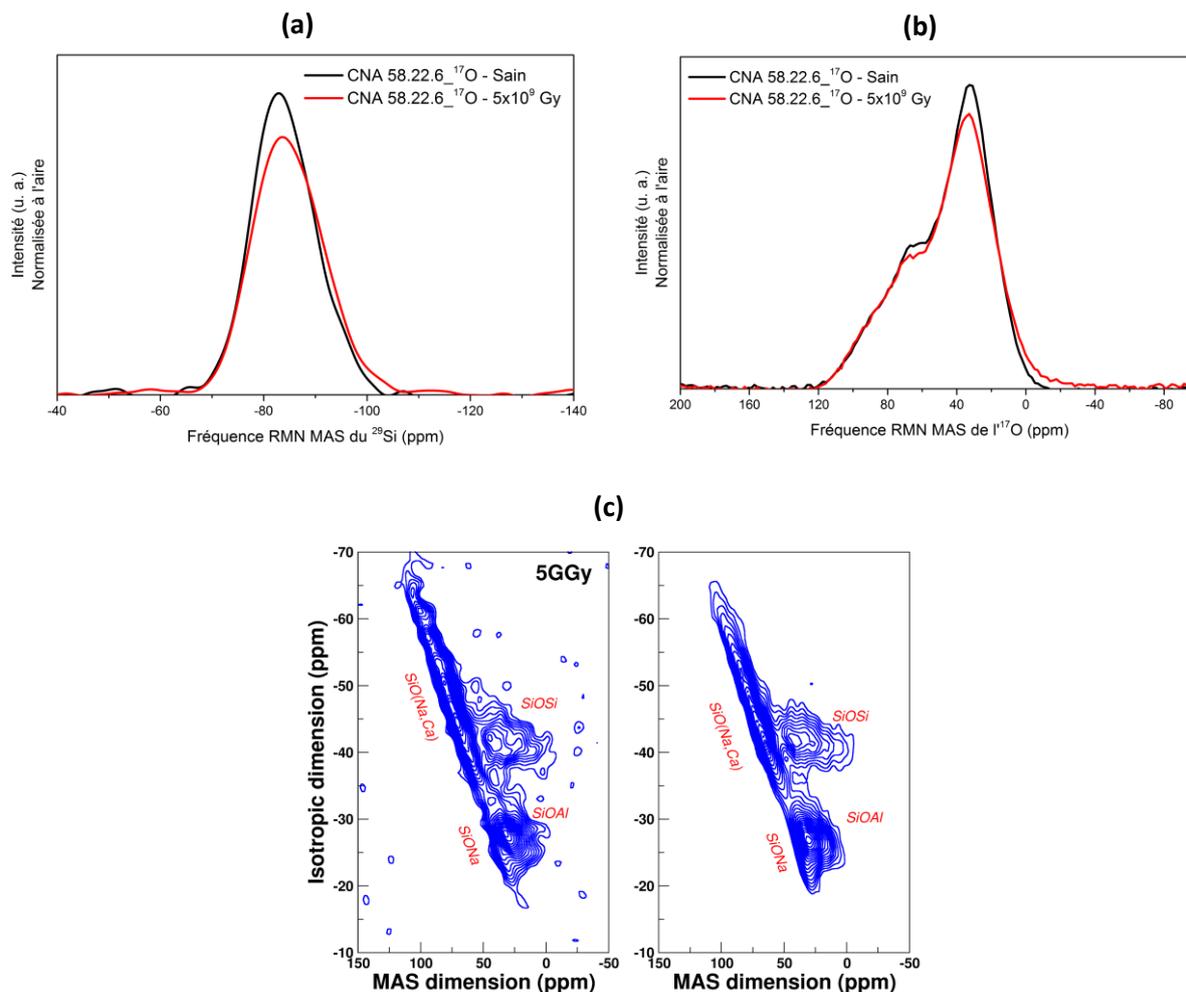


Figure 50. Spectres RMN MAS (a) du  $^{29}\text{Si}$ , (b) de  $^{17}\text{O}$  normalisés à l'aire et (c) spectres RMN MQMAS de  $^{17}\text{O}$  du verre CNA 58.22.6 enrichi en  $^{17}\text{O}$ , sains et irradiés aux électrons à très forte dose ( $5 \times 10^9$  Gy)

#### 4.1.3. STRUCTURE À MOYENNE DISTANCE DES VERRES IRRADIÉS AUX ÉLECTRONS ET AUX IONS HÉLIUM : SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN

##### 4.1.3.1. Spectroscopie micro-Raman sur les verres irradiés aux électrons à $4 \times 10^9$ Gy (dans le volume) et aux ions $\text{He}^{2+}$ à une fluence de $5 \times 10^{16}$ ions/cm $^2$

Tous les spectres Raman acquis sur les verres sains et ceux irradiés aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy (acquis dans le volume) et aux ions  $\text{He}^{2+}$  à une fluence de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm $^2$  sont montrés dans la première partie de l'ANNEXE E. Les spectres de six de ces verres sont présentés dans la Figure 51.

Les spectres Raman des verres irradiés par ces deux types de particules sont très semblables, sauf pour le verre CNA 58.22.6 (Figure 51b) dont le cas est détaillé ci-après. Les modes de vibration de liaisons et d'angles détectés par spectroscopie Raman sont ainsi affectés de la même façon après irradiation aux électrons et aux ions  $\text{He}^{2+}$  (Figure 51). Les dommages produits dans ces deux cas sont très majoritairement dus à des interactions d'origine électronique dont les doses déposées sont du même ordre de grandeur, soit  $6 \times 10^9$  Gy pour les ions  $\text{He}^{2+}$  et  $4 \times 10^9$  Gy pour les électrons, mais avec des pouvoirs d'arrêt vis-à-vis des ions  $\text{He}^{2+}$  (fort) et des électrons (faible) différents. Il semble donc que le pouvoir d'arrêt des verres vis-à-vis de ces deux particules n'ait pas d'effet significatif dans cette gamme de doses. Il est donc possible de faire des analogies entre les évolutions observées en

spectroscopie Raman pour ces deux types d'irradiation. Dans les paragraphes suivants les évolutions des spectres après irradiations sont discutées suivant les compositions chimiques des verres. À noter que les intensités relatives des bandes Raman pour un même verre avant et après irradiation sont quantitatives entre elles (observations Raman non quantitatives directement sans prendre en compte les différences de section efficaces de diffusion Raman des différents modes). Pour plus de simplicité les deux types d'irradiations seront désignés par le terme « irradiation électronique ».

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, les spectres Raman des verres CNA 58.22.6 irradiés aux électrons et aux ions hélium sont différents (Figure 51b). Ainsi, après irradiation aux électrons, aucune modification notable du spectre n'est observée par rapport au spectre du verre sain, tandis qu'après irradiation aux ions hélium des changements sont visibles dans la bande intermédiaire et dans la bande des hautes fréquences. En effet, la bande initialement à  $628\text{ cm}^{-1}$  diminue légèrement en intensité et se décale vers les plus basses fréquences ( $613\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui pourrait traduire une augmentation de l'angle moyen des liaisons Si-O-Si après irradiation. Dans la région des hautes fréquences, un épaulement est visible vers  $875\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être due aux vibrations de liaisons dans des unités  $Q^1$  (Trcera et al., 2011), et une diminution de l'intensité de la bande à  $1060\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux  $Q^3$ -(Na, Ca) est observée. La différence observée entre l'irradiation aux électrons et celle aux ions hélium pour ce verre en particulier n'est pas expliquée à l'heure actuelle. À noter que dans les trois verres peralumineux de la série 3 (Figure 51f), une légère différence est aussi observée entre les spectres des deux types d'irradiation avec, dans le cas de l'irradiation aux ions  $\text{He}^{2+}$ , une légère diminution en intensité de la bande à  $510\text{ cm}^{-1}$  précédemment attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Al-O-Al (partie 3.1.2.1.2).

Dans la série 1, à l'exception du verre CNA 58.22.6 irradiés aux ions hélium, seuls les spectres des verres CNA 58.36.6 et CNA 58.0.6 présentent des modifications avant et après irradiations électroniques (Figure 51a et c).

Ainsi, dans le verre CNA 58.36.6 (pôle sodium), une diminution de la largeur de la bande autour de  $570\text{ cm}^{-1}$  est observée après irradiation électronique, ce que se traduit par une distribution moins importante des angles de liaison Si-O-Al. Dans le domaine des hautes fréquences ( $825\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ), une inversion en intensité des contributions  $Q^2$ -Na (faible augmentation) et  $Q^3$ -Na (diminution) est observée, ainsi que l'apparition d'une contribution vers  $875\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être due aux vibrations de liaisons dans des unités  $Q^1$  (Trcera et al., 2011). Les évolutions visibles dans la bande des  $Q^n$  pourraient indiquer un déplacement de l'équilibre «  $2Q^3 = Q^2 + Q^4$  » vers la droite sous irradiation électronique. Pour rappel, la contribution  $Q^4$ [OAl] n'est pas un mode de vibration qui provoque une variation importante de la polarisabilité du milieu et est donc peu actif en spectroscopie Raman, au contraire des espèces  $Q^4$ [kAl] avec  $k \geq 1$ . En considérant que dans les verres de la série 1 les tétraèdres de silicium sont liés à un nombre moyen d'atome d'aluminium d'environ 0.7 et possèdent entre 1 et 1.7 atomes d'oxygène non pontants par tétraèdre de silicium (Tableau 10), il n'est pas surprenant de ne pas voir une augmentation significative dans ce domaine de fréquence d'une bande «  $Q^4$  ».

Les spectres du pôle calcium (CNA 58.0.6, Figure 51c) présentent beaucoup moins d'évolutions sous irradiation. Une faible diminution de l'intensité de la contribution à  $510\text{ cm}^{-1}$  et un très léger décalage de la bande des  $Q^n$  vers les basses fréquences sont observés après irradiation dans ce verre. La première observation pourrait indiquer une diminution du nombre de vibrations d'angle Al-O-Al dans

le réseau. Le décalage de la bande des  $Q^n$  pourrait être dû à la présence d'un peu plus d'atomes d'aluminium en moyenne dans le voisinage des unités  $Q^n$  (McMillan et al., 1982; McMillan and Piriou, 1982; Mysen, 1988; Neuville et al., 2004b; Seifert et al., 1982). Les irradiations électroniques semblent ainsi provoquer dans le verre CNA 58.0.6 des ruptures de liaisons Al-O-Al, et ainsi favoriser un meilleur mélange entre les atomes d'aluminium et de silicium, soit la présence de plus d'atomes d'aluminium au voisinage des tétraèdres de silicium. Ces changements restent toutefois assez faibles. Donc l'ajout de CaO au détriment de  $Na_2O$  dans les compositions chimiques des verres de la série 1 semble stabiliser le réseau vitreux sous irradiation électronique vis-à-vis des observations micro-Raman.

Dans les verres de la série 2, aucune modification de spectre n'est observée dans le domaine des basses fréquences après irradiation électronique, seul le domaine des hautes fréquences est modifié. Ainsi, une inversion de l'intensité des contributions  $Q^2[kAl]$ -(Na, Ca) (augmentation) et  $Q^3[kAl]$ -(Na, Ca) (diminution) est observée pour le verre CNA 65.20.3 (Figure 51d), qui pourrait indiquer un déplacement de l'équilibre «  $2Q^3 = Q^2 + Q^4$  » vers la droite, comme pour le verre CNA 58.36.6 (Figure 51a). De légères diminutions de la bande  $Q^n$  sont également visibles pour les verres CNA 55.23.8 et CNA 50.25.10 (très faible) (Figure 51e). La distribution des unités polymérisées est modifiée sous irradiation dans ces verres. Les spectres Raman des verres de la série 2 semblent évoluer de manière moins importante sous irradiation lorsque le rapport  $Al_2O_3/SiO_2$  augmente.

Les spectres Raman des verres de la série 3 ne montrent pas ou très peu de changement sous irradiation électronique (Figure 51f). Comme observé au début de cette sous-partie, seule la faible diminution en intensité de la bande à  $510\text{ cm}^{-1}$  est visible dans les trois derniers verres uniquement après irradiation aux ions hélium. L'augmentation de la teneur en  $Al_2O_3$  et la diminution de la proportion en atomes d'oxygène non pontants semblent stabiliser ces verres face à l'irradiation.

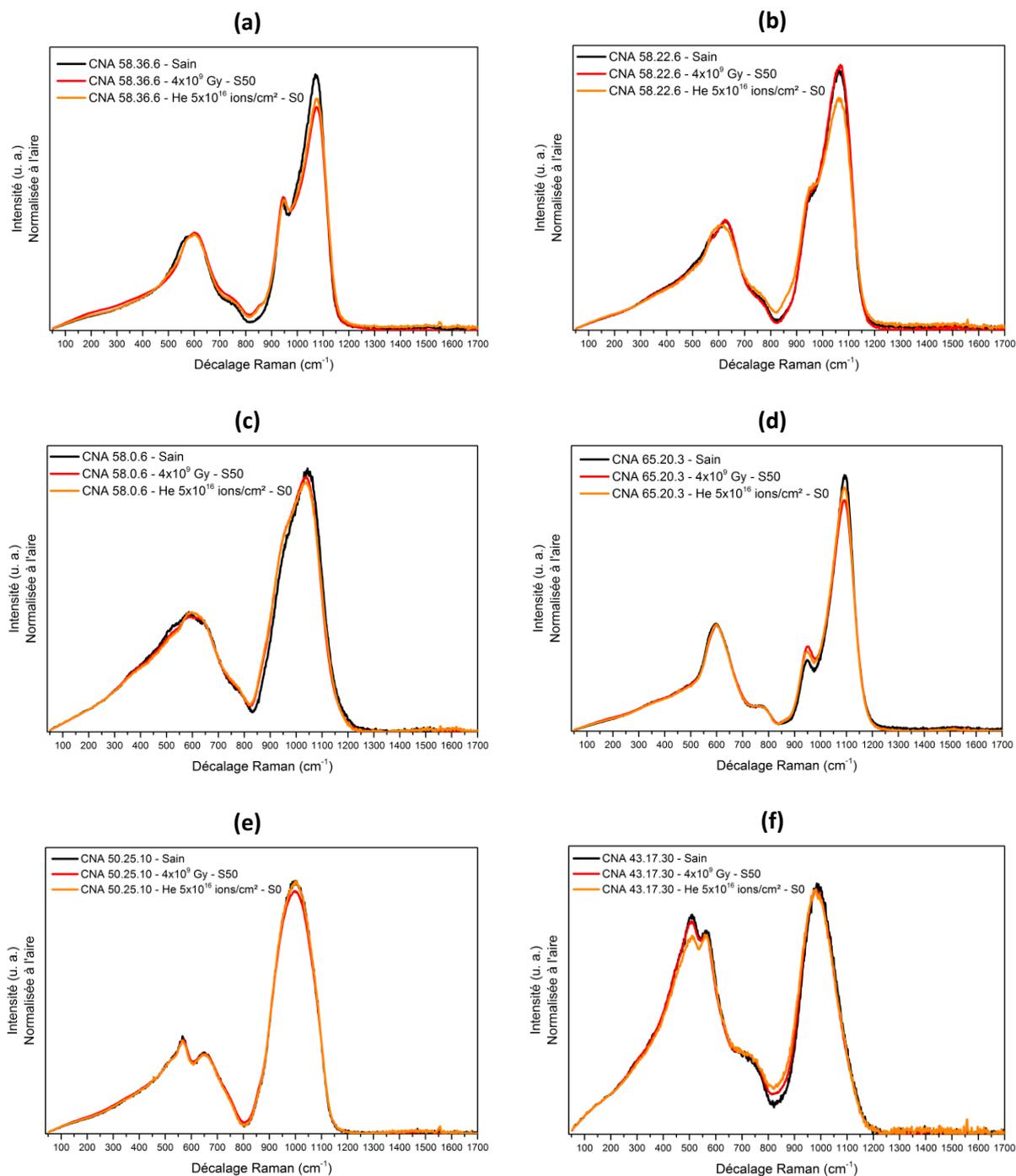


Figure 51. Spectres Raman de verres sains, irradiés aux ions  $\text{He}^{2+}$  à une fluence de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> et irradiés aux électrons dans le volume à  $4 \times 10^9$  Gy : (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.22.6, (c) CNA 58.0.6, (d) CNA 65.20.3, (e) CNA 50.25.10 et (f) CNA 43.17.30. Les notations S0 et S50 désignent les mesures faites depuis la surface de la pastille (S) et précisent les profondeurs de focalisation (0 et 50  $\mu\text{m}$ ).

### 4.1.3.2. Spectroscopie micro-Raman sur les verres irradiés aux électrons $4 \times 10^9$ Gy : différences entre le volume et la surface

Pour rappel (partie 2.3.1.2.2), les spectres des verres irradiés aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy sont dits dans le « volume » lorsqu'ils ont été acquis à une profondeur de focalisation de  $50 \mu\text{m}$  (S50) par rapport à la surface, et en « surface » lorsqu'ils ont été acquis en se focalisant à l'interface entre l'atmosphère et le verre (S0).

Il est intéressant de constater une différence entre les spectres acquis à la surface et dans le volume pour plusieurs verres après irradiations aux électrons (Figure 52). Dans la série 2, à partir de 6.6 %<sub>mol</sub> d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (verre CNA 58.22.6) (Figure 52b), l'intensité de la contribution à  $510 \text{ cm}^{-1}$ , déjà présente dans les verres sains, augmente légèrement dans les spectres acquis en surface. De même, les structures en surface des premiers verres de la série 2 (Figure 52d) et du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) (Figure 52a) sont modifiées avec l'apparition d'une contribution vers  $510 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres Raman, qui n'est présente ni dans le volume des verres irradiés, ni dans les verres sains. Une diminution en intensité de la bande  $Q^n$ , plus marquée pour les verres CNA 58.36.6 (Figure 52a) et CNA 65.20.3 (Figure 52d), est également observée sur les spectres acquis en surface ce qui traduit une repolymérisation de ces verres en surface. Les spectres Raman, en surface et en volume, des verres de la série 3 et de la série 1 (sauf CNA 58.36.6) ne montrent pas de changement notable entre  $450$  et  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 52b, c, e et f).

Une contribution à  $1550 \text{ cm}^{-1}$  est visible dans tous les spectres Raman acquis à la surface du verre, sauf pour le verre CNA 58.0.6 (pôle calcium). Cette bande indique la présence d' $\text{O}_2$  moléculaire dans les premiers microns des verres irradiés (Boizot et al., 2003; Chen et al., 2013), ce qui pourrait être due à une migration/désorption des ions sodium en surface, comme le confirment les analyses TOF-SIMS présentées dans la partie suivante (4.1.4). Des différences de réponses Raman similaires entre la surface et le volume des verres sous irradiation aux électrons ont déjà été observées sur des verres de borosilicates (Anamul. H. Mir et al., 2016).

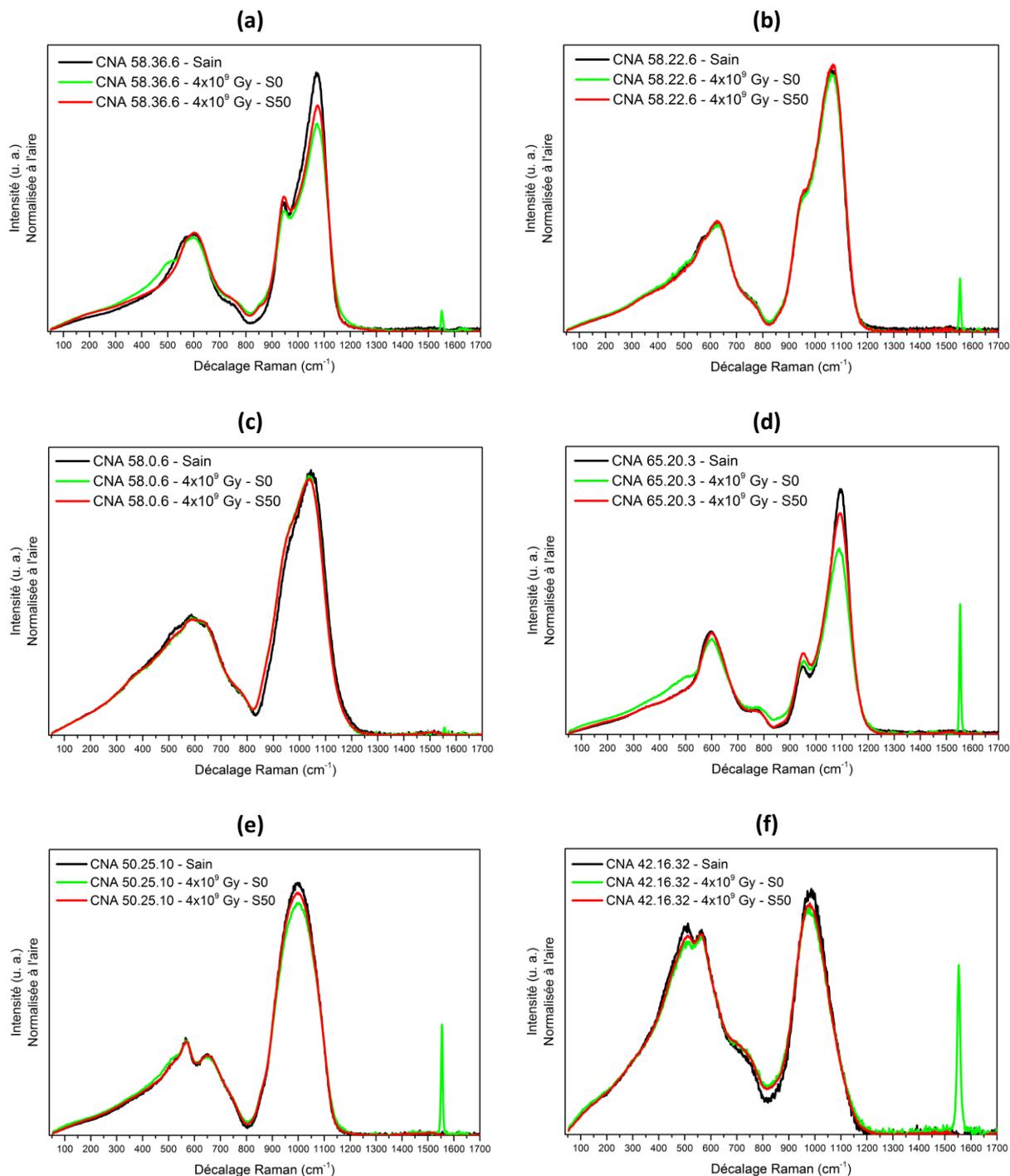


Figure 52. Spectres Raman de verres sains et irradiés aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy acquis dans le volume en rouge et à la surface en vert : (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.22.6, (c) CNA 58.0.6, (d) CNA 65.20.3, (e) CNA 50.25.10 et (f) CNA 42.16.32. Les notations S0 et S50 désignent les mesures faites depuis la surface de la pastille (S) et précisent les profondeurs de focalisation (0 et 50  $\mu$ m).

### 4.1.4. ANALYSE DE LA COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES VERRES IRRADIÉS AUX ÉLECTRONS ET AUX IONS HÉLIUM : SPECTROSCOPIE TOF-SIMS

Tous les profils ToF-SIMS normalisés acquis sur les verres sains et irradiés aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy et aux ions hélium à  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> sont présents dans l'ANNEXE F. La Figure 53 expose à titre d'illustration les profils ToF-SIMS normalisés à l'Al<sup>+</sup> pour les verres CNA 58.36.6 (a, b et c) et CNA 58.22.6 (d, e et f), sains (a et d) et irradiés aux électrons  $4 \times 10^9$  Gy (b et e) et aux ions hélium  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (c et f). Les profils des ions Na<sub>2</sub><sup>+</sup> et Ca<sub>2</sub><sup>+</sup> sont montrés à la place de ceux des ions Na<sup>+</sup> et Ca<sup>+</sup> car ces derniers saturent. Le Tableau 20 présente les épaisseurs de verre de composition chimique modifiées en surface en Na<sub>2</sub><sup>+</sup> pour les 8 verres analysés avant et après irradiations électroniques.

#### 4.1.4.1. Profils ToF-SIMS des verres sains

Les modifications de compositions élémentaires en surface des verres non irradiés sont certainement dues à l'interaction du verre avec l'atmosphère. Une hydratation en surface de tous les verres analysés à l'exception du verre CNA 58.0.6 est ainsi observée avec un enrichissement en protons H<sup>+</sup> depuis la surface et allant jusqu'à diverses profondeurs suivant les compositions de verre. À noter que la mesure effectuée sur le verre CNA 58.0.6 n'était pas stable à cause d'une accumulation de charge en surface. Un appauvrissement en sodium est également observé en surface sur différentes profondeurs allant de 10 à 40 nm pour la plupart des verres sauf CNA 58.0.6 et CNA 58.10.6 qui n'en possèdent pas et peu (voir Tableau 20). Le verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) est plus réactif et présente ainsi un appauvrissement en sodium beaucoup plus important jusqu'à 412 nm ainsi que des enrichissements en potassium et en calcium sous doute dus à des pollutions (Figure 53a). À noter que la profondeur de pénétration des ions H<sup>+</sup> est plus importante que celle correspondant à l'appauvrissement en ions Na<sub>2</sub><sup>+</sup>.

#### 4.1.4.2. Profils ToF-SIMS des verres après irradiations électroniques

Les épaisseurs des zones modifiées en Na<sub>2</sub><sup>+</sup> depuis la surface sont différentes avant et après irradiation aux électrons (Tableau 20), sauf dans le cas du verre CNA 58.0.6 pour lequel il est difficile de mesurer une zone modifiée (accumulation de charge en surface). L'irradiation endommage la structure des verres et modifie leurs compositions chimiques en surface du fait d'une désorption des ions sodium stimulée par l'excitation électronique (Mir, 2015), permettant ainsi aux ions H<sup>+</sup> de l'atmosphère de pénétrer plus profondément dans les verres irradiés que dans les verres sains. Cette évolution et l'enrichissement en ions potassium et hydrogène peuvent être liés à l'appauvrissement en ions sodium en surface des verres irradiés et à leur réactivité pendant leur phase de stockage après l'irradiation, visible sur les profils présentés Figure 53b et e. Dans le cas du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium), l'appauvrissement en sodium s'étale beaucoup plus en profondeur que dans les autres verres. De plus, il semble y avoir deux régimes pour ce verre avec un appauvrissement plus faible en sodium qu'en surface au-delà des 1439 nm de profondeur (Figure 53b). La profondeur de pénétration des protons H<sup>+</sup> (idem dans les verres sains) et des ions K<sup>+</sup> est parfois plus importante que la profondeur modifiée en ions Na<sub>2</sub><sup>+</sup> après irradiations aux électrons. En termes d'effet de la composition chimique, les épaisseurs des zones modifiées en Na<sub>2</sub><sup>+</sup> diminuent progressivement dans la série 1 lorsque le rapport Na<sub>2</sub>O/CaO diminue (Tableau 20) tandis que dans les autres verres analysés ces épaisseurs restent du même ordre de grandeur autour de 500-600 nm à l'exception du verre CNA 49.19.20 à 770 nm. Le profil de ce dernier verre présente toutefois une irrégularité (voir ANNEXE F), ce qui pourrait impacter la mesure de l'épaisseur modifiée en sodium.

Les Figure 53c et f présentent les profils de verres CNA 58.36.6 et CNA 58.22.6 après irradiation aux ions hélium. Les épaisseurs des zones modifiées en Na<sub>2</sub><sup>+</sup> et en H<sup>+</sup> sont plus importantes que dans les verres sains mais moins qu'après irradiation aux électrons (Tableau 20). De plus, les protons ne

semblent pas pénétrer plus profondément que les zones modifiées en  $\text{Na}_2^+$ , contrairement à ce qui a été observé précédemment.

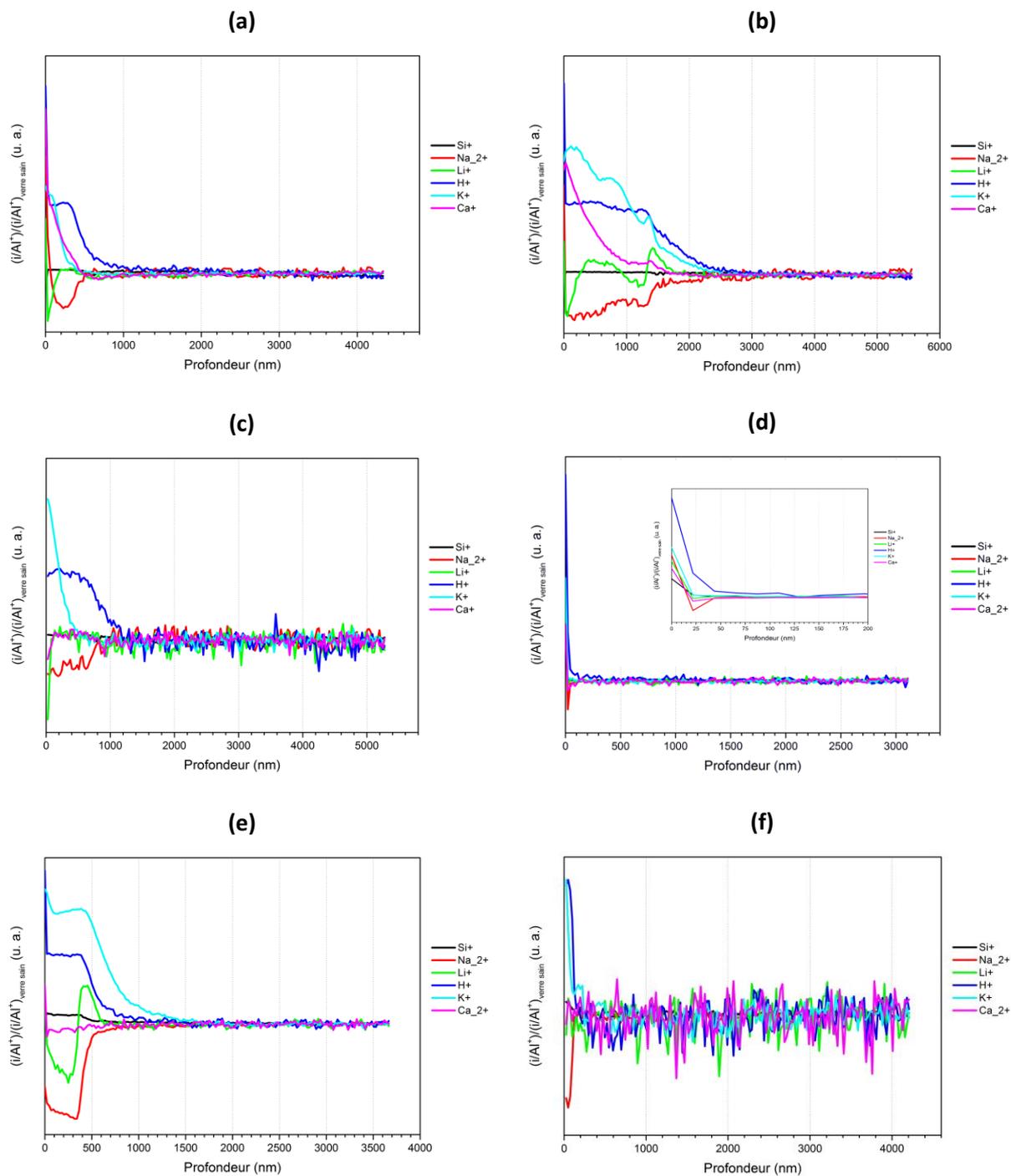


Figure 53. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires positifs normalisés à  $I(AI^+)$  pour les verres CNA 58.36.6 (a, b et c) et CNA 58.22.6 (d, e et f), sains (a et d) et irradiés aux électrons  $4 \times 10^9$  Gy (b et e) et aux ions hélium  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (c et f)

Tableau 20. Épaisseurs des zones modifiées en  $\text{Na}_2^+$  depuis la surface analysées par ToF-SIMS pour 8 verres sains, irradiés aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy et aux ions hélium à  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>

Série	Verre	Épaisseur modifiée en $\text{Na}_2^+$		
		Sain (nm)	Électrons $4 \times 10^9$ Gy (nm)	Ions $\text{He}^{2+}$ $5.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> (nm)
1	CNA 58.36.6	412	1439	738
	CNA 58.22.6	30	500	106
	CNA 58.10.6	0	209	
	CNA 58.0.6	0	0	
2	CNA 65.20.3	33	563	
	CNA 58.22.6	30	500	
	CNA 50.25.10	26	584	
3	CNA 58.22.6	30	500	
	CNA 49.19.20	9	770	
	CNA 42.16.32	10	540	

#### 4.1.5. DISCUSSION SUR LES ÉVOLUTIONS DE LA STRUCTURE DES VERRES APRÈS DÉPÔTS D'ÉNERGIE D'ORIGINE ÉLECTRONIQUE

Dans cette sous-partie bilan, plusieurs points sur l'évolution de la structure sous irradiations électroniques sont discutés.

##### 1) Discussion sur les corrélations et différences entre les résultats des spectroscopies Raman (dans le volume) et RMN

Les résultats issus des spectroscopies Raman (dans le volume des verres) et RMN sont complémentaires. Ainsi les résultats RMN indiquent une augmentation du désordre autour des atomes de sodium et d'aluminium sans changement de coordinence de ce dernier. Quant au silicium, son environnement n'est modifié de façon significative que dans le verre CNA 58.36.6 irradié à  $4 \times 10^9$  Gy avec une légère augmentation de la polymérisation moyenne des tétraèdres de silicium ou une interaction moins importante des atomes de silicium avec ceux d'aluminium. Les résultats Raman montrent quant à eux des modifications dans la distribution des unités  $Q^n$  dans plusieurs compositions chimiques mais ces évolutions restent de faibles amplitudes. L'absence d'évolution dans les spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  associés pourrait être due à un déplacement de l'équilibre «  $2Q^3 = Q^2 + Q^4$  » vers la droite sous irradiations électroniques, ce qui aurait pour effet deux décalages antagonistes du spectre RMN qui se compenseraient. Il y a donc peu de corrélations visibles entre ces deux techniques en termes d'évolutions des spectres après irradiations électroniques, ce qui peut être dû aux faibles amplitudes de ces modifications, notamment en ce qui concerne l'environnement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

### 2) Discussion sur les évolutions des profils ToF-SIMS après irradiations électroniques

Les résultats ToF-SIMS présentés dans la partie 4.1.4 pourraient justifier les changements structuraux observés en spectroscopie Raman à la surface des pastilles de verre irradiées aux électrons (partie 4.1.3.2). En effet, l'appauvrissement en sodium depuis la surface est cohérent avec la production d'oxygène moléculaire détectée dans les premiers microns des verres irradiés en spectroscopie Raman (Boizot et al., 2003; Chen et al., 2013). Le verre CNA 58.0.6 (pôle calcium) ne présente aucun appauvrissement ni en sodium ni en calcium et son spectre Raman en surface ne montre pas d'apparition d'oxygène moléculaire. Cette observation va dans le sens d'une production d'oxygène moléculaire liée à la migration/désorption des ions sodium en surface. Ce phénomène pourrait également expliquer la diminution en intensité de la bande  $Q^n$  des spectres Raman des verres CNA 58.36.6 et CNA 65.20.3 acquis en surface du fait d'une repolymérisation locale.

Il est intéressant de constater que les différences observées entre les profils des verres irradiés aux électrons et ceux irradiés aux ions hélium sont cohérentes avec celles observées en spectroscopie Raman. En effet, les épaisseurs modifiées dans le cas des ions hélium sont beaucoup moins importantes que dans le cas des électrons, surtout si l'on soustrait les profondeurs déjà modifiées dans les verres sains. Il est utile de rappeler que la résolution axiale du spectroscope Raman dans les conditions d'acquisition utilisées est d'environ 3  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire qu'en se focalisant à la surface la profondeur de verre sondée est d'environ 1.5  $\mu\text{m}$ . C'est pourquoi l'impact de l'appauvrissement en sodium est visible sur les spectres Raman des verres irradiés aux électrons et non sur ceux irradiés aux ions hélium. Par contre l'origine des différences d'épaisseur modifiée en sodium entre ces deux types d'irradiations n'est pas démontrée, elle doit être en lien avec les mécanismes d'interaction rayonnement matière de ces deux particules.

### 3) Effets de la composition chimique des verres sur l'évolution de leur structure sous irradiations électroniques

Lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue dans la série 1, l'amplitude des changements structuraux visibles en spectroscopies Raman et RMN diminue également, ce qui traduit une meilleure stabilisation face à l'irradiation. De même, dans les séries 2 et 3, lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmentent respectivement, les changements structuraux sont de plus en plus faibles jusqu'à ne plus être détectés.

### 4) Discussion sur les résultats de spectroscopie RPE comparés à ceux des spectroscopies Raman et RMN

Comme évoqué précédemment dans la partie 4.1.1.5 les évolutions de concentrations en défauts pourraient être liées aux évolutions de la structure du verre à plus grande distance. Il reste toutefois difficile de corréler les processus de création de défauts à l'échelle atomique à des modifications structurales du réseau vitreux à plus grande échelle. En effet, les défauts ponctuels paramagnétiques détectés après irradiations pourraient être des précurseurs à d'autres évolutions structurales telles que la migration des ions sodium ou l'augmentation du désordre autour des éléments composants le réseau vitreux. De ce cas, les cinétiques de créations et de consommations de défauts peuvent être multiples avec, comme discuté dans le bilan sur les résultats RPE (partie 4.1.1.5), un équilibre entre la production et la consommation ou avec une accumulation de défauts avec la dose jusqu'à saturation et recombinaison. Une autre possibilité pourrait être la compétition pendant l'irradiation des effets

détectés en RPE (création d'excitons) avec ceux détectés en Raman et RMN (rupture et recombinaison de liaisons). Les corrélations ou leur absence ne sont donc simples à discuter.

En remarque, l'observation d'une zoologie de défauts importante dans ces verres pourrait aussi être due à une bonne pureté des matières premières utilisées pour la synthèse des verres. En effet, à partir de quelques pourcents, les impuretés ou les éléments dopants peuvent consommer les excitons (Boizot et al., 2008).

## 4.2. PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES DES VERRES APRÈS IRRADIATIONS ÉLECTRONIQUES

### 4.2.1. ÉVOLUTION DE LA DENSITÉ DES VERRES IRRADIÉS AUX IONS $\text{He}^{2+}$ : INTERFÉROMÉTRIE OPTIQUE

Lors des irradiations aux ions  $\text{He}^{2+}$ , des masques en aluminium ont été placés sur un bord de chaque pastille de verre afin de bloquer le faisceau d'ions et obtenir ainsi une marche entre la partie saine et la partie irradiée. La Figure 54a montre les positions des pastilles de verre et des masques lors de l'irradiation ainsi que les marches détectées par interférométrie. Le Tableau 21 présente les valeurs des hauteurs de marche détectées ainsi que l'évolution du volume sous irradiation, estimée en divisant la hauteur de marche par la profondeur de pénétration de l'ion dans le verre calculée avec le logiciel SRIM. Le calcul des évolutions de densité à partir des hauteurs de marche et les hypothèses associées est détaillé dans l'ANNEXE G.

À noter que lors de l'irradiation un des masques en aluminium s'est cassé par le milieu (échauffement ?) entraînant l'absence totale ou partielle de marches sur certaines pastilles de verre irradiées comme l'illustre bien la Figure 54 (pastilles 1 à 7 et 9).

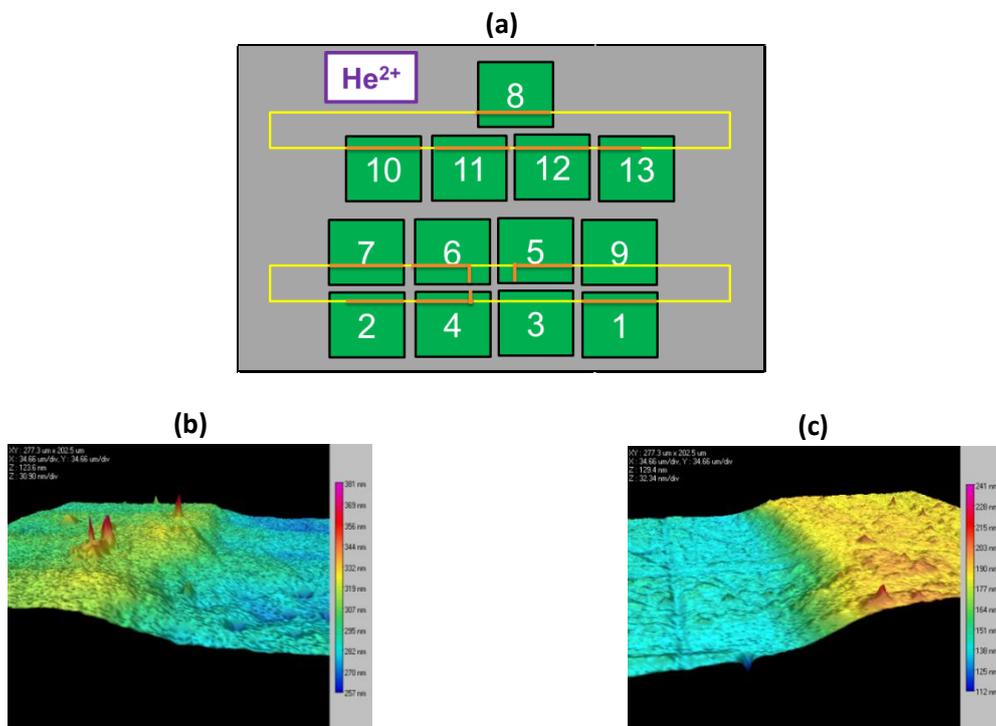


Figure 54. (a) Positions des pastilles de verre (carrés verts) et des masques (rectangles jaunes) lors de l'irradiation aux ions  $\text{He}^{2+}$ . Les traits orange symbolisent les marches détectées par interférométrie.

(b) et (c) Images en fausses couleurs des marches détectées respectivement pour les verres CNA 58.36.6 et CNA 43.17.30 (le masque était présent à droite)

Dans les verres de borosilicates le gonflement sous irradiation est attribué à des changements de coordinence du bore de 4 à 3 (Peuget et al., 2014). D'après la littérature (Devine, 1994), le verre de silice sous diverses irradiations ioniques et électroniques se densifie du fait de réorganisations des liaisons après leur rupture due au passage des particules. Dans les verres d'aluminosilicates étudiés ici, les deux comportements sont observés (gonflement et contraction) suivant les compositions chimiques. Ainsi, les verres des séries 1 et 2 ainsi que le verre CNA 55.21.10 de la série 3 subissent un gonflement sous irradiation traduit par une diminution de la densité de ces verres comprise entre -0.04 et -0.15 % (Tableau 21). Au contraire, les autres verres de la série 3 se contractent sous irradiation entraînant une augmentation de leurs densités allant de +0.07 à +0.26 %. Le gonflement observé dans les verres d'aluminosilicates ne peut pas être dû au bore qui est absent de ces compositions chimiques, toutefois il pourrait être lié à une réorganisation des atomes d'oxygène non pontants (NBO) qui sont présents en quantité élevée d'environ 31 %<sub>mol</sub> dans ces verres (Tableau 21). Les verres de la série 3 (sauf CNA 55.21.10) présentent un comportement plus proche de celui du verre de silice en subissant des contractions. Ces verres, contrairement aux précédents, ne comportent quant à eux peu ou pas de NBO ainsi qu'une plus forte teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour des doses similaires (voir ANNEXE B pour les conversions d'unités), ces changements de densité sont relativement faibles par rapport à ce qui a été observé dans des verres nucléaires de borosilicates irradiés aux ions hélium, soit des diminutions de densité de l'ordre de -0.5 % (Peuget et al., 2014). De plus, dans la review de Devine (Devine, 1994), l'augmentation de la densité du verre de silice est comprise entre 1 à 4 % suivant les irradiations, ce qui est plus important que les variations observés dans les verres de la série 3.

Enfin, il n'y a pas de corrélation visible entre les changements de densité sous irradiation des verres d'aluminosilicates étudiés et leurs évolutions structurales observées avec les différentes techniques de spectroscopie (partie 4.1).

Tableau 21. Mesures de hauteurs de marche sur les verres irradiés aux ions  $\text{He}^{2+}$  et évolutions du volume et de la densité après irradiation

Interférométrie : Irradiation aux ions $\text{He}^{2+}$ , fluence = $5.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup>							
Série	Verre	% <sub>mol</sub> NBO	Hauteur de marche (nm)	Écart-Type (nm)	Évolution du volume	Évolution de la densité	
1	1 CNA 58.36.6	21.8	29.1	4.2	0.15%	-0.15%	
	2 CNA 58.22.6	31.0	20.3	5.9	0.10%	-0.10%	
	3 CNA 58.10.6	33.9	Non détectée	/	/	/	
	4 CNA 58.0.6	31.1	16.7	3.5	0.08%	-0.08%	
2	5 CNA 65.20.3	33.0	19.3	6.4	0.10%	-0.10%	
	6 CNA 60.22.5	30.7	23.7	4.1	0.12%	-0.12%	
	2 CNA 58.22.6	31.0	20.3	5.9	0.10%	-0.10%	
	7 CNA 55.23.8	31.2	8.4	1.8	0.04%	-0.04%	
	8 CNA 50.25.10	30.9	14.4	1.7	0.07%	-0.07%	
3	2 CNA 58.22.6	31.0	20.3	5.9	0.10%	-0.10%	
	9 CNA 55.21.10	27.1	Non détectée	/	/	/	
	10 CNA 49.19.20	10.3	29.7	3.2	-0.15%	0.15%	
	11 CNA 44.17.28	0.0	51.7	11.8	-0.26%	0.26%	
	12 CNA 43.17.30	0.0	50.9	2.1	-0.25%	0.25%	
	13 CNA 42.16.32	0.0	14.0	1.7	-0.07%	0.07%	

#### 4.2.2. ÉVOLUTION DE LA DURETÉ DES VERRES IRRADIÉS AUX ÉLECTRONS : MICRO-INDENTATION VICKERS

Cette partie ne présente que les mesures de dureté sur les verres irradiés aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy, celles sur les verres irradiés aux ions hélium n'ayant pas encore été réalisées.

Les verres étant entièrement irradiés, il a été choisi d'appliquer des charges de 0.49 N afin de sonder le comportement de ces verres dans le « volume » (profondeur sondée allant de 3.5 à 5  $\mu\text{m}$  dans les verres sains, voir partie 3.2.2) et de pouvoir comparer les valeurs avec celles obtenues sur les verres sains. De plus, les mesures faites à 0.49 N sont plus précises que celles à 0.049 N qui présentent des écart-type importants sur les verres sains. Les résultats sont ainsi présentés dans le Tableau 22 et les valeurs obtenues sur les verres sains sont rappelés. La Figure 55 présente les duretés des verres sains et irradiés aux électrons de chaque série de verre exprimés en fonction des trois paramètres utilisés pour commenter l'évolution de la densité dans les verres sains, pour rappel  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ .

Tout d'abord il est intéressant de constater que les tendances d'évolution de la dureté suivant les compositions chimiques après irradiation sont les mêmes que celles observées sur les verres sains des séries 1 et 3 (partie 3.2.2). Plus précisément, une diminution de la dureté est observée lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  augmente dans la série 1 et une augmentation lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  augmente puis stabilisation pour les trois verres peralumineux dans la série 3 (Figure 55a et c). Le cas de la série 2 est quant à lui un peu différent car toutes les barres d'erreur des verres irradiés de cette série ne se recouvrent pas comme c'est le cas pour les verres sains. Ainsi, une augmentation de la dureté lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente est observée et ce, même si

certaines barres d'erreur se recouvrent, soit celles des verres CNA 60.22.5 et CNA 58.22.6 d'une part et celles des verres CNA 55.23.8 et CNA 50.25.10 d'autre part (Figure 55b).

Pour ce qui des différences de dureté avant et après irradiations, des diminutions et des augmentations de dureté sont constatées suivant les compositions chimiques (Tableau 22 et Figure 55). L'augmentation de la dureté de certains après irradiations aux électrons diffère de ce qui est habituellement observé dans la littérature (à notre connaissance). Ainsi, dans des verres de borosilicates et d'aluminoborosilicates, des diminutions de dureté ont été observées après irradiation par des électrons à des doses équivalentes allant de 4 et 20 % suivant les compositions (Anamul. H. Mir et al., 2016; Yang et al., 2013).

Plus précisément, le verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) montre une augmentation de sa dureté d'environ 25 % après irradiation. Cette augmentation pourrait être due à plusieurs facteurs. Ainsi, la profondeur d'interaction plastique pour cette valeur de dureté est de 4.4  $\mu\text{m}$  or les analyses ToF-SIMS réalisées sur ce verre ont montré un appauvrissement en sodium important sur 1439 nm depuis la surface (voir partie 4.1.4.2) ce qui doit impacter la mesure. En plus de cet effet de surface, les analyses de spectroscopies RMN et Raman (parties 4.1.2 et 4.1.3.1) dans le volume de ce verre ont mis en évidence une augmentation de la polymérisation du réseau après irradiation. À noter que le spectre Raman acquis en surface va également dans le sens d'une polymérisation (partie 4.1.3.2). Ces deux points pourraient expliquer la forte augmentation de dureté de ce verre.

En plus du verre CNA 58.36.6, les verres de la série 3 (sauf CNA 58.22.6) présentent également une augmentation de leur dureté sous irradiation mais dans une moindre mesure avec des variations comprises entre +8.5 et +12.1 % (Tableau 22). À noter que les duretés des verres peralumineux irradiés sont considérées constantes entre elles (recouvrement des barres d'erreur). Les verres CNA 58.10.6 et CNA 58.0.6 qui possèdent des teneurs en CaO importantes et les deux derniers verres de la série 2 (CNA 55.23.8 et CNA 50.25.10) ne montrent quant à eux pas d'évolution de leur dureté après irradiation (recouvrement des barres d'erreur). Les autres verres, à savoir les deux premiers de la série 2 (CNA 65.20.3 et CNA 60.22.5) et le verre de référence CNA 58.22.6 subissent une diminution de leur dureté après irradiation allant de -6 à -13 % (Tableau 22). Pour ces verres, il n'est pas pertinent de conclure à un effet de surface car les analyses ToF-SIMS montrent toutes un appauvrissement en sodium sur environ 500 nm et ce que la dureté augmente ou diminue. Ces évolutions seraient plutôt dues aux interactions d'origine électronique subies par le réseau vitreux. Il est à noter que l'augmentation des teneurs en CaO (dans la série 1) et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (série 2) semble stabiliser les verres face à l'irradiation aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy.

Tableau 22. Duretés en MPa des verres sains et irradiés aux électrons  $4 \times 10^9$  Gy mesurées avec une charge appliquée de 0.49 N et évolution de la dureté après irradiation exprimée en pourcent

Charge = 0.49 N		Verres Sains		Électrons $4 \times 10^9$ Gy			Évolution %
Série	Verre	Dureté (MPa)	Ecart-type (MPa)	Dureté (MPa)	Ecart-type (MPa)	Profondeur interaction plastique = $2 \cdot h$ ( $\mu\text{m}$ )	
1	CNA 58.36.6	3039	104	3786	171	4.4	24.6
	CNA 58.22.6	5885	93	5393	167	3.7	-8.4
	CNA 58.10.6	6512	83	6448	279	3.4	-1.0
	CNA 58.0.6	6523	86	6629	172	3.3	1.6
2	CNA 65.20.3	5732	107	4992	154	3.9	-12.9
	CNA 60.22.5	5882	111	5533	143	3.7	-5.9
	CNA 58.22.6	5885	93	5393	167	3.7	-8.4
	CNA 55.23.8	5899	89	6138	242	3.5	4.1
	CNA 50.25.10	6013	55	6407	329	3.4	6.6
3	CNA 58.22.6	5885	93	5393	167	3.7	-8.4
	CNA 55.21.10	5842	79	6390	205	3.4	9.4
	CNA 49.19.20	6376	101				
	CNA 44.17.28	6422	136	7198	719	3.2	12.1
	CNA 43.17.30	6447	113	6994	247	3.3	8.5
	CNA 42.16.32	6496	98	7084	406	3.2	9.0

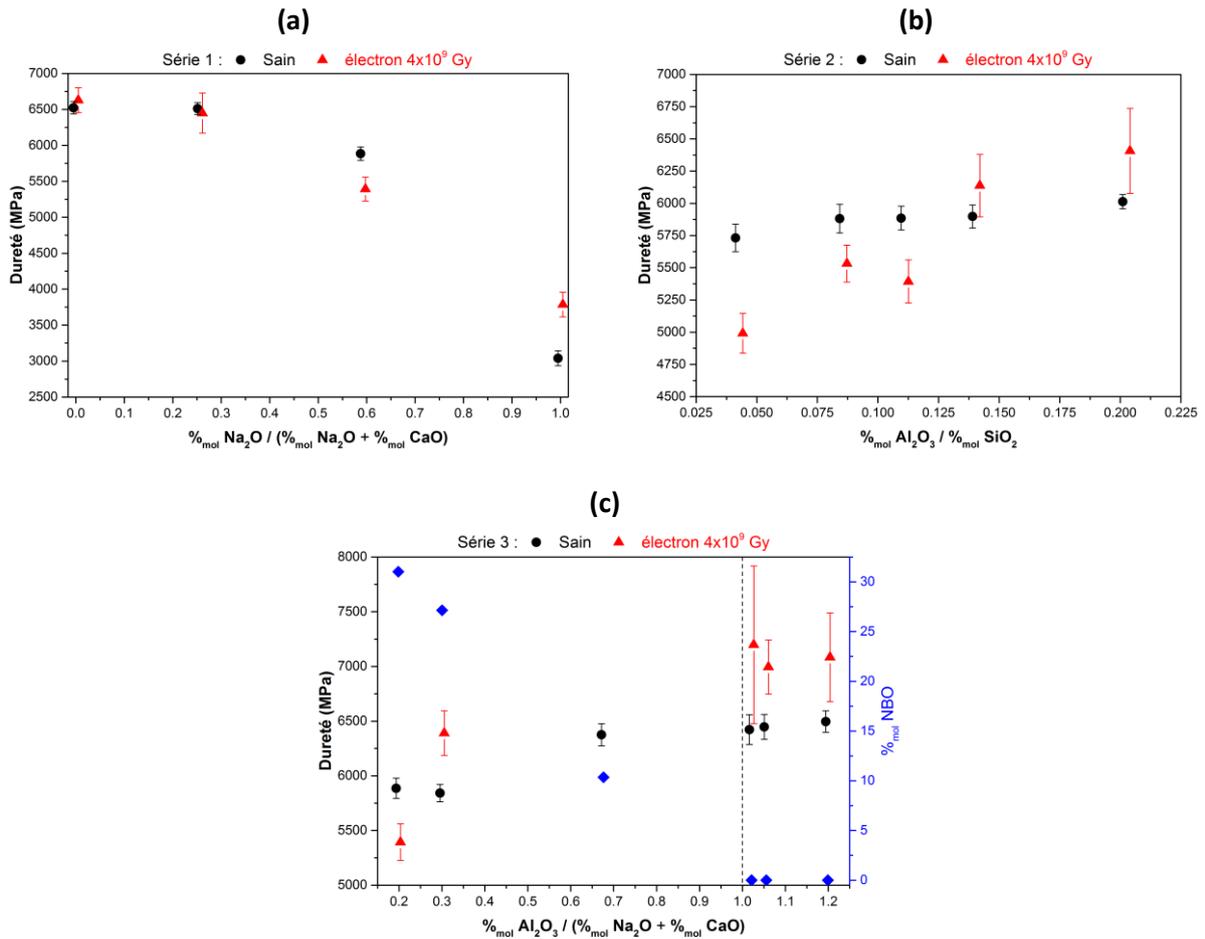


Figure 55. Duretés des verres sains et irradiés aux électrons  $4 \times 10^9$  Gy exprimés en fonction du rapport (a)  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ , (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ . Les figures (a) (b) et (c) montrent respectivement les trois séries de verre suivant le facteur le plus pertinent. Pour plus de visibilité, des offset en X de signes opposés sont systématiquement appliqués sur les valeurs de dureté pour différencier les duretés avant et après irradiation. (c) : le trait en pointillés correspond aux compositions de type tectosilicates et marque la séparation entre les verres peralcalins et peralumineux ; l'évolution du pourcentage molaire de NBO est exprimée en bleu.

## CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Les **effets des irradiations** aux ions  $\text{He}^{2+}$  et aux **électrons** sont très majoritairement dus aux **dépôts d'énergie d'origine électronique** (aux profondeurs analysées) dans les verres d'aluminosilicates.

- Les principales **évolutions structurales** entre les verres sains et irradiés aux **électrons** sont détectées entre  $1 \times 10^9$  Gy et  $4 \times 10^9$  Gy.
- Les spectres **Raman** dans le **volume** des verres après irradiations aux **ions  $\text{He}^{2+}$**  à  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $5.5 \times 10^9$  Gy) et aux **électrons** à  $4 \times 10^9$  Gy sont très **semblables**, et ce même si les **pouvoirs d'arrêt** vis-à-vis de ces deux particules sont très **différents**, soit respectivement  $1.7 \times 10^{-1}$  keV/nm et  $4 \times 10^{-4}$  keV/nm.
  - ⇒ **Pas d'effet de pouvoir d'arrêt dans ce domaine de dose**

Concernant les **effets de compositions chimiques**, plusieurs observations ont été faites et discutées :

- L'**aluminium** est présent en **coordination 4** dans **tous les verres**
  - ⇒ Pas de changement de coordination après irradiations électroniques
  - ⇒ Augmentation du **désordre**
- **Modification** de la **distribution** des espèces  $\text{Q}^n$  dans les verres les plus riches en  $\text{Na}_2\text{O}$  et les plus pauvres en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 
  - ⇒ Augmentation du **désordre** autour du silicium et du sodium
  - ⇒ Déplacement vers la **droite** de l'équilibre «  $2\text{Q}^3 = \text{Q}^2 + \text{Q}^4$  »
- 4 principaux types de **défauts ponctuels paramagnétiques** sont produits dans les verres sous irradiations aux **électrons**
  - ⇒ **Centres-trou d'oxygène** : Al-OHC, OHC (Oxy et HC<sub>1</sub>)
  - ⇒ **Électrons piégés** : E' et « C »
- **Différences** de **structure** détectées entre le **volume** et la **surface** dans la plupart des verres irradiés (Raman et ToF-SIMS) avec appauvrissement /migration des ions sodium
  - ⇒ **Désorption** du **sodium** stimulée par l'irradiation
  - ⇒ **Polymérisation** de cette zone avec production d'**oxygène moléculaire**
  - ⇒ **Hydratation** dues au contact avec l'atmosphère après l'irradiation
- Les **évolutions** de **volume** et donc de **densité** après irradiation aux ions hélium dépendent des compositions chimiques
  - ⇒ **Gonflement** (**diminution** de la **densité**) dans les verres à haute teneur en NBO : verres des séries 1, 2 et CNA 55.21.10 de la série 3
  - ⇒ **Contraction** (**augmentation** de la **densité**) dans les derniers verres de la série 3 qui contiennent peu ou pas de NBO
- **Augmentation** de la **stabilité face à l'irradiation** (Raman, RMN, dureté)
  - ⇒ Lorsque le rapport  **$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$**  **diminue** dans la série 1
  - ⇒ Lorsque le rapport  **$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$**  **augmente** dans la série 2
  - ⇒ Lorsque la teneur en  **$\text{Al}_2\text{O}_3$**  **augmente** (et celle en NBO diminue) dans la série 3

Les plus importantes **évolutions de structure** et de **propriétés macroscopiques** détectées après dépôt d'énergie d'origine électronique dans les verres d'aluminosilicates ont des **amplitudes plus faibles** que les modifications observées dans les **verres nucléaires de borosilicates**.

## CHAPITRE 5 : IRRADIATIONS : EFFET DES DÉPÔTS D'ORIGINE NUCLÉAIRE

<b>5. Irradiations : Effet des dépôts d'énergie d'origine nucléaire (<math>Au^{4+/3+}</math>) .....</b>	<b>145</b>
5.1. Vérification de l'absence de traces ioniques : microscopie à force atomique en mode peak force (AFM) .....	145
5.2. Évolution de la structure atomique des verres après dépôts d'énergie d'origine nucléaire....	145
5.2.1. Structure à courte distance des poudres de verre irradiées aux ions or : résultats de spectroscopie RMN MAS .....	145
5.2.2. Structure à moyenne distance des verres irradiés aux ions or : spectroscopie micro-Raman .....	147
5.2.3. Analyse de la composition élémentaire des verres irradiés aux ions or : spectroscopie ToF-SIMS .....	152
5.2.3.1. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires négatifs : analyse de la profondeur de pénétration des ions or dans le verre .....	152
5.2.3.2. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires positifs .....	153
5.2.4. Discussion sur les évolutions de la structure des verres après dépôts à saturation d'énergie d'origine nucléaire .....	154
5.3. Propriétés macroscopiques des verres après irradiations aux ions or .....	156
5.3.1. Évolution de la densité des verres irradiés aux ions or : interférométrie optique .....	156
5.3.2. Évolution de la dureté des verres irradiés aux ions or : micro-indentation Vickers .....	159
Conclusion du chapitre 5 .....	160



## 5. IRRADIATIONS : EFFET DES DÉPÔTS D'ÉNERGIE D'ORIGINE NUCLÉAIRE (AU<sup>4+/3+</sup>)

*Ce dernier chapitre expose les résultats des caractérisations obtenus sur les verres irradiés aux ions or d'énergie 7 MeV à forte fluence. Dans ces conditions d'irradiations, l'énergie est déposée à la fois par des dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire mais seule la saturation des effets dus au dépôt d'énergie d'origine nucléaire est atteinte (Peuget et al., 2014). Comme dans les deux chapitres précédents, les résultats sont présentés de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique.*

### 5.1. VÉRIFICATION DE L'ABSENCE DE TRACES IONIQUES : MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE EN MODE PEAK FORCE (AFM)

Des mesures par AFM ont été réalisées par Simon Desbief<sup>22</sup> sur un échantillon de verre CNA 58.22.6 irradié aux ions or à une faible fluence de  $1 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. Atteindre une fluence plus faible de l'ordre de  $5 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> aurait été plus pertinent mais cela n'était pas possible techniquement sur la plateforme de JANNUS Saclay. Cette technique permet de caractériser la morphologie de la surface et d'observer qualitativement les propriétés de modules et d'adhésion pointe-surface. Les traces ioniques (définies partie 1.4.1.1) se caractérisent par des valeurs de modules plus faibles (Mir, 2015) et peuvent donc être détectée par AFM.

Ces mesures n'ont pas montré clairement de création de traces dans cet échantillon, ce qui est en accord avec l'absence observée dans des verres de borosilicates irradiés avec des ions Au d'énergie 14 MeV à une fluence de  $9 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> (A.H. Mir et al., 2016).

### 5.2. ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE ATOMIQUE DES VERRES APRÈS DÉPÔTS D'ÉNERGIE D'ORIGINE NUCLÉAIRE

#### 5.2.1. STRUCTURE À COURTE DISTANCE DES POUDRES DE VERRE IRRADIÉES AUX IONS OR : RÉSULTATS DE SPECTROSCOPIE RMN MAS

Les verres CNA 58.22.6 et CNA 58.10.6 ont été préparés par broyage, tamisage et décantation en poudres de granulométrie inférieure à 2 µm. Ces poudres ont ensuite été mises en solution dans l'éthanol et déposées sur des plaques porte-échantillons de 35 cm<sup>2</sup> par décantation afin d'obtenir un dépôt mono grain et les irradier avec des ions Au<sup>3+</sup> d'énergie 7 MeV (fluence :  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>) dont la profondeur de pénétration est d'environ 2 µm. La quantité de poudre préparée étant insuffisante pour réaliser une analyse par granulométrie laser, une vérification visuelle de la taille des grains a été réalisée au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) avec l'aide de Renault Podor<sup>23</sup>. Le verre CNA 58.36.6 n'a pas été irradié dans ces conditions car une forte réactivité en surface était suspectée, ce qui a été confirmée par les mesures TOF-SIMS sur ce verre sain et irradié (parties 4.1.4 et 5.2.3.2). Le spectre RMN MAS de l'<sup>27</sup>Al « gris » de la Figure 56a montre le verre CNA 58.22.6 sain analysé sous forme de poudre. Le pic de ce dernier est légèrement élargi vers les plus basses fréquences par rapport au spectre acquis précédemment sur les pastilles de verre sain mais ne montre qu'une contribution autour de 60 ppm due aux atomes d'aluminium en coordinence 4. Ainsi la préparation de la poudre a un effet très limité sur l'environnement moyen de l'aluminium, il

<sup>22</sup> Entreprise Biophy Research, ZAC St Charles – 131, 3<sup>ème</sup> Rue, 13710 Fuveau, France

<sup>23</sup> ICSM–UMR 5257 CEA-CNRS-UM-ENSCM, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

est possible que le léger élargissement provienne des effets de surface fortement amplifiés sur la poudre par rapport au monolithe.

Des mesures de spectroscopie RMN MAS et MQMAS de  $^{27}\text{Al}$  sur les poudres ainsi irradiées sont présentées Figure 56. Les spectres montrent un fort élargissement du pic vers les basses fréquences, ainsi que l'apparition de contributions vers 25 et 0 ppm dans les deux verres irradiés. L'élargissement témoigne d'une augmentation du désordre au voisinage des tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  avec possibilité d'une compensation par des ions calcium en plus des ions sodium après irradiation. Les atomes d'aluminium restent majoritairement en coordinance 4 (pic vers 60 ppm) mais sont également présents en coordinance 5 (25 ppm) et 6 (0 ppm) (Allwardt et al., 2005; Neuville et al., 2006; Thompson and Stebbins, 2011; Toplis et al., 2000). À noter que la teneur relative en atomes d'aluminium en coordinance 5 semble plus importante dans le verre CNA 58.10.6 que dans le verre CNA 58.22.6. Les spectres RMN MQMAS de  $^{27}\text{Al}$  confirment la présence d'aluminium en coordinance 4 et 5 dans le verre CNA 58.22.6 (Figure 56c) et en coordinance 4, 5 et 6 (Figure 56d) dans le verre CNA 58.10.6. Ces sites ne représentent pas plus de quelques pourcents d'espèces sur-coordinées, soit environ 3% pour les sites d' $\text{AlO}_5$  et moins pour les sites d' $\text{AlO}_6$ .

La présence de ces espèces sur-coordinées pourrait être due à un appauvrissement en ions sodium en « surface » des grains. En effet, les mesures ToF-SIMS sur la pastille de verre CNA 58.22.6 irradiée aux ions or ont montré une perte en ions sodium dans les 76 premiers nanomètres (Tableau 23, présenté dans la partie suivante 5.2.3.2), ce qui est faible mais peut pourtant impacter significativement la mesure volumique de spectroscopie RMN sur les poudres, en considérant un même appauvrissement pour ces dernières. Ainsi, en faisant l'hypothèse que tous les grains sont sphériques, ces 76 nm appauvris en sodium représentent environ 20 % du volume d'un grain. De même, on pourrait supposer qu'il y a un effet de surface pour le verre CNA 58.10.6 mais moindre vu qu'il contient moins d'ions sodium que le verre CNA 58.22.6.

La présence d'atomes d'aluminium en coordinance 5 et 6 pourrait être due à la réorganisation du réseau vitreux après les cascades de déplacement induites par les chocs balistiques, les ions alcalins et alcalino-terreux pouvant ne pas être disponibles à proximité des polyèdres à base d'aluminium et ainsi ne permettant pas de reformer uniquement des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$ .

Suivant le même raisonnement, après les cascades de déplacement, les tétraèdres d'aluminium ne sont peut-être pas tous compensés uniquement par des ions sodium du fait des déplacements atomiques, mais aussi par des ions calcium (Charpentier et al., 2016), la compensation étant assurée par les espèces locales présentes. L'élargissement du pic centré à 60 ppm du verre CNA 58.10.6 (Figure 56b) semble plus important que celui observé pour le verre CNA 58.22.6 (Figure 56a), ce qui pourrait aller dans le sens d'une plus forte compensation par des ions calcium.

Néanmoins, ces caractérisations montrent que l'aluminium reste majoritairement en coordinance 4 dans les verres irradiés aux ions or, avec une augmentation du niveau de désordre local autour des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  et potentiellement avec une compensation partielle par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  après irradiation.

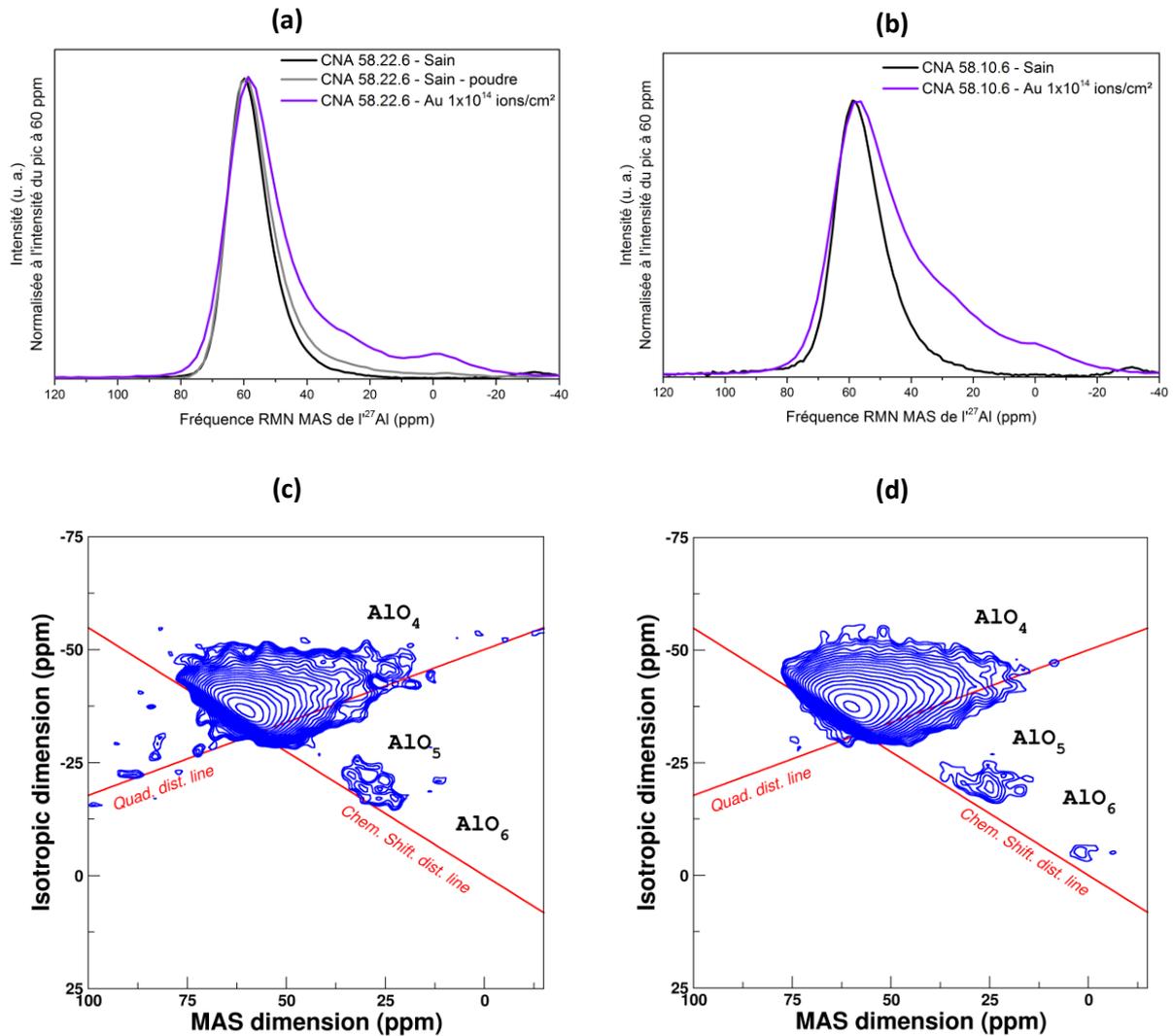


Figure 56. Spectres RMN MAS, normalisés à l'intensité du pic à 60 ppm, et MQMAS de  $^{27}\text{Al}$  des verres (a et c) CNA 58.22.6 et (b et d) CNA 58.10.6 irradiés aux ions  $\text{Au}^{3+}$  à  $1 \times 10^{14}$  ions/cm $^2$ . (a) Le spectre en gris correspond au verre sain sous forme de poudre de granulométrie inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.2. STRUCTURE À MOYENNE DISTANCE DES VERRES IRRADIÉS AUX IONS OR : SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN

Tous les spectres Raman acquis sur les verres sains et irradiés aux ions  $\text{Au}^{4+}$  à  $1 \times 10^{14}$  ions/cm $^2$  sont montrés dans l'ANNEXE E. Pour rappel, les ions Au pénètrent le verre sur environ 2  $\mu\text{m}$ . La résolution en profondeur (axiale) du spectroscope étant d'environ 3  $\mu\text{m}$ , les spectres Raman sont acquis sur la tranche des pastilles avec une résolution latérale de seulement 0.7  $\mu\text{m}$ .

Des cartographies Raman ont été réalisées à la surface de la tranche afin de sonder en profondeur les dommages dus à l'irradiation, soit de l'interface atmosphère-verre jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  de profondeur par rapport à la surface irradiée. Les Figure 57a et b montrent par exemple les spectres Raman obtenus par cartographie du verre CNA 49.19.20 irradié aux ions  $\text{Au}^{4+}$  et la Figure 57c l'évolution du rapport des bandes à 510 et 570  $\text{cm}^{-1}$  (A/B) en fonction de la profondeur sondée mis en parallèle des dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire calculés avec le logiciel SRIM. La diminution de la bande

à  $510\text{ cm}^{-1}$  dans la partie irradiée est ainsi bien visible et est fonction de la profondeur irradiée. Ainsi, lorsque la profondeur sondée augmente, le rapport A/B présente un palier sur le premier micron puis augmente brutalement entre 1 et  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  et reste plus ou moins constant au-delà (aux incertitudes de mesure près). Cette augmentation marque la transition entre la partie irradiée et la partie saine du verre.

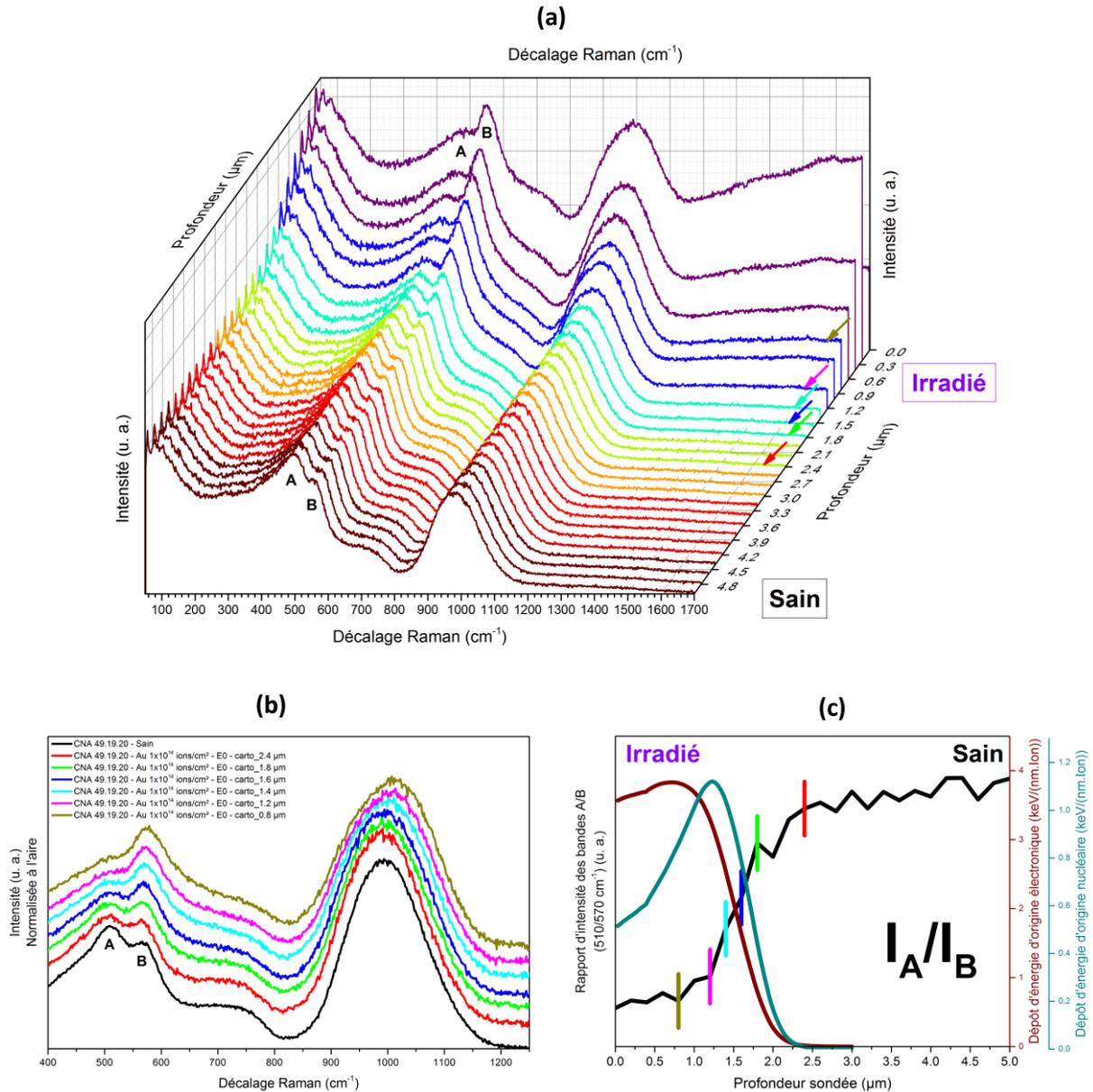


Figure 57. (a) Spectres Raman bruts du verre CNA 49.19.20 irradié aux ions  $\text{Au}^{4+}$  à une fluence de  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> obtenus par cartographie à la surface de la tranche (E0) de l'interface atmosphère-verre jusqu'à  $5\text{ }\mu\text{m}$  de profondeur par rapport à la surface irradiée. Les traits/flèches de couleurs indiquent les profondeurs auxquelles correspondent les spectres Raman (traités) présentés en (b). (c) Rapport d'intensité des bandes à  $510$  et  $570\text{ cm}^{-1}$  mis en parallèle des dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire calculés à partir du logiciel SRIM en considérant la résolution latérale de  $0.7\text{ }\mu\text{m}$ .

Les spectres micro-Raman présentés Figure 58 ont été acquis à la surface de la tranche dans la partie irradiée des verres à environ 1  $\mu\text{m}$  de profondeur depuis la surface irradiée de la pastille. La profondeur de 1  $\mu\text{m}$  a été choisie car les profils précédents (Figure 57) montrent que l'information de la zone irradiée peut être extraite à cet endroit. En effet, le rapport des bandes à 510 et 570  $\text{cm}^{-1}$ , qui traduit l'information pour le verre CNA 49.19.20, est quasiment constant entre la surface et le premier micron sondé. De plus, se placer trop près vers la surface n'est pas optimum en termes de signal et une partie des modifications de surface pourraient être intégrés dans le spectre. Enfin, se placer plus loin en profondeur impliquerait un mélange de l'information du verre irradié et du verre sain.

La Figure 58 présente quelques spectres Raman avant et après irradiation aux ions  $\text{Au}^{4+}$ . Les spectres des verres CNA 58.10.6 et CNA 58.0.6 irradiés de la série 1 (Figure 58c) montrent une forte diminution en intensité de la contribution à 510  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond aux modes de vibrations d'angle Al-O-Al. Une augmentation en intensité et une diminution de la largeur de la bande autour de 600  $\text{cm}^{-1}$  sont également observées dans tous les verres de cette série (Figure 58b et c), à l'exception du verre CNA 58.36.6 (Figure 58a), au point de ne plus distinguer les deux contributions initialement situées autour de 570 et 605-655  $\text{cm}^{-1}$  (partie 3.1.2.1). Ces évolutions semblent indiquer que les irradiations aux ions  $\text{Au}^{4+}$  provoquent des ruptures de liaisons Al-O-Al et une distribution moins importante des valeurs d'angles Si-O-Al et Si-O-Si. De très légers décalages de la bande  $Q^n$  vers les basses fréquences sont aussi observés après irradiation dans les verres CNA 58.10.6 et CNA 58.0.6, ce qui pourrait être due à la présence d'un peu plus d'atomes d'aluminium en moyenne dans le voisinage des unités  $Q^n$  (McMillan et al., 1982; McMillan and Piriou, 1982; Mysen, 1988; Neuville et al., 2004b; Seifert et al., 1982). Dans la région des hautes fréquences, le verre irradié CNA 58.22.6 (Figure 58b) présente un épaulement visible vers 875  $\text{cm}^{-1}$  qui pourrait être due aux vibrations de liaisons dans d'unités  $Q^1$  (Trcera et al., 2011) ainsi qu'une légère inversion des contributions  $Q^2$  et  $Q^3$  avec notamment une diminution de l'intensité de la bande à 1060  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux  $Q^3$ -(Na, Ca). Ces observations sont semblables à celles faites après irradiation électronique (partie 4.1.3), avec toutefois des modifications plus marquées dans le domaine des basses fréquences.

Le spectre du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium, Figure 58a) est très différent de celui des autres verres après irradiation aux ions  $\text{Au}^{4+}$ . En effet, la contribution à 510  $\text{cm}^{-1}$ , non présente dans le verre sain, devient visible et la bande  $Q^n$  diminue en intensité tout en s'élargissant globalement. Le spectre violet en pointillé (Figure 58a) est acquis en focalisant le laser à l'interface entre l'atmosphère et le verre, soit à une profondeur de quelques dixièmes de microns de la surface irradiée de la pastille. Il présente les mêmes évolutions mais avec une plus grande amplitude, c'est-à-dire que l'intensité de la contribution à 510  $\text{cm}^{-1}$  augmente fortement accompagnée d'une plus forte diminution de l'intensité de la bande des  $Q^n$ . À noter qu'un petit pic pouvant correspondre à de l'oxygène moléculaire est visible vers 1550  $\text{cm}^{-1}$  sur ce spectre acquis en surface. L'irradiation aux ions or dans ce verre provoque donc des changements assez importants (d'autant plus en surface) avec une polymérisation du réseau silicaté et l'apparition de liaisons Al-O-Al.

Dans les verres de la série 2, les modes de vibrations d'angle du domaine des basses fréquences ne semblent pas impactés par l'irradiation, et seule la bande  $Q^n$  est modifiée. Ainsi, le spectre du verre CNA 65.20.3 (Figure 58d) présente une nette inversion de l'intensité des contributions  $Q^2$  (augmentation) et  $Q^3$  (diminution) qui pourrait indiquer un déplacement de l'équilibre «  $2Q^3 = Q^2 + Q^4$  » vers la droite, comme ce qui a été observé après irradiation aux électrons et aux ions hélium

(partie 4.1.3.1) mais de façon plus marquée. Pour les autres verres de la série 2 (Figure 58e), seules de légères diminutions globales de la bande  $Q^n$  sont observées.

Les spectres Raman des verres de la série 3 ne montrent que peu de changement sous irradiation aux ions  $Au^{4+}$  (Figure 58f) avec une diminution en intensité de la bande à  $510\text{ cm}^{-1}$  visible à partir du verre CNA 49.19.20 ce qui correspond à une diminution du nombre de liaison Al-O-Al après irradiation. À noter que le spectre du verre irradié CNA 42.16.32 est décalé en intensité à très basse fréquence ( $50\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , ANNEXE E) mais cela est dû au bruit des spectres bruts initiaux que le traitement (ANNEXE C) n'a pas su corriger entièrement.

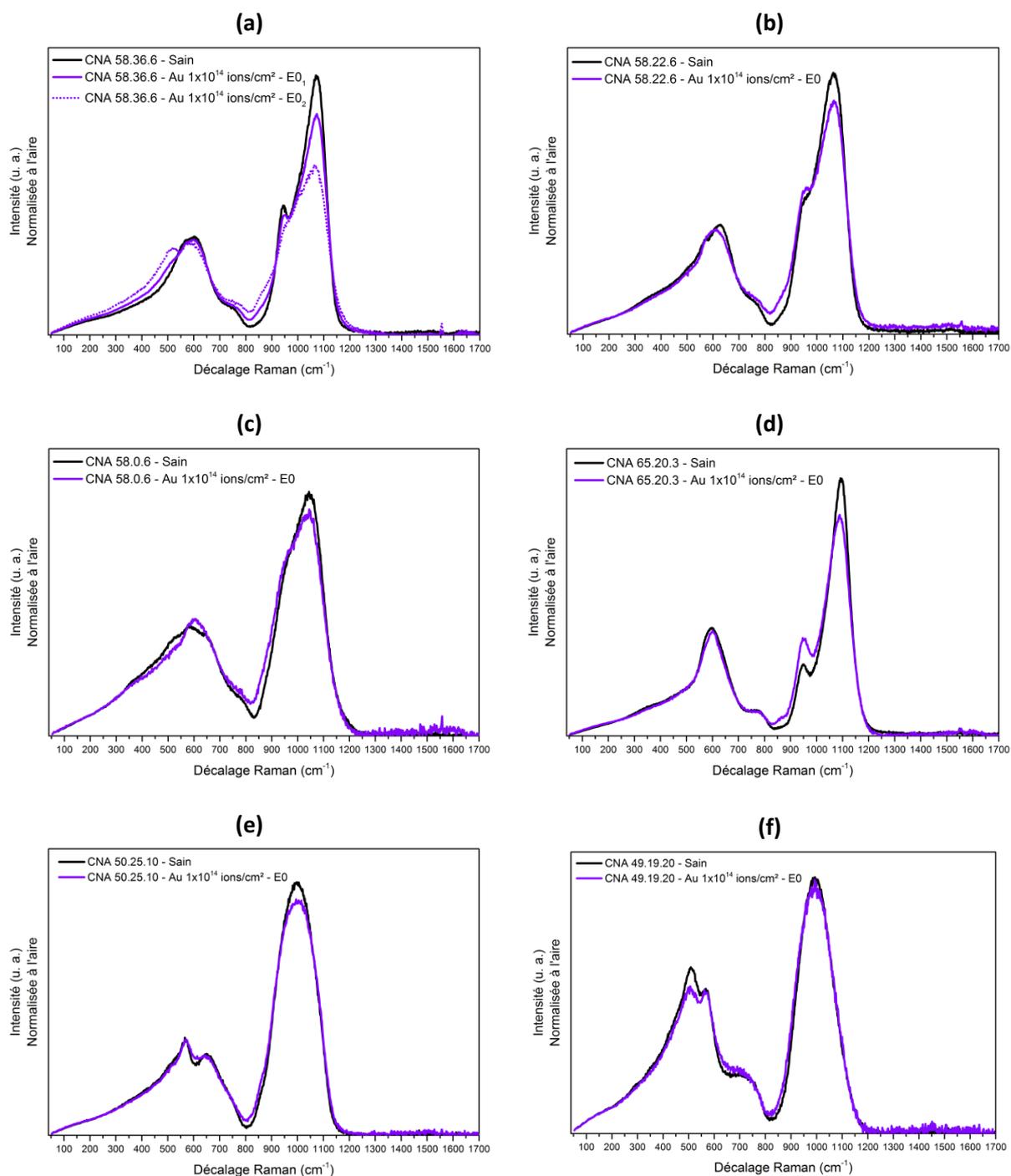


Figure 58. Spectres Raman des verres sains et irradiés aux ions Au<sup>4+</sup> à une fluence de 1x10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> : (a) CNA 58.36.6, (b) CNA 58.22.6, (c) CNA 58.0.6, (d) CNA 65.20.3, (e) CNA 50.25.10 et (f) CNA 49.19.20. (a) Le trait violet en pointillé désigne un spectre Raman acquis à l'interface entre l'atmosphère et le verre. La notation E0 désignent les mesures faites depuis la tranche de la pastille et précise la profondeur de focalisation de 0 μm (surface de la tranche).

### 5.2.3. ANALYSE DE LA COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES VERRES IRRADIÉS AUX IONS OR : SPECTROSCOPIE TOF-SIMS

Tous les profils ToF-SIMS acquis et normalisés sur les verres sains et irradiés aux ions  $\text{Au}^{4+}$  à  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> sont montrés dans l'ANNEXE F.

#### 5.2.3.1. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires négatifs : analyse de la profondeur de pénétration des ions or dans le verre

Des profils d'ions secondaires négatifs ont été réalisés sur deux pastilles des verres irradiés aux ions  $\text{Au}^{4+}$  en fin de thèse afin d'obtenir des données supplémentaires sur les parcours des ions or dans les verres d'aluminosilicates.

La Figure 59 montre ainsi les parcours des ions or dans les verres CNA 58.36.6 et CNA 58.22.6 mesurés par ToF-SIMS (profils des ions  $\text{Au}^-$ ) et calculés par simulation SRIM. La comparaison de ces profils indique que la profondeur de pénétration des ions or est sous-estimée par les simulations SRIM. En effet, les parcours moyens de ces ions sont respectivement 1.26 et 1.21 fois plus important dans les verres CNA 58.36.6 et CNA 58.22.6. Pour retrouver de tels parcours par simulations SRIM il faut diminuer artificiellement les densités des verres de 21 % et 18.5 % respectivement. Il est également intéressant de noter que les profils ToF-SIMS sont plus larges que ceux estimés par SRIM. Le sur-élargissement est assez faible dans le cas du verre CNA 58.22.6 (Figure 59b) mais est particulièrement plus important pour le verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) (Figure 59a). Ce dernier élargissement pourrait être dû à un changement de densité du matériau au cours même de l'irradiation, lié à la désorption des atomes de sodium (voir partie suivante 5.2.3.2), rendant la distribution des ions plus importante. La fin de parcours des ions or n'est donc pas de 2  $\mu\text{m}$  dans ces deux verres mais plutôt de 2.5  $\mu\text{m}$  voir 2.75  $\mu\text{m}$  dans le cas du verre CNA 58.36.6 avec l'incertitude (flèche violette en pointillée Figure 59a). Une différence entre les profils ToF-SIMS et SRIM d'amplitude similaire a été observée récemment dans le verre de borosilicates ISG irradié aux ions or d'énergies 0.5-3.5 MeV (Mougnaud, 2016) ainsi que précédemment dans d'autres matériaux (Moll et al., 2013). Cette différence a été attribuée par les auteurs à une surestimation dans le logiciel SRIM des pertes d'énergie électronique des ions lourds dans une matrice légère.

Ce résultat impacte les calculs d'évolution de la densité sous irradiation présentés dans une partie suivante (5.3.1) ainsi que les calculs de dose locale reçue mais ne modifie pas les observations faites en spectroscopies Raman et RMN. Les doses déposées recalculées sont disponibles dans l'ANNEXE B. À noter que dans le cas des irradiations sur les poudres, un décalage du parcours des ions vers les plus grandes profondeurs est préférable que l'inverse, c'est-à-dire que les poudres ont bien été irradiées dans la totalité de leur volume.

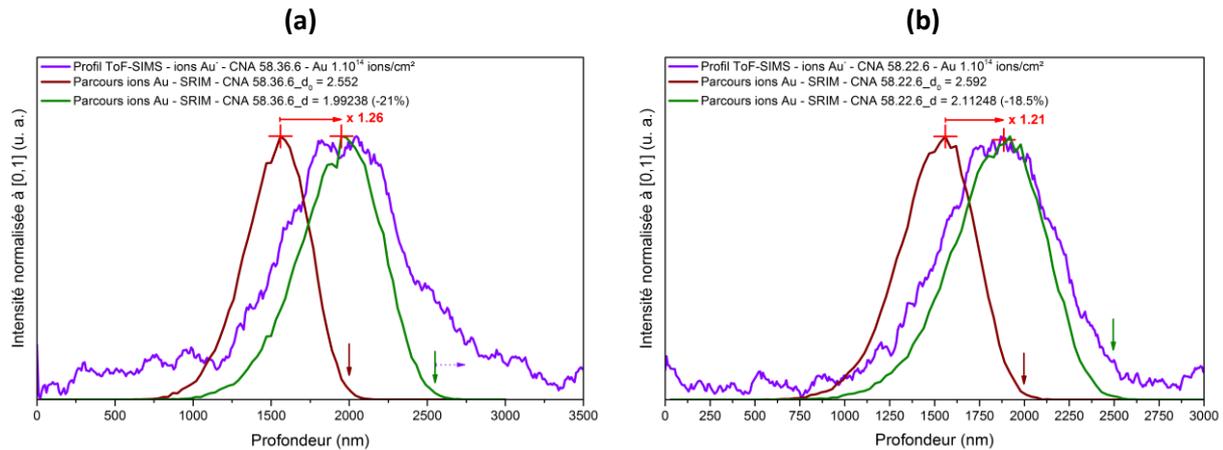


Figure 59. Parcours des ions or dans les verres (a) CNA 58.36.6 et (b) CNA 58.22.6 mesurés par ToF-SIMS et calculés par simulation SRIM. Les profils SRIM en vert ont été acquis pour des densités des verres inférieures à celles des verres sains. Les flèches en rouge indiquent l'écart entre le parcours moyen simulé et celui mesuré par ToF-SIMS pour chaque verre. Les flèches marron et verte indiquent la fin de parcours des ions or et la flèche violette en pointillée l'incertitude dans le cas du verre CNA 58.36.6 (a).

### 5.2.3.2. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires positifs

La Figure 60 montre les profils ToF-SIMS normalisés à l' $\text{Al}^+$  pour les verres (a) CNA 58.36.6 et (b) CNA 58.22.6 irradiés aux ions or. Le Tableau 23 présente les épaisseurs de verre de composition chimique modifiées en sodium depuis la surface avant et après irradiations. Les profils des verres sains ont été présentés et discutés précédemment dans la partie 4.1.4.1 du chapitre 4 (Figure 53a et d).

Ainsi, les épaisseurs modifiées en sodium depuis la surface sont plus importantes après irradiation aux ions or. Cette modification est très grande pour le verre CNA 58.36.6 avec un appauvrissement sur 2763 nm contre 412 nm dans le verre sain, soit sur toute l'épaisseur irradiée en considérant le décalage de la fin du parcours des ions or mis-en-évidence dans la partie précédente (5.2.3.1). Le verre CNA 58.22.6 n'est lui modifié que sur 76 nm contre 30 nm dans le verre sain. La composition chimique du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) est donc beaucoup plus modifiée en surface que celle du verre CNA 58.22.6 après irradiations aux ions or, ce qui était déjà le cas après les irradiations électroniques mais avec une amplitude moins importante. Le verre de borosilicates ISG a également été analysé après irradiation mais n'a pas montré de modification de composition chimique significative (ANNEXE F).

De plus, dans ces deux verres, la profondeur de pénétration des protons semble être la même que la valeur de l'épaisseur modifiées en sodium, ce qui a aussi été observé après irradiations aux ions hélium mais qui n'est pas le cas après irradiations aux électrons.

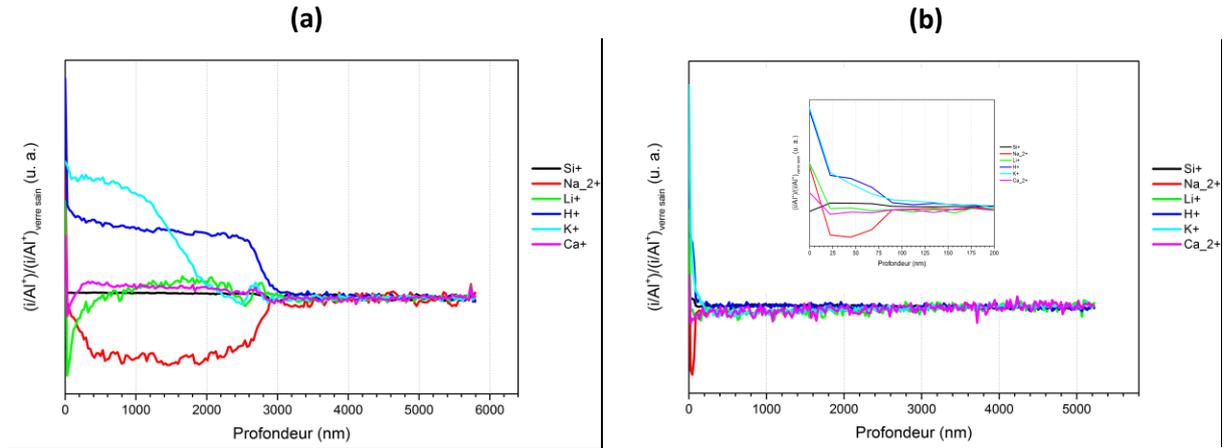


Figure 60. Profils ToF-SIMS d'ions secondaires positifs normalisés à l'Al<sup>3+</sup> pour les verres (a) CNA 58.36.6 et (b) CNA 58.22.6 irradiés aux ions Au à 1x10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup>

Tableau 23. Épaisseurs des zones modifiées en Na<sub>2</sub><sup>+</sup> depuis la surface analysées par ToF-SIMS pour les verres de la série 1 et ISG sains et irradiés aux ions Au<sup>4+</sup> à 1x10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup>

Série	Verre	Épaisseur modifiée en Na <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
		Sain (nm)	Ions Au <sup>4+</sup> 1.10 <sup>14</sup> ions/cm <sup>2</sup> (nm)
1	CNA 58.36.6	412	2763
	CNA 58.22.6	30	76
	CNA 58.10.6	0	
	CNA 58.0.6	0	
	ISG	0	0

#### 5.2.4. DISCUSSION SUR LES ÉVOLUTIONS DE LA STRUCTURE DES VERRES APRÈS DÉPÔTS À SATURATION D'ÉNERGIE D'ORIGINE NUCLÉAIRE

Dans cette sous-partie bilan, plusieurs points sur l'évolution de la structure sous irradiations aux ions or sont discutés.

##### 1) Discussion sur les dépôts d'énergie induits par les irradiations aux ions or

Les effets des irradiations aux ions Au<sup>3+/4+</sup> d'énergie 7 MeV dans les verres d'aluminosilicates sont dus à une moyenne entre les dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaires. Dans ces verres, les pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique sont respectivement de 2.4 et 2.2 keV/nm. Les mesures par AFM ont confirmé que ce dernier est inférieur au seuil de création de traces ioniques.

Le dépôt d'énergie d'origine nucléaire est de 70x10<sup>6</sup> Gy à 1.2 μm de profondeur ou 60x10<sup>6</sup> Gy à 1.5 μm avec la sous-estimation des simulations SRIM du parcours des ions or, ce qui est suffisant pour atteindre la saturation des effets due aux chocs balistiques. Le dépôt d'énergie d'origine électronique est de 0.24x10<sup>9</sup> Gy à 0.6 μm de profondeur (ou 0.19x10<sup>9</sup> Gy à 0.8 μm), soit entre un quart et un cinquième de la dose requise pour induire des changements mesurables.

Les irradiations aux ions or sont donc bien représentatives des effets dépôt d'énergie d'origine nucléaire dans les verres d'aluminosilicates étudiés dans ce travail.

### 2) Discussion sur les corrélations et différences entre les résultats des spectroscopies Raman et RMN

Seuls deux lots de poudres de verre ont pu être irradiés aux ions  $\text{Au}^{3+}$  et analysés par spectroscopie RMN du fait du coût important des irradiations. Les résultats issus des spectroscopies Raman et RMN sont complémentaires mais ne peuvent être comparés ici que pour les verres CNA 58.22.6 et CNA 58.10.6. Ainsi les résultats RMN sur ces deux verres irradiés indiquent une augmentation importante du désordre autour des atomes d'aluminium qui reste majoritairement en coordinence 4 et compensés en partie par des ions calcium. Une faible proportion (moins de 4 %) d'atomes d'aluminium présente des changements de coordinence (5 et 6). Les résultats Raman montrent quant à eux que les irradiations aux ions  $\text{Au}^{4+}$  provoquent une distribution moins importante des valeurs moyennes des angles Si-O-Al et Si-O-Si dans les deux verres ainsi qu'une rupture de liaisons Al-O-Al dans le verre CNA 58.10.6. La modification de la distribution des unités  $Q^n$ , dans le verre CNA 58.22.6, pourrait être due à un déplacement de l'équilibre «  $2Q^3 = Q^2 + Q^4$  » vers la droite sous irradiation. En termes de comparaison entre les deux techniques spectroscopiques, il n'est pas certain que le très faible pourcentage d'atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6 détectés en RMN après irradiations influent significativement sur la structure de ces verres et notamment sur les distributions des angles de liaisons et des unités  $Q^n$ . Et ce, d'autant plus que des évolutions similaires ont été observées après irradiations électronique sans changement de coordinence des atomes d'aluminium (partie 4.1.3.1). De plus, ces changements de coordinence pourraient être dus à des effets de surface sur les poudres de verre irradiées qui stabiliseraient des environnements particuliers de l' $\text{Al}^{3+}$  en coordinence 5 et 6. Il n'y a donc pas de corrélation clairement établie entre ces deux techniques en termes d'évolutions des spectres après irradiations aux ions or des verres CNA 58.22.6 et CNA 58.10.6.

### 3) Discussion sur les évolutions des profils ToF-SIMS et des spectres Raman après irradiations aux ions or

Le fort appauvrissement en sodium depuis la surface dans le verre CNA 58.36.6 peut être mis en parallèle avec l'augmentation importante de la polymérisation du réseau silicaté de ce verre après irradiations observée par spectroscopie Raman. Cela suggère que l'appauvrissement (migration) des ions sodium sous irradiations provoque une repolymérisation du réseau vitreux dans toute l'épaisseur irradiée du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) appauvrie en sodium. L'apparition d'oxygène moléculaire en surface est cohérent avec cette hypothèse de repolymérisation (Boizot et al., 2003; Chen et al., 2013). La compensation des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  en surface après le départ des ions  $\text{Na}^+$  pourrait être assurée par l'apparition de triclusters d'oxygène (Kubicki and Toplis, 2002; Stebbins et al., 2013) avec formation de liaison Al-O-Al, ce qui expliquerait l'augmentation de la bande à  $510 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres Raman (Figure 58a).

Concernant le verre CNA 58.22.6, les épaisseurs modifiées en surface sont trop faibles pour impacter les analyses par spectroscopie Raman.

#### 4) Effets de la composition chimique des verres sur l'évolution de leur structure sous irradiations aux ions or

Lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue dans la série 1, l'amplitude des changements structuraux visibles en spectroscopie Raman diminue également et les modifications se limitent à la distribution des angles de liaisons, ce qui traduit une meilleure stabilisation face à l'irradiation. Les résultats RMN sur les verres CNA 58.22.6 et CNA 58.10.6 irradiés montrent qu'au contraire, lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  diminue, les teneurs d'atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6 sont plus importantes. Les teneurs en espèces sur-coordinées restent toutefois très faibles de l'ordre de quelques pourcents au plus et les changements de coordinence pourraient provenir d'effets de surface sur les poudres irradiées. L'augmentation de la largeur du pic correspondant aux tétraèdres d'aluminium pourrait être due à une compensation partielle par les ions calcium en plus des ions sodium. Dans ce sens, il n'est pas illogique d'observer une augmentation plus importante de la largeur sur le spectre du verre CNA 58.10.6 qui contient plus de CaO que le verre CNA 58.22.6.

De même, dans les séries 2 et 3, lorsque le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmentent respectivement, les changements structuraux sont assez faibles voire non détectés.

### 5.3. PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES DES VERRES APRÈS IRRADIATIONS AUX IONS OR

#### 5.3.1. ÉVOLUTION DE LA DENSITÉ DES VERRES IRRADIÉS AUX IONS OR : INTERFÉROMÉTRIE OPTIQUE

Avant irradiations aux ions  $\text{Au}^{4+}$ , de même que pour les irradiations aux ions  $\text{He}^{2+}$ , des masques en aluminium ont été placés sur un bord de chaque pastille de verre afin de bloquer le faisceau d'ions et obtenir ainsi une marche entre la partie saine et la partie irradiée (Figure 61). Le Tableau 24 présente les valeurs des hauteurs de marche détectées ainsi que l'évolution du volume sous irradiation, estimée en divisant la hauteur de marche par la profondeur de pénétration de l'ion considéré dans le verre calculée avec le logiciel SRIM. Le calcul des évolutions de densité à partir des hauteurs de marche et les hypothèses associées est détaillé dans l'ANNEXE G. Le Tableau 25 permet de comparer les évolutions de la densité des verres CNA 58.36.6 et CNA 58.22.6 suivant les valeurs de fin de parcours des ions or considérées, soit issues des simulations SRIM et celles mesurées par ToF-SIMS (partie 5.2.3.1).

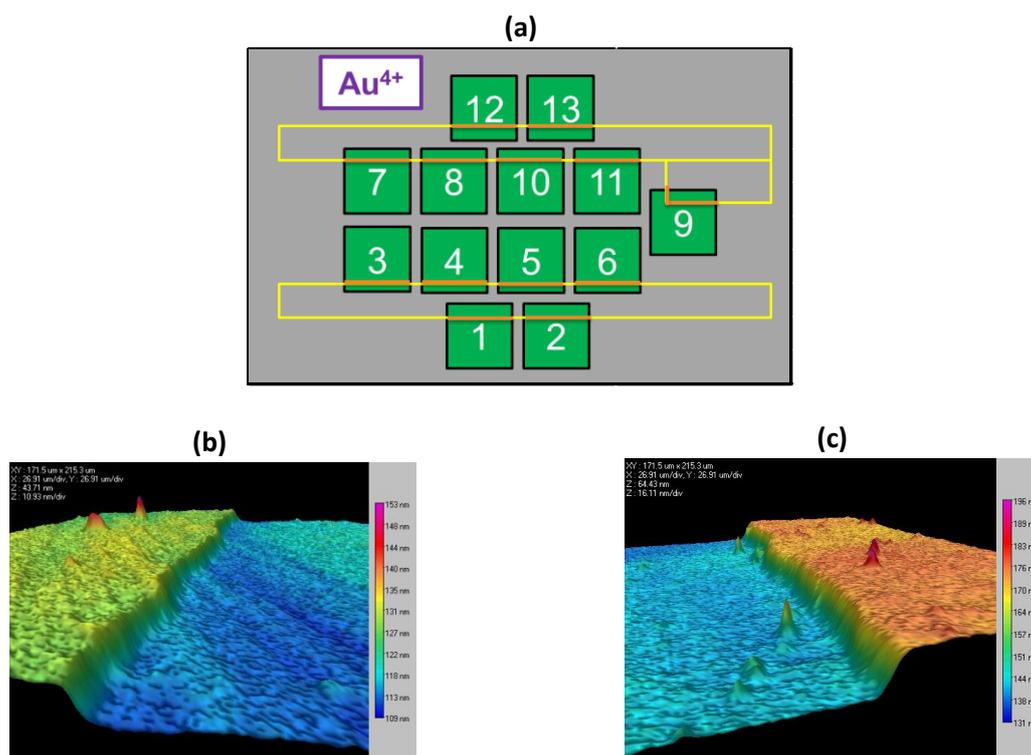


Figure 61. Position des pastilles de verre (carrés verts) et des masques (rectangles jaunes) lors de l'irradiation aux ions or. Les traits orange symbolisent les marches détectées par interférométrie. (b) et (c) Images en fausses couleurs des marches détectées respectivement pour les verres CNA 58.36.6 et CNA 43.17.30 (le masque était présent à droite)

De même que dans le cas des irradiations aux ions hélium, les verres d'aluminosilicates étudiés présentent soit un gonflement, soit une contraction suivant la composition chimique des verres. Ainsi, dans les deux premières séries ainsi que pour le verre CNA 55.21.10 de la série 3, les verres subissent un gonflement sous irradiation traduit par une diminution de la densité de ces verres comprise entre -0.6 et -1.0 % (Tableau 24). Au contraire, pour les autres verres de la série 3, les verres se contractent sous irradiation entraînant une augmentation de leur densité allant de +0.5 à +1.8 %.

En considérant la sous-estimation par le logiciel SRIM de la profondeur de pénétration des ions or dans les verres CNA 58.36.6 et CNA 58.22.6, les diminutions des densités de ces derniers sont respectivement de -0.57 % et -0.67 % au lieu de -0.78 % et -0.83 % (Tableau 25).

Des analyses ToF-SIMS supplémentaires sur les autres séries de verres seront à réaliser pour confirmer les parcours des ions dans les différents verres et recalculer le changement de volume réel pour chaque verre. Il conviendrait de le faire à minima pour les verres présentant les densités absolues les plus éloignées.

Comme discuté précédemment (partie 4.2.1), les changements observés pourraient être liés à la teneur en atomes d'oxygène non pontants dans les verres. Ainsi, les verres qui subissent un gonflement présentent des quantités élevées en NBO d'environ 31 %<sub>mol</sub>, tandis que ceux qui se contractent n'en comportent peu (10 %<sub>mol</sub>) ou pas (Tableau 24). De plus, pour des doses similaires (voir ANNEXE B pour les conversions d'unités), ces changements de densité sont plus faibles que ceux observés dans des verres nucléaires de borosilicates irradiés aux ions or, soit des diminutions de

densité comprises entre -0.5 % et 3 % (Peuget et al., 2014). Ces évolutions sont même encore plus faibles si l'on extrapole la sous-estimation par le logiciel SRIM de la profondeur de pénétration des ions or à tous les verres d'aluminosilicates étudiés dans ce travail. À noter, par contre, que cette sous-estimation devrait aussi s'appliquer aux verres de borosilicates.

Enfin, il n'y a pas de corrélation clairement établie entre les changements de densité sous irradiation des verres d'aluminosilicates étudiés et leurs évolutions structurales observées avec les différentes techniques de spectroscopie (partie 5.2).

Tableau 24. Mesures de hauteurs de marche sur les verres irradiés aux ions  $Au^{4+}$  et calcul du changement de volume et de densité associés

Interférométrie : Irradiation aux ions $Au^{4+}$ , fluence = $1.10^{14}$ ions/cm <sup>2</sup>							
Série	Verre	% <sub>mol</sub> NBO	Hauteur de marche (nm)	Écart-Type (nm)	Évolution du volume	Évolution de la densité	
1	1 CNA 58.36.6	21.8	15.6	1.4	0.78%	-0.78%	
	2 CNA 58.22.6	31.0	16.7	1.3	0.83%	-0.83%	
	3 CNA 58.10.6	33.9	10.9	1.3	0.55%	-0.55%	
	4 CNA 58.0.6	31.1	13.6	1.1	0.68%	-0.68%	
2	5 CNA 65.20.3	33.0	14.9	1.8	0.74%	-0.74%	
	6 CNA 60.22.5	30.7	14.9	2.7	0.74%	-0.74%	
	2 CNA 58.22.6	31.0	16.7	1.3	0.83%	-0.83%	
	7 CNA 55.23.8	31.2	17.5	1.5	0.88%	-0.88%	
	8 CNA 50.25.10	30.9	20.0	2.8	1.00%	-1.00%	
3	2 CNA 58.22.6	31.0	16.7	1.3	0.83%	-0.83%	
	9 CNA 55.21.10	27.1	12.5	2.1	0.62%	-0.62%	
	10 CNA 49.19.20	10.3	10.7	1.0	-0.53%	0.53%	
	11 CNA 44.17.28	0.0	30.6	2.2	-1.53%	1.53%	
	12 CNA 43.17.30	0.0	31.8	1.5	-1.59%	1.59%	
	13 CNA 42.16.32	0.0	36.0	3.4	-1.80%	1.80%	

Tableau 25. Évolutions de la densité après irradiation aux ions or suivant la valeur de fin de parcours des ions dans les verres CNA 58.36.6 et CNA 58.22.6 : comparaison entre les valeurs issues des simulations SRIM et celles mesurées par ToF-SIMS (partie 5.2.3.1)

Verre	Évolution de la densité - Parcours ions Au = ...		
	2 $\mu$ m (SRIM)	2.5 $\mu$ m (ToF-SIMS)	2.75 $\mu$ m (ToF-SIMS)
1 CNA 58.36.6	-0.78%		-0.57%
2 CNA 58.22.6	-0.83%	-0.67%	

**5.3.2. ÉVOLUTION DE LA DURETÉ DES VERRES IRRADIÉS AUX IONS OR : MICRO-INDENTATION VICKERS**

Cette partie ne présente que les mesures de dureté sur le verre CNA 58.36.6 irradié aux ions Au<sup>4+</sup> à  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, les mesures sur les autres verres n'ayant pas encore été réalisées. Les verres irradiés aux ions or n'étant irradié en surface que sur les deux-trois premiers microns, il n'est pas possible d'appliquer une charge de 0.49 N qui permet de sonder 5 µm de profondeur dans le verre sain. Il a donc été choisi de travailler avec une charge appliquée de 0.049 N. Le Tableau 26 présente la dureté mesurée après irradiation avec celle du verre sain.

La dureté du verre CNA 58.36.6 (pôle sodium) augmente ainsi d'environ 12.8 % après irradiation aux ions or. Cette évolution pourrait être due à l'appauvrissement en ions sodium observé avec les analyses ToF-SIMS sur toute l'épaisseur de verre irradiée (2763 nm) (partie 5.2.3.2, Tableau 23). De plus, les résultats de spectroscopie Raman (partie 5.2.2) mettent également en évidence une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté de ce verre après irradiation, ce qui doit nécessairement impacter la mesure de la dureté. Ces deux points pourraient expliquer l'augmentation de la dureté de ce verre.

Il est intéressant de noter qu'une augmentation de dureté a également été observée après irradiations aux ions hélium mais avec une amplitude plus grande, soit environ 25 % d'augmentation de la dureté par rapport au verre sain (partie 4.2.2, Tableau 22). Il faut toutefois rester prudent quant aux différences de duretés observées entre les verres irradiés aux ions hélium et aux ions or car la charge appliquée est différente, soit respectivement 0.49 N et 0.049 N.

Tableau 26. Duretés en MPa, mesurées avec une charge appliquée de 0.049 N, du verre CNA 58.36.6 sain et irradié aux ions or et évolution de la dureté après irradiation exprimée en pourcent

Charge = 0.049 N		Verres Sains		Au $1 \times 10^{14}$ ions/cm <sup>2</sup>			Évolution %
Série	Verre	Dureté (MPa)	Ecart-type (MPa)	Dureté (MPa)	Ecart-type (MPa)	Profondeur interaction plastique (µm)	
1	CNA 58.36.6	2350	72	2651	170	1.7	12.8

## CONCLUSION DU CHAPITRE 5

Les **effets des irradiations** aux ions  $\text{Au}^{3+/4+}$  à  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> dans les verres d'aluminosilicates sont dus à une **moyenne** entre les **dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaires**.

- **Pouvoir d'arrêt nucléaire = 2.4 keV/nm**
- **Pouvoir d'arrêt électronique = 2.2 keV/nm, inférieur au seuil de création de traces (AFM)**
- **Dépôt d'énergie d'origine nucléaire  $\approx 70 \times 10^6$  Gy** (à 1.2  $\mu\text{m}$  de profondeur)
  - ⇒ **Saturation** des effets due aux chocs balistiques
- **Dépôt d'énergie d'origine électronique  $\approx 0.24 \times 10^9$  Gy** (à 0.6  $\mu\text{m}$  de profondeur)
  - ⇒ Un quart de la dose requise pour induire des changements mesurables

Concernant les **effets de compositions chimiques**, plusieurs observations ont été faites et discutées :

- **L'aluminium est majoritairement présent en coordinence 4**
  - ⇒ Changement de coordinence après irradiations aux ions  $\text{Au}^{3+}$  dans les verres CNA 58.22.6 et CNA 58.10.6 : présence de **quelques pourcents** d'<sup>[5]</sup>**Al** et d'<sup>[6]</sup>**Al** (effet de la surface et/ou de l'irradiation)
  - ⇒ Augmentation du **désordre autour des tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$**  et potentiellement **compensation partielle par des ions  $\text{Ca}^{2+}$**  dans les verres irradiés
- **Modification de la distribution des espèces  $\text{Q}^n$**  dans les verres les plus riches en  $\text{Na}_2\text{O}$  et les plus pauvres en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 
  - ⇒ Déplacement vers la **droite** de l'équilibre «  $2\text{Q}^3 = \text{Q}^2 + \text{Q}^4$  »
  - ⇒ **Désorption du sodium** stimulée par l'irradiation dans la zone irradiée du verre **CNA 58.36.6** (pôle sodium) qui induit une augmentation de la **polymérisation**
- Les **évolutions de volume** et donc de **densité** après **irradiations aux ions or** dépendent des compositions chimiques
  - ⇒ **Gonflement (diminution de la densité)** dans les verres à haute teneur en NBO : verres des séries 1, 2 et CNA 55.21.10 de la série 3
  - ⇒ **Contraction (augmentation de la densité)** dans les derniers verres de la série 3 qui contiennent peu ou pas de NBO
  - ⇒ **Amplitude** des variations **plus importante** que dans le cas des **irradiations électroniques**
- **Augmentation de la stabilité face à l'irradiation (Raman)**
  - ⇒ Lorsque le rapport  **$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$**  diminue dans la série 1
  - ⇒ Lorsque le rapport  **$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$**  augmente dans la série 2
  - ⇒ Lorsque la teneur en  **$\text{Al}_2\text{O}_3$**  augmente (et celle en NBO diminue) dans la série 3

Les **évolutions structurales** observées après **irradiations aux ions or** sont **similaires** mais d'amplitudes **plus importantes** que celles détectées après **irradiations électroniques** (électrons et ions hélium). Cette différence d'amplitude pourrait être due à la **part balistique (nucléaire) des dépôts d'énergie** des irradiations aux ions or.

À noter que les mesures par **ToF-SIMS** ont mis en évidence une **sous-estimation** par le **logiciel SRIM** du **parcours des ions or** dans le deux verres de la série 1 analysés.

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

### A) CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de la thèse est d'étudier le comportement sous irradiation de verres d'aluminosilicates. Ce travail constitue un des différents axes de recherche d'un projet visant à développer de nouvelles matrices de confinement pour des déchets mixtes de moyenne activité à vie longue. Les matrices vitreuses considérées subissent une auto-irradiation par désintégrations alpha principalement, soit par émissions de noyaux d'hélium et de noyaux lourds de recul. Ceci nous a amené à nous questionner sur l'effet de la composition chimique des verres d'aluminosilicates sur l'évolution de la matrice vitreuse sous irradiation et sur l'effet des dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire induits par l'irradiation sur ce type de verre.

L'étude des données de la littérature (chapitre 1) a permis d'identifier plusieurs paramètres à investiguer dans les verres d'aluminosilicates, tels que l'effet des irradiations sur le rôle des ions alcalins et alcalino-terreux et sur la connectivité des atomes au sein du réseau aluminosilicaté. Treize compositions chimiques de verres simples d'aluminosilicates de calcium et de sodium ont ensuite été définies et réparties en trois séries (chapitre 2).

Une première série de verres vise ainsi à évaluer le rôle des ions sodium et calcium sur le réseau vitreux en faisant varier le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  de 0 (verre sans sodium) à 1 (verre sans calcium). À noter que les verres à trois oxydes constituant les pôles permettent une étude de sensibilité mais ne sont pas envisagés pour le projet. Une deuxième série de verres permet d'étudier le rôle de l'aluminium par rapport au silicium dans le réseau en substituant les atomes de silicium par des atomes d'aluminium tout en gardant un pourcentage d'atomes d'oxygène non pontants constant. La troisième série sert à investiguer l'impact de la teneur en aluminium sur le réseau vitreux en augmentant fortement sa teneur. Le pourcentage d'atomes d'oxygène non pontants diminue alors jusqu'à être nul.

Afin de comprendre l'impact de l'irradiation, les verres élaborés ont été analysés avant irradiation. Cette étude constitue le chapitre 3 de ce manuscrit. L'ensemble des données acquises sur la structure montre ainsi que le réseau vitreux des verres sains d'aluminosilicates est formé par des tétraèdres de silicium et d'aluminium, dont les derniers sont préférentiellement compensés par les ions sodium vis-à-vis des ions calcium. De plus, les atomes d'aluminium sont présents en coordinence 4, même dans les verres légèrement peralumineux ce qui implique la présence d'un autre

phénomène de compensation de charge dans ces derniers tel que les triclusters d'oxygène (Kubicki and Toplis, 2002). Le réseau silicaté est majoritairement composé d'unités  $Q^2$  et  $Q^3$  liées ou non à un atome d'aluminium dans les verres peralcalins du fait des fortes teneurs en ions alcalins et alcalino-terreux et d'unités  $Q^4$  liées à 2 ou 3 atomes d'aluminium dans les verres peralumineux. Les évolutions de densité et de dureté des verres sains suivant les compositions chimiques sont cohérentes avec les données de la littérature, comme par exemple l'augmentation de la densité avec la teneur en ions calcium.

Les noyaux d'hélium et les noyaux de reculs émis lors des désintégrations alpha ont été respectivement simulés par des irradiations externes aux ions hélium d'énergie 5 MeV et aux ions or d'énergie 7 MeV. Des irradiations supplémentaires aux électrons ont également été effectuées afin d'induire un dépôt d'énergie d'origine électronique seul dans le volume des échantillons. Les conditions d'irradiation par les ions et les électrons sont détaillées dans le chapitre 2. En termes de dose, les dépôts d'énergie d'origine nucléaire sont 100 fois plus efficaces que ceux d'origine électronique pour atteindre la saturation des effets d'irradiation dans les verres de silicates (Devine, 1994) et de borosilicates (Mir, 2015), c'est pourquoi les fluences pour les ions or et hélium ont été respectivement fixées à  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> et  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les ions or d'énergie 7 MeV induisent les deux types de dépôts (nucléaire et électronique). Ainsi, le dépôt d'énergie d'origine nucléaire est de  $70 \times 10^6$  Gy à 1.2  $\mu$ m de profondeur, ce qui est suffisant pour atteindre la saturation des effets due aux chocs balistiques. Le dépôt d'énergie d'origine électronique est de  $0.24 \times 10^9$  Gy à 0.6  $\mu$ m de profondeur soit entre un quart de la dose requise pour induire des changements mesurables. Les ions hélium induisent quant à eux un dépôt d'énergie d'origine électronique principalement qui vaut  $5.5 \times 10^9$  Gy à 1.2  $\mu$ m, soit largement suffisant pour atteindre une saturation des effets. Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats obtenus sur les verres irradiés et comparent les effets des dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire.

En termes d'effet de la composition chimique, les changements structuraux observés après irradiation dans les verres d'aluminosilicates sont plus faibles lorsque les rapports CaO/Na<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> augmentent et lorsque la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente (et celle en NBO diminue) et ce, quelles que soient les irradiations effectuées (électrons, ions hélium et ions or). L'ajout de CaO et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semblent donc stabiliser la structure des verres sous irradiation. De plus, les atomes d'aluminium restent en coordinence 4 dans tous les verres après irradiation aux électrons. Ce n'est pas le cas dans les deux verres de la série 1 après irradiation aux ions Au<sup>3+</sup> dans lesquels des atomes aluminium en coordinence 5 et 6 sont détectés en faibles proportions (3 %), la coordinence 4 restant majoritaire. Ces changements de coordinence peuvent avoir deux origines qu'il n'est pas possible de discerner sans expériences complémentaires, à savoir des effets de surface dus à la modification de composition chimique locale et/ou des effets propres liés à l'irradiation sur la structure de « bulk » des verres.

Au niveau des mécanismes, la structure des verres d'aluminosilicates ne subit pas ou peu de modification de l'ordre local sous irradiation. Plus précisément après irradiation, en excluant les effets de surface, le réseau vitreux reste constitué de tétraèdres de silicium et d'aluminium entourés d'ions calcium et sodium. Les principales évolutions sous irradiation concernent l'ordre à moyenne distance, soit la distribution des angles de liaison et des unités  $Q^n$ . En comparaison, l'ordre local des

verres de borosilicates est bien plus affecté par l'irradiation avec notamment le changement de coordination des atomes de bore de 4 à 3 qui s'accompagne de la création d'atomes d'oxygène non pontants (Peuget et al., 2014).

Les irradiations aux électrons provoquent des défauts ponctuels, dont les évolutions dépendent des compositions chimiques des verres et des doses d'irradiation. Ainsi, la concentration totale en défaut augmente avec la dose de  $1 \times 10^5$  à  $1 \times 10^9$  Gy puis diminue entre  $1 \times 10^9$  et  $4 \times 10^9$  Gy. De plus, les premières évolutions structurales entre les verres sains et irradiés (environnement des atomes, distribution des liaisons...), autres que la production de défauts ponctuels, sont détectées à forte dose entre  $1 \times 10^9$  et  $4 \times 10^9$  Gy. Il reste toutefois difficile de faire un lien entre l'évolution des défauts ponctuels générés et les autres évolutions détectées à plus grande échelle.

Les effets des dépôts d'énergie d'origine électronique des irradiations aux ions  $\text{He}^{2+}$  à  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $5.5 \times 10^9$  Gy) et aux électrons à  $4 \times 10^9$  Gy détectés par spectroscopie Raman sont très similaires, et ce même si les pouvoirs d'arrêt vis-à-vis de ces deux particules sont très différents, soit respectivement  $1.7 \times 10^{-1}$  keV/nm et  $4 \times 10^{-4}$  keV/nm. Il ne semble pas y avoir d'effet de pouvoir d'arrêt sur les évolutions de structure constatées pour ces irradiations dans ce domaine de dose.

Les irradiations ioniques ont montré que les dommages induits par les ions  $\text{Au}^{4+(3+)}$  à  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> sont plus importants que ceux des ions  $\text{He}^{2+}$  à  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, du fait des dépôts d'énergie d'origine nucléaire. Les verres irradiés par les ions hélium et or montrent les mêmes tendances d'évolutions de la densité suivant les compositions chimiques, soit une augmentation dans les derniers verres de la série 3 et une diminution dans tous les autres verres.

Les effets d'irradiation dans ces verres d'aluminosilicates sont similaires à ceux observés dans les verres nucléaires de borosilicates mais avec des amplitudes d'évolution moins importantes. Donc, bien que des changements structuraux soient visibles, les verres d'aluminosilicates étudiés au cours de cette thèse semblent bien résister aux effets des irradiations simulant les désintégrations alpha et beta.

## **B) PERSPECTIVES**

Les perspectives à ce travail de thèse peuvent être regroupées en quatre axes :

### ➤ La structure des verres et son évolution sous irradiation

L'obtention d'aluminium en coordinence 5 ou 6 dans les verres sains peralumineux afin d'étudier son devenir sous irradiation était un des objectifs initiaux et il n'a pas pu être réalisé. Ceci implique la présence d'un autre phénomène pour stabiliser ces configurations, comme par exemple les triclusters d'oxygène permettant d'assurer la neutralité. Il pourrait être intéressant d'explorer d'autres compositions chimiques de verres d'aluminosilicates pour forcer l'apparition d'atomes d'aluminium sur-coordinés.

Au vu de l'apparition d'aluminium en coordinence 5 et 6 après irradiation aux ions or, il pourrait être intéressant d'irradier les mêmes poudres de verre aux ions hélium et ainsi vérifier l'absence ou non d'espèces sur-coordinées après irradiation par spectroscopie RMN.

Étant donné la faible amplitude des changements de structure sous irradiation et les évolutions particulières de certaines compositions chimiques, les mécanismes les expliquant ne sont pas entièrement compris. Le développement de simulations (Dynamique Moléculaire, Ab initio, Raman) appliquées aux verres d'aluminosilicates de sodium et de calcium serait utile pour une meilleure compréhension de la structure de ces verres.

Les effets provoqués par les irradiations mono-faisceau d'électrons, d'ions hélium et d'ions or ont été étudiés séparément puis comparés et discutés. L'étude des effets de synergie entre ces différents types d'irradiation sur les verres d'aluminosilicates serait très utile en suite de ce travail de thèse. Pour rappel, l'étude des couplages sur des verres de silicates et de borosilicates dans la thèse d'A. H. Mir (Mir, 2015) avec des irradiations séquentielles et double-faisceau par des ions or et hélium ont montré que l'état d'endommagement final ou à saturation du matériau serait la résultante de la compétition entre l'endommagement provoqué par les effets balistiques et le recuit partiel issu des interactions électroniques. En est-il de même dans les verres d'aluminosilicates ?

➤ L'évolution des propriétés macroscopiques

La densité des verres d'aluminosilicates diminue ou augmente sous irradiation suivant les compositions chimiques. Serait-il possible de trouver une composition pour laquelle il n'y aurait pas d'évolution de densité sous irradiation ? Quels sont les mécanismes expliquant ces changements ? L'explication proposée est une réorganisation liée à la teneur en atomes d'oxygène non pontants, mais cela doit être approfondi et validé. Une autre possibilité pourrait être l'apparition d'hétérogénéités dans le réseau sous irradiation avec des zones susceptibles de se contracter et d'autres de gonfler. Ce phénomène a ainsi déjà été observé dans des verres de borosilicates d'alcalins suivant les compositions chimiques avec la contraction de certains verres dans lesquels des zones riches en silicium séparées de zones riches en bore ont été détectés (Boffy et al., 2016). L'auteur attribue l'évolution de la densité aux zones enrichies qui sont majoritaires soit, dans le cas de la contraction, aux zones riches en silicium. Un autre point qui pourrait être intéressant à investiguer pour comprendre ces phénomènes de gonflement/contraction serait les effets de trempe, soit de changement de température fictive sur l'évolution de la densité. En effet, il est connu que les verres anormaux comme le verre de silice se densifient lorsque la température augmente alors que les verres normaux gonflent (Brückner, 1970). Les effets de l'irradiation pourraient-ils être comparés à ceux d'une trempe thermique ?

Concernant l'évolution des duretés, il est nécessaire de poursuivre la caractérisation des verres irradiés aux ions or et hélium afin de comparer leurs évolutions à celles induites par les irradiations aux électrons. De plus, plusieurs compositions chimiques ont montré une augmentation de la dureté après irradiation, ce qui n'a jamais été observé dans les verres de borosilicates selon la littérature. Il convient de comprendre la raison de cette différence.

➤ La lixiviation

L'étude du comportement des verres d'aluminosilicates en milieu aqueux a également fait l'objet d'une partie de ce travail de thèse. Il est mené afin d'obtenir de premières données sur la vitesse initiale d'altération de ce type de verre avant et après irradiation en vue du stockage profond en milieu géologique. Les résultats présentés dans ce manuscrit ne concernent que les verres sains. Les résultats de lixiviation présentés dans le chapitre 3 montrent, par exemple, que le verre sans calcium CNA 58.36.6 (pôle sodium) a une durabilité chimique très faible ce qui confirme qu'il n'est pas cohérent de l'envisager en tant que matrice de confinement. Au contraire, les deux autres verres d'aluminosilicates qui contiennent des ions sodium et calcium présentent une durabilité chimique avec des vitesses initiales d'altération inférieures à  $1 \text{ g/m}^2/\text{j}$ . Les expériences de lixiviation de verres irradiés seront dimensionnées à partir de ces résultats de manière à obtenir des résultats exploitables vis-à-vis de la vitesse initiale d'altération.

➤ Valorisation de la thèse vis-à-vis du projet

Ce travail de thèse est centré sur le comportement sous irradiation des verres d'aluminosilicates, mais il fait aussi partie d'un projet plus vaste. Ainsi, des études sont menées en parallèle par d'autres laboratoires sur le procédé d'élaboration du matériau réel (température d'élaboration, viscosité, cristallisation au refroidissement...), sur les effets de redox (milieu réducteur), sur le taux d'incorporation et la répartition des actinides dans la matrice vitreuse, sur le comportement à long terme en milieu aqueux de verres d'aluminosilicates non irradié, etc... Les treize verres étudiés dans cette thèse couvrent un domaine de composition chimique plus large que ce qui est envisagé dans le projet afin d'avoir une sensibilité plus importante des effets de composition vis-à-vis de l'irradiation. De plus, les verres d'aluminosilicates étudiés dans cette thèse sont élaborés à plus haute température (entre 1350 et 1600 °C) que ne le sera la matrice de confinement finale du fait du procédé.

La structure des verres d'aluminosilicates étudiés présente des évolutions de faibles amplitudes sous irradiation. Un des points importants à souligner est le rôle positif des atomes d'aluminium et de calcium sur le comportement à long terme de ces verres. Enfin, une composition chimique de verre, notamment dans la série 3, qui ne présente que peu voire pas d'évolution de densité sous irradiation pourrait exister.

Ce travail apporte donc une pierre à l'édifice qui devra tenir compte des résultats de toutes les études réalisées et ainsi trouver le meilleur compromis possible entre les contraintes de formulation du verre et son comportement à long terme pour définir le domaine de composition du matériau de confinement.



# ANNEXES

<b>ANNEXE A.</b>	<b>Calculs des compositions chimiques des verres des séries 2 et 3 .....</b>	<b>169</b>
<b>ANNEXE B.</b>	<b>Calcul des doses intégrées et conversion d'unités.....</b>	<b>173</b>
A)	Cas des électrons.....	173
B)	Cas des ions hélium et or.....	174
C)	Cas des ions or : correction des doses calculées suite à la mise en évidence d'une sous-estimation par SRIM du parcours des ions dans le verre .....	176
<b>ANNEXE C.</b>	<b>Traitement des spectres Raman.....</b>	<b>177</b>
<b>ANNEXE D.</b>	<b>Ensemble des spectres RMN MAS des verres sains et irradiés aux électrons à 1 et 4 GGy .....</b>	<b>179</b>
A)	RMN MAS de $^{27}\text{Al}$ .....	179
B)	RMN MAS du $^{23}\text{Na}$ .....	181
C)	RMN MAS du $^{29}\text{Si}$ .....	183
<b>ANNEXE E.</b>	<b>Ensemble des spectres micro-Raman .....</b>	<b>187</b>
A)	Verres sains et irradiés aux ions $\text{He}^{2+}$ à $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> et aux électrons à 4 GGy .....	187
B)	Verres sains et irradiés aux électrons à 4 GGy : volume et surface .....	189
C)	Verres sains et irradiés aux ions $\text{Au}^{4+}$ à $1 \times 10^{14}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	191
<b>ANNEXE F.</b>	<b>Ensemble des profils ToF-SIMS .....</b>	<b>195</b>
A)	Verres sains .....	195
B)	Verres irradiés aux électrons à 4 GGy .....	197
C)	Verres irradiés aux ions hélium à $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	198
D)	Verres irradiés aux ions or à $1 \times 10^{14}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	199
<b>ANNEXE G.</b>	<b>Calcul des évolutions de densité à partir des mesures de hauteurs de marche .....</b>	<b>201</b>



## ANNEXE A. CALCULS DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES VERRES DES SÉRIES 2 ET 3

La composition chimique du verre d'aluminosilicates CNA 58.22.6 est rappelée dans le Tableau 27. Cette composition de référence est commune aux trois séries de verre de cette étude et sert de base pour le calcul des compositions chimiques. Les deux paramètres importants à extraire de ce verre sont le pourcentage d'atomes d'oxygène non pontants et le ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  :

$$\begin{cases} \%_{\text{mol}}\text{NBO} = 35.4 = K_1 \\ \frac{\%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}]}{\%_{\text{mol}}[\text{CaO}]} = \frac{22.3}{14} \approx 1.6 = K_2 \end{cases}$$

Tableau 27. Composition chimique molaire théorique du verre de référence de l'étude

Verre	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	% <sub>mol</sub> NBO
CNA 58.22.6	57.4	22.3	6.3	14.0	35.4

Les verres de la deuxième série présentent des teneurs croissantes en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par substitution du SiO<sub>2</sub>, en conservant un rapport Na<sub>2</sub>O/CaO et un pourcentage d'atomes d'oxygène non pontants constants. Le système représentant cette série est donc le suivant :

$$\begin{cases} \%_{\text{mol}}\text{NBO} = 100 * \frac{2 * (\%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}] + \%_{\text{mol}}[\text{CaO}] - \%_{\text{mol}}[\text{Al}_2\text{O}_3])}{2 * \%_{\text{mol}}[\text{SiO}_2] + \%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}] + \%_{\text{mol}}[\text{CaO}] + 3 * \%_{\text{mol}}[\text{Al}_2\text{O}_3]} = K_1 \\ \frac{\%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}]}{\%_{\text{mol}}[\text{CaO}]} = K_2 \\ \%_{\text{mol}}[\text{SiO}_2] + \%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}] + \%_{\text{mol}}[\text{CaO}] + \%_{\text{mol}}[\text{Al}_2\text{O}_3] = 100 \end{cases}$$

Afin d'améliorer la lisibilité du calcul, les concentrations molaires des oxydes sont notées **S** pour  $\%_{\text{mol}}[\text{SiO}_2]$ , **A** pour  $\%_{\text{mol}}[\text{Al}_2\text{O}_3]$ , **C** pour  $\%_{\text{mol}}[\text{CaO}]$ , et **N** pour  $\%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}]$ .

$$\begin{cases} K_1 = 100 * \frac{2 * (N + C - A)}{2 * S + N + C + 3 * A} \\ K_2 = \frac{N}{C} \\ S + N + C + A = 100 \end{cases}$$

$$\begin{cases} K_1 = \frac{200 * ([K_2 + 1] * C - A)}{2 * S + [K_2 + 1] * C + 3 * A} \\ N = K_2 * C \\ [K_2 + 1] * C = 100 - S - A \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{200 * (100 - S - 2 * A)}{S + 100 + 2 * A} \\ N = K_2 * C \\ [K_2 + 1] * C = 100 - S - A \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 * S + 100 * K_1 + 2 * A * K_1 = 20000 - 200 * S - 400 * A \\ N = K_2 * C \\ [K_2 + 1] * C = 100 - S - A \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [K_1 + 200] * S = 20000 - 100 * K_1 - [400 + 2 * K_1] * A \\ N = K_2 * C \\ [K_2 + 1] * C = 100 - S - A \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S = \frac{20000 - 100 * K_1 - [400 + 2 * K_1] * A}{[K_1 + 200]} \\ N = K_2 * C \\ C = \frac{100 - S - A}{K_2 + 1} \end{array} \right.$$

En fixant les valeurs du pourcentage molaire d'oxyde d'alumine (%<sub>mol</sub>[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]) à 2.5, 5, 7.5 et 10, les valeurs des pourcentages molaires de SiO<sub>2</sub>, CaO et Na<sub>2</sub>O sont déduits pour les quatre verres de la série 2 (en plus du verre de référence).

Dans la série 3, la teneur molaire en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est augmentée progressivement en normalisant la teneur des autres oxydes, seul le rapport Na<sub>2</sub>O/CaO est gardé constant.

Pour le calcul des compositions de cette dernière série, il est nécessaire d'utiliser une composition fictive sans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appelée CNA 61.24.0. Le détail du calcul de cette composition est détaillé ci-dessous et cette dernière est présentée dans le Tableau 28.

$$\left\{ \begin{array}{l} K_3 = \frac{100 - \%_{\text{mol}}[\text{Al}_2\text{O}_3](\text{CNA } 58.22.6)}{100} \approx 0.94 \\ \%_{\text{mol}}[\text{SiO}_2](\text{CNA } 61.24.0) = \frac{\%_{\text{mol}}[\text{SiO}_2](\text{CNA } 58.22.6)}{K_3} \\ \%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}](\text{CNA } 61.24.0) = \frac{\%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}](\text{CNA } 58.22.6)}{K_3} \\ \%_{\text{mol}}[\text{Al}_2\text{O}_3](\text{CNA } 61.24.0) = 0 \% \\ \%_{\text{mol}}[\text{CaO}](\text{CNA } 61.24.0) = \frac{\%_{\text{mol}}[\text{CaO}](\text{CNA } 58.22.6)}{K_3} \end{array} \right.$$

Tableau 28. Composition chimique molaire fictive du verre CNA 61.24.0

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
CNA 61.24.0	61.3	23.8	0.0	14.9

Le système permettant de calculer toutes les teneurs molaires des verres de la série 3 est présenté ci-dessous en fonction du pourcentage molaire en oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**A**). Dans cette série, il a été choisi qu'**A** soit égale à 10, 20, 28, 30 et 32. Les deux premiers verres (10 et 20) sont ainsi peralcalins, c'est-à-dire que la teneur en ions alcalins (et alcalino-terreux) est supérieure à celle en ions aluminium. Celui à 28 %<sub>mol</sub> d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est un verre de type tectosilicate, où la teneur en ions sodium et calcium est égale à celle des ions aluminium. Et enfin, les deux derniers sont dits peralumineux, les teneurs en ions sodium et calcium étant insuffisante pour compenser tous les ions aluminium.

$$\left\{ \begin{array}{l} K_A = \frac{100 - A}{100} \\ \%_{\text{mol}}[\text{SiO}_2](\text{CNA} \dots A) = \frac{\%_{\text{mol}}[\text{SiO}_2](\text{CNA } 61.24.0)}{K_A} \\ \%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}](\text{CNA} \dots A) = \frac{\%_{\text{mol}}[\text{Na}_2\text{O}](\text{CNA } 61.24.0)}{K_A} \\ \%_{\text{mol}}[\text{Al}_2\text{O}_3](\text{CNA} \dots A) = A \\ \%_{\text{mol}}[\text{CaO}](\text{CNA} \dots A) = \frac{\%_{\text{mol}}[\text{CaO}](\text{CNA } 61.24.0)}{K_A} \end{array} \right.$$



## ANNEXE B. CALCUL DES DOSES INTÉGRÉES ET CONVERSION D'UNITÉS

### A) CAS DES ÉLECTRONS

Lors des irradiations aux électrons sur la plateforme SIRIUS, les électrons traversent l'échantillon, le porte-échantillons et sont comptés par mesure du courant sur la sole sur laquelle est fixé le porte-échantillons. Le pouvoir d'arrêt des verres vis-à-vis des électrons d'énergie 2.5 MeV, soit  $1.59 \text{ MeV.cm}^2.\text{g}^{-1}$  ( $4 \times 10^{-4} \text{ keV/nm}$ ), est déterminé grâce à la base de données ESTAR (Berger et al., 1999). La dose totale est ensuite calculée d'après la charge totale reçue Q par les échantillons lors de l'irradiation, le pouvoir d'arrêt (dE/dx) et la surface irradiée (S). Le calcul de la dose en Gray (Gy) à partir de la charge en milli Coulomb (mC) est présenté avec l'Équation 20 et le Tableau 29 résume l'ensemble des doses électroniques réalisées.

*Équation 20. Calcul des doses déposées dans le cas des irradiations aux électrons*

$$\text{Dose (Gy)} = \frac{\frac{dE}{dx} (\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}) * Q(\text{mC})}{S(\text{cm}^2) * 10^6}$$

*Tableau 29. Charges totales reçue et doses électroniques*

<b>Charge (mC)</b>	7380	1845	184.5	18.45	1.845	0.1845
<b>Dose (Gy)</b>	$4 \times 10^9$	$1 \times 10^9$	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^5$

## B) CAS DES IONS HÉLIUM ET OR

La Figure 62 présente les simulations SRIM des irradiations aux ions hélium et or et indique les valeurs utilisées pour le calcul des doses et les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées.

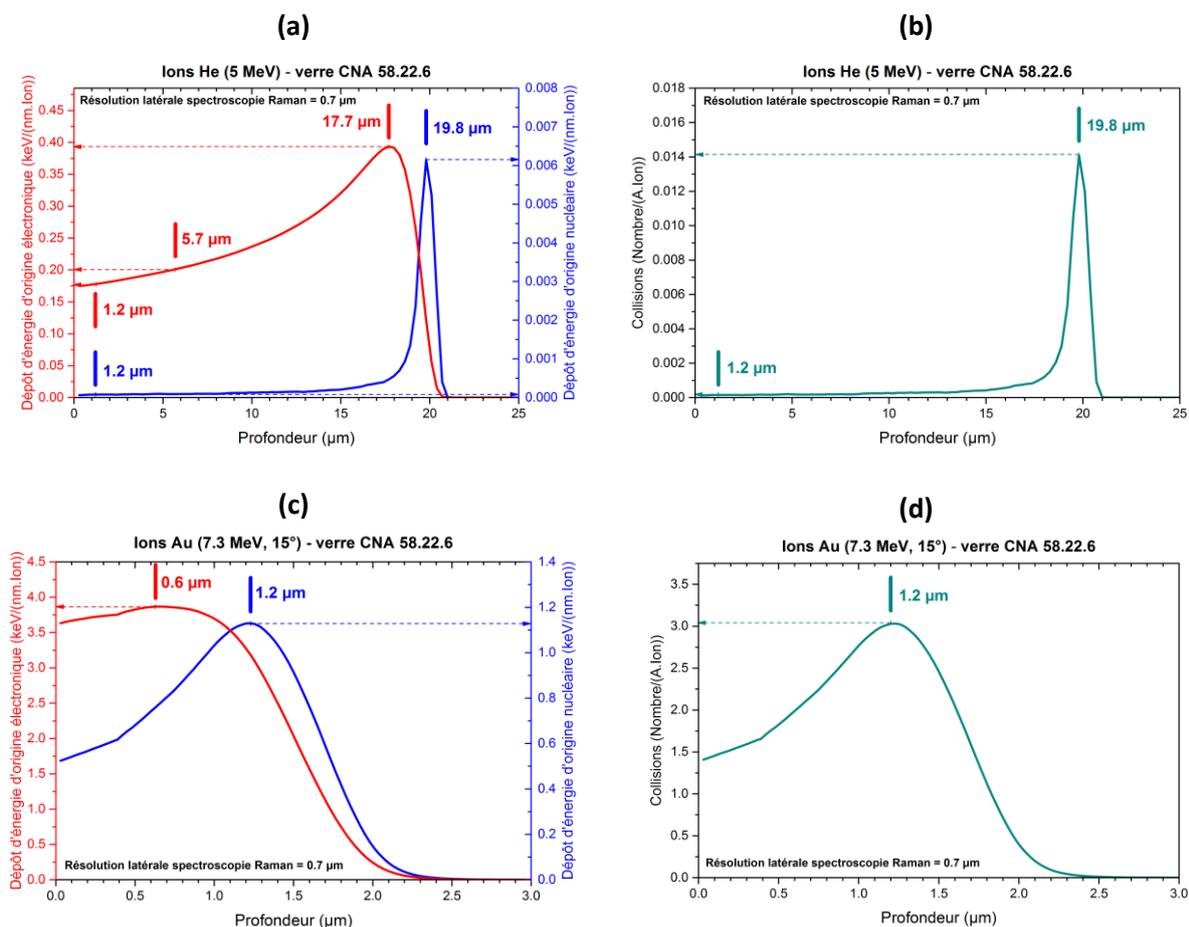


Figure 62. (a et c) Dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire et (b et d) collisions dans le verre CNA 58.22.6 en fonction de la profondeur dans le cas des irradiations aux ions (a et b) hélium et (c et d) or (simulations SRIM). Les flèches et les traits indiquent les valeurs utilisées pour le calcul des doses et les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées

L'équation (1) présente le calcul de dose en  $\text{keV}/\text{cm}^3$  à partir des données issues des simulations SRIM, la (2) le calcul de la dose en Gy à partir de celle en  $\text{keV}/\text{cm}^3$ , la (3) le calcul du cumul de désintégration alpha en  $\alpha/\text{g}$  à partir de la dose en Gy et enfin l'équation (4) le calcul du dpa. Le dpa exprime le nombre de déplacements par atome induits dans un matériau lors d'une irradiation. Une valeur de  $n$  dpa signifie que les atomes du matériau ont été déplacés  $n$  fois en moyenne pendant l'irradiation. Le Tableau 30 présente l'ensemble des doses d'énergie d'origine nucléaire et électronique calculées en fonction de la profondeur pour chaque type d'irradiation.

$$\text{Dose}(\text{keV} \cdot \text{cm}^{-3}) = \text{dépôt d'énergie}(\text{keV} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{ion}^{-1}) * 10^7 * \text{fluence}(\text{ions} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (1)$$

$$\text{Dose (Gy)} = \frac{\text{Dose (keV.cm}^{-3}) * 1.6 * 10^{-19} * 10^3}{\text{densité(g.cm}^{-3}) * 10^{-3}} \quad (2)$$

$$\text{Cumul } (\alpha/\text{g}) = \frac{\text{Dose (Gy)}}{\text{Dose intégrée par 1 désintégration alpha par gramme}^{24} (\text{Gy.g}^{-1})} \quad (3)$$

$$\text{dpa} = \frac{\text{collisions(Nombre.}\text{Å}^{-1}.\text{ion}^{-1}) * \text{fluence(ions.cm}^{-2}) * 10^8}{\text{densité (atomes.cm}^{-3})} \quad (4)$$

Tableau 30. Récapitulatif des doses, du cumul de désintégration alpha et du dpa induits par les irradiations aux ions hélium et or, avec les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées (Figure 62)

Ion	Énergie	Fluence	dpa	Profondeur
	MeV			
He	5	5x10 <sup>16</sup>	0.01	1.2
			0.95	19.8
Au	7.3	1x10 <sup>14</sup>	0.41	1.2

Ion	Dose d'énergie d'origine nucléaire			Profondeur	Dose d'énergie d'origine électronique			Profondeur
	(keV/cm <sup>3</sup> )	(Gy)	(α/g)*		(µm)	(keV/cm <sup>3</sup> )	(Gy)	
He	3.8x10 <sup>19</sup>	2.4x10 <sup>6</sup>	2.0x10 <sup>17</sup>	1.2	8.9x10 <sup>22</sup>	5.5x10 <sup>9</sup>	6.9x10 <sup>18</sup>	1.2
					1.0x10 <sup>23</sup>	6.2x10 <sup>9</sup>	7.7x10 <sup>18</sup>	5.7
	3.1x10 <sup>21</sup>	1.9x10 <sup>8</sup>	1.6x10 <sup>19</sup>	19.8	2.0x10 <sup>23</sup>	1.2x10 <sup>10</sup>	1.5x10 <sup>19</sup>	17.7
Au	1.1x10 <sup>21</sup>	7.0x10 <sup>7</sup>	5.9x10 <sup>18</sup>	1.2	3.9x10 <sup>21</sup>	2.4x10 <sup>8</sup>	3.0x10 <sup>17</sup>	0.6

\* Cumul de désintégrations alpha nécessaires pour obtenir une dose nucléaire équivalente à celle générée lors de l'irradiation externe

• Cumul de désintégrations alpha nécessaires pour obtenir une dose électronique équivalente à celle générée lors de l'irradiation externe

<sup>24</sup> La dose intégrée par 1 désintégration alpha par gramme vaut 8x10<sup>-10</sup> Gy/g en électronique et 1x10<sup>-11</sup> Gy/g en nucléaire.

### C) CAS DES IONS OR : CORRECTION DES DOSES CALCULÉES SUITE À LA MISE EN ÉVIDENCE D'UNE SOUS-ESTIMATION PAR SRIM DU PARCOURS DES IONS DANS LE VERRE

Les mesures ToF-SIMS d'ions secondaires négatifs ont montré dans les deux verres analysés que les ions or avaient une profondeur de pénétration dans le matériau supérieure à ce qui avait été estimé par simulation SRIM (partie 5.2.3.1). De nouvelles simulations SRIM ont alors été réalisées en prenant en compte par diminution de la densité du verre la sous-estimation par SRIM du parcours des ions dans le verre (Figure 63). Le Tableau 31 présente les doses d'énergie d'origine nucléaire et électronique en fonction de la profondeur, calculées avec et sans sous-estimation du parcours des ions or.

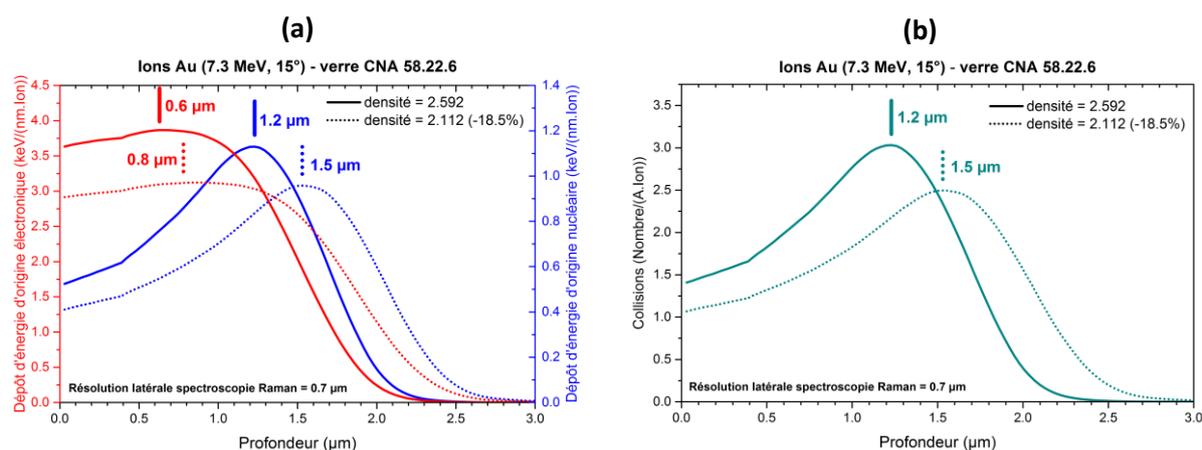


Figure 63. (a) Dépôts d'énergie d'origine électronique et nucléaire et (b) collisions dans le verre CNA 58.22.6 en fonction de la profondeur dans le cas des irradiations aux ions or (simulations SRIM). Les tracés en pointillés présentent les nouvelles simulations SRIM en prenant en compte, par diminution de la densité du verre, la sous-estimation par SRIM du parcours des ions dans le verre mise en évidence par ToF-SIMS. Les traits indiquent les valeurs utilisées pour le calcul des doses et les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées.

Tableau 31. Récapitulatif des doses, du cumul de désintégration alpha et du dpa induits par les irradiations aux ions or avec et sans sous-estimation du parcours des ions dans le verre. Les profondeurs auxquelles ces valeurs ont été calculées sont également indiquées (Figure 63)

Ion	Énergie	Fluence	dpa	Profondeur	Densité verre CNA 58.22.6
	MeV			(ions/cm <sup>2</sup> )	
Au	7.3	1x10 <sup>14</sup>	0.41	1.2	2.592
				1.5	2.112 (-18.5%)

Densité	Dose d'énergie d'origine nucléaire			Profondeur (µm)	Dose d'énergie d'origine électronique			Profondeur (µm)
	(keV/cm <sup>3</sup> )	(Gy)	(α/g)*		(keV/cm <sup>3</sup> )	(Gy)	(α/g)*	
2.592	1.1x10 <sup>21</sup>	7.0x10 <sup>7</sup>	5.9x10 <sup>18</sup>	1.2	3.9x10 <sup>21</sup>	2.4x10 <sup>8</sup>	3.0x10 <sup>17</sup>	0.6
2.112	9.6x10 <sup>20</sup>	5.9x10 <sup>7</sup>	5.0x10 <sup>18</sup>	1.5	3.1x10 <sup>21</sup>	1.9x10 <sup>8</sup>	2.4x10 <sup>17</sup>	0.8

\* Cumul de désintégrations alpha nécessaires pour obtenir une dose nucléaire équivalente à celle générée lors de l'irradiation externe

• Cumul de désintégrations alpha nécessaires pour obtenir une dose électronique équivalente à celle générée lors de l'irradiation externe

## ANNEXE C. TRAITEMENT DES SPECTRES RAMAN

### Étape 1 : Correction des abscisses

Lors de la calibration sur l'étalon de silicium avec le spectroscope XploRA+, un décalage en nombre d'onde du pic à 520 cm<sup>-1</sup> est très souvent détecté. Les spectres acquis ont donc été recalés en x.

$$x_{\text{corrigée}} = x_{\text{signal brut}} + 520 - x_{\text{Si mesurée}}$$

### Étape 2 : Correction de la ligne de base

Le signal brut est translaté en y en appliquant une constante afin de mettre le minimum à 0 ( $I_{\text{corrigée 1}}$ ). Ensuite une correction de la ligne de base par une droite est nécessaire pour la plupart des spectres acquis, en plus de la correction par une constante ( $I_{\text{corrigée 2}}$ ). Les deux points de la droite sont placés entre 1300 et 1700 cm<sup>-1</sup>, fréquences entre lesquelles il n'y a pas de bandes Raman détectées.

$$I_{\text{corrigée 1}} = I_{\text{signal brut}} - \text{Minimum}(I_{\text{observée}}(\text{signal brut}))$$

### Étape 3 : Correction en température et en fréquence, application du facteur de Long

Ce facteur de correction « R » a été proposé par Derek Albert Long (Long, 1977) et est utilisé pour corriger les spectres Raman en température et en fréquence dans plusieurs études sur les verres de silicates et d'aluminosilicates (Le Losq et al., 2014; Mysen et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996; Seifert et al., 1982).

$$I_{\text{corrigée 3}} = I_{\text{corrigée 2}} * R \quad \text{avec } R = \nu_0^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] * \frac{\nu}{(\nu_0 - \nu)^4}$$

$\nu_0$  la fréquence du laser incident en cm<sup>-1</sup> :  $\nu_0 = 10^5/5,32$  cm<sup>-1</sup> avec  $\lambda_0 = 532$  nm

$\nu$  le décalage Raman en cm<sup>-1</sup>

$h$  la constante de Planck en J.s :  $h = 6,626.10^{-34}$  J.s

$c$  la vitesse de la lumière en cm.s<sup>-1</sup> :  $c = 2,9979.10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>

$k$  la constante de Boltzmann en J.K<sup>-1</sup> :  $k = 1.38066.10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>

$T$  la température absolue en K :  $T = 298$  K (température d'acquisition en supposant l'absence d'échauffement à la surface)

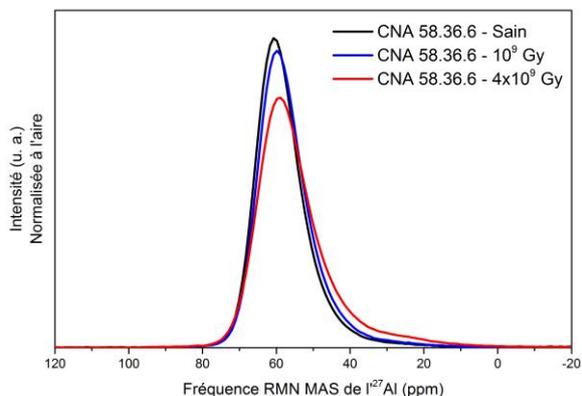
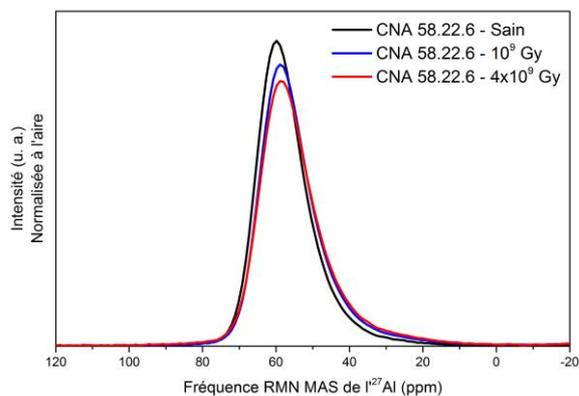
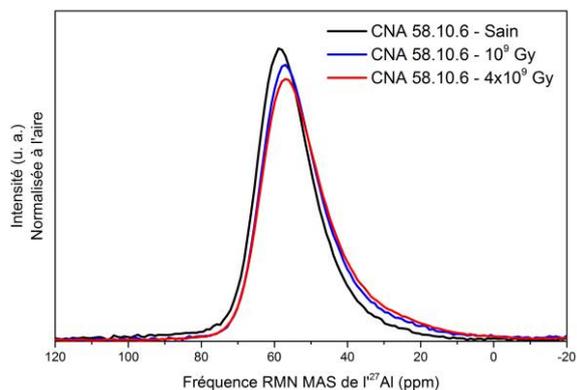
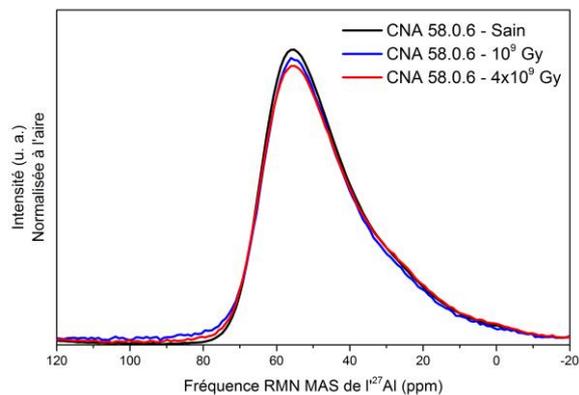
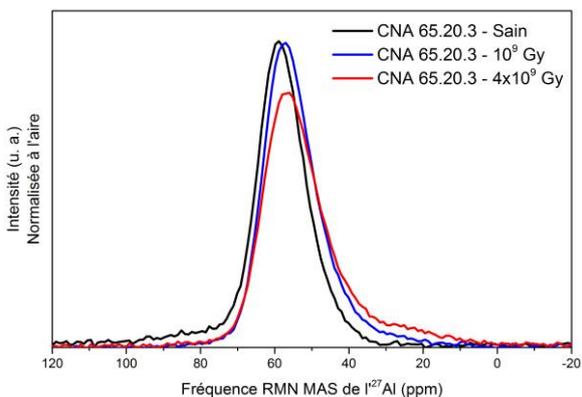
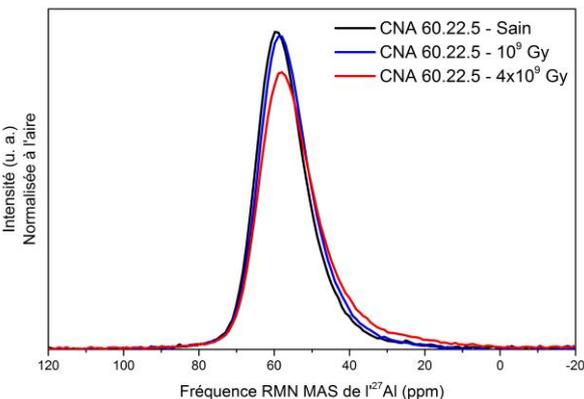
### Étape 4 : Normalisation

L'intensité des spectres Raman est ensuite normalisée à l'aire sous la courbe entre 55 et 1300 cm<sup>-1</sup> afin de les comparer entre eux.

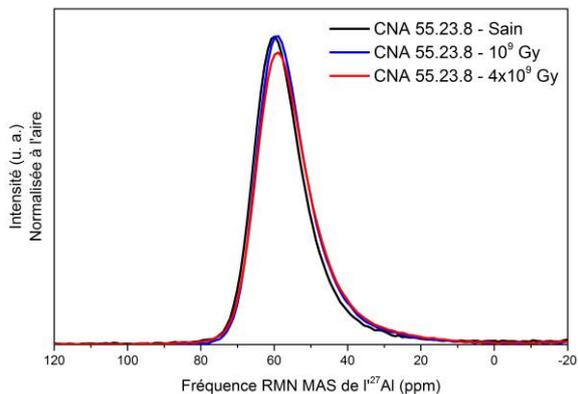
### Étape 5 : Moyenne des spectres

Les mesures de spectroscopie micro-Raman sont réalisées à différents endroits d'un même échantillon et dans les mêmes conditions. Les spectres ainsi acquis sont moyennés entre eux afin d'améliorer la qualité du signal.

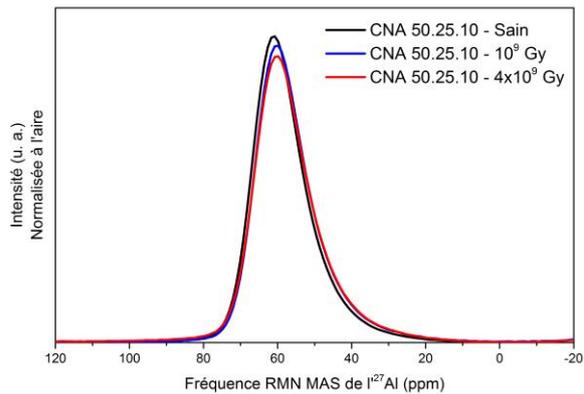


**ANNEXE D. ENSEMBLE DES SPECTRES RMN MAS DES VERRES SAINS ET IRRADIÉS AUX ÉLECTRONS À 1 ET 4 GGy****A) RMN MAS DE L'<sup>27</sup>Al****CNA 58.36.6 - Électrons 1 et 4 GGy****CNA 58.22.6 - Électrons 1 et 4 GGy****CNA 58.10.6 - Électrons 1 et 4 GGy****CNA 58.0.6 - Électrons 1 et 4 GGy****CNA 65.20.3 - Électrons 1 et 4 GGy****CNA 60.22.5 - Électrons 1 et 4 GGy**

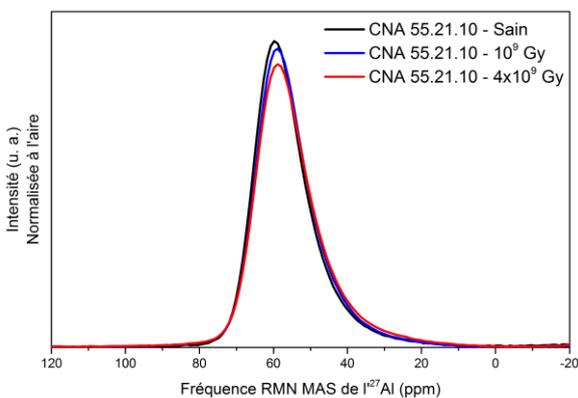
**CNA 55.23.8 - Électrons 1 et 4 GGy**



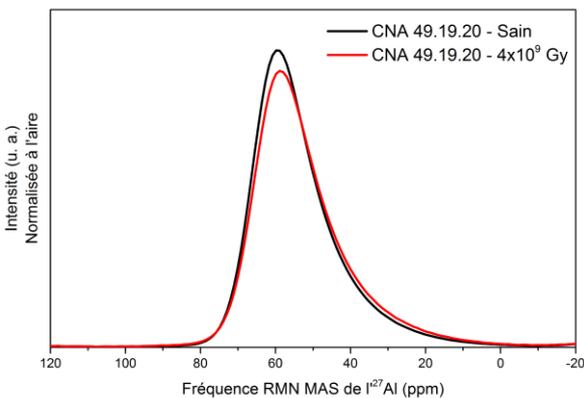
**CNA 50.25.10 - Électrons 1 et 4 GGy**



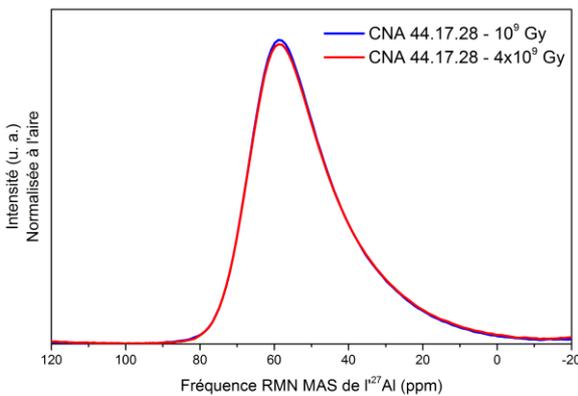
**CNA 55.21.10 - Électrons 1 et 4 GGy**



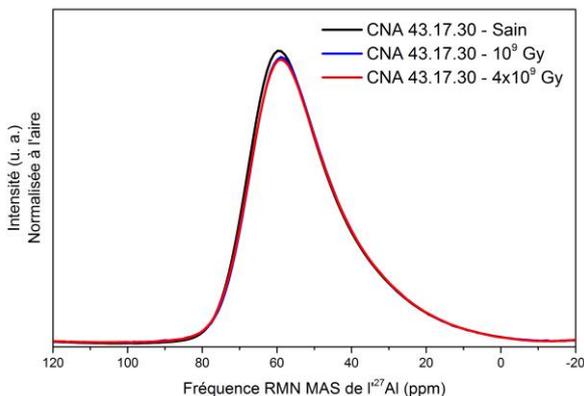
**CNA 49.19.20 - Électrons 4 GGy**



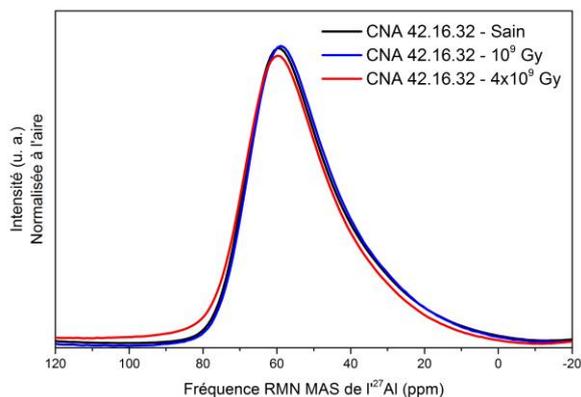
**CNA 44.17.28 - Électrons 1 et 4 GGy**



**CNA 43.17.30 - Électrons 1 et 4 GGy**

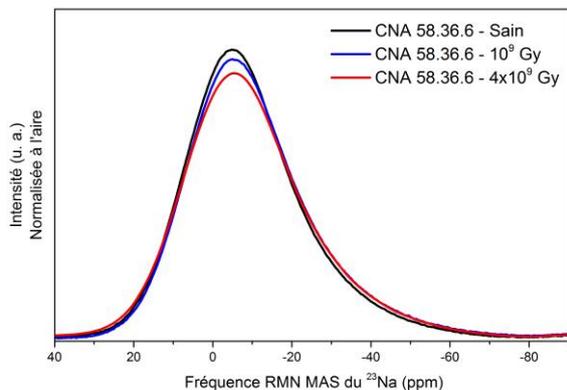


**CNA 42.16.32 - Électrons 1 et 4 GGY**

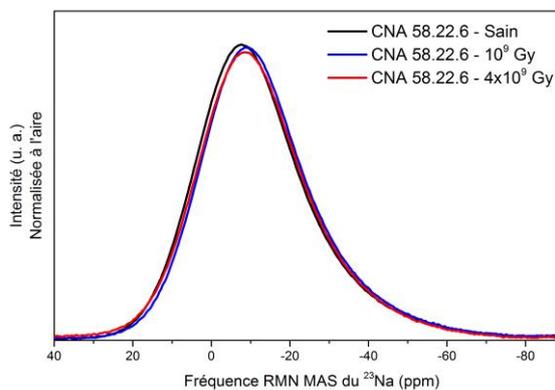


**B) RMN MAS DU <sup>23</sup>Na**

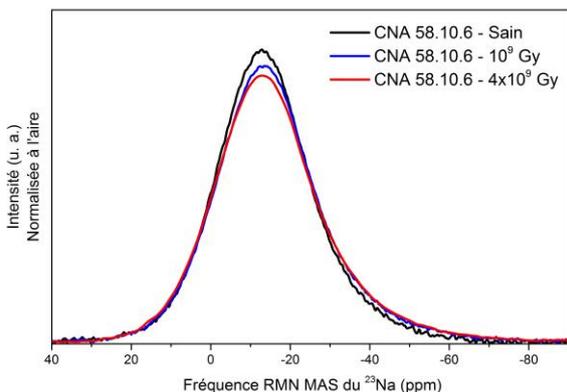
**CNA 58.36.6 - Électrons 1 et 4 GGY**



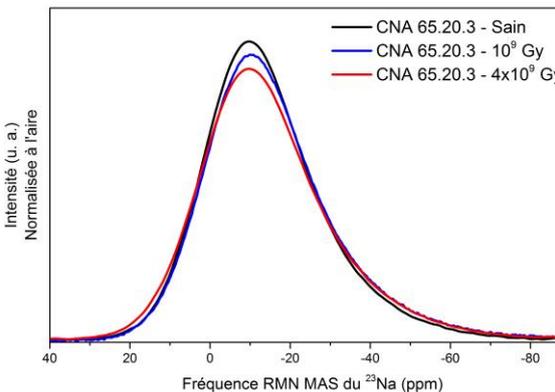
**CNA 58.22.6 - Électrons 1 et 4 GGY**



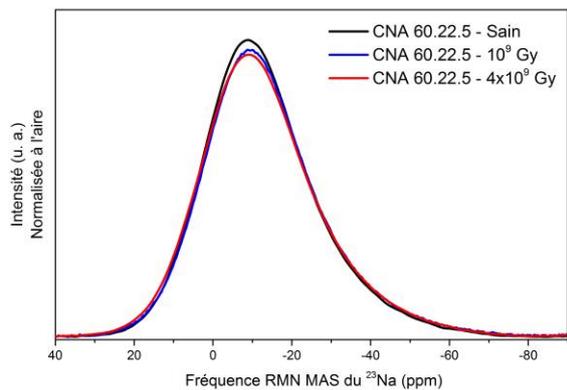
**CNA 58.10.6 - Électrons 1 et 4 GGY**



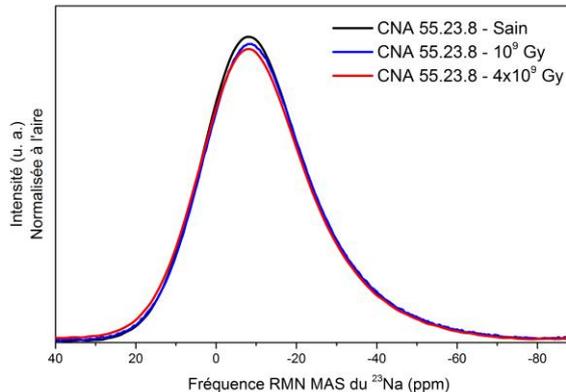
**CNA 65.20.3 - Électrons 1 et 4 GGY**



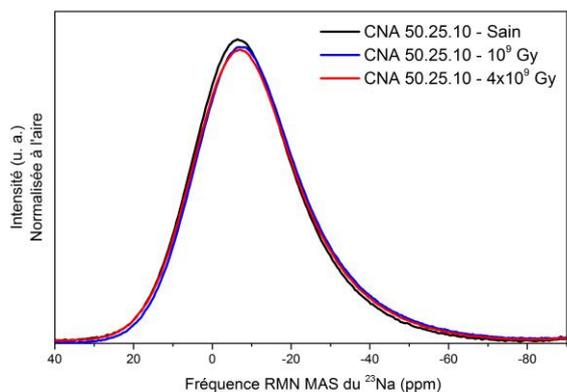
**CNA 60.22.5 - Électrons 1 et 4 GGY**



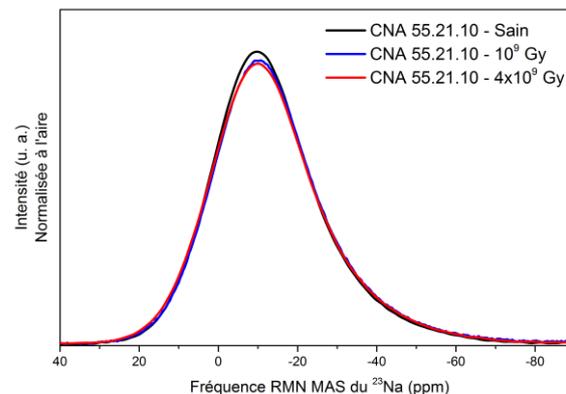
**CNA 55.23.8 - Électrons 1 et 4 GGY**



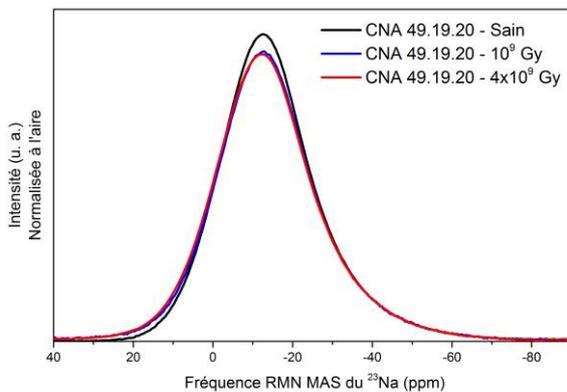
**CNA 50.25.10 - Électrons 1 et 4 GGY**



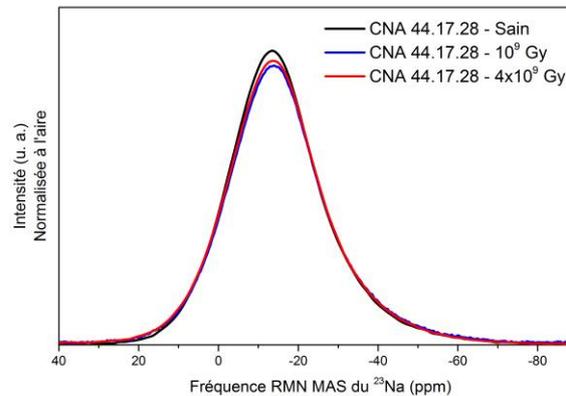
**CNA 55.21.10 - Électrons 1 et 4 GGY**



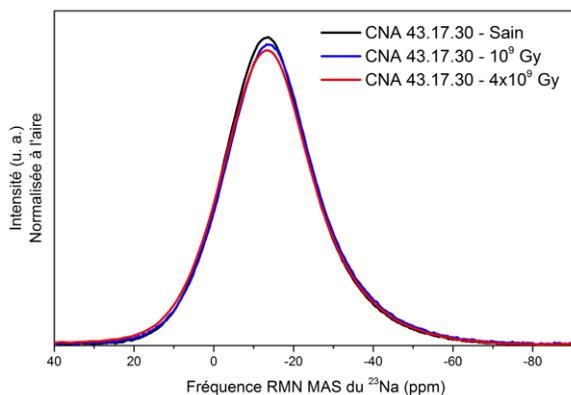
**CNA 49.19.20 - Électrons 1 et 4 GGY**



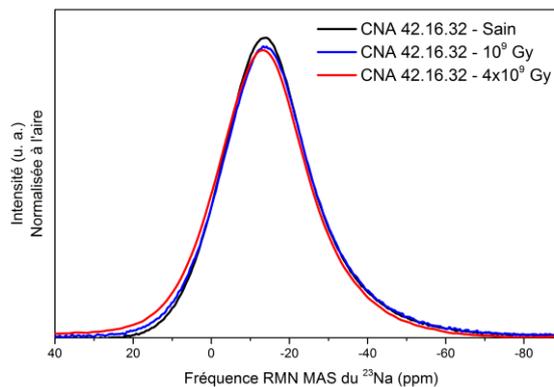
**CNA 44.17.28 - Électrons 1 et 4 GGY**



**CNA 43.17.30 - Électrons 1 et 4 GGY**

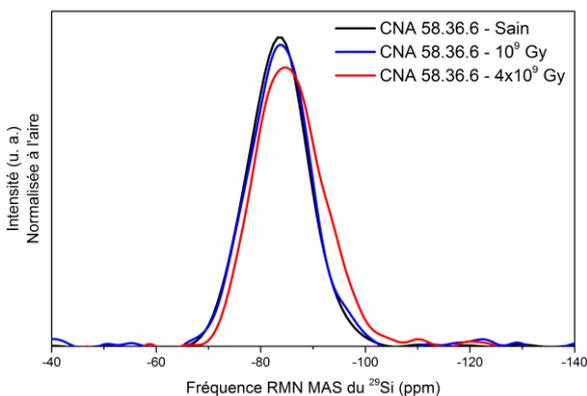


**CNA 42.16.32 - Électrons 1 et 4 GGY**

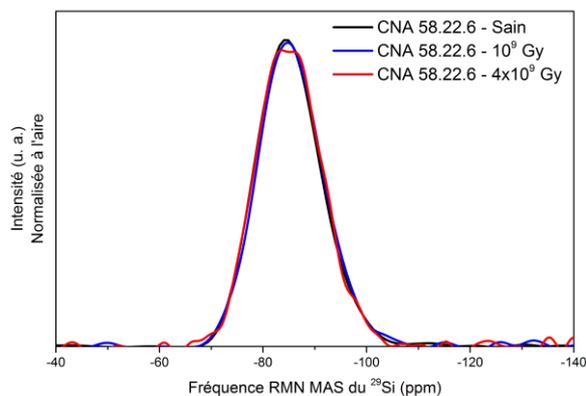


**C) RMN MAS DU <sup>29</sup>Si**

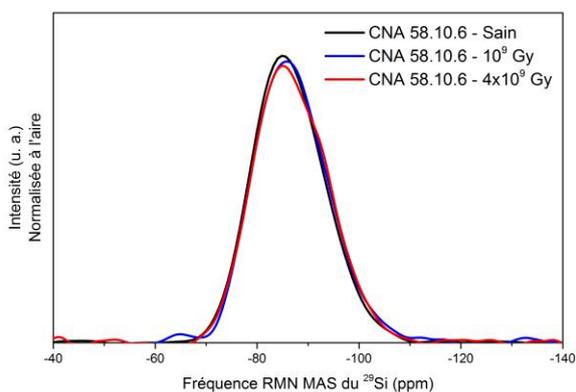
**CNA 58.36.6 - Électrons 1 et 4 GGY**



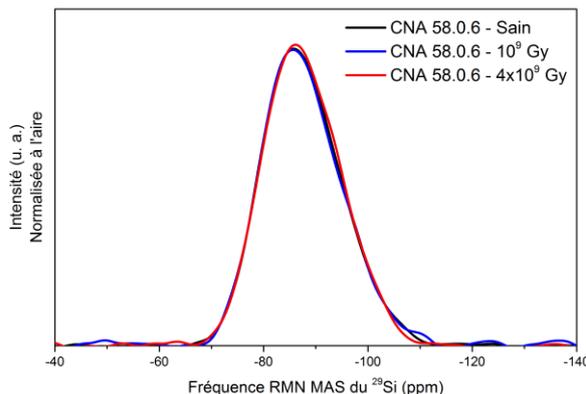
**CNA 58.22.6 - Électrons 1 et 4 GGY**



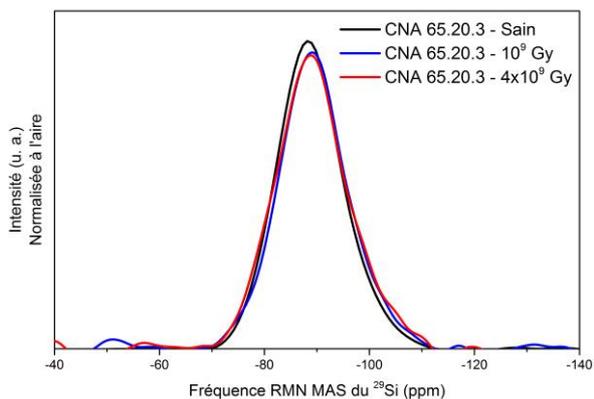
**CNA 58.10.6 - Électrons 1 et 4 GGY**



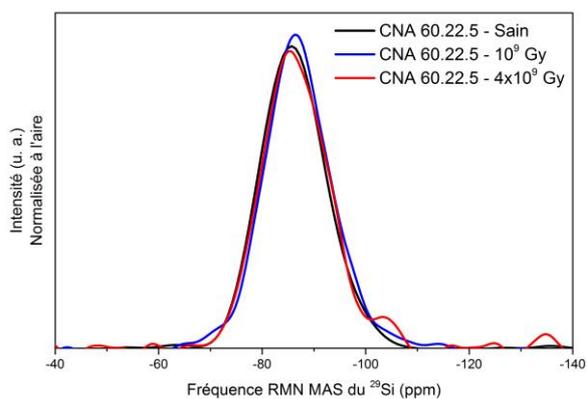
**CNA 58.0.6 - Électrons 1 et 4 GGY**



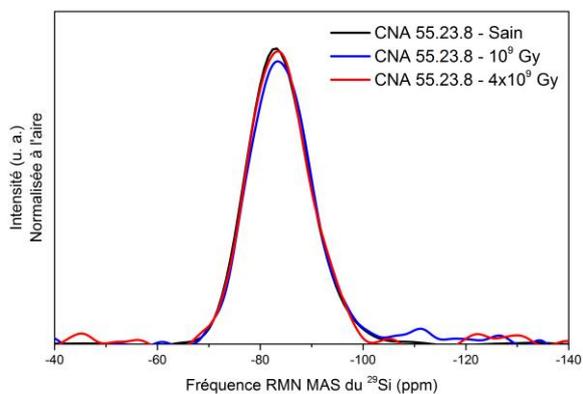
**CNA 65.20.3 - Électrons 1 et 4 GGY**



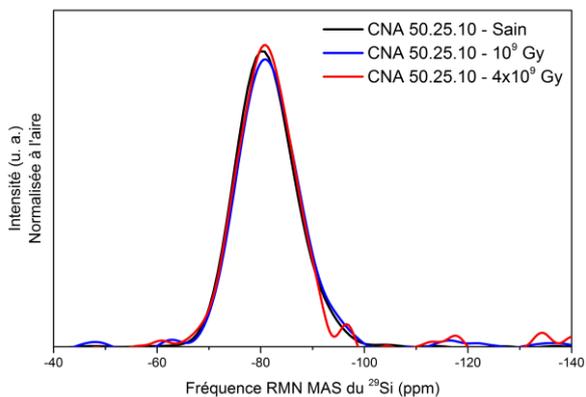
**CNA 60.22.5 - Électrons 1 et 4 GGY**



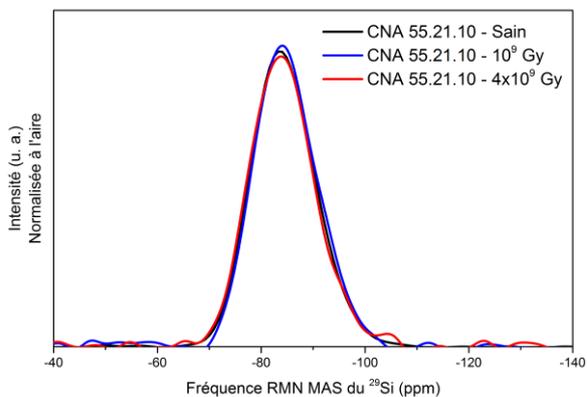
**CNA 55.23.8 - Électrons 1 et 4 GGY**



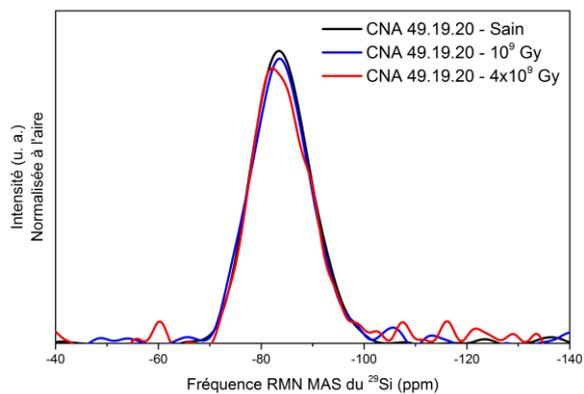
**CNA 50.25.10 - Électrons 1 et 4 GGY**



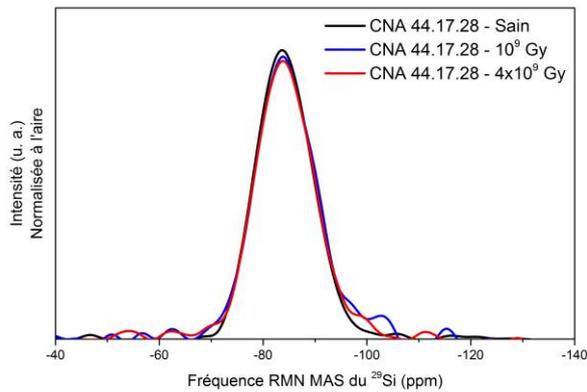
**CNA 55.21.10 - Électrons 1 et 4 GGY**



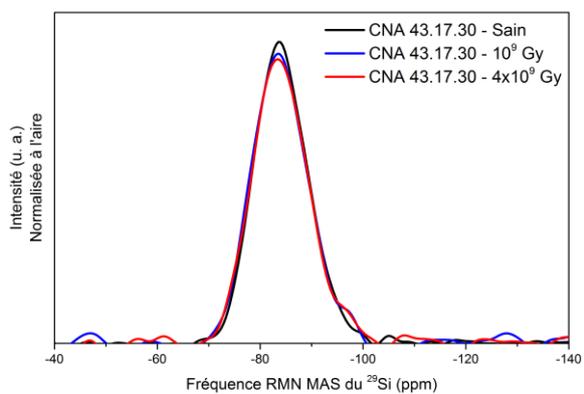
**CNA 49.19.20 - Électrons 1 et 4 GGY**



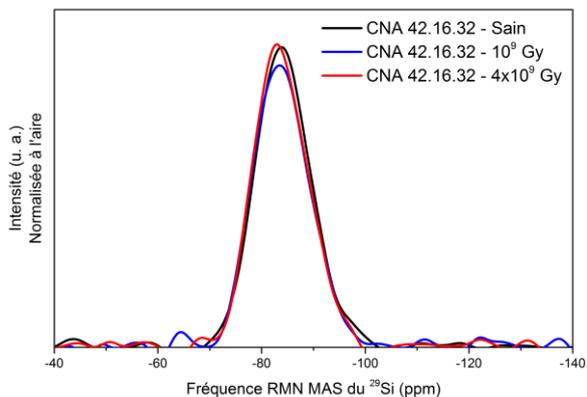
**CNA 44.17.28 - Électrons 1 et 4 GGY**



**CNA 43.17.30 - Électrons 1 et 4 GGY**



**CNA 42.16.30 - Électrons 1 et 4 GGY**

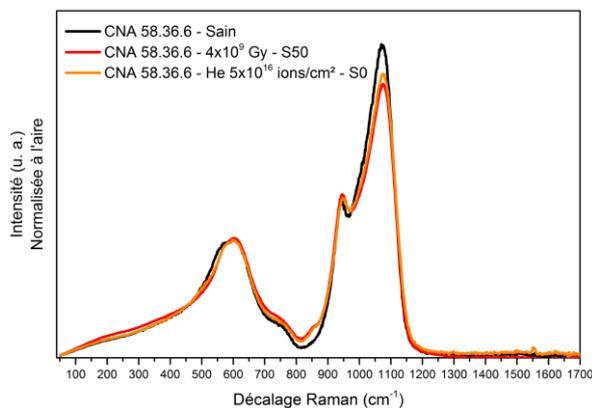




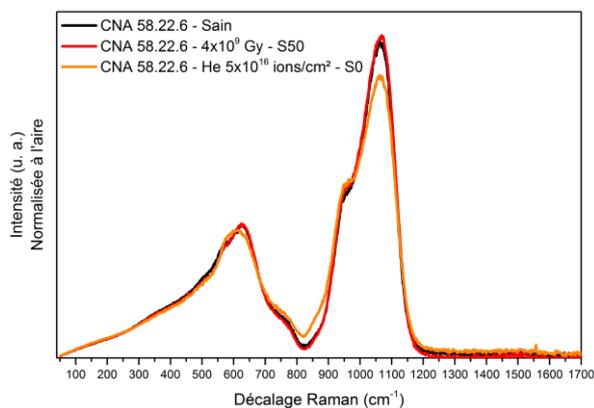
## ANNEXE E. ENSEMBLE DES SPECTRES MICRO-RAMAN

A) VERRES SAINS ET IRRADIÉS AUX IONS  $\text{He}^{2+}$  À  $5 \times 10^{16}$  IONS/ $\text{cm}^2$  ET AUX ÉLECTRONS À 4 GGY

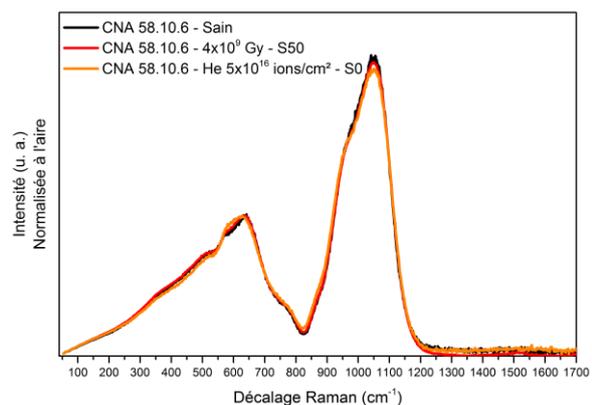
CNA 58.36.6 - Hélium - Électrons 4 GGY



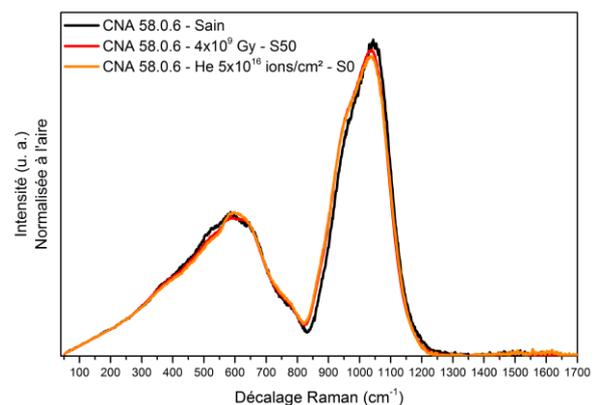
CNA 58.22.6 - Hélium - Électrons 4 GGY



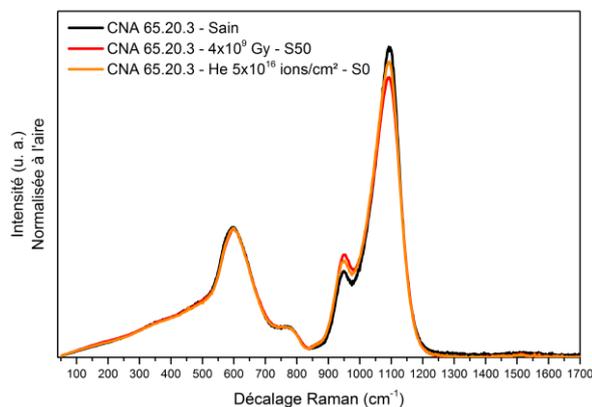
CNA 58.10.6 - Hélium - Électrons 4 GGY



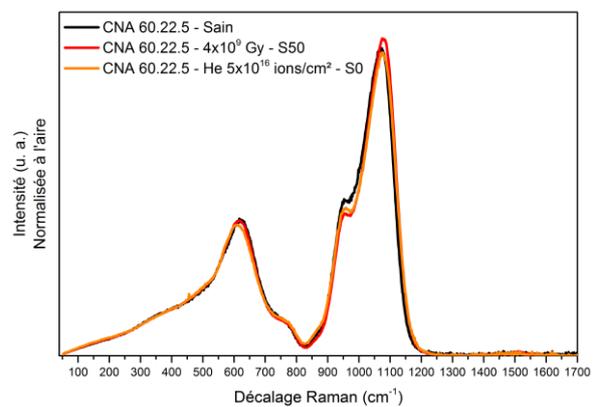
CNA 58.0.6 - Hélium - Électrons 4 GGY

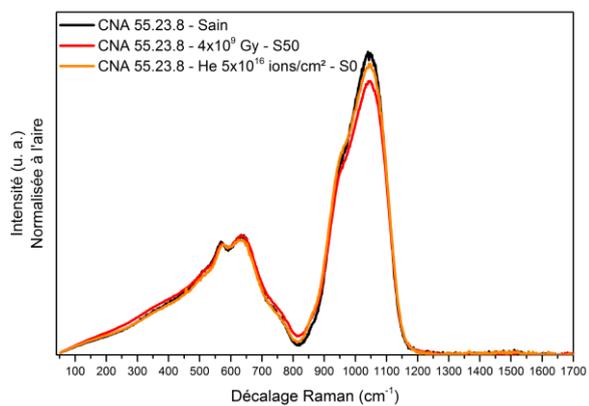
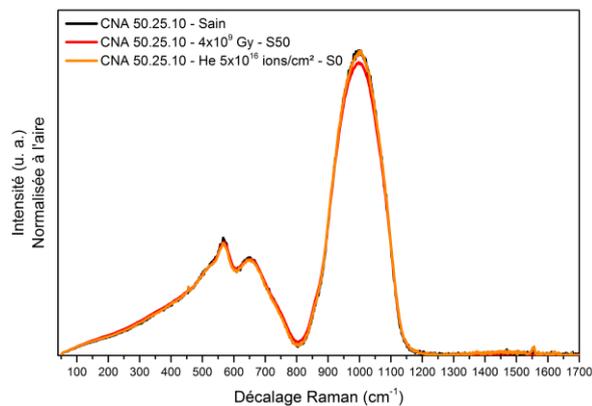
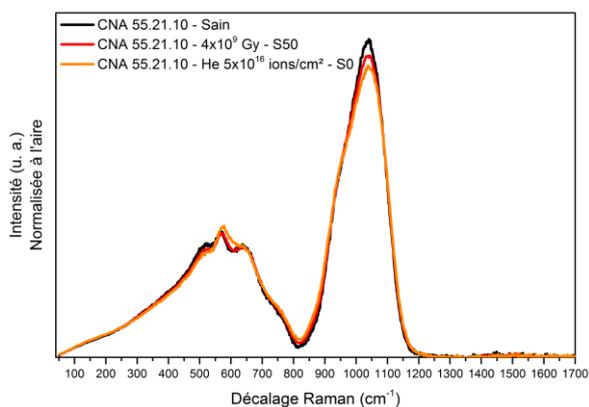
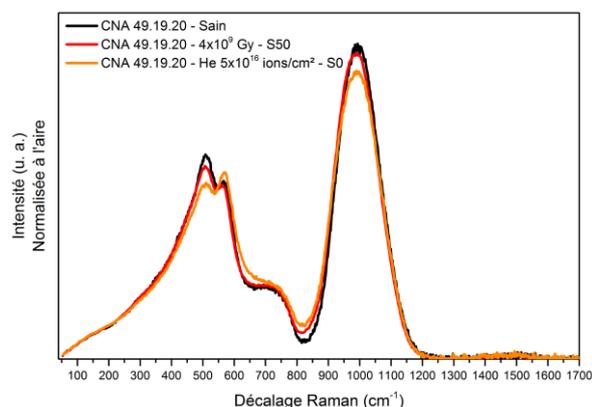
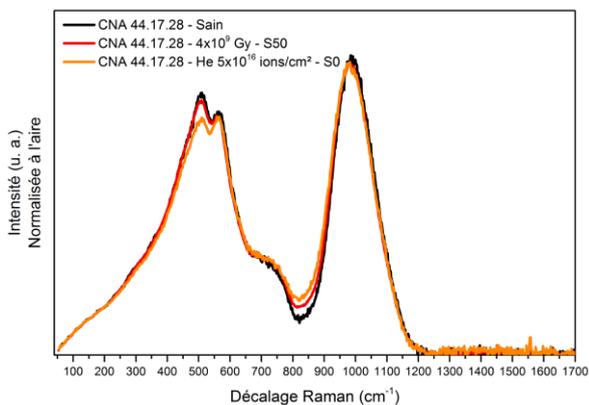
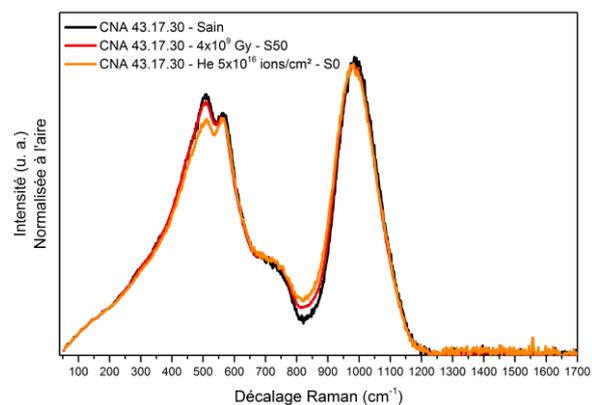


CNA 65.20.3 - Hélium - Électrons 4 GGY



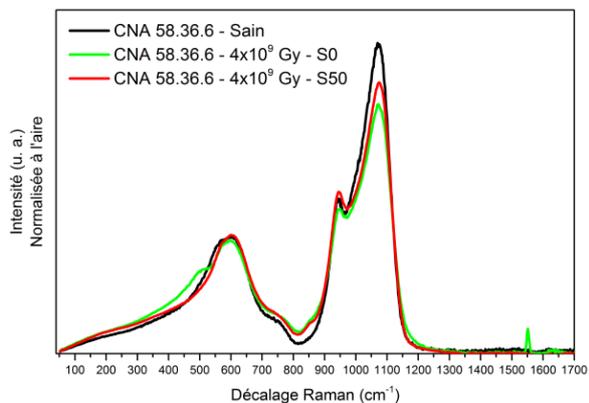
CNA 60.22.5 - Hélium - Électrons 4 GGY



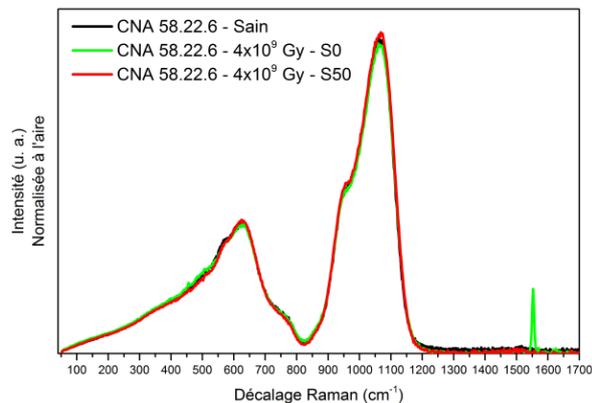
**CNA 55.23.8 - Hélium - Électrons 4 GGy****CNA 50.25.10 - Hélium - Électrons 4 GGy****CNA 55.21.10 - Hélium - Électrons 4 GGy****CNA 49.19.20 - Hélium - Électrons 4 GGy****CNA 44.17.28 - Hélium - Électrons 4 GGy****CNA 43.17.30 - Hélium - Électrons 4 GGy**

## B) VERRES SAINS ET IRRADIÉS AUX ÉLECTRONS À 4 GGY : VOLUME ET SURFACE

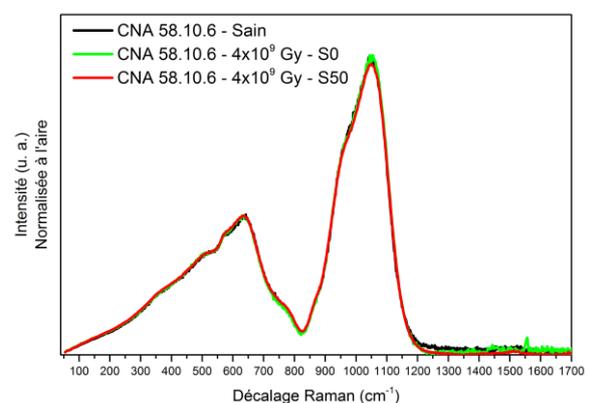
CNA 58.36.6 - Électrons 4 GGY



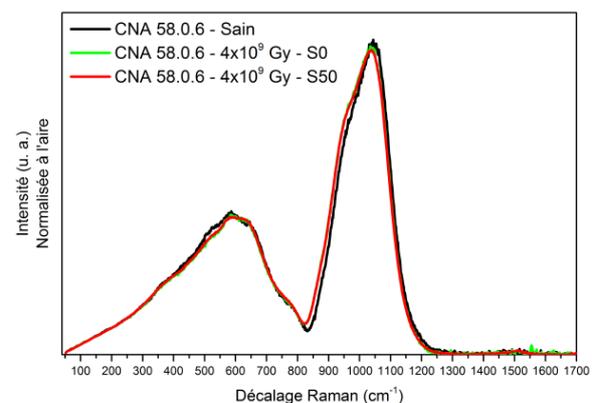
CNA 58.22.6 - Électrons 4 GGY



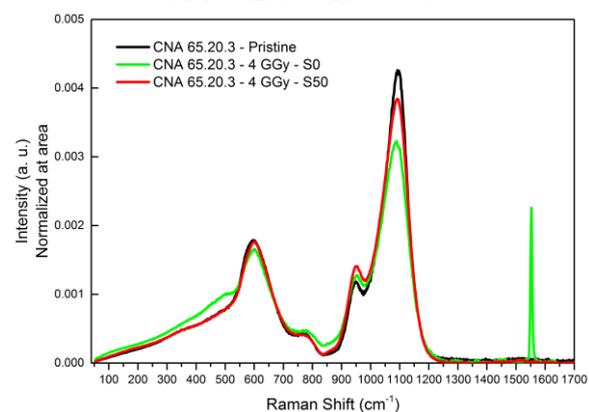
CNA 58.10.6 - Électrons 4 GGY



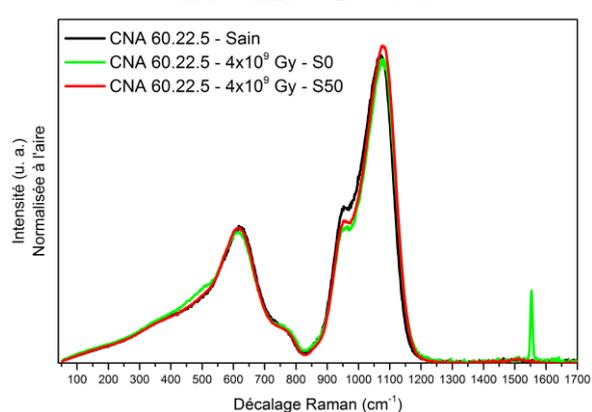
CNA 58.0.6 - Électrons 4 GGY

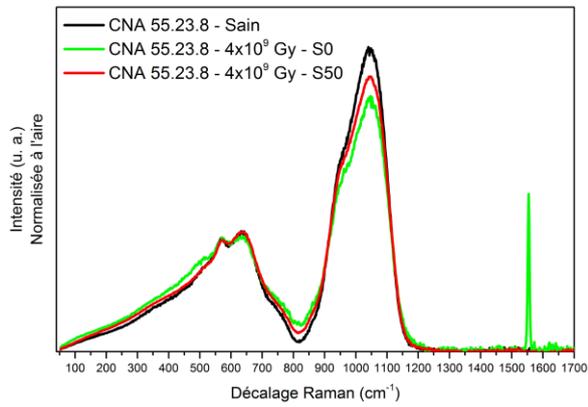
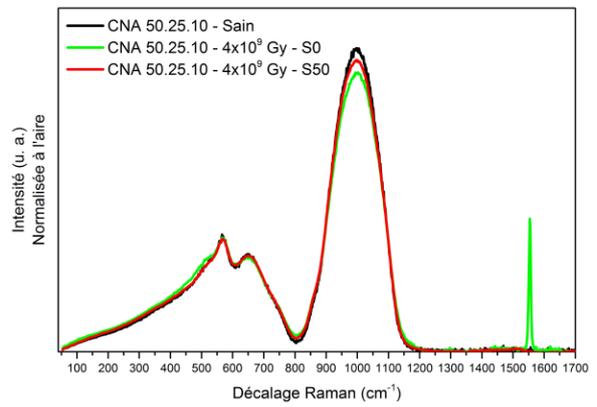
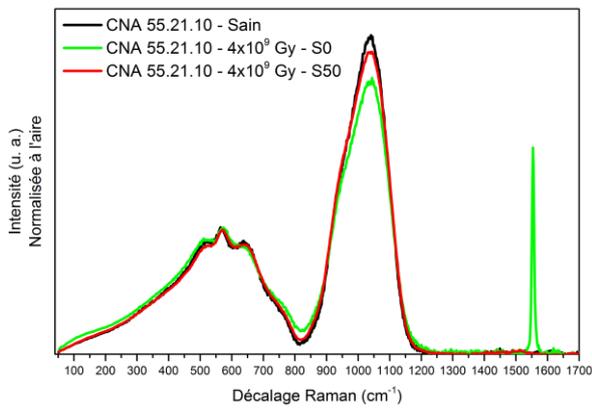
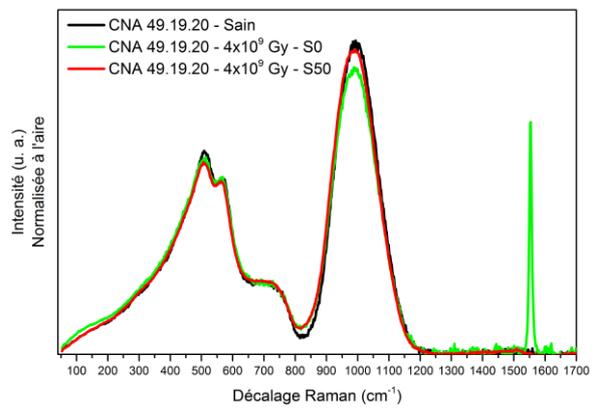
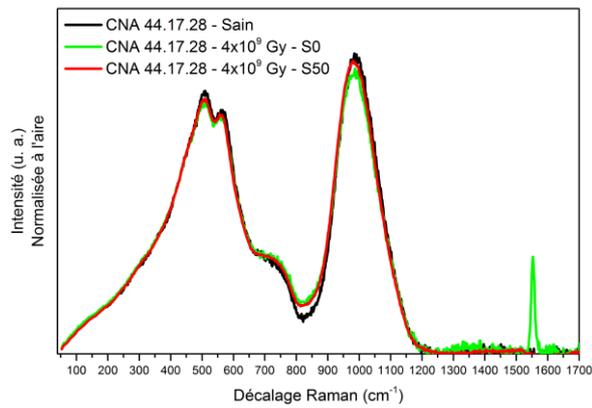
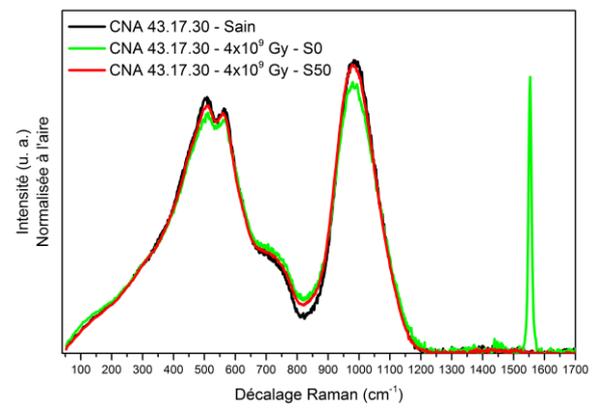


CNA 65.20.3 - Électrons

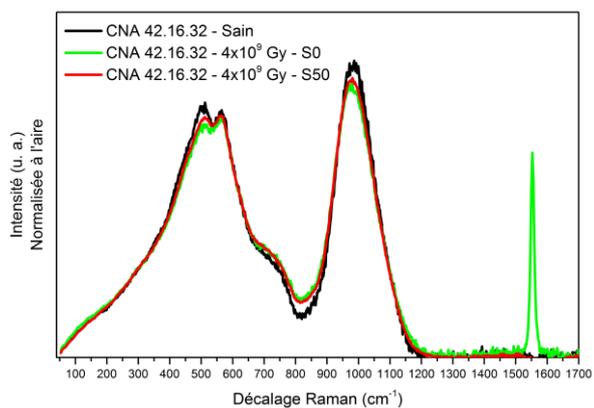


CNA 60.22.5 - Électrons

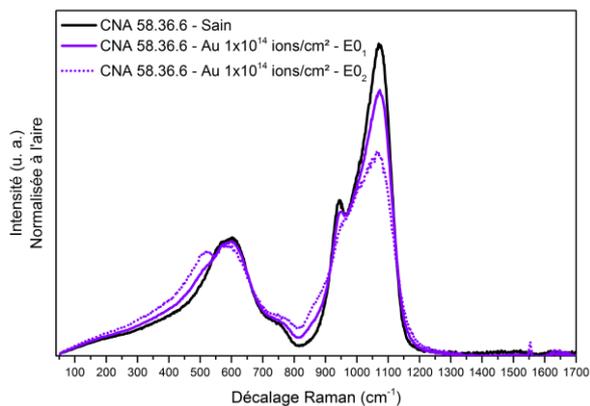


**CNA 55.23.8 - Électrons****CNA 50.25.10 - Électrons****CNA 55.21.10 - Électrons****CNA 49.19.20 - Électrons****CNA 44.17.28 - Électrons****CNA 43.17.30 - Électrons**

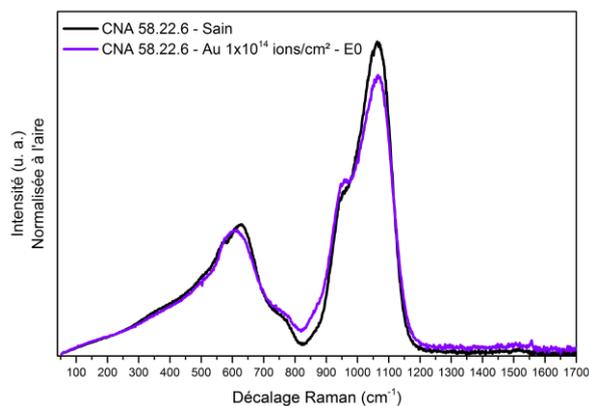
## CNA 42.16.32 - Électrons

C) VERRES SAINS ET IRRADIÉS AUX IONS  $Au^{4+}$  À  $1 \times 10^{14}$  IONS/ $CM^2$ 

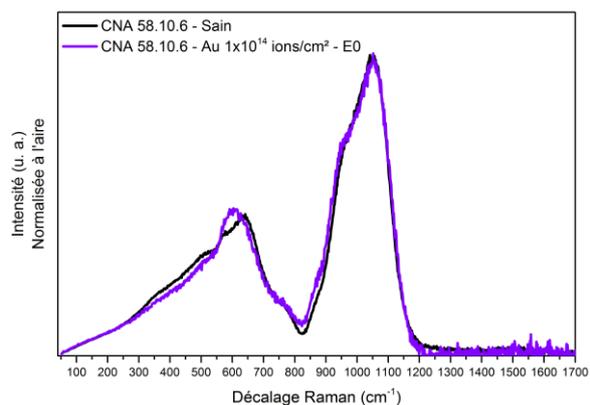
## CNA 58.36.6 - Or



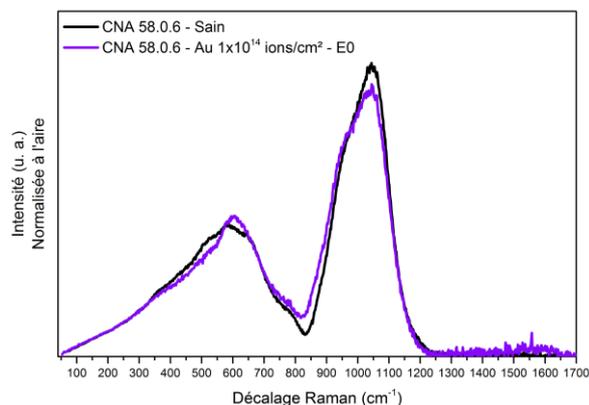
## CNA 58.22.6 - Or

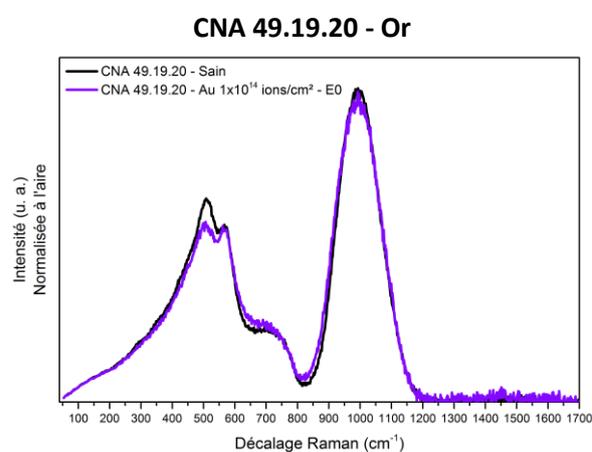
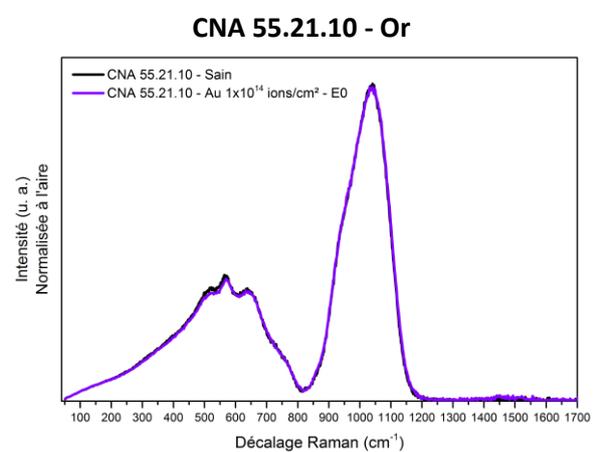
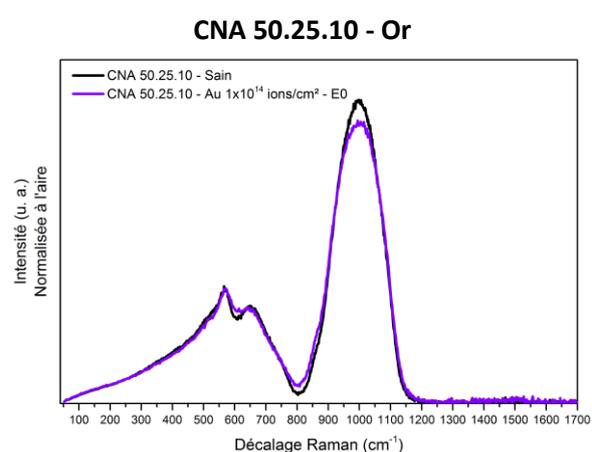
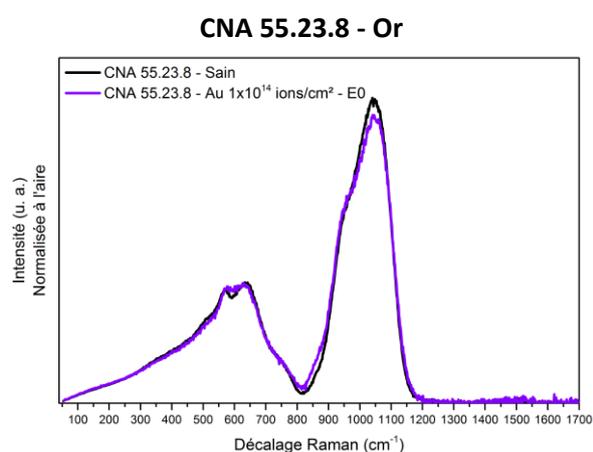
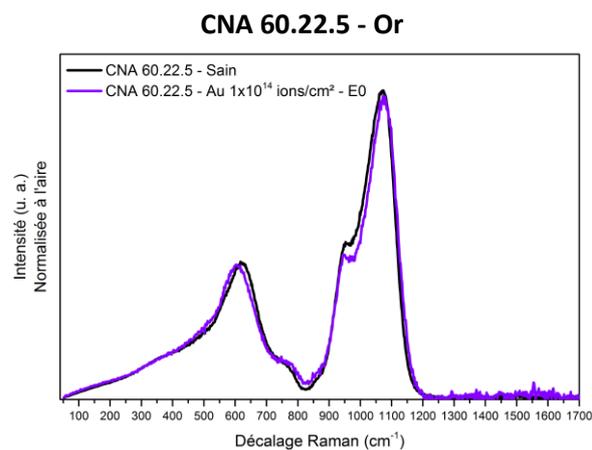
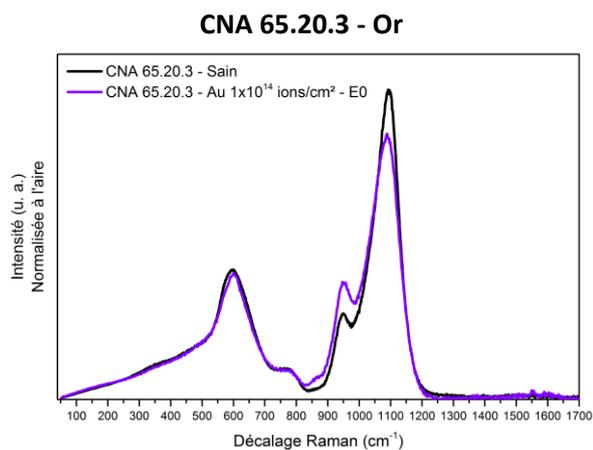


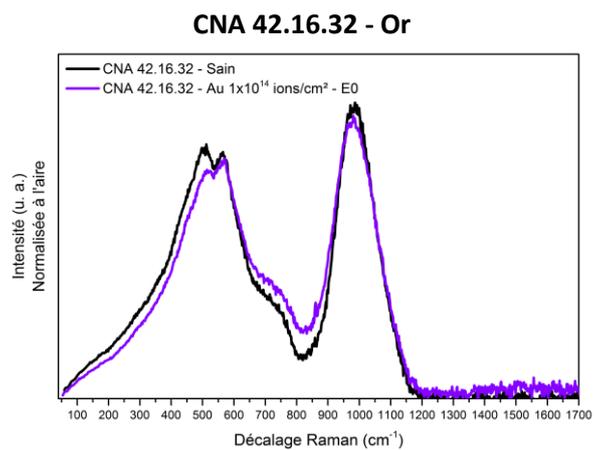
## CNA 58.10.6 - Or



## CNA 58.0.6 - Or





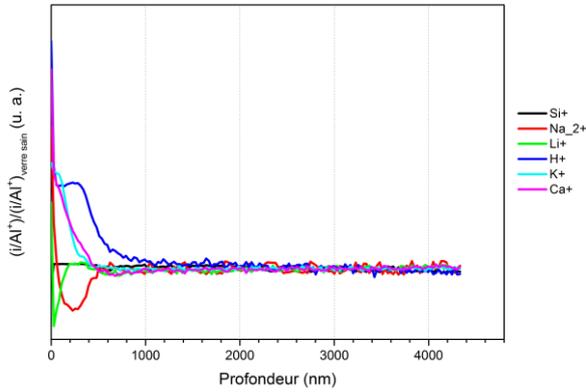




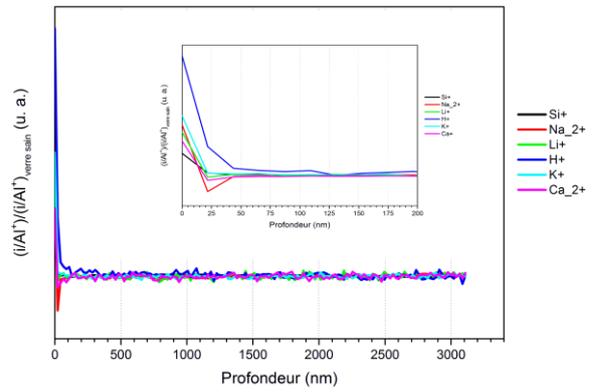
**ANNEXE F. ENSEMBLE DES PROFILS TOF-SIMS**

**A) VERRES SAINS**

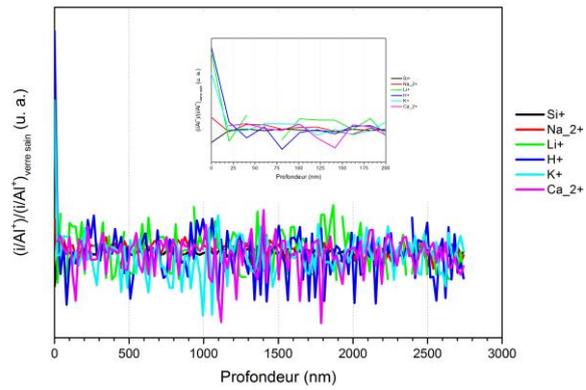
**CNA 58.36.6 - Sain**



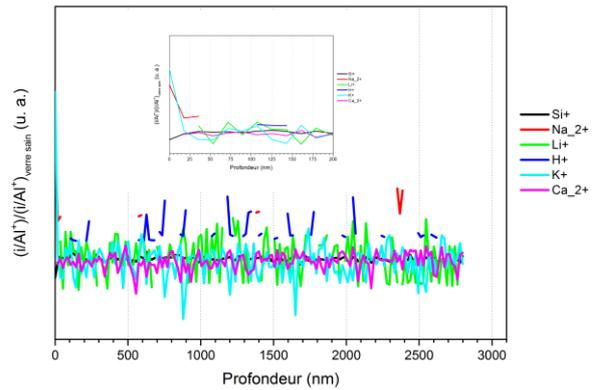
**CNA 58.22.6 - Sain**



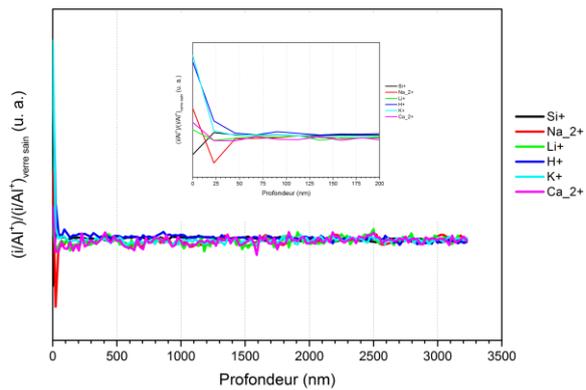
**CNA 58.10.6 - Sain**



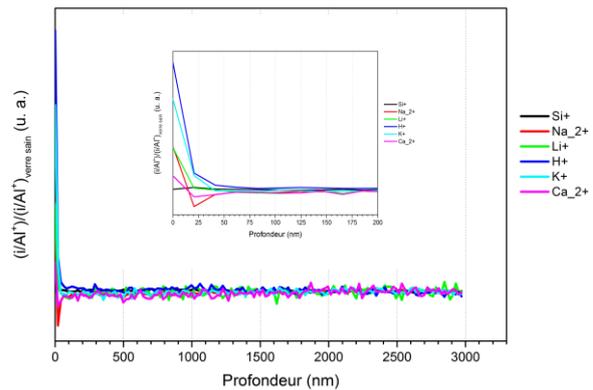
**CNA 58.0.6 - Sain**



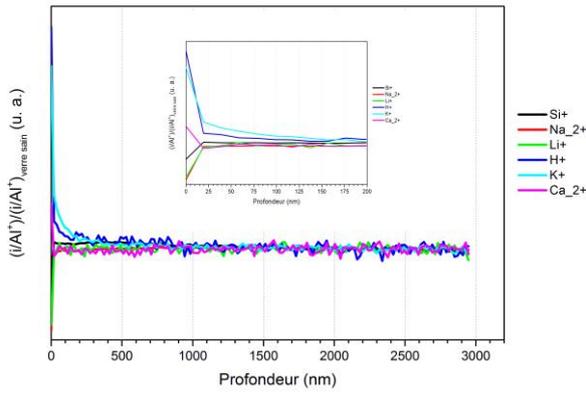
**CNA 65.20.3 - Sain**



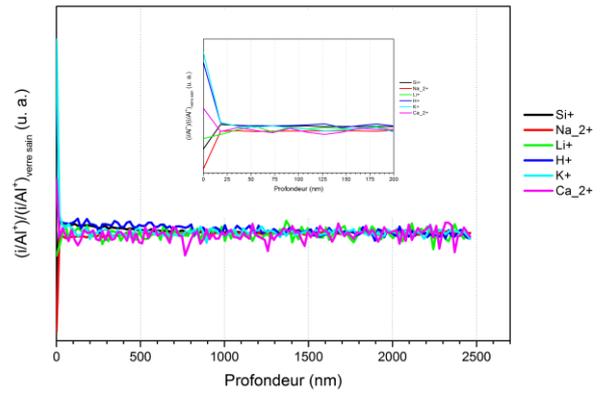
**CNA 50.25.10 - Sain**



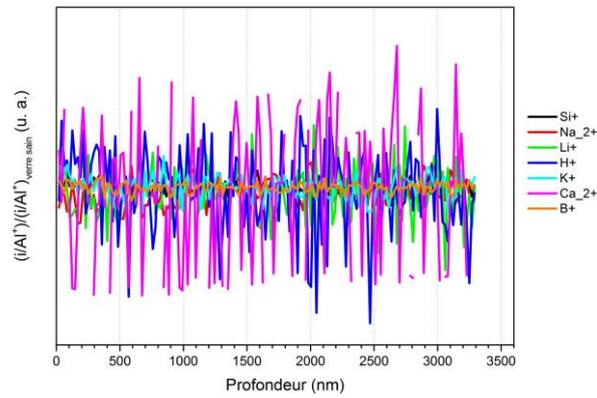
CNA 49.19.20 - Sain



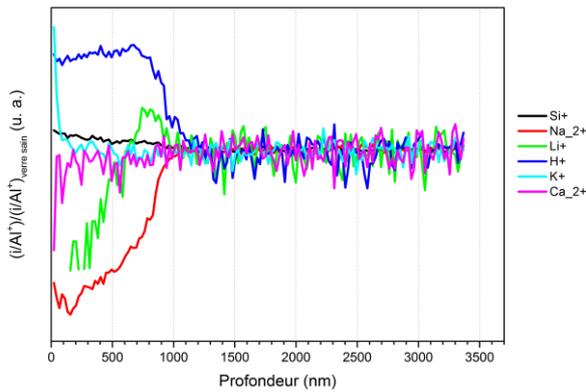
CNA 42.16.32 - Sain



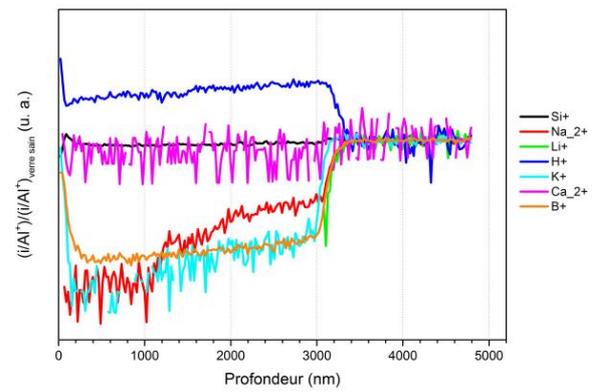
ISG - Sain



CNA 58.22.6 - Sain Lixivié

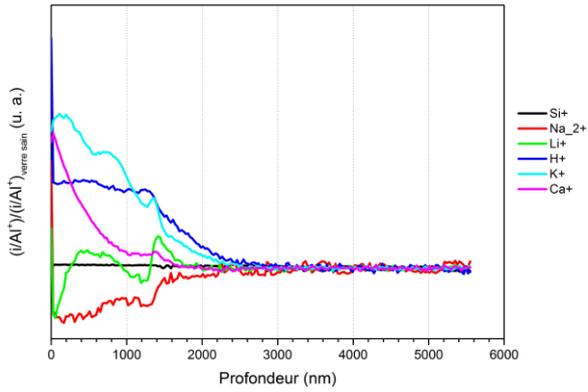


ISG - Sain Lixivié

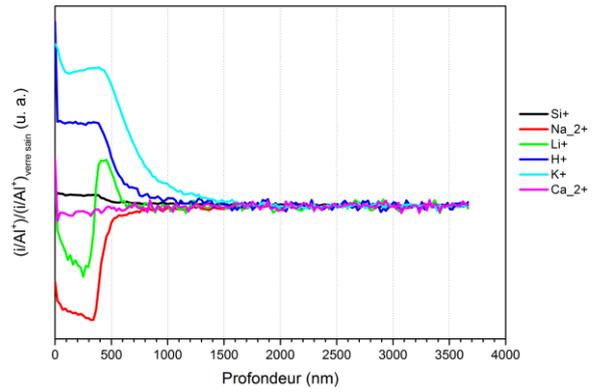


## B) VERRES IRRADIÉS AUX ÉLECTRONS À 4 GGy

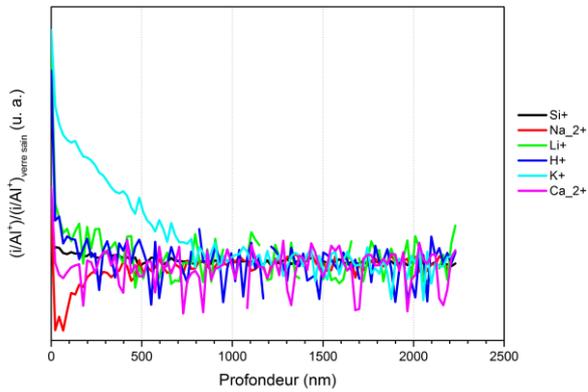
CNA 58.36.6 - Électrons 4 GGy



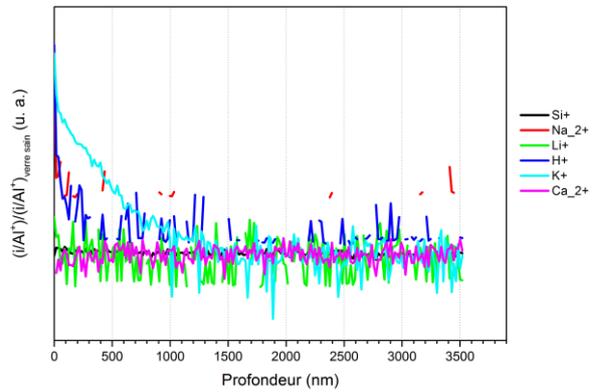
CNA 58.22.6 - Électrons 4 GGy



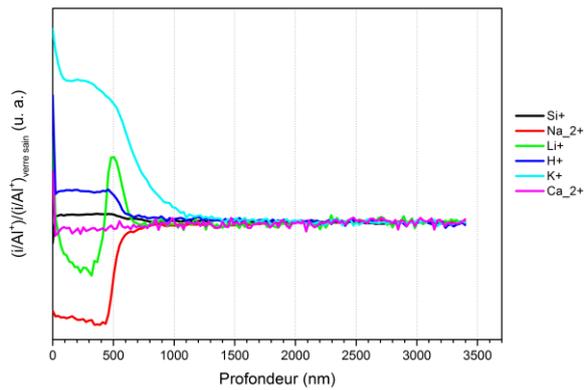
CNA 58.10.6 - Électrons 4 GGy



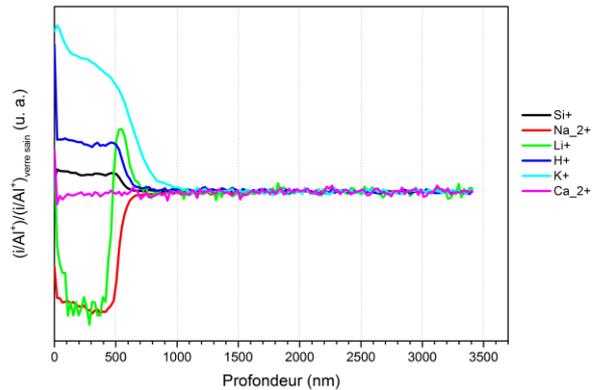
CNA 58.0.6 - Électrons 4 GGy



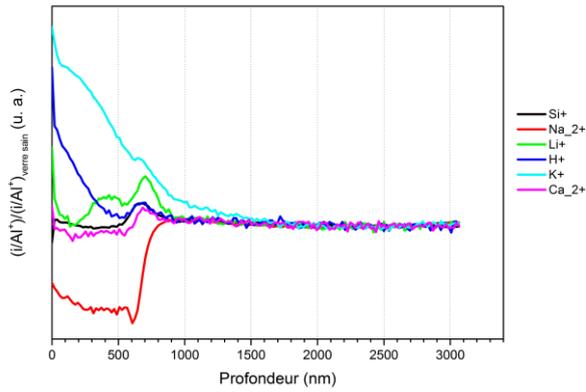
CNA 65.20.3 - Électrons 4 GGy



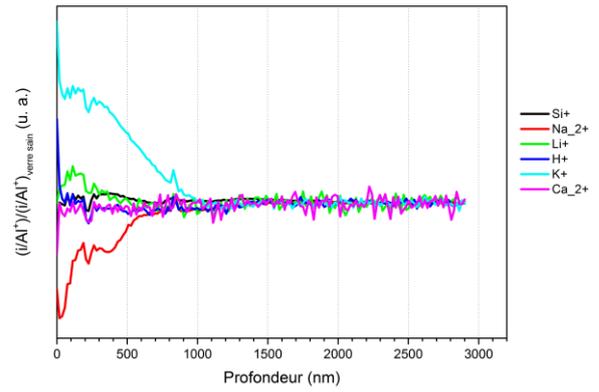
CNA 50.25.10 - Électrons 4 GGy



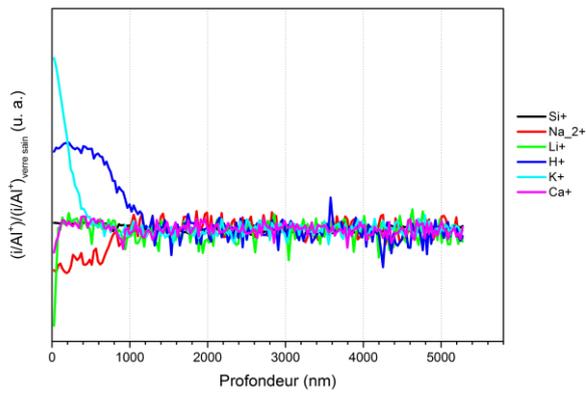
CNA 49.19.20 - Électrons 4 GGy



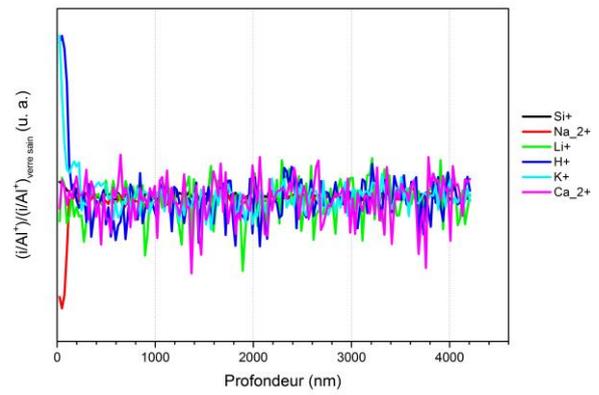
CNA 42.16.32 - Électrons 4 GGy

C) VERRES IRRADIÉS AUX IONS HÉLIUM À  $5 \times 10^{16}$  IONS/CM<sup>2</sup>

CNA 58.36.6 - Hélium

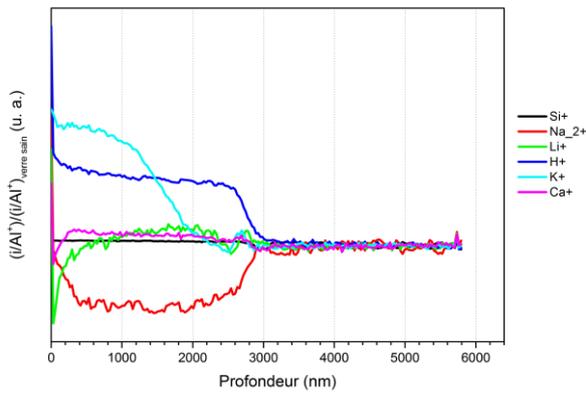


CNA 58.22.6 - Hélium

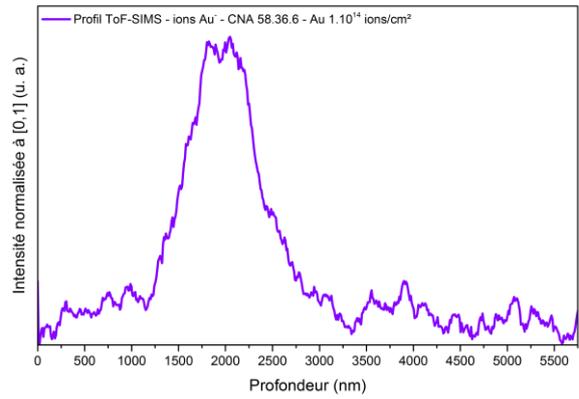


D) VERRES IRRADIÉS AUX IONS OR À  $1 \times 10^{14}$  IONS/CM<sup>2</sup>

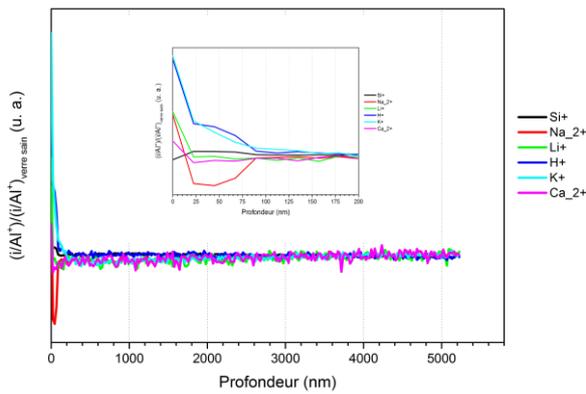
CNA 58.36.6 - Or



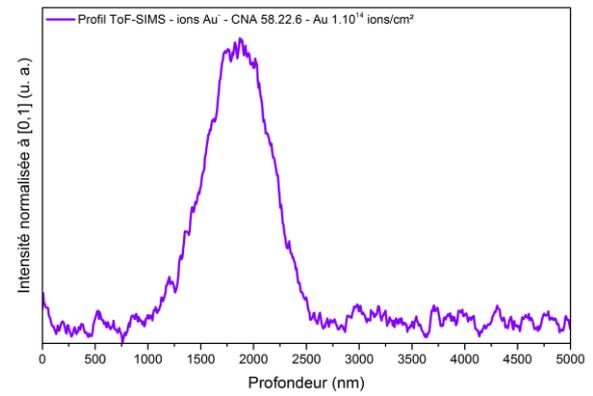
CNA 58.36.6 - Or - Parcours



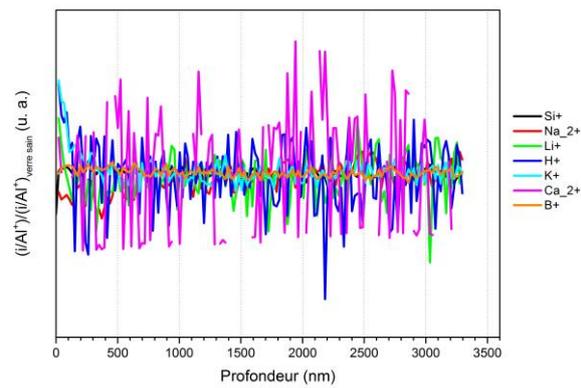
CNA 58.22.6 - Or



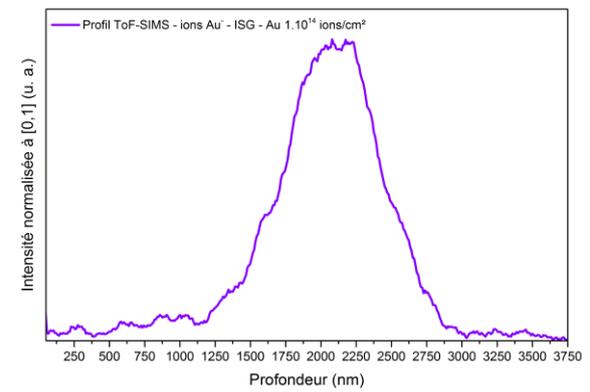
CNA 58.22.6 - Or - Parcours



ISG - Or



ISG - Or - Parcours





## ANNEXE G. CALCUL DES ÉVOLUTIONS DE DENSITÉ À PARTIR DES MESURES DE HAUTEURS DE MARCHE

Cette annexe permet d'expliquer que les mesures de hauteurs de marche peuvent être utilisées dans certaines conditions pour déterminer les évolutions de densité des verres sous irradiation.

Soient  $M_S$  la masse de l'échantillon de verre sain et  $M_I$  celle de l'échantillon de verre irradié avec  $\rho$  la masse volumique et  $V$  le volume.

$$M_S = \rho_S * V_S \text{ et } M_I = \rho_I * V_I$$

**Hypothèse 1 (conservation de la masse)** : La masse de l'échantillon est considérée constante avant et après irradiations aux ions hélium et or. Ainsi, la masse perdue par pulvérisation due aux faisceaux d'ions incidents (sputtering) est considérée négligeable, ce qui n'est pas le cas dans les films irradiés aux ions lourds à forte fluence.

$$M_S = M_I$$

$$\frac{\rho_S}{\rho_I} = \frac{V_I}{V_S} * \frac{M_S}{M_I} = \frac{V_I}{V_S} * 1 \quad \text{Avec :} \quad V_I = (h + \Delta h) * (L + \Delta L) * (l + \Delta l)$$

$$V_S = h * L * l$$

Avec  $h$  la profondeur de pénétration de l'ion considéré

$\Delta h$  la hauteur de la marche détectée par interférométrie Michelson

$\Delta L$  et  $\Delta l$  les variations en longueur et largeur

$$\frac{\rho_S}{\rho_I} = \frac{(h + \Delta h) * (L + \Delta L) * (l + \Delta l)}{h * L * l} * 1$$

**Hypothèse 2** : Si les contraintes de surface sont négligeables alors  $\Delta L$  et  $\Delta l$  ont des valeurs nulles.

$$\Delta L \approx \Delta l \approx 0$$

$$\frac{\rho_S}{\rho_I} = \frac{(h + \Delta h) * L * l}{h * L * l}$$

$$\rho_I = \frac{\rho_S * h}{(h + \Delta h)}$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_S} = \frac{\rho_I - \rho_S}{\rho_S} = \frac{1}{\rho_S} * \left[ \frac{\rho_S * h}{(h + \Delta h)} - \rho_S \right] = \frac{h}{(h + \Delta h)} - 1 = \frac{-\Delta h}{(h + \Delta h)}$$

**Hypothèse 3** : Si l'évolution du volume irradiée ne dépasse pas les quelques pourcents alors :

$$h + \Delta h \approx h$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_S} = \frac{-\Delta h}{h} \text{ et donc } \frac{\Delta V}{V_S} = \frac{\Delta h}{h} = \frac{-\Delta \rho}{\rho_S}$$



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbas, A., Serruys, Y., Ghaleb, D., Delaye, J.M., Boizot, B., Reynard, B., Calas, G., 2000. Evolution of nuclear glass structure under  $\alpha$ -irradiation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 166–167, 445–450. doi:10.1016/S0168-583X(99)00695-3
- Agnello, S., Boscaino, R., Gelardi, F.M., Boizot, B., 2001. Weak hyperfine interaction of E' centers in gamma and beta irradiated silica. *J. Appl. Phys.* 89, 6002–6006. doi:10.1063/1.1369398
- Allwardt, J.R., Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2003. Bonding preferences of non-bridging O atoms : Evidence from  $^{17}\text{O}$  MAS and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR on calcium aluminate and low-silica Ca-aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* 88, 949–954.
- Allwardt, J.R., Poe, B.T., Stebbins, J.F., 2005. The effect of fictive temperature on Al coordination in high-pressure (10 GPa) sodium aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* 90, 1453–1457.
- Allwardt, J.R., Stebbins, J.F., 2004. Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses : An investigation using  $^{17}\text{O}$  MAS and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR. *Am. Mineral.* 89, 777–784.
- Andra, 2015. Inventaire National Des Matières Et Déchets Radioactifs, Bilan À La Fin 2015.
- Angeli, F., Charpentier, T., De Ligny, D., Cailleteau, C., 2010. Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses Containing Zirconium. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 2693–2704. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03771.x
- Angeli, F., Charpentier, T., Molières, E., Soleilhavoup, A., Jollivet, P., Gin, S., 2013. Influence of lanthanum on borosilicate glass structure: A multinuclear MAS and MQMAS NMR investigation. *J. Non. Cryst. Solids* 376, 189–198. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.042
- Angeli, F., Delaye, J.-M., Charpentier, T., Petit, J.-C., Ghaleb, D., Faucon, P., 2000. Investigation of Al–O–Si bond angle in glass by  $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR and molecular dynamics. *Chem. Phys. Lett.* 320, 681–687. doi:10.1016/S0009-2614(00)00277-3
- Angeli, F., Gaillard, M., Jollivet, P., Charpentier, T., 2007. Contribution of  $^{43}\text{Ca}$  MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass. *Chem. Phys. Lett.* 440, 324–328. doi:10.1016/j.cplett.2007.04.036
- Angeli, F., Villain, O., Schuller, S., Ispas, S., Charpentier, T., 2011. Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2453–2469. doi:10.1016/j.gca.2011.02.003
- Arnold, G., Battaglin, G., Mea, G., 1988. Enhanced diffusion processes during heavy ion irradiation of glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B* 32, 3–5.
- Arnold, G.W., 1988. Ion-implantation-induced stress in glasses: Variation of damage mode efficiency with changes in glass structure. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 32, 504–507. doi:10.1016/0168-583X(88)90261-3
- Arnold, G.W., Battaglin, G., Boscolo-Boscoletto, A., Caccavale, F., De Marchi, G., Mazzoldi, P., Miotello, A., 1992. Defect diffusion in ion implanted glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 65, 387–391. doi:10.1016/0168-583X(92)95072-Y
- Barlet, M., 2014. Evolution des propriétés mécaniques des verres silicatés: impact de la composition chimique et des irradiations. Ecole Doctorale Polytechnique.
- Battaglin, G., Mea, G., Marchi, G. De, 1984. Alkali migration in ion irradiated glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B* 1, 511–515.
- Battaglin, G., Mea, G. Della, 1987. Characteristics of glass composition modification during heavy ion irradiation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B* 19/20, 948–953.

- Beauvy, M., Berthoud, G., Defranceschi, M., Ducros, G., Guérin, Y., Latgé, C., Limoge, Y., 2008. Le conditionnement des déchets nucléaires.
- Berger, M.J., Coursey, J.S., Zucker, M.A., 1999. ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer Programs for Calculating Stopping-Power and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions (version 1.21) [WWW Document]. URL <http://physics.nist.gov/Star>
- Boffy, R., Peugeot, S., Schweins, R., Beaucour, J., Bermejo, F.J., 2016. High thermal neutron flux effects on structural and macroscopic properties of alkali-borosilicate glasses used as neutron guide substrate. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 374, 14–19. doi:10.1016/j.nimb.2015.10.011
- Boizot, B., Agnello, S., Reynard, B., Boscaino, R., Petite, G., 2003. Raman spectroscopy study of  $\beta$ -irradiated silica glass. *J. Non. Cryst. Solids* 325, 22–28. doi:10.1016/S0022-3093(03)00334-X
- Boizot, B., Olivier, F.Y., Petite, G., Ghaleb, D., 2008. Blocking of alkaline migration under ionizing irradiation in Cr-doped oxide glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 266, 2966–2970. doi:10.1016/j.nimb.2008.03.149
- Boizot, B., Ollier, N., Olivier, F., Petite, G., Ghaleb, D., Malchukova, E., 2005. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 240, 146–151. doi:10.1016/j.nimb.2005.06.105
- Boizot, B., Petite, G., Ghaleb, D., Calas, G., 2001. Dose, dose rate and irradiation temperature effects in  $\beta$ -irradiated simplified nuclear waste glasses by EPR spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids* 283, 179–185. doi:10.1016/S0022-3093(01)00338-6
- Boizot, B., Petite, G., Ghaleb, D., Calas, G., 1998. Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 141, 580–584. doi:10.1016/S0168-583X(98)00102-5
- Boizot, B., Petite, G., Ghaleb, D., Pellerin, N., Fayon, F., Reynard, B., Calas, G., 2000. Migration and segregation of sodium under  $\beta$ -irradiation in nuclear glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 166–167, 500–504. doi:10.1016/S0168-583X(99)00787-9
- Boizot, B., Petite, G., Ghaleb, D., Reynard, B., Calas, G., 1999. Raman study of  $\beta$ -irradiated glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 243, 268–272. doi:10.1016/S0022-3093(98)00822-9
- Bonfils, J. De, Peugeot, S., Panczer, G., Ligny, D. De, Henry, S., Noël, P.-Y., Chenet, A., Champagnon, B., 2010. Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation. *J. Non. Cryst. Solids* 356, 388–393. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.030
- Brawer, S.A., White, W.B., 1977. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 23, 261–278. doi:10.1016/0022-3093(77)90009-6
- Brodbeck, C.M., Bukrey, R.R., 1981. Model calculations for the coordination of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions in oxide glasses. *Phys. Rev. B Condens. Matter* 24, 2334. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.24.2334>
- Brown, G., 1975. An esr study of electron and hole trapping in gamma-irradiated Pyrex. *J. Mater. Sci.* 10, 1841–1848.
- Brown, I.D., Shannon, R.D., 1973. Empirical bond-strength bond-length curves for oxides. *Acta Crystallogr. A* 29, 266–282. doi:10.1107/S0567739473000689
- Brückner, R., 1970. Properties and structure of vitreous silica. I. *J. Non. Cryst. Solids* 5, 123–175. doi:10.1016/0022-3093(70)90190-0
- Bureau, G., 2011. Compréhension structurale des effets d'auto-irradiation alpha dans les verres :

- couplage entre études spectroscopiques et modélisation atomistique.
- Chah, K., Boizot, B., Reynard, B., Ghaleb, D., Petite, G., 2002. Micro-Raman and EPR studies of  $\beta$ -radiation damages in aluminosilicate glass. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B* 191, 337–341. doi:10.1016/S0168-583X(02)00529-3
- Charpentier, T., Martel, L., Mir, A.H., Somers, J., Jégou, C., Peugot, S., 2016. Self-healing capacity of nuclear glass observed by NMR spectroscopy. *Sci. Rep.* 6, 25499. doi:10.1038/srep25499
- Chen, L., Wang, T.-S., Zhang, G.-F., Yang, K.-J., Peng, H.-B., Zhang, L.-M., 2013. XPS and Raman studies of electron irradiated sodium silicate glass. *Chinese Phys. B* 22, 126101. doi:10.1088/1674-1056/22/12/126101
- Chevreaux, P., 2016. Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus. Université de Lorraine.
- Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D.R., Delaye, J.-M., Calas, G., 2003. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study. *J. Non. Cryst. Solids* 332, 255–270. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.012
- Cormier, L., Neuville, D.R., 2004. Ca and Na environments in Na<sub>2</sub>O–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chem. Geol.* 213, 103–113. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.08.049
- Day, D.E., Rindone, G.E., 1962. Properties of Soda Aluminosilicate Glasses: I, Refractive Index, Density, Molar Refractivity, and Infrared Absorption Spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 489–504.
- De Wispelaere, S., Cabaret, D., Levelut, C., Rossano, S., Flank, A.-M., Parent, P., Farges, F., 2004. Na-, Al-, and Si K-edge XANES study of sodium silicate and sodium aluminosilicate glasses: influence of the glass surface. *Chem. Geol.* 213, 63–70. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.08.033
- Delaye, J.-M., Peugot, S., Bureau, G., Calas, G., 2011. Molecular dynamics simulation of radiation damage in glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 357, 2763–2768. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.026
- Devine, R.A.B., 1994. Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 91, 378–390. doi:10.1016/0168-583X(94)96253-7
- Devine, R.A.B., Dupree, R., Farnan, I., Capponi, J.J., 1987. Pressure-induced bond-angle variation in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* 35, 2560–2562. doi:10.1103/PhysRevB.35.2560
- Dietzel, A.H., 1983. On the so-called mixed alkali effect. *Phys. Chem. Glas.* 24, 172–180.
- Dupree, R., Holland, D., McMillan, P.W., Pettifer, R.F., 1984. The structure of soda-silica glasses: A mas NMR study. *J. Non. Cryst. Solids* 68, 399–410. doi:10.1016/0022-3093(84)90020-6
- Dutt, D.A., Higby, P.L., Griscom, D.L., 1991. An electron spin resonance study of X-irradiated calcium aluminosilicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 130, 41–51. doi:10.1016/0022-3093(91)90154-X
- El-Damrawi, G., Müller-Warmuth, W., Doweidar, H., Gohar, I.A., 1993. <sup>11</sup>B, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance studies of Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses. *Phys. Chem. Glas.* 34, 52–57.
- Ewing, R.C., Weber, W.J., Clinard, F.W., 1995. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Prog. Nucl. Energy* 29, 63–127. doi:10.1016/0149-1970(94)00016-Y
- Foos, J., Rimbart, J.-N., Bonfand, E., 1994. Manuel de radioactivité, à l'usage des utilisateurs Tome 2 : Les désintégrations radioactives, les interactions rayonnements-matière, les applications de la radioactivité. Formascience, Orsay.
- Fortuna, F., Oliviero, E., Ruault, M.-O., 2009. Faisceaux d'ions - théorie et mise en oeuvre. Tech. l'ingénieur.
- Fournier, M., 2015. Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération. Modélisation et

- évaluation de l'impact sur les verres de confinement. Univ. Montpellier.
- Furukawa, T., 1981. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.* 75, 3226. doi:10.1063/1.442472
- Galeener, F.L., Kerwin, D.B., Miller, A.J., Mikkelsen, J.C., 1993. X-ray creation and activation of electron spin resonance in vitreous silica. *Phys. Rev. B* 47, 7760–7779. doi:10.1103/PhysRevB.47.7760
- Gambuzzi, E., Pedone, A., Menziani, M.C., Angeli, F., Caurant, D., Charpentier, T., 2014. Probing silicon and aluminium chemical environments in silicate and aluminosilicate glasses by solid state NMR spectroscopy and accurate first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 170–185. doi:10.1016/j.gca.2013.10.025
- Gedeon, O., Zímová, M., Jurek, K., 2001. Mixed alkali effect in glass irradiated by 50 keV electron beam. *J. Non. Cryst. Solids* 279, 14–19. doi:10.1016/S0022-3093(00)00408-7
- Gin, S., Abdelouas, A., Criscenti, L.J., Ebert, W.L., Ferrand, K., Geisler, T., Harrison, M.T., Inagaki, Y., Mitsui, S., Mueller, K.T., Marra, J.C., Pantano, C.G., Pierce, E.M., Ryan, J.V., Schofield, J.M., Steefel, C.I., Vienna, J.D., 2013. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Mater. Today* 16, 243–248. doi:10.1016/j.mattod.2013.06.008
- Greaves, G.N., 1985. EXAFS and the structure of glass. *J. Non. Cryst. Solids* 71, 203–217. doi:10.1016/0022-3093(85)90289-3
- Griscom, D., 1984. Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses: A critical comment on current models for HC1 and HC2. *J. Non. Cryst. Solids* 64, 229–247. doi:10.1016/0022-3093(84)90220-5
- Griscom, D.L., 1992. Electron spin resonance characterization of self-trapped holes in amorphous silicon dioxide. *J. Non. Cryst. Solids* 149, 137–160. doi:10.1016/0022-3093(92)90062-O
- Griscom, D.L., 1974. E.S.R. studies of radiation damage and structure in oxide glasses not containing transition group ions: A contemporary overview with illustrations from the alkali borate system. *J. Non. Cryst. Solids* 13, 251–285. doi:10.1016/0022-3093(74)90095-7
- Griscom, D.L., 1971. ESR and optical studies of alkali-associated trapped-electron centers in alkali borate glasses irradiated at 77°K. *J. Non. Cryst. Solids* 6, 275–282. doi:10.1016/0022-3093(71)90019-6
- Griscom, D.L., Ginther, R.J., 1989. Electron spin resonance determination of the redox state of iron and its relationship to radiation-induced defect centers in oxidized and reduced ZrF<sub>4</sub>-based glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 113, 146–160. doi:10.1016/0022-3093(89)90005-7
- Griscom, D.L., Sigel, G.H., Ginther, R.J., 1976. Defect centers in a pure silica core borosilicate clad optical fiber: ESR studies. *J. Appl. Phys.* 47, 960–967. doi:10.1063/1.322687
- Imai, H., Hirashima, H., 1994. Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by radiation. *J. Non. Cryst. Solids* 179, 202–213. doi:10.1016/0022-3093(94)90698-X
- Inagaki, Y., Furuya, H., Idemitsu, K., Banba, T., Matsumoto, S., Muraoka, S., 2011a. Microstructure of Simulated High-Level Waste Glass Doped with Short-Lived Actinides, <sup>238</sup>Pu and <sup>244</sup>Cm. *MRS Proc.* 257, 199. doi:10.1557/PROC-257-199
- Inagaki, Y., Furuya, H., Ono, Y., Idemitsu, K., Banba, T., Matsumoto, S., Muraoka, S., 2011b. Effects of  $\alpha$ -Decay on Mechanical Properties of Simulated Nuclear Waste Glass. *MRS Proc.* 294, 191. doi:10.1557/PROC-294-191
- Inagaki, Y., Kikunaga, T., Idemitsu, K., Arima, T., 2013. Initial Dissolution Rate of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured Using Microchannel Flow-Through

- Test Method. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 4, 317–327. doi:10.1111/ijag.12043
- Kamitsos, E.I., Kapoutsis, J.A., Jain, H., Hsieh, C.H., 1994. Vibrational study of the role of trivalent ions in sodium trisilicate glass. *J. Non. Cryst. Solids* 171, 31–45. doi:10.1016/0022-3093(94)90030-2
- Karakurt, G., 2014. Effets de l'irradiation alpha sur les propriétés physico-chimique de verres silicatés : Etude des propriétés mécaniques, structurales et de la durabilité chimique.
- Kelsey, K.E., Allwardt, J.R., Stebbins, J.F., 2008. Ca–Mg mixing in aluminosilicate glasses: An investigation using  $^{17}\text{O}$  MAS and  $^{3}\text{QMAS}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. *J. Non. Cryst. Solids* 354, 4644–4653. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.05.049
- Kelsey, K.E., Stebbins, J.F., Mosenfelder, J.L., Asimow, P.D., 2009. Simultaneous aluminum, silicon, and sodium coordination changes in 6 GPa sodium aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* 94, 1205–1215. doi:10.2138/am.2009.3177
- Kieu, L.-H., 2011. Compréhension de l'origine de l'évolution sous irradiations de la ténacité des verres nucléaires.
- Kilymis, D.A., Delaye, J.M., 2013. Nanoindentation of pristine and disordered silica: Molecular Dynamics simulations. *J. Non. Cryst. Solids* 382, 87–94. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.013
- Kilymis, D., Hehlen, B., Peugot, S., Delaye, J.-M., Ispas, S., 2016. Apport du Raman dans la compréhension du comportement des verres sous irradiation et modélisation ab-initio, in: MINOS.
- Kohara, S., Suzuya, K., 2005. Intermediate-range order in vitreous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{GeO}_2$ . *J. Phys. Condens. Matter* 17, S77–S86. doi:10.1088/0953-8984/17/5/009
- Kordas, G., Camara, B., Oel, H.J., 1982. Electron spin resonance studies of radiation damage in silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 50, 79–95. doi:10.1016/0022-3093(82)90202-2
- Kubicki, J.D., Toplis, M.J., 2002. Molecular orbital calculations on aluminosilicate tricluster molecules: Implications for the structure of aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* 87, 668–678.
- Larsen, F.H., Farnan, I., 2002.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  (Q)CPMG-MAS solid-state NMR experiments as an optimum approach for half-integer nuclei having long  $T_1$  relaxation times. *Chem. Phys. Lett.* 357, 403–408. doi:10.1016/S0009-2614(02)00520-1
- Le Losq, C., Neuville, D.R., Florian, P., Henderson, G.S., Massiot, D., 2014. The role of  $\text{Al}^{3+}$  on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 126, 495–517. doi:10.1016/j.gca.2013.11.010
- Le Roux, S., 2008. Étude par dynamique moléculaire ab-initio des verres de chalcogénures  $\text{GeS}_2$  et  $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$  M=Na, Ag.
- Lee, S.K., Cody, G.D., Mysen, B.O., 2005. Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *Am. Mineral.* 90, 1393–1401. doi:10.2138/am.2005.1843
- Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2006. Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses: O-17 NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4275–4286. doi:10.1016/j.gca.2006.06.1550
- Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2003. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: a high-field  $\text{Na-}^{23}\text{MAS}$  and  $^{3}\text{QMAS}$  NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1699–1709. doi:10.1016/S0016-7037(03)00026-7
- Lee, S.K., Stebbins, J.F., 1999. The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* 84, 937–945.
- Licheron, M., Montouillout, V., Millot, F., Neuville, D.R., 2011. Raman and  $^{27}\text{Al}$  NMR structure

- investigations of aluminate glasses:  $(1-x)Al_2O_3-x MO$ , with  $M=Ca, Sr, Ba$  and  $0.5 < x < 0.75$ ). *J. Non. Cryst. Solids* 357, 2796–2801. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.001
- Lines, M.E., MacChesney, J.B., Lyons, K.B., Bruce, A.J., Miller, A.E., Nassau, K., 1989. Calcium aluminate glasses as potential ultralow-loss optical materials at 1.5–1.9  $\mu m$ . *J. Non. Cryst. Solids* 107, 251–260. doi:10.1016/0022-3093(89)90470-5
- Loewenstein, W., 1954. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* 39, 92–96.
- Lombard, P., Ollier, N., Boizot, B., 2011a. EPR study of  $Ti^{3+}$  ions formed under beta irradiation in silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 357, 1685–1689. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.015
- Lombard, P., Ollier, N., Boizot, B., 2011b.  $Ti^{3+}$  production under ionizing radiation in aluminoborosilicate glasses studied by EPR spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids* 357, 2719–2722. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.070
- Long, D.A., 1977. Raman spectroscopy. McGraw-Hill International Book Company, New York.
- Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., Yokokawa, T., 1991. The structural groups of alkali silicate glasses determined from  $^{29}Si$  MAS-NMR. *J. Non. Cryst. Solids* 127, 53–64. doi:10.1016/0022-3093(91)90400-Z
- Malchukova, E., Boizot, B., Petite, G., Ghaleb, D., 2007. Optical properties and valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under  $\beta$ -irradiation. *J. Non. Cryst. Solids* 353, 2397–2402. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.003
- Massiot, D., Messinger, R.J., Cadars, S., Deschamps, M., Montouillout, V., Pellerin, N., Veron, E., Allix, M., Florian, P., Fayon, F., 2013. Topological, Geometric, and Chemical Order in Materials : Insights from Solid-State NMR 46, 1975–1984.
- Matson, D.W., Sharma, S.K., Philpotts, J.A., 1983. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *J. Non. Cryst. Solids* 58, 323–352. doi:10.1016/0022-3093(83)90032-7
- Mazúr, M., Lesný, J., Pelikán, P., Liška, M., Šimurka, P., 1995. EPR spectroscopy of  $\gamma$ -irradiated  $15 Na_2O \cdot 10(MgO, CaO, TiO_2, ZrO_2) \cdot 75SiO_2$  glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 192–193, 199–202. doi:10.1016/0022-3093(95)00353-3
- Mazzoldi, P., 1983. Properties of ion implanted glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* 210, 1089–1098.
- McMillan, P., Piriou, B., 1982. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *J. Non. Cryst. Solids*. doi:10.1016/0022-3093(82)90086-2
- McMillan, P., Piriou, B., Navrotsky, A., 1982. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2021–2037. doi:10.1016/0016-7037(82)90182-X
- Mendoza, C., Peugeot, S., Charpentier, T., Moskura, M., Caraballo, R., Bouty, O., Mir, A.H., Monnet, I., Grygiel, C., Jegou, C., 2014. Oxide glass structure evolution under swift heavy ion irradiation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 325, 54–65. doi:10.1016/j.nimb.2014.02.002
- Merzbacher, C.I., White, W.B., 1991. The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids* 130, 18–34. doi:10.1016/0022-3093(91)90152-V
- Michard, G., 1989. Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, collection. ed. Paris.
- Mihailova, B., Zotov, N., Marinov, M., Nikolov, J., Konstantinov, L., 1994. Vibrational spectra of rings in silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 168, 265–274. doi:10.1016/0022-3093(94)90338-7

- Mir, A.H., 2015. Radiation effects on oxide glasses: Importance of energy deposition and relaxation processes. Caen.
- Mir, A.H., Boizot, B., Charpentier, T., Gennisson, M., Odorico, M., Podor, R., Jégou, C., Bouffard, S., Peugeot, S., 2016. Surface and bulk electron irradiation effects in simple and complex glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 453, 141–149. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2016.10.009
- Mir, A.H., Monnet, I., Toulemonde, M., Bouffard, S., Jegou, C., Peugeot, S., 2016. Mono and sequential ion irradiation induced damage formation and damage recovery in oxide glasses: Stopping power dependence of the mechanical properties. *J. Nucl. Mater.* 469, 244–250. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.12.004
- Mir, A.H., Peugeot, S., Toulemonde, M., Bulot, P., Jegou, C., Miro, S., Bouffard, S., 2015. Defect recovery and damage reduction in borosilicate glasses under double ion beam irradiation. *EPL (Europhysics Lett.)* 112, 36002. doi:10.1209/0295-5075/112/36002
- Mohapatra, M., Kadam, R.M., Mishra, R.K., Dutta, D., Pujari, P.K., Kaushik, C.P., Kshirsagar, R.J., Tomar, B.S., Godbole, S.V., 2011a. Electron beam irradiation effects in Trombay nuclear waste glass. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 269, 2057–2062. doi:10.1016/j.nimb.2011.06.009
- Mohapatra, M., Kadam, R.M., Mishra, R.K., Kaushik, C.P., Tomar, B.S., Godbole, S.V., 2011b. Gamma radiation induced changes in nuclear waste glass containing Eu. *Phys. B Condens. Matter* 406, 3980–3984. doi:10.1016/j.physb.2011.07.043
- Mohapatra, M., Kadam, R.M., Tripathy, S.N., Dhobale, A.R., Mishra, R.K., Kaushik, C.P., Tomar, B.S., Raj, K., Godbole, S. V., Manchanda, V.K., 2010. Spectroscopic investigation of transition metal (Cr, Cu, Fe, and Mn) containing Trombay waste base glass. *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B* 51, 217–225.
- Moll, S., Zhang, Y., Zhu, Z., Edmondson, P.D., Namavar, F., Weber, W.J., 2013. Comparison between simulated and experimental Au-ion profiles implanted in nanocrystalline ceria. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 307, 93–97. doi:10.1016/j.nimb.2012.12.119
- Mougnaud, S., 2016. Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires.
- Murdoch, J.B., Stebbins, J.F., 1985. High-resolution <sup>29</sup>Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations. *Am. Mineral.* 332–343.
- Mysen, B.O., 1988. *Structure and Properties of Silicate Melts*. Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Seifert, F.A., 1982. The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma. *Rev. Geophys.* 20, 353. doi:10.1029/RG020i003p00353
- Neuvill, D.R., 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chem. Geol.* 229, 28–41. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.01.008
- Neuvill, D.R., Cormier, L., Boizot, B., Flank, A.-M., 2003. Structure of  $\beta$ -irradiated glasses studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies. *J. Non. Cryst. Solids* 323, 207–213. doi:10.1016/S0022-3093(03)00308-9
- Neuvill, D.R., Cormier, L., Flank, A.-M., Briois, V., Massiot, D., 2004a. Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Geol.* 213, 153–163. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.08.039
- Neuvill, D.R., Cormier, L., Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium

- aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* 229, 173–185. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.01.019
- Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., 2004b. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 5071–5079. doi:10.1016/j.gca.2004.05.048
- Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V., Massiot, D., 2007. Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by  $^{27}\text{Al}$  MQMAS NMR. *J. Non. Cryst. Solids* 353, 180–184. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.035
- Neuville, D.R., Mysen, B.O., 1996. Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join  $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1727–1737. doi:10.1016/0016-7037(96)00049-X
- O’Keeffe, M., Hyde, B.G., 1978. On Si-O-Si configurations in silicates. *Acta Crystallogr.* B34, 27–32. doi:10.1107/S0567740878014557
- Olivier, F.Y., Boizot, B., Ghaleb, D., Petite, G., 2005. Raman and EPR studies of  $\beta$ -irradiated oxide glasses: The effect of iron concentration. *J. Non. Cryst. Solids* 351, 1061–1066. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.018
- Ollier, N., Boizot, B., Reynard, B., Ghaleb, D., Petite, G., 2005. Analysis of molecular oxygen formation in irradiated glasses: a Raman depth profile study. *J. Nucl. Mater.* 340, 209–213. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.11.011
- Ollier, N., Boizot, B., Reynard, B., Ghaleb, D., Petite, G., 2004.  $\beta$  Irradiation in Borosilicate Glasses: the Role of the Mixed Alkali Effect. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 218, 176–182. doi:10.1016/j.nimb.2003.12.014
- Ollier, N., Gedeon, O., 2006. Micro-Raman studies on 50keV electron irradiated silicate glass. *J. Non. Cryst. Solids* 352, 5337–5343. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.026
- Ollier, N., Planchais, R., Boizot, B., 2008. EPR study of Yb-doped irradiated glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 266, 2854–2858. doi:10.1016/j.nimb.2008.03.129
- Pettifer, R.F., Dupree, R., Farnan, I., Sternberg, U., 1988. NMR determinations of Si-O-Si bond angle distributions in silica. *J. Non. Cryst. Solids* 106, 408–412. doi:10.1016/0022-3093(88)90299-2
- Peuget, S., Broudic, V., Jégou, C., Frugier, P., Roudil, D., Deschanel, X., Rabiller, H., Noel, P.Y., 2007. Effect of alpha radiation on the leaching behaviour of nuclear glass. *J. Nucl. Mater.* 362, 474–479. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.01.099
- Peuget, S., Cachia, J.-N., Jégou, C., Deschanel, X., Roudil, D., Broudic, V., Delaye, J.M., Bart, J.-M., 2006. Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass. *J. Nucl. Mater.* 354, 1–13. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.01.021
- Peuget, S., Delaye, J.-M., Jégou, C., 2014. Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation. *J. Nucl. Mater.* 444, 76–91. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.09.039
- Pukhkaya, V., Charpentier, T., Ollier, N., 2013. Study of formation and sequential relaxation of paramagnetic point defects in electron-irradiated Na-aluminosilicate glasses: Influence of Yb. *J. Non. Cryst. Solids* 364, 1–8. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.021
- Quintas, A., Charpentier, T., Majérus, O., Caurant, D., Dussossoy, J.L., Vermaut, P., 2007. NMR study of a rare-earth aluminoborosilicate glass with varying CaO-to-Na<sub>2</sub>O ratio. *Appl. Magn. Reson.* 32, 613–634. doi:10.1007/s00723-007-0041-0
- Rébiscoul, D., Bruguier, F., Magnin, V., Gin, S., 2012. Impact of soda-lime borosilicate glass

- composition on water penetration and water structure at the first time of alteration. *J. Non. Cryst. Solids* 358, 2951–2960. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.07.014
- Rotaru, C., 2004. SiO<sub>2</sub> sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds.
- Scholze, H., 1980. *Le verre, Nature, structure et propriétés*, deuxième édition. Institut du verre, Paris.
- Seifert, F., Mysen, B.O., Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO<sub>2</sub>-NaAlO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Am. Mineral.* 67, 696–717.
- Sharma, S.K., Mammone, J.F., Nicol, M.F., 1981. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature* 292, 140–141. doi:10.1038/292140a0
- Stapelbroek, M., Griscom, D.L., Friebele, E.J., Sigel, G.H., 1979. Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas. *J. Non. Cryst. Solids* 32, 313–326. doi:10.1016/0022-3093(79)90079-6
- Stebbins, J., 1987. Aluminium avoidance avoided. *Nature* 330, 13–14. doi:10.1038/330013a0
- Stebbins, J.F., 1995. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicates and oxides in geochemistry and geophysics. American Geophysical Union, pp. 303–331. doi:10.1029/RF002p0303
- Stebbins, J.F., Wu, J., Thompson, L.M., 2013. Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts: Insights from NMR spectroscopy. *Chem. Geol.* 346, 34–46. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.09.021
- Stebbins, J.F., Xu, Z., 1997. NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature* 390, 60–62.
- Stößer, R., Scholz, G., Nofz, M., Grande, T., Aasland, S., 1996. On the nature and role of Fe<sup>3+</sup> ions in oxide and fluoride glasses. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 100, 1588–1592. doi:10.1002/bbpc.19961000948
- Takahashi, S., Neuville, D.R., Takebe, H., 2015. Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminous CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 411, 5–12. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.019
- Tasker, G., Uhlmann, D., Onorato, P., Alexander, M., Struck, C., 1985. Structure of sodium aluminosilicate glasses: X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Colloq.* 46, 273–280.
- Taurines, T., 2012. Etude de vitrocéramiques modèles riches en CaMoO<sub>4</sub> pour le confinement de déchets nucléaires.
- Thompson, L.M., Stebbins, J.F., 2012. Non-stoichiometric non-bridging oxygens and five-coordinated aluminum in alkaline earth aluminosilicate glasses: Effect of modifier cation size. *J. Non. Cryst. Solids* 358, 1783–1789. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.022
- Thompson, L.M., Stebbins, J.F., 2011. Non-bridging oxygen and high-coordinated aluminum in metaluminous and peraluminous calcium and potassium aluminosilicate glasses: High-resolution <sup>17</sup>O and <sup>27</sup>Al MAS NMR results. *Am. Mineral.* 96, 841–853.
- Thune, E., 2008. Cours à l'ENSCI : L'interaction Rayonnement/Matière, Application à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
- Toplis, M.J., Dingwell, D.B., Lenci, T., 1997. Peraluminous viscosity maxima in Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2605–2612. doi:10.1016/S0016-7037(97)00126-9
- Toplis, M.J., Kohn, S.C., Smith, M.E., Poplett, I.J.F., 2000. Fivefold-coordinated aluminum in tectosilicate glasses observed by triple quantum MAS NMR. *Am. Mineral.* 85, 1556–1560.
- Toulemonde, M., Dufour, C., Paumier, E., 1992. Transient thermal process after a high-energy heavy-

- ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Phys. Rev. B* 46, 14362–14369. doi:10.1103/PhysRevB.46.14362
- Toulemonde, M., Weber, W.J., Li, G., Shutthanandan, V., Kluth, P., Yang, T., Wang, Y., Zhang, Y., 2011. Synergy of nuclear and electronic energy losses in ion-irradiation processes: The case of vitreous silicon dioxide. *Phys. Rev. B* 83, 54106. doi:10.1103/PhysRevB.83.054106
- Trcera, N., Rossano, S., Tarrida, M., 2011. Structural study of Mg-bearing sodosilicate glasses by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 42, 765–772. doi:10.1002/jrs.2763
- Tribet, M., 2007. Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite. Claude Bernard - Lyon I.
- Trocellier, P., Trouslard, P., 2002. Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie. Tech. l'ingénieur.
- Tucker, M.G., Keen, D.A., Dove, M.T., Trachenko, K., 2005. Refinement of the Si–O–Si bond angle distribution in vitreous silica. *J. Phys. Condens. Matter* 17, S67–S75. doi:10.1088/0953-8984/17/5/008
- Turner, J.E., 2007. Atoms, Radiation, and Radiation Protection.
- Uchino, T., Kitagawa, Y., Yoko, T., 2000. Structure, energies, and vibrational properties of silica rings in SiO<sub>2</sub> glass. *Phys. Rev. B* 61, 234–240. doi:10.1103/PhysRevB.61.234
- Varshneya, A.K., 1994. Fundamentals of Inorganic Glasses. Gulf Professional Publishing.
- Wallenberger, F.T., Hicks, R.J., Bierhals, A.T., 2004. Design of environmentally friendly fiberglass compositions: ternary eutectic SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO compositions, structures and properties. *J. Non. Cryst. Solids* 349, 377–387. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.215
- Warren, B.E., 1941. Summary of Work on Atomic Arrangement in Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 24, 256–261. doi:10.1111/j.1151-2916.1941.tb14858.x
- Warren, B.E., Biscob, J., 1938. Fourier analysis of X-ray patterns of soda-silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 21, 259–265. doi:10.1111/j.1151-2916.1938.tb15774.x
- Weber, W.J., Ewing, R.C., Angell, C.A., Arnold, G.W., Cormack, A.N., Delaye, J.-M., Griscom, D.L., Hobbs, L.W., Navrotsky, A., Price, D.L., Stoneham, A.M., Weinberg, M.C., 1997. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition. *J. Mater. Res.* 12, 1946–1978.
- Weeks, R.A., 1994. The many varieties of E' centers: a review. *J. Non. Cryst. Solids* 179, 1–9. doi:10.1016/0022-3093(94)90680-7
- Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E., 1995. Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and applications. *Magn. Reson. Chem.* 33, 80–80. doi:10.1002/mrc.1260330114
- Wright, A.C., 1994. Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies? *J. Non. Cryst. Solids* 179, 84–115. doi:10.1016/0022-3093(94)90687-4
- Xiang, Y., Du, J., Smedskjaer, M.M., Mauro, J.C., 2013. Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 139, 44507. doi:10.1063/1.4816378
- Yang, K.J., Wang, T.S., Zhang, G.F., Peng, H.B., Chen, L., Zhang, L.M., Li, C.X., Tian, F., Yuan, W., 2013. Study of irradiation damage in borosilicate glass induced by He ions and electrons. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 307, 541–544. doi:10.1016/j.nimb.2012.12.113
- Yuan, X., Cormack, A., 2003. Si–O–Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and

- sodium silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 319, 31–43. doi:10.1016/S0022-3093(02)01960-9
- Zachariasen, W.H., 1932. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* 196, 3841–3851.
- Zarzycki, J., 1982. *Les verres et l'état vitreux*. Paris ; New York ; Barcelone.
- Ziegler, J.F., Biersack, J.P., Ziegler, M.D., 2008. SRIM, the stopping and range of ions in matter.





**Titre :** Comportement sous irradiation des verres d'aluminosilicates

**Mots clés :** Verre ; Aluminosilicates ; Structure ; Irradiation

**Résumé :** La compréhension des effets d'irradiation dans les verres d'oxyde est importante dans le domaine du conditionnement des déchets nucléaire et requière l'évaluation du rôle des formateurs de réseau, principalement le silicium, le bore et l'aluminium, mais aussi du rôle des éléments alcalins et alcalino-terreux qui peuvent agir en tant que modificateurs de réseau ou compensateurs de charge. Les verres d'aluminoborosilicates ont été très étudiés et le rôle des changements de coordinence du bore sur l'évolution structurale du verre sous irradiation a été souligné. Cependant, il n'y a que peu d'études sur les verres d'aluminosilicates et presque qu'aucune information sur l'influence de l'aluminium et de ses compensateurs de charge sur l'évolution du réseau sous irradiation. Ce travail de thèse a donc pour objectif de déterminer les effets de

la teneur en aluminium et du type de compensateurs de charge (ici les ions sodium et calcium) sur l'évolution de la structure des verres d'aluminosilicates sous irradiation. Afin de comprendre les différents phénomènes dans les verres d'oxyde complexes, 13 verres simplifiés, composés d'oxydes de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ , ont été élaborés. Ainsi, l'influence des rapports  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et de la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été investigués. Pour simuler les désintégrations alpha et comparer les dommages électronique et balistique, des irradiations externes aux ions  $\text{He}^{2+}$  d'énergie 5 MeV et aux ions  $\text{Au}^{4+}$  d'énergie 7 MeV ont été réalisées sur les verres. Des irradiations aux électrons ont également été faites afin d'obtenir des échantillons irradiés en volume par des collisions électroniques à faible pouvoir d'arrêt.

**Title :** Aluminosilicate glasses behavior under irradiation

**Keywords :** Glass; Aluminosilicate; Structure; Irradiation

**Abstract:** The understanding of radiation effects in oxide glasses is important in nuclear waste conditioning field and requires the evaluation of the role of the glass formers, mainly silicon, boron and aluminum, but also of the alkali and alkali-earth elements that can act either as modifier elements or charge compensators. Aluminoborosilicate glasses were highly studied and the role of boron coordination changes on structural evolution under irradiation was highlighted. However, there are only few studies on aluminosilicate glasses and almost no information about the influence of aluminum and its charge compensators on the glassy network evolution under irradiation. The goal of this work is

therefore to determine the effects of aluminum content and type of charge compensators (here, Na and Ca cations) on the aluminosilicate glass structure evolution under irradiation. To understand the different phenomena in complex oxide glasses, 13 simplified glasses, composed of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{CaO}$  oxides, were elaborated. Hence, the influence of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratios, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content, were investigated. To simulate alpha decays and compare electronic and ballistic damage, external irradiations at room temperature with 5 MeV  $\text{He}^{2+}$  and 7 MeV  $\text{Au}^{4+}$  were performed on glasses. 2.5 MeV electron irradiations were also done to obtain bulk samples irradiated by electronic collisions at low stopping power.

