



Effets de l'irradiation alpha sur les propriétés physico-chimique de verres silicatés : Etude des propriétés mécaniques, structurales et de la durabilité chimique

Gökhan Karakurt

► **To cite this version:**

Gökhan Karakurt. Effets de l'irradiation alpha sur les propriétés physico-chimique de verres silicatés : Etude des propriétés mécaniques, structurales et de la durabilité chimique. Autre. Ecole des Mines de Nantes, 2014. Français. <NNT : 2014EMNA0185>. <tel-01134489>

HAL Id: tel-01134489

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01134489>

Submitted on 20 Jan 2016

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.

Thèse de Doctorat

Gökhan KARAKURT

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École des Mines de Nantes*

sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : 3.M.P.L MATIERE, MOLECULE, MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Discipline : Chimie des matériaux

Spécialité : Radiochimie et science des matériaux

Unité de recherche : Subatech

Soutenue le 15 décembre 2014

Thèse N° : 2014 EMNA 0185

Effets de l'irradiation alpha sur les propriétés physico-chimiques de verres silicatés

**Étude des propriétés mécaniques, structurales et de la durabilité
chimique**

JURY

Rapporteurs :
M. **Frédérico GARRIDO**, Professeur, CSNSM Orsay
M. **Xavier DESCHANELS**, Chercheur, ICSM-CEA Marcoule

Examineurs :
M. **Sylvain PEUGET**, Ingénieur de recherche, CEA Marcoule
M. **Daniel NEUVILLE**, Directeur de recherche CNRS, IPGP-CNRS Paris
M. **Bernd GRAMBOW**, Professeur, Subatech-EMN Nantes
M. **Massoud FATTAHI**, Professeur, Subatech-EMN Nantes

Directeur de Thèse : M. **Abdesselam ABDELOUAS**, Professeur, Subatech-EMN Nantes
Co-directeur de Thèse : M. **Jean-Pierre GUIN**, Chargé de recherche CNRS, IPR Rennes

Invité : M. **Thierry SAUVAGE**, Ingénieur de recherche CNRS, CEMHTI Orléans

À ma famille,
À la mémoire de mes grands parents, de Sihali dedem, d'Ergin
et de Hüseyin

Remerciements

Me voici face à la difficile page des remerciements. Difficile d'exprimer ma gratitude, mes pensées envers toutes ces formidables personnes que j'ai pu rencontrer durant ces trois années nantaises. Je vais, à travers ces pages, vous retranscrire pour le mieux mes remerciements tout en restant fidèle à moi-même, c'est-à-dire sans parler avec la langue de bois.

Cette thèse s'est déroulée au sein du laboratoire Subatech à l'École des Mines de Nantes. Avant toute chose, je voudrais remercier Bernd GRAMBOW, directeur du laboratoire, pour m'y avoir accueilli durant ces trois années. Je remercie également la région des Pays de la Loire pour avoir contribué au financement de ce travail à travers le projet PENF.

Cette thèse a été réalisée sous la direction d'Abdesslam ABDELOUAS et co-encadré par Jean-Pierre GUIN. Abdel mes remerciements et mon respect ne seront pas à la hauteur de ce que t'as su m'apporter durant ces trois années. Je te remercie pour la confiance et l'autonomie que tu m'as accordées tout au long de ce travail. Merci pour m'avoir donné goût à la recherche et pour m'avoir donné l'opportunité de présenter mes travaux dans de nombreuses conférences. Ce fut un grand plaisir de travailler avec toi. Jean-Pierre merci d'être toujours montré très disponible. Ta bonne humeur et tes qualités humaines ont fait que ce travail s'est déroulé dans une bonne ambiance. Tout comme Abdel t'auras, avant tout, été un bon ami.

Je tiens à remercier Xavier DESCHANELS et Frédéric GARRIDO d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Mes remerciements vont également à Sylvain PEUGET et à Daniel NEUVILLE pour avoir accepté de participer à ce jury. Je suis particulièrement reconnaissant envers Sylvain PEUGET qui a su, à travers les discussions que nous avons eues au cours de diverses conférences, animer ma curiosité intellectuelle.

J'aimerais dire un grand merci à Thierry SAUVAGE qui a su me débloquent une semaine d'irradiation dans un moment crucial de cette thèse. Sans ta participation ce travail n'aura pas été possible.

Je voudrais maintenant remercier mes collègues de travail. Toutes ces personnes que j'ai côtoyé tous les jours et qui m'ont permis de passer trois belles années chez les canaris. À commencer par mes collègues du groupe matériaux.

Rachid B., mon ami avec qui j'aime discuter de tout et de n'importe quoi. Zonguang mon premier pote chinois qui est quelqu'un de très respectueux et que j'adore taquiner.

Yassine, la personne qui ne peut s'empêcher de faire au moins une blague par jour, même si la plupart sont HS :)) . Content que tu nous aies rejoints. Ta venue a animé le groupe !

Abdelouaed, et Jacques, peut être les mecs les plus patients que j'ai pu connaître dans ce laboratoire. Vous méritez d'être couronnés pour avoir survécu à Yassine dans votre bureau !

Mes remerciements vont également aux autres membres du groupe radiochimie. Votre présence et votre bonne humeur m'ont permis de passer trois années inoubliables. Je pense à Ali Younes, Ibtihel, Johan, Myriam, Gilles, Aurélien, Momo, Floriane, Céline, Solange, Andréa, Véro, Brice, Naresh, Siva, Ameer, Tomo, Olivier, Julie, Claire, Solange, Catherine, Nico, Ronald, Massoud.

Cependant je ne pourrais m'empêcher de dédier quelques lignes à certains.

Katy, merci pour ta franchise et pour avoir toujours été là quand l'ICP-MS me faisait des caprices.

Myriam, la bretonne hyper sympa et serviable. On s'en est tapé des délires avec toi !

Anne, merci d'avoir toujours le sourire au travail. C'est toujours agréable de discuter avec toi.

Karine, qui est toujours de bonne humeur et que je ne peux m'empêcher de m'attarder dans son bureau toujours garni de chocolat.

Francis qui doit maintenant se régaler avec les matchs du PSG dans les loges du Parc des Princes. Ton départ a laissé un grand vide aussi bien au sein du laboratoire que sur le terrain de foot.

Rachid E., Tu fais également partie des personnes qui auront laissé une trace inoubliable dans ce laboratoire. Merci pour ton humour incollable et ton grand cœur. Je n'oublierais pas le somptueux couscous que tu nous avais mijoté chez toi.

Aurélien mon collègue amateur des pronostiques loto foot. Heureusement que je n'écoutais pas tes conseils !

Je me tourne maintenant vers le personnel du service mécanique qui a réalisé nos cellules d'irradiations et nos autoclaves : Jean Michel BUHOUR, Hervé CARDUNIER, Yann BORTOLI, Thierry MILETTO, Sylvain FRESNEAU. Je tiens particulièrement à remercier Jean-Sebastien STUTZMANN pour m'avoir formé sur le logiciel de conception CATIA.

J'aimerais remercier les personnes qui de près ou de loin m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse. Je pense en premier lieu au personnel du LARMAUR. Merci pour votre chaleureux accueil. Et surtout un grand merci à Mariette NIVARD qui était toujours disponible pour la réalisation des interminables mesures de nanoindentations. Je souhaite remercier le personnel d'ARRONAX pour les irradiations avec le cyclotron. Merci aussi au membre du personnel JANNUS et plus particulièrement à Yves SERRUYS qui s'est beaucoup investi pour le bon déroulement des séances d'irradiations.

Mes remerciements vont également à mes collègues du foot et surtout à Valério le GATTUSO qui est par ailleurs mon coéquipier du foot les dimanches après-midi avec le club de Saint Joseph de Porterie. Je n'oublierais pas les nombreux samedi matins où l'on a couru ensemble sur les bords de l'Erdre.

Un grand merci aussi au personnel administratif : Pauline HAMARD, Sophie HUGUET, Stéphanie JAGOT, Séveryne GADEYNE, Pascaline RETOUT, Sophie GIRAULT, Tanja PIERRET, Stéphanie PODEVIN, et surtout à Sandrine BENAC qui s'est occupée de mes ordres de missions durant ces trois années. Je veux également remercier Claudine Merceron qui a toujours su me dépanner une voiture quand j'en avais besoin.

J'aimerais garder ces dernières lignes pour dire merci à mes parents, mon frère, mes sœurs et à mes trois petits neveux Baris, Yoldas et Berat. Merci à mon père qui a dû quitter sa famille et sa terre natale car sans cela je n'en serais pas arrivé jusque là.

Table des Matières

<u>Introduction Générale</u>	1
Chapitre I : Gestion des déchets radioactifs et propriétés du verre nucléaire	
1. Origines et traitement des déchets nucléaires	5
1.1. Le cycle du combustible nucléaire	5
1.2. La gestion des déchets radioactifs	6
1.2.1. Les déchets de très faibles activités TFA	6
1.3. Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte FMA-VC	7
1.4. Les déchets de moyenne activité à vie longue MAVL	8
1.5. Les déchets de haute activité à vie longue HAVL	8
1.5.1. Stockage des déchets HA-MAVL	9
2. Le procédé de vitrification	10
2.1. Le creuset froid	11
2.2. Le verre R7T7	13
2.3. Le verre SON68	15
3. Propriétés du verre	15
3.1. Origine et définition du verre	15
3.2. Définition du verre	16
3.3. La structure du verre	16
3.3.1. Le critère de Goldschmidt	16
3.3.2. Le modèle de Zachariasen	17
3.3.2.1. Les oxydes formateurs de réseau	19
3.3.2.2. Les oxydes modificateurs de réseau	19
3.3.2.3. Les oxydes intermédiaires	20
3.3.3. Le modèle de Greaves	21
4. L'altération chimique du verre nucléaire	22
4.1. Les mécanismes d'altération	23
4.1.1. L'interdiffusion	23
4.1.2. L'hydrolyse	24

4.1.2.1.	<i>Compétition entre l'interdiffusion et la réaction d'hydrolyse</i>	25
4.1.3.	Formation du gel.....	25
4.1.4.	Précipitation de phases secondaires.....	25
4.2.	Les cinétiques d'altération	26
4.2.1.	La vitesse initiale d'altération.....	26
4.2.2.	La chute de vitesse.....	26
4.2.3.	La vitesse résiduelle	26
4.2.4.	La reprise d'altération.....	27

Chapitre II : Étude bibliographique sur le comportement de verres silicatés sous irradiations

1.	Caractéristiques des irradiations dans le colis de stockage	31
1.1.	Nature des irradiations dans le colis de stockage	31
1.1.1.	L'irradiation alpha	31
1.1.1.1.	<i>Les particules alpha</i>	31
1.1.1.2.	<i>Les noyaux de reculs</i>	32
1.1.2.	L'irradiation beta	32
1.1.3.	L'irradiation gamma.....	32
1.2.	Les différentes techniques d'irradiations	33
1.2.1.	L'irradiation interne	33
1.2.2.	L'irradiation externe.....	33
2.	Effets des irradiations dans les verres	34
2.1.	Comportement du verre de silice sous irradiations	35
2.1.1.	Structure de la silice vitreuse.....	35
2.1.2.	Modifications structurales de la silice amorphe sous irradiations	38
2.1.3.	Variation de la densité	42
2.1.4.	Effet des impuretés et des alcalins dans la variation de la densité	43
2.2.	Comportement du verre nucléaire sous irradiation	47
2.2.1.	Variation de la densité	47
2.2.1.1.	<i>Verre nucléaire</i>	47
2.2.1.2.	<i>Verres borosilicatés de compositions simples</i>	50
2.2.2.	Formation de bulles	57
2.2.3.	Évolution des propriétés mécaniques	59
2.2.3.1.	<i>Évolution de la dureté</i>	59

2.2.3.2.	<i>Évolution du module élastique</i>	60
2.2.3.3.	<i>Évolution de la ténacité</i>	61
2.2.4.	Durabilité chimique du verre borosilicaté	64
2.2.5.	Modifications structurales	67
2.2.5.1.	<i>Spectre Raman d'un verre borosilicaté non irradié</i>	67
2.2.5.2.	<i>Structure des verres borosilicatés sous irradiations</i>	70
2.3.	Conclusion	79

Chapitre III : Matériel et méthodologie

1.	Matériaux	83
1.1.	Préparation des verres	84
1.1.1.	Polissage mécanique.....	84
1.1.2.	Polissage chimique	85
1.1.3.	Recuit.....	85
2.	Simulation des dégâts d'irradiations par irradiations externes	86
2.1.	Irradiation He 1 MeV, CEMHTI	87
2.2.	Irradiation aux ions lourds et à double faisceaux, JANNUS	90
2.2.1.	Description de l'installation.....	90
2.2.2.	Irradiations avec des ions Au 7 MeV	92
2.2.3.	Irradiations au ions Kr 20 MeV	96
2.2.3.1.	<i>Préparation de la poudre</i>	96
2.2.3.2.	<i>Conditions d'irradiations</i>	98
2.2.4.	Irradiation à double faisceaux d'ions.....	99
2.3.	Irradiations He 20 MeV, Arronax	100
2.3.1.	Descriptif de l'installation	100
2.3.2.	Conditions d'irradiations	101
3.	Techniques d'analyses et protocoles expérimentaux	103
3.1.	Mesure des propriétés macroscopiques et mécaniques	103
3.1.1.	Densité.....	103
3.1.2.	Dureté	106
3.1.2.1.	<i>Principe</i>	106
3.1.3.	Module élastique réduit	108
3.1.3.1.	<i>Généralités sur la résistance des matériaux</i>	108
3.1.3.2.	<i>Mesure du module d'Young réduit</i>	110

3.2. Techniques de caractérisations	111
3.2.1. La spectroscopie Raman	111
3.2.1.1. Principe	111
3.2.1.2. Méthode d'analyse.....	113
3.2.2. Spectroscopie de photoélectron X	114
3.2.2.1. Conditions d'analyses	115
3.2.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	115
3.2.3.1. Conditions d'analyses	117
3.3. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	118
3.3.1. Principe.....	118
3.3.1.1. Imagerie.....	118
3.3.1.2. Microanalyse X.....	120
3.3.2. Dispositif utilisé.....	121
3.4. Durabilité chimique	121
3.4.1. Principe de l'ICP-MS	121
3.4.2. Conditions opératoires.....	122

Chapitre IV : Effet des irradiations sur les propriétés macroscopiques, mécaniques et structurales

1. Modifications induites dans les verres SON68 et ISG	127
1.1. Variation de la densité	127
1.1.1. Effet des ions He 1 MeV	127
1.1.2. Effet des ions Au 7 MeV	129
1.1.3. Interprétations.....	131
1.2. Évolution de la dureté et du module élastique.....	132
1.2.1. Réponse mécanique de la zone irradiée et de la zone non irradiée.....	132
1.2.2. Effet des ions He 1 MeV	135
1.2.2.1. Dureté	135
1.2.2.2. Module d'Young réduit.....	137
1.2.3. Effet des ions Au 7 MeV	139
1.2.3.1. Dureté	139
1.2.3.2. Module d'Young réduit.....	143
1.3. Évolution structurale	145
1.3.1. Verre ISG.....	145

1.3.1.1.	<i>Effet des ions He 1 MeV</i>	145
1.3.1.2.	<i>Effet des ions Au 7 MeV</i>	148
1.3.2.	Verre SON68.....	153
1.3.2.1.	<i>Effet des ions He 1 MeV</i>	153
1.3.2.2.	<i>Effet des ions Au 7 MeV</i>	154
1.4.	Microstructure et composition	154
1.4.1.	Verre ISG.....	155
1.4.1.1.	<i>Effet des ions He 1 MeV</i>	155
1.4.1.2.	<i>Effet des ions Au 7 MeV</i>	157
1.4.2.	Verre SON68.....	158
1.4.2.1.	<i>Effet des ions He 1 MeV</i>	158
1.4.2.2.	<i>Effet des ions Au 7 MeV</i>	160
1.4.3.	Conclusion.....	161
2.	Verre à vitre Planilux	162
2.1.	Variation de la densité	162
2.2.	Évolution de la dureté et du module d'Young réduit	162
2.2.1.	Effet des ions He 1 MeV.....	162
2.2.2.	Effet des ions Au 7 MeV.....	164
2.3.	Évolution structurale	166
2.3.1.	Effet des ions Au 7 MeV.....	166
2.4.	Évolution de la composition chimique	168
3.	Verre Spectrosil 2000	170
3.1.	Variation de la densité	170
3.1.1.	Effet des ions He 1 MeV.....	170
3.1.2.	Effet des ions Au de 7 MeV.....	171
3.2.	Évolution de la dureté et du module élastique	172
3.2.1.	Effet des ions He 1 MeV.....	172
3.2.2.	Effet des ions Au 7 MeV.....	173
3.3.	Évolution structurale	177
3.3.1.	Effet des ions He 1 MeV.....	178
4.	Dualité entre l'effet des particules alpha et des ions lourds	179
5.	Effet des ions He de haute énergie	183
5.1.	Évolution structurale	184
6.	Conclusion	187

7. Perspectives	189
------------------------------	------------

Chapitre V : Effet des irradiations sur la durabilité chimique

1. Verre ISG.....	195
1.1. Effet des ions He 1 MeV	195
1.1.1. Vitesse initiale d'altération.....	198
1.1.2. Caractérisation de la couche d'altération.....	202
1.1.2.1. Verre ISG de référence non altéré.....	202
1.1.2.2. Surface des verres altérés.....	203
1.1.2.3. Couche d'altération du verre irradié.....	207
1.1.2.4. Épaisseur de la couche d'altération.....	209
1.1.2.4.1 Verre non irradié.....	209
1.1.2.4.2 Verres fortement irradiés.....	210
1.1.3. Conclusion.....	213
1.2. Effet des ions Au 7 MeV	215
2. Verre SON68	221
2.1. Effet des ions He 1 MeV	221
2.1.1. Vitesse d'altération.....	224
2.1.2. Caractérisation de la couche d'altération.....	227
2.2. Effet des ions Au 7 MeV.....	229
2.2.1. Vitesse d'altération.....	230
2.2.2. Caractérisation de la couche d'altération.....	234
2.3. Conclusion	236
3. Verre à vitre Planilux	238
3.1. Effet des ions He 1 MeV et des ions Au 7 MeV	238
3.1.1. Caractérisation de la couche d'altération.....	241
4. Silice vitreuse Spectrosil 2000.....	246
4.1. Effet des ions He 1 MeV	246
5. Conclusion	248
6. Perspectives	250

Conclusion générale

253

ANNEXES

1. Calculs de doses pour la variation de la densité.....	281
2. Calculs d'incertitudes.....	285
2.1. Mesure de la variation de densité	285
2.2. Mesure de la dureté et du module d'Young réduit	287
2.3. Mesure de la durabilité chimique	288
2.3.1. Estimation de l'incertitude sur C_i	289
2.3.1.1. <i>Incertitude liée à la préparation de la gamme d'étalonnage.....</i>	<i>289</i>
2.3.1.2. <i>Incertitude liée à la mesure par l'ICP-MS.....</i>	<i>291</i>
2.3.1.3. <i>Incertitude-type liée à la dilution de l'échantillon.....</i>	<i>292</i>
2.3.1.4. <i>Incertitudes liées aux prélèvements et à la dilution initiale.....</i>	<i>293</i>
2.3.2. Estimation de l'incertitude sur la surface S	298
2.3.3. Estimation de l'incertitude sur le volume	299
2.3.4. Estimation de l'incertitude sur NL_i	299
2.4. Incertitude sur la vitesse d'altération.....	300
3. Résultats de mesures des pertes de masses normalisées.....	301
3.1. Irradiation aux ions He 1 MeV	301
3.1.1. Verre ISG.....	301
3.1.1.1. <i>Pertes de masses normalisées du bore.....</i>	<i>301</i>
3.1.1.2. <i>Pertes de masses normalisées du silicium.....</i>	<i>304</i>
3.1.2. Verre SON68	305
3.1.2.1. <i>Pertes de masses normalisées du bore.....</i>	<i>305</i>
3.1.2.2. <i>Pertes de masses normalisées du lithium.....</i>	<i>307</i>
3.1.2.3. <i>Pertes de masses normalisées du silicium.....</i>	<i>309</i>
3.1.2.4. <i>Pertes de masses normalisées du sodium.....</i>	<i>311</i>
3.1.2.5. <i>Pertes de masses normalisées du césium.....</i>	<i>312</i>
3.1.2.6. <i>Pertes de masses normalisées du molybdène.....</i>	<i>314</i>
3.1.3. Verre Planilux.....	316
3.1.3.1. <i>Pertes de masses normalisées du silicium.....</i>	<i>316</i>
3.1.3.2. <i>Pertes de masses normalisées du sodium.....</i>	<i>317</i>
3.1.4. Verre Spectrosil 2000	319

3.1.4.1.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium.....</i>	319
3.2.	Irradiation aux ions Au 7 MeV	321
3.2.1.	Verre ISG.....	321
3.2.1.1.	<i>Pertes de masses normalisées du bore.....</i>	321
3.2.1.2.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium.....</i>	322
3.2.2.	Verre SON68	323
3.2.2.1.	<i>Pertes de masses normalisées du bore.....</i>	323
3.2.2.2.	<i>Pertes de masses normalisées du lithium.....</i>	325
3.2.2.3.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium.....</i>	326
3.2.2.4.	<i>Pertes de masses normalisées du césium.....</i>	327
3.2.2.5.	<i>Pertes de masses normalisées du molybdène</i>	329
3.2.3.	Verre Planilux.....	330
3.2.3.1.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium.....</i>	330
3.2.4.	Verre Spectrosil 2000	331
3.2.4.1.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium.....</i>	331

Liste des Tableaux

Chapitre I : Gestion des déchets radioactifs et propriétés du verre nucléaire

Tableau I-1. Composition chimique du verre R7T7.....	13
Tableau I-2. Composition du verre SON68, simulant non actif du verre R7T7.....	15
Tableau I-3. Classification des oxydes selon Zachariasen.....	19

Chapitre II : Étude bibliographique sur le comportement de verres silicatés sous irradiations

Tableau II-1. Composition des verres CJ1, CJ3 et CJ7 exprimées en % molaire élémentaire. Le gonflement a été mesuré sur les verres irradiés avec des ions Au de 2,1 MeV à l'aide d'un interféromètre optique [55]. La fraction de Bore tétracoordonnés contenue dans chacun de ces verres a été estimée avec une précision de 2% à partir des spectres MAS NMR ¹¹ B.....	51
Tableau II-2. Vitesse moyenne de lixiviation d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant (V_0) et après (V_{irr}) irradiation avec des ions hélium de 1 MeV. Les vitesses ont été calculées pour le bore et le sodium pour une durée de lixiviation de 16h [53].....	66

Chapitre III : Matériel et méthodologie

Tableau III-1. Composition des verres Spectrosil, Planilux et ISG exprimée en % massique.	83
Tableau III-2. Masses volumiques des verres (en g/cm ³) mesurées avec un pycnomètre à hélium. L'écart-type reste inférieur à 0,01 g/cm ³ pour chacune des compositions analysées.....	83
Tableau III-3. Paramètres de polissage (force et durée) pour chaque type de tapis utilisé.	85
Tableau III-4. Température de recuit des verres.....	86
Tableau III-5. Paramètres d'irradiation des plaques de verres irradiées avec des ions He de 1 MeV. Les dépôts d'énergies électroniques et nucléaires ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.	88

Tableau III-6. Profondeur d'arrêt des ions He de 1 MeV calculée avec le logiciel SRIM 2008 pour les différents types de verre étudiés.....	89
Tableau III-7. Paramètres d'irradiation des plaques de verres irradiées avec des ions Au de 7 MeV. Les dépôts d'énergies électroniques et nucléaires ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.....	94
Tableau III-8. Distribution du diamètre de la poudre de verre ISG obtenu par la technique d'élutriation. 50% des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 90% des particules ont un diamètre inférieur à 5,9 μm	97
Tableau III-9. Paramètres d'irradiation de la poudre de verre ISG irradiée avec des ions Kr 20MeV. Les dépôts d'énergies électroniques et nucléaires ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons.....	99
Tableau III-10. Paramètres des irradiations double faisceaux He 1 MeV + Au 7 MeV. Les dépôts d'énergies électronique et nucléaire ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.	100
Tableau III-11. Paramètre des irradiations double faisceaux He 400 keV + Au 7 MeV. Les dépôts d'énergies électronique et nucléaire ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.	100
Tableau III-12. Caractéristiques des particules délivrées par le cyclotron Arronax. L'intensité maximale des ions peut être atteinte uniquement lors des irradiations effectuées sous vide....	101
Tableau III-13. Paramètres d'irradiation des verres endommagés avec des ions hélium de 20 MeV au cyclotron Arronax. Les dépôts d'énergies électronique et nucléaire ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.....	102
Tableau III-14. Parcours des ions hélium de 20 MeV dans les différents types de verres irradiés.	103

Chapitre IV : Effet des irradiations sur les propriétés macroscopiques, mécaniques et structurales

Tableau IV-1. Mesures EDX de la composition en pourcentage massique du verre ISG de référence (tableau de gauche) et du verre irradié (tableau de droite) par des ions Au de 7 MeV à la fluence de 3×10^{14} Au.cm⁻². Les résultats ont été obtenus sur une série de trois mesures réalisées sur différents points de l'échantillon avec une tension d'accélération de 15 kV. 157

Tableau IV-2. Composition chimique du verre SON68 mesurée sur la surface non irradiée et sur la surface irradiée avec des ions Au de 7 MeV à une fluence de 3×10^{14} Au.cm⁻². Le total ne boucle pas à 100% car le bore n'est pas détecté par le détecteur EDX. 161

Chapitre V : Effet des irradiations sur la durabilité chimique

Tableau V-1. Vitesses initiales d'altération de l'échantillon non irradié et de celles calculées dans la zone irradiée du verre ISG en fonction de la fluence d'ions He de 1 MeV déposée. Les vitesses des échantillons irradiés ont été calculées à partir des prélèvements effectués à 0,9 jours et à 4,9 jours. Intervalle de confiance à 95 % (k=2). 199

Tableau V-2. Vitesses initiales d'altération calculées dans la zone non irradiée des échantillons de verres ISG irradiés avec des ions He de 1 MeV. Les vitesses ont été calculées à partir des prélèvements effectués à 12,9 jours et à 68,9 jours. Intervalle de confiance à 95 % (k=2). 200

Tableau V-3. Perte de masse normalisée du bore et du silicium (en g/m²) lors de la première semaine et en fin d'altération du verre ISG non irradié, et irradié avec différentes doses d'ions He de 1 MeV. 200

Tableau V-4. Épaisseurs des couches d'altération calculées à partir de la perte de masse normalisée du bore pour le verre ISG non irradié et pour les échantillons irradiés avec des ions He de 1 MeV. 201

Tableau V-5. Épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la perte de masse des échantillons de verre ISG irradié avec des ions He de 1 MeV. La perte de masse a été mesurée à l'aide d'une balance avant et après altération chimique (à 236 jours pour le verre non irradié et à 260 jours pour les échantillons irradiés). 202

Tableau V-6. Composition chimique du verre ISG de référence obtenue pour chacun des 8 points de mesures apparaissant sur l'Image V-1. Le total ne boucle pas à 100% car le bore n'est pas détecté par le détecteur EDX.....	203
Tableau V-7. Composition chimique de la couche hydratée mesurée au point 1 (a) et du gel d'altération mesurée au point 2 (b) dans un échantillon de verre ISG non irradié. Tableau c : composition chimique du verre ISG non irradié et non altéré, exprimé en pourcentage massique d'oxyde. Le bouclage ne se fait pas à 100% en raison de la non détection du bore. La faible valeur de bouclage du tableau b est due à une moins bonne planéité de la couche d'altération externe.	206
Tableau V-8. (a) Composition chimique de la couche d'altération interne du verre ISG préalablement irradié à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm ² puis lixivié pendant une durée de 260 jours. (b) Composition chimique du gel d'altération (couche externe). (c) Composition chimique du verre ISG non altéré.....	208
Tableau V-9. Composition chimique de la couche d'altération mesurée par EDX sur la tranche du verre ISG non irradié puis lixivié pendant une durée de 236 jours.....	209
Tableau V-10. Composition chimique du verre ISG obtenue sur 8 points de mesures comprises dans les soixante premiers micromètres de la surface irradiée avec des ions He de 1 MeV ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm ²).	212
Tableau V-11. Pertes de masses normalisées du bore et du silicium en fonction de la durée d'altération d'échantillons du verre ISG non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.	218
Tableau V-12. Épaisseur de la couche d'altération obtenue par la pesée avant et après 236 jours de lixiviation des échantillons du verre ISG non irradié, et irradié avec des ions Au de 7 MeV.	219
Tableau V-13. Composition du gel d'altération obtenue par EDX sur la surface du verre ISG non irradié (tableau de gauche) et sur la surface d'un échantillon préalablement irradié avec une fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm ² (colonne droite). Les données correspondent à la moyenne d'une série de trois mesures.....	221
Tableau V-14. Épaisseur de la couche d'altération obtenue par la pesée avant et après 260 jours de lixiviation des échantillons du verre SON68 irradié avec des ions He de 1 MeV.	224

Tableau V-15. Vitesses initiales d'altération de B, Li, Si, Na, Cs et Mo pour l'échantillon du verre SON68 non irradié ainsi que pour ceux irradiés avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV. L'incertitude $U(V_i)$ est donnée avec un intervalle de confiance à 95 % ($k=2$).....	225
Tableau V-16. Vitesses de lixiviation des éléments B, Li, Si, Na, Cs et Mo calculées entre les instants $t=68,9$ jours et $t=259,9$ jours pour le verre SON68 non irradié. Intervalle de confiance à 95 % ($k=2$).....	226
Tableau V-17. Pertes de masses normalisées des éléments B, Si, Li, Na, Cs, et Mo à 0,9 jours de lixiviation pour l'échantillon du verre SON68 non irradié et les échantillons irradiés avec différentes fluences d'ions He.....	226
Tableau V-18. a) Composition chimique de la couche d'altération formée dans l'échantillon de verre SON68 non irradié après 260 jours de lixiviation. b) Composition chimique du verre SON68 non irradié et non altéré.....	228
Tableau V-19. Perte de masse normalisée des éléments B, Si, Li, Cs, et Mo à 2 jours de lixiviation pour l'échantillon du verre SON68 non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.....	231
Tableau V-20. Vitesses initiales d'altération de B, Li, Si, Cs et Mo pour l'échantillon de verre SON68 non irradié ainsi que pour ceux irradiés avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV. L'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance à 95% ($k=2$).....	232
Tableau V-21. Composition chimique de la couche d'altération formée dans un échantillon de verre SON68 non irradié (tableau de gauche) et dans un échantillon irradié avec une fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm ² (tableau de droite).....	235
Tableau V-22. Épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la pesée avant et après 236 jours de lixiviation des échantillons du verre SON68 non irradié, et irradié avec des ions Au de 7 MeV.....	235
Tableau V-23. Composition chimique de la couche d'altération formée dans un échantillon de verre Planilux : (a) non irradié, (b) irradié à la fluence de $3,45 \times 10^{15}$ He/cm ² . Le tableau c) reporte la composition chimique des zones blanchâtres observées sur l'Image V-12. Le tableau d) contient la composition du verre non altéré.....	242
Tableau V-24. Composition chimique des cristaux observés sur l'Image V-16. La composition indique qu'il s'agit bien de la calcite de formule CaCO ₃	243

Tableau V-25. Épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la perte de masse obtenue par la pesée avant et après les expériences de lixiviations des échantillons du verre Planilux non irradié ou irradié avec des ions He. 244

Tableau V-26. Épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la perte de masse obtenue par la pesée avant et après les expériences de lixiviations des échantillons du verre Planilux non irradié ou irradié avec des ions Au. 244

Liste des Figures

Chapitre I : Gestion des déchets radioactifs et propriétés du verre nucléaire

Figure I-1. Représentation simplifiée du cycle du combustible nucléaire en France [4].....	6
Figure I-2. Représentation du centre industriel de stockage géologique Cigéo.....	10
Figure I-3. Procédé de vitrification des déchets HAVL en France [13].....	10
Figure I-4. Domaine de stabilité des polyèdres de nombre de coordinence CN en fonction du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion [22].....	17
Figure I-5. Représentation de la structure de la cristobalite a) et de la silice vitreuse b) d'après [23].....	18
Figure I-6. Rupture d'une liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres SiO_4 avec l'ajout d'un cation modificateur Na_2O . L'ajout de sodium entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté avec la formation de deux oxygènes non pontants [24].	20
Figure I-7. Polymérisation du réseau silicaté avec la substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans un verre de silicate de sodium [21], [25].....	20
Figure I-8. Représentation du modèle de réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [21].....	21
Figure I-9. Modèle de Greaves. Les zones hachurées correspondent aux zones riches en formateurs tandis que les points noirs représentent les modificateurs à l'intérieur des canaux. 22	22
Figure I-10. Évolution du colis de vitrification au cours du temps dans les galeries souterraines [29].....	22
Figure I-11. Mécanismes et cinétiques d'altération du verre borosilicaté en milieu aqueux [30].	23
Figure I-12. Mécanisme d'hydrolyse du réseau silicaté [33]	24

Chapitre II : Étude bibliographique sur le comportement de verres silicatés sous irradiations

Figure II-1. a) Schéma du réseau de la silice vitreuse SiO_2 [58]. b) Distribution de l'angle Si-O-Si dans la silice amorphe [56].....	36
Figure II-2. a) Énergie de formation en fonction du nombre de membres Si contenu dans des anneaux plans. b) Énergie potentielle du verre SiO_2 en fonction de l'angle Si-O-Si contenu dans un anneau à 4 membres plan ou distordu [60].	37

Figure II-3. Modélisation par DM de la distribution de la taille des anneaux SiO ₄ dans la silice vitreuse en fonction de sa densification sous pression [66].	38
Figure II-4. Spectres Raman d'un échantillon de silice amorphe sain et irradié à une dose de 5x10 ⁹ Gy avec des électrons [67].	39
Figure II-5. Spectres Raman d'un verre de silice amorphe avant et après irradiation avec des électrons (5.10 ⁹ Gy) dans la région de 200-700 cm ⁻¹ après soustraction de la ligne de base [67].	40
Figure II-6. variation de la densité (points noirs) d'un verre de silice en fonction de la fluence des neutrons rapides [79].	42
Figure II-7. Évolution de la morphologie d'un verre alcalin K ₂ O-SiO ₂ en fonction de la dose reçue avec des électrons de 50 keV. Les lignes représentent le profil en z mesuré par AFM à l'endroit du spot d'électrons de 60 μm. Les doses d'électrons sont de (a) 1,27 kC/m ² , (b) 10,6 kC/m ² et (c) 63,7 kC/m ² . D'après [94].	45
Figure II-8. Évolution de l'activité alpha et de la dose alpha en fonction du temps dans les verres de stockages industriels actuels [52].	48
Figure II-9. Variation de la densité relative en fonction de la dose α cumulée dans les verres SON68 dopés avec différentes teneurs en ²⁴⁴ CmO ₂ [98].	49
Figure II-10. Variation relative de la densité du verre SON68 en fonction de la dose électronique ou nucléaire déposée par des faisceaux d'ions externes [96].	50
Figure II-11. Spectres RMN MAS ¹¹ B d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant et après irradiation avec des ions Au [98].	53
Figure II-12. Spectres RMN MAS ¹¹ B (a) d'un verre borosilicaté à 4 oxydes avant et après irradiation avec des électrons [106].	54
Figure II-13. Spectre XPS d'un verre borosilicaté à 5 oxydes avant et après irradiation aux électrons [106].	54
Figure II-14. Spectres RMN MAS (a) ²³ Na, (b) ²⁹ Si d'un verre borosilicaté à 3 oxydes et 6 oxydes avant et après irradiation avec des ions Xe de 92 MeV. (c) spectre RMN MAS ²⁷ Al d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant et après irradiation avec des ions Xe [76].	55

Figure II-15. Coordination du bore dans un verre CJ1 obtenue avec la modélisation par dynamique moléculaire. dans le cas où (a) le volume initial du verre a été artificiellement augmenté ($V/V_0=1,05$) et baissé de 5% ($V/V_0=0,95$), (b) avant et après endommagement par des collisions nucléaires [112].	57
Figure II-16. Évolution du module réduit en fonction de la dose alpha cumulée dans le verre SON68 dopé en Cm [97].	60
Figure II-17. Fissures d'indentations Vickers de type demie-circulaire [131].	61
Figure II-18. Variation de la probabilité de fissuration en fonction de la charge des indentations Vickers dans un verre SON68 sain (noté NRSON68) et irradié avec des ions [98].	64
Figure II-19. Vitesses initiales d'altération en fonction de l'énergie nucléaire déposée dans des échantillons de verre SON68 dopés en Cm ou irradiés avec des ions Au [52], [98]. Les vitesses ont été calculées à partir de la perte de masse normalisée du bore.	65
Figure II-20. Spectres Raman d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant et après irradiations avec des ions Au [133].	68
Figure II-21. Représentation des espèces Q^n et de leurs fréquences associées dans les verres borosilicatés.	69
Figure II-22. Exemple de la déconvolution des bandes Q^n d'un verre borosilicaté CJ1 à 3 oxydes [124].	70
Figure II-23. Spectres Raman du verre SON68 en fonction de la teneur en ^{244}Cm et de la dose α cumulée [98].	71
Figure II-24. Évolution du spectre Raman d'un verre borosilicaté à 6 oxydes en fonction de la dose β reçue [119].	72
Figure II-25. Évolution du spectre Raman du verre CJ1 en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Au. La fluence F_0 correspond au verre non irradié [55], [124].	75
Figure II-26. Proportion de BO_3 mesurée par NMR MASS ^{11}B en fonction de l'aire de la bande Raman située à 1450 cm^{-1} pour des verres borosilicatés à 3 oxydes et 6 oxydes irradiés avec des ions Kr (74 MeV) et Xe (92 MeV) [76].	77

Chapitre III : Matériel et méthodologie

Figure III-1. Principe de fabrication du verre à vitre par le procédé « float ».	84
Figure III-2. Profils d'endommagements électronique (à gauche) et nucléaire (à droite) engendrés dans les verres Spectrosil et Planilux par l'irradiation avec des ions hélium de 1 MeV. Les simulations on été effectuées avec le logiciel SRIM 2008.	89
Figure III-3. Profils d'endommagements électronique (à gauche) et nucléaire (à droite) provoqués dans les verres ISG et SON68 par l'irradiation avec des ions hélium de 1 MeV ISG et SON68 engendrés par l'irradiation avec des ions hélium de 1 MeV (SRIM 2008).....	90
Figure III-4. Schéma d'implantation des lignes de faisceaux d'ions sur la plate-forme JANNUS à Saclay.	91
Figure III-5. Simulation (SRIM 2008) des profils d'endommagements électronique (à gauche) et nucléaire (à droite) provoqués dans les verres Spectrosil, Planilux et ISG avec des ions Au de 7 MeV.	95
Figure III-6. Simulation (SRIM 2008) des profils d'endommagements électronique (à gauche) et nucléaire (à droite) provoqués dans le verre SON68 avec des ions Au de 7 MeV.	96
Figure III-7. Simulations avec SRIM 2008 des profils d'endommagements électronique (a) et nucléaire (b) provoqués par l'irradiation avec des ions Krypton de 20 MeV dans la poudre de verre ISG.	99
Figure III-8. a) Plan du cyclotron Arronax avec le cyclotron au centre et les six casemates. b) Disposition de la casemate de recherche Ax avec les trois lignes de faisceaux la constituant. ...	101
Figure III-9. Principe d'un AFM [147].....	104
Figure III-10. Image 3D d'une hauteur de marche mesurée par AFM dans un verre ISG irradié avec des ions He de 1 MeV à une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm ² . Pour cet échantillon, la zone irradiée se trouve à droite de la marche (environ +23 nm).....	105
Figure III-11. Profil AFM d'une hauteur de marche entre la partie saine et la partie irradiée d'un échantillon de verre ISG endommagé par des ions He de 1 MeV (fluence : $3,45 \times 10^{16}$ He/cm ²).	105

Figure III-12. Courbes de force-déplacement obtenues avec des nano indentations Berkovich de 5 mN et de 10 mN sur un échantillon de verre SON68. Après le retrait de l'indenteur, le verre se relaxe et la profondeur d'indentation diminue. Une partie de la courbe de décharge se fait dans un régime élastique avec une pente notée S	107
Figure III-13. Profil d'un indenteur Berkovich.	108
Figure III-14. Les différentes étapes de déformation d'un matériau ductile.	109
Figure III-15. Courbe de traction d'un matériau ductile. En ordonnée la contrainte, en abscisse la déformation.....	109
Figure III-16. Interaction d'un rayonnement avec la matière.	112
Figure III-17. Caractérisation des niveaux d'énergie vibrationnelle lors de l'interaction d'un photon avec la matière lors d'une diffusion Rayleigh, Stokes ou anti-Stokes. $h\nu_0$ est l'énergie de l'onde excitatrice et $h\nu$ le niveau d'énergie vibrationnel d'une molécule dans un état donné. ...	112
Figure III-18. Représentation des moments magnétiques μ et de l'aimantation M_0 pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$ soumis à un champ magnétique statique B_0 [155].	116
Figure III-19. Précession à angle constant de l'aimantation avec une vitesse angulaire ω_L proportionnelle à la fréquence de Larmor qui est propre à chaque isotope [156].	117
Figure III-20. Détection des électrons secondaires et rétrodiffusés à l'intérieur d'un MEB conventionnel [159].....	118
Figure III-21. Effet de la distance de travail sur la proportion d'eS et d'eR collectés par le détecteur. Les eS sont représentés en pointillé et les eR par des flèches [159].	120
Figure III-22. Mesure des eS et des eR dans un détecteur conventionnel. Mesure préférentiel des eS dans un détecteur placé au niveau de la lentille [159].	120

Chapitre IV : Effet des irradiations sur les propriétés macroscopiques, mécaniques et structurales

Figure IV-1. Évolution de la densité du verre SON68 et du verre ISG en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He 1 de MeV.	128
--	-----

Figure IV-2. Évolution de la densité des verres ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.....	129
Figure IV-3. Variation relative de la densité en fonction de l'énergie nucléaire déposée dans les échantillons de verres ISG et SON68 irradiés avec des ions He ou des ions Au.....	130
Figure IV-4. Profondeur associée à la réponse mécanique mesurée par une indentation.	132
Figure IV-5. Évolution de la dureté en fonction de la charge d'indentation mesurée dans le verre ISG non irradié (bleu clair) et irradié (bleu foncé) avec un indenteur Berkovich à forte charge (3 mN à 3,3 N). Les points orange et les points rouges représentent les mesures de duretés réalisées avec un indeteur Berkovich à faible charge (de 0,25 mN à 10 mN). Fluence de l'échantillon irradié : $1,45 \times 10^{16}$ He/cm ²	133
Figure IV-6. Évolution de la dureté du verre ISG en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.	135
Figure IV-7. Évolution de la dureté du verre SON68 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.	136
Figure IV-8. Variation de la dureté des verres SON68 et ISG en fonction de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire déposées par les ions He de 1 MeV.	136
Figure IV-9. Évolution du module d'Young réduit en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions He de 1 MeV dans le verre ISG.....	137
Figure IV-10. Évolution du module d'Young réduit en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV dans le verre SON68.	138
Figure IV-11. Variation du module d'Young réduit du verre SON68 et du verre ISG en fonction de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.	138
Figure IV-12. Évolution de la dureté du verre ISG en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.....	139
Figure IV-13. Évolution de la dureté du verre SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par les ions Au de 7 MeV.	139
Figure IV-14. Variation relative de la dureté du verre ISG et du verre SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.	140

Figure IV-15. Variation de la dureté des verres ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions He ou Au.....	141
Figure IV-16. Variation de la dureté des verres ISG et SON68 en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions He ou Au.....	141
Figure IV-17. Évolution du module d'Young réduit du verre ISG en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.....	143
Figure IV-18. Évolution du module d'Young réduit du verre SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.....	143
Figure IV-19. Variation du module d'Young réduit des verres ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV ou des ions He de 1 MeV.	144
Figure IV-20. Superposition des spectres Raman bruts du verre ISG avant et après irradiation avec des ions He de 1 MeV ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm ²).	146
Figure IV-21. Spectres Raman du verre ISG après suppression de la ligne de base ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm ²)......	146
Figure IV-22. Déconvolution de la bande des Q ⁿ mesurée sur la partie non irradiée du verre ISG (figure de gauche) et sur la partie irradiée avec une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He.cm ⁻² (figure de droite)......	147
Figure IV-23. Évolution des spectres Raman du verre ISG (avant et après irradiation) sur les zones attribuées aux groupements borates.....	147
Figure IV-24. Spectres Raman du verre ISG avant et après irradiation avec une fluence de 3×10^{14} Au.cm ⁻² . Une soustraction de la ligne de base a été effectuée sur chacun des spectres.....	148
Figure IV-25. Déconvolution de la bande des Q ⁿ mesurée sur la partie non irradiée du verre ISG (figure de gauche) et sur la partie irradiée avec une fluence de 3×10^{14} Au.cm ⁻² (figure de droite).	149
Figure IV-26. Évolution des spectres Raman du verre ISG sur les zones attribuées aux espèces D2 (figure de gauche) et aux groupements borates (figure de droite).....	149
Figure IV-27. Spectre RMN MAS ¹¹ B mesuré sur une poudre de verre ISG irradiée avec des ions Kr à une fluence de $4,4 \times 10^{13}$ Kr.cm ⁻²	150

Figure IV-28. Spectre RMN MAS ^{27}Al mesuré sur une poudre de verre ISG irradié avec des ions Kr avec une fluence de $4,4 \times 10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$	151
Figure IV-29. Comparaison des spectres Raman du verre SON68 ($3,45 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$) après soustraction de la ligne de base puis normalisation des spectres avec l'intensité de la bande située à 490 cm^{-1}	153
Figure IV-30. Comparaison des spectres Raman du verre SON68 après soustraction de la ligne de base puis normalisation des spectres avec l'intensité du pic situé à 490 cm^{-1}	154
Figure IV-31. Comparaison des spectres EDX mesurés sur la partie non irradiée du verre ISG (en noir) et sur la partie irradiée (en rouge) par des ions He de 1 MeV à la fluence de $3,45 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$	156
Figure IV-32. Spectre XPS mesuré sur la zone non irradiée et sur la zone irradiée du verre ISG ($3,45 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$).	156
Figure IV-33. Spectre XPS de Na 1s mesuré en haute résolution sur la partie non irradiée et la partie irradiée du verre ISG ($3,45 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$).	156
Figure IV-34. Spectres EDX du verre SON68 mesurés dans la surface non irradiée et dans la surface irradiée du verre SON68 endommagé avec des ions He de 1 MeV à la fluence de $3,45 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$	158
Figure IV-35. Spectres XPS du verre SON68 mesurés sur la surface non irradiée et sur la surface irradiée avec des ions He de 1 MeV à une fluence de $3,45 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$	159
Figure IV-36. Spectres XPS Na 1S de haute résolution mesurée sur la surface du verre SON68 non irradiée et sur la surface irradiée par des ions He de 1 MeV à la fluence de $3,45 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$	159
Figure IV-37. Spectres EDX du verre SON68 mesurés sur la surface non irradiée et sur la surface irradiée du verre SON68 endommagée avec des ions Au de 7 MeV à une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ Au.cm}^{-2}$	160
Figure IV-38. Évolution de la dureté du verre Planilux en fonction de l'énergie électronique et nucléaire déposées par les ions He de 1 MeV.....	162
Figure IV-39. Variation de la dureté des verres Planilux, ISG et SON68 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV. Les variations de dureté sont calculées à partir d'une charge d'indentation à 10 mN.....	163

Figure IV-40. Variation du module d'Young réduit des verres Planilux, ISG et SON68 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV. Les variations du module réduit sont calculées à partir d'une charge d'indentation à 5 mN.....	163
Figure IV-41. Variation de la dureté des verres Planilux, ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV ou des ions He de 1 MeV.....	164
Figure IV-42. Variation du module d'Young réduit des verres Planilux, ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV et des ions He de 1 MeV.....	164
Figure IV-43. Variation de la dureté du verre Planilux en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions He de 1 MeV ou Au de 7 MeV.....	166
Figure IV-44. Comparaison du spectre Raman d'un échantillon de verre Planilux de référence avec celui d'un échantillon irradié avec une fluence de 3×10^{14} Au/cm ² . Une soustraction de la ligne de base a été effectuée sur chacun des spectres présentés.....	167
Figure IV-45. Spectres XPS du verre Planilux obtenus sur la surface non irradiée et la surface irradiée avec des ions He de 1 MeV à une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm ²	169
Figure IV-46. Spectre XPS Na 1S et Ca 2p de haute résolution mesurés sur la surface non irradiée du verre Planilux et sur la surface irradiée par des ions He de 1 MeV à une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm ²	169
Figure IV-47. Variation de la densité du verre Spectrosil 2000 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.....	170
Figure IV-48. Variation de la densité du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV et des ions He de 1 MeV.....	171
Figure IV-49. Évolution de la dureté du verre Spectrosil 2000 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.....	172
Figure IV-50. Évolution du module d'Young réduit du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.....	173
Figure IV-51. Évolution de la dureté du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.....	174
Figure IV-52. Variation relative de la dureté du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV ou He de 1 MeV.....	175

Figure IV-53. Évolution du module d'Young réduit du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions He de 1 MeV.	176
Figure IV-54. Variation relative du module d'Young réduit du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV ou des ions He de 1 MeV.	176
Figure IV-55. Spectres Raman du verre Spectrosil avant et après irradiation avec des ions He de 1 MeV ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm ²). Les spectres ont été normalisés avec le pic D1 après soustraction de la ligne de base.	178
Figure IV-56. Variations relatives de la dureté des verres SON68, ISG et Planilux en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au, des ions [He 0,4 MeV + Au 7 MeV] ou des ions [He 1 MeV + Au 7 MeV]. Pour les irradiations à double faisceaux, l'énergie nucléaire calculée correspond à la somme des énergies nucléaires déposée par chacune des deux particules.	180
Figure IV-57. Variation relative de la dureté des verres SON68, ISG et Planilux en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions Au, des ions [He 0,4 MeV+ Au 7 MeV] ou des ions [He 1 MeV+ Au 7 MeV]. L'énergie nucléaire déposée est la même pour l'ensemble des points représentées.....	181
Figure IV-58. Variations relatives de la dureté des verres SON68, ISG et Planilux en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions Au, des ions [He 0,4 MeV+ Au 7 MeV] et des ions [He 1 MeV+ Au 7 MeV].	182
Figure IV-59. Spectres Raman du verre SON68 avant et après irradiation avec des ions He de 20 MeV à la fluence de $4,8 \times 10^{14}$ He.cm ⁻²	184
Figure IV-60. Spectres Raman du verre Spectrosil avant et après irradiation avec des ions He de 20 MeV à la fluence de $5,5 \times 10^{14}$ He.cm ⁻²	185
Figure IV-61. Spectres Raman du verre Planilux avant et après irradiation avec des ions He de 20 MeV à la fluence de $4,7 \times 10^{14}$ He.cm ⁻²	186

Chapitre V : Effet des irradiations sur la durabilité chimique

Figure V-1. Évolution de la perte de masse normalisée du bore en fonction de la durée de lixiviation du verre ISG irradié avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV.....	196
---	-----

Figure V-2. Évolution de la perte de masse normalisée du silicium en fonction de la durée de lixiviation du verre ISG irradié avec différentes fluences d'ions He 1 MeV.....	197
Figure V-3. Évolution du pH en fonction de la durée de lixiviation des échantillons de verre ISG irradiés avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV.	197
Figure V-4. Évolution de la perte de masse normalisée du bore dans la zone irradiée du verre ISG irradié à différentes fluences d'ions He de 1 MeV.....	198
Figure V-5. Spectres EDX du verre altéré sous-jacent (point 1) et de la couche d'altération externe (point 2) mesurés dans le verre ISG de référence après 236 jours de lixiviation. Chaque graphe contient trois séries de mesures (en bleu, rouge et noir) effectuées sur différents points d'analyses.....	205
Figure V-6. Comparaison des spectres EDX mesurés sur les zones d'analyses 1 et 2 (Image V-2) de la couche d'altération formée dans le verre ISG non irradié après 236 jours de lixiviation. .	205
Figure V-7. Spectres EDX de la composition du verre hydraté (couche interne) et du gel d'altération (couche externe) formés dans le verre ISG irradié à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm ² puis lixivié pendant 260 jours. Les analyses EDX ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 keV.....	207
Figure V-8. Analyses EDX du verre ISG irradié avec une fluence de $3,45 \times 10^{15}$ He/cm ² puis lixivié pendant une durée de 260 jours. Les mesures comprises entre les points 3 et 29 se situent dans la couche d'altération. Les points 30 à 34 se trouvent sur la partie du verre non altéré. Les résultats sont donnés en pourcentage massique d'oxyde.....	211
Figure V-9. Pertes de masse normalisées du bore d'un échantillon de verre ISG non irradié et d'échantillons irradiés avec des ions Au de 7 MeV.	215
Figure V-10. Pertes de masse normalisées du bore pendant les deux premières semaines d'altération du verre ISG. À deux 2 jours de lixivitaion, l'épaisseur irradiée par les ions Au se trouve déjà altérée.....	216
Figure V-11. Perte de masse normalisée du silicium provenant d'échantillons du verre ISG non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV puis altérés dans une eau ultra pure à 90°C.	217
Figure V-12. Évolution du pH en fonction de la durée de lixiviation des échantillons du verre ISG non irradié et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.	217

Figure V-13. Comparaison de la perte de masse normalisée du bore d'un échantillon de verre ISG non irradié avec un échantillon irradié par des ions Au et un échantillon irradié par des ions He.	220
Figure V-14. Pertes de masse normalisées de B, Li, Si, Na, Cs et Mo dans les solutions de lixiviations d'un échantillon de verre SON68 non irradié, et d'échantillons préalablement irradiés avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV.	222
Figure V-15. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons de verre SON68 irradiés avec des ions He de 1 MeV puis altérés en mode statique dans une eau ultra pure à 90°C.	223
Figure V-16. Pertes de masses du bore mesurées pour le verre SON68 non irradié et dans la zone irradiée des échantillons endommagés par des ions He de 1 MeV.	224
Figure V-17. Pertes de masse normalisées de B, Li, Si, Cs et Mo mesurées dans les solutions de lixiviations d'échantillons du verre SON68 non irradié et préalablement irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.	229
Figure V-18. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons du verre SON68 irradiés avec des ions Au de 7 MeV puis altérés en mode statique dans une eau ultra pure à 90°C.	230
Figure V-19. Perte de masse du bore au cours des deux premières semaines d'altération du verre SON68 non irradié et irradié avec différentes fluences d'ions Au. Pour les échantillons irradiés, les pertes de masses mesurées sont caractéristiques de l'épaisseur irradiée du verre.	231
Figure V-20. Perte de masse normalisée de Si au cours de l'altération d'échantillons du verre Planilux ayant été irradiés avec différentes fluences d'ions He de 1MeV. La figure de droite reporte les mesures obtenues au cours des deux premières semaines de la lixiviation.	238
Figure V-21. Perte de masse normalisée de Si au cours de l'altération d'échantillons du verre Planilux ayant été irradiés avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV. La figure de droite reporte les mesures obtenues au cours des deux premières semaines de la lixiviation.	238
Figure V-22. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons de verre Planilux irradiés avec des ions He de 1 MeV puis altérés en mode statique dans une eau ultra pure à 90°C.	240

Figure V-23. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons de verre Planilux irradiés avec des ions Au de 7 MeV puis altérés en mode statique dans une eau ultra pure à 90°C.	240
Figure V-24. Pertes de masse normalisées du silicium mesurées lors de la lixiviation d'échantillons de verre Spectrosil 2000 non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV.	246
Figure V-25. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons de verre Spectrosil irradiés avec des ions He de 1 MeV.....	247
Figure V-26. Perte de masse normalisée de Si obtenue lors de la lixiviation d'échantillons de verre Spectrosil 2000 non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.....	247

Introduction Générale

Les déchets de haute activité et à vie longue produits par l'industrie électronucléaire français sont confinés dans un verre borosilicaté. Nocifs, les colis vitrifiés sont actuellement entreposés sur le site de retraitement de la Hague dans l'attente d'un stockage à long terme dans un milieu géologique profond. Tout au long du stockage, le verre va subir des dégâts d'irradiations provoqués par la désintégration alpha des actinides mineurs, processus au cours duquel la matrice est à la fois endommagée par des particules alpha et par des noyaux de reculs. La stabilité mécanique et chimique de la matrice vitreuse est primordiale pour le maintien de la tenue à long terme du verre. L'irradiation interne avec des verrés dopés ou bien l'irradiation externe avec des ions sont deux techniques qui permettent de simuler, à l'échelle humaine, les dégâts d'irradiations alpha provoqués dans un verre stocké pendant plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de milliers d'années.

S'inscrivant dans ce contexte, cette thèse se concentre sur le comportement mécanique, structurale ainsi que sur la durabilité chimique du verre nucléaire sous irradiation alpha. Pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine des variations de propriétés physico-chimiques, notre étude s'est portée sur le verre inactif SON68 ainsi que sur trois autres verres de compositions plus simples : le verre ISG qui est un verre borosilicaté constitué par les 6 oxydes majoritaires contenu dans le verre nucléaire, le verre à vitre Planilux® et la silice vitreuse Spectrosil 2000®. Les effets des particules alpha et des noyaux de reculs ont été respectivement simulés avec des ions hélium et des ions Au. Des irradiations à doubles faisceau d'ions [He+Au] ont été réalisées pour mesurer l'effet simultané des deux types de particules.

Le manuscrit se décompose en cinq chapitres. Le premier expose le cycle du combustible nucléaire ainsi que la gestion des différentes catégories de déchets radioactifs. La structure ainsi que les mécanismes d'altération du verre nucléaire y seront également présentés.

Le deuxième chapitre sera consacré à une étude bibliographique ciblée sur les effets d'irradiation dans les verres silicatés.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons notre protocole expérimental ainsi que les techniques de caractérisations mises en œuvre. La nanoindentation permettra de mesurer la dureté et le module d'Young réduit dans la zone irradiée du verre. Les changements structuraux seront étudiés avec la spectroscopie Raman et RMN. La durabilité chimique des échantillons irradiés sera déterminée avec des tests de lixiviations en mode statique dans une eau ultra pure portée à 90 °C. L'altération chimique des échantillons sera déterminée par la perte de masse normalisée des éléments traceurs B, Li, Si, Mo et Cs relâchés en solution. La couche d'altération sera caractérisée par imagerie MEB et par spectroscopie EDX.

Dans le quatrième chapitre nous exposerons les résultats obtenus sur l'évolution des propriétés mécaniques, macroscopiques (variations de volume) et structurales des verres irradiés. L'influence respective des contributions électronique et nucléaire sera mis en évidence à travers les variations de la dureté des échantillons irradiés avec un double faisceau d'ions [He+Au].

Le cinquième chapitre sera exclusivement dédié à l'impact des irradiations He et Au sur la durabilité chimique du verre. Les vitesses initiales d'altération des échantillons irradiés seront comparées à celles du verre non irradié. L'épaisseur et la composition de la couche d'altération sera reportée pour l'ensemble des échantillons irradiés et non irradiés.

Chapitre I : Gestion des déchets radioactifs et propriétés du verre nucléaire

1. Origines et traitement des déchets nucléaires	5
1.1. Le cycle du combustible nucléaire	5
1.2. La gestion des déchets radioactifs	6
1.2.1. Les déchets de très faibles activités TFA	6
1.3. Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte FMA-VC	7
1.4. Les déchets de moyenne activité à vie longue MAVL	8
1.5. Les déchets de haute activité à vie longue HAVL	8
1.5.1. Stockage des déchets HA-MAVL	9
2. Le procédé de vitrification	10
2.1. Le creuset froid	11
2.2. Le verre R7T7	13
2.3. Le verre SON68	15
3. Propriétés du verre	15
3.1. Origine et définition du verre	15
3.2. Définition du verre	16
3.3. La structure du verre	16
3.3.1. Le critère de Goldschmidt	16
3.3.2. Le modèle de Zachariasen	17
3.3.2.1. Les oxydes formateurs de réseau	19
3.3.2.2. Les oxydes modificateurs de réseau.....	19
3.3.2.3. Les oxydes intermédiaires	20
3.3.3. Le modèle de Greaves.	21
4. L'altération chimique du verre nucléaire	22
4.1. Les mécanismes d'altération	23
4.1.1. L'interdiffusion.....	23
4.1.2. L'hydrolyse.....	24
4.1.2.1. <i>Compétition entre l'interdiffusion et la réaction d'hydrolyse</i>	25
4.1.3. Formation du gel.....	25
4.1.4. Précipitation de phases secondaires.....	25
4.2. Les cinétiques d'altération	26
4.2.1. La vitesse initiale d'altération.....	26
4.2.2. La chute de vitesse.....	26
4.2.3. La vitesse résiduelle	26

4.2.4. La reprise d'altération..... 27

Chapitre I : Gestion des déchets radioactifs et propriétés du verre nucléaire

1. Origines et traitement des déchets nucléaires

L'énergie nucléaire est la première source d'énergie en France. Elle représente 78% de la production d'électricité et assure une indépendance énergétique de 50%. Cette production s'accompagne de la création de déchets nucléaires dont la quantité est optimisée par leur retraitement en cycle fermé. Ce procédé opté par la France, le Japon et la Grande Bretagne, permet de récupérer la matière encore utilisable tels que l'uranium et le plutonium fissiles contenus dans le combustible usé. Les déchets ultimes qui sont hautement radioactifs et non valorisables sont quant à eux séparés et conditionnés en vue d'un futur stockage définitif en milieu géologique profond.

1.1. Le cycle du combustible nucléaire

L'oxyde d'uranium est le principal combustible nucléaire qui alimente les 58 réacteurs à eau pressurisée de l'hexagone. Dans son état naturel, l'uranium se trouve sous les formes ^{238}U et ^{235}U mélangées à des roches qui sont extraites dans des mines à ciel ouvert ou bien dans des galeries souterraines. De ces deux isotopes, seule ^{235}U peut subir une fission nucléaire libératrice d'énergie. Or la proportion de celle-ci ne représente que 0,7% de la quantité totale de l'uranium naturel. Pour être exploitable dans les réacteurs, le combustible est d'abord enrichi en ^{235}U fissile puis transformé en pastilles d'oxydes d'uranium (UOX) avant d'être enfilés dans des gaines cylindriques en zirconium [1]. Les premières générations de pastilles UOX1 sont enrichies à 3,5% ^{235}U et permettent de produire une énergie de 33 GWj par tonne de combustible [2]. Après avoir passé 4 à 5 années dans le cœur du réacteur, le combustible s'épuise et devient moins rentable. Lors de son retrait il contient encore l'essentiel de ^{238}U , 1% de ^{235}U , 1% de ^{239}Pu , ainsi que des déchets ultimes tels que les produits de fission (4%) et les 0,1% d'actinides mineurs (Am, Np, Cm) [3]. Dans le cycle fermé (Figure I-1), l'uranium et le plutonium sont séparés du reste du combustible usé pour être réutilisés dans de nouveaux assemblages de combustibles UO₂ ou MOX (mélange de PuO₂ et de UO₂). Les

déchets ultimes ainsi que les déchets issus tout le long du cycle du combustible nucléaire sont triés et conditionnés selon leur activité et leur période de décroissance radioactive pour être stockés de manière sûre dans des ouvrages appropriés.

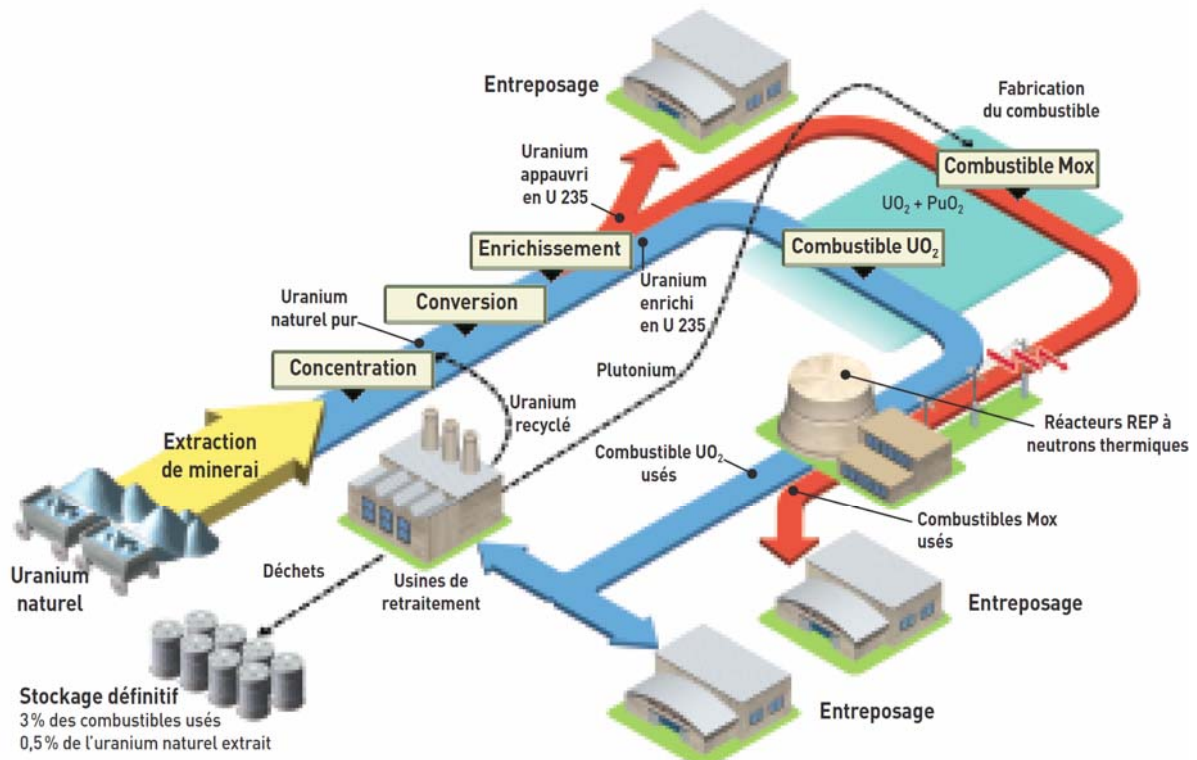


Figure I-1. Représentation simplifiée du cycle du combustible nucléaire en France [4].

1.2. La gestion des déchets radioactifs

Les déchets radioactifs provenant des différentes étapes associées au cycle du combustible nucléaire sont triés et classés en 3 catégories selon leur activité et leur période radioactive. Leur gestion est assurée par l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) [5].

1.2.1. Les déchets de très faibles activités TFA

Les déchets TFA proviennent essentiellement du démantèlement des installations nucléaires mais aussi des laboratoires de recherches ou d'industries utilisant des matériaux naturellement radioactifs. Leur niveau de radioactivité est proche de la radioactivité naturelle. Ils représentent 27% du volume total des déchets radioactifs

produits en France. Depuis 2004, ils sont stockés au centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (Cires) à Morvilliers dans l'Aube. Dans ce centre, les déchets sont disposés en couches horizontales successives dans des alvéoles creusées à quelques mètres de profondeur dans une roche argileuse (Image I-1).



Image I-1. Vue intérieure d'une alvéole de stockage de déchets TFA au centre Cires à Morvilliers [6].

1.3. Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte FMA-VC

Les déchets FMA-VC sont principalement constitués de matériaux ayant été utilisés dans des opérations liées à la maintenance et au fonctionnement des installations nucléaires. Essentiellement constitués de ^{90}Co et de ^{137}Cs , leur période radioactive est inférieure ou égale à 31 ans. En 2010, ils représentaient 63% du volume total des déchets radioactifs produits en France [5]. Ces déchets sont compactés puis conditionnés dans des fûts en métal ou en béton (Image I-2) pour ensuite être stockés dans des ouvrages en béton armé dans le Centre de stockage de l'Aube (CSA) situé à proximité du centre Cires. Une partie des déchets FMA-VC a également été stockée au centre de stockage de la Manche jusqu'en 1994. Une fois les sites remplis, une surveillance environnementale est prévue par l'ANDRA pendant 300 ans, durée à partir de laquelle les déchets ne présenteront plus de risque radiologique pour l'homme.



Image I-2. Remplissage d'un ouvrage en béton par des fûts de déchets FMA-VC au CSA [7].

1.4. Les déchets de moyenne activité à vie longue MAVL

Les déchets de moyenne activité à vie longue proviennent essentiellement des usines de fabrication et de traitement des combustibles nucléaires. Ils sont principalement constitués par les matériaux (gaines, coques, embouts) entourant les combustibles usés. Bien que leur activité soit moyenne, leur contenu en éléments à vie longue justifie comme pour les déchets HAVL un confinement de très longue durée. Selon leur nature, ils sont compactés puis conditionnés dans des fûts en béton ou en acier.

1.5. Les déchets de haute activité à vie longue HAVL

Les déchets de haute activité à vie longue HAVL correspondent aux déchets ultimes (produits de fissions et actinides mineurs) issus du retraitement du combustible utilisé dans les usines d'Areva. Bien que leur volume ne représente que 0,2 % du volume total des déchets radioactifs français, ils constituent les déchets les plus radiotoxiques. Ils concentrent à eux seuls 96% de la radioactivité totale des déchets nucléaires français. Leur période radioactive est de plusieurs milliers d'années, c'est pourquoi leur stockage en surface n'est pas une solution adéquate pour une gestion sûre et durable sur le long terme. Ces déchets sont mélangés avec un verre en fusion [2], [8], [9] puis solidifiés à l'intérieur de fûts en aciers inoxydables. Les colis vitrifiés sont actuellement entreposés sur leur site de production dans les usines de retraitement de la Hague et de Marcoule

dans l'attente d'un stockage à long terme en couche géologique profonde, solution de référence retenue par la loi du 28 juin 2006.

1.5.1. Stockage des déchets HA-MAVL

Les déchets HA-MAVL sont destinés à être stockés en couche géologique profonde dans le centre industriel de stockage géologique Cigéo (Figure I-2). Situé à la limite des départements de la Meuse et de la Haute Marne, le site repose sur une formation géologique constituée d'argilite Callovo-Oxfordien. C'est dans cette couche argileuse, à 500 m de profondeur, qu'ont été creusées les galeries souterraines et les alvéoles devant accueillir les colis de stockages. Ce concept se base sur un modèle de confinement multi-barrières [10], [11] mis en place afin de retarder le relâchement et de limiter la dispersion des radionucléides via la corrosion du verre avec les eaux souterraines. La première barrière est le surconteneur en acier non allié dans lequel sont placés les colis primaires. Le surconteneur de 55 mm d'épaisseur a été dimensionné de façon à garantir une étanchéité sur un millénaire en tenant compte des phénomènes de corrosion. La deuxième barrière est le verre dans lequel sont vitrifiés les éléments radioactifs. La dernière barrière est la barrière naturelle formée par le milieu géologique lui-même. La faible perméabilité de l'argile comprise entre 10^{-12} et 10^{-14} m/s [10] permet non seulement de retarder l'arrivée de l'eau dans le colis de stockage, mais aussi de ralentir la migration des radioéléments dans l'environnement. Sa capacité de gonflement et d'absorption de l'eau lui confère également une bonne rétention de l'eau. Le calcul de la rétention de l'eau montre que l'argilite peut contenir une teneur en eau de l'ordre de 50% volumique [12].

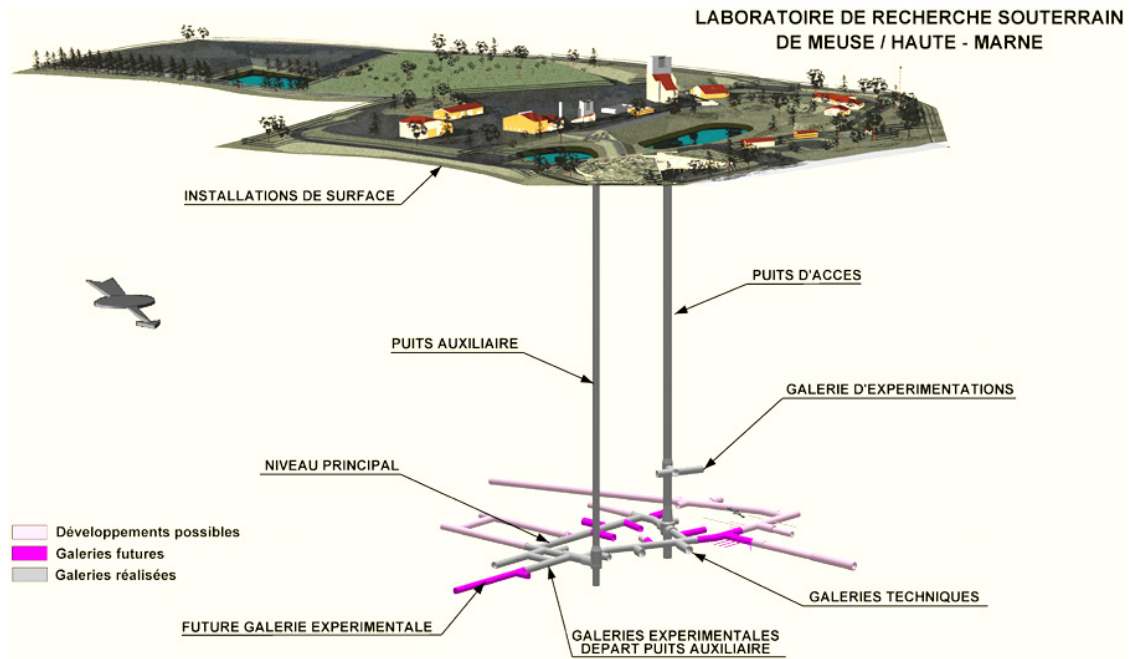


Figure I-2. Représentation du centre industriel de stockage géologique Cigéo.

2. Le procédé de vitrification

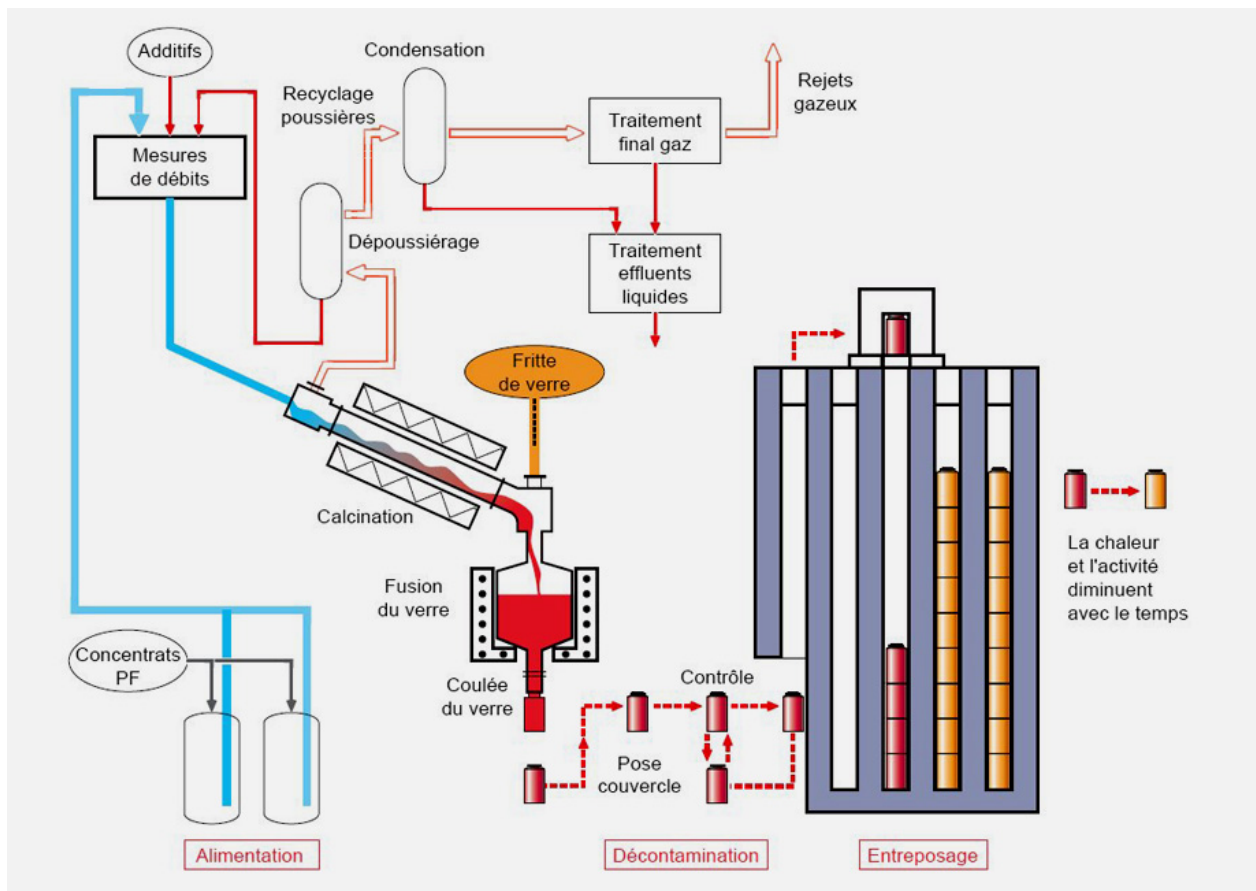


Figure I-3. Procédé de vitrification des déchets HAVL en France [13].

La vitrification est la solution qui a été retenue pour le confinement à long terme des déchets nucléaires hautement radioactif [2], [9], [14]. Le procédé de vitrification peut être départagé en deux étapes. Dans un premier temps, les produits de fissions et les actinides mineurs (PFA) sont séchés puis calcinés sous formes d'oxydes dans un tube rotatif chauffé à environ 400 °C. Le calcinat obtenu est ensuite progressivement versé dans un pot de fusion métallique (creuset chaud) parallèlement alimenté par une fritte de verre riche en formateurs SiO_2 et B_2O_3 . La mixture est mélangée à 1100 °C puis coulée dans un conteneur en acier inoxydable. Après soudure d'un couvercle, le conteneur vitrifié (également appelé colis primaire) est entreposé sur son site de production dans des puits ventilés. Une durée d'entreposage de 30 ans est nécessaire afin d'abaisser la température des colis à une température adéquate pour un éventuel stockage géologique à long terme. L'Image I-3 représente un modèle d'exposition du verre nucléaire français R7T7 à l'intérieur du conteneur en acier inoxydable. Chaque colis contient 400 kg de verre chargé avec une valeur nominale de 12,7% massique de PFA.



Image I-3. Prototype d'un colis de vitrification de déchets HAVL (hauteur 1,1 mètres, diamètre 43 cm) [15].

2.1. Le creuset froid

Le procédé de vitrification en creuset chaud comporte des limitations. Leur faible capacité de production (25 kg/h) nécessite plusieurs chaînes de production et leur durée de vie est limitée à 5000 heures. De ce fait ils constituent une source considérable

de déchets secondaires qu'il est nécessaire de retraiter. De plus, le procédé ne permet pas de dépasser des températures d'élaboration supérieures à 1150 °C, ce qui constitue une restriction pour l'élaboration de matrices plus réfractaires.

Pour pallier à ces contraintes, une autre technique dite de « creuset froid » (Image I-4) a été développée puis mise en service depuis 2010 sur une des six lignes de vitrification de l'usine de retraitement de la Hague. Ce procédé permet de faire fondre directement le verre sans avoir à chauffer le creuset. Le principe consiste à faire passer un champ électromagnétique dans le verre préalablement chauffé et fondu par l'induction d'un métal. Le verre liquide étant conducteur, il va induire un courant qui va dissiper de l'énergie thermique par effet Joule et entretenir sa fusion. Au contact de la paroi froide, le liquide fondu se fige et forme une couche solide de 5 à 10 mm d'épaisseur. Cette fine couche située à l'interface liquide/paroi va servir de barrière de protection contre la corrosion du creuset. La durée de vie du pot de fusion est augmentée d'un facteur 10 et la température de fusion peut atteindre 2000 °C. L'amélioration de ce dernier paramètre permet l'élaboration de verres à haut taux de charges (HTC) pouvant accueillir plus de 18,5 % massique en PFA. Les verres HTC sont activement étudiés par le CEA. Ils permettront de confiner les déchets des combustibles UOX3 (60 GWj/t) sans augmenter le nombre de colis de verres par tonne de combustible utilisé.

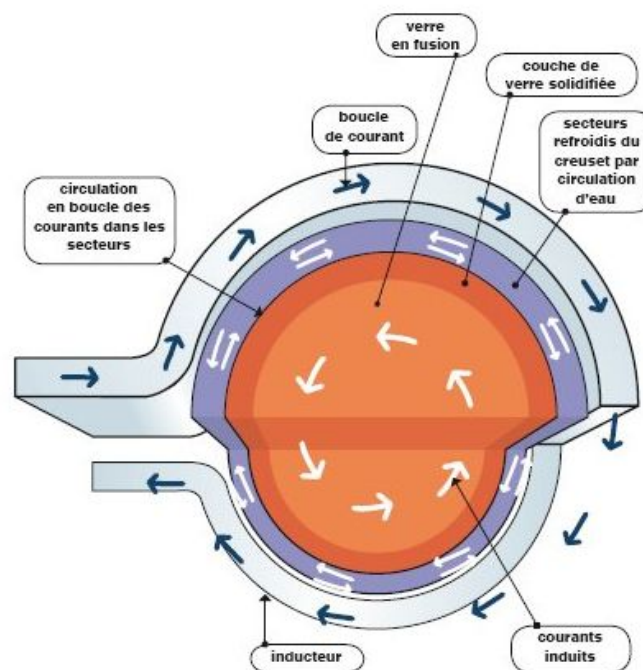


Image I-4. Représentation du principe de fonctionnement du creuset froid [13].

2.2. Le verre R7T7

Le verre de confinement R7T7 est constitué d'une trentaine d'oxydes répertoriés dans le Tableau I-1.

	Oxide	% massique
Fritte de verre	SiO ₂	45.12
	B ₂ O ₃	13.92
	Al ₂ O ₃	4.92
	Na ₂ O	10.06
	CaO	4.01
	ZnO	2.49
	Li ₂ O	1.96
	ZrO ₂	1.01
Produits d'addition et de corrosion	Fe ₂ O ₃	2.98
	Cr ₂ O ₃	0.52
	P ₂ O ₅	0.29
	NiO	0.42
Platinoïdes	RuO ₂ ; Pd; Rh ₂ O ₃	1.59
Produits de fissions	RbO ₂ ; Cs ₂ O; SrO; BaO; MoO ₃ ; ZrO ₂ ; TcO ₂ ; Y ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ ; Ce ₂ O ₃ ; Pr ₂ O ₃ ; Nd ₂ O ₃ ; Pm ₂ O ₃ ; Sm ₂ O ₃ ; Eu ₂ O ₃ ; Gd ₂ O ₃ ; Ag ₂ O; CdO; SnO ₂ ; SeO ₂ ; TeO ₂	10.34
Actinides	UO ₂ ; NpO ₂ ; PuO ₂ ; AmO ₂ ; CmO ₂	0.37

Tableau I-1. Composition chimique du verre R7T7.

Les éléments constitutifs du verre peuvent se classer en deux grandes catégories : la fritte de verre qui apporte les oxydes formateurs nécessaires pour la formation du verre et les déchets ultimes provenant du retraitement du combustible utilisé. Parmi ces éléments on retrouve :

- des oxydes formateurs SiO₂, B₂O₃ permettent la polymérisation du réseau vitreux. Les atomes de silicium sont agencés sous formes de tétraèdres SiO₄ tandis que les atomes de bore peuvent se trouver sous forme de triangles BO₃. L'oxyde d'aluminium participe également à la formation de la structure. En présence d'alcalins il se substitue aux atomes de silicium (§ 3.3.2.3). L'aluminium permet aussi de limiter la migration des ions alcalins qui sont responsable de la modification des propriétés macroscopiques du verre sous irradiations (§ 2.2.1 chapitre II).

- des modificateurs de réseau tels que Na_2O et CaO . Leur caractère fluidifiant permet une meilleure homogénéité de la structure vitreuse. Ils permettent en outre d'abaisser la viscosité et la température d'élaboration du verre qui est limitée à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ par les pots de fusions. L'oxyde de calcium est également ajouté pour améliorer la durabilité chimique.

- des produits de corrosion tels que le fer, le nickel et le chrome. Ils proviennent des matériaux usés (principalement des pots de fusion) et contaminés par le procédé de retraitement. Le phosphate provient du procédé PUREX qui consiste à une extraction liquide-liquide du plutonium et de l'uranium contenus dans le combustible usé.

- des platinoïdes Ru, Pd et Rh. Tout comme le molybdène et les terres rares, leur taux d'incorporation est très limité du fait de leur faible solubilité dans le verre borosilicaté. Ils provoquent une augmentation de la viscosité et peuvent être à l'origine de séparations de phases. Les platinoïdes peuvent également favoriser des cristallisations de phases riches en molybdène ou en terre rares [16], [17]. L'augmentation de leur teneur dans les combustibles UOX3 constitue une des principales contraintes à résoudre pour la formulation de verres à haut taux de charges (HTC). L'ajustement de la quantité en terres rares permet de remédier à ces contraintes [18]. La solubilité du molybdène est favorisée par l'augmentation de la concentration en Nd_2O_3 [19].

- des produits de fissions qui proviennent de la transmutation du plutonium et de l'uranium mais aussi des matériaux constituant les gaines des combustibles tels que Mg et Zr. Peu soluble dans l'eau, le zirconium accroît la durabilité chimique du verre.

- les actinides mineurs Np, Am et Cm issues de la capture neutronique de l'uranium et du plutonium. Ils constituent la principale source de la radioactivité dans les colis vitrifiés.

Le verre R7T7 a été formulé de manière à disposer de bonnes propriétés en termes de stabilité thermique, durabilité chimique, résistance mécanique et tenue à l'auto-irradiation. Des études montrent que ses propriétés peuvent être préservées jusqu'à un taux d'incorporation de 18,5% massique.

2.3. Le verre SON68

Le verre R7T7 étant hautement radioactif, sa caractérisation nécessite la mise en place d'infrastructures lourdes notamment des cellules blindées. Pour s'affranchir de ce problème, les études de propriétés physico-chimiques sont principalement menées sur son analogue non actif qui est le verre SON68 (Tableau I-2)

Oxide	% massique	Oxide	% massique
SiO ₂	45.85	MoO ₃	1.78
B ₂ O ₃	14.14	Cs ₂ O	1.12
Na ₂ O	10.22	BaO	0.62
Al ₂ O ₃	5.00	Y ₂ O ₃	0.20
CaO	4.07	La ₂ O ₃	0.93
Li ₂ O	1.99	Nd ₂ O ₃	0.97
Fe ₂ O ₃	3.03	Pr ₂ O ₃	0.46
NiO	0.43	Ag ₂ O	0.03
Cr ₂ O ₃	0.53	CdO	0.03
ZnO	2.53	SnO ₂	0.02
P ₂ O ₅	0.29	TeO ₂	0.23
SrO	0.35	Autres	0.39
ZrO ₂	2.75		

Tableau I-2. Composition du verre SON68, simulant non actif du verre R7T7.

3. Propriétés du verre

3.1. Origine et définition du verre

D'origine volcanique et riche en silice, l'obsidienne fut le premier verre à être utilisé par l'homme préhistorique pour fabriquer des bijoux ou des armes tranchantes il y a plusieurs dizaines de milliers d'années. Cependant la manière d'élaborer du verre n'aurait été découverte pour la première fois en Mésopotamie qu'à l'âge du cuivre il y a environ 4500 ans avant J.C. Les plus anciens verres artisanaux ont, quant à eux, été découverts en Égypte et datent d'environ 3000 ans avant J.C. [20]. Bien qu'il y ait des doutes sur la région d'origine du verre (Mésopotamie, Égypte ou Syrie), il est fort

probable que sa découverte soit liée à d'autres activités telles que la métallurgie et la poterie.

3.2. Définition du verre

Le verre est souvent défini comme étant "un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'est pas cristallisé". Or depuis sa découverte jusque nos jours, les méthodes d'élaborations du verre se sont diversifiées et son usage s'est étendu dans de nombreux secteurs. Le développement des procédés de fabrications (élaboration de verre par phase liquide, solide ou gazeuse) ont permis de fabriquer des verres techniques pouvant répondre à des besoins dans les secteurs du bâtiment, de l'énergie, du stockage de déchets nucléaires et dans d'autres activités.

De ce fait, la définition la plus appropriée du verre est celle évoquée par Zarzycki [21] : "Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse".

Cette définition n'impose en effet pas de limitation à la méthode d'élaboration du verre et la présence d'une transition vitreuse permet de la différencier des autres matériaux non cristallins tels que les gels.

3.3. La structure du verre

3.3.1. Le critère de Goldschmidt

Le verre peut être qualifié comme étant un solide ayant la structure d'un liquide. En effet, l'arrangement des atomes constituant un verre est aussi désordonné que dans un liquide. Sa structure est non cristalline et ne présente pas d'arrangement atomique à longue distance. Cependant, pour qu'il y ait formation d'un verre la structure doit vérifier un certain nombre de critères.

En s'intéressant aux conditions de vitrification des oxydes simples, Goldschmidt fut le premier à émettre un modèle de la structure atomique du verre en 1926 [21]. Selon lui, un verre d'oxyde ne pouvait se former que si le rapport r_c/r_0 des rayons ioniques du cation et de l'oxygène est compris entre 0,2 et 0,4. Cet intervalle implique une

coordination tétraédrique de la structure, c'est à dire un cation central entouré de 4 oxygènes (Figure I-4). Selon Goldschmidt, le verre devait donc être constitué par un ensemble de tétraèdres.

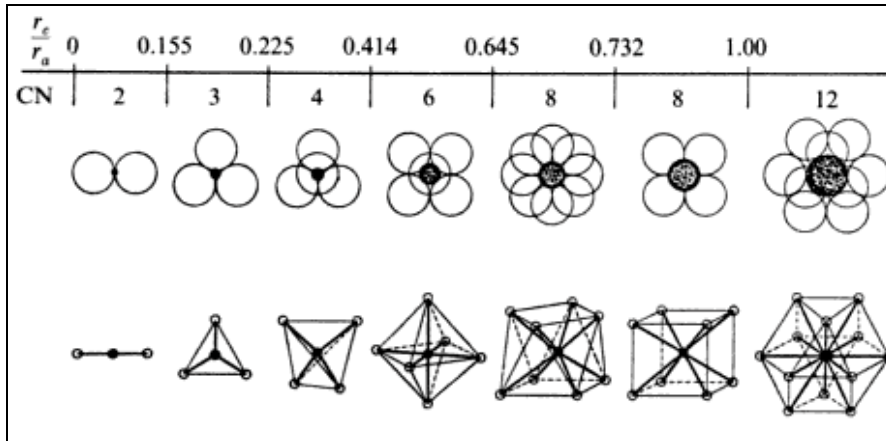


Figure I-4. Domaine de stabilité des polyèdres de nombre de coordination CN en fonction du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion [22].

Ce modèle restait cependant insuffisant. En effet, certains matériaux comme BeO respectaient bien le critère de Goldschmidt mais restaient toutefois impossible à vitrifier.

3.3.2. Le modèle de Zachariasen

En développant les travaux de Goldschmidt, Zachariasen proposa en 1932 un premier modèle tridimensionnel du réseau vitreux appelé théorie du réseau aléatoire ou *Random Network Theory* [23]. En constatant des similitudes entre les propriétés mécaniques du cristal et du verre, il chercha la manière dont devaient être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui du cristal. Que ce soit sous sa forme cristalline ou vitreuse, la structure est constituée d'un réseau de triangles SiO_3 liés entre eux par leurs sommets. La seule différence est que l'angle Si-O-Si n'est pas constant dans le cas de la structure vitreuse (Figure I-5).

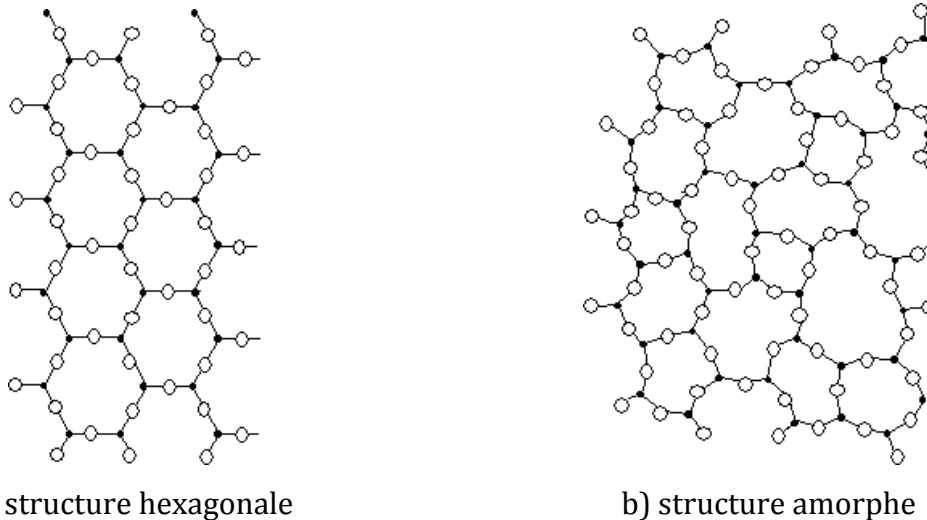


Figure I-5. Représentation de la structure de la cristobalite a) et de la silice vitreuse b) d'après [23].

Pour respecter une configuration désordonnée, le réseau du verre doit satisfaire à certaines règles qu'il établit :

- Afin d'empêcher la formation d'une structure périodique et permettre différentes orientations entre les tétraèdres consécutifs, l'oxygène ne doit être lié qu'à 2 cations au maximum.
- La coordinance des cations doit être de 3 ou de 4, ce qui correspond à des structures triangulaires ou tétraédriques.
- Les polyèdres (triangles ou tétraèdres) peuvent avoir des sommets en commun mais pas d'arêtes ni de faces communes.
- Au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres pour que le réseau tridimensionnel puisse se former.

De ses travaux sur les verres d'oxydes simples, Zachariasen conclut qu'à eux seuls, les oxydes B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , SbO_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 pouvaient vitrifier. Il s'est ensuite intéressé aux verres composés de plusieurs oxydes et a constaté qu'un verre à plusieurs oxydes ne pouvait se former que s'il était constitué d'un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygènes. Autrement dit, les verres d'oxydes doivent contenir une proportion suffisante de cations susceptibles de former des oxydes vitrifiant à eux tous seuls. Ce constat l'a amené à distinguer les différents cations selon leurs rôles dans la structure du

verre et à définir les "*oxydes formateurs de réseau*", les "*oxydes modificateurs de réseau*" et les "*oxydes intermédiaires*" (Tableau I-3).

Oxydes formateurs	Oxydes modificateurs	Oxydes intermédiaires
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
B ₂ O ₃	Na ₂ O	PbO
P ₂ O ₅	K ₂ O	ZnO
GeO ₂	CaO	CdO
As ₂ O ₅	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₃		
V ₂ O ₅		

Tableau I-3. Classification des oxydes selon Zachariasen.

3.3.2.1. Les oxydes formateurs de réseau

Les oxydes formateurs de réseau regroupent les cations qui, associés à l'oxygène, peuvent à eux seuls former un verre. Dans la structure du réseau vitreux, ils sont caractérisés par des polyèdres de formes triangulaires ou tétraédriques reliés entre eux par leurs sommets.

3.3.2.2. Les oxydes modificateurs de réseau

Le terme "modificateur de réseau" est attribué aux oxydes qui viennent changer le réseau structural du verre constitué initialement par les formateurs de réseau. Il s'agit principalement des alcalins, des alcalinaux terreux et des terres rares qui sont souvent ajoutés pour modifier les propriétés chimiques ou macroscopiques du verre. Dans le réseau vitreux, la liaison des cations modificateurs avec l'oxygène est de nature ionique et sa coordinence est élevée. Ils peuvent jouer le rôle de compensateurs de charges autour de polyèdres présentant un excès de charge négative. Ils peuvent également provoquer des ruptures de liaisons entre les polyèdres formateurs de réseau ; processus au cours duquel il y a transformation des *oxygènes pontants* c'est à dire liés à deux cations formateurs en *oxygène non pontants* c'est à dire liés à un seul cation formateur (Figure I-6). L'ajout de modificateurs tels que Na₂O et CaO permet de réduire la viscosité

du verre et donc de faciliter son élaboration. Le calcium permet en outre d'augmenter la durabilité chimique du verre.

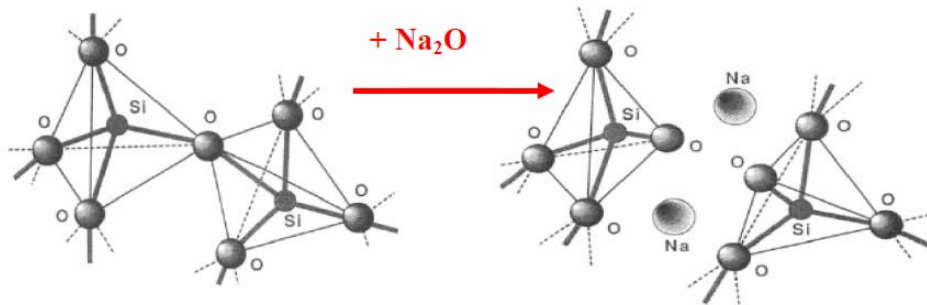


Figure I-6. Rupture d'une liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres SiO_4 avec l'ajout d'un cation modificateur Na_2O . L'ajout de sodium entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté avec la formation de deux oxygènes non pontants [24].

3.3.2.3. Les oxydes intermédiaires

Ils ne peuvent former un verre à eux seuls. Mais selon la composition du verre ils peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, ils peuvent jouer le rôle de modificateur et créer des oxygènes non pontants. En revanche, s'il y a suffisamment d'ions alcalins pour compenser la charge négative excédentaire, ils peuvent partiellement se substituer aux formateurs de réseau et faire disparaître des oxygènes non pontants (Figure I-7).

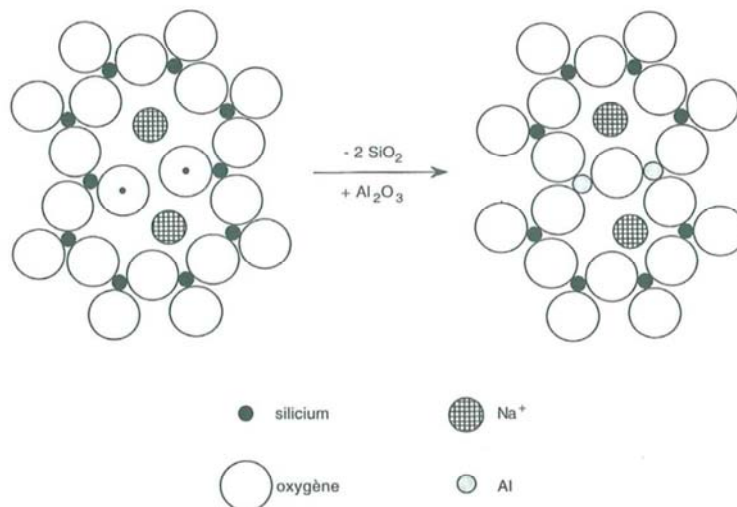


Figure I-7. Polymérisation du réseau silicaté avec la substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans un verre de silicate de sodium [21], [25].

Ces hypothèses ont abouti à la formulation du modèle de réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren (Figure I-8) dans lequel les cations modificateurs sont distribués de façon aléatoire dans des trous du réseau.

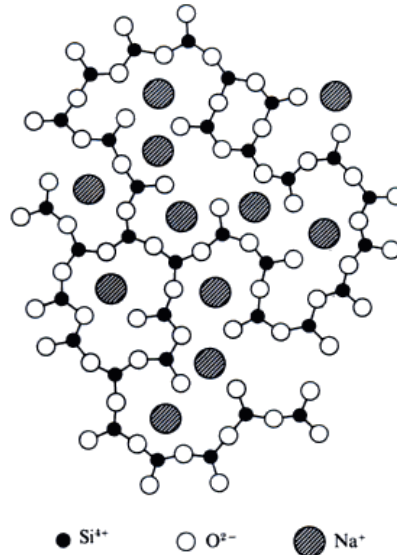


Figure I-8. Représentation du modèle de réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [21].

3.3.3. Le modèle de Greaves.

Les études EXAFS et XANES menées par Greaves [26] sur les verres de silicate et d'aluminosilicate ont montré l'existence d'un ordre à courte distance dans la disposition des cations Na⁺ et Ca⁺ dans le réseau vitreux. En 1985, ces résultats lui ont permis de formuler un nouveau modèle du réseau vitreux appelé *Modified Random Network* (Figure I-9). Selon ce modèle, le réseau est constitué d'une zone riche en modificateurs et une zone riche en formateurs interconnectées entre elles. Son modèle fut confortée par des études ultérieures. Un regroupement des alcalins et alcalino-terreux a en effet été mis en évidence dans des verres silicatés [27], [28].

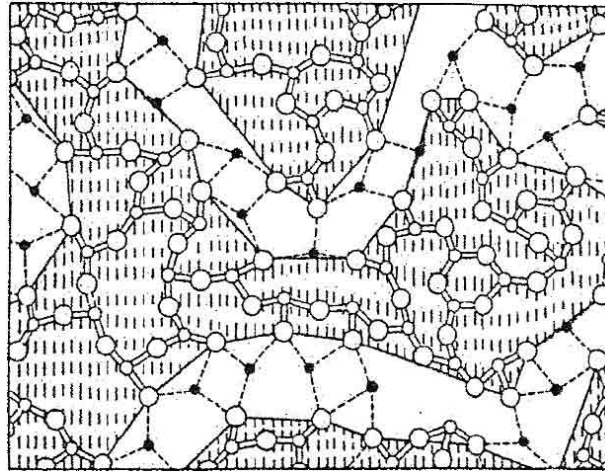


Figure I-9. Modèle de Greaves. Les zones hachurées correspondent aux zones riches en formateurs tandis que les points noirs représentent les modificateurs à l'intérieur des canaux.

4. L'altération chimique du verre nucléaire

Bien que la perméabilité de l'argile constituant la barrière naturelle de confinement des déchets vitrifiés soit faible, l'eau progressera à travers les couches géologiques et arrivera au contact du colis de verre radioactif (Figure I-10). La corrosion du surconteneur en acier faiblement allié permettra de protéger le verre jusqu'à environ 4000 ans [10]. Il s'ensuivra alors l'altération du verre R7T7 par une eau argileuse. Processus au cours duquel les radionucléides contenus dans le verre seront relâchés dans la formation géologique.

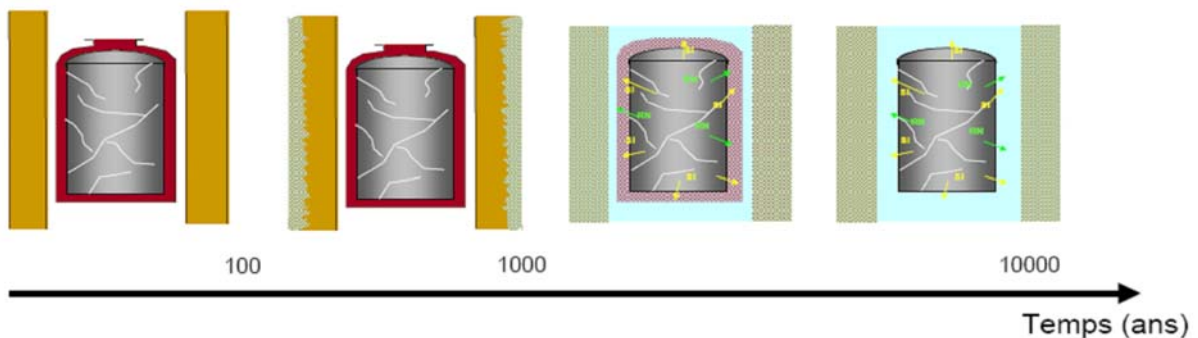


Figure I-10. Évolution du colis de vitrification au cours du temps dans les galeries souterraines [29].

4.1. Les mécanismes d'altération

La corrosion du verre est un processus complexe qui fait intervenir une multitude de paramètres. Elle dépend à la fois de la composition du verre, du rapport de la surface de verre sur le volume de solution, du temps, mais aussi des facteurs liés à son environnement tel que le débit de l'écoulement, la température, le pH et la composition chimique de l'eau. Le processus est contrôlé par trois principaux mécanismes susceptibles d'intervenir simultanément : l'interdiffusion, l'hydrolyse et la précipitation (Figure I-11). Ces réactions provoquent un processus de lixiviation, c'est à dire le relâchement en solution d'une partie des ions constituant le verre. Les prélèvements de solutions de lixiviations et la quantification de ces ions par un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (IC-PMS) permettent de calculer la cinétique d'altération du verre.

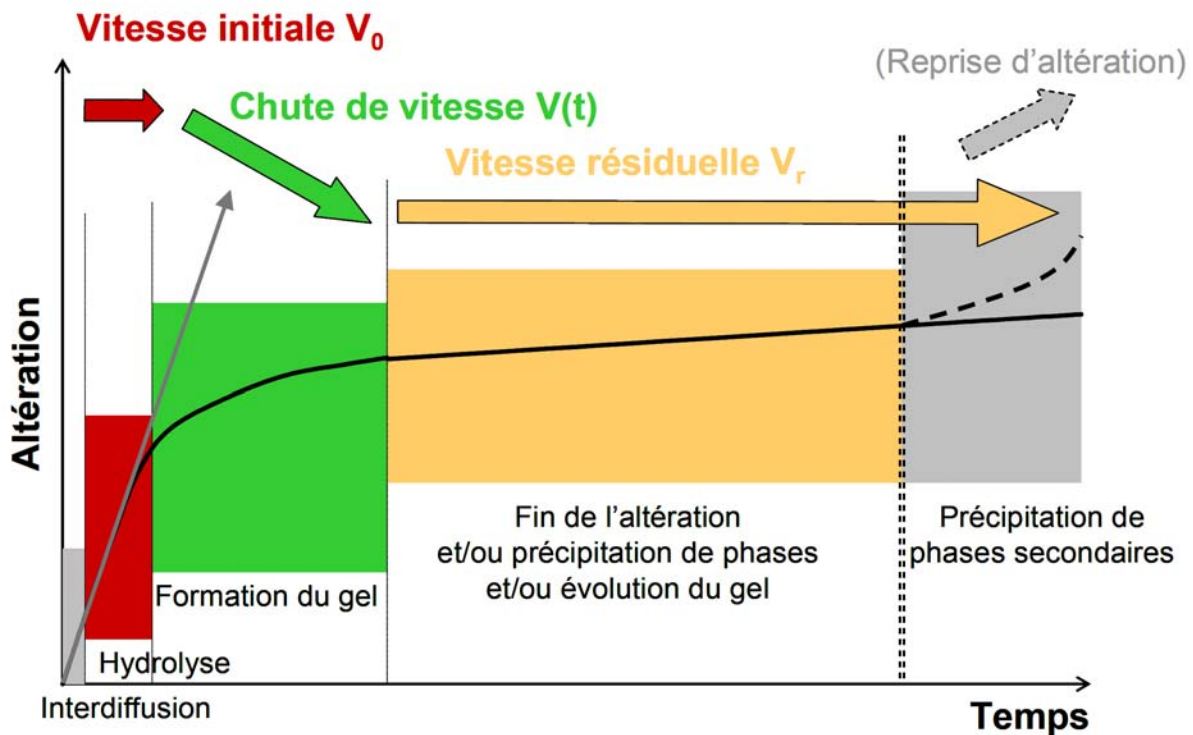
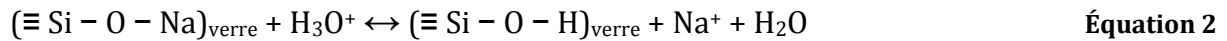
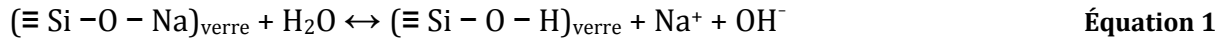


Figure I-11. Mécanismes et cinétiques d'altération du verre borosilicaté en milieu aqueux [30].

4.1.1. L'interdiffusion

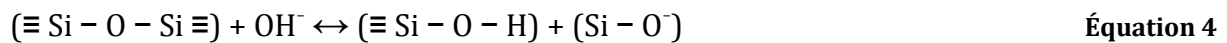
L'interdiffusion est la première réaction qui intervient lorsque le verre entre en contact avec l'eau. Elle caractérise l'échange entre les protons de la solution et les éléments les

plus mobiles du réseau vitreux. Durant ce processus, les ions alcalins (principalement Na^+ et Li^+) ainsi que le bore sont relâchés en solution et les premières couches du verre s'hydratent sur quelque dizaine de nanomètres. L'interdiffusion est favorisée dans les milieux neutres et acides et [31] engendre une élévation du pH. Cette réaction peut s'écrire de deux façons selon le milieu neutre (Équation 1) ou basique (Équation 2) de la solution :



4.1.2. L'hydrolyse

L'hydrolyse est la deuxième réaction majeure durant l'étape initiale de dissolution. Elle correspond à une attaque nucléophile du réseau silicaté par l'eau moléculaire ou l'ion d'hydronium. Cette réaction provoque une dépolymérisation du réseau silicaté et une dissolution congruente du verre [32], autrement dit les éléments du verre se dissolvent à la même vitesse. La réaction d'hydrolyse entraîne la rupture des liaisons silicatées pour former des groupes silanols :



L'hydrolyse d'un groupe silanol en bout de chaîne engendre la dissolution du verre et la libération d'acide orthosilicique H_4SiO_4 dans la solution :

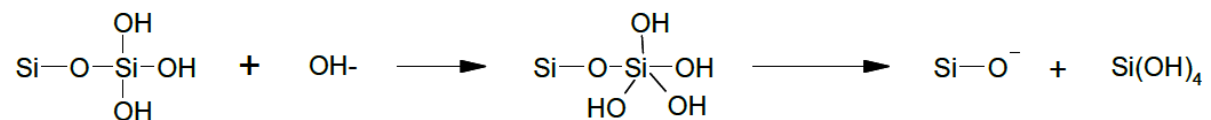


Figure I-12. Mécanisme d'hydrolyse du réseau silicaté [33]

L'attaque nucléophile se faisant avec des ions hydroxydes OH⁻, cette réaction est favorisée dans des milieux basiques.

4.1.2.1. *Compétition entre l'interdiffusion et la réaction d'hydrolyse*

L'interdiffusion et l'hydrolyse sont deux réactions indépendantes qui débutent dès les premiers instants de la dissolution du verre [34]. Prépondérante les premières heures, l'interdiffusion se fait vite prédominer par l'hydrolyse. Cet intervalle de temps est d'autant plus court lorsque la température de la solution est élevée.

4.1.3. Formation du gel

Au fur et à mesure que la concentration en silicium dans le lixiviat augmente, la solution s'approche de la saturation. La vitesse d'altération chute et la dissolution du verre devient incongruente. Cette chute de vitesse engendre le développement d'une couche d'altération poreuse et hydratée (appelé gel) qui peut agir comme une couche de passivation. Les mécanismes pouvant expliquer la formation du gel sont la recondensation des siliciums hydrolysés et des silanols en liaisons Si-O-Si (Équation 5) [35]–[38] ou bien la précipitation de phases secondaires.



Concernant le verre SON68, sa couche d'altération est pauvre en éléments solubles tel que Na, B, Mo, Cs et riche en éléments formateurs Si, Al, Zr [38], [39]. Bien que le calcium soit un élément soluble, il est partiellement retenu dans le gel. Des études RMN montrent que le calcium retenu peut remplacer le rôle de Na et servir de compensateurs de charges pour les unités [AlO₄]⁻ [40].

4.1.4. Précipitation de phases secondaires

Lorsque la solution arrive à saturation un équilibre thermodynamique se crée entre le verre et la solution. Cette phase entraîne la précipitation de phases secondaires à la surface du gel. Dans le cas des verres aluminosilicates, la couche d'altération est

recouverte par une fine pellicule de phyllosilicates. Constitués à base d'aluminium et de silicium, ils se différencient du gel par leur composition et leur texture en feuillet.

4.2. Les cinétiques d'altération

4.2.1. La vitesse initiale d'altération

La vitesse initiale d'altération, notée V_0 , caractérise la cinétique d'altération intervenant dès la première étape de la dissolution du verre où le déséquilibre thermodynamique entre le verre et le lixiviat est grand. De ce fait, elle correspond à la vitesse d'altération du verre lorsque la vitesse d'hydrolyse est à son maximum. Pour l'étudier il est nécessaire de limiter le dépôt des espèces dissoutes sur la surface du verre. C'est pourquoi il est préférable de la mesurer avec des tests de lixiviation en mode dynamique avec un renouvellement d'eau constant ou bien dans un milieu fortement dilué (S/V faible).

4.2.2. La chute de vitesse

La vitesse initiale d'altération est suivie par une chute de vitesse lorsque la solution commence à s'approcher de la saturation et que le gel commence à se développer. Pour certains auteurs, la chute de vitesse est associée à un équilibre thermodynamique entre le verre et la solution [41] ou bien entre le gel et la solution [42]. Pour d'autres, elle est attribuée au rôle protecteur du gel qui agit comme une barrière de diffusion entre le verre et le lixiviat [37].

4.2.3. La vitesse résiduelle

Après la chute de vitesse, l'altération du verre entre dans le régime de vitesse résiduelle. Dans le cas du verre SON68, ce régime se caractérise par une vitesse de corrosion de l'ordre de 10^{-4} g/m²/j à 90°C et à pH 9. Bien que le mécanisme du régime résiduel ne soit pas totalement établi, les études montrent qu'il est contrôlé par la diffusion des éléments vers la solution et par la précipitation de phases secondaires à la surface du verre [43]. L'étude de la vitesse résiduelle se fait généralement par des tests de

lixiviation en mode statique c'est-à-dire sans renouvellement d'eau. Etant donné qu'il va perdurer pendant des milliers d'années, la vitesse résiduelle est la cinétique d'altération la plus importante en terme de stockage des déchets radioactifs.

4.2.4. La reprise d'altération

Dans certaines conditions (loin des conditions de stockages envisagées), une reprise d'altération peut avoir lieu après le stade de vitesse résiduelle. Cette reprise d'altération a été surtout observée à des températures de plus de 150 °C [44] ou bien dans des milieux basique ayant un pH supérieur à 10,5 [45]. Dans ces conditions, la précipitation de zéolithes [46] entraîne une extraction de l'aluminium et de la silice contenu dans le gel. La couche d'altération se fragilise et perd alors son rôle protecteur.

Chapitre II : Étude bibliographique sur le comportement de verres silicatés sous irradiations

1. Caractéristiques des irradiations dans le colis de stockage	31
1.1. Nature des irradiations dans le colis de stockage	31
1.1.1. L'irradiation alpha	31
1.1.1.1. Les particules alpha	31
1.1.1.2. Les noyaux de reculs.....	32
1.1.2. L'irradiation beta	32
1.1.3. L'irradiation gamma.....	32
1.2. Les différentes techniques d'irradiations.....	33
1.2.1. L'irradiation interne	33
1.2.2. L'irradiation externe.....	33
2. Effets des irradiations dans les verres.....	34
2.1. Comportement du verre de silice sous irradiations	35
2.1.1. Structure de la silice vitreuse.....	35
2.1.2. Modifications structurales de la silice amorphe sous irradiations	38
2.1.3. Variation de la densité	42
2.1.4. Effet des impuretés et des alcalins dans la variation de la densité	43
2.2. Comportement du verre nucléaire sous irradiation.....	47
2.2.1. Variation de la densité	47
2.2.1.1. Verre nucléaire	47
2.2.1.2. Verres borosilicatés de compositions simples	50
2.2.2. Formation de bulles	57
2.2.3. Évolution des propriétés mécaniques	59
2.2.3.1. Évolution de la dureté	59
2.2.3.2. Évolution du module élastique.....	60
2.2.3.3. Évolution de la ténacité.....	61
2.2.4. Durabilité chimique du verre borosilicaté	64
2.2.5. Modifications structurales	67
2.2.5.1. Spectre Raman d'un verre borosilicaté non irradié.....	67
2.2.5.2. Structure des verres borosilicatés sous irradiations.....	70
2.3. Conclusion	79

Chapitre II : Étude bibliographique sur le comportement de verres silicatés sous irradiations

1. Caractéristiques des irradiations dans le colis de stockage

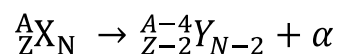
Tout au long du stockage, le verre nucléaire va subir des endommagements dus à la désintégration des déchets de haute activité à vie longue. Dans ce chapitre, nous présenterons une étude bibliographique sur la nature des différents types d'irradiations ainsi que leurs effets sur les propriétés macroscopiques du verre. Afin de pouvoir discuter de nos résultats, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'effet des irradiations α sur le comportement des verres silicatés SiO_2 et borosilicatés.

1.1. Nature des irradiations dans le colis de stockage

Au cours du stockage, le verre nucléaire va être assujéti à trois types d'irradiations alpha, beta et gamma.

1.1.1. L'irradiation alpha

L'irradiation α est issue de la désintégration des actinides mineurs (Am, Np et Cm) [47]–[52] qui entraîne l'émission d'une particule α d'énergie comprise entre 4 et 6 MeV ainsi que d'un noyau de recul d'environ 100 keV. La durée de vie des actinides mineurs étant très longue, la désintégration α va être la principale source d'irradiation pendant toute la durée du stockage.



1.1.1.1. Les particules alpha

Composées de 2 protons et de 2 neutrons, les particules α sont des noyaux d'hélium ${}^4\text{He}^{2+}$. Elles vont dissiper leur énergie dans la matière principalement par des processus

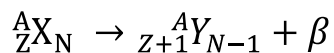
électroniques (99,7%) et des interactions inélastiques. Du fait de leur faible masse et leurs énergies élevées (de 4,5 à 5,5 MeV), leur parcours dans la matrice de verre est de 10 à 25 μm [48]–[51]. Elles peuvent également créer quelques centaines de déplacements atomiques par des collisions balistiques en fin de parcours.

1.1.1.2. Les noyaux de reculs

Les noyaux de reculs proviennent de la désintégration α . Lourds et dotés d'une faible énergie cinétique d'environ 100 keV, leur parcours dans le verre est environ de 30 à 50 nm [48]–[50]. Leur énergie est dissipée dans le verre par des interactions nucléaires caractérisées par des chocs élastiques. Du fait de leur grande masse, ils peuvent créer entre 1000 et 2000 déplacements atomiques [48]–[51], [53], [54].

1.1.2. L'irradiation beta

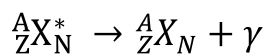
Prépondérantes les 500 premières années de stockage [48], [49], [51], les irradiations β sont issues de la désintégration des produits de fissions tels que le césium ou le strontium. Elles correspondent à des électrons de forte énergies d'environ 1 MeV [18] et sont responsables d'un dégagement de chaleur dans le verre de confinement pendant les 500 premières années du stockage [48], [49], [51]. Leurs parcours dans la matière est de quelques centaines de micromètres. Du fait de leur faible masse, elles entraînent peu de déplacements atomiques [48], [49] et leur pertes d'énergies dans la matière se fait principalement par des ionisations ou des excitations électroniques .



1.1.3. L'irradiation gamma

Les émissions gammas sont des photons provenant d'un réarrangement des nucléons du noyau suite aux désintégrations α et β . N'ayant pas de masse, les rayonnements γ engendrent très peu de déplacements atomiques et provoquent des ionisations ou des

excitations électroniques dans la matière. Leurs interactions avec la matière se font par des effets photo-électriques, diffusion Compton ou bien par production de paires [48].



1.2. Les différentes techniques d'irradiations

Que ce soit sous formes d'interactions électroniques ou nucléaires, les irradiations alpha, beta et gamma peuvent induire une modification des propriétés mécaniques, structurales et chimiques du verre de confinement. De nombreuses études ont été menées pour mesurer l'impact de chacun de ces irradiations sur la tenue à long terme du verre nucléaire. Pour cela, deux approches expérimentales ont été utilisées : des irradiations internes ou des irradiations externes.

1.2.1. L'irradiation interne

L'irradiation interne consiste à incorporer des actinides à vies courtes tels que ${}^{241}\text{Am}$, ${}^{244}\text{Cm}$, ${}^{238/239}\text{Pu}$, ou ${}^{237}\text{Np}$ dans différentes matrices de verres [47]–[52]. Cette méthode est utilisée pour l'étude des dégâts d'irradiations produits par les désintégrations α . En effet elle permet, en quelques années, de cumuler des doses d'irradiations α similaires à celles subies par un verre de confinement stocké pendant plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de milliers d'années. Cette technique a l'avantage de simuler l'effet simultané des particules α et des noyaux de reculs dans les verres, et ce de façon la plus proche possible des conditions réelles. Le dopage avec différentes teneurs en actinides permet également d'étudier l'effet du débit de dose. Cependant, l'usage d'éléments fortement radioactif limite les études de caractérisations qui doivent être réalisées à l'intérieur de cellules blindées.

1.2.2. L'irradiation externe

L'irradiation externe consiste à irradier des verres inactifs avec des ions chargés au moyen d'accélérateurs de particules. Les irradiations aux ions lourds ou les irradiations

par des neutrons rapides permettent d'étudier l'effet des noyaux de reculs tandis que les irradiations aux ions légers permettent de simuler l'effet des particules α . L'irradiation d'un matériau contenant du bore par un flux de neutrons thermiques permet également de générer une particule α de 1,78 MeV par la réaction $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ [48]. Cette technique permet de déposer des doses élevées de particules α mais ne simule pas l'effet des noyaux de reculs. Des plateformes telles que JANNUS à Saclay permettent d'étudier l'effet simultané des particules α et des noyaux de reculs avec des irradiations doubles faisceaux.

L'effet des particules β est quant à lui simulé avec des irradiations aux électrons. L'étude des irradiations γ est souvent réalisée en utilisant des sources de ^{60}Co ou de ^{137}Cs .

Les irradiations externes ont l'avantage de déposer des fortes doses sur un temps très court. Par ailleurs les matériaux irradiés n'étant pas actifs, leur caractérisation post irradiation reste aisée. Cependant, les irradiations aux ions ne permettent pas d'irradier tout le volume du matériau. Ceci a souvent pour conséquence de provoquer une migration des alcalins entre la surface irradiée et la surface non irradiée mais aussi d'engendrer un gradient de température pouvant être à l'origine de variations microscopiques et macroscopiques (volume, température fictive) dans le verre. Malgré tout, les irradiations externes restent un très bon outil de travail pour la simulation des dégâts d'irradiations dans les verres. Les irradiations α réalisées avec des irradiations externes ou internes entraînent des endommagements similaires [52].

Dans ce qui suit, nous allons présenter l'évolution des propriétés macroscopiques des verres simples et des verres nucléaires sous irradiations.

2. Effets des irradiations dans les verres

Les effets des irradiations sur le comportement du verre nucléaire ou de verres simples ont été longuement rapportés dans de nombreux travaux de thèses [18], [54], [55] et dans des revues scientifiques [47], [48], [50]. Dans ce chapitre nous allons passer en revue l'évolution des propriétés mécaniques, chimiques et structurales de verres

silicatés ayant subi des irradiations. La première partie sera consacrée à l'étude de la silice vitreuse SiO_2 tandis que la deuxième partie reposera sur les verres nucléaires et les verres borosilicatés de compositions simples.

2.1. Comportement du verre de silice sous irradiations

Le verre de silice est un matériau très intéressant pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine de variations macroscopiques dans les verres irradiés. Que ce soit sous sa forme cristalline ou vitreuse, son arrangement structural ainsi que ses propriétés physiques et mécaniques sont assez bien connus. Simple de composition, Il est également facile à modéliser par dynamique moléculaire. De nombreuses études montrent une variation des propriétés mécaniques (densité, dureté, ténacité et module élastique) et structurales de la silice vitreuse sous irradiations. Nous allons passer en revue les différents travaux réalisés sur ce sujet.

2.1.1. Structure de la silice vitreuse

La microscopie Raman est souvent utilisée pour caractériser la structure atomique des verres ainsi que les modifications engendrées par des irradiations. Pour bien comprendre ces modifications il est d'abord nécessaire de décrire la structure du verre de silice SiO_2 .

La silice vitreuse est constituée d'anneaux à plusieurs membres de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par leurs sommets (Figure II-1). Les atomes d'oxygène sont tous pontants et le réseau est totalement polymérisé et constitué d'unités SiO_4 Q^4 . La longueur des liaisons Si-O, O-O et Si-Si mesurent respectivement 1,62 Å, 2,62 Å et 3,1 Å [56]–[58]. Alors que l'angle O-Si-O au sein du tétraèdre est constant et vaut 109 ° [58], l'angle Si-O-Si reliant les tétraèdres n'est pas fixe. Les expériences de diffraction par rayons X effectuées par Mozzi et Warren [56] montrèrent que l'angle Si-O-Si d'un quartz fondu varie entre 120 ° et 180 ° avec une valeur de distribution maximale pour un angle de 144° (Figure II-1).

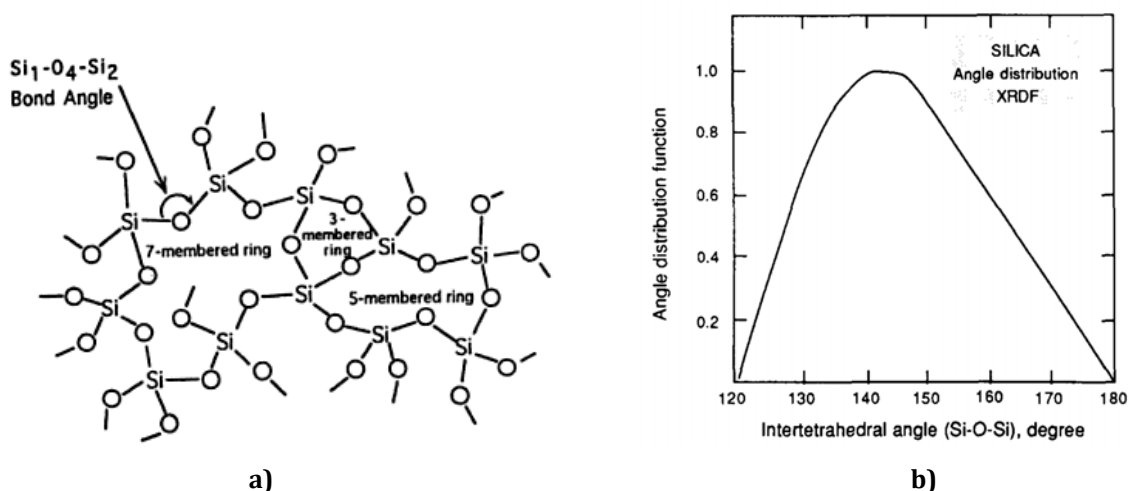


Figure II-1. a) Schéma du réseau de la silice vitreuse SiO_2 [58]. b) Distribution de l'angle Si-O-Si dans la silice amorphe [56].

La valeur de l'angle Si-O-Si et sa distribution ont été utilisées pour comprendre les différentes configurations possibles des anneaux constituant le réseau de silice vitreuse. Ainsi des études ont montré que la variation de l'angle intertétraédrique Si-O-Si (angle θ) ou bien la variation de la longueur Si-O peut se faire de deux manières [57], [59]. Soit en variant le nombre de tétraèdres dans les anneaux plans (interconnectés en 3 dimensions) soit en distordant les anneaux (Figure II-2). Il en résulte que parmi les différents anneaux plans, ceux constitués de 4 tétraèdres sont les plus stables et que la distorsion permet de diminuer l'énergie des anneaux composés de plus de 3 tétraèdres. La Figure II-2 montre qu'il est peu probable que les anneaux à 3 membres puissent exister dans une configuration distordue. En effet, les anneaux à 3 tétraèdres plan ($\theta=130^\circ$) ont déjà une énergie supérieure à la minimale ($\theta=144^\circ$). Leur distorsion engendrerait une baisse de l'angle θ et augmenterait encore plus leur énergie de formation. Par ailleurs les angles intertétraédriques Si-O-Si des anneaux plans ou distordus sont différents de la valeur moyenne de 144° mesuré par Mozzi et Warren [56]. Cela implique que le réseau est constitué d'anneaux de différentes tailles interconnectés où seuls les anneaux à 3 membres sont dans une configuration plane.

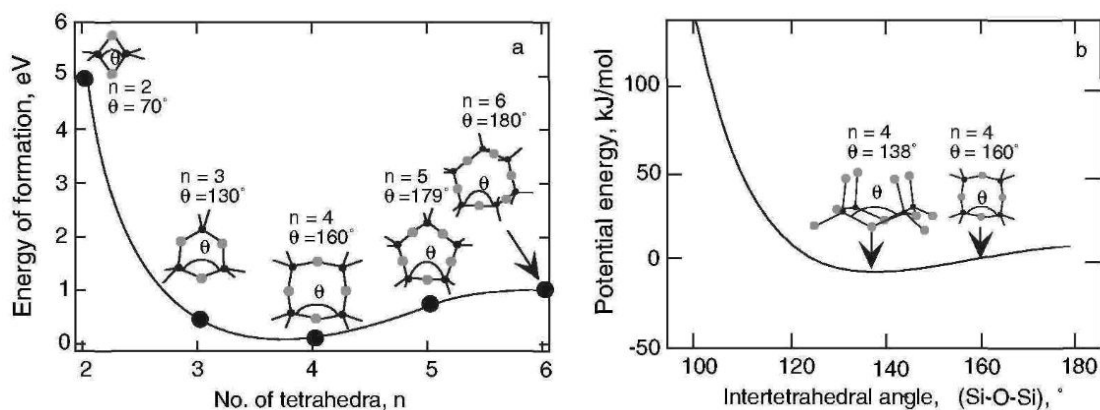


Figure II-2. a) Énergie de formation en fonction du nombre de membres Si contenu dans des anneaux plans. b) Énergie potentielle du verre SiO_2 en fonction de l'angle Si-O-Si contenu dans un anneau à 4 membres plan ou distordu [60].

L'apparition de la spectroscopie Raman a permis de mieux comprendre la structure du verre. À partir des spectres Raman, Seifert et al. [61], [62] ont proposé un modèle dans lequel le réseau de la silice vitreuse est constitué de 2 types de structures interconnectées en 3 dimensions (modèle de structures coexistantes). L'angle moyen Si-O-Si de chacune de ces deux structures devrait varier de 5° à 10° l'un par rapport à l'autre [61], [62].

Des réseaux constitués principalement d'anneaux à 3 et 4 membres [63] ou bien de 4 et 6 membres [64] ont ainsi été proposés dans de nombreuses études reposant sur des analyses Raman. Cependant, les propriétés physiques et structurales de la silice vitreuse sont également proches de celles de la cristobalite, dont le réseau est constitué majoritairement d'anneaux à 6 membres. L'abondance d'anneaux à 6 tétraèdres dans la structure de la silice amorphe a par ailleurs été rapportée par des simulations par dynamique moléculaire [65]. Seifert et al. [62] ont suggéré un réseau constitué de deux types d'anneaux à 6 tétraèdres. La distorsion de l'un d'entre eux peut également être à l'origine d'une différence de 5° à 10° entre la valeur moyenne de leur angle Si-O-Si.

Le modèle le plus approprié pour la silice amorphe est celui proposé par Mysen et Richert [60] dans lequel le réseau du verre de silice est constitué d'une distribution d'anneaux de tétraèdres SiO_4 de différentes tailles reliés entre eux dans les 3 dimensions de l'espace avec une majorité d'anneaux à 6 tétraèdres. Ce modèle reste cohérent avec la plupart des expériences et études théoriques menées. La Figure II-3 représente un

exemple de distribution de la taille des anneaux de tétraèdres SiO_4 modélisée par dynamique moléculaire (DM) pour un verre de silice [66].

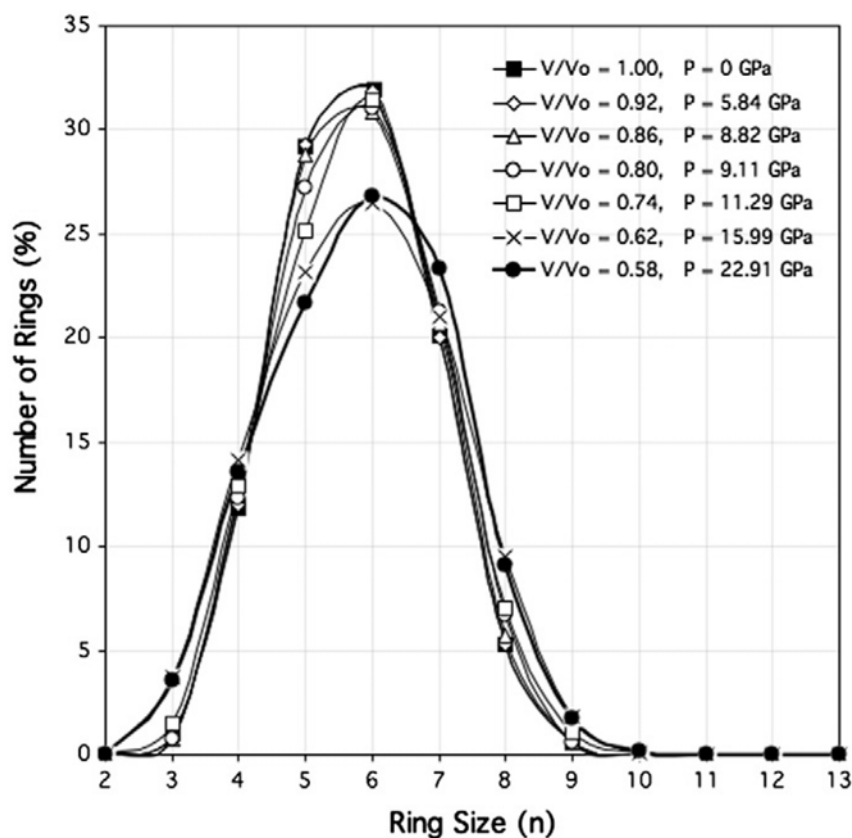


Figure II-3. Modélisation par DM de la distribution de la taille des anneaux SiO_4 dans la silice vitreuse en fonction de sa densification sous pression [66].

2.1.2. Modifications structurales de la silice amorphe sous irradiations

L'évolution de la structure du verre de silice SiO_2 a été récemment étudiée avant et après irradiations avec des électrons de 2,5 MeV par Boizot et al. [67]. Les spectres Raman avant et après irradiations d'un verre de silice amorphe sont présentés dans la Figure II-4.

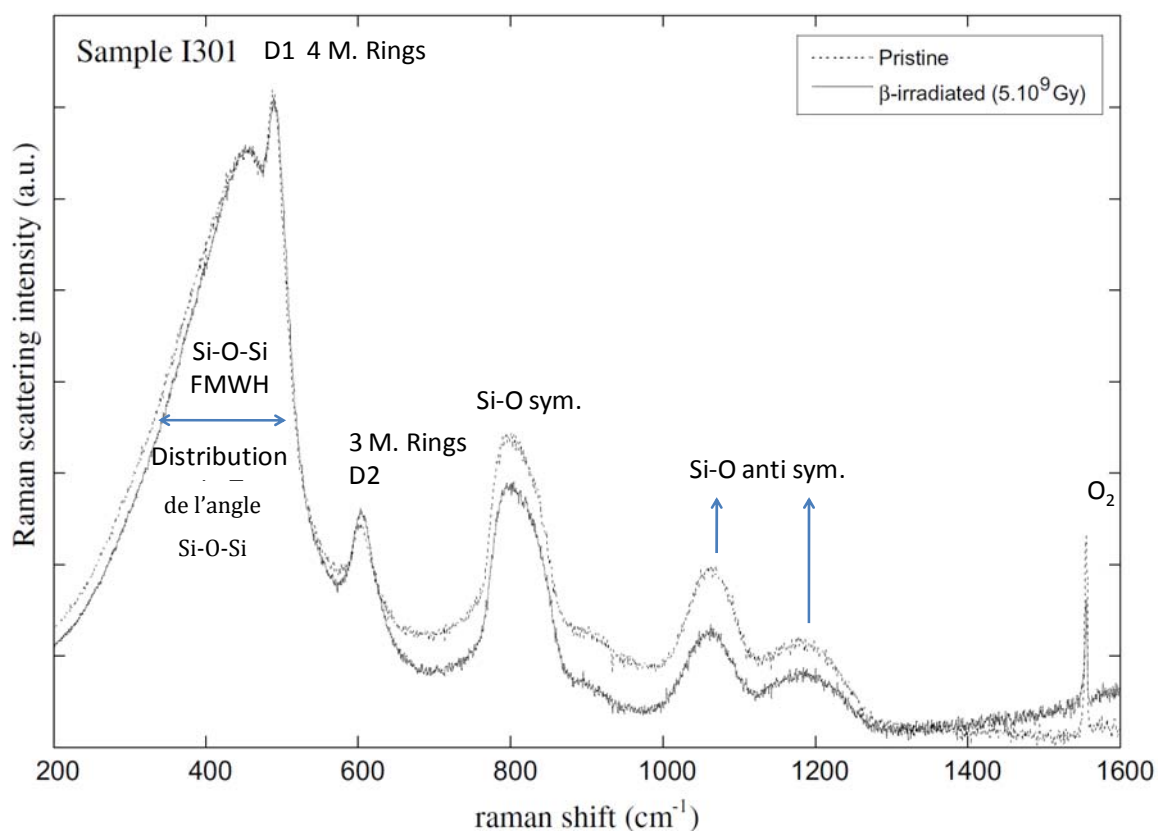


Figure II-4. Spectres Raman d'un échantillon de silice amorphe sain et irradié à une dose de 5×10^9 Gy avec des électrons [67].

Le spectre Raman du verre de silice SiO_2 non irradié comporte plusieurs bandes plus ou moins étroites qui sont identifiées de la manière suivante :

- La large bande située à 450 cm^{-1} correspond au mode de vibration de la liaison Si-O-Si dans les anneaux de tétraèdres SiO_4 [59], [68]–[70]. Sa position est liée à la variation de l'angle Si-O-Si. Un décalage vers les plus hautes fréquences est souvent associé à une baisse de l'angle Si-O-Si. La largeur de la bande reflète la distribution de la valeur de l'angle Si-O-Si [70], [71].
- Les bandes fines situées à 490 cm^{-1} (D1) et 602 cm^{-1} (D2) représentent les modes de vibrations symétriques de l'oxygène dans des anneaux constitués respectivement de 4 et 3 tétraèdres SiO_4 [57], [63], [72].
- La bande située à 805 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O alors que les bandes à 1060 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation antisymétriques de la liaison Si-O [73].

En étudiant les spectres Raman des verres de silices SiO_2 avant et après irradiations aux électrons, Boizot et al. [67] ont noté 3 modifications. La première concerne la position et la largeur de la bande située à 450 cm^{-1} . L'irradiation a provoqué un décalage d'environ 5 cm^{-1} de cette bande vers les plus hautes fréquences mais a également entraîné une diminution de la valeur de sa largeur à mi-hauteur (Figure II-5). Ce déplacement et cet amincissement de la bande à 450 cm^{-1} ont été respectivement attribués à une baisse d'environ 1° de la valeur moyenne de l'angle Si-O-Si et à une diminution de sa dispersion. La baisse de l'angle Si-O-Si a elle même été associée à une diminution de la taille moyenne des anneaux. La deuxième modification concerne l'augmentation de l'intensité de la bande D2 située à 602 cm^{-1} , associée à une augmentation de la proportion d'anneaux constitués de 3 tétraèdres SiO_4 . Enfin, L'apparition d'un fond de fluorescence aux alentours de 1400 cm^{-1} est la dernière modification, mettant en évidence la création de nombreux défauts dans le verre suite aux irradiations. Nous pouvons également noter la présence d'un pic à 1550 cm^{-1} associé à l'oxygène moléculaire sur l'échantillon irradié et l'échantillon non irradié. Le fait que l'oxygène moléculaire soit détecté dans l'échantillon non irradié met en doute l'hypothèse selon laquelle sa présence est liée à des changements structuraux causés par l'irradiation (§ 2.2.5 chapitre II).

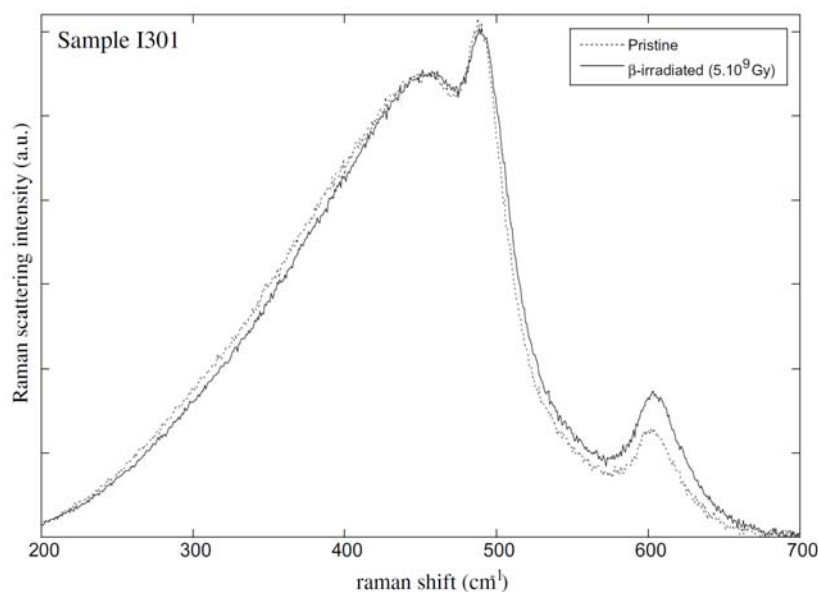


Figure II-5. Spectres Raman d'un verre de silice amorphe avant et après irradiation avec des électrons (5.10^9 Gy) dans la région de $200\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ après soustraction de la ligne de base [67].

Des résultats similaires mais avec des modifications beaucoup plus prononcées ont été obtenus avec d'autres types d'irradiations. En effet l'irradiation de la silice amorphe avec des neutrons [74], des particules α (5,5 MeV) [75] ou des ions Krypton (74 MeV) [76] montre un décalage de 25 cm^{-1} à 35 cm^{-1} vers les hautes fréquences de la position de la bande située à 450 cm^{-1} ainsi qu'une forte augmentation de l'intensité de la bande D2 située à 602 cm^{-1} . Cette dernière modification a pour conséquence une augmentation du nombre d'anneaux plans à 3 tétraèdres ($\theta=130,5^\circ$) au détriment d'anneaux contenant plus de tétraèdres. Cet argument a par ailleurs été retenu pour expliquer la baisse d'environ 11° de la valeur moyenne de l'angle Si-O-Si mesurée par le biais de la spectroscopie infra rouge et de la résonance magnétique nucléaire après irradiation avec des neutrons [74]. Un décalage de la bande D1 (490 cm^{-1}) et de la bande D2 vers les hautes fréquences a été mesuré sur les spectres des verres irradiés avec des particules α [75] et avec des ions Krypton [76]. Une augmentation de l'intensité du pic à 490 cm^{-1} , associée à l'augmentation du nombre d'anneaux à 4 tétraèdres a en plus été observée dans ces deux derniers travaux.

Quelque soit la nature des irradiations, la structure de la silice amorphe subit des modifications semblables. Toutefois, ces résultats mettent en évidence une concentration de défauts beaucoup plus importante avec des collisions nucléaires qu'avec des interactions électroniques. Le décalage vers les hautes fréquences de la bande D1 et l'augmentation de l'intensité du pic D2 ont été associés à une diminution de la taille des anneaux silicatés et notamment à une augmentation du nombre d'anneaux à 3 tétraèdres SiO_4 . Ces changements structuraux sont en accord avec la densification du verre de silice sous irradiations [67], [74], [77].

Les modifications structurales sous irradiations peuvent être associées à des variations macroscopiques observées dans la silice vitreuse. Nous allons maintenant nous pencher sur les variations de densité du verre de silice SiO_2 survenues au cours de différents types d'irradiations.

2.1.3. Variation de la densité

De nombreuses études montrent une densification du verre de silice sous irradiations. Une augmentation de +3,3% de la densité a été récemment mesurée par Mendoza et al. sur un verre de silice irradié par des ions Kr de 74 MeV [76]. Des résultats similaires ont été obtenus avec des simulations par dynamique moléculaire [78] ou bien avec des irradiations aux neutrons rapides [74], [79], [80]. Dans le cas des irradiations aux neutrons rapides, la densité du verre augmente rapidement d'environ +3% à partir d'une fluence de 2×10^{19} neutrons/cm² pour se stabiliser autour d'une variation de densité de +2,7% à une fluence de 2×10^{20} neutrons/cm² (Figure II-6). Des valeurs de densifications du même ordre de grandeur ont été obtenues avec des ions Au [81]. La densification du verre de silice a aussi été observée pour des irradiations aux électrons [82] ou par des rayonnements γ [48], [74].

Ainsi, les pertes d'énergies par ionisation ou par collisions nucléaires entraînent toutes deux une densification de la silice vitreuse. Cependant les collisions nucléaires sont beaucoup plus efficaces ; en effet la valeur de la densité atteint une saturation pour une énergie de 1×10^{21} keV/cm³ déposée sous formes d'interactions nucléaires ou bien pour une énergie de 6×10^{23} keV/cm³ déposée sous formes d'interactions électroniques [48], [74].

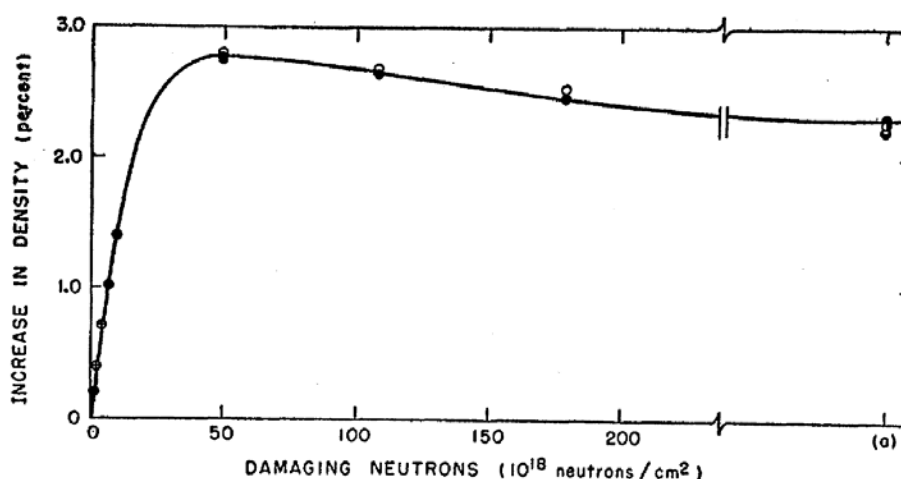


Figure II-6. variation de la densité (points noirs) d'un verre de silice en fonction de la fluence des neutrons rapides [79].

L'irradiation du verre de silice de grande pureté entraîne généralement une augmentation de la densité du verre quelque soit la nature des irradiations. La Figure II-6 représente le cas d'un verre de silice pur où la densité augmente de façon continue avec la dose déposée avant d'atteindre un seuil. Cependant, la variation de la densité est différente pour des verres de silices de moins grande pureté.

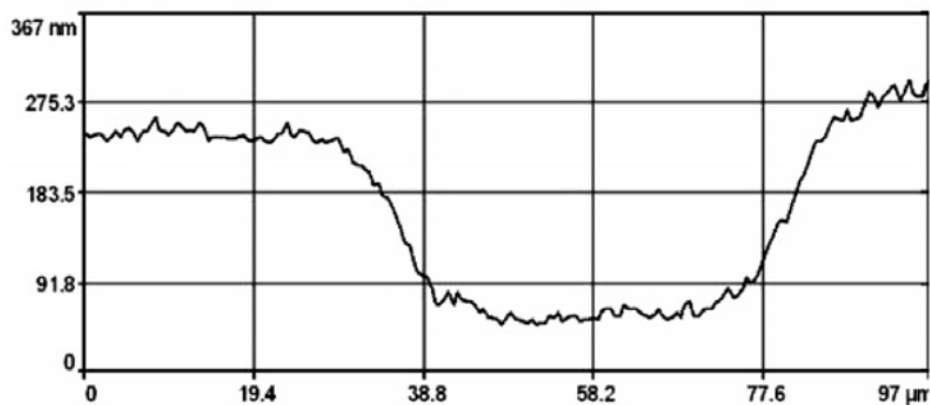
2.1.4. Effet des impuretés et des alcalins dans la variation de la densité

Sous irradiations aux électrons, les verres de silices riches en OH présentent un gonflement à faibles doses et une densification à plus fortes doses [83]. Une densification précédé d'un léger gonflement aux plus faibles doses a aussi été observée avec des irradiations γ [84] ou avec des électrons pulsés [82] sur ces mêmes types de verre.

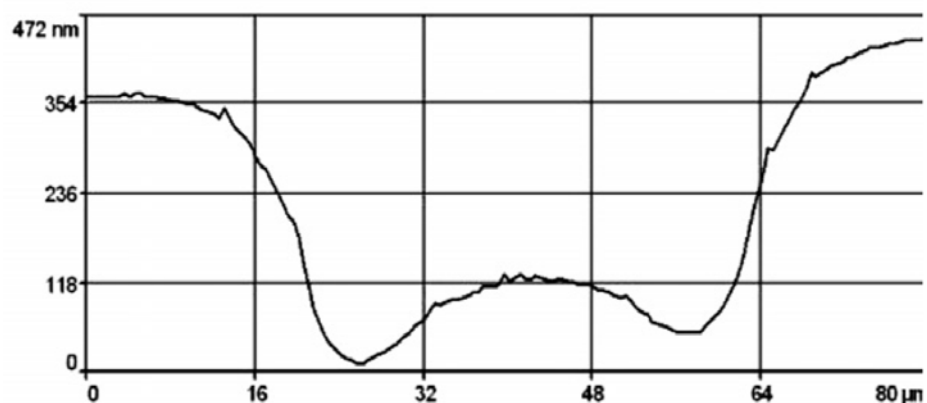
Une influence de la dose sur la variation de la densité a également été mise en évidence pour les verres silicatés contenant des alcalins. Une expansion à faible dose suivie d'une densification à plus fortes doses a été observée par Arnold et al. [85] sur un verre binaire $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ irradié aux ions lourds. Cette variation de la densité est liée à la migration des ions alcalins sous irradiations. En effet des analyses réalisées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ou bien par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ont montré une migration des ions alcalins sous irradiations β [86]–[89] ou avec des ions [89]–[91]. Selon la composition du verre et la nature de l'ion incident, la migration peut se faire vers la surface irradiée ou bien vers le volume non irradié. L'irradiation aux électrons de verres à vitres commerciaux a engendré une augmentation de Ca dans la surface irradiée et une migration du sodium depuis la zone irradiée vers la zone non irradiée [88], [89]. L'irradiation de ce même verre avec des protons a provoqué une déplétion de Ca et une augmentation de Na dans la surface irradiée [89]. Pour les irradiations β , la migration des ions alcalins est gouvernée par la création d'un champ électrique tandis que pour les ions lourds il s'agit d'un mécanisme d'expulsion préférentielle [90]. Dans les deux cas, il est fort possible que l'irradiation modifie la composition du verre au-delà du volume irradié [88], [90]. Le taux de migration des ions alcalins est cependant moins important dans les verres alcalins mixtes comme $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ que dans les verres alcalins binaires [87], [92]. La

migration des ions alcalins sous irradiation est également inhibée avec l'ajout d'alumine dans la mesure où leur rôle de modificateurs change pour devenir compensateur de charges autour des tétraèdres AlO_4 [93].

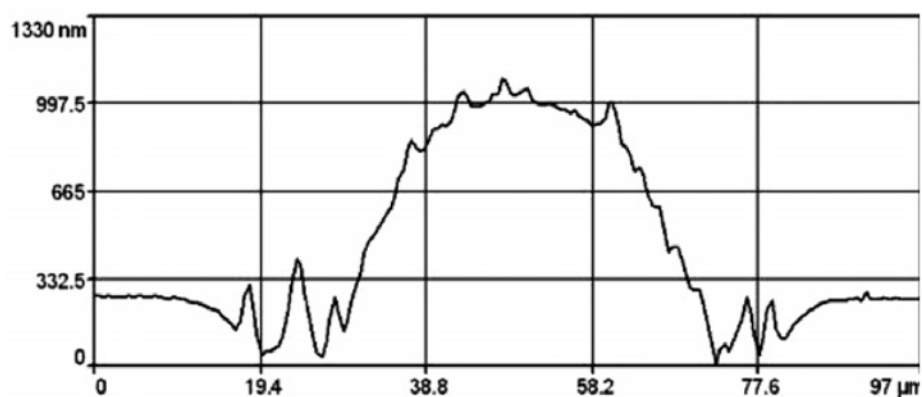
Les verres de silicates d'alcalins irradiés avec des ions lourds présentent une variation de densité similaire à celle observée pour des verres de silices non pures, qui eux aussi peuvent être caractérisés par une densification qui est précédée d'un gonflement sous irradiations. Une analogie peut être faite entre l'influence des impuretés et des ions alcalins dans la variation de la densité du verre sous irradiations aux ions lourds. Cependant, l'irradiation aux électrons d'un verre binaire de silicate de potassium (15% mol K_2O , 85% mol SiO_2) à des énergies comprises entre 7 et 50 keV [94] montre une variation de densité qui va dans le sens opposé de celles observés dans le verre d'alcalin irradié aux ions lourds [85]. En effet, dans cette étude le changement de volume observé par AFM (microscope à force atomique) montre une densification à faible dose suivie d'un gonflement à plus fortes doses (Figure II-7). Les analyses XPS montrent également une nette augmentation de la concentration en potassium dans la surface irradiée du verre [86].



(a)



(b)



(c)

Figure II-7. Évolution de la morphologie d'un verre alcalin K_2O-SiO_2 en fonction de la dose reçue avec des électrons de 50 keV. Les lignes représentent le profil en z mesuré par AFM à l'endroit du spot d'électrons de $60 \mu m$. Les doses d'électrons sont de (a) $1,27 \text{ kC/m}^2$, (b) $10,6 \text{ kC/m}^2$ et (c) $63,7 \text{ kC/m}^2$. D'après [94].

Pour les auteurs [94], le gonflement observé à fortes doses serait due à une réorganisation du réseau vitreux dépourvu d'ions alcalins et à la formation d'anneaux de plus grandes tailles. Cependant, les différents travaux réalisés avec des irradiations β sur

des verres de silices SiO_2 (contenant différents teneurs en OH) montrent une diminution de la taille moyenne des anneaux silicatés avec en particulier une augmentation du nombre d'anneaux composés de 3 et 4 tétraèdres [67].

Une augmentation du degré de polymérisation du réseau silicaté a été également mise en évidence par Neuville et al. sur des verres mixtes alcalino-terreux $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ soumis aux irradiations β [95]. L'analyse des spectres Raman montre une diminution de la valeur moyenne de l'angle T-O-T (avec T correspondant à Si ou Al) synonyme d'une diminution de la taille moyenne des anneaux. Par ailleurs, la déconvolution du spectre dans la zone de fréquence attribuée à la vibration des tétraèdres SiO_4 Q^n (n étant le nombre d'oxygènes pontants à Si) montre une augmentation du rapport Q^3/Q^2 et une augmentation des espèces Q^4 , ce qui est significatif d'une polymérisation. L'apparition, après irradiation, d'une bande à 1550 cm^{-1} révélatrice de la présence d'oxygène moléculaire conforte aussi l'hypothèse d'une polymérisation : $2 \text{ Si-O}^- \rightarrow \text{Si-O-Si} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$ [95].

Pour résumer, la densité des verres de silices SiO_2 augmente sous fortes doses quelque soit le type d'irradiation (β , neutrons ou ions lourds). Cette densification peut être expliquée par la diminution de la taille des anneaux de tétraèdres SiO_4 et plus particulièrement par l'augmentation du nombre d'anneaux composés de 3 ou 4 tétraèdres [67]. En ce qui concerne les verres alcalins, la variation de densité semblerait être gouvernée par la migration des ions alcalins. Des irradiations aux ions lourds de verres alcalins montrent une densification précédée d'un gonflement, de manière similaire à ce qui est observé pour les verres de silices contenant des impuretés. Sous irradiations β , les verres d'alcalins ont tendance à gonfler sous fortes doses alors que l'analyse des spectres Raman de verres alcalino-terreux irradiés avec des électrons montre une polymérisation du réseau vitreux. De ce fait il est important de souligner que la polymérisation du réseau vitreux qui est souvent reliée à une densification n'est pas toujours en adéquation avec l'évolution des propriétés macroscopiques mesurées. En effet, la formation de volumes libres au sein d'un réseau de plus en plus connecté (Q^4) peut induire une baisse de densité. Il est important de rappeler que l'ordre dans les verres est très local, et que d'autres mécanismes (micro-fissures, formation de bulles,

cristallisation, séparation de phases) peuvent influencer le comportement macroscopique du verre sous irradiations.

2.2. Comportement du verre nucléaire sous irradiation

En France tout comme dans la plupart des autres pays ayant opté pour le retraitement des combustibles usés, le confinement des déchets nucléaires hautement radioactifs se fait dans une matrice de verre borosilicatée. Les études menées depuis les années 1970 en Europe, aux États-Unis et au Japon montrent que les propriétés du verre nucléaire sont affectées par les irradiations et plus particulièrement par les désintégrations α des actinides mineurs [48]. En ce qui concerne le verre de confinement R7T7, l'étude de l'effet des irradiations a été principalement menée par le commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA). Il en résulte que les irradiations entraînent des changements structuraux qui ont des conséquences sur les propriétés macroscopiques du verre tels que sa densité, sa dureté, son module élastique, sa ténacité etc. Pour comprendre l'évolution des propriétés structurales et mécaniques, des études ont été réalisées non seulement sur le verre nucléaire mais aussi sur des verres borosilicatés de compositions plus simples. L'impact des irradiations sur la durabilité chimique du verre nucléaire est aussi un point important que nous aborderons dans cette étude bibliographique.

2.2.1. Variation de la densité

2.2.1.1. Verre nucléaire

La variation de densité des différents types de verres nucléaires soumis à des irradiations montre que ceux-ci peuvent présenter soit gonflement, soit une densification maximale à hauteur de $\pm 1\%$ [48], [51]. En reportant la variation de densité en fonction de la proportion relative d'alcalins contenus dans chaque verre, Ewing et al. [51] ont pu constater que le changement de volume observé est en partie lié à la teneur en alcalin contenu dans celui-ci. Les verres borosilicatés ayant un ratio alcalin/silicium faible ont tendance à gonfler. Réciproquement, les verres possédant un rapport alcalin/silicium élevé présentent une densification sous irradiations [51].

L'effet des désintégrations α sur le verre R7T7 a été récemment étudié par Peugeot et al. sur des verres dopés avec des actinides mineurs à vie courte. L'incorporation d'un verre SON68 (simulant non actif du verre R7T7) avec différentes teneurs en $^{244}\text{CmO}_2$, leur a permis d'étudier l'évolution de la densité du verre R7T7 pour différentes doses et débits de doses α [96]–[98]. Le nombre de désintégrations α cumulées dans le verre dopé avec la plus forte concentration en $^{244}\text{CmO}_2$ est équivalent à ce qu'on devrait retrouver dans un verre nucléaire stocké pendant une durée d'environ 100 000 ans [98] (Figure II-8).

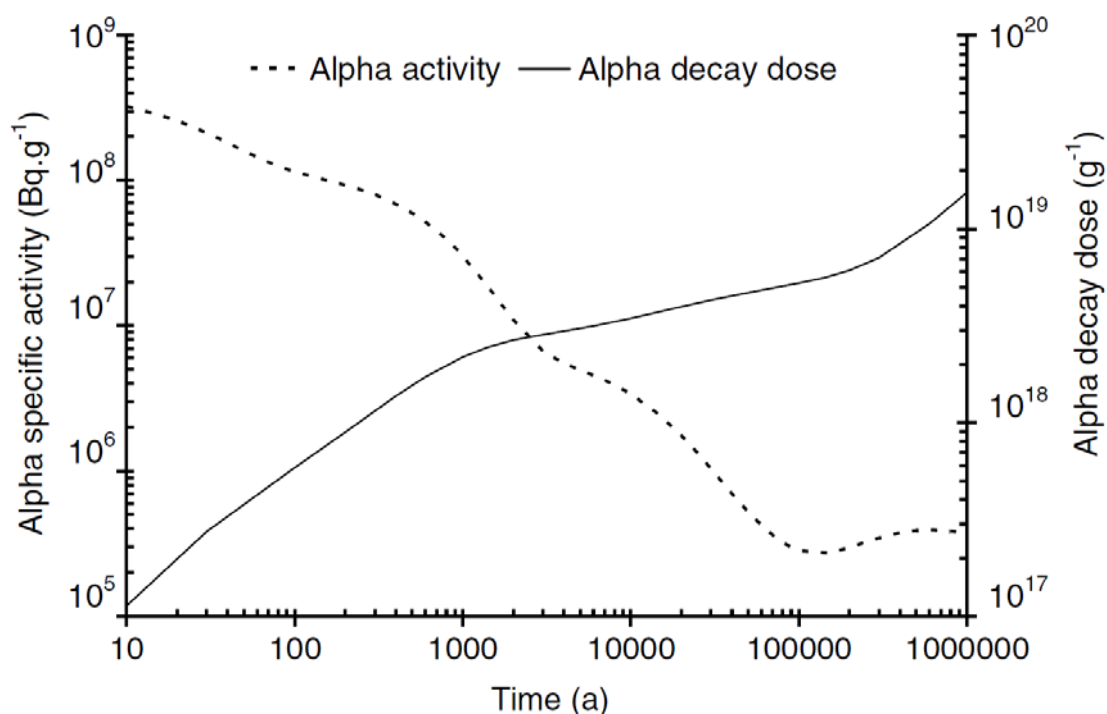


Figure II-8. Évolution de l'activité alpha et de la dose alpha en fonction du temps dans les verres de stockages industriels actuels [52].

Les résultats présentés sur la Figure II-9 montrent que les désintégrations α provoquent une baisse de la densité du verre R7T7 jusqu'à une dose intégrée de 2×10^{18} α/g , valeur de seuil à partir de laquelle la variation relative de la densité se stabilise autour de -0,6% quelque soit la concentration en $^{244}\text{CmO}_2$ introduite dans le verre. Des variations du même ordre de grandeur ont été mesurées par Matzke et al. [50] sur des verres SON68 et GP98/12 (verre allemand) dopés, à savoir une baisse de densité maximale d'environ -0,6%. Ces valeurs sont aussi en accord avec celles mesurées par Banba et al. sur des verres japonais dopés en ^{238}Pu et ^{244}Cm [99], [100].

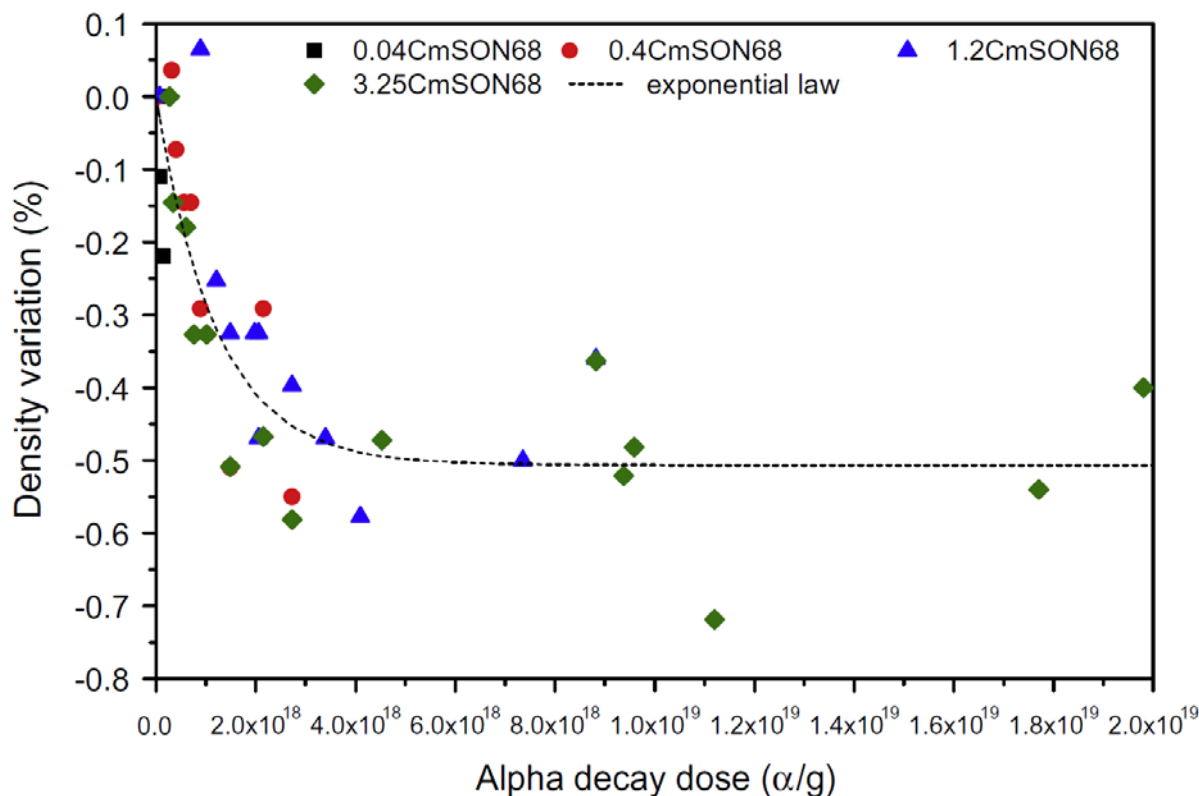


Figure II-9. Variation de la densité relative en fonction de la dose α cumulée dans les verres SON68 dopés avec différentes teneurs en $^{244}\text{CmO}_2$ [98].

Les variations de densités mesurées avec des irradiations externes rejoignent celles obtenues pour les verres dopés. Une baisse de densité similaire (-0,7%) a été mesurée par Fares [101] en irradiant un verre SON68 par des neutrons thermiques $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$. L'irradiation avec des ions Au entraîne des variations un plus élevées. La densité du verre SON68 baisse d'environ -1,5% à -2% quelque soit l'énergie des ions Au incidents [55], [96], [98].

Les irradiations externes simulent bien les variations de propriétés observées dans les verres dopés. Afin de comprendre si l'origine des variations de propriétés macroscopiques du verre est liée aux interactions électroniques ou bien aux collisions nucléaires, Peugeot et al. [52], [96], [98], [102] ont irradié des plaques de verres SON68 avec des particules α et des ions lourds. L'irradiation avec des ions He permet de simuler l'impact des interactions électroniques tout en maintenant un niveau d'endommagement nucléaire faible, contrairement aux ions lourds qui simulent l'effet des collisions nucléaires.

	Enucl (keV/cm ³)	Eelec (keV/cm ³)	$\Delta\rho/\rho$	$\Delta\rho/\rho$ min	$\Delta\rho/\rho$ max
Irradiations Au	6.7 10 ¹⁹	2.4 10 ²⁰	-0,8	-0,6	-1
	1.2 10 ²¹	4.3 10 ²⁰	-1,1	-0,9	-1,3
	2.6 10 ²⁰	9.4 10 ²⁰	-1,5	-1,2	-1,8
	6.7 10 ²⁰	2.4 10 ²¹	-1,7	-1,3	-2,0
	5.0 10 ²¹	1.8 10 ²²	-2,1	-1,6	-2,3
	1.6 10 ²²	5.7 10 ²²	-1,7	-1,2	-2,2
Irradiation Si	4.0 10 ²¹	3.5 10 ²³	-0,7	-0,6	-0,8
Irradiation He	-	1.8 10 ²³	-0,08	-0,04	-0,12

Figure II-10. Variation relative de la densité du verre SON68 en fonction de la dose électronique ou nucléaire déposée par des faisceaux d'ions externes [96].

Sur le même domaine d'énergie nucléaire déposée, l'irradiation avec des ions lourds provoque une variation de densité proche de celle observée dans le verre dopé en curium [55], [96], [98]. Cependant aucune variation de densité (mais aussi de dureté) n'a été constatée après irradiation avec des ions He (Figure II-10). Pour les auteurs, ces résultats tendent à montrer que l'origine des modifications de propriétés macroscopiques (densité et dureté) observées dans les verres dopés provient des interactions nucléaires produites par les noyaux de reculs.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Abbas qui a mesuré une baisse de densité de l'ordre de -1% sur un verre borosilicaté irradié avec des ions He de 1MeV [53]. Par ailleurs, certains auteurs soutiennent l'idée selon laquelle le gonflement du verre est principalement dû aux interactions électroniques [85], [103].

2.2.1.2. Verres borosilicatés de compositions simples

Le verre nucléaire R7T7 étant composé d'une trentaine d'oxydes, la compréhension des mécanismes fondamentaux à l'origine des variations de propriétés macroscopiques reste complexe. C'est pour cette raison que de nombreuses études ont également été réalisées sur des verres borosilicatés de compositions plus simples. Dans la plupart du temps, les verres simples sont constitués des 3 à 6 oxydes (SiO₂, Na₂O, B₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃, CaO) majoritairement contenus dans le verre R7T7.

Sous irradiation, les verres borosilicatés de compositions simples présentent des comportements similaires aux verres nucléaires. Un gonflement d'environ 1% a été mesuré par Abbas [53] sur des verres à 4 et 6 oxydes irradiés avec des ions hélium de 1 MeV et Krypton de 2,1 MeV .

Dans son travail de thèse, De Bonfils a étudié l'évolution des propriétés de verres simples irradiés avec des ions He et Au [55]. Comme indiqué sur le Tableau II-1, les irradiations aux ions Au ont provoqué un gonflement de 1 à 3% des verres CJ1, CJ3 et CJ7 [55], [98]. En accord avec ce qui a été mesuré dans les verres dopés, une saturation est observée aux alentours d'une dose nucléaire de 2×10^{20} KeV/cm³ équivalente à celle déposée par 2×10^{18} α /g.

verre	Si	Na	B	Al	Ca	Zr	O	fraction B ^{IV} (%)	gonflement (%)
CJ1	18,2	7,6	9,7	-	-	-	64,5	72,0	3
CJ3	16,7	7,0	8,9	2,1	1,6	-	69,6	51,0	2
CJ7	16,8	7,1	9,0	2,1	-	0,5	64,5	50,0	1

Tableau II-1. Composition des verres CJ1, CJ3 et CJ7 exprimées en % molaire élémentaire. Le gonflement a été mesuré sur les verres irradiés avec des ions Au de 2,1 MeV à l'aide d'un interféromètre optique [55]. La fraction de Bore tétracoordonnés contenue dans chacun de ces verres a été estimée avec une précision de 2% à partir des spectres MAS NMR ¹¹B.

Le Tableau II-1 montre que la densité du verre irradié dépend à la fois de la quantité d'alcalins, de formateurs (Si, B et éventuellement Al) et plus particulièrement du rôle du sodium. Dans le réseau, le sodium peut être un compensateur de charge pour les atomes de bore tétracoordonnés B^{IV} ou bien autour des atomes d'aluminium. Le sodium peut aussi être modificateur et former des oxygènes non pontant NBO en brisant des liaisons Si-O-Si. Selon l'auteur [55], le gonflement sous irradiation est expliqué selon le formalisme donné par Sen et al. [104] et Delaye et al. [78]:



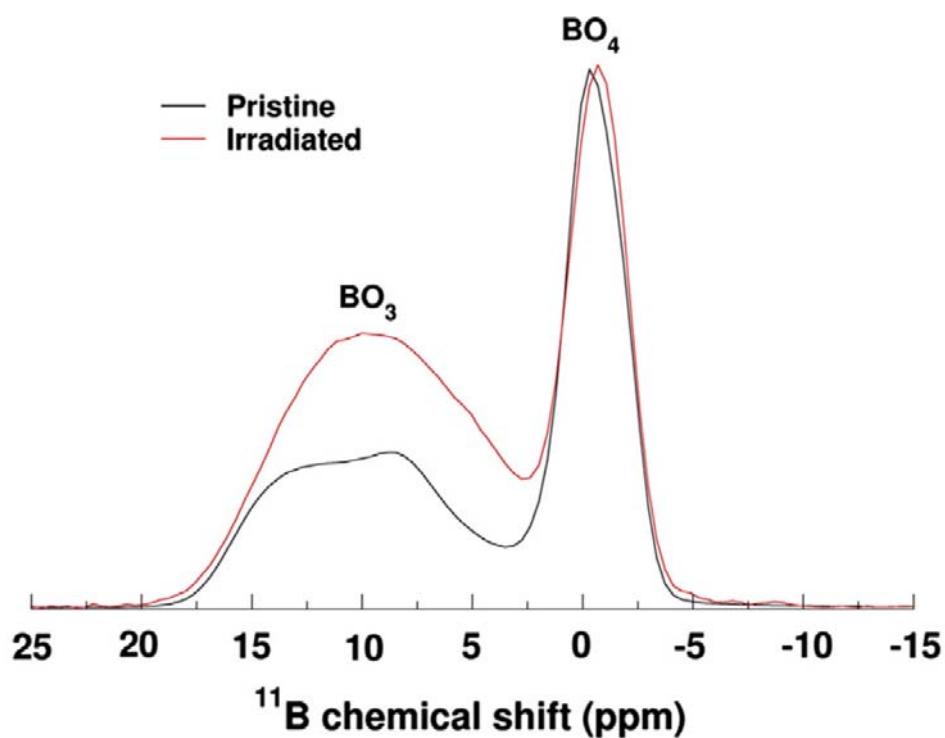
Sous irradiation, le sodium principalement compensateur de charge autour des entités BO₄, migre et devient modificateur de réseau. Processus au cours duquel des entités BO₄

se transforment en BO_3 avec la formation d'oxygènes non pontants NBO. Il en suit une dépolymérisation du réseau qui résulte d'une transformation d'espèces Q^n en Q^{n-1} . Dans ce processus, le passage de BO_4 à BO_3 entraîne une zone d'expansion (gonflement) du réseau boraté tandis que la dépolymérisation autour des atomes de silicium entraîne une densification qui, selon les auteurs, est expliquée par une distance Si-NBO plus petite que celle de Si- $\text{O}_{\text{pontant}}$ [105]. Le gonflement des verres CJ1, CJ3 et CJ7 irradiés aux ions Au serait donc dû à l'augmentation de la concentration du bore trigonale qui serait agencé de manière moins compact que le bore tétraédrique [76].

Le changement de coordination du bore a été confirmé par l'analyse RMN MAS ^{11}B de poudres de verres borosilicatés irradiées aux ions lourds [76], [98] ou aux électrons [106]. Les deux types d'irradiations provoquent une augmentation du rapport BO_3/BO_4 comme indiqué sur les spectres MAS ^{11}B (Figure II-11 et Figure II-12). Dans le cas des irradiations aux électrons, les analyses XPS mettent par ailleurs en évidence une nette diminution de Na sur la surface irradiée du verre (Figure II-13). Ce qui tend une nouvelle fois à montrer que la migration des cations alcalins est au cœur des modifications de propriétés macroscopiques observées dans les verres alcalins ou borosilicatés.

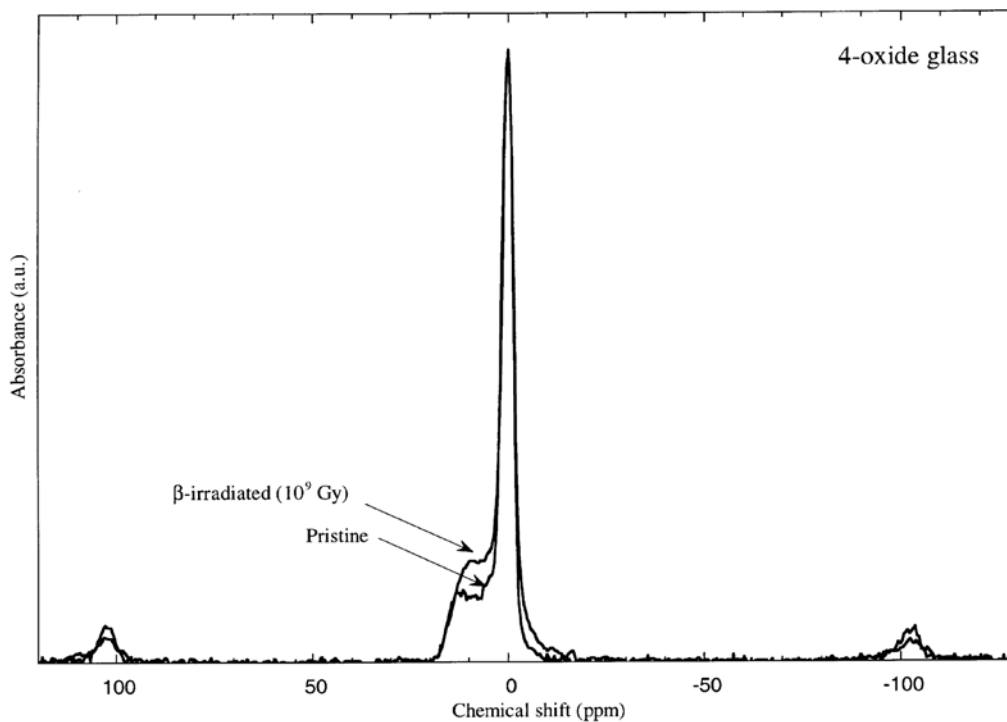
Un décalage d'environ 4 ppm vers les valeurs positives a été mesuré sur les spectres RMN MAS ^{23}Na (Figure II-14) après irradiations avec des ions lourds [76]. Ce décalage représente le changement du rôle de Na qui passe de compensateur de charge à modificateur de réseau [107], [108]. Le déplacement du spectre MAS ^{29}Si (Figure II-14) vers les valeurs moins élevées est associé à l'augmentation des espèces Q^3 au détriment des espèces Q^4 , autrement dit à une dépolymérisation du réseau silicaté [76], [109], [110]. Concernant l'aluminium, les récentes études montrent que son environnement est modifié sous irradiation aux ions lourds et aux électrons. Après irradiation avec des ions Xe, les spectres RMN MAS ^{27}Al font apparaître deux nouvelles bandes situées à 20 ppm et à 5 ppm (Figure II-14). Ces pics ont été respectivement attribués aux espèces AlO_5 et AlO_6 qui se seraient formées afin de compenser la perte de charge provoquée par la migration des ions Na compensateurs durant l'irradiation. L'augmentation du nombre de coordination de l'aluminium montre qu'une partie de celle-ci passe du rôle de formateur (AlO_4) à modificateur (AlO_5 et AlO_6) [111].

Dans le cas des irradiations aux électrons, le spectre RMN MAS ^{27}Al fait uniquement apparaître un élargissement de la bande AlO_4 attribué à une augmentation du désordre autour de l'aluminium [106]. Pour les auteurs, le fait qu'il n'y ait pas eu de formation d'unités AlO_5 ou AlO_6 sous irradiation β signifie que les Na compensateurs de charges des unités AlO_4 ne migrent pas. En contenant une partie du sodium sous forme de compensateurs de charges (sous irradiations β), l'aluminium permet de limiter les changements de propriétés macroscopiques des verres induites par la migration des ions Na [55], [92].



(a)

Figure II-11. Spectres RMN MAS ^{11}B d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant et après irradiation avec des ions Au [98].



(b)

Figure II-12. Spectres RMN MAS ^{11}B (a) d'un verre borosilicaté à 4 oxydes avant et après irradiation avec des électrons [106].

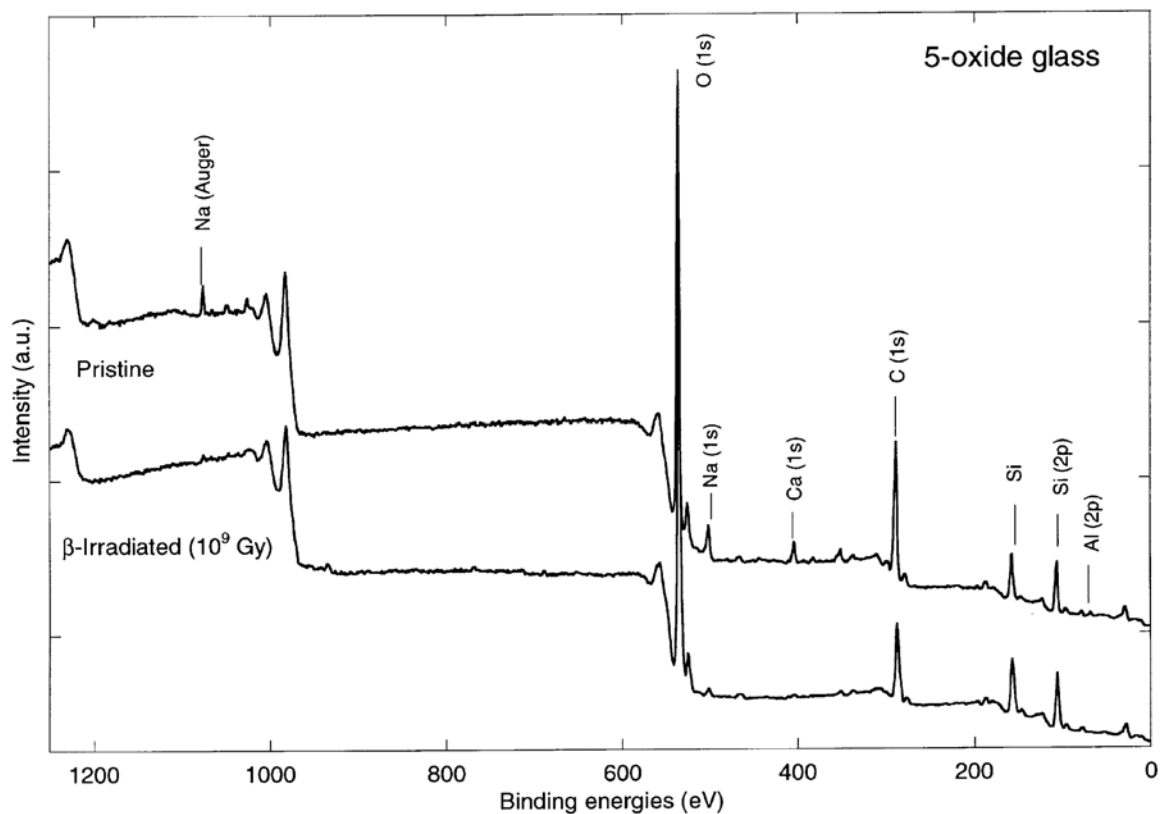


Figure II-13. Spectre XPS d'un verre borosilicaté à 5 oxydes avant et après irradiation aux électrons [106].

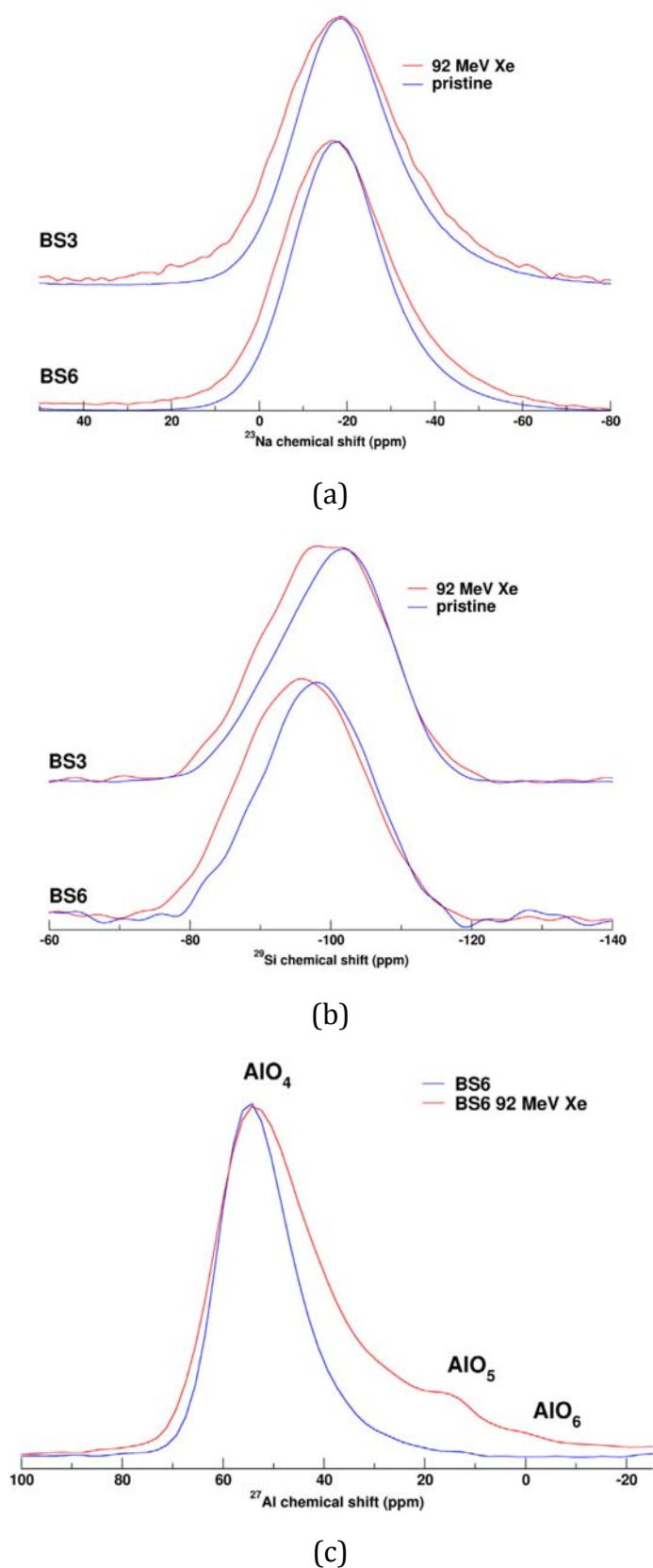


Figure II-14. Spectres RMN MAS (a) ^{23}Na , (b) ^{29}Si d'un verre borosilicaté à 3 oxydes et 6 oxydes avant et après irradiation avec des ions Xe de 92 MeV. (c) spectre RMN MAS ^{27}Al d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant et après irradiation avec des ions Xe [76].

Dans une étude récente réalisée sur des verres borosilicatés à 3 et 6 oxydes irradiés avec des ions lourds, Mendoza et al. [76] ont en plus montré un lien direct entre la valeur du gonflement mesuré et la proportion de BO_3 créée durant l'irradiation. La concentration de BO_3 a été quantifiée par RMN MAS pour un verre à 3 et 6 oxydes avant puis après irradiation. La concentration de BO_3 a augmenté deux fois plus dans le verre à 3 oxydes (+65%) que dans le verre à 6 oxydes (+32%). De même, le gonflement mesuré pour le verre à 3 oxydes (2,4%) est deux fois plus élevé que celui mesuré pour le verre à 6 oxydes (1,3%).

Delaye et al. ont étudié le comportement d'un verre borosilicaté à 3 oxydes (CJ1) à l'aide de la modélisation par dynamique moléculaire [78]. Les dégâts d'irradiations ont été simulés avec des ions lourds de 600 eV. Les résultats obtenus montrent que l'évolution des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) et structurales du verre saturent à partir d'une dose qui est équivalente à $2 \times 10^{18} \alpha/\text{g}$ dans un verre de stockage. Ils mettent par ailleurs en évidence : une baisse de densité d'environ 4% ; une augmentation d'espèces BO_3 et d'entités Q^3 au détriment d'espèces BO_4 et d'entités Q^4 respectivement, une augmentation du nombre de Na modificateurs ; une diminution de l'angle moyen T-O-T (avec T correspondant à Si ou B) et une diminution de la taille moyenne des anneaux constitués de tétraèdres SiO_4 . Ces résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales rapportées dans les paragraphes précédents où les auteurs mettent en avant une diminution du nombre de coordination du bore et une dépolymérisation du réseau de silice.

Les résultats de modélisation par dynamique moléculaire obtenus par Deladerriere et al. [112] sont cohérents avec ceux de Delaye et al. [78]. Les auteurs [112] ont étudié l'évolution de la structure du verre CJ1 après avoir artificiellement augmenté ou baissé son volume initial (Figure II-15). Les résultats ont été comparés aux simulations du verre endommagé par des collisions nucléaires. Dans le verre irradié et dans le verre dont le volume a été artificiellement augmenté de 5%, la proportion d'unités BO_3 augmente alors que celle des unités BO_4 diminue. Dans le verre artificiellement compacté de 5%, c'est le phénomène inverse qui se produit, à savoir une augmentation des unités BO_4 au détriment des unités BO_3 . En outre, les simulations mettent en évidence une baisse de la distance B-O dans le verre irradié. Cette baisse est due à

l'augmentation du rapport BO_3/BO_4 . La distance de la liaison B-O est plus petite dans les unités BO_3 (1,37 Å) que dans les unités BO_4 (1,47 Å) [113]. Ces hypothèses confortent l'idée selon laquelle le gonflement des verres borosilicatés sous irradiations α est en partie dû à la diminution du nombre de coordination du bore.

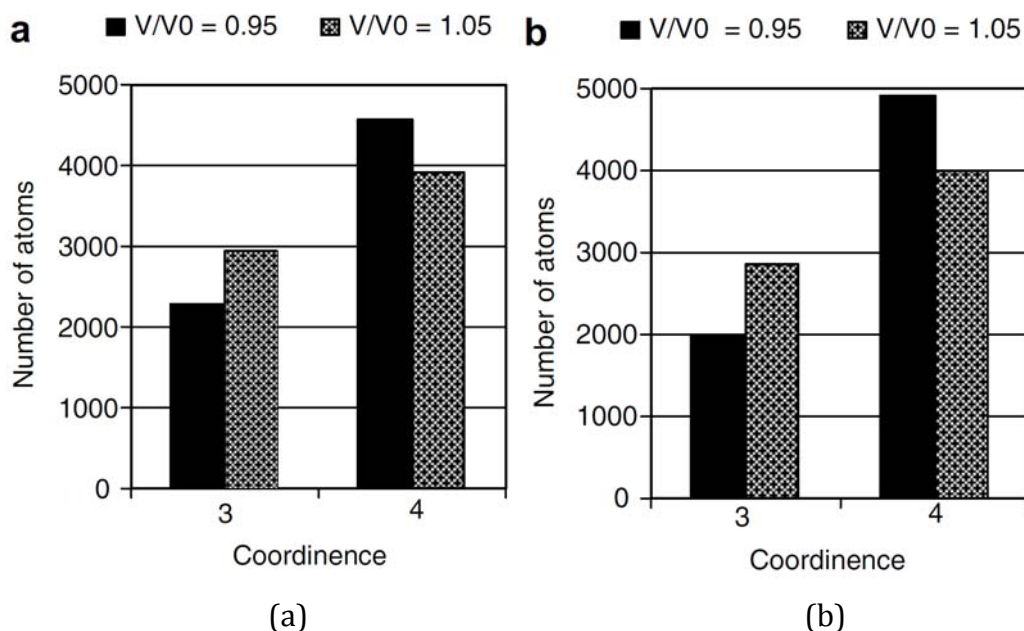


Figure II-15. Coordination du bore dans un verre CJ1 obtenue avec la modélisation par dynamique moléculaire, dans le cas où (a) le volume initial du verre a été artificiellement augmenté ($V/V_0=1,05$) et baissé de 5% ($V/V_0=0,95$), (b) avant et après endommagement par des collisions nucléaires [112].

Les irradiations externes comme les irradiations internes induisent une baisse de la densité du verre R7T7. Toutefois, pour certains auteurs, l'origine du gonflement observé est due à la présence de bulles d'hélium ou d'oxygène dans le verre.

2.2.2. Formation de bulles

En étudiant la microstructure d'un verre de type R7T7 dopé en curium et en plutonium, Inagaki et al. [100], [114] ont visualisé des pores de $0,2\mu\text{m}$ par microscopie électronique à Balayage (MEB) qu'ils attribuèrent à des bulles d'hélium. À partir de la taille et de la densité des pores, ils estimèrent que la variation de volume causée par les bulles est de 0,51%. Des pores de $0,2\mu\text{m}$ ont également été observés par Sato et al. [115] suite à l'irradiation en réacteur par la réaction $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ de verres borosilicatés de compositions semblables au verre SON68.

Après irradiation des verres avec des ions et des électrons, De Natale et al. [116] ont pu constater un lien entre la nature des irradiations et l'aspect des bulles d'oxygène observées au microscope électronique à transmission (MET). L'aspect et la répartition des bulles dépendent de la température et du type d'irradiation [116]. Par ailleurs les auteurs ont proposé un processus [117], [118] pouvant conduire à la formation de bulles. Selon ce processus, les irradiations entraînent tout d'abord une ionisation des espèces mobiles. La migration des cations entraîne ensuite la formation de zones enrichies en oxygène et appauvries en cations. Des molécules d'oxygène se forment alors dans les zones riches en oxygène. La présence d'oxygène moléculaire a d'ailleurs été mise en évidence sur des verres borosilicatés irradiés aux électrons [119].

Cependant, ces résultats sont en contradiction avec de nombreuses autres études. Dans son travail de thèse, Fares [101] a étudié l'effet des irradiations sur la microstructure du verre R7T7 dans différentes conditions opératoires. Les caractérisations par des analyses MEB et/ou MET à la fois de verres SON68 implantés par des ions He à différentes températures, dopés en curium ou irradiés en réacteurs, ont toutes révélé des microstructures homogènes sans traces de pores ou de bulles d'hélium, et cela jusque une échelle de 10 nm. De même, les analyses effectuées par Matzke et al. [50] ou Peugeot et al. [98] sur des verres dopés en curium ou irradiés avec des neutrons [120] n'ont montré aucun effet des irradiations sur la microstructure du verre.

Les divers travaux menés sur la caractérisation de la microstructure des verres irradiés montrent que la formation de bulles n'est pas reproductible d'une expérience à l'autre. La formation de bulles semble faire intervenir une combinaison de paramètres (concentration d'hélium, flux, température, endommagement du verre) dont l'impact de chacun n'est à l'heure actuelle pas tout à fait connu. Par ailleurs leur caractérisation fait appel à des méthodes d'observations (microscopie électronique) et de préparations qui peuvent elles mêmes être à l'origine de la formation de bulles ou d'artéfacts. En outre, Il n'est pas certifié que les pores observés soient provoqués par des bulles. La présence de pores n'est pas forcément imputable à un gonflement puisque des pores de 0,2 μm ont également été observés dans des verres ayant présenté une densification sous irradiation [115]. À ce jour, il est donc difficile de conclure avec certitude sur une éventuelle formation de bulles dans les verres nucléaires.

2.2.3. Évolution des propriétés mécaniques

2.2.3.1. Évolution de la dureté

La dureté du verre R7T7 sous irradiations a été étudiée par Peugeot et Al. [52], [96]–[98], [102] sur un verre SON68 dopé en $^{244}\text{CmO}_2$ et sur des verres irradiés avec des ions lourds (Au en multi-énergie de 1 à 7 MeV et Kr de 400 keV). Dans les verres dopés la dureté baisse progressivement au fur et à mesure que le nombre de désintégrations α augmente, et ceci jusqu'à dose cumulée de 2×10^{18} α/g [52], [96]–[98], [102]. Au delà de cette dose, la dureté ne varie plus et atteint un seuil correspondant à une baisse d'environ -30% de sa valeur initiale. Cette valeur est en accord avec celle mesurée par d'autres auteurs sur des verres de même composition dopés en ^{238}Pu et ^{244}Cm [50], [121], [122]. De même, les irradiations aux ions lourds provoquent une variation de dureté semblable à celle observée dans les verres dopés, à savoir une baisse maximale d'environ -30% et une saturation aux alentours d'une énergie nucléaire déposée de 4×10^{20} keV/cm³ (équivalente à celle déposée par 4×10^{18} α/g) [52], [96], [98], [102]. Ces résultats montrent que les irradiations externes par des ions lourds simulent correctement l'endommagement des verres de stockages par les noyaux de reculs. Le fait que les résultats obtenus soient similaires quelque soit la concentration en $^{244}\text{CmO}_2$ ou quelque soit le flux des ions lourds indique par ailleurs que l'évolution de la dureté n'est pas influencée par le débit de dose.

Afin de comprendre le processus à l'origine de la modification de la dureté, Peugeot et al. ont en plus irradié le verre SON68 avec des ions hélium de 3 MeV jusqu'à une énergie électronique déposée de $3,7 \times 10^{22}$ keV/cm³, soit l'équivalent de l'énergie électronique déposée par environ 3×10^{18} α/g [96], [102]. La dureté de la zone irradiée (7 μm de profondeur), a été mesurée par des micro-indentations Vickers avec une charge de 10g et une profondeur d'indentation de 1 μm [96], [102]. Aucune variation de dureté ou de densité n'ayant été constatée sur cette dernière, les auteurs en concluent que les modifications macroscopiques observées dans le verre de stockage sont essentiellement dues aux processus balistiques des noyaux de reculs. Cependant, ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par Abbas qui a mesuré une diminution de dureté de l'ordre de -20% sur un verre borosilicaté à 4 oxydes irradié avec des ions hélium de 1

MeV [53]. Plus récemment, Yang et al. ont mesuré une baisse de dureté de -4% et de -14% sur un verre borosilicaté respectivement irradié avec des électrons de 1,2 MeV et des ions hélium de 0,5 MeV [123].

Quant aux verres borosilicatés de compositions simples, leurs propriétés mécaniques évoluent de la même façon que celles du verre R7T7. Les irradiations avec des ions lourds entraînent une baisse de dureté comprise entre -30% et -35% selon la composition du verre [53], [55], [81], [124], [125]. L'irradiation avec des neutrons en réacteur nucléaire a engendré une baisse de dureté d'environ -35% du verre CJ1 [120].

2.2.3.2. Évolution du module élastique

Concernant le module élastique, les mesures effectuées dans les verres dopés révèlent une baisse de sa valeur avec l'augmentation de la dose. En utilisant des essais de flexion biaxiale, Peugeot et al. [50,51] ont mis en évidence une diminution relative d'environ -15% du module d'Young réduit sur les verres dopés (Figure II-16). Inagaki et al. [122] ont mesuré le module élastique des verres en utilisant la méthode développée par Marshal et al. [126]. À partir des empreintes laissées par les indentations Knoop, les auteurs ont pu calculer une baisse relative ($\Delta E/E_0$) d'environ -30% du module d'Young des verres japonais en incorporant des actinides [122]. Des mesures effectuées par des ondes ultrasonores ont mis en évidence une baisse respective du module d'Young de -12% et -5% sur le verre SON68 et le verre simple CJ1 irradiés aux ions lourds.

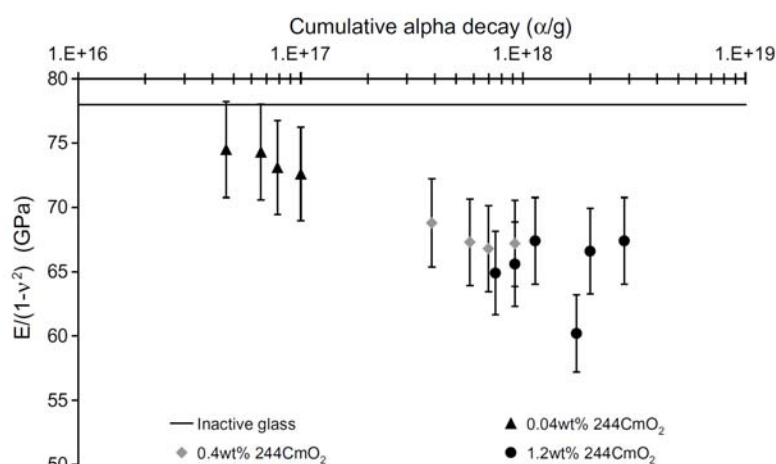


Figure II-16. Évolution du module réduit en fonction de la dose alpha cumulée dans le verre SON68 dopé en Cm [97].

2.2.3.3. Évolution de la ténacité

Verres dopés :

La ténacité fait partie de l'une des propriétés mécaniques ayant une grande importance vis-à-vis de la tenue à long terme de la matrice de confinement puisque c'est une mesure de la résistance à la propagation d'une fissure. Les mesures de ténacité des verres sont généralement réalisées par des indentations Vickers. Lors de la décharge, l'indenteur laisse une empreinte résiduelle sur la surface du verre. Les fissures créées sur les bords de l'empreinte permettent de calculer la ténacité K_C selon différentes méthodes [127]–[130]. La méthode la plus courante est celle d'Evans et al. [127] qui relie la valeur de la ténacité par indentation à la diagonale de l'empreinte et à la longueur des fissures selon l'équation ci-dessous :

$$K_C = 0,057 \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} H_v \sqrt{a} \quad \text{Équation 6}$$

où K_C est la ténacité par indentation ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), a est la moyenne de la demie-longueur des diagonales (cm), c la longueur moyenne entre le centre de l'empreinte et le bout des fissures (cm), E le module d'Young (MPa) et H_v la dureté Vickers du verre (MPa). Cette relation est valable pour des fissurations de type demi-circulaire représentées sur la Figure II-17.

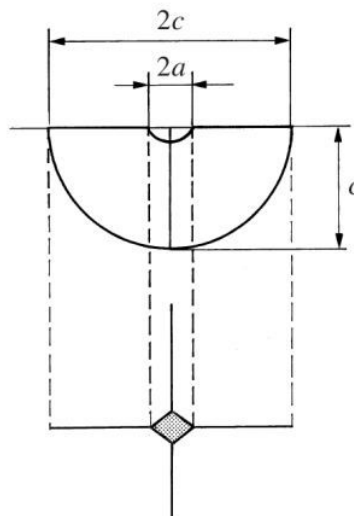


Figure II-17. Fissures d'indentations Vickers de type demi-circulaire [131].

En utilisant la méthode décrite ci-dessus, Matzke et al. [121] ont mesuré une augmentation relative ($\Delta K_C/K_{C0}$) de +100% de la ténacité par indentation dans les verres dopés R7T7 et GP98/12 (verre borosilicaté allemand). Les auteurs ont par ailleurs constaté une diminution de la probabilité de fissuration au fur et à mesure que la dose α cumulée dans le verre augmente. Une saturation de la ténacité, de la dureté (-30%) et du module élastique (-30%) a été constatée à partir d'une dose de $2 \times 10^{24} \alpha/m^3$. Pour les auteurs, l'amélioration de la résistance à la propagation des fissures peut être due à une éventuelle formation de bulles d'hélium dans le verre. En procédant de la même manière, Inagaki et al. [122] ont mesuré une augmentation relative de la ténacité par indentation d'environ +45% dans les verres borosilicatés japonais dopés en ^{238}Pu (0,96%) et ^{244}Cm (3,04%). Dans cette étude, les verres ont été stockés pendant 8 ans afin d'accumuler une dose maximale de $3 \times 10^{25} \alpha/m^3$. La saturation de la ténacité par indentation (+45%), de la dureté (-25%), et du module élastique (-30%) est atteinte pour une dose de $1 \times 10^{24} \alpha/m^3$ soit l'équivalent de $2 \times 10^{18} \alpha/g$. Là encore, les auteurs attribuent l'augmentation de la ténacité à la formation de bulles d'hélium de $0,2 \mu\text{m}$ qu'ils ont mis en évidence par des analyses MEB [114].

Les récentes études de Peugeot al. [97], [98] révèlent également une augmentation de la ténacité par indentation dans les échantillons de verre R7T7 dopés en ^{244}Cm . Les échantillons ont été indentés par des indenteurs Vickers avec une charge constante de 300 g. Les auteurs ont mesuré une diminution progressive de l'apparition de fissures sur les bords des empreintes lorsque la dose α cumulée augmente. La probabilité de fissuration qui était de 100% à 3 N pour un verre sain est passée à 50% puis à 0% sur des verres ayant respectivement cumulé une dose de $6 \times 10^{17} \alpha/g$ et $2 \times 10^{18} \alpha/g$ [97], [98]. N'ayant constaté aucune formation de bulles sur ces verres les auteurs ont avancé deux processus pouvant expliquer l'amélioration de la ténacité [98]. La propagation de fissures peut être freinée par la formation de nano cavités favorisée par l'augmentation de volumes libres dans le verre irradié qui a vu sa densité diminuer. Elle peut également être inhibée par un meilleur écoulement plastique du verre irradié du fait de l'augmentation des unités BO_3 au détriment des unités BO_4 .

Verres irradiés par des ions externes :

Farès [101] a irradié un verre R7T7 avec des neutrons $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ puis mesuré l'évolution de la ténacité par indentation en utilisant la méthode de Hagan [128] pour des charges allant jusqu'à 400g (Équation 7). Cette méthode a l'avantage de ne pas faire intervenir le module d'Young dont la mesure reste assez délicate dans le cas des verres irradiés. Cependant elle nécessite une mesure précise de la dureté H_v et de la charge critique P_c pour laquelle la probabilité de fissuration est de 50%. En utilisant l'équation ci dessous, il a mesuré une variation relative de la ténacité comprise entre +8% et +35% [101]. La majeure partie de cette fluctuation est due aux incertitudes liées à la mesure de la dureté du verre de référence qui est estimée à 7239 ± 409 MPa.

$$P_c = A \left(\frac{K_C^4}{H_v^3} \right) \quad \text{Équation 7}$$

Les mesures de ténacité par indentation réalisées dans le verre SON68 irradié avec des ions lourds présentent des variations proches de celles observées dans les verres dopés [98]. La Figure II-18 montre l'évolution de la probabilité de fissuration du verre SON68 irradié avec des ions lourds (Kr, Au) et des ions hélium. En accord avec ce qui a été mesuré dans les verres dopés [97], [98], la probabilité de fissuration diminue d'environ 100% dans les verres irradiés aux ions lourds. La figure montre aussi que les verres irradiés aux ions lourds nécessitent une charge 5 fois plus importante pour atteindre une probabilité de fissuration égale à celle du verre sain. Cependant, aucune modification de la ténacité du verre n'a été observée avec les irradiations aux ions hélium. Pour les auteurs ceci montre que les collisions nucléaires provoquées par les ions lourds ou les noyaux de reculs des verres dopés sont responsables de l'augmentation de la ténacité du verre nucléaire SON68 [98].

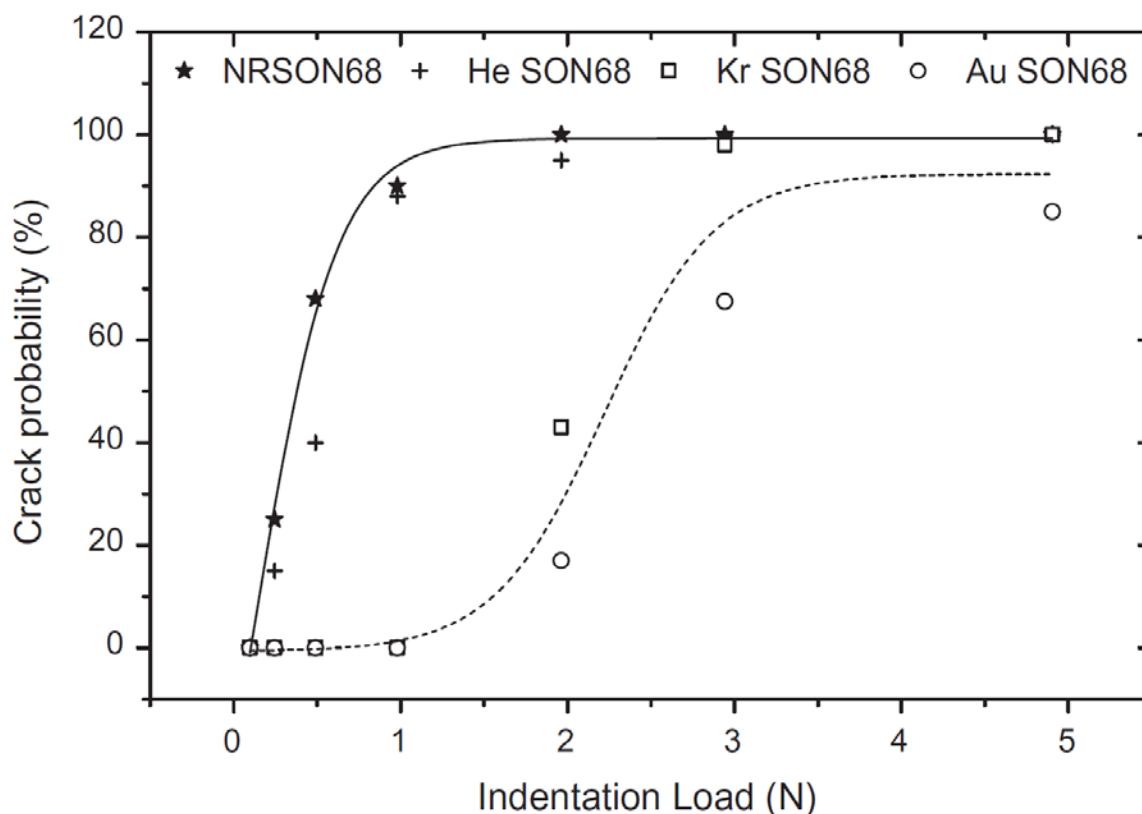


Figure II-18. Variation de la probabilité de fissuration en fonction de la charge des indentations Vickers dans un verre SON68 sain (noté NRSON68) et irradié avec des ions [98].

L'augmentation de la ténacité par indentation sous irradiations a également été révélée dans le cas d'un verre borosilicaté de composition simple. Peugeot et al. [120] ont étudié l'évolution des propriétés macroscopiques d'un verre CJ1 irradié avec des neutrons dans un réacteur nucléaire. Les endommagements créés par la réaction $^{10}\text{B}(\alpha, n)^7\text{Li}$ ont augmenté la ténacité par indentation du verre d'environ 20%.

2.2.4. Durabilité chimique du verre borosilicaté

Verres dopés :

Au bout de plusieurs milliers années de stockage, le verre sera amené à être en contact avec l'eau infiltrée dans les galeries souterraines. Ceci va engendrer la dissolution du verre (processus de lixiviation) et progressivement entrainer le relâchement des radionucléides dans l'environnement. Un des atouts principal du verre nucléaire est justement sa capacité à limiter ce relâchement. Or nous avons vu que les désintégrations

α des actinides mineurs provoquent des modifications structurales et macroscopiques dans le verre de confinement. Ces modifications peuvent impacter la vitesse de lixiviation du verre. De ce fait, il est également important d'étudier l'effet des irradiations α sur la durabilité chimique du verre. La mesure de cette dernière peut être réalisée par des expériences de lixiviation en mode statique ou en mode dynamique (de type Soxhlet). En mode statique le verre est corrodé dans une eau ultra pure non renouvelée alors qu'en mode dynamique l'eau est constamment renouvelée.

Afin de mesurer l'impact des désintégrations α sur la durabilité chimique du verre R7T7, Peugeot et al. [98], [124] ont réalisé des tests de lixiviations sur des échantillons de verre SON68 dopés en curium ou irradiés avec des ions lourds (Figure II-19). Les expériences ont été menées en mode dynamique selon la méthode Soxhlet dans une eau ultra pure portée à 100°C. Les vitesses initiales d'altérations des verres irradiés ont été mesurées à partir de la quantification des traceurs (B, Li, Na, Mo) relâchés en solution puis comparées à celles du verre sain. En tenant compte des incertitudes de mesures estimées à environ 20%, les résultats obtenus montrent que les désintégrations α ou les ions lourds n'entraînent aucune variation significative de la vitesse initiale d'altération du verre nucléaire [98], [124]. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Wellman et al. [132] sur un verre borosilicaté dopé en ^{238}Pu et ^{239}Pu .

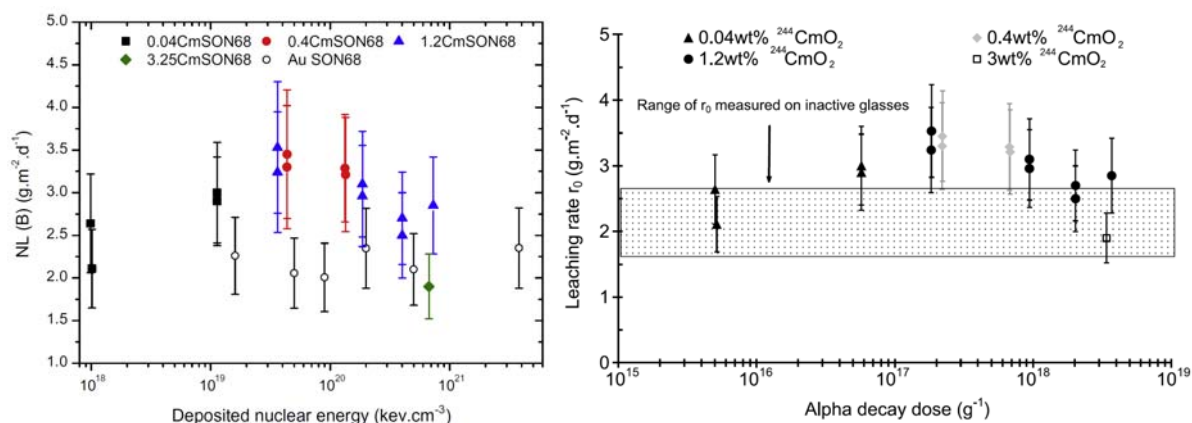


Figure II-19. Vitesses initiales d'altération en fonction de l'énergie nucléaire déposée dans des échantillons de verre SON68 dopés en Cm ou irradiés avec des ions Au [52], [98]. Les vitesses ont été calculées à partir de la perte de masse normalisée du bore.

Matzke et al. [121] ont étudié l'altération chimique des verres R7T7 et GP98/12 ayant été dopés en ^{244}Cm et stockés jusqu'à ce qu'ils aient accumulé un nombre de désintégration α équivalente à 100 000 années de stockage. Les expériences de lixiviations ont été réalisées en mode statique dans une eau ultra-pure portée à 150°C pendant 14 jours. Les vitesses initiales d'altérations ont été calculées à partir de prélèvements effectués à intervalles de temps réguliers. Aucune différence n'a été constatée entre les vitesses d'altérations des verres dopés et des verres sains. L'ensemble de ces études montrent que les désintégrations α et les endommagements par collisions nucléaires ne modifient pas la durabilité chimique du verre de confinement.

Verres irradiés avec des ions externes :

Dans son étude, Abbas [53] s'est intéressé à l'effet des particules α sur la durabilité chimique d'un verre borosilicaté à 6 oxydes (verre CJ4). Seulement 20% de la surface totale du verre a été irradiée par des ions He de 1 MeV. Les expériences de corrosion ont été réalisées sur une durée de 14 jours en mode dynamique et selon la méthode Soxhlet. Les solutions de lixiviations ont été prélevées à différents intervalles de temps puis analysées à l'ICP-MS afin de quantifier les traceurs relâchés par le verre. Le temps de lixiviation nécessaire à la dissolution complète de la zone irradiée ($3\mu\text{m}$) a été estimé à 16h. La vitesse de lixiviation du verre sain a été calculée à partir d'un prélèvement effectué à 1 jour de lixiviation puis extrapolée pour une durée de 16h. La vitesse d'altération du verre irradié a été directement calculée à partir d'un prélèvement effectué après 16h de lixiviation. Le Tableau II-2 reporte les vitesses d'altérations calculées pour le bore et sodium pour une durée de lixiviation de 16h.

Élément	V_0 référence ($\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$)	V_{irr} irradié ($\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$)
B	$2,75 \pm 0,55$	$3,64 \pm 0,73$
Na	$2,50 \pm 0,50$	$6,06 \pm 1,21$

Tableau II-2. Vitesse moyenne de lixiviation d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant (V_0) et après (V_{irr}) irradiation avec des ions hélium de 1 MeV. Les vitesses ont été calculées pour le bore et le sodium pour une durée de lixiviation de 16h [53].

Ces résultats montrent que l'irradiation avec des ions hélium a tendance à augmenter la vitesse de lixiviation du verre. Que ce soit pour le bore ou le sodium, les vitesses initiales de lixiviations sont plus élevées après irradiation. Mais compte tenu des conditions expérimentales (faible surface irradiée, extrapolation des vitesses) et des incertitudes de mesures, les variations observées pour le bore ne sont pas significatives. La spectroscopie RBS a permis de montrer une accumulation de sodium sur la surface irradiée du verre [53], ce qui pour les auteurs serait à l'origine de l'augmentation de la vitesse de lixiviation.

2.2.5. Modifications structurales

Les modifications des propriétés macroscopiques et chimiques du verre nucléaire peuvent être dues aux modifications structurales induites par les désintégrations α . Dans ce paragraphe, nous présenterons l'effet des irradiations sur les changements structuraux du verre nucléaire R7T7 et des verres borosilicatés de compositions simples observés par spectroscopie Raman. Les spectres Raman de ces deux types de verres sont assez proches. Cependant, les modifications structurales des verres borosilicatés de compositions simples sont beaucoup plus prononcées et mieux documentées que celles du verre nucléaire. C'est pourquoi nous commencerons par nous intéresser à l'évolution structurale des verres simples avant de discuter sur celle du verre nucléaire.

2.2.5.1. Spectre Raman d'un verre borosilicaté non irradié

La Figure II-20 représente le spectre Raman d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant et après irradiations avec des ions Au [133].

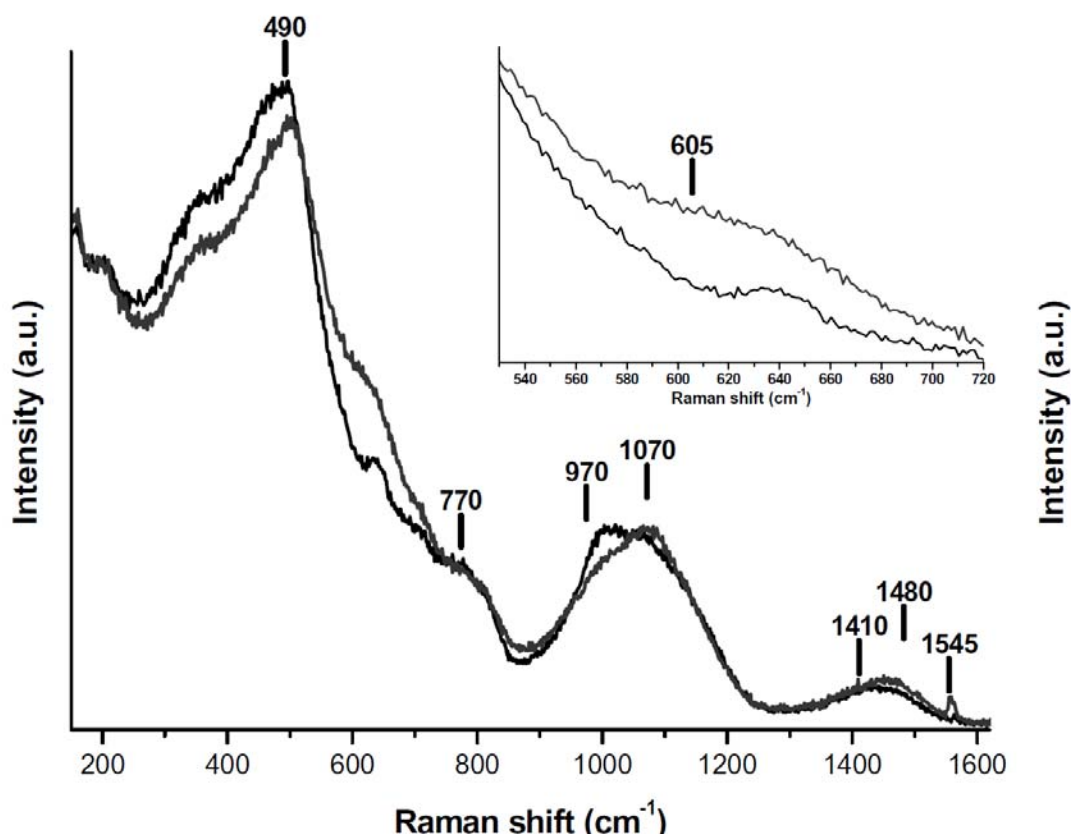


Figure II-20. Spectres Raman d'un verre borosilicaté à 6 oxydes avant et après irradiations avec des ions Au [133].

Le spectre Raman du verre non irradié (Figure II-20) peut être délimité en 3 régions : 200-850 cm^{-1} , 850-1200 cm^{-1} et 1200-1600 cm^{-1} .

La région 200-850 cm^{-1} :

- La large bande située à 490 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons Si-O-Si. Le décalage de cette bande vers les hautes fréquences est généralement attribué à une diminution de l'angle Si-O-Si. La largeur à mi-hauteur est associée à la dispersion de cette dernière.
- La bande située à 605 cm^{-1} est caractéristique du mode de respiration des anneaux constitués de 3 tétraèdres SiO_4 .
- Le pic de faible intensité apparaissant à 635 cm^{-1} correspond à la vibration d'anneaux à quatre tétraèdres de type danburite $\text{Si}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_7$ [134], [135]. Dans cette configuration le bore se trouve en coordinance 4.

- La bande située à 770 cm^{-1} correspond à la vibration B-O-B des anneaux boratés dont au moins un atome de bore se trouve en coordinance 4 [136], [137].

La région de $850\text{ à }1200\text{ cm}^{-1}$ appartient aux modes d'élongation Si-O des espèces Q^n . Les espèces Q^n sont des tétraèdres SiO_4 constitués de n oxygènes pontants (Figure II-21). Leur bandes spectrales caractéristiques sont définies ci -dessous [70], [73] :

- 850 cm^{-1} : espèces Q^0 ,
- 900 cm^{-1} : espèces Q^1 ,
- $950 - 1100\text{ cm}^{-1}$: espèces Q^2 et contribution des entités $Q^4(\text{B, Zr, Al})$ qui représentent un tétraèdre SiO_4 Q^4 relié au moins à un atome B, Zr ou Al [133],
- $1050 - 1100\text{ cm}^{-1}$: espèces Q^3 . La fréquence peut être décalée vers la gauche avec l'ajout de CaO [138],
- $1170 - 1180\text{ cm}^{-1}$: espèces Q^4 .

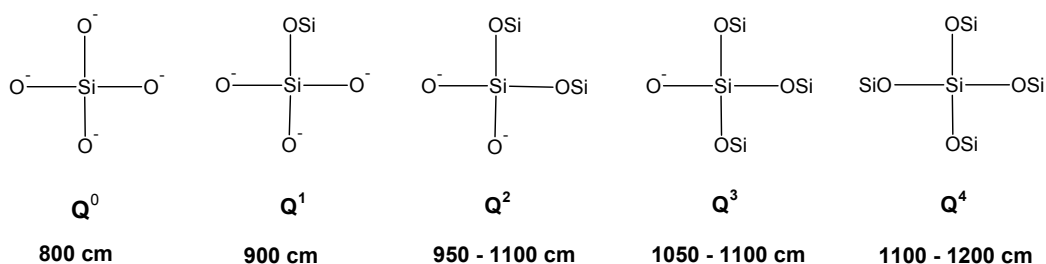


Figure II-21. Représentation des espèces Q^n et de leurs fréquences associées dans les verres borosilicatés.

En fittant la bande $850\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ avec 4 voire 5 gaussiennes (Figure II-22), il est possible de visualiser la contribution de chacune des espèces Q^n .

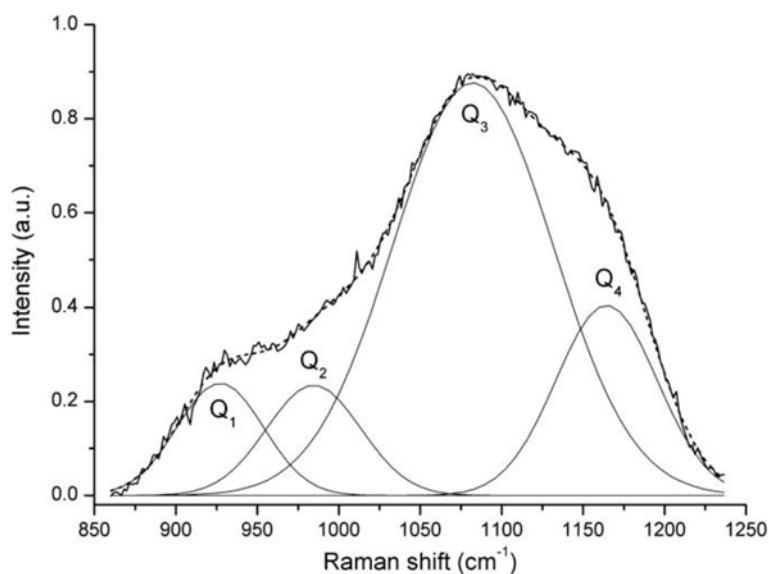


Figure II-22. Exemple de la déconvolution des bandes Q^n d'un verre borosilicaté CJ1 à 3 oxydes [124].

Cependant, les bandes associées aux entités Q^0 et Q^1 et Q^4 ont généralement des intensités faibles et c'est pourquoi elles ne peuvent être systématiquement fittées. Par ailleurs, la bande à 950 - 1100 cm^{-1} n'est pas seulement associée aux entités Q^2 . Les espèces $Q^4(\text{B}, \text{Zr}, \text{Al})$ sont des tétraèdres SiO_4 avec quatre atomes d'oxygènes pontants ayant au moins une liaison directe avec un atome de bore, zirconium ou aluminium [76], [133]. Les bandes spectrales de ces espèces se situent entre 930 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} selon le nombre de premiers voisins B, Zr ou Al [76], [139]. De ce fait l'analyse de la bande associée aux entités Q^n ne peut être que qualitative.

La région 1200-1600 cm^{-1} est associée aux modes d'élongation des liaisons B-O. La bande située entre 1450 - 1480 cm^{-1} correspond à l'étirement des liaisons B-O-B dans des structures formées par l'interconnexion d'espèces BO_3 avec d'autres espèces BO_3 [140]. Le pic de faible intensité situé à 1545 - 1550 cm^{-1} est attribué à l'élongation de l'oxygène moléculaire O_2 .

2.2.5.2. Structure des verres borosilicatés sous irradiations

Verres dopés :

Dans les paragraphes précédents nous avons vu que les désintégrations α provoquent des changements similaires au niveau des propriétés macroscopiques du verre nucléaire

et des verres borosilicatés de compositions simples. Ces changements sont caractérisés par une baisse de la densité, du module élastique, de la dureté et par une augmentation de la ténacité. Ces variations peuvent provenir des modifications structurales provoquées par les irradiations.

Peuget et al. ont étudié l'effet des irradiations α sur la structure d'un verre SON68 dopé en ^{244}Cm . Les désintégrations α ont engendré des variations au niveau des fréquences situées à 500 cm^{-1} (mode de vibration de la liaison Si-O-Si) et $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$ (vibration des espèces Q^n). Dans le verre ayant cumulé $5,9 \times 10^{18}\text{ }\alpha/\text{g}$, le pic initialement situé à 500 cm^{-1} s'est décalé d'environ 10 cm^{-1} vers les plus hautes fréquences, traduisant une baisse de l'angle moyen Si-O-Si. Les irradiations ont par ailleurs entraîné une augmentation de l'intensité des fréquences situées entre $800 - 900\text{ cm}^{-1}$ et une diminution de celles situées entre $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$. Les auteurs ont attribué cette variation à une possible dépolymérisation du réseau silicaté. La Figure II-23 représente l'évolution du spectre Raman d'un verre dopé en fonction de la dose α cumulée.

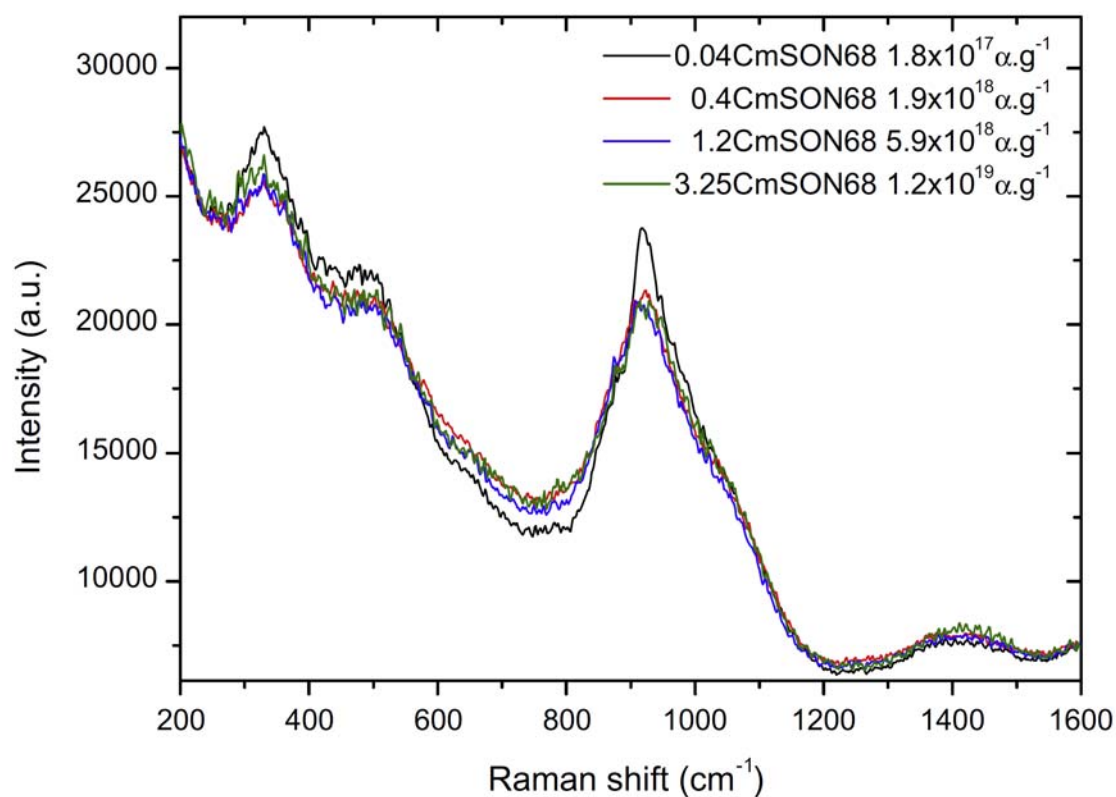


Figure II-23. Spectres Raman du verre SON68 en fonction de la teneur en ^{244}Cm et de la dose α cumulée [98].

Le verre nucléaire étant composé d'une trentaine d'oxydes, l'analyse fine de son spectre Raman n'est pas possible. Cependant, l'évolution de ses propriétés macroscopiques ainsi que l'allure de son spectre Raman comportent des similitudes avec celles des verres simples à base de borosilicate de sodium. C'est pourquoi il est tout aussi important de comprendre l'effet des irradiations sur les changements structuraux dans les verres simples.

Verres irradiés avec des ions externes :

Boizot et al. ont étudié l'évolution structurale de verres endommagés par des processus électroniques. Pour cela, les auteurs ont irradié des verres borosilicatés à 4, 5 et 6 oxydes par des électrons de 2,5 MeV [106], [119]. Dans les trois types de verres étudiés, les irradiations β induisent des changements structuraux identiques. Les spectres Raman des verres irradiés (Figure II-24) mettent en évidence 3 modifications : un décalage d'environ 30 cm^{-1} de la bande située à 480 cm^{-1} [119], une augmentation des espèces Q^3 au détriment des espèces Q^2 [106], [119] ainsi qu'une augmentation de l'intensité du pic situé à 1550 cm^{-1} [106], [119].

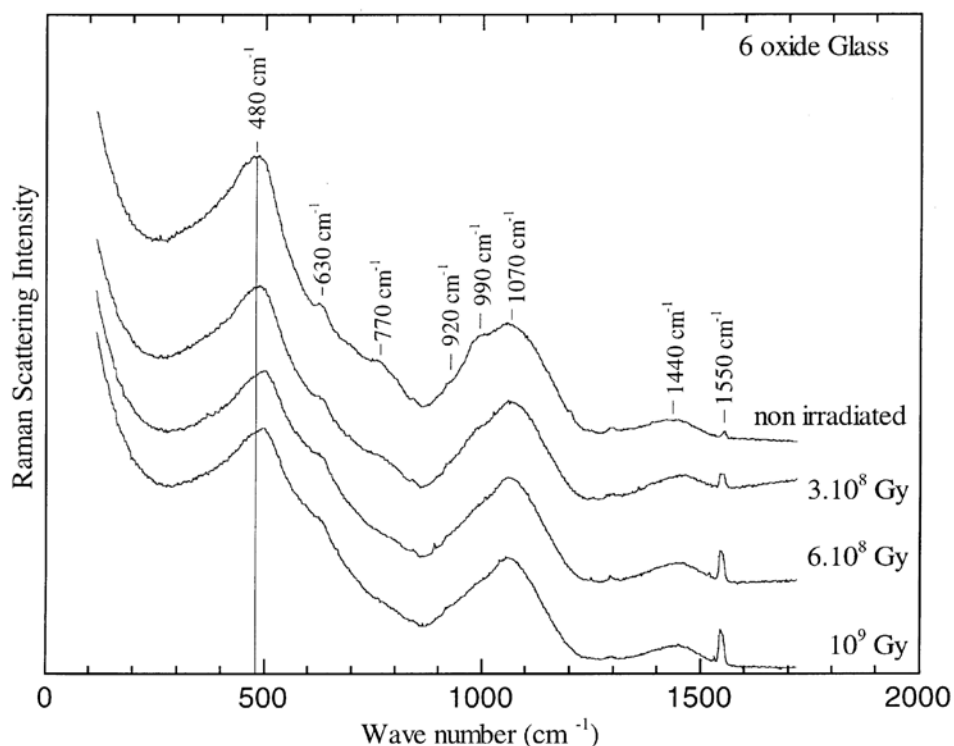


Figure II-24. Évolution du spectre Raman d'un verre borosilicaté à 6 oxydes en fonction de la dose β reçue [119].

La première modification est attribuée à une baisse de l'angle Si-O-Si provenant d'une diminution de la taille moyenne des anneaux composés de tétraèdres SiO₄. Des comportements similaires, à savoir un décalage du pic à 450 cm⁻¹ vers les plus hautes fréquences, ont été observés dans des verres de silices SiO₂ amorphes ayant présenté une densification sous irradiations [74], [75] ou sous fortes pressions [61], [141], [142]. En se référant aux études réalisées sur la silice vitreuse SiO₂, Boizot et al. [119] suggèrent donc une densification des verres borosilicatés sous irradiations β.

La deuxième modification (augmentation du rapport Q³/Q²) représente une polymérisation du réseau silicaté qui, selon les auteurs, est due à la migration des cations sous irradiation. La migration des ions sodium sous irradiation, entrainerait ainsi une transformation des espèces Q² (compensés avec deux ions sodium) en espèces Q³. Une diminution du sodium et du calcium a par ailleurs été constatée par des analyses XPS [106].

S'agissant de l'augmentation du pic à 1550 cm⁻¹, les auteurs l'ont attribué à une éventuelle formation de bulles d'oxygène ou bien à une augmentation de la concentration de l'oxygène moléculaire O₂ dissoute dans le verre. L'augmentation de la concentration en O₂ peut elle même être une conséquence de la polymérisation (2 Si-O → Si-O-Si + 1/2 O₂) [95]. Dans une autre étude, Boizot et al. mettent en évidence la présence du pic à 1550 cm⁻¹ aussi bien dans le verre non irradié que dans le verre irradié [67]. Le pic à 1550 cm⁻¹ peut également être associé à l'oxygène moléculaire de l'air.

Une autre conséquence de la migration des cations sous irradiation est la diminution du nombre de coordinence du bore. En effet, les analyses RMN MASS ¹¹B montrent une augmentation du rapport BO₃/BO₄ [106].

En résumé, pour Boizot et al., les pertes d'énergies par processus électroniques sont responsables des modifications structurales observées dans le verre borosilicaté. Les auteurs interprètent le décalage de la bande à 490 cm⁻¹ vers les hautes fréquences par une baisse de l'angle Si-O-Si et par une diminution de la taille moyenne des anneaux

silicatés. Selon eux, ces variations structurales suggèrent une densification du verre de silice SiO_2 [67] et du verre borosilicaté [119] sous irradiations β .

Ces travaux rejoignent ceux de Abbas et al. [53], [125] réalisés sur des verres borosilicatés à 4 et 6 oxydes. Les irradiations aux ions hélium et krypton entraînent un décalage d'environ 2 à 3 cm^{-1} vers les plus hautes fréquences de la bande à 490 cm^{-1} [53], une polymérisation du réseau silicaté associée à l'augmentation du rapport Q^3/Q^2 ainsi qu'une augmentation de l'intensité du pic lié à l'oxygène moléculaire O_2 [125]. Ces travaux montrent que les modifications structurales et macroscopiques ne sont pas uniquement imputables à des processus électroniques mais aussi à des chocs balistiques. Dans son rapport [53], Abbas mentionne une baisse de dureté et de densité pour ces mêmes verres après irradiations aux ions He et Kr. Pour Abbas et al. [125] tout comme pour Inagaki et al. [122] la baisse de la dureté et l'augmentation de la ténacité sous irradiations aux ions lourds seraient liées à la formation de bulles [125]. Et contrairement à ce qui avait été suggéré par Boizot et al. [67], [119], ces résultats montrent que le décalage vers les hautes fréquences de la bande à 490 cm^{-1} ne se traduit pas forcément par une augmentation de la densité.

Debonfils et al. [55], [124] ont étudié l'effet des interactions balistiques en irradiant un verre CJ1 avec des ions Au en mode multi-énergie (1, 3,5 et 7 MeV). Tout comme Boizot et al. [67], [119], les auteurs mettent en évidence un décalage vers les plus hautes fréquences de la bande située à 490 cm^{-1} (Figure II-25). Bien qu'ils aient associé ce décalage à une baisse de l'angle moyen Si-O-Si [124], De Bonfils et al. constatent un gonflement et une diminution de la dureté sous irradiation. Pour les auteurs, les variations de dureté et de densité mesurées montrent que le déplacement vers les hautes fréquences de la bande à 490 cm^{-1} ne peut être interprété comme étant responsable d'une densification du verre. Le décalage de cette bande n'est pas forcément imputable à une polymérisation. Selon Mc Millan [70], l'augmentation de la quantité d'alcalins dans un verre de silice provoque un décalage vers les hautes fréquences du mode de vibrations des liaisons Si-O-Si. D'après Matson, l'augmentation de la fréquence de cette bande est représentative d'une dépolymérisation du réseau silicaté [143]. Des modélisations par dynamique moléculaire montrent que l'ajout de Ca provoque également une baisse de l'angle Si-O-Si [144].

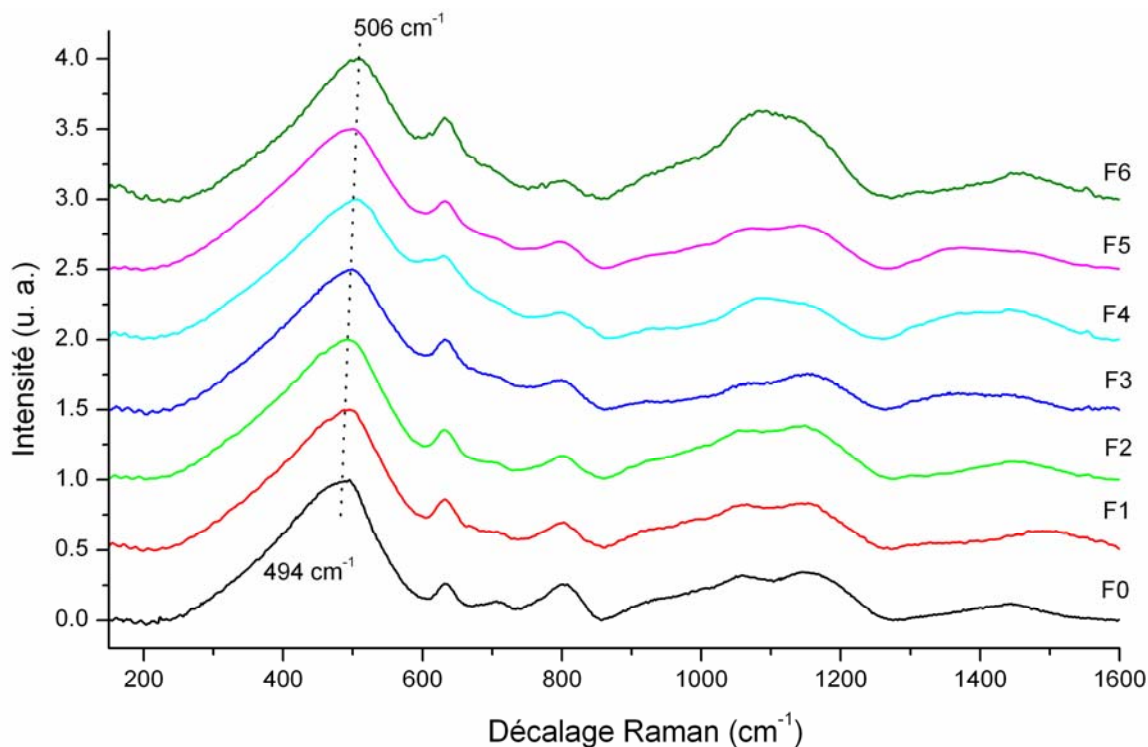


Figure II-25. Évolution du spectre Raman du verre CJ1 en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Au. La fluence F0 correspond au verre non irradié [55], [124].

En outre les spectres Raman des verres irradiés aux ions Au [124] montrent une augmentation du rapport Q^3/Q^4 et du rapport BO_3/BO_4 . Ces changements structuraux ont été respectivement associés à une dépolymérisation du réseau silicaté et à une diminution de la coordinance du bore. Une augmentation de l'intensité du pic situé à 1550 cm^{-1} a également été observée dans cette étude mais les auteurs l'ont attribuée à l'oxygène moléculaire de l'air. Concernant les modifications des propriétés mécaniques, elles ont pu être interprétées par le formalisme de Sen et al. [104] que nous avons présenté dans le paragraphe 2.2.1.2.

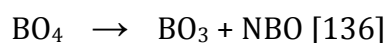
Pour de Bonfils et al. [55], [124], les collisions nucléaires provoquées par les noyaux de reculs sont responsables de l'évolution des propriétés macroscopiques observées. Au niveau structural, les modifications sont caractérisées par une dépolymérisation du réseau silicaté. La baisse de la dureté s'explique par un écoulement plastique plus facile dans le verre dépolymérisé [124].

Mendoza et al. [76] ont étudié l'évolution structurale d'un verre borosilicaté à 6 oxydes en la soumettant à 3 types d'irradiations. Les spectres Raman du verre dopé en Cm et en

Pu ont été comparés à ceux des verres irradiés avec des ions Au (1, 3.5, 7 MeV) et Kr de 74 MeV. L'énergie de ces derniers étant élevée, elles permettent d'étudier l'effet des pertes d'énergies par processus électroniques dans le régime de trace. Les trois types d'irradiations provoquent des modifications structurales identiques et caractérisées par :

- une augmentation de la fréquence de la bande située à 490 cm^{-1} ,
- une augmentation de l'intensité de la bande D2 (605 cm^{-1}) associée aux anneaux composés de 3 tétraèdres SiO_4 et de la bande située à 1070 cm^{-1} (espèces Q^3),
- une diminution de l'intensité de la bande à 1000 cm^{-1} pouvant être attribuée aux espèces Q^2 avec une contribution des espèces $\text{Q}^4(\text{B, Zr, Al})$. Les analyses NMR MASS ^{29}Si n'ayant pas montré de changement significatif autour des espèces Q^2 , la baisse de l'intensité du pic Raman située à 1000 cm^{-1} a été associée à une baisse de la quantité d'espèces $\text{Q}^4(\text{B, Zr, Al})$,
- une diminution de l'intensité des bandes situées à 770 cm^{-1} (anneaux de bore) et à 1410 cm^{-1} (vibration $\text{BO}_3 - \text{BO}_4^-$) et une augmentation de celle positionnée à $1450 - 1480\text{ cm}^{-1}$ (vibration $\text{BO}_3 - \text{BO}_3$),
- l'émergence d'un pic à 1545 cm^{-1} significatif d'une augmentation de la concentration d'oxygène moléculaire dissoute dans le verre.

Dans cette étude, le déplacement de la bande à 490 cm^{-1} a été associé à une baisse de l'angle Si-O-Si caractérisant une dépolymérisation. Ceci est en accord avec l'augmentation de la proportion d'espèces Q^3 au détriment d'espèces $\text{Q}^4(\text{B, Zr, Al})$. La migration des cations et la transformation d'une partie de bore tétracoordonné B^{IV} en bore trigonal B^{III} sont responsables de la dépolymérisation du réseau silicaté :



L'ensemble de ces variations a été confirmé par des analyses NMR MASS ^{29}Si , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{11}B (§ 2.2.1.2). Les auteurs ont par ailleurs montré que l'aire de la bande à 1450 cm^{-1} associée à la vibration $\text{BO}_3 - \text{BO}_3$ varie proportionnellement avec la concentration d'espèces BO_3 mesurée par NMR MASS ^{11}B (Figure II-26).

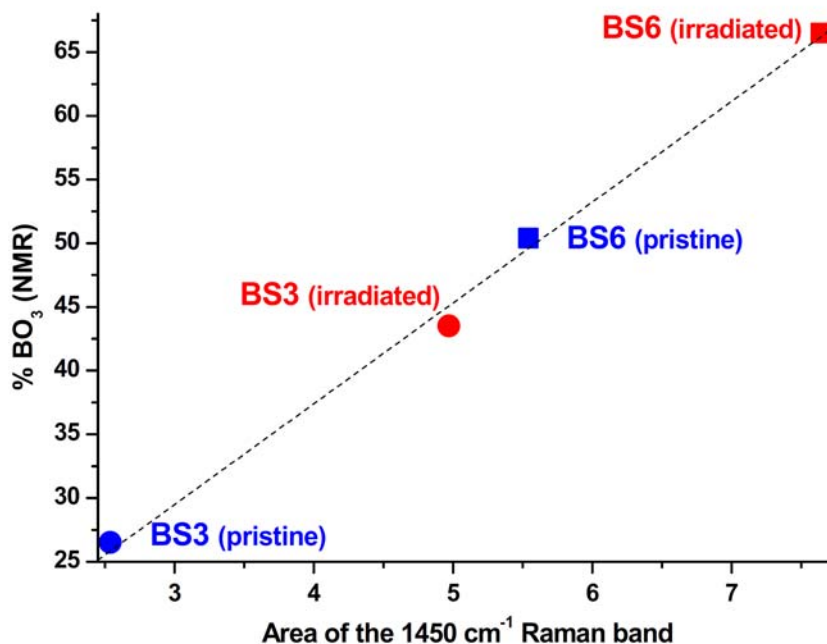


Figure II-26. Proportion de BO_3 mesurée par NMR MASS ^{11}B en fonction de l'aire de la bande Raman située à 1450 cm^{-1} pour des verres borosilicatés à 3 oxydes et 6 oxydes irradiés avec des ions Kr (74 MeV) et Xe (92 MeV) [76].

Pour Mendoza et al. le gonflement des verres borosilicatés sous irradiations est lié à la transformation des espèces BO_4 en espèces BO_3 [76]. Les entités BO_3 seraient arrangées de façon moins compacte que les tétraèdres BO_4 . Les auteurs ont par ailleurs montré que la baisse de la densité du verre sous irradiation est proportionnelle à l'augmentation de la concentration en espèces BO_3 [76]. La baisse de dureté serait quant à elle, due à la formation d'oxygène non pontants (points faibles) et donc à la dépolymérisation du réseau silicaté.

Ces résultats montrent que les déplacements de cascades induites par les noyaux de reculs des désintégrations α ainsi que la trace des ions de fortes énergies conduisent à une réorganisation structurale identique bien que la nature des irradiations soit différente. Cette structure désordonnée est très proche de celle observée dans le verre de silice synthétisé par déposition plasma [74]. Dans ce dernier, le procédé de fabrication est caractérisé par une vitesse de trempe rapide qui provoque une augmentation de la température fictive du verre. De façon analogue, les irradiations aux ions lourds à faibles ou à fortes énergies provoquent un désordre structural suivi d'une

trempe rapide. N'ayant pas le temps de se relaxer complètement, le verre irradié voit sa température fictive augmenter.

Ces observations et interprétations sont en accord avec celles de Peugeot et al. [98], [120], [145]. Les modifications structurales ont été étudiées sur des verres borosilicatés irradiés avec des neutrons [120], des ions lourds de faibles énergies (Au 1, 3,5, 7 MeV et Kr 400 keV) et des ions lourds de fortes énergies (Kr 74 MeV, Xe 92 MeV). Les spectres Raman [98], [120] et les analyses RMN MASS (§ 2.2.1.2) montrent une diminution de l'angle Si-O-Si, une dépolymérisation du réseau silicaté et une diminution du nombre de coordination du bore. Les changements structuraux sont dus à la transformation de Na compensateurs de charges en modificateurs de réseau. L'évolution des spectres Raman tout comme les variations de la densité, de la dureté et de la ténacité se stabilisent après une dose cumulée de 4×10^{18} α/g , soit l'équivalent d'une énergie nucléaire de 10^{21} keV/cm³. Les modifications des propriétés macroscopiques sont causées par les changements structuraux du réseau vitreux. L'irradiation avec des ions hélium n'ayant pas impacté les propriétés mécaniques (dureté et ténacité par indentation, §2.2.3) et macroscopiques du verre (§2.2.1), l'évolution de ces dernières sous irradiations aux ions lourds est attribuée aux chocs balistiques. La baisse de la densité s'explique par la diminution de la coordination locale des atomes B, Na et O, tandis que la diminution de la dureté est attribuée à une quantité plus élevée d'oxygènes non pontants dans le verre irradié. L'augmentation de la ténacité serait due à la formation de nano cavités favorisées par le gonflement du verre ou bien à une amélioration de l'écoulement plastique provoquée par l'augmentation d'espèces BO₃ [98]. Des modifications similaires sont observées dans le verre SON68 dopé, à savoir une baisse de l'angle Si-O-Si et une diminution de la coordinance du bore. La structure du verre dopé et de celle irradiée avec des ions lourds s'apparente à celle d'un verre ayant été fabriqué avec vitesse de trempe rapide [98]. Cette observation est confortée par les analyses de calorimétrie différentielle à balayage du verre dopé [98]. Les désintégrations α provoquent une augmentation de l'énergie interne et de la température fictive du verre jusque une dose de 4×10^{18} α/g , seuil au delà duquel apparaît un phénomène de saturation. Selon les auteurs, la vitesse de trempe rapide (10^{14} K/s) ne permet pas de relaxer le désordre local créé par les cascades de déplacements induites par les noyaux de reculs. De ce fait, la structure finale du verre irradié se retrouve figée dans un état beaucoup plus désordonné qu'avant irradiation.

2.3. Conclusion

La désintégration alpha entraîne une modification des propriétés mécaniques du verre nucléaire français R7T7. Ces modifications se caractérisent par une baisse de la dureté (-30%), de la densité (-0,6%) et par une meilleure résistance à la propagation de fissures (augmentation de la ténacité). Ces variations n'ont pas d'impact négatif vis-à-vis de la tenue à long terme du colis et la durabilité chimique du verre nucléaire n'est pas affectée par les désintégrations alpha.

De nombreuses études ont été menées afin de comprendre les principaux mécanismes à l'origine des modifications des propriétés macroscopiques du verre nucléaire. Des pores de tailles nanométriques et micrométriques ont été observées sur la surfaces de verres nucléaires ayant subi des désintégrations alpha. La formation de bulles d'hélium pourrait effectivement expliquer l'évolution des propriétés mécaniques et macroscopiques des verres nucléaires. Cette hypothèse a cependant été remise en cause par de nombreuses autres expériences pour lesquelles les auteurs n'ont constaté aucun effet des irradiations sur la microstructure du verre.

L'évolution des propriétés du verre nucléaire peut provenir des changements structuraux provoqués par les désintégrations α . Les spectres Raman des verres dopés ou bien irradiés avec des particules légères ou lourdes évoluent de la même façon. C'est au niveau de leur interprétation que subsiste des contradictions. Pour certains auteurs, l'évolution des spectres Raman caractérise une polymérisation du réseau silicaté alors que pour d'autres il s'agit d'une dépolymérisation. Les changements structuraux seraient dus à la migration des ions alcalins et plus particulièrement au sodium. En passant de compensateur de charges à modificateur de réseau, les ions Na entraînent une dépolymérisation du réseau de silice et une diminution de la coordination du bore. La dépolymérisation du réseau silicaté a été retenue pour expliquer la baisse de dureté et l'augmentation de la ténacité par indentation des verres irradiés. Quant au gonflement du verre irradié, son origine est mal connue. Des études récentes ont toutefois montré un lien entre la baisse de la densité et la diminution du nombre de coordination du bore.

Des désaccords existent également sur l'origine électronique ou balistique des dégâts d'irradiations. Pour Boizot et al., les modifications des propriétés macroscopiques du verre irradié sont dues aux pertes d'énergies par processus électroniques. Pour Mendoza et al. ou Peugeot et al., les modifications des propriétés macroscopiques sont principalement causées par les noyaux de reculs des désintégrations α . Les auteurs montrent par ailleurs que les ions lourds augmentent la désorganisation de la structure vitreuse. Cette désorganisation serait provoquée par une trempe extrêmement rapide qui empêcherait la relaxation complète du verre ayant été endommagé par des chocs balistique.

Chapitre III : Matériel et méthodologie

1. Matériaux	83
1.1. Préparation des verres.....	84
1.1.1. Polissage mécanique.....	84
1.1.2. Polissage chimique	85
1.1.3. Recuit.....	85
2. Simulation des dégâts d'irradiations par irradiations externes.....	86
2.1. Irradiation He 1 MeV, CEMHTI.....	87
2.2. Irradiation aux ions lourds et à double faisceaux, JANNUS.....	90
2.2.1. Description de l'installation.....	90
2.2.2. Irradiations avec des ions Au 7 MeV	92
2.2.3. Irradiations au ions Kr 20 MeV	96
2.2.3.1. Préparation de la poudre.....	96
2.2.3.2. Conditions d'irradiations.....	98
2.2.4. Irradiation à double faisceaux d'ions.....	99
2.3. Irradiations He 20 MeV, Arronax	100
2.3.1. Descriptif de l'installation	100
2.3.2. Conditions d'irradiations	101
3. Techniques d'analyses et protocoles expérimentaux.....	103
3.1. Mesure des propriétés macroscopiques et mécaniques	103
3.1.1. Densité.....	103
3.1.2. Dureté	106
3.1.2.1. Principe.....	106
3.1.3. Module élastique réduit	108
3.1.3.1. Généralités sur la résistance des matériaux.....	108
3.1.3.2. Mesure du module d'Young réduit.....	110
3.2. Techniques de caractérisations	111
3.2.1. La spectroscopie Raman.....	111
3.2.1.1. Principe.....	111
3.2.1.2. Méthode d'analyse.....	113
3.2.2. Spectroscopie de photoélectron X	114
3.2.2.1. Conditions d'analyses	115
3.2.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	115
3.2.3.1. Conditions d'analyses	117

3.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)	118
3.3.1. Principe.....	118
3.3.1.1. <i>Imagerie</i>	118
3.3.1.2. <i>Microanalyse X</i>	120
3.3.2. Dispositif utilisé.....	121
3.4. Durabilité chimique	121
3.4.1. Principe de l'ICP-MS	121
3.4.2. Conditions opératoires.....	122

Chapitre III : Matériel et Méthodologie

1. Matériaux

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, la compréhension des mécanismes fondamentaux à l'origine des variations macroscopiques du verre nucléaire nécessite de travailler sur des verres moins complexes. Pour cette raison, quatre types de verres ont été sélectionnés : le verre SON68, Spectrosil 2000®, Planilux® et le verre ISG. La composition des trois derniers types de verres est donnée dans le Tableau III-1 ci-dessous. Celle du verre SON68 a été détaillée dans le paragraphe 2.3 du chapitre I.

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Spectrosil	99.6	-	-	-	-	-	-
Planilux	72.2	13.5	9.7	0.6	4.0	-	-
CJ4	56.2	12.2	5.0	6.0	-	17.3	3.3

Tableau III-1. Composition des verres Spectrosil, Planilux et ISG exprimée en % massique.

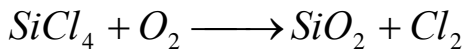
Le Tableau III-2 ci-dessous contient une moyenne de la masse volumique des verres établie sur une série de cinq mesures à l'aide d'un pycnomètre à hélium.

Type de verre	Spectrosil	Planilux	ISG	SON68
Masse volumique (en g/cm³)	2.2	2.52	2.55	2.74

Tableau III-2. Masses volumiques des verres (en g/cm³) mesurées avec un pycnomètre à hélium. L'écart-type reste inférieur à 0,01 g/cm³ pour chacune des compositions analysées.

- Le verre Spectrosil SiO₂ :

Composé de 99,6 % de SiO₂, le verre Spectrosil 2000® est une silice synthétique possédant une ultra grande pureté bien qu'elle contienne une importante teneur en OH (environ 1000 ppm). Elle est obtenue par la décomposition du tétrachlorure de silicium SiCl₄ dans la flamme d'un chalumeau :



Équation 8

Doté d'une excellente transmission dans l'ultra violet lointain, le verre Spectrosil est surtout employé pour des applications optiques. Sa masse volumique est de $2,2 \text{ g/cm}^3$.

- Le verre à vitre Planilux :

Il s'agit du verre à vitre fabriqué par Saint-Gobain. Il est essentiellement composé par les oxydes SiO_2 , Na_2O et CaO . Il est obtenu sur des chaînes fabrications selon le procédé "float" (Figure III-1). Les matières premières sont fondues dans un four porté à 1550 °C puis déposées à la surface d'un bain d'étain qui se délimite en 3 zones. Sur la zone de chauffage et sur la zone de polissage, le verre flotte sur la surface extrêmement lisse de l'étain fondu. La surface du verre est polie avec une très faible rugosité (environ $0,2 \text{ nm}$). La baisse de température progressif provoquée dans la zone de refroidissement permet ensuite au verre de se durcir. Avant d'être découpé, le verre subit un recuit pour éliminer toutes les contraintes liées au procès de fabrication.

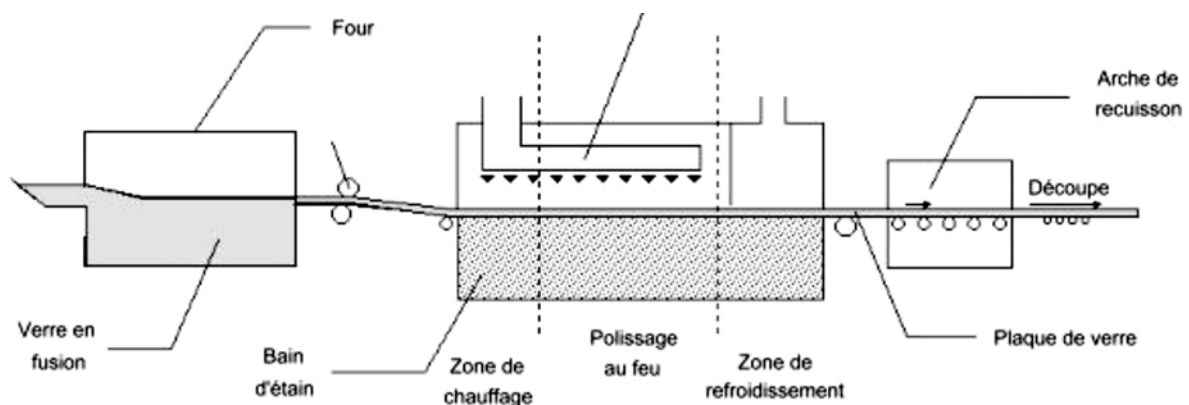


Figure III-1. Principe de fabrication du verre à vitre par le procédé « float ».

1.1. Préparation des verres

1.1.1. Polissage mécanique

Les verres ont été découpés sous forme de carrés de $600 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseurs à l'aide d'une tronçonneuse à scie. Les échantillons ont ensuite été polis jusque $0,5 \text{ micron}$ sous eau en utilisant plusieurs grades de tapis diamantés Apex Diamond Grinding Discs de la société

Buehler. Les paramètres utilisés pour le polissage des verres sont décrits dans le Tableau III-3 :

Tapis	45 micron	30 micron	15 micron	6 micron	3 micron	0,5 micron
durée (en min)	3	3	4	10	4	20
Force appliquée (en Newton)	15	15	15	10	15	15

Tableau III-3. Paramètres de polissage (force et durée) pour chaque type de tapis utilisé.

1.1.2. Polissage chimique

Afin d'augmenter la qualité du polissage, nous avons choisi d'effectuer un polissage chimique de l'ensemble des verres destinés à être irradiés par des ions lourds avec les accélérateurs de la plateforme JANNUS. Pour cela, les échantillons ont été polis mécaniquement avec des tapis diamantés jusque 0,5 microns. Les plaques de verres ont ensuite été polis avec une pâte d'oxyde de cérium sur un tapis de feutre. Bien que ce procédé soit plus lourd, il permet de d'obtenir des surfaces encore moins rugueuses, (jusqu'à 2 nm de rugosité selon la composition du verre). Pour éviter de laisser des traces de CeO_2 un protocole de préparation des surfaces a été rigoureusement suivi :

- immersion de l'échantillon dans un bécher rempli d'éthanol placé dans un bain à ultra sons pendant 3 minutes,
- rinçage à l'eau ultra-pure sous ultra-sons pendant 3 minutes,
- on répète toute la procédure précédente avec de l'acétone,
- muni de gants non poudrés, il est ensuite nécessaire de frotter énergétiquement les surfaces de l'échantillon avec un coton imbibé d'acétone et de carbonate de calcium,
- rinçage à l'eau ultra pure, puis introduction dans le bain à ultra sons avec de l'eau ultra pure pendant 3 minutes.

1.1.3. Recuit

Après polissage, les échantillons ont été placés dans un creuset en alumine puis recuits à leur température de transition vitreuse T_g pendant 2h (Tableau III-4). Cette étape

permet d'éliminer les contraintes créées lors des étapes de découpe et de polissage. L'extinction du four a permis un retour à température ambiante avec une vitesse de refroidissement maximale estimée à 1,5°/min.

Type de verre	Spectrosil	Planilux	ISG	SON68
Tg (en °C)	1100	565	530	520

Tableau III-4. Température de recuit des verres.

2. Simulation des dégâts d'irradiations par irradiations externes

Quatre types d'irradiations ont été employés afin de simuler les dégâts d'irradiations provoqués par les désintégrations α :

- L'effet des particules alpha a été simulé avec des ions $^4\text{He}^+$ de 1 MeV à l'aide d'un accélérateur Van de Graaf au CEMHTI.
- L'effet des noyaux de reculs a été simulé avec des ions Au^{5+} de 7 MeV et des ions Kr^{8+} de 20 MeV avec les accélérateurs de la plateforme JANNUS.
- Des irradiations à double faisceaux d'ions $^4\text{He}^+$ et Au^{5+} ont été réalisées à JANNUS afin de simuler l'effet simultané des particules alpha et des noyaux de reculs.
- Des irradiations avec des ions $^4\text{He}^{2+}$ de 20 MeV ont été réalisées au cyclotron Arronax afin d'étudier l'évolution des propriétés du verre dans le régime de trace.

Les variations de propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) seront représentées en fonction des dépôts d'énergies électroniques et nucléaires calculés à partir des pouvoirs d'arrêts instantanés obtenus pour l'énergie incidente de la particule. Or, les valeurs de duretés et de module réduit, mesurés avec une charge d'indentation de 10 mN, proviennent d'une profondeur de mesure de moins de 600 nanomètres. Cependant, dans les 600 premiers nanomètres, les pouvoirs d'arrêts électroniques et nucléaires varient peu. Pour l'irradiation avec des ions He de 1 MeV et des ions Au de 7

MeV, les écarts entre les dépôts d'énergies calculés dans les 600 premiers nanomètres (méthode décrite en Annexes) avec celles calculées dans l'extrême surface, restent inférieur à 7%. De ce fait, nous allons considérer que les pertes d'énergies calculées pour des énergies incidentes sont équivalentes à celles déposées dans les 600 premiers nanomètres. Les variations de densités seront quant à elles représentées en fonction des dépôts d'énergies calculées (cf. Annexes) sur toute la profondeur irradiée du matériau.

2.1. Irradiation He 1 MeV, CEMHTI

L'effet des particules alpha sur les propriétés du verre a été simulé avec des ions $^4\text{He}^+$ de 1 MeV au moyen de l'accélérateur Van de Graaf (VdG) au laboratoire CEMHTI (Image III-1). Les irradiations ont été effectuées avec un courant moyen sur cible stabilisé entre 0,8 et 1,2 μA . Les échantillons ont été fixés sur un support en cuivre refroidi par une circulation d'eau à température ambiante (Image III-2). Un adhésif en aluminium a été collé sur une partie de la surface de chaque échantillon afin de préserver une zone de référence non irradiée. Chaque type de verre a été irradié avec 4 fluences comprises entre $1,75 \times 10^{15}$ et $3,45 \times 10^{16}$ He/cm² (Tableau III-5). Le Tableau III-6 contient la profondeur d'arrêt des particules calculée pour chaque type de verre avec le logiciel SRIM 2008 [146].



Image III-1. Ligne de faisceau de l'accélérateur VdG du CEMHTI utilisée pour les irradiations He 1MeV.

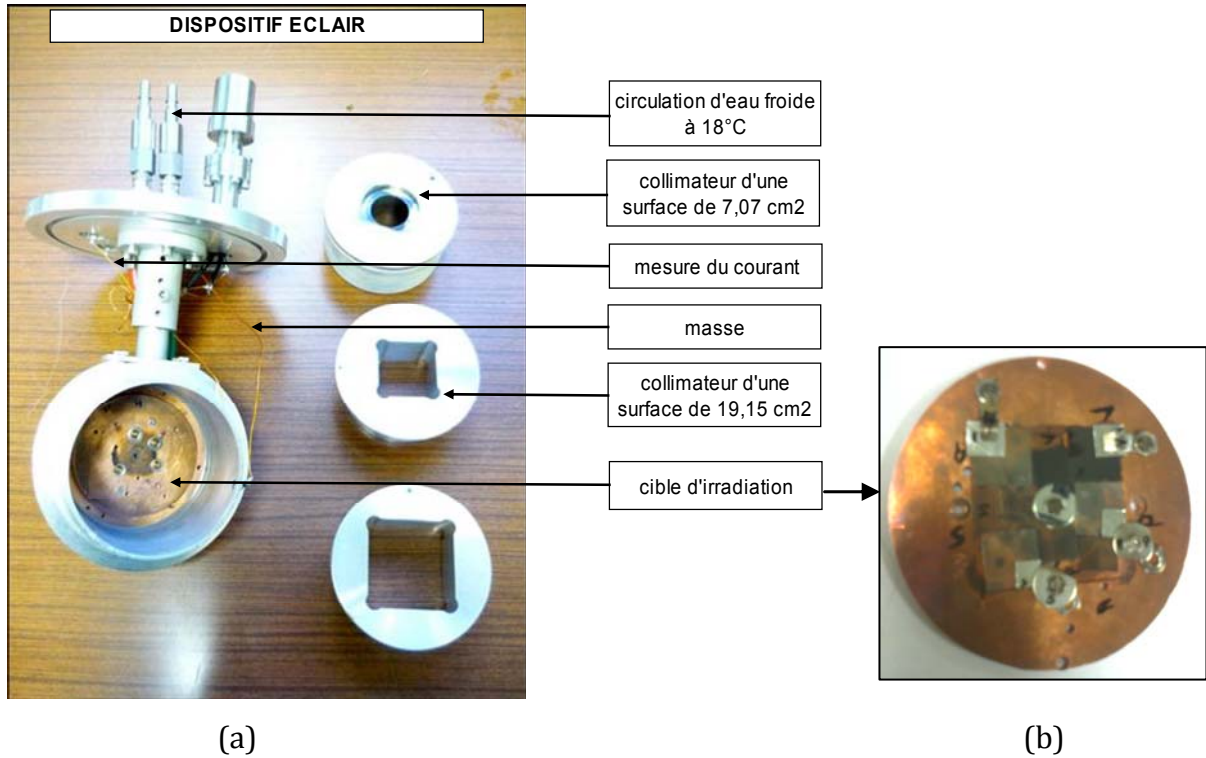


Image III-2. a) Description du porte échantillon, (b) substrat en cuivre avec les plaques de verre.

Fluence (He/cm ²)	Type de verre	Flux (He/cm ² /s)	Énergie électronique (keV/cm ³)	Énergie nucléaire (keV/cm ³)
F1	Spectrosil	5,3 x 10 ¹¹	5,7 x 10 ²¹	7,5 x 10 ¹⁸
	Planilux		6,3 x 10 ²¹	8,4 x 10 ¹⁸
	ISG		6,2 x 10 ²¹	8,0 x 10 ¹⁸
	SON68		5,6 x 10 ²¹	7,6 x 10 ¹⁸
F2	Spectrosil	6,8 x 10 ¹¹	1,1 x 10 ²²	1,5 x 10 ¹⁹
	Planilux		1,3 x 10 ²²	1,7 x 10 ¹⁹
	ISG		1,2 x 10 ²²	1,6 x 10 ¹⁹
	SON68		1,1 x 10 ²²	1,5 x 10 ¹⁹
F3	Spectrosil	5,6 x 10 ¹¹	5,7 x 10 ²²	7,5 x 10 ¹⁹
	Planilux		6,3 x 10 ²²	8,4 x 10 ¹⁹
	CJ4		6,2 x 10 ²²	8,0 x 10 ¹⁹
	SON68		5,6 x 10 ²²	7,6 x 10 ¹⁹
F4	Spectrosil	4 x 10 ¹¹	1,1 x 10 ²³	1,5 x 10 ²⁰
	Planilux		1,3 x 10 ²³	1,7 x 10 ²⁰
	ISG		1,2 x 10 ²³	1,6 x 10 ²⁰
	SON68		1,1 x 10 ²³	1,5 x 10 ²⁰

Tableau III-5. Paramètres d'irradiation des plaques de verres irradiées avec des ions He de 1 MeV. Les dépôts d'énergies électronique et nucléaire ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.

Type de verre	Spectrosil	Planilux	ISG	SON68
Profondeur d'arrêt (en μm)	3,6	3,2	3,3	3,6

Tableau III-6. Profondeur d'arrêt des ions He de 1 MeV calculée avec le logiciel SRIM 2008 pour les différents types de verre étudiés.

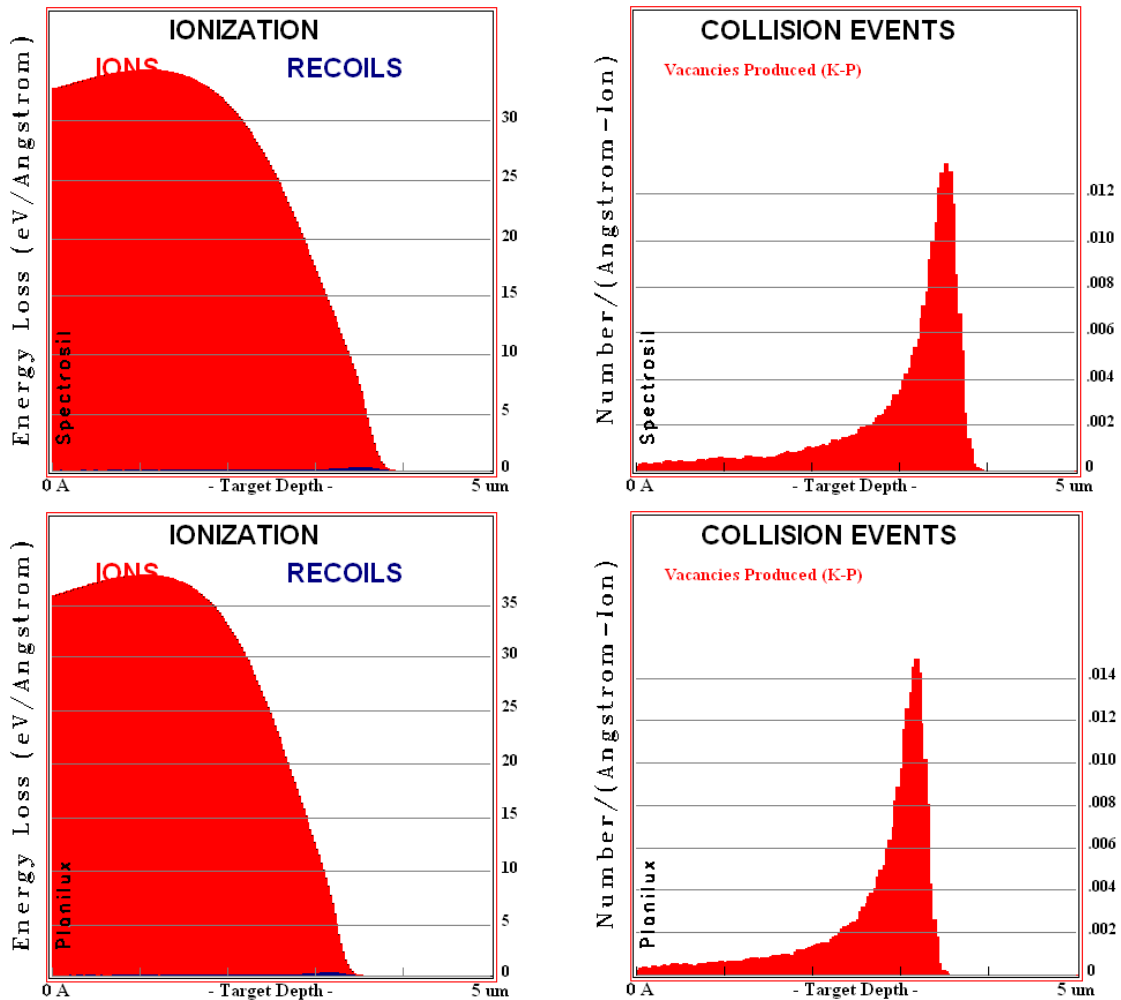


Figure III-2. Profils d'endommagements électronique (à gauche) et nucléaire (à droite) engendrés dans les verres Spectrosil et Planilux par l'irradiation avec des ions hélium de 1 MeV. Les simulations ont été effectuées avec le logiciel SRIM 2008.

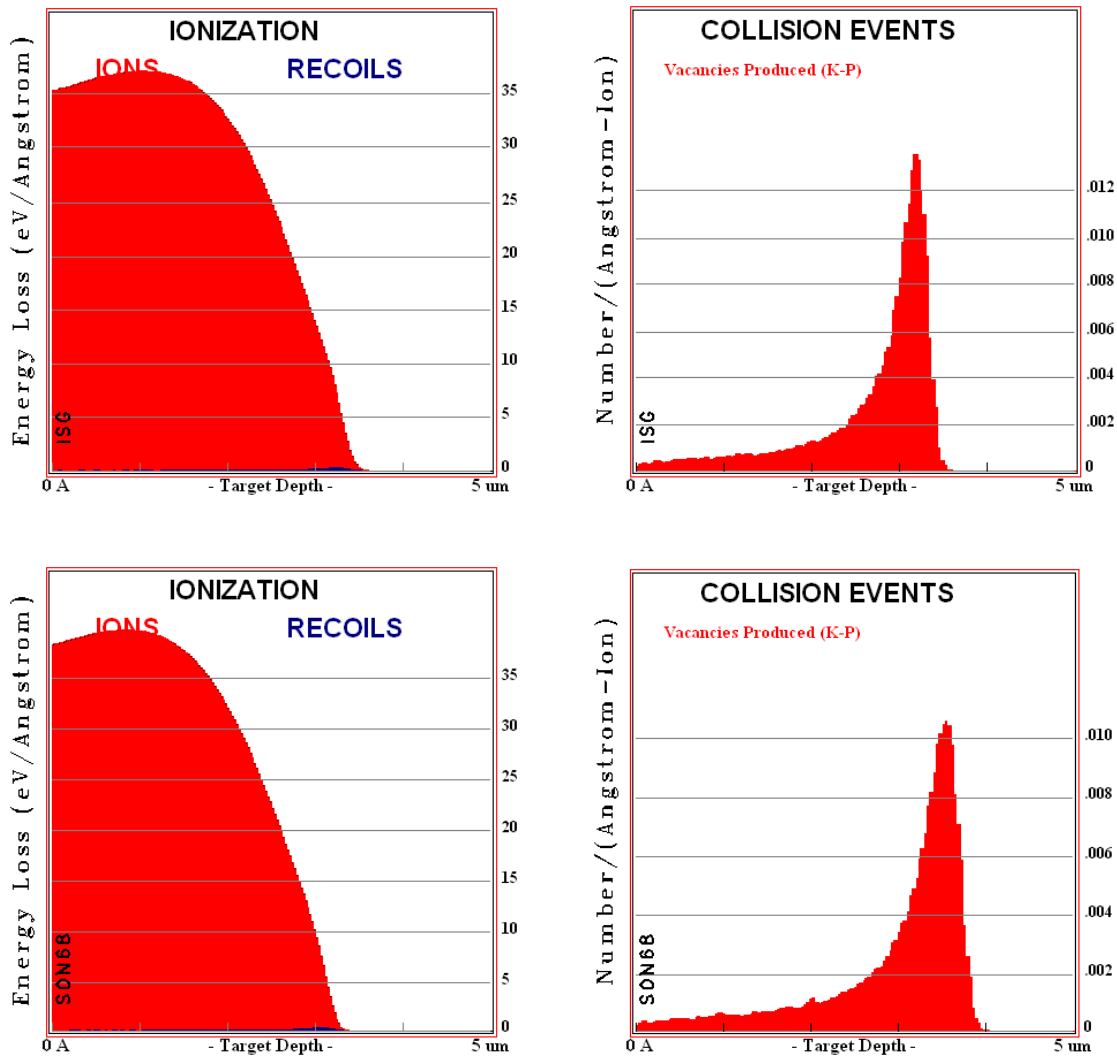


Figure III-3. Profils d'endommagements électronique (à gauche) et nucléaire (à droite) provoqués dans les verres ISG et SON68 par l'irradiation avec des ions hélium de 1 MeV ISG et SON68 engendrés par l'irradiation avec des ions hélium de 1 MeV (SRIM 2008).

2.2. Irradiation aux ions lourds et à double faisceaux, JANNUS

2.2.1. Description de l'installation

La plateforme JANNUS est équipée de 3 accélérateurs de particules nommés Epiméthée, Yvette et Japet qui peuvent être couplés pour faire des irradiations à doubles faisceaux d'ions ou à triple faisceaux d'ions (Figure III-4).

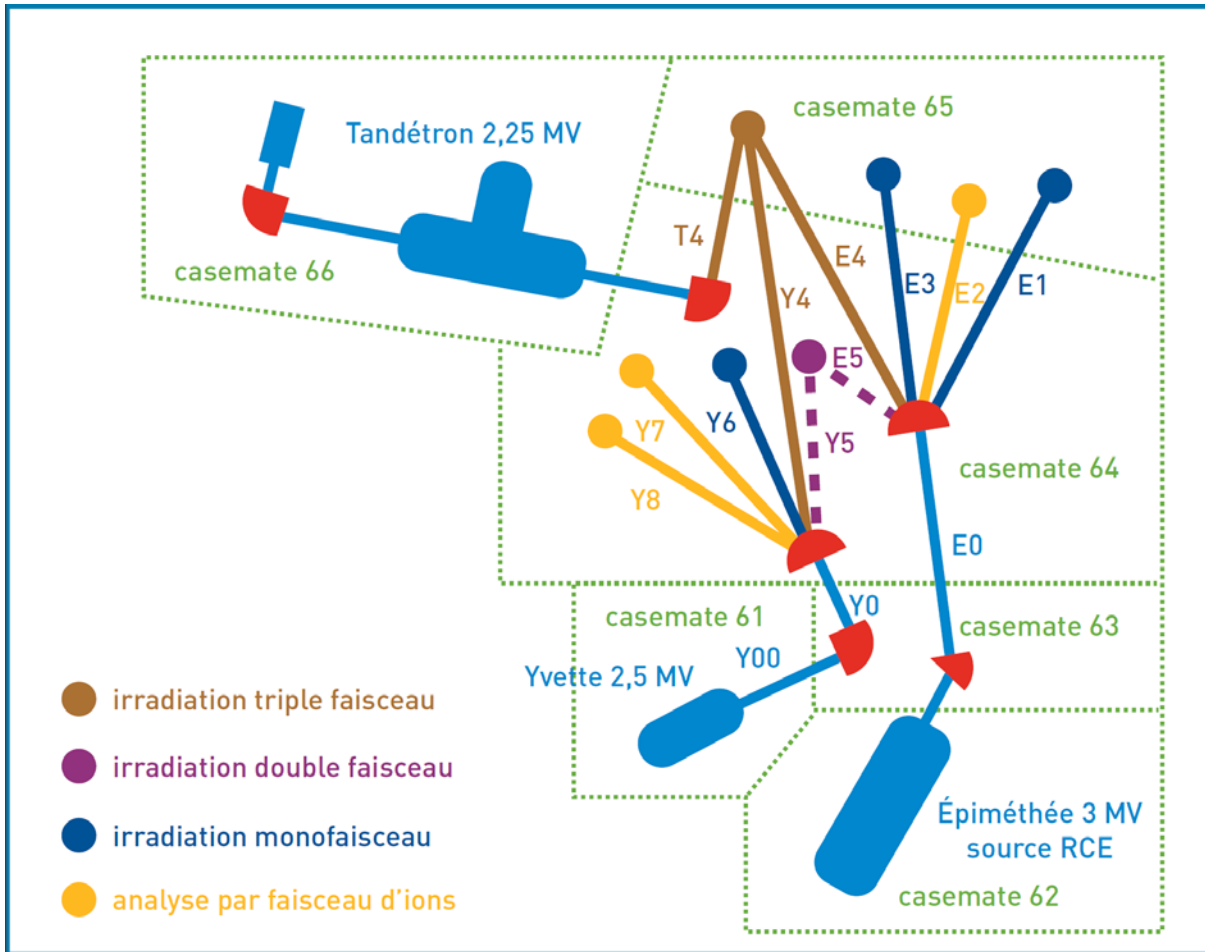


Figure III-4. Schéma d'implantation des lignes de faisceaux d'ions sur la plate-forme JANNUS à Saclay.

Epiméthée est un accélérateur Pelletron pouvant générer une tension d'accélération comprise entre 300 kV et 3,0 MV. Il fonctionne à partir de gaz ou de composés organométalliques volatils. En pratique, il dispose en permanence un choix de 4 gaz et 2 métaux.

Japet est également un accélérateur Pelletron. Sa tension d'accélération est modulable entre 260 kV et 2,0 MV. Il peut être équipé d'une seule cathode solide à la fois.

Yvette est un accélérateur Van de Graaf dont la tension d'accélération peut être réglée entre 600 kV et 2,5 MV. Il dispose de 4 gaz, usuellement l'hydrogène, le deutérium ainsi que les deux isotopes de l'hélium.

Les installations JANNUS permettent de produire des ions dans un domaine d'énergie qui s'étend de 100 keV à 50 MeV. L'énergie E (MeV) des ions dépend de la tension d'accélération V (MV) et de leur charge q :

Sur Epiméthée et Yvette : $E = q \times V$

Sur Japet : $E = (q+1) \times V$

2.2.2. Irradiations avec des ions Au 7 MeV

L'effet des noyaux de reculs a été simulé avec des irradiations Au de 7 MeV avec l'accélérateur Japet. Les ions ont été produits à partir de l'or métallique chauffé dans un creuset. Afin de d'optimiser les temps de faisceaux, certains échantillons ont été découpés sous formes de carrés de 8 mm de coté. Il a ainsi été possible de placer les 4 compositions de verres sur un seul porte échantillon et de déposer la même fluence en une seule campagne d'irradiation. Ces échantillons étant uniquement destinés à la mesure des propriétés mécaniques, ils n'a pas été nécessaire de les irradier sur les deux faces. Afin de mesurer l'effet des irradiations sur la durabilité chimique du verre il nous a fallu irradier des échantillons de plus grandes tailles. Pour cela, des échantillons ont été découpés sous formes cylindriques de 19 mm de diamètre puis irradiés sur les deux faces. Ces dernières ont également été utilisées pour l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques et des propriétés macroscopiques avant les expériences de corrosion. Une partie de la surface de chaque échantillon a été protégée des irradiations à l'aide d'un adhésif en aluminium pour servir de référence (Image III-3).

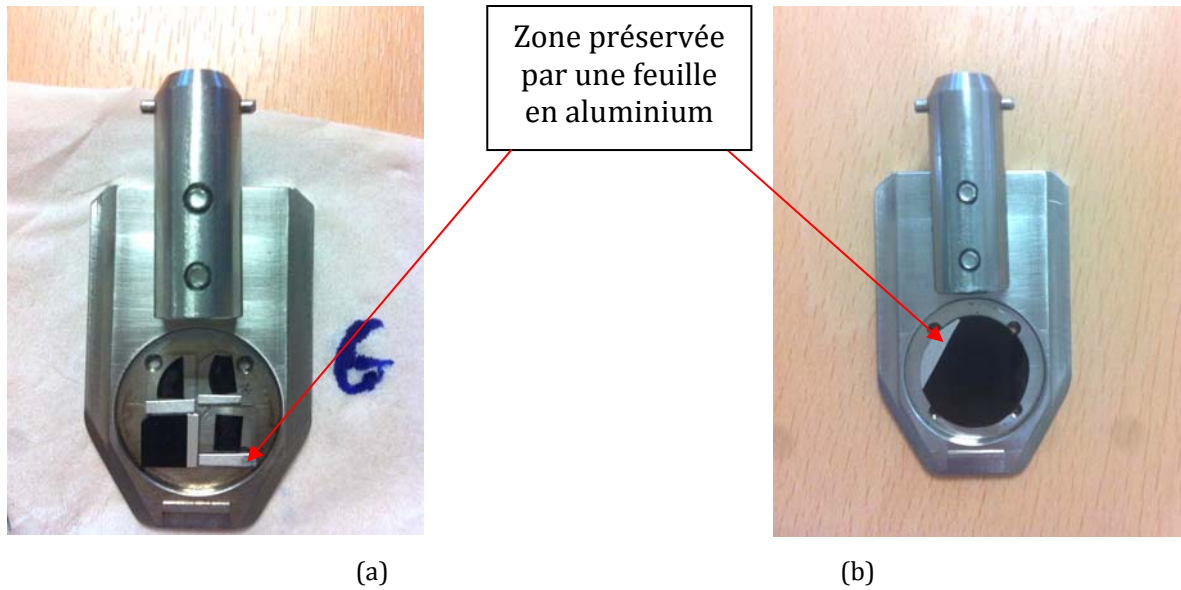


Image III-3. Support porte échantillons pour l'irradiation des verres avec des ions Au. a) échantillons irradiés sur une seule face, b) échantillons irradiés sur les deux faces.

Les quatre compositions de verres ont été irradiées selon 7 fluences différentes allant de $1,0 \times 10^{12}$ Au/cm² jusqu'à $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm² comme indiqué sur le Tableau III-7. La plus forte dose nucléaire déposée par les ions Au est similaire à celle provoquée par 2×10^{19} désintégrations alpha par gramme de verre, soit une période équivalente à plus d'un millions d'années de stockage. Les irradiations ont été effectuées sous vide et dans une chambre maintenue à une température de 20°C par un système de refroidissement à l'azote liquide. Les profondeurs d'irradiation sont comprises entre 1,5 μ m et 1,7 μ m selon le type de verre irradié. Les profils d'endommagement sont donnés dans les Figure III-5 et Figure III-6.

Au 7 MeV	Type de verre	Fluence (at/cm ²)	Flux (at/cm ² /s)	Énergie électronique (keV/cm ³)	Énergie nucléaire (keV/cm ³)
F1 Recto / Verso corrosion	Spectrosil	$1,0 \times 10^{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	$2,4 \times 10^{19}$	$1,5 \times 10^{19}$
	Planilux	$1,0 \times 10^{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	$2,8 \times 10^{19}$	$1,6 \times 10^{19}$
	ISG	$1,0 \times 10^{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	$2,7 \times 10^{19}$	$1,6 \times 10^{19}$
	SON68	$1,3 \times 10^{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^{19}$	$2,0 \times 10^{19}$
F2 Recto	Spectrosil	$3,2 \times 10^{12}$	$2,2 \times 10^{10}$	$2,6 \times 10^{19}$	$4,6 \times 10^{19}$
	Planilux	$3,2 \times 10^{12}$	$2,2 \times 10^{10}$	$8,9 \times 10^{19}$	$5,2 \times 10^{19}$
	ISG	$3,2 \times 10^{12}$	$2,2 \times 10^{10}$	$8,5 \times 10^{19}$	$5,0 \times 10^{19}$
	SON68	$3,2 \times 10^{12}$	$2,2 \times 10^{10}$	$7,6 \times 10^{19}$	$4,8 \times 10^{19}$
F3 Recto	Spectrosil	$5,8 \times 10^{12}$	$2,2 \times 10^{10}$	$1,4 \times 10^{20}$	$8,3 \times 10^{19}$
	Planilux	$5,8 \times 10^{12}$	$2,2 \times 10^{10}$	$1,6 \times 10^{20}$	$9,4 \times 10^{19}$
	ISG	$5,8 \times 10^{12}$	$2,2 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{20}$	$9,0 \times 10^{19}$
	SON68	$5,8 \times 10^{12}$	$2,2 \times 10^{10}$	$1,4 \times 10^{20}$	$8,8 \times 10^{19}$
F4 Recto / Verso corrosion	Spectrosil	$1,3 \times 10^{13}$	$2,3 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^{20}$	$1,9 \times 10^{20}$
	Planilux	$1,3 \times 10^{13}$	$2,3 \times 10^{10}$	$3,6 \times 10^{20}$	$2,1 \times 10^{20}$
	ISG	$1,6 \times 10^{13}$	$2,6 \times 10^{10}$	$3,4 \times 10^{20}$	$2,0 \times 10^{20}$
	SON68	$1,3 \times 10^{13}$	$2,4 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^{20}$	$2,0 \times 10^{20}$
F5 Recto	Spectrosil	$3,2 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{10}$	$7,6 \times 10^{20}$	$4,6 \times 10^{20}$
	Planilux	$3,2 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{10}$	$8,9 \times 10^{20}$	$5,2 \times 10^{20}$
	ISG	$3,2 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{10}$	$8,5 \times 10^{20}$	$5,0 \times 10^{20}$
	SON68	$3,2 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{10}$	$7,6 \times 10^{20}$	$4,8 \times 10^{20}$
F6 Recto / Verso corrosion	Spectrosil	$6,4 \times 10^{13}$	$2,4 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{21}$	$9,2 \times 10^{20}$
	Planilux	$6,4 \times 10^{13}$	$2,0 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{21}$	$1,0 \times 10^{21}$
	ISG	$6,4 \times 10^{13}$	$2,1 \times 10^{10}$	$1,7 \times 10^{21}$	$1,0 \times 10^{21}$
	SON68	$6,4 \times 10^{13}$	$2,6 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{21}$	$9,7 \times 10^{20}$
F7 Recto	Spectrosil	$3,0 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{10}$	$7,2 \times 10^{21}$	$4,3 \times 10^{21}$
	Planilux	$3,0 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{10}$	$8,3 \times 10^{21}$	$4,9 \times 10^{21}$
	ISG	$3,0 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{10}$	$8,0 \times 10^{21}$	$4,7 \times 10^{21}$
	SON68	$3,0 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{10}$	$7,2 \times 10^{21}$	$4,6 \times 10^{21}$

Tableau III-7. Paramètres d'irradiation des plaques de verres irradiées avec des ions Au de 7 MeV. Les dépôts d'énergies électroniques et nucléaires ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.

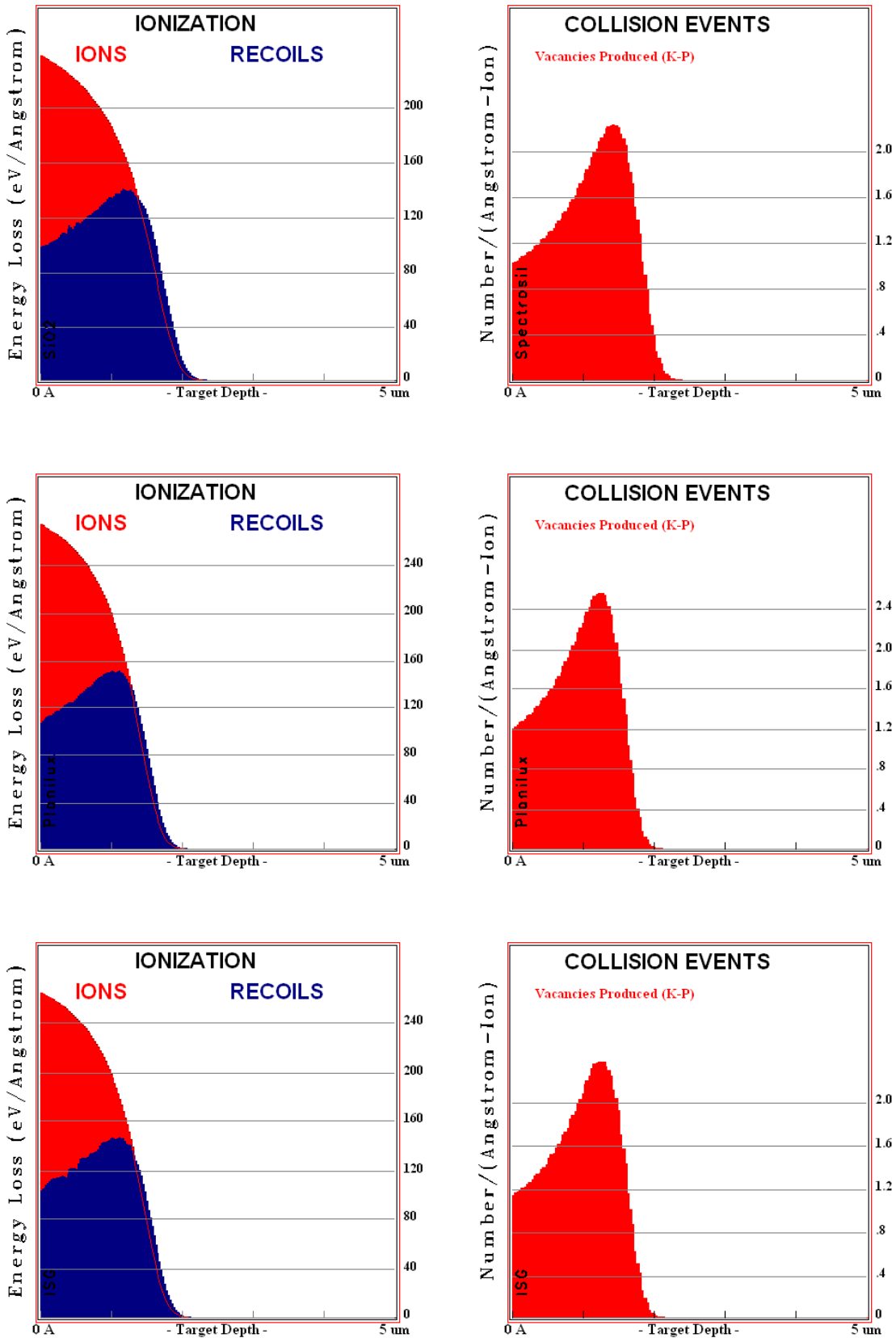


Figure III-5. Simulation (SRIM 2008) des profils d'endommagements électronique (à gauche) et nucléaire (à droite) provoqués dans les verres Spectrosil, Planilux et ISG avec des ions Au de 7 MeV.

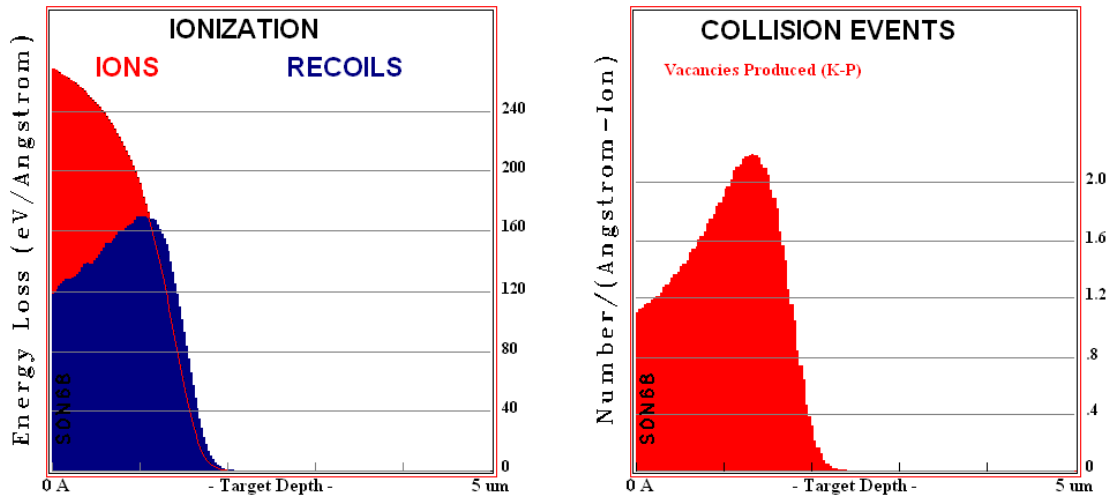


Figure III-6. Simulation (SRIM 2008) des profils d'endommagements électronique (à gauche) et nucléaire (à droite) provoqués dans le verre SON68 avec des ions Au de 7 MeV.

2.2.3. Irradiations au ions Kr 20 MeV

Afin de suivre l'évolution structurale par la technique de la résonance magnétique nucléaire (RMN), des irradiations aux ions lourds ont également été effectuées sur une poudre de verre. Les temps de faisceaux étant limités, nous avons choisi de porter cette étude uniquement sur le verre ISG.

2.2.3.1. Préparation de la poudre

La difficulté de la méthode a été de produire une poudre de verre ayant une granulométrie suffisamment fine (environ $2\mu\text{m}$) de sorte à être totalement irradiée par les ions. La préparation de la poudre a été effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, le verre a été broyé puis tamisé manuellement avec un tamis de $32\mu\text{m}$. La séparation des poudres de plus petites tailles a ensuite été effectuée dans de l'eau déminéralisée avec la technique d'élutriation (Image III-4). Cette méthode est basée sur le principe inverse de la sédimentation par lequel la séparation des grains est obtenue par le passage d'un courant fluide au sein d'une pulpe. En faisant varier la vitesse du fluide il a été possible de séparer des particules de dimensions différentes. Le débit de l'eau a été réglé de façon à retenir les grosses particules au fond du tube et à entraîner les particules les plus fines par le courant. Le système est équipé d'une succession de colonnes qui ont été spécifiquement dimensionnées pour obtenir une séparation de plus

en plus fine des particules en suspension. Pour éviter la lixiviation de la poudre, la séparation a été effectuée à température ambiante sur une durée de 3 jours. Les suspensions de poudres fines ont ensuite récupérées avec une membrane en PTFE hydrophile comportant un seuil de filtration de 0,45 μm . La distribution de la taille des particules a été mesurée avec un granulomètre à diffraction laser modèle Beckman Coulter LS 230. Les résultats montrent que 90 % de la poudre obtenue possède une granulométrie inférieure à 5,9 μm (Tableau III-8).



Image III-4. Séparation granulométrique de la poudre de verre ISG par deux bancs d'élutriation.

Volume (en %)	Diametre des particules (en μm)	Ecart-type (en μm)
10	< 0,667	0,006
25	< 1,024	0,017
50	< 1,949	0,048
75	< 3,690	0,158
90	< 5,864	0,348

Tableau III-8. Distribution du diamètre de la poudre de verre ISG obtenu par la technique d'élutriation. 50% des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 90% des particules ont un diamètre inférieur à 5,9 μm .

Afin d'irradier la totalité de la poudre, il a été nécessaire de déposer une seule couche de poudre sur la cible d'irradiation. Pour cela, la poudre a été re-diluée dans un récipient contenant une dizaine de millilitres d'eau ultra-pure. Des faibles quantités de solution ont été prélevées à l'aide d'une micropipette puis déposées sur des substrats en cuivre (Image III-5). L'évaporation de l'eau à température ambiante a permis l'adhésion d'une monocouche de poudre sur la surface du cuivre. Le substrat en cuivre a ensuite été collé sur la cible d'irradiation par de l'adhésif en carbone.



Image III-5. Solution de poudre de verre ISG sur des substrats en cuivre. L'adhésion de la monocouche se fait par l'évaporation de l'eau à température ambiante.

2.2.3.2. Conditions d'irradiations

L'énergie des ions Au étant limité à 14 MeV, leur parcours dans le verre ($3,2 \mu\text{m}$) n'aurait pas permis d'irradier la totalité de la poudre. Pour remédier à ce problème, les irradiations ont été effectuées avec des ions Kr^{8+} de 20 MeV en utilisant l'accélérateur Épiméthée. La température de la chambre d'irradiation a été maintenue à 30°C . Le parcours des ions dans le verre ISG a été estimé à $6,2 \mu\text{m}$ (Figure III-7). La grande masse du krypton a permis de déposer une énergie nucléaire de $5,1 \times 10^{19} \text{ keV/cm}^3$ (Tableau III-9) sur un temps relativement court. Cela a permis de répéter l'irradiation sur une dizaine d'échantillons et de récupérer un maximum de poudre irradiée. Le parcours des ions étant supérieur au diamètre moyen des grains de verre (Tableau III-8), on peut considérer que la majeure partie de la poudre se trouvant sur la cible est irradiée.

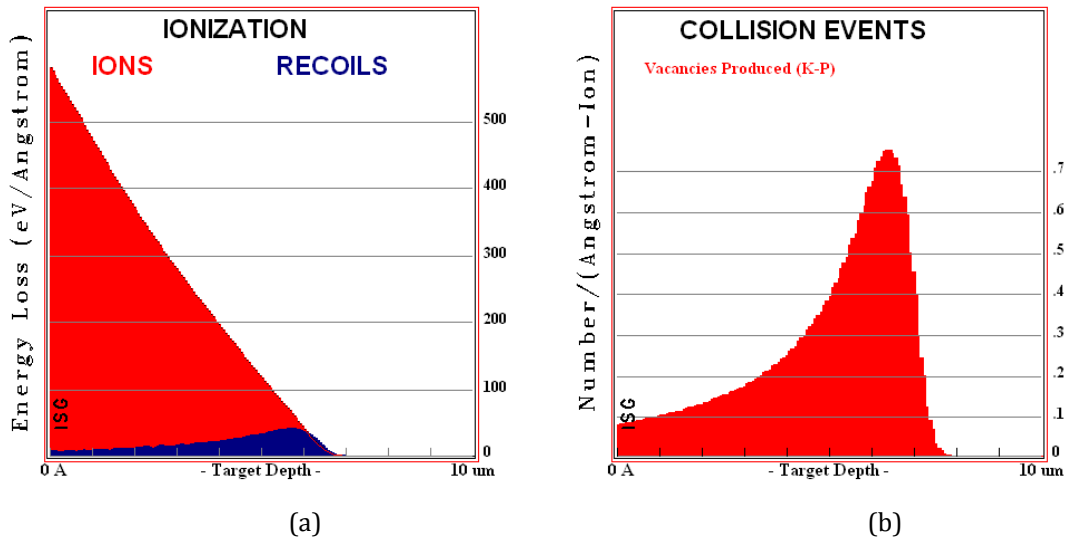


Figure III-7. Simulations avec SRIM 2008 des profils d’endommagements électronique (a) et nucléaire (b) provoqués par l’irradiation avec des ions Krypton de 20 MeV dans la poudre de verre ISG.

Nature des ions	Type de verre	Fluence (at/cm ²)	Flux (at/cm ² /s)	Énergie électronique (keV/cm ³)	Énergie nucléaire (keV/cm ³)
Kr 20 MeV	poudre ISG	4,4 x 10 ¹³	6,0 x 10 ¹⁰	2,6 x 10 ²¹	5,1 x 10 ¹⁹

Tableau III-9. Paramètres d’irradiation de la poudre de verre ISG irradiée avec des ions Kr 20MeV. Les dépôts d’énergies électroniques et nucléaires ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons.

2.2.4. Irradiation à double faisceaux d’ions

Deux lots d’irradiations à double faisceaux He 0,4 MeV + Au 7MeV (Tableau III-10) et He 1 MeV + Au 7 MeV (Tableau III-11) ont été effectués afin d’étudier les effets simultanés des particules alpha et des noyaux de reculs. Les échantillons ont été irradiés simultanément sur une seule face avec la ligne double faisceaux regroupant les ions des accélérateurs Japet et d’Épiméthée. L’énergie des ions He a été variée afin de déposer deux doses électroniques différentes. La difficulté a été de déposer de façon simultanée un maximum de dose électronique avec les ions He tout en limitant le dépôt d’énergie nucléaire des ions Au afin d’éviter l’échauffement des échantillons.

Type de verre	ISG		SON68		Planilux	
He 1 MeV + Au 7 MeV	He	Au	He	Au	He	Au
Fluence (at/cm ²)	1,8 x 10 ¹⁵	3,1 x 10 ¹²	1,8 x 10 ¹⁵	3,1 x 10 ¹²	1,8 x 10 ¹⁵	3,1 x 10 ¹²
Flux (at/cm ² /s)	8,6 x 10 ¹²	1,5 x 10 ¹⁰	8,6 x 10 ¹²	1,5 x 10 ¹⁰	8,6 x 10 ¹²	1,5 x 10 ¹⁰
Énergie électronique	6,3 x 10 ²¹	8,2 x 10 ¹⁹	5,8 x 10 ²¹	7,4 x 10 ¹⁹	6,5 x 10 ²¹	8,6 x 10 ¹⁹
Énergie nucléaire	8,3 x 10 ¹⁸	4,8 x 10 ¹⁹	7,8 x 10 ¹⁸	4,7 x 10 ¹⁹	7,7 x 10 ¹⁸	5,0 x 10 ¹⁹

Tableau III-10. Paramètres des irradiations double faisceaux He 1 MeV + Au 7 MeV. Les dépôts d'énergies électronique et nucléaire ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.

Type de verre	ISG		SON68		Planilux	
He 0,4 MeV + Au 7 MeV	He	Au	He	Au	He	Au
Fluence (at/cm ²)	2,6 x 10 ¹⁴	3,2 x 10 ¹²	2,6 x 10 ¹⁴	3,2 x 10 ¹²	2,6 x 10 ¹⁴	3,2 x 10 ¹²
Flux (at/cm ² /s)	1,3 x 10 ¹²	1,5 x 10 ¹⁰	1,3 x 10 ¹²	1,5 x 10 ¹⁰	1,3 x 10 ¹²	1,5 x 10 ¹⁰
Énergie électronique	9,1 x 10 ²⁰	8,5 x 10 ¹⁹	8,3 x 10 ²⁰	7,6 x 10 ¹⁹	9,4 x 10 ²⁰	8,9 x 10 ¹⁹
Énergie nucléaire	1,2 x 10 ¹⁸	5,0 x 10 ¹⁹	1,1 x 10 ¹⁸	4,8 x 10 ¹⁹	1,2 x 10 ¹⁸	5,2 x 10 ¹⁹

Tableau III-11. Paramètre des irradiations double faisceaux He 400 keV + Au 7 MeV. Les dépôts d'énergies électronique et nucléaire ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.

2.3. Irradiations He 20 MeV, Arronax

Pour étudier l'effet de l'énergie sur le comportement du verre, nous avons effectué des irradiations avec des ions He de 20 MeV au cyclotron Arronax (Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique).

2.3.1. Descriptif de l'installation

Situé à Saint-Herblain, près de Nantes, le cyclotron Arronax est un prototype qui a été conçu par la société IBA. Le cyclotron permet de délivrer différentes particules dont les énergies et les intensités maximales sous vide sont données dans le Tableau III-12.

Type de particules	Énergie maximale (MeV)	Intensité maximale (μA)
Hydrogènes H^-	70	750
Deutons D^-	35	50
Hélions ${}^4\text{He}^{2+}$	68,4	35

Tableau III-12. Caractéristiques des particules délivrées par le cyclotron Arronax. L'intensité maximale des ions peut être atteinte uniquement lors des irradiations effectuées sous vide.

La plateforme est constituée du cyclotron ainsi que de six différentes casemates dont quatre (P1, P2, P3 et A2) sont consacrés à la production de radio-isotopes (Figure III-8). Les casemates A1 et AX sont, quant à elles, respectivement dédiées à des tests d'activation neutronique et à des activités de recherche fondamentale.

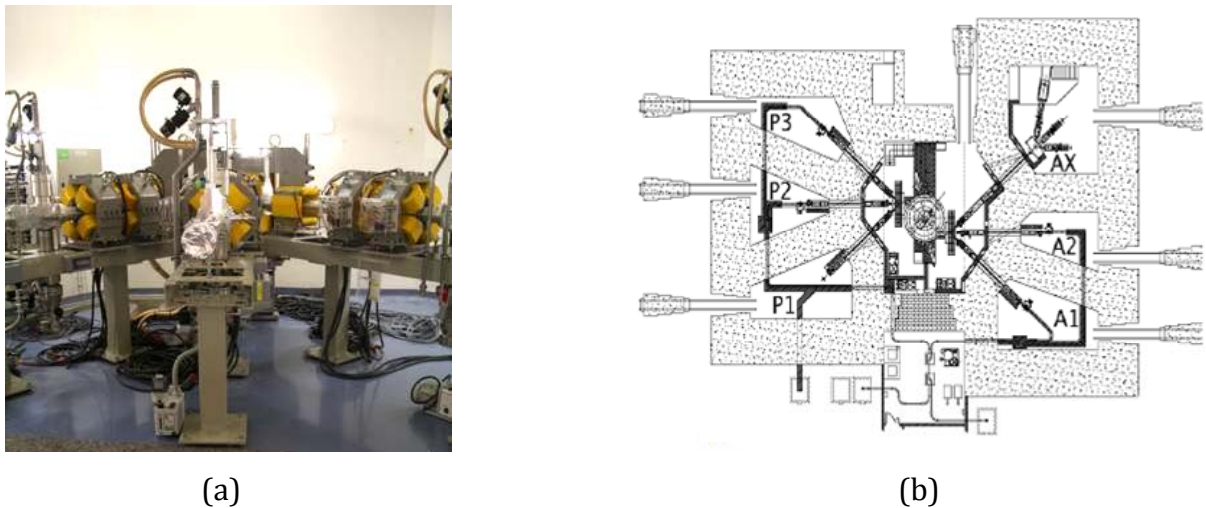
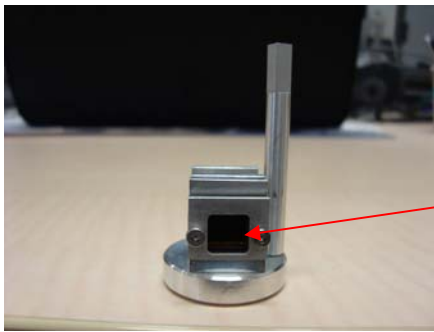


Figure III-8. a) Plan du cyclotron Arronax avec le cyclotron au centre et les six casemates. b) Disposition de la casemate de recherche Ax avec les trois lignes de faisceaux la constituant.

2.3.2. Conditions d'irradiations

Nos irradiations ont été réalisées sur la ligne de faisceau AX4 située dans la casemate AX. Cette ligne est équipée d'une cage de Faraday qui permet de régler et de contrôler le courant du faisceau à l'intérieur de la ligne avant le début et à la fin des irradiations. Concernant la mesure de l'intensité du faisceau reçue par nos échantillons, elle est effectuée par un dispositif que nous plaçons à l'endroit où la cible est irradiée. La ligne sous vide n'étant pas équipée de chambre d'irradiation adéquate, les irradiations ont été

effectuées à l'air ambiant sur un porte échantillon que nous avons conçu. Le passage du vide à l'air est effectuée par une feuille en krypton ne pouvant résister à un courant de faisceau supérieur à 300 nA. Pour cette raison, mais aussi pour éviter une forte activation de nos échantillons, nous avons été contraint de limiter l'intensité du faisceau à 200 nA dans la cage de Faraday. Pour définir la position et la forme du faisceau au niveau de la cible, une première irradiation a été effectuée sur un verre borosilicaté (Marienfeld) ayant comme caractéristique de changer de couleur sous le faisceau d'ions. Le diamètre du faisceau a été fixé à 20 mm à l'aide d'un collimateur en aluminium. Un dégradeur en titane a permis de limiter l'énergie des ions ${}^4\text{He}^{2+}$ à 20 MeV afin de limiter l'activation de nos échantillons.



Verre SON68 dans le support en aluminium

Image III-6. Échantillon de verre SON68 sur une cible d'irradiation en aluminium.

He 20 MeV	Type de verre	Fluence (at/cm ²)	Flux (at/cm ² /s)	Énergie électronique (keV/cm ³)	Énergie nucléaire (keV/cm ³)
F1	Spectrosil	$9,0 \times 10^{13}$	$1,0 \times 10^{11}$	$5,0 \times 10^{19}$	$3,2 \times 10^{13}$
	Planilux	$7,8 \times 10^{13}$	$1,0 \times 10^{11}$	$4,9 \times 10^{19}$	$3,6 \times 10^{13}$
	SON68	$7,2 \times 10^{13}$	$1,0 \times 10^{11}$	$4,2 \times 10^{19}$	$3,4 \times 10^{13}$
F2	Spectrosil	$1,9 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{20}$	$3,2 \times 10^{13}$
	Planilux	$1,6 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{20}$	$3,6 \times 10^{13}$
	SON68	$1,5 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{11}$	$8,7 \times 10^{19}$	$3,4 \times 10^{13}$
F3	Spectrosil	$5,5 \times 10^{14}$	$1,1 \times 10^{11}$	$3,1 \times 10^{20}$	$3,6 \times 10^{13}$
	Planilux	$4,7 \times 10^{14}$	$1,1 \times 10^{11}$	$2,9 \times 10^{20}$	$4,1 \times 10^{13}$
	SON68	$4,8 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{10}$	$2,8 \times 10^{20}$	$3,4 \times 10^{13}$

Tableau III-13. Paramètres d'irradiation des verres endommagés avec des ions hélium de 20 MeV au cyclotron Arronax. Les dépôts d'énergies électronique et nucléaire ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la profondeur irradiée des échantillons pour l'étude des propriétés mécaniques (dureté et module d'Young réduit) en fonction de la dose.

Type de verre	Spectrosil	Planilux	ISG	SON68
Profondeur d'arrêt (μm)	209	187	194	204

Tableau III-14. Parcours des ions hélium de 20 MeV dans les différents types de verres irradiés.

3. Techniques d'analyses et protocoles expérimentaux

Comme rapporté dans le chapitre précédent, les irradiations induisent des modifications de propriétés macroscopiques, mécaniques, structurales et voire chimiques. Dans ce qui suit, nous allons décrire le matériel et les méthodes que nous avons employé pour caractériser les échantillons avant et après irradiation.

3.1. Mesure des propriétés macroscopiques et mécaniques

3.1.1. Densité

Soumis à une irradiation, le verre peut présenter une variation de densité positive (compression) ou négative (gonflement) selon sa composition, la nature de l'irradiation et la dose reçue. Cette variation est caractérisée par la création d'une hauteur de marche entre la partie irradiée et la partie non irradiée du verre qu'il est possible de mesurer par un microscope à force atomique (AFM). Le principe de l'AFM consiste à mesurer les champs de forces s'établissant entre une pointe et les atomes de la surface d'un échantillon [147]. Comme les forces d'interactions dépendent de la distance entre la pointe et l'échantillon, leur mesure permet de connaître la topographie de l'échantillon balayé par la pointe AFM. La Figure III-9 schématise les principaux constituants d'un AFM. Le dispositif est équipé d'un laser, d'une photodiode à quatre cadrans, d'un support pour la fixation de l'échantillon ainsi que d'un cantilever. Le cantilever correspond à l'ensemble composé par une pointe montée sur l'extrémité d'une lame à ressort (stylet) servant de capteur de force. Lorsque la pointe est suffisamment proche de la surface de l'échantillon, les forces d'interactions entraînent une déflexion du cantilever. Cette dernière est mesurée par un faisceau laser qui vient frapper la pointe du stylet et qui est réfléchi sur une photodiode à quatre cadrans.

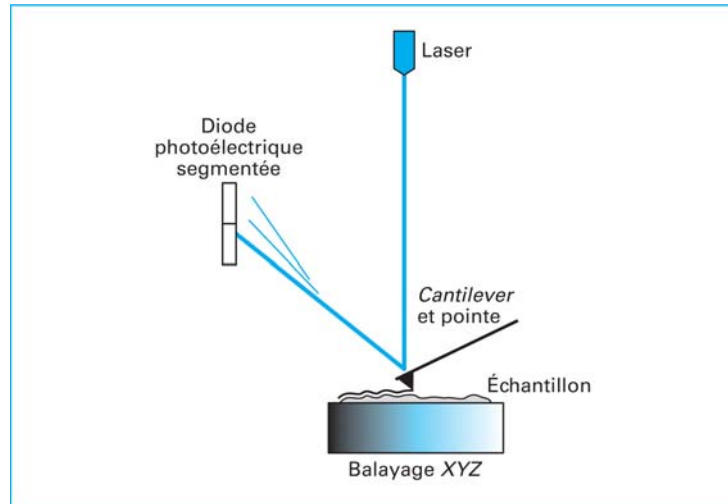


Figure III-9. Principe d'un AFM [147].

Connaissant la valeur de la hauteur de marche ΔL , la variation de la densité volumique Δd_v a été calculée en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\Delta d_v = \frac{\Delta L}{P_i} \times 100 \quad \text{Équation 9}$$

Avec Δd_v la variation de la densité (en %), ΔL la hauteur de marche (en nm), P_i la profondeur d'implantation des ions (en nm) calculée avec le logiciel SRIM 2008.

L'Équation 9 est valable dans la mesure où nous faisons l'hypothèse que la variation de densité se fait dans une seule direction, celle correspondant au trajet vertical des ions dans le matériau. Cette relation suppose par ailleurs que la profondeur d'endommagement se limite à la profondeur d'implantation des ions dans la matière.

La mesure de la hauteur de marche a été effectuée avec un microscope à force atomique (AFM) au Département Mécanique et Verres à l'Institut de Physique de Rennes (IPR) (Figure III-10 et Figure III-11).

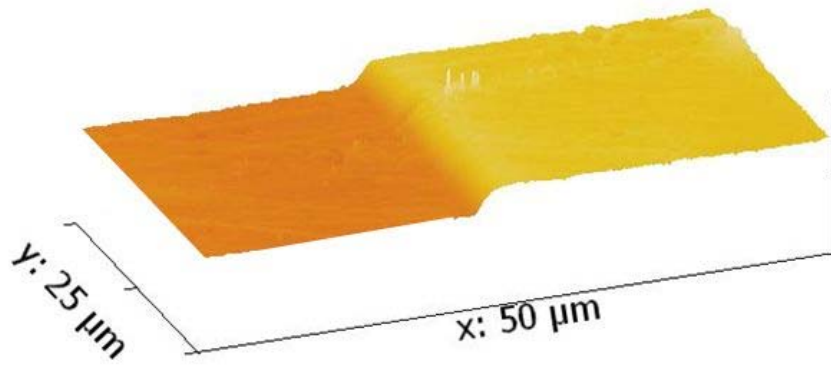


Figure III-10. Image 3D d'une hauteur de marche mesurée par AFM dans un verre ISG irradié avec des ions He de 1 MeV à une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm². Pour cet échantillon, la zone irradiée se trouve à droite de la marche (environ +23 nm).

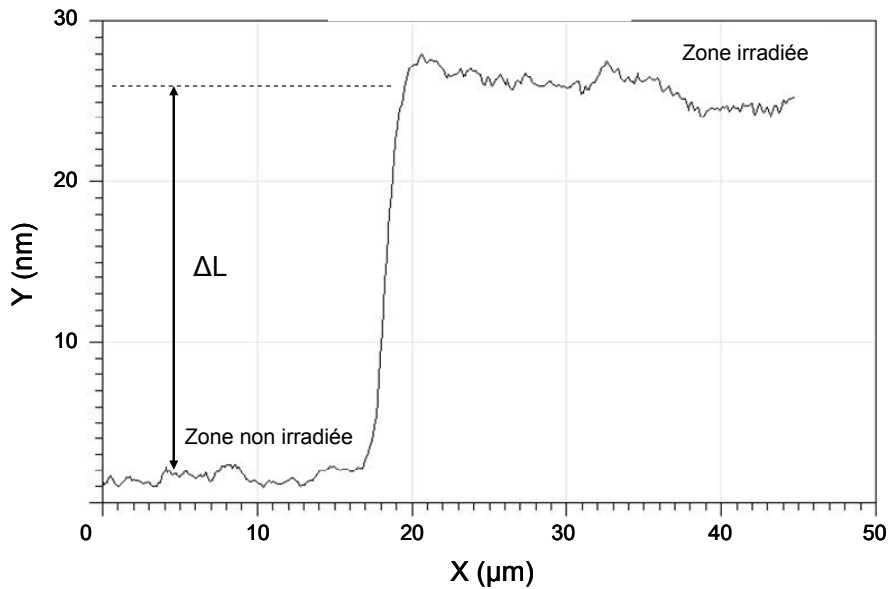


Figure III-11. Profil AFM d'une hauteur de marche entre la partie saine et la partie irradiée d'un échantillon de verre ISG endommagé par des ions He de 1 MeV (fluence : $3,45 \times 10^{16}$ He/cm²).

Pour calculer la valeur moyenne de la hauteur de marche nous avons d'abord mesuré séparément la hauteur moyenne de la partie saine h_s et de la partie irradiée h_i de part et d'autre de la marche. La valeur de ΔL est la différence entre les hauteurs moyennes obtenues sur des surfaces d'analyses comprises entre $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$:

$$\Delta L = h_i - h_s$$

L'incertitude de mesure provient essentiellement de la rugosité de la surface de nos échantillons. Les calculs d'incertitudes sont détaillés en annexes.

3.1.2. Dureté

3.1.2.1. Principe

La dureté qualifie la résistance mécanique qu'oppose un matériau à la pénétration par un autre matériau beaucoup plus dur que lui. Sa mesure est effectuée à partir d'essais d'indentations qui consistent à appliquer un indenteur de géométrie connue contre la surface du matériau que l'on souhaite étudier. Sous l'action de la charge, le matériau testé subit des déformations élastiques et plastiques dans la zone de contact. Celles-ci ont pour conséquence l'apparition d'une empreinte résiduelle lors du retrait de la pointe. Connaissant la charge appliquée et l'aire de l'empreinte il est alors possible de calculer une valeur de dureté.

Dans le cas des essais de macro indentation (charge supérieure à 10 N) et de micro indentation (charge comprise entre 0,1 à 10 N), la dureté se calcule à partir de la mesure optique de l'empreinte résiduelle [148]. Ce type d'essais possède néanmoins quelques inconvénients. Ils ne tiennent pas compte la relaxation du verre ayant lieu lors de la décharge et seule la déformation plastique est mesurée [148]. En outre, ces essais peuvent poser des difficultés dans la mesure des propriétés mécaniques du verre irradié. Comme nous avons pu le voir dans les paragraphes précédents, les endommagements provoqués par les irradiations ne se limitent qu'à une partie superficielle du verre estimée à quelques microns (à environ 1,5 μm pour les ions Au 7 MeV et à 3,2 μm pour les ions He 1 MeV). Avec des indentations à fortes charges se pose donc le problème de savoir si les résultats obtenus sont bien caractéristiques de la zone irradiée ou s'ils proviennent de la réponse simultanée de la zone saine et d'une partie du verre irradié. Pour remédier à ce problème nous avons choisi de caractériser la dureté de nos échantillons avec des nano indentations. Outre le fait que la méthode soit plus adaptée pour la mesure des propriétés mécaniques de la zone irradiée, elle présente aussi l'avantage d'être moins lourde.

La mesure de la dureté avant et après irradiation a été effectuée à l'Institut de Physique de Rennes (IPR) avec un nano triboindenteur Hysitron modèle Ti-950. Les nano-indentations ont été effectuées avec un diamant de type Berkovich. De forme pyramidale à trois faces, il s'agit de la pointe la plus utilisée en nano indentations [148]. Elle dispose d'un faible rayon de courbure et sa forme relativement plate permet d'avoir une surface de contact importante avec le verre étudié bien que la profondeur d'indentation reste petite [148]. La dureté a été calculée sur une moyenne de 50 mesures. Pour chaque point de mesure, une charge de 5mN et de 10 mN ont été appliquées à une vitesse constante. Après avoir atteint la force maximale, les charges ont été maintenues pendant 10 secondes avant d'être déchargées à la même vitesse. Une courbe force-déplacement a été continûment enregistrée au cours de chaque cycle de charge-décharge (Figure III-12). Elle nous a permis de relever la profondeur de pénétration de l'indenteur h_{max} à charge maximale P_{max} et de calculer la dureté du verre en appliquant le modèle de Oliver et Pharr [149], [150].

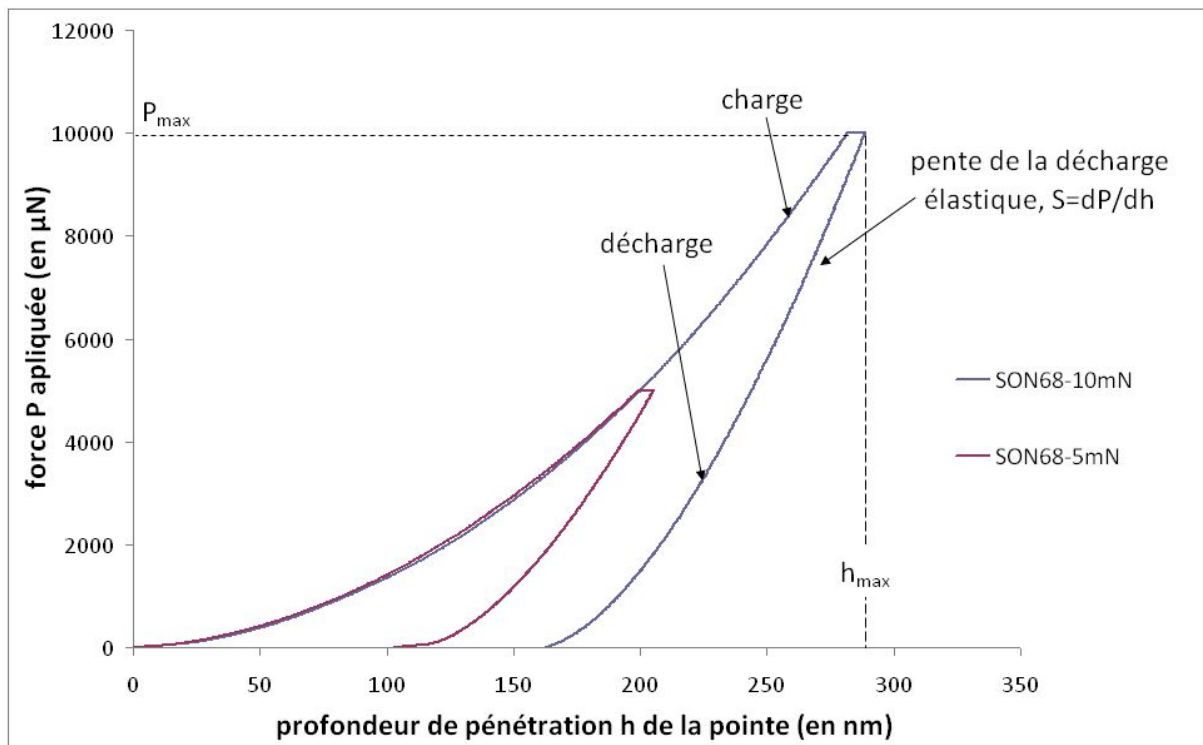


Figure III-12. Courbes de force-déplacement obtenues avec des nano indentations Berkovich de 5 mN et de 10 mN sur un échantillon de verre SON68. Après le retrait de l'indenteur, le verre se relaxe et la profondeur d'indentation diminue. Une partie de la courbe de décharge se fait dans un régime élastique avec une pente notée S.

Connaissant la géométrie de l'indenteur Berkovich (Figure III-13) et la profondeur h_{\max} , la méthode permet de calculer l'aire de contact projetée A_p sans passer par la mesure optique de l'empreinte résiduelle :

$$A_p = 3\sqrt{3} \tan^2 \theta h_{\max}^2 \quad \text{Équation 10}$$

Où θ correspond à l'angle entre la verticale et la hauteur d'une des faces de la pyramide en passant par le sommet de la pointe comme indiqué sur la Figure III-13 :

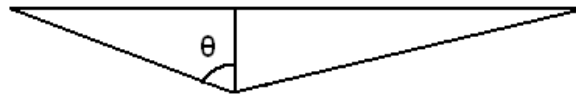


Figure III-13. Profil d'un indenteur Berkovich.

La valeur de la dureté H (en GPa) a été calculée en faisant le rapport de la force maximale P_{\max} (en mN) sur l'aire de contact projetée A_p (en nm^2) :

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p} \quad \text{Équation 11}$$

3.1.3. Module élastique réduit

3.1.3.1. Généralités sur la résistance des matériaux

Le module élastique ou module d'Young E est une propriété intrinsèque du matériau. Dans le cas d'un matériau ductile tel que le métal, sa mesure est réalisée avec des essais de traction sur des éprouvettes de dimensions bien définies [151]. Au fur et à mesure que l'effort de traction augmente, l'éprouvette se déforme selon trois étapes (Figure III-14). Dans un premier temps, la déformation est élastique. L'éprouvette s'allonge de façon proportionnelle avec la force de traction et retrouve sa forme initiale une fois la contrainte supprimée. Lorsque la contrainte imposée dépasse la contrainte de limite élastique notée R_e , l'éprouvette subit une déformation plastique qui est irréversible.

Puis, à plus fortes charges, la pièce subit une striction avant de se rompre. Les différentes étapes de déformations de la pièce sont également perceptibles sur la courbe de traction enregistrée au cours des mesures (Figure III-15). Cette dernière permet de définir les caractéristiques du matériau dont le module d'Young qui est définie par la loi de Hooke (Équation 12). Le coefficient de Poisson, noté ν , représente quant à lui la variation relative du diamètre de l'éprouvette dans le domaine élastique, c'est-à-dire la déformation ayant lieu dans la direction perpendiculaire à la traction.

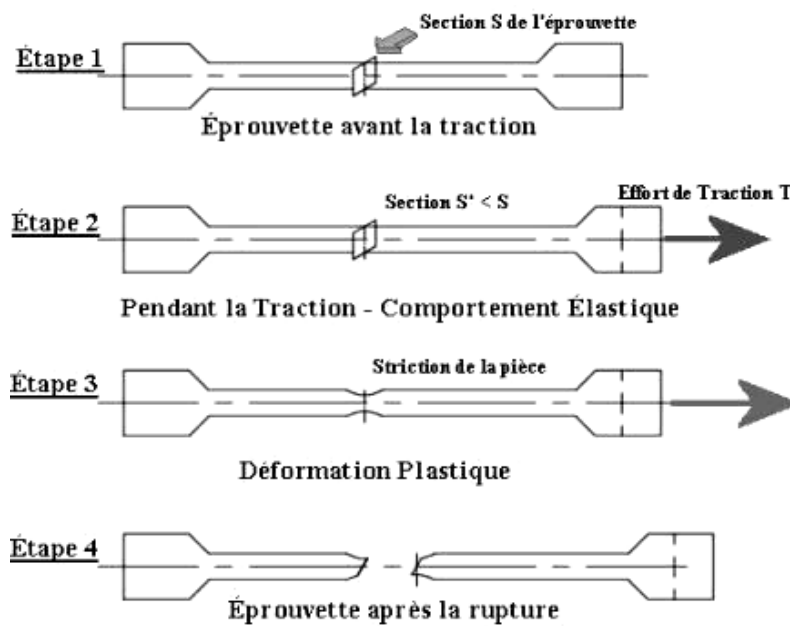


Figure III-14. Les différentes étapes de déformation d'un matériau ductile.

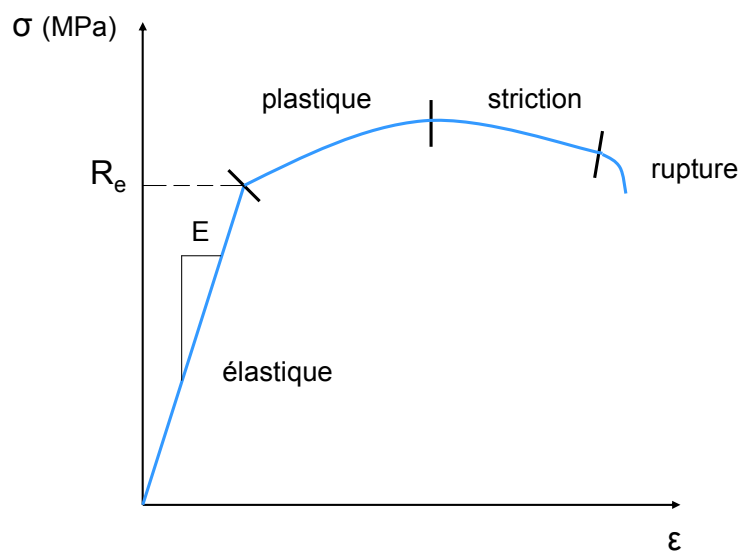


Figure III-15. Courbe de traction d'un matériau ductile. En ordonnée la contrainte, en abscisse la déformation.

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad \text{Équation 12}$$

Où σ est la contrainte (en Mpa) et ε est la déformation (sans unité) définis comme étant :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

Avec : F la force de traction (en N), S la section initiale de l'éprouvette (en mm²), L la longueur de l'éprouvette sous l'effort et L₀ sa longueur initiale.

3.1.3.2. Mesure du module d'Young réduit

Contrairement aux matériaux ductiles, les verres ne présentent pas de déformation plastique à température ambiante, c'est pourquoi ils sont dit "fragiles" [152]. La mesure de leur module élastique se fait généralement avec des techniques telles que la flexion trois points ou quatre points ou bien par la propagation d'onde transversales ou longitudinales [152]. Cependant, ces méthodes ne peuvent pas dissocier la réponse de la zone irradiée de celle de la partie saine. Nos échantillons étant irradiés seulement sur quelques microns d'épaisseur, la réponse de la zone endommagée aurait été noyée par celle du verre sain. Néanmoins, les courbes de force-pénétration obtenues par les essais de nano indentations nous ont permis de mesurer le module réduit E_r de la partie irradiée de nos échantillons. Tout comme pour la dureté, la valeur de E_r a été obtenue en appliquant le modèle de Oliver et Pharr [149], [150]. La pente S de la courbe de décharge dans le domaine élastique est reliée au module d'Young réduit par l'équation ci-dessous :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_p} \quad \text{Équation 13}$$

Où A_p est l'aire de contact projetée de l'empreinte, et E_r le module élastique réduit défini par :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_{mat}^2}{E_{mat}} + \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \quad \text{Équation 14}$$

Avec E_{mat} , E_{ind} , ν_{mat} et ν_{ind} le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau étudié et de l'indenteur.

3.2. Techniques de caractérisations

3.2.1. La spectroscopie Raman

3.2.1.1. Principe

Découverte en 1928 par Chandrasekhara Venkata Raman et Kariamanikkam Srinivasa Krishnan [153], la spectroscopie Raman permet de caractériser la structure à courte distance et à moyenne distance de nos échantillons. Le principe consiste à éclairer le matériau avec une source monochromatique provenant d'une source laser de forte intensité [154]. Lors de son interaction avec la matière, la majorité du rayonnement est absorbée, transmise ou réfléchi et seule une petite fraction de photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace (Figure III-16).

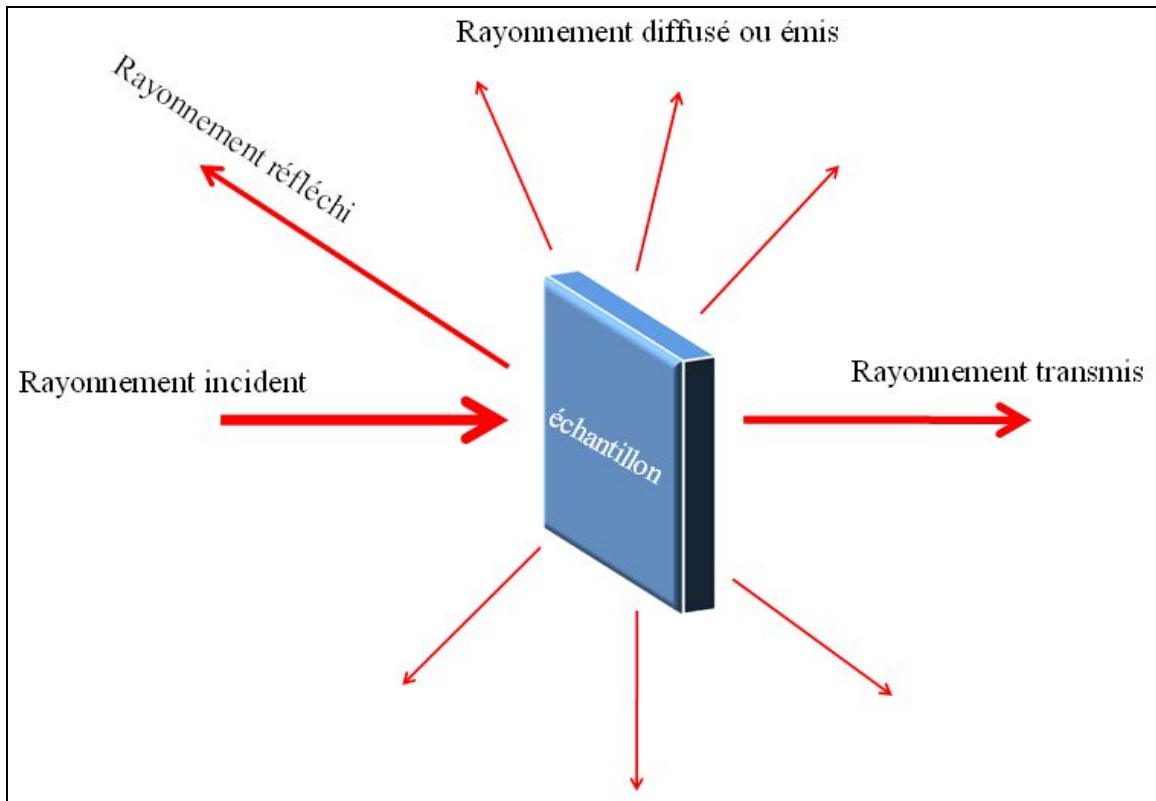


Figure III-16. Interaction d'un rayonnement avec la matière.

Parmi les photons diffusés, une grande partie possède la même fréquence ν_0 que la source excitatrice. Il s'agit de la diffusion Rayleigh.

Cependant, pour moins d'un millième des photons diffusés, l'interaction avec la molécule se fait de manière inélastique. Le photon diffusé subit alors un changement de fréquence : c'est l'effet Raman. Cette interaction est caractérisée par deux types de raies (raie Stokes et raie anti-Stokes) qui se distinguent par la valeur de la fréquence du photon diffusé (Figure III-17).

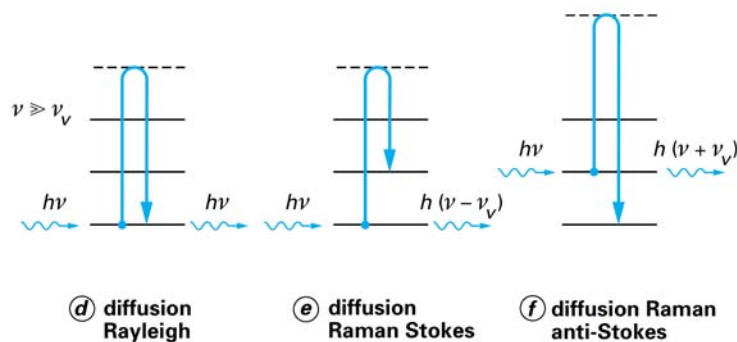


Figure III-17. Caractérisation des niveaux d'énergie vibrationnelle lors de l'interaction d'un photon avec la matière lors d'une diffusion Rayleigh, Stokes ou anti-Stokes. $h\nu_0$ est l'énergie de l'onde excitatrice et $h\nu_v$ le niveau d'énergie vibrationnel d'une molécule dans un état donné.

La raie Stokes :

Au cours de son passage dans le matériau, le photon incident cède une partie de son énergie à la molécule en la laissant dans un niveau vibrationnel plus élevée. L'énergie du photon diffusé est plus petite et sa fréquence se trouve décalée de $\nu_0 - \nu_v$.

La raie anti-Stokes :

Le photon incident récupère une partie de l'énergie de la molécule avec laquelle elle interagit. La molécule se trouve dans un niveau de vibrationnelle plus faible qu'à son état fondamental. L'énergie du photon diffusé est plus élevée et sa fréquence se décale de $\nu_0 + \nu_v$.

Le spectre obtenu fait apparaitre la fréquence de vibration (en cm^{-1}) correspondant à l'écart du nombre d'onde entre la raie diffusée et la raie excitatrice. Le mode de vibration d'une molécule peut être caractérisé par la position de sa raie. L'intensité de la bande est reliée au nombre de molécules diffusantes alors que la largeur à mi-hauteur renseigne sur le désordre local.

3.2.1.2. Méthode d'analyse

Les analyses Raman ont été effectuées à l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM). L'appareil utilisé est un micro Raman confocal modèle T64000 de la marque Horiba. Les échantillons de verres ISG, SON68, Planilux et Spectrosil ont été étudié avec un laser de longueur d'onde 514 nm. Les mesures ont été effectuées avec un objectif $\times 100$ (spot de $1\mu\text{m}$) et avec une puissance laser de 7mW sur l'échantillon. Les spectres on été enregistrés sur une plage de fréquence comprise entre 150 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} . Dans le soucis de bien distinguer la réponse de la zone irradiée à celle de la zone non irradiée, nous avons choisi de réaliser les mesures sur la tranche de l'échantillon en mode confocal. La zone irradiée a été analysée en focalisant le spot laser sur l'extrémité de la surface irradiée. Cette façon de procéder permet de nous affranchir des problèmes liées à la profondeur d'analyse.

3.2.2. Spectroscopie de photoélectron X

La spectroscopie de photoélectrons X permet d'acquérir une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur allant de 1 nm à 10 nm. Le principe de la technique XPS est basé sur l'effet photoélectrique. Les échantillons sont insérés dans une chambre sous ultra vide entre 10^{-9} et 10^{-10} bar. Un faisceau de photons est ensuite envoyé sur la surface de l'échantillon. L'interaction des photons avec la matière entraîne une excitation des atomes qui la composent. Dans la mesure où les photons incidents possèdent une énergie suffisamment élevée, des électrons de la couche interne de l'atome sont arrachés puis propulsés avec une énergie cinétique E_c . Certains d'entre eux ont assez d'énergie pour quitter la matière puis traverser un analyseur hémisphérique où ils sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. Les équations suivantes permettent de déterminer l'énergie de liaison des électrons qui est propre à chaque atome.

Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$h\nu = E_l + EC_{réelle} + \mathcal{G}_s \quad \text{Équation 15}$$

Où $h\nu$ est l'énergie incidente du faisceau de rayons X, E_l est l'énergie de liaison de l'électron, $EC_{réelle}$ est l'énergie cinétique réelle de l'électron, et Φ_s est le travail de sortie des électrons dans la matière.

Une fois sortie de l'échantillon, l'électron subit une perte d'énergie uniquement lorsqu'il traverse l'analyseur. L'équation reliant $EC_{réelle}$ à l'énergie cinétique mesurée $EC_{mesurée}$ de l'électron est :

$$EC_{réelle} = EC_{mesurée} + \mathcal{G}_A - \mathcal{G}_s \quad \text{Équation 16}$$

Avec Φ_A le travail de sortie de l'analyseur. En regroupant les équations 15 et 16 on obtient :

$$h\nu = E_l + E_{c_{mesurée}} + \mathcal{G}_A \quad \text{Équation 17}$$

Les termes $h\nu$, $E_{c_{mesurée}}$ et Φ_A étant connus, il est alors possible de déterminer la valeur de l'énergie de liaison E_l de l'électron.

3.2.2.1. Conditions d'analyses

Les analyses ont été menées à l'institut des Matériaux de Nantes (IMN) avec un XPS de marque Kratos. Les mesures ont été effectuées avec un neutraliseur et une source Al émettant des photons de 1486,6 eV. Les spectres larges ont été obtenus avec une différence de potentiel (pass energy) de 80 eV sur un temps d'acquisition de 15 min. Les spectres des éléments Na, Si, O, et Zr ont en plus été mesurés avec des temps de comptages plus élevés et une meilleure résolution en énergie.

3.2.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN du solide est une technique spectroscopique qui permet de sonder localement l'environnement d'un atome [155], [156]. Seuls les atomes dotés de propriétés magnétiques caractérisées par un spin nucléaire I non nul peuvent donner lieu à un signal RMN. Le spin est nul lorsque le nombre de masse A et le numéro atomique Z de l'atome sont tous les deux pairs (par exemple ^{16}O , ^{28}Si). Les noyaux ayant un nombre de masse pair et un numéro atomique impair possèdent un spin entier (par exemple $I=1$ pour ^2H et $I=3$ pour ^{10}B). Les noyaux ayant un nombre de masse impair ont un spin demi-entier ($I=5/2$ pour ^{17}O , $I=3/2$ pour ^{11}B). Tout atome ayant un spin I non nul possède un vecteur moment magnétique μ non nul donné par l'Équation 18. Le rapport gyromagnétique γ est caractéristique du noyau de l'atome.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad \text{Équation 18}$$

En absence de champ magnétique, les moments magnétiques (colinéaires au vecteurs spin) sont orientés de façon aléatoire. Dans cet état, dit dégénéré, les spins possèdent un niveau d'énergie unique. Soumis à un champ magnétique externe, les états de spin sont quantifiés et leur valeurs sont définies par le nombre magnétique quantique de spin

noté m_s . Pour un noyau de spin I , les valeurs possibles pour le nombre quantique magnétique de spin sont :

$$m_s = -I, -I+1, 0, I-1, I$$

Le nombre d'états stationnaires possibles est donc de $2I+1$.

La première étape consiste à lever la dégénérescence en appliquant un champ magnétique statique B_0 . Les moments magnétiques de spin entament un mouvement de précession autour de cette dernière avec une vitesse angulaire ω_0 proportionnelle à B_0 . Dans le cas simple d'un noyau de spin de $\frac{1}{2}$, la distribution des moments magnétiques se fait dans deux états $m_s=+\frac{1}{2}$, et $m_s=-\frac{1}{2}$. L'état $m_s=+\frac{1}{2}$ étant plus stable, le vecteur aimantation résultant M_0 (somme vectorielle des moments magnétiques de spin) est aligné avec B_0 (Figure III-18). L'étape suivante consiste à appliquer un champ magnétique tournant B_1 dans le plan perpendiculaire à B_0 . Lorsque la vitesse de rotation du champ B_1 est égale à la vitesse de rotation ω_0 il y a résonance et on aligne M_0 selon le champ B_1 . L'aimantation M_0 s'écarte de sa position initiale et sa composante dans le plan X,Y devient non nulle. L'impulsion magnétique B_1 est ensuite arrêtée, permettant ainsi un retour à l'équilibre du système. Cette phase est caractérisée par une précession libre très proche de la fréquence de Larmor (Figure III-19) due aux interactions subies par les spins dans la matière et par un retour progressif de l'aimantation M vers sa position initiale M_0 (parallèle à l'axe Oz). Un système d'acquisition permet d'enregistrer le signal de précession libre. Un traitement du signal par Transformée de Fourier permet par la suite d'obtenir le spectre RMN.

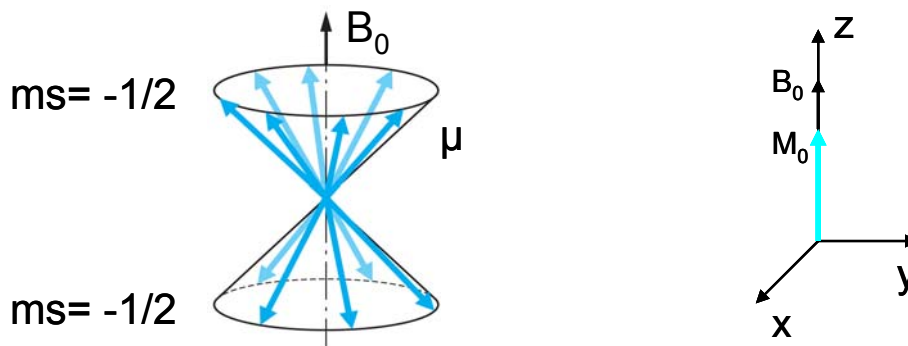


Figure III-18. Représentation des moments magnétiques μ et de l'aimantation M_0 pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$ soumis à un champ magnétique statique B_0 [155].

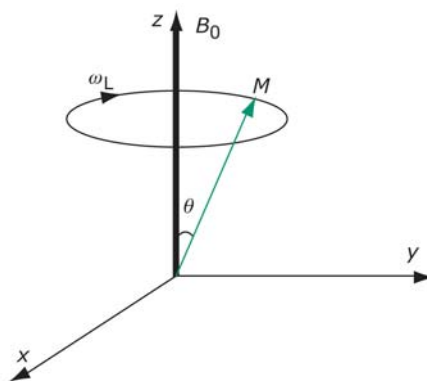


Figure III-19. Précession à angle constant de l'aimantation avec une vitesse angulaire ω_L proportionnelle à la fréquence de Larmor qui est propre à chaque isotope [156].

3.2.3.1. Conditions d'analyses

Les analyses RMN ont été menées à L'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN, Nantes) avec un spectromètre Bruker Avance III 500 MHz muni d'une sonde MAS (Magic Angle Spinning) dont la bobine radio-fréquence possède un diamètre de 2,5 mm. Nous avons sondé l'environnement de ^{11}B et de ^{27}Al afin de suivre l'évolution structurale du réseau vitreux dans le verre ISG irradié aux ions Kr de 20 MeV. La quantité de poudre irradiée n'étant pas suffisante pour remplir le rotor en zircone (porte-échantillon), nous l'avons mélangé avec une poudre de TiO_2 . Les spectres ^{27}Al et ^{11}B ont été acquis avec une fréquence MAS de 30 kHz et un temps de répétition de 1 s entre chaque scan. Les spectres ^{27}Al ont été enregistrés après excitation directe. Malheureusement, cette approche simple et efficace n'a pas pu être utilisée pour le ^{11}B à cause du stator de la sonde en BN créant un fort signal parasite masquant le faible signal issu des quelques mg d'échantillon. En conséquence, une séquence alternative permettant de s'affranchir du signal de sonde [157] a été utilisée. Cependant, dans ce cas, le rapport des intensités des espèces BO_3 et BO_4 n'est plus forcément quantitatif. Toutefois, il est légitime de supposer que ce rapport est affecté de la même façon pour les échantillons irradiés ou non et que par conséquent, le sens de variation de ce rapport reste scientifiquement exploitable.

3.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

3.3.1. Principe

Appelé aussi SEM (Scanning Electron Microscope), le MEB est un outil qui permet d'étudier la microstructure et la composition chimique de la surface d'un échantillon solide [158]–[160].

3.3.1.1. Imagerie

L'image MEB est une image reconstituée qui permet d'étudier la morphologie de la surface avec des grossissements de $\times 10$ à $\times 500\,000$. L'échantillon est introduit dans une chambre d'analyse sous un vide de 10^{-5} mbar à 10^{-6} mbar (pour un MEB conventionnel). Un ensemble de diaphragmes et de lentilles magnétiques permettent de focaliser une source d'électrons sur l'échantillon en un spot très fin (15 \AA à 200 \AA) qui va balayer la surface. L'interaction des électrons avec l'échantillon entraîne essentiellement :

- Une rétrodiffusion élastique ou inélastique des électrons incidents
- Une émission d'électrons secondaires provenant de la couche externe des atomes

Un détecteur collecte l'ensemble de ces particules et forme un signal qui va servir à constituer une image (Figure III-20).

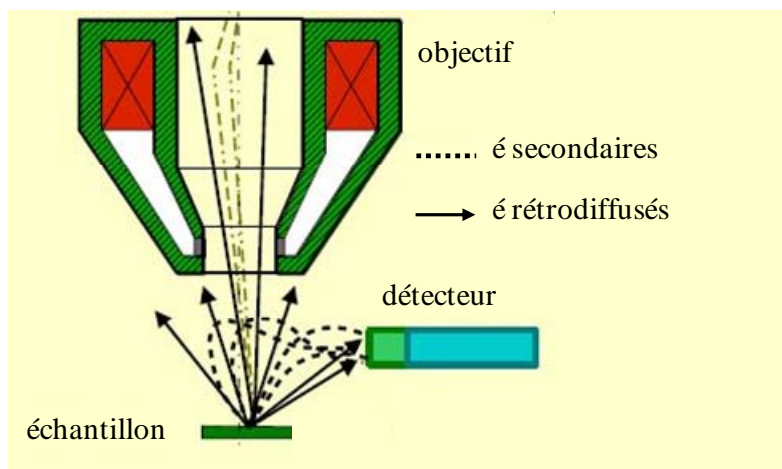


Figure III-20. Détection des électrons secondaires et rétrodiffusés à l'intérieur d'un MEB conventionnel [159].

Deux types d'images peuvent être formés selon la proportion d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés collectés.

Caractéristiques de l'image obtenue avec des électrons secondaires :

Les électrons secondaires sont issus d'une épaisseur comprise entre 1 nm et 15 nm dans l'échantillon et leur émission se fait dans toutes les directions. Les informations obtenues proviennent de la couche externe de l'échantillon et l'image obtenue est aplatie avec très peu de texture.

Caractéristiques de l'image obtenue avec des électrons rétrodiffusés :

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une profondeur d'échappement d'environ 150 nm pour un faisceau incident de 15kV et leur trajectoire possède une direction privilégiée. De ce fait, ils permettent d'obtenir une image topographique de la surface de l'échantillon. Le rendement d'électrons rétrodiffusés dépend de la masse de l'atome cible. Ceci permet en outre d'acquérir des informations sur la composition chimique de l'échantillon. Sur une surface plate, les zones riches en éléments lourds apparaissent plus sombres comparé aux zones riches en éléments de faible masse.

Plusieurs méthodes existent pour doser la proportion d'eS et d'eR. En pratique, la collection différenciée des eS et des eR se fait généralement en jouant sur la distance de travail WD, en modifiant l'énergie de la source :

- Un WD court permet une bonne collection des eS avec une faible détection des eR. Un WD long favorise l'acquisition d'un plus grand nombre d'eR sans modifier la quantité d'eS collectés (Figure III-21).
- En baissant l'énergie des électrons incident on augmente le rendement des eS.

Enfin, la plupart des appareils disposent d'un autre détecteur placé dans la lentille et hors de la trajectoire des eR (Figure III-22). Les eS ayant une énergie plus faible que les eR, un aimant permet de les dévier vers le détecteur. La surface externe de l'échantillon est alors imagée avec une meilleure résolution.

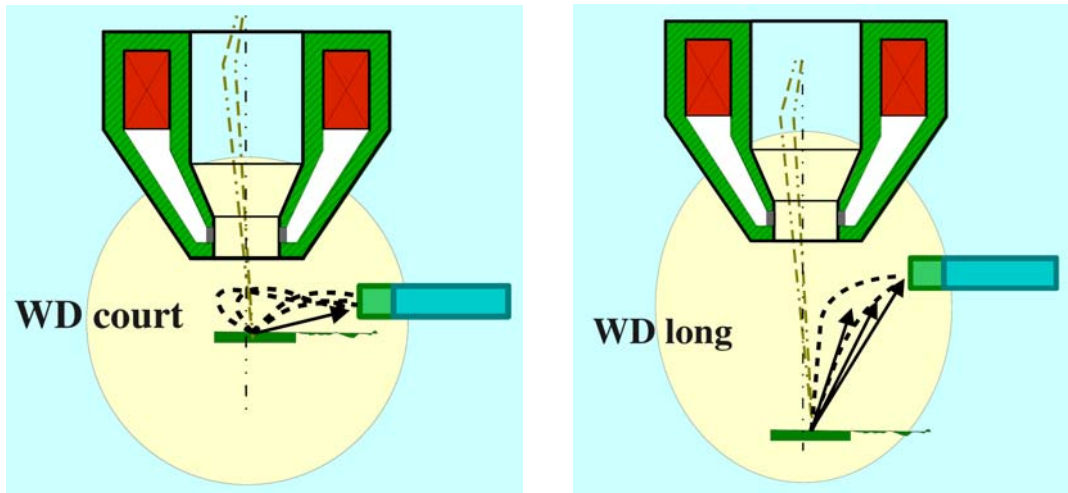


Figure III-21. Effet de la distance de travail sur la proportion d'eS et d'eR collectés par le détecteur. Les eS sont représentés en pointillé et les eR par des flèches [159].

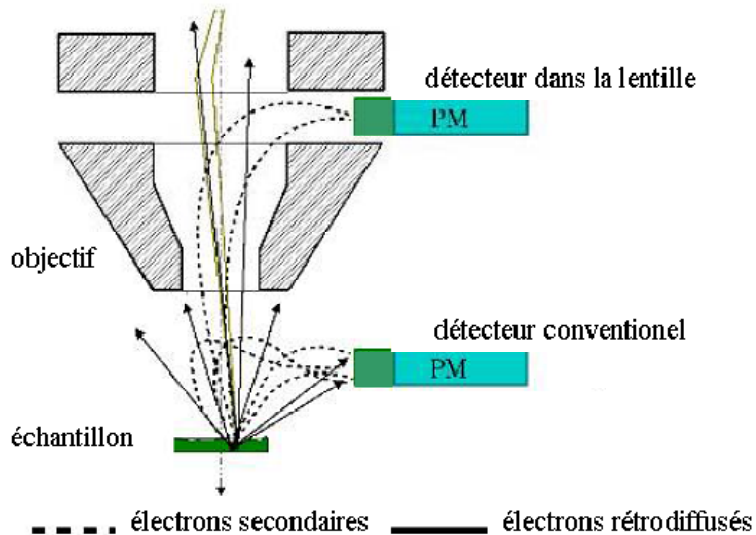


Figure III-22. Mesure des eS et des eR dans un détecteur conventionnel. Mesure préférentiel des eS dans un détecteur placé au niveau de la lentille [159].

3.3.1.2. Microanalyse X

Les MEB sont souvent équipés d'un détecteur permettant de récolter les photons X qui proviennent de la désexcitation de l'atome ionisé. Comme ces photons X sont caractéristiques de l'élément analysé, leur détection permet une analyse élémentaire qualitative et quantitative sur un volume d'échantillon d'environ $1 \mu\text{m}^3$ [160].

3.3.2. Dispositif utilisé

L'étude microstructurale de nos échantillons a été réalisée à l'IMN. L'institut dispose un MEB conventionnel et deux MEB à haute résolution. Les échantillons ont été imagés avant et après irradiation. Équipé d'un détecteur de photons X, le MEB conventionnel nous a également fourni des analyses qualitatives et quantitatives sur la composition de nos échantillons. Ayant limité la tension d'accélération des électrons primaires à 15KV, les analyses élémentaires que nous avons obtenues proviennent d'une couche superficielle d'environ 1 μm de profondeur.

3.4. Durabilité chimique

La durabilité chimique des échantillons a été mesurée en réalisant des expériences de lixiviations en mode statique. Les éléments traceurs relâchés en solution au cours de la lixiviation ont été analysés par un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS). Leur quantification permet de déterminer la durabilité chimique du verre exprimée en perte de masse normalisée.

3.4.1. Principe de l'ICP-MS

Le principe de l'analyse de solutions par ICP-MS peut être divisé en quatre étapes : l'introduction, l'ionisation, la séparation en masse et la détection. L'échantillon est injecté dans un plasma d'argon sous la forme d'un fin aérosol, généré par un nébuliseur. Les particules les plus fines sont sélectionnées et envoyées dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6 000 et 8 000 °C), suffisante pour vaporiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Une partie de ce plasma est échantillonnée par deux cônes en nickel où règne un vide modéré (1,5 à 2 mbar). Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un quadripôle. Ce dernier permet de séparer les éléments en fonction de leur rapport m/z (masse/charge) désiré. La collision des ions avec la surface métallique du détecteur provoque l'émission d'électrons secondaires. Une série de dynode permet d'amplifier le nombre d'électrons qui génère un signal traduit en nombre de coups. Pour chaque

élément analysé nous traçons une droite d'étalonnage qui nous permet par la suite de convertir le nombre de coups générés par l'échantillon en une concentration.

3.4.2. Conditions opératoires

Les expériences de lixiviations ont été réalisées en mode statique à pH 6,5 dans une eau ultra-pure portée à 90°C. L'étude a été menée sur les quatre types de verre et uniquement sur les échantillons irradiés sur les deux faces. Deux lots d'échantillons ont été mis en place pour chaque composition de verre. Le premier lot comporte un échantillon non irradié et 4 morceaux de verres irradiés avec des ions He de 1 MeV (§ 2.1 Tableau III-5). La surface d'un échantillon est en moyenne de 1,15 cm² et le rapport S/V se situe aux alentours de 4 m⁻¹. Le deuxième lot est constitué d'une référence non irradiée et de 3 morceaux de verres irradiés avec des ions Au de 7 MeV. Dans ce lot, chaque échantillon possède une surface pouvant aller de 2,40 cm² à 2,90 cm² et un rapport S/V compris entre 8 m⁻¹ et 10 m⁻¹. Des prélèvements de 2mL ont été effectués à différents intervalles de temps de lixiviation avec une seringue de 5 mL. La solution a ensuite été injectée dans un filtre hydrophile de marque Minisart ayant un seuil de filtration de 0,45 µm puis mélangée avec 1 mL d'acide nitrique à 2%. Les traceurs B, Li, Cs, Mo, Si relâchés en solution ont été quantifiés avec un ICP-MS modèle X series 2 de la marque Thermo Electron. Pour chaque échantillon analysé, la valeur de la concentration correspond à la moyenne obtenue sur une série de cinq mesures. Une solution étalon et un blanc (HNO₃ à 2 %) sont repassés tous les cinq échantillons de manière à prendre en compte une éventuelle dérive du signal de l'appareil au cours du temps. Ils permettent en outre d'appliquer une correction sur la valeur des concentrations mesurées.

La durabilité chimique du verre est exprimé en perte de masse normalisée NL. Pour un élément i relâché en solution, la valeur de NL_i a été calculée en appliquant l'équation ci-dessous :

$$NL_i(t) = \frac{NC_i(t)}{(S/V_t)} \quad \text{Équation 19}$$

Où $NL_i(t)$ est la perte de masse normalisée de l'élément i (en g/m^2), S est la surface de l'échantillon en m^2 , V est le volume de la solution en m^3 , et $NC_i(t)$ est la concentration élémentaire définie tel que :

$$NC_i(t) = \frac{C_i(t)}{1000 \times \tau_i} \quad \text{Équation 20}$$

Avec,

$$C_i(t) = \frac{[C_t \times V_t] + V_{pr} \sum [C_{t-1} + C_{t-2} + \dots + C_{t-k}]}{V_t} \quad \text{Équation 21}$$

$$C_i(t) = \frac{[C_t \times V_t] + V_{pr} \sum_{n=1}^k C_{t-n}}{V_t} \quad \text{Équation 22}$$

Nous avons ainsi :

$$NL_i(t) = \frac{NC_i(t)}{(S/V_t)} = \frac{1000 \times \tau_i}{(S/V_t)} = \frac{C_i(t)}{1000 \times \tau_i \times S} \times V_t \quad \text{Équation 23}$$

NL_i est la perte de masse normalisée de l'élément i (en g/m^2),

S est la surface du verre en contact avec la solution (en m^2),

V_t est le volume de solution dans le réacteur à l'instant t (en m^3),

V_{pr} est le volume prélevé (en m^3),

NC_i est la concentration élémentaire de l'élément i dans le verre obtenue à partir du taux massique de l'oxide (en ppm),

k est le nombre de prélèvements réalisés avant le prélèvement effectué à l'instant t ,

τ_i est le pourcentage élémentaire de l'élément dans le verre obtenu à partir du pourcentage massique de l'oxyde,

$C_i(t)$ est la concentration réelle (ou concentration corrigée) de l'élément i dans la solution de lixiviation (en ppb) à l'instant t ,

Chaque prélèvement de volume V_{pr} (2,014 mL) induit une diminution de masse $C_t \times V_{pr}$ de l'élément i dans la solution de lixiviation. Cette quantité de masse perdue au cours de chaque prélèvement est ajoutée à celle mesurée dans la solution de lixiviation lors de la mesure suivante. C_{t-1} est la concentration brute (ppb) de l'élément en solution mesurée par l'ICP-MS à l'instant $t-1$, et C_{t-2} la concentration brute (ppb) à l'instant $t-2$, etc... La concentration corrigée $C_i(t)$ tient donc compte de la masse totale de l'élément i perdue au cours de tous les prélèvements k réalisées avant l'instant t .

τ_i est le pourcentage élémentaire de l'élément dans le verre, obtenu à partir du pourcentage massique de l'oxyde,

$$\tau_i = \frac{\% \text{ _oxyde}}{100} \times \frac{1}{M \text{ _oxyde}} \times M_i \times nb_i \quad \text{Équation 24}$$

Où %_oxyde représente le pourcentage de l'oxyde dans le verre, M_{oxyde} est la masse molaire de l'oxyde, M_i est la masse molaire de l'élément i contenu dans l'oxyde, nb_i est le nombre d'élément i dans l'oxyde.

Pour le verre SON68 par exemple, la valeur de τ_{Bore} vaut :

$$\tau_B = \frac{14}{100} \times \frac{1}{69,62} \times 10,81 \times 2 = 0,0435$$

Pour le calcul de NL, nous avons pris en compte la baisse du volume de solution au fur et à mesure des prélèvements. L'incertitude sur $NL_i(t)$ (détaillée en annexe), tient compte des incertitudes sur la mesure de la concentration par l'ICP-MS, des différentes dilutions effectuées au cours des analyses, du volume de prélèvement dans la solution de lixiviation, du volume de solution perdu au cours de la filtration, de la surface de l'échantillon, et du volume initial de la solution dans le réacteur.

Chapitre IV : Effet des irradiations sur les propriétés macroscopiques, mécaniques et structurales

1. Modifications induites dans les verres SON68 et ISG.....	127
1.1. Variation de la densité.....	127
1.1.1. Effet des ions He 1 MeV	127
1.1.2. Effet des ions Au 7 MeV.....	129
1.1.3. Interprétations	131
1.2. Évolution de la dureté et du module élastique	132
1.2.1. Réponse mécanique de la zone irradiée et de la zone non irradiée	132
1.2.2. Effet des ions He 1 MeV	135
1.2.2.1. Dureté.....	135
1.2.2.2. Module d'Young réduit.....	137
1.2.3. Effet des ions Au 7 MeV.....	139
1.2.3.1. Dureté.....	139
1.2.3.2. Module d'Young réduit.....	143
1.3. Évolution structurale.....	145
1.3.1. Verre ISG	145
1.3.1.1. Effet des ions He 1MeV.....	145
1.3.1.2. Effet des ions Au 7 MeV	148
1.3.2. Verre SON68.....	153
1.3.2.1. Effet des ions He 1 MeV	153
1.3.2.2. Effet des ions Au 7 MeV	154
1.4. Microstructure et composition	154
1.4.1. Verre ISG	155
1.4.1.1. Effet des ions He 1 MeV	155
1.4.1.2. Effet des ions Au 7 MeV	157
1.4.2. Verre SON68.....	158
1.4.2.1. Effet des ions He 1 MeV	158
1.4.2.2. Effet des ions Au 7 MeV	160
1.4.3. Conclusion	161
2. Verre à vitre Planilux.....	162
2.1. Variation de la densité.....	162
2.2. Évolution de la dureté et du module d'Young réduit	162
2.2.1. Effet des ions He 1 MeV	162
2.2.2. Effet des ions Au 7 MeV.....	164

2.3.	Évolution structurale.....	166
2.3.1.	Effet des ions Au 7 MeV.....	166
2.4.	Évolution de la composition chimique	168
3.	Verre Spectrosil 2000	170
3.1.	Variation de la densité.....	170
3.1.1.	Effet des ions He 1 MeV	170
3.1.2.	Effet des ions Au de 7 MeV	171
3.2.	Évolution de la dureté et du module élastique	172
3.2.1.	Effet des ions He 1 MeV	172
3.2.2.	Effet des ions Au 7 MeV.....	173
3.3.	Évolution structurale.....	177
3.3.1.	Effet des ions He 1 MeV	178
4.	Dualité entre l'effet des particules alpha et des ions lourds	179
5.	Effet des ions He de haute énergie	183
5.1.	Évolution structurale.....	184
6.	Conclusion	187
7.	Perspectives.....	189

Chapitre IV : Effet des irradiations sur les propriétés macroscopiques, mécaniques et structurales

Dans la partie qui suit nous allons présenter les résultats obtenus sur les quatre compositions de verres irradiés avec des ions hélium de 1 MeV, des ions lourds (Au 7 MeV et Kr 20 MeV), avec un double faisceau He+Au puis avec des ions He de 20 MeV. Le comportement macroscopique et mécanique du verre SON68 et du verre ISG présente de fortes similitudes sous irradiations. C'est pourquoi nous avons choisi de les présenter ensembles. Le verre Planilux et le verre Spectrosil 2000 seront quant à eux étudiés séparément. Les propriétés tels que la densité, la dureté, le module d'Young réduit, la structure et la composition chimique seront présentées pour chaque composition de verre soumis aux différents types d'irradiations.

1. Modifications induites dans les verres SON68 et ISG

1.1. Variation de la densité

1.1.1. Effet des ions He 1 MeV

Les figures suivantes représentent la variation de la densité du verre SON68 et du verre ISG irradié avec des ions He de 1 MeV. Les incertitudes de mesures ont été calculées avec un intervalle de confiance à 95% (cf. Annexes) puis représentées par des barres d'erreurs sur l'ensemble des figures. Les barres d'erreurs ne sont cependant pas toujours visibles du fait d'une incertitude de mesure peu élevée. Dans ce qui suit, **l'évolution de la densité sera toujours représentée en fonction de l'énergie électronique ou nucléaire moyen déposée sur toute l'épaisseur irradiée**, selon la méthode de calcul donnée en Annexes.

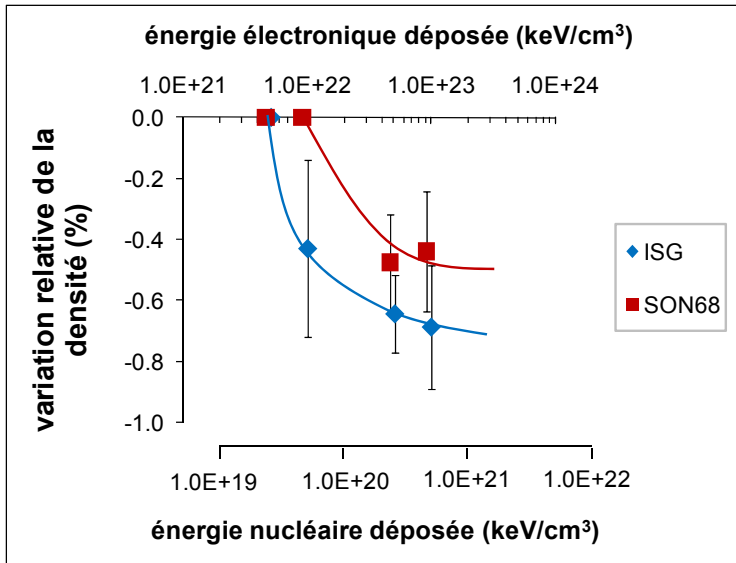


Figure IV-1. Évolution de la densité du verre SON68 et du verre ISG en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He 1 de MeV.

Les gonflements aux fortes doses correspondent à une hauteur de marche comprise entre 15 et 25 nm. Aux plus faibles doses, les hauteurs de marches ne sont plus détectables du fait de la rugosité de l'échantillon. L'irradiation avec des ions He de 1 MeV provoque un gonflement progressif du verre ISG et du verre SON68 au fur et à mesure que la fluence des particules alpha augmente jusqu'à atteindre un seuil (Figure IV-1). La densité du verre SON68 baisse d'environ -0,5% et se stabilise aux alentours d'un dépôt nucléaire de 3×10^{20} keV/cm³ et d'un dépôt électronique de 5×10^{22} keV/cm³. La variation de densité du verre ISG est plus prononcée : elle décroît de -0,7% et le pallier n'est pas encore atteint pour une énergie nucléaire de 6×10^{20} keV/cm³ ou pour une énergie électronique de 1×10^{23} keV/cm³.

La baisse de densité et la limite de saturation mesurées pour le verre SON68 irradié avec des ions He de 1 MeV sont similaires aux données que l'on retrouve dans la littérature pour des verres dopés en actinides [50], [96]–[100]. La baisse de densité (-0,7%) que nous mesurons dans le verre ISG est cohérente avec celle mesurée par Abbas (-1%) dans un verre à 4 oxydes irradié avec des ions He de 1 MeV avec une fluence deux fois plus élevée que la notre [53].

1.1.2. Effet des ions Au 7 MeV

Dans le cas des irradiations aux ions Au, les quantités d'énergies déposées par voie électronique et nucléaire sont similaires (§2.2.2 du chapitre III). Pour cette raison, l'évolution des propriétés sous irradiation avec des ions Au est représentée uniquement en fonction de l'énergie nucléaire déposée.

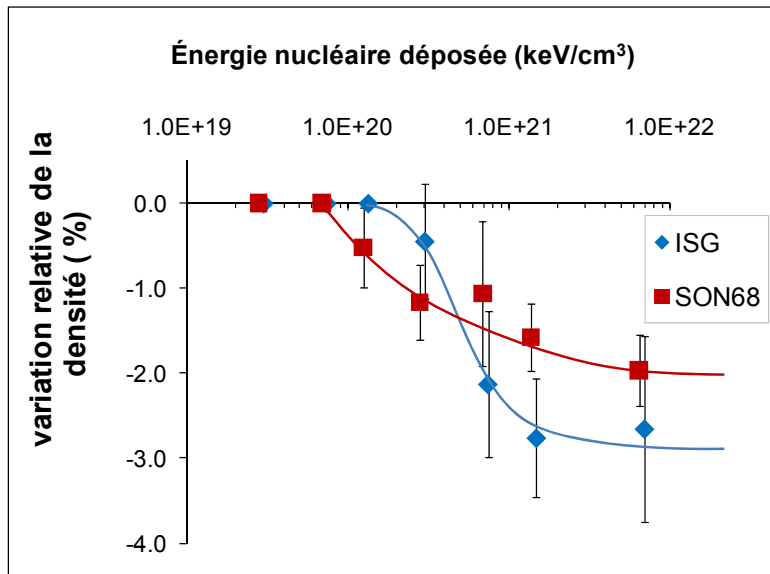


Figure IV-2. Évolution de la densité des verres ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.

Après irradiation avec des ions Au de 7 MeV, nous constatons une baisse de densité de -2% pour le verre SON68 et de -2,7% pour le verre ISG (Figure IV-2). L'évolution de la densité du verre SON68 atteint un seuil à partir d'un dépôt d'énergie nucléaire proche de 6×10^{21} keV/cm³ et d'une énergie électronique de 5×10^{21} keV/cm³. Pour le verre ISG, la saturation est atteinte à partir d'un dépôt électronique ou nucléaire compris entre 1×10^{21} keV/cm³ et 2×10^{21} keV/cm³. Ces résultats sont confortés par ceux de Peugeot et al. qui ont mesuré une baisse de densité de -1,5 % et une saturation à partir d'une énergie nucléaire de 5×10^{21} keV/cm³ pour le verre SON68 irradié avec des ions Au de 1, 3,5 et 7 MeV [96]–[98].

La Figure IV-3 permet de comparer l'évolution de la densité des verres borosilicatés en fonction de l'énergie nucléaire déposée sur toute la profondeur irradiée par des ions He ou des ions Au.

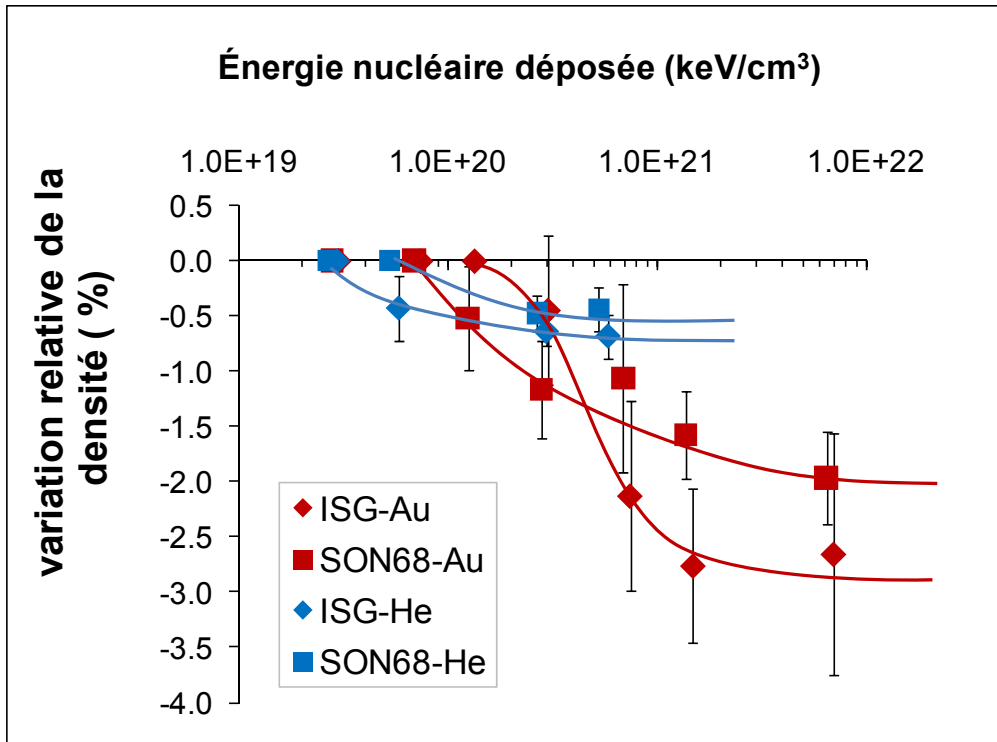


Figure IV-3. Variation relative de la densité en fonction de l'énergie nucléaire déposée dans les échantillons de verres ISG et SON68 irradiés avec des ions He ou des ions Au.

À des dépôts d'énergies nucléaires comparables, les gonflements mesurés dans les échantillons irradiés avec des ions He sont moins intenses que celles mesurées avec des ions Au. De plus les variations de densité saturer à des doses nucléaires moins élevées avec des ions He qu'avec des ions lourds. Les gonflements mesurés sous irradiation alpha ne peuvent donc pas être uniquement dues aux chocs ballistiques des ions He. Le pouvoir d'arrêt nucléaire des ions He reste très faible au niveau du pic de Bragg comparé à celle des ions Au (cf. Annexes). En effet, les différences observées indiquent un effet de la nature de l'ion indépendamment de la dose nucléaire déposée dans toute la profondeur irradiée de l'échantillon. Les pertes d'énergie électronique des particules alpha ont également un rôle dans la variation des propriétés macroscopiques du verre. En l'occurrence, les pertes d'énergies par processus électroniques semblent atténuer les effets induits par les collisions nucléaires. Cela pourrait expliquer la raison pour laquelle les variations maximales de densité mesurées dans les verres dopés (-0,5 % à -0,7%) sont moins importantes que celles mesurées dans nos échantillons irradiés avec des ions Au (-2 %).

1.1.3. Interprétations

Les irradiations avec les ions hélium et les ions or provoquent toutes deux une baisse de la densité des verres SON68 et ISG. Selon la nature des ions incidents, nous pouvons néanmoins constater des différences sur le comportement macroscopique des verres.

D'une part, la baisse de densité est quatre fois plus importante dans les verres irradiés par des ions lourds que par des particules alpha. D'autre part, sous irradiation avec des ions hélium, l'évolution de la densité du verre SON68 est plus en adéquation avec celle que l'on retrouve dans la littérature pour le verre dopé en actinides (§ 2.2.1 chapitre II), à savoir une baisse de densité d'environ -0,5% et une saturation aux alentours d'un dépôt d'énergie nucléaire avoisinant 2×10^{20} keV/cm³. Nos résultats tendent à montrer que les particules simulent mieux les effets mesurés dans les verres dopés, et qu'elles pourraient être à elles seules, responsables de la baisse de densité observée dans les verres de dopés. L'origine fondamentale des variations de propriétés mécaniques et macroscopiques sera discutée dans les paragraphes suivants.

Cependant, Il est également important de rappeler que les variations de masse volumique ont été calculées en divisant la valeur de la hauteur de marche par le parcours des ions He ou Au dans le verre en faisant l'hypothèse que la profondeur d'endommagement se limite à la profondeur d'arrêt des ions incidents dans le matériau. Or il n'est pas exclu dans le cas des irradiations aux ions Au, les collisions nucléaires endommagent (contraintes résiduelles) le verre au delà du parcours des ions que nous avons obtenu par des simulations avec le logiciel SRIM [146]. Dans ce cas, la variation de densité que nous avons mesuré pour les ions Au serait surestimée. Toutefois, la saturation du gonflement intervient beaucoup plus tardivement lors des irradiations avec des ions Au comparé à ce que l'on observe dans le cas du verre SON68 dopé ou bien irradié avec des ions hélium. Les pertes d'énergies par processus électroniques des particules alpha ont donc un rôle dans la modification des propriétés macroscopiques. Les différences pourraient également provenir d'une interaction spécifique entre le matériau irradié et la nature de la particule incidente [96].

1.2. Évolution de la dureté et du module élastique

1.2.1. Réponse mécanique de la zone irradiée et de la zone non irradiée

La dureté et le module d'Young réduit ont été mesurés par nanoindentation avec des charges de 5mN et de 10 mN. Leur valeur a été déduite à partir de la courbe de force-pénétration enregistrée au cours d'un cycle de charge-décharge et selon la méthode d'Oliver et Pharr [149], [150]. À 10 mN, la profondeur maximale d'indentation à charge maximale est d'environ 260 nm pour l'ensemble des verres étudiés (Figure III-12). Cette profondeur est inférieure à la profondeur d'irradiation qui est de l'ordre de 1,5 μm avec des ions Au et de 3,2 μm avec des ions He. Cependant, le système sollicité mécaniquement est un système couche-substrat ; la réponse mécanique mesurée reste donc une contribution de ces deux zones. Pour la dureté la zone sollicitée reste relativement confinée autour de l'indenteur (Figure IV-4); En revanche pour les propriétés élastiques la zone sondée par le champ élastique est beaucoup plus étendue et il faut bien souvent diminuer la charge d'indentation.

Lors d'une indentation, la réponse mécanique provient à la fois de la profondeur maximale d'indentation et de la zone d'interaction plastique qui s'étend en dessous de la profondeur indentée (Figure IV-4).

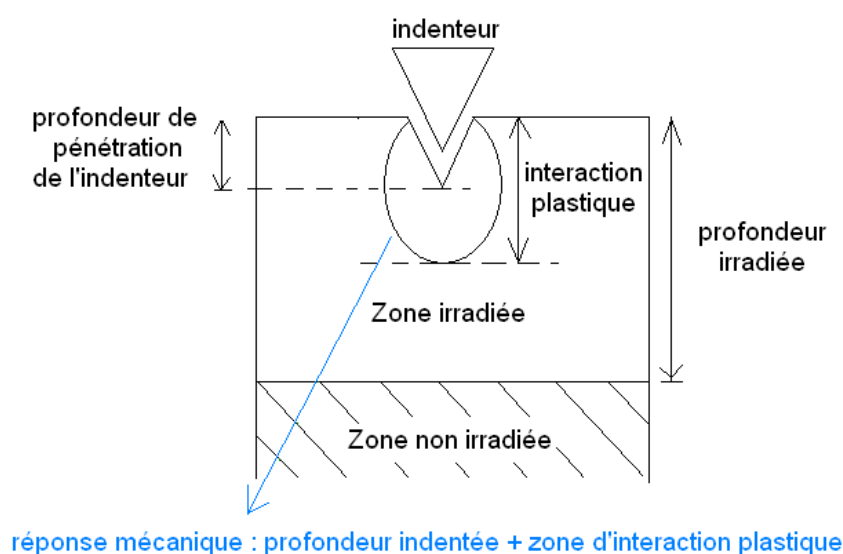


Figure IV-4. Profondeur associée à la réponse mécanique mesurée par une indentation.

Dans un premier temps il était donc nécessaire de s'assurer que les mesures de dureté et de module réduit sont bien caractéristiques de la zone irradiée de l'échantillon. Pour cela, nous avons mesuré la dureté d'un échantillon de verre ISG non irradié (points en bleu clair) et irradié (points en bleu foncé) en appliquant des charges d'indentations de plus en plus élevées allant de 3 mN à 3,3 N avec un indenteur de type Berkovich (Figure IV-5). Des mesures ont également été réalisées dans le verre non irradié (points orange) et dans le verre irradié (points rouge) avec des charges comprises entre 0,25 mN et 10 mN avec un indenteur Berkovich à faible charge. Bien que la forme géométrique de ces deux indenteurs soit identique aux grandes profondeurs de pénétration, l'extrémité de ces derniers ne présente pas le même émoussement ou arrondi de pointe (environ 2 μm pour les fortes charges et 260 nm pour les faibles charges). Cet arrondi de pointe est notamment responsable de l'accroissement des valeurs de H (ou de Er) aux faibles profondeurs de pénétration. Dans cette zone la géométrie du contact passe progressivement d'une géométrie pyramide/plan à une géométrie sphère/plan.

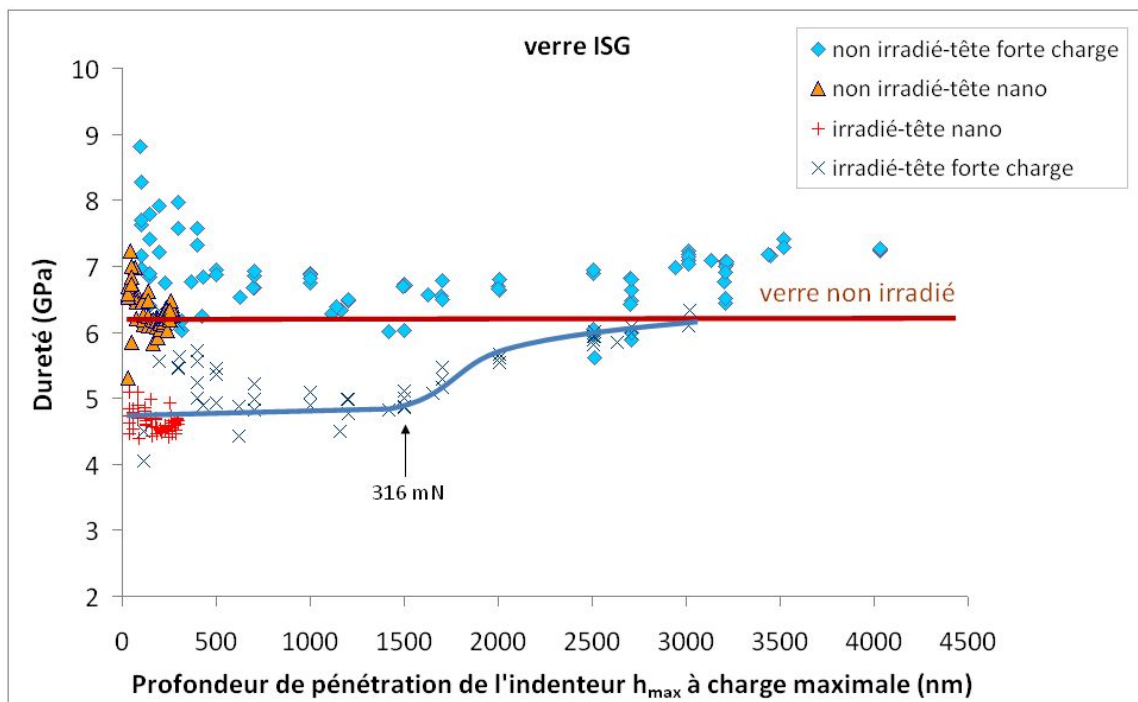


Figure IV-5. Évolution de la dureté en fonction de la charge d'indentation mesurée dans le verre ISG non irradié (bleu clair) et irradié (bleu foncé) avec un indenteur Berkovich à forte charge (3 mN à 3,3 N). Les points orange et les points rouges représentent les mesures de duretés réalisées avec un indenteur Berkovich à faible charge (de 0,25 mN à 10 mN). Fluence de l'échantillon irradié : $1,45 \times 10^{16}$ He/cm².

La dureté de l'échantillon non irradié est constante et égale à 6,2 GPa quelque soit la charge appliquée (points en bleu clair et orange). Concernant l'échantillon irradié, la dureté stagne à une valeur d'environ 4,8 GPa jusqu'à une charge d'environ 300 mN, correspondant à une profondeur de pénétration maximale de l'indenteur d'environ 1500 nm. Nous pouvons admettre que cette valeur de dureté est caractéristique de la zone irradiée de l'échantillon. Au-delà de cette charge, la valeur de la dureté de l'échantillon irradié augmente progressivement jusqu'à rejoindre celle du verre non irradié. Nous pouvons constater une augmentation de la dureté pour les mesures réalisées dans le verre non irradié et dans le verre irradié lorsque la charge appliquée avec la tête à forte charge est faible. Cette augmentation est un artéfact due à la forme de la pointe. En effet, aux faibles charges, l'arrondi de l'indenteur à forte charge n'est pas négligeable devant la faible profondeur de pénétration de l'indenteur, ce qui engendre une mauvaise estimation de l'aire de contact projeté. Le modèle d'Oliver et Pharr s'applique pour des indenteurs ayant un arrondi de pointe fini, c'est-à-dire quasiment nul. Les mesures réalisées à faible charges entre 0,25 mN et 10 mN avec la tête à faible charge sont bien caractéristiques de la zone irradiée (points rouge) et de la zone non irradiée de l'échantillon (points orange). Les mesures de dureté réalisées à 5 mN et à 10 mN sont donc bien caractéristiques de la zone irradiée de l'échantillon. La profondeur d'irradiation étant de 3,2 μm , nous pouvons par ailleurs estimer que pour la dureté, l'épaisseur de la zone contribuant à la mesure de H est égale à environ deux fois la profondeur maximale de pénétration de l'indenteur mesurée à charge maximale. Ces résultats s'accordent avec celles de Peugeot et al. [96] qui ont estimé une profondeur d'interaction plastique égale à environ deux fois la profondeur de pénétration de l'indenteur.

La profondeur maximale d'indentation mesurée à charge maximale (10 mN) est comprise entre 200 et 300 nm pour l'ensemble des quatre compositions de verres non irradiés. La réponse mécanique provient donc d'une profondeur d'analyse inférieure à 600 nm. De ce fait, **les valeurs de dureté et de module réduit seront toujours représentées en fonction des énergies électronique et nucléaire moyen calculés dans les 600 premiers nanomètres de l'épaisseur irradiée de l'échantillon.**

1.2.2. Effet des ions He 1 MeV

1.2.2.1. Dureté

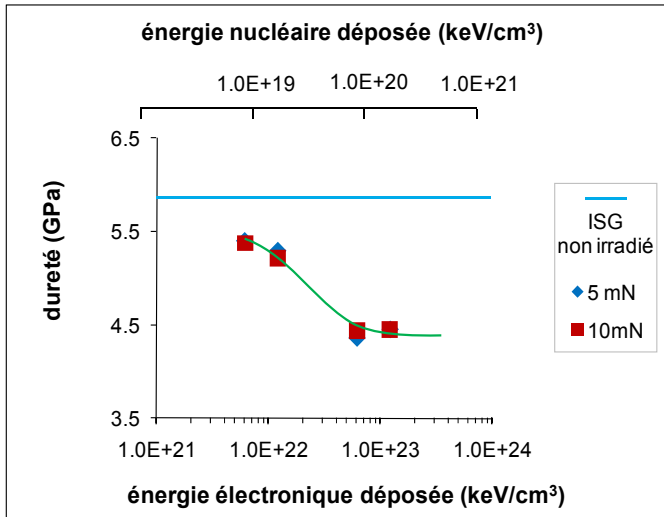


Figure IV-6. Évolution de la dureté du verre ISG en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.

Dans un premier temps nous pouvons constater une bonne répétabilité et une bonne reproductibilité des mesures de dureté. Les valeurs ont été obtenues avec une incertitude de mesure inférieure à 1% et sont indépendantes de la gamme de charge appliquée. Cela montre bien que pour les charges de 5mN et de 10mN utilisées, seule la zone endommagée contribue à la réponse mesurée (pas d'effet notable du verre sain sous la zone endommagée). Sous irradiations aux ions He de 1 MeV, la dureté du verre ISG diminue progressivement pour atteindre une valeur limite minimale de 4,5 GPa (Figure IV-6), soit une baisse relative de -24%. Une saturation de la dureté est observée aux alentours d'une dose électronique de 5×10^{22} keV/cm³ et d'une dose nucléaire de 1×10^{20} keV/cm³. Concernant la dureté du verre SON68 (Figure IV-7), sa valeur subit une baisse progressive qui est assez proche de celle observée pour le verre ISG lorsque la fluence des ions He augmente.

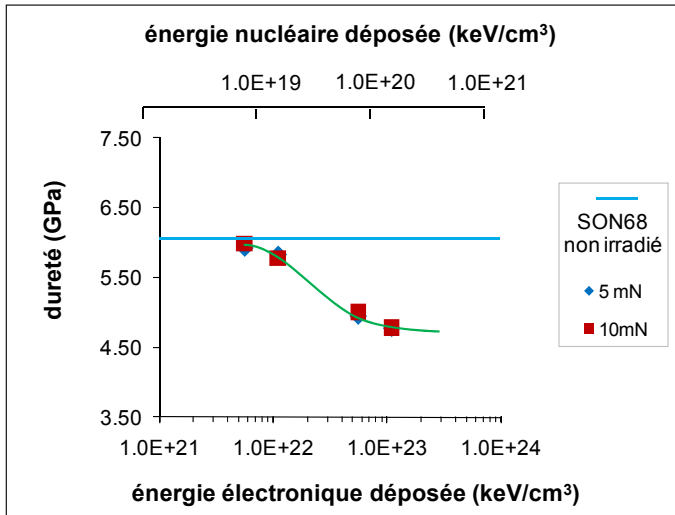


Figure IV-7. Évolution de la dureté du verre SON68 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.

La dureté du verre SON68 est très proche de celle du verre ISG et vaut environ 6 Gpa. Pour mieux cerner l'impact des particules alpha sur la dureté de nos échantillons, nous avons choisi de tracer la variation relative de la dureté pour chacune des deux compositions. **Dans ce qui suit, les variations relatives de la dureté seront toujours calculées à partir des résultats bruts provenant des nanoindentations effectuées avec une charge de 10mN.**

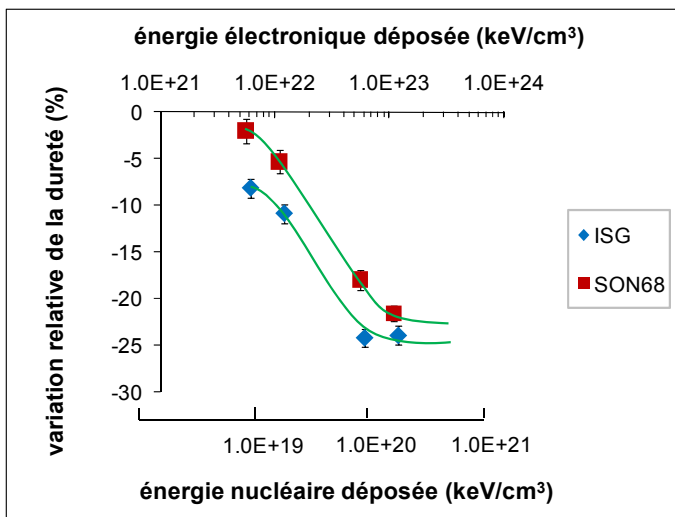


Figure IV-8. Variation de la dureté des verres SON68 et ISG en fonction de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire déposées par les ions He de 1 MeV.

Le comportement mécanique des deux compositions de verre suit une même tendance (Figure IV-8). La baisse de dureté (-22%) enregistrée dans le verre SON68 est similaire

à celle du verre ISG (-24%). La stagnation de la dureté du verre SON68 intervient un plus tardivement que celle du verre ISG. Un début de saturation de la variation de la dureté du verre SON68 est observé à partir d'une énergie électronique estimée à environ 1×10^{23} keV/cm³ et d'une énergie nucléaire proche de 2×10^{20} keV/cm³. Ces valeurs seuils sont similaires à ceux reportés dans la littérature pour le verre SON68 dopé ou irradié avec des ions lourds (saturation à partir d'une dose nucléaire comprise entre de 2×10^{20} keV/cm³ et 5×10^{20} keV/cm³) [52], [96]–[98], [102]. Une baisse de dureté comprise entre -14% et -20% a été mesurée sur des verres borosilicatés de compositions simples avec des ions He de 0,5 MeV et 1 MeV [53],[123].

1.2.2.2. Module d'Young réduit

Les figures suivantes représentent l'évolution du module d'Young réduit du verre ISG soumis à des irradiations alpha. Les résultats proviennent des courbes de force-pénétration enregistrées avec des charges d'indentations de 5mN et de 10mN (Figure IV-9 et Figure IV-10).

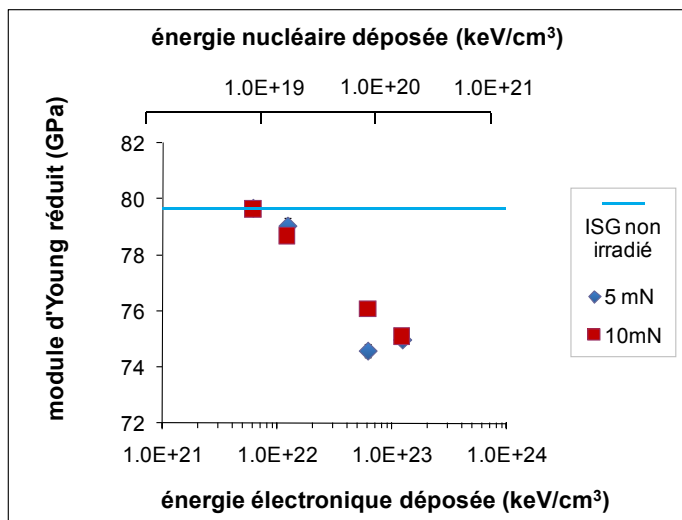


Figure IV-9. Évolution du module d'Young réduit en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions He de 1 MeV dans le verre ISG.

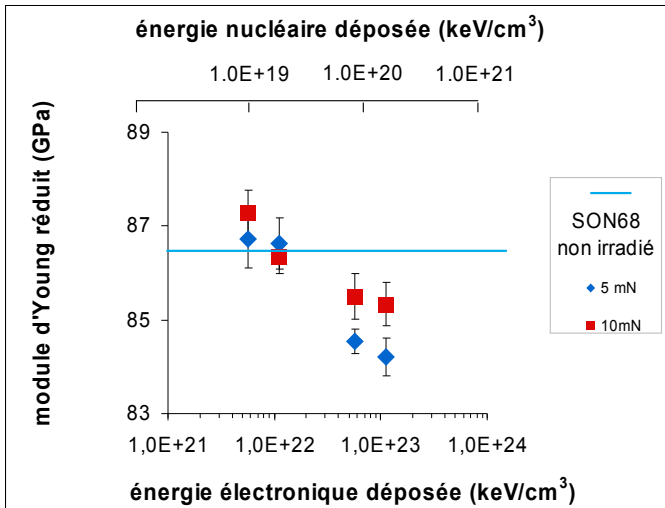


Figure IV-10. Évolution du module d'Young réduit en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV dans le verre SON68.

La baisse du module d'Young réduit est plus prononcée avec une charge de 5mN qu'avec une charge de 10mN. Pour la mesure du module réduit, la profondeur sollicitée est plus importante avec une charge de 10 mN. La différence entre les deux charges peut provenir d'une contribution de la partie non irradiée du verre à 10 mN. De ce fait, **les variations relatives du module réduit propre à chaque échantillon ont été établies à partir des mesures réalisées avec une charge de 5mN.**

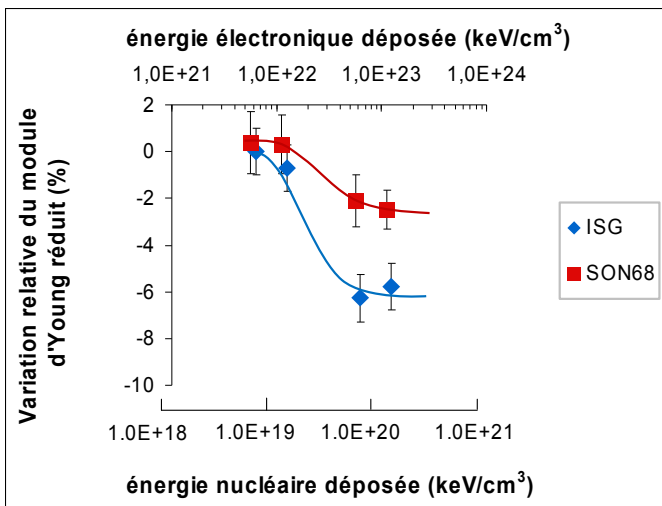


Figure IV-11. Variation du module d'Young réduit du verre SON68 et du verre ISG en fonction de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.

Le module d'Young réduit des deux compositions de verre baisse d'environ -3% à -6% suite aux endommagements provoqués par les particules alpha de 1 MeV (Figure IV-11).

Le module du verre ISG atteint une saturation à partir d'une dose nucléaire de 1×10^{20} keV/cm³, soit une dose électronique de 1×10^{23} keV/cm³. Quant au verre nucléaire, un début de saturation du module se dessine à partir d'une dose nucléaire de 2×10^{20} keV/cm³.

1.2.3. Effet des ions Au 7 MeV

1.2.3.1. Dureté

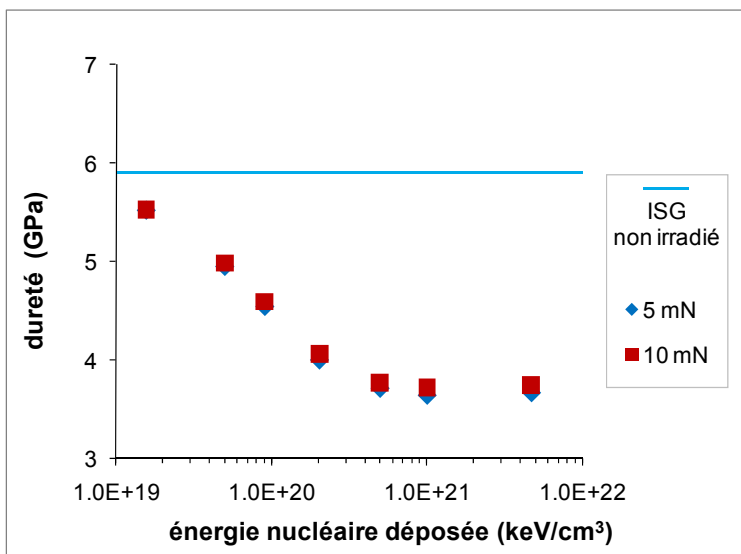


Figure IV-12. Évolution de la dureté du verre ISG en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.

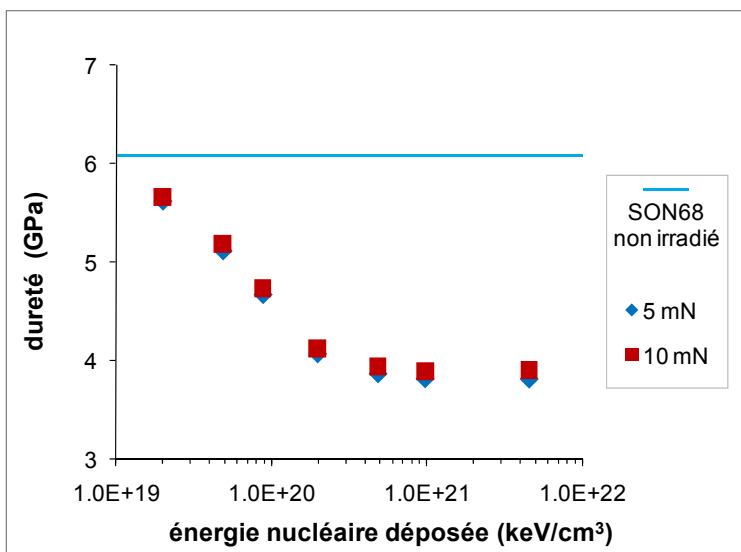


Figure IV-13. Évolution de la dureté du verre SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par les ions Au de 7 MeV.

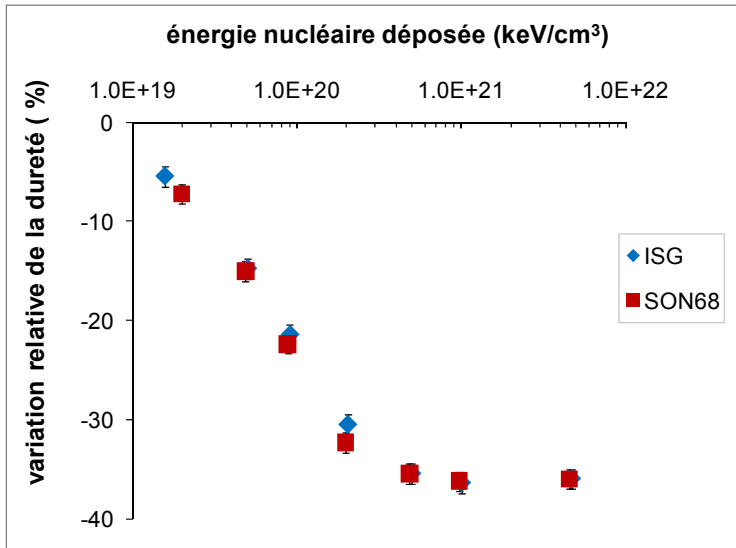


Figure IV-14. Variation relative de la dureté du verre ISG et du verre SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.

Sous irradiations aux ions lourds, les deux verres subissent une baisse de dureté progressive avec l'augmentation de l'énergie nucléaire déposée avant d'atteindre une saturation de -37% à partir d'un dépôt d'énergie nucléaire compris entre 5×10^{20} keV/cm³ et 1×10^{21} keV/cm³ (Figure IV-14). Ces résultats sont en accord avec ceux mesurés par Peugeot et al. dans le verre SON68 dopé ou irradié avec des ions Au. Les auteurs ont enregistré une baisse de dureté de -30% à -35% dans les verres dopés [52], [96]–[98], [102] et une saturation de la variation de dureté à -35% à partir d'une énergie nucléaire comprise entre 2×10^{20} keV/cm³ et 5×10^{20} keV/cm³ pour les échantillons irradiés avec des ions Au [52], [96], [98], [102].

Nos mesures montrent également des variations de dureté dans le cas des irradiations avec des ions He de 1 MeV. Bien que les particules alpha perdent leur énergie principalement par des processus électroniques, les variations de dureté mesurées interviennent à des fluences pour lesquelles le dépôt d'énergie par collisions nucléaires n'est pas négligeable. Les dépôts moyens d'énergies électroniques et nucléaires ont été calculés sur les 600 premiers nanomètres de la couche irradiée. Pour les deux types d'irradiation et surtout dans le cas des ions He, la réponse de la dureté est donc censée provenir d'une couche irradiée loin du pic de Bragg (cf. Annexes). Cependant, en irradiant avec des fluences d'ions He beaucoup plus importantes que celles des ions Au, il est a été possible de déposer des énergies nucléaires similaires à celles des ions Au

mais avec doses électroniques environ 150 fois plus élevées dans le cas des ions He. Pour savoir si les variations de duretés mesurées sont dues aux pertes d'énergies par voie électronique ou nucléaire, nous avons tracé la variation de dureté du verre ISG et du verre SON68 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par les ions He et les ions Au (Figure IV-15 et Figure IV-16). Les énergies moyennes déposées sont toujours calculées sur les 600 premiers nanomètres du verre pour l'étude des variations de dureté et de module d'Young réduit.

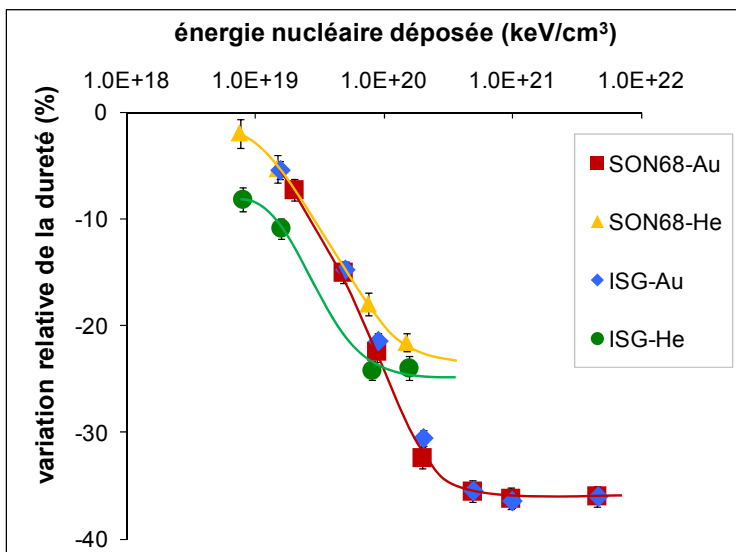


Figure IV-15. Variation de la dureté des verres ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions He ou Au.

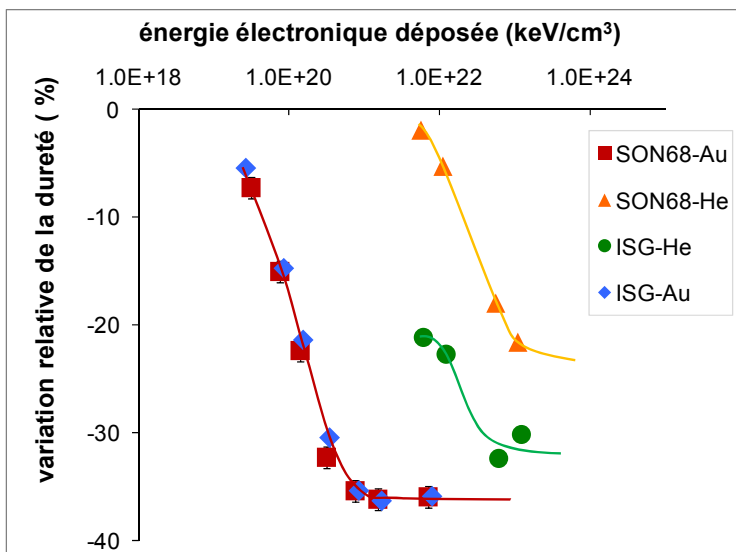


Figure IV-16. Variation de la dureté des verres ISG et SON68 en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions He ou Au.

Que l'on trace les données en fonction de l'énergie nucléaire (Figure IV-15) ou de l'énergie électronique (Figure IV-16), les variations occasionnées par les ions He sont différentes de celles engendrées par les ions Au. Les verres SON68 et ISG présentent exactement un même comportement sous irradiation avec des ions Au, à savoir une baisse progressive de la dureté relative avant d'atteindre une valeur seuil. À contrario, l'irradiation avec des ions He produit d'une part un comportement différent par rapport à l'irradiation avec des ions Au : la décroissance de la dureté relative est décalée vers les plus hautes doses d'irradiations, et d'autre part les variations relatives de la dureté pour les verres SON68-He et ISG-He saturent à des valeurs moins élevées comparés eux verres SON68-Au et ISG-Au.

Les seuils de saturation de la dureté (tout comme ceux de la densité) étant plus élevées dans le cas des irradiations avec des ions lourds qu'avec des ions légers, signifient que les deux types de processus (électronique et nucléaire) ont un effet sur les propriétés du verre. Nous verrons plus loin que tout comme pour les verres ISG et SON68, la variation de la dureté du verre Planilux est différente selon la nature de l'ion incident. Pour des doses élevées, l'accumulation des pertes d'énergies par collision nucléaire n'est plus négligeable et l'évolution du comportement mécanique du verre semble être gouvernée par la contribution des deux processus, électronique et nucléaire. L'étude des propriétés mécaniques sous irradiation aux électrons nous aurait permis de mieux suivre l'effet des pertes d'énergies occasionnées uniquement par des processus électronique.

1.2.3.2. Module d'Young réduit

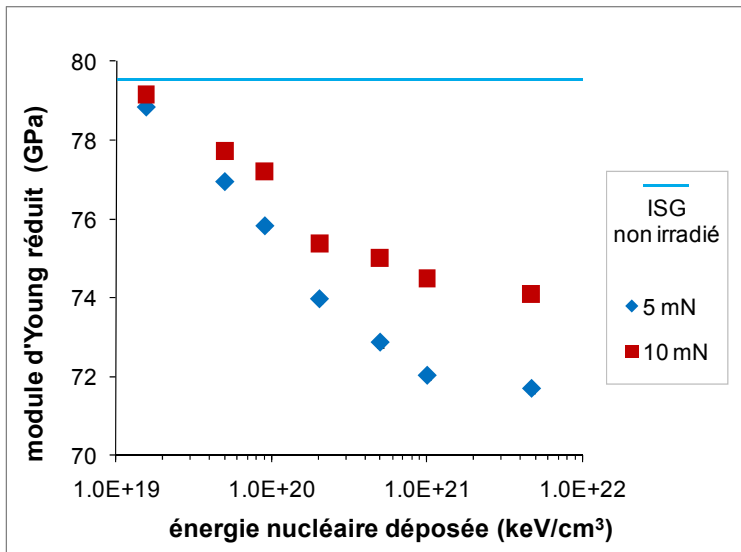


Figure IV-17. Évolution du module d'Young réduit du verre ISG en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.

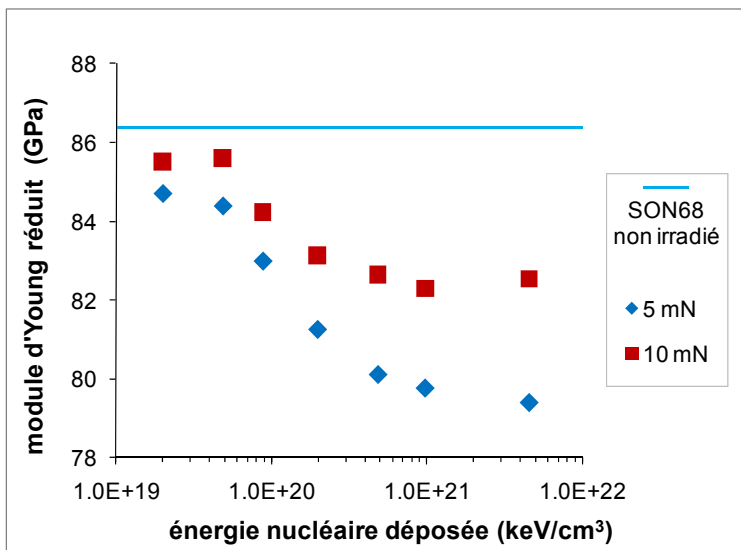


Figure IV-18. Évolution du module d'Young réduit du verre SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.

Le comportement général du module réduit sous irradiation aux ions Au est le même pour les verres ISG (Figure IV-17) et SON68 (Figure IV-18). L'augmentation de la dose engendre une baisse progressive du module réduit jusqu'à atteindre une saturation. La baisse enregistrée avec les mesures réalisées à 10 mN est moins importante qu'avec celle mesurée à 5 mN. La profondeur sondée est plus importante à 10 mN, impliquant ainsi une éventuelle contribution de la zone non irradiée. C'est la raison pour laquelle

nous avons choisis de tracer la variation relative du module réduit (Figure IV-19) à partir des mesures réalisées à 5 mN.

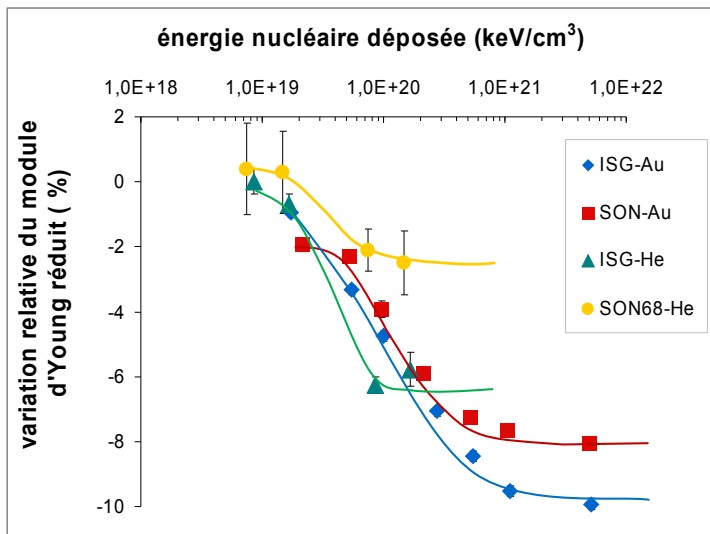


Figure IV-19. Variation du module d'Young réduit des verres ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV ou des ions He de 1 MeV.

Sous l'impact des ions Au, la baisse relative du module d'Young réduit reste sensiblement plus prononcée pour le verre ISG (-8%) comparé à celle mesurée pour le verre SON68 (-10%) (Figure IV-19). Ces valeurs seuils sont atteintes à partir d'une énergie nucléaire de 2×10^{21} keV.cm⁻³. Une baisse progressive du module d'Young réduit jusqu'à une valeur seuil de -15% aux alentours d'une dose nucléaire de 3×10^{20} keV.cm⁻³ a été reportée par Peugeot et al. [97], [98] dans un verre SON68 dopé en Cm. Les résultats obtenus avec l'irradiation aux ions Au (Figure IV-19) sont en accord avec ceux obtenus dans les verres dopés, sachant que la méthode de mesure (flexion biaxiale) employée par les auteurs est différente de la notre.

Les variations enregistrées avec les irradiations aux ions lourds restent dans les mêmes ordres de grandeurs que celles obtenues avec les ions He. D'une manière générale, nous pouvons dire que l'irradiation avec des ions lourds entraîne une baisse relative du module d'Young réduit comprise entre -8% et -10% pour l'ensemble des deux compositions de verres. Les valeurs seuils du module réduit sont atteintes plus rapidement lors des irradiations avec des ions He (saturation à partir d'une énergie nucléaire de 2×10^{20} keV.cm⁻³) qu'avec des ions Au.

1.3. Évolution structurale

Les spectres Raman présentés dans les figures suivantes proviennent de la moyenne d'une série de plusieurs mesures effectuées dans la zone irradiée ou saine de l'échantillon. Pour être comparables, les spectres ont été traités en soustrayant la ligne de base linéaire passant par les quatre minimas qui se situent aux alentours de 200, 850, 1250 et 1700 cm^{-1} [101]. La composition du verre ISG étant limitée à six oxydes, nous avons choisi de déconvoluer son spectre dans la zone comprise entre 850 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} afin de mieux cerner l'évolution des bandes associées aux espèces Q^n . Concernant le verre SON68 qui est plus complexe, nous nous sommes restreint à une étude purement qualitative sans déconvolution des bandes. Les spectres ont été normalisés avec la bande située à 490 cm^{-1} .

1.3.1. Verre ISG

1.3.1.1. Effet des ions He 1MeV

La Figure IV-20 représente les spectres bruts du verre ISG avant et après irradiation avec des ions He de 1 MeV à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/ cm^2 . La Figure IV-21 représente les mêmes spectres après soustraction des lignes de base.

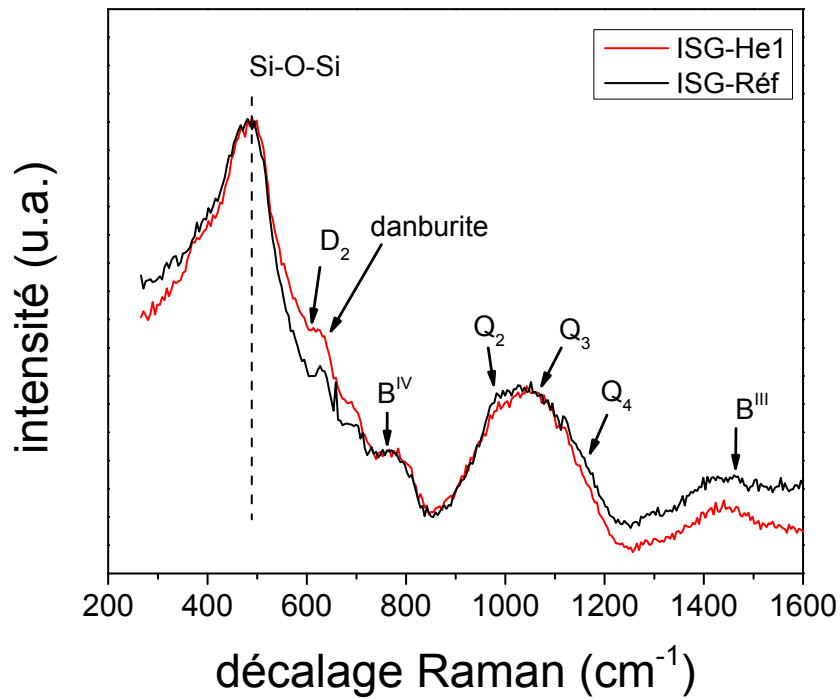


Figure IV-20. Superposition des spectres Raman bruts du verre ISG avant et après irradiation avec des ions He de 1 MeV ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm²).

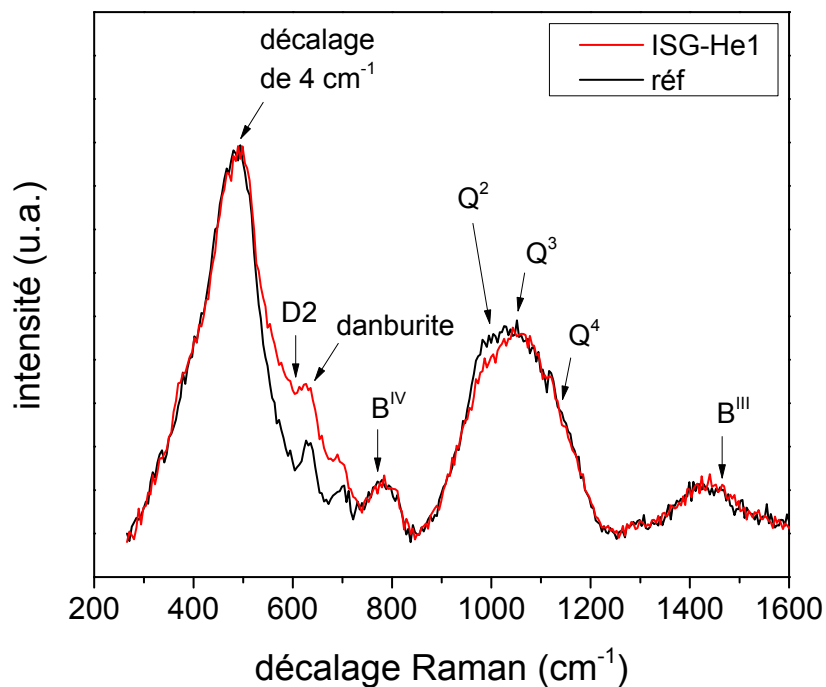


Figure IV-21. Spectres Raman du verre ISG après suppression de la ligne de base ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm²).

La bande des Q^n a été déconvoluée à l'aide du logiciel Origin 8 (Figure IV-22). La déconvolution a été réalisée sans aucune contrainte et avec trois gaussiennes qui sont associées aux espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 . La contribution des espèces Q^0 et Q^1 reste très faible c'est pourquoi il n'a pas été possible de les fitter.

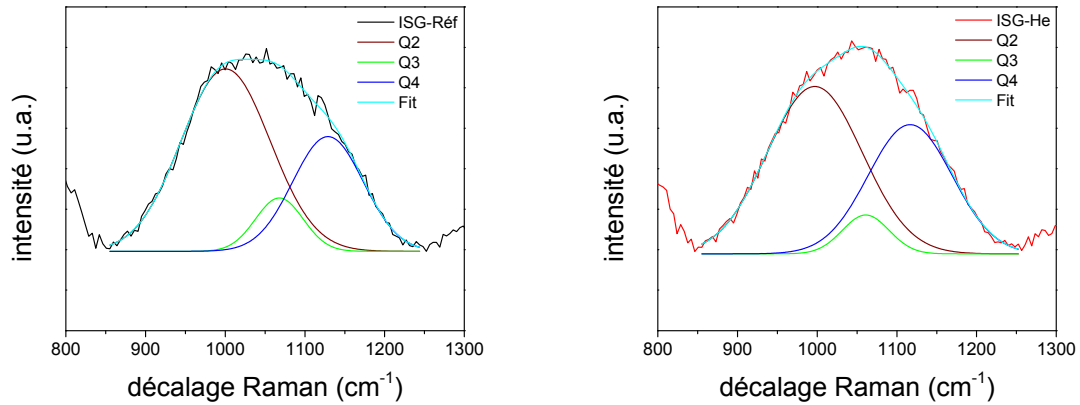


Figure IV-22. Déconvolution de la bande des Q^n mesurée sur la partie non irradiée du verre ISG (figure de gauche) et sur la partie irradiée avec une fluence de $3,45 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ (figure de droite).

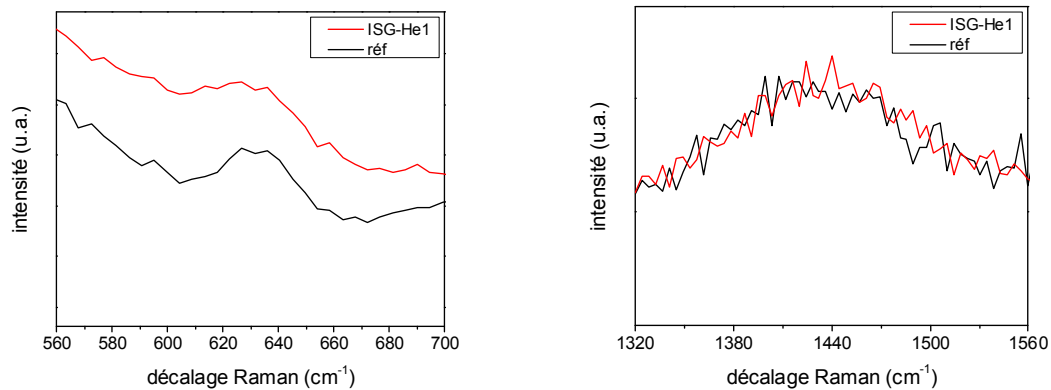


Figure IV-23. Évolution des spectres Raman du verre ISG (avant et après irradiation) sur les zones attribuées aux groupements borates.

Les spectres du verre irradié avec des ions He de 1 MeV montrent un décalage d'environ 4 cm^{-1} à 5 cm^{-1} vers les hautes fréquences de la bande située à 490 cm^{-1} . En se référant aux travaux d'Okuno et al. [69], le décalage mesuré traduit une baisse d'environ 1° de l'angle moyen Si-O-Si reliant les tétraèdres SiO_4 . Sous irradiation, nous pouvons également constater une baisse de l'intensité des espèces Q^2 et Q^3 contrairement aux espèces Q^4 qui voient leur contribution augmenter. Cette variation suggère une polymérisation du réseau silicaté. Des modifications sont aussi perceptibles au niveau du réseau boraté (Figure IV-23). Les irradiations provoquent une baisse de l'intensité

du pic à 635 cm^{-1} associé aux espèces de types danburite (Si_2O_7 et B_2O_7 interconnectés) dans lesquels le bore se trouve en coordinance 4. La légère augmentation de l'intensité du pic situé à 1480 cm^{-1} est quant à elle, associée à une augmentation de groupements B^{III} [76], [133]. L'augmentation d'entités B^{III} au détriment d'entités B^{IV} est révélatrice d'une baisse de la coordinance du bore. De telles modifications ont souvent été observées dans la littérature avec des irradiations aux ions lourds [55], [76], [98], [124], [133], des irradiations aux électrons [106] ainsi que par la modélisation par dynamique moléculaire [78]. Nos résultats montrent que les irradiations alpha provoquent également une transformation d'espèces BO_4 en espèces BO_3 .

1.3.1.2. Effet des ions Au 7 MeV

Les graphes suivants représentent les spectres Raman du verre ISG avant et après irradiation avec des ions Au de 7 MeV pour une fluence de $3 \times 10^{14}\text{ Au.cm}^{-2}$.

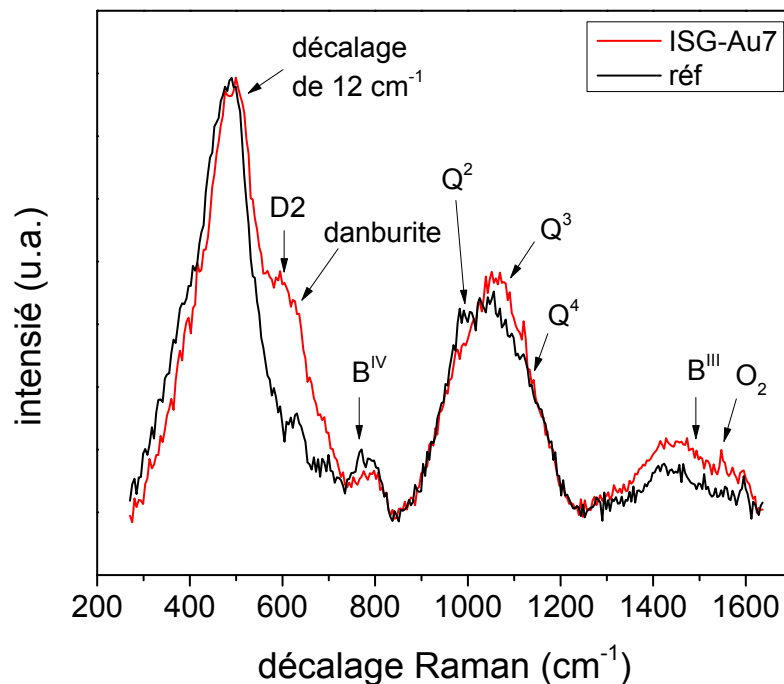


Figure IV-24. Spectres Raman du verre ISG avant et après irradiation avec une fluence de $3 \times 10^{14}\text{ Au.cm}^{-2}$. Une soustraction de la ligne de base a été effectuée sur chacun des spectres.

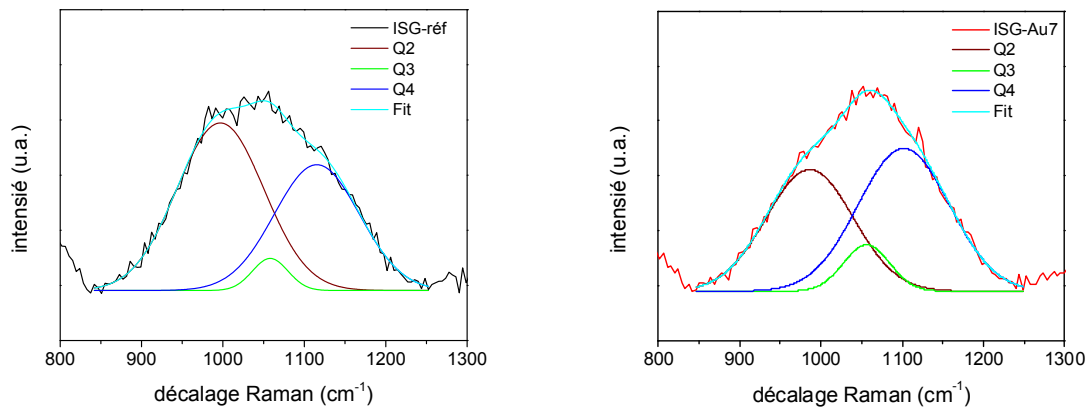


Figure IV-25. Déconvolution de la bande des Q^n mesurée sur la partie non irradiée du verre ISG (figure de gauche) et sur la partie irradiée avec une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ Au.cm}^{-2}$ (figure de droite).

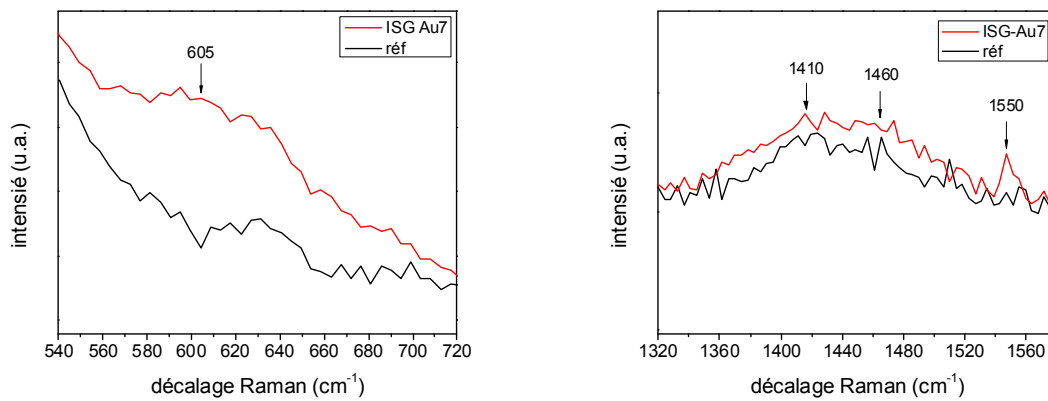


Figure IV-26. Évolution des spectres Raman du verre ISG sur les zones attribuées aux espèces D2 (figure de gauche) et aux groupements boratés (figure de droite).

Sous irradiation avec des ions Au, la bande située à 490 cm^{-1} se décale de 12 cm^{-1} vers les hautes fréquences, ce qui pourrait se traduire par une baisse d'environ 2° de l'angle moyen SiOSi [69]. L'augmentation de l'intensité de la bande D2 située à 605 cm^{-1} (Figure IV-26) est attribuée à une augmentation de la proportion d'anneaux à 3 membres SiO_4 . La déconvolution de la bande des Q^n met en évidence une diminution des espèces Q^2 et une augmentation des espèces Q^3 et Q^4 . Nous pouvons associer cela à une polymérisation du réseau silicaté. Le réseau boraté est caractérisé par deux modifications majeures. La première se caractérise par une baisse de l'intensité du pic à 770 cm^{-1} qui correspond aux anneaux B-O-B constitués par au moins un atome de bore en coordinance 4. La deuxième modification (Figure IV-26) concerne la baisse de l'intensité du pic à 1410 cm^{-1} (vibrations $[\text{BO}_3]\text{-}[\text{BO}_4]$) et l'augmentation du pic à 1480 cm^{-1} (vibration $[\text{BO}_3]\text{-}[\text{BO}_3]^-$) [76], [133]. La baisse de la coordinance du bore est plus

prononcée lors des irradiations avec des ions Au de 7 MeV qu'avec les irradiations avec les ions He de 1 MeV. Le pic de faible intensité apparaissant à 1550 cm^{-1} est révélateur de la présence d'oxygène moléculaire dans le verre irradié [95], [106], [119], [133], [161]–[163]. Ce pic a été systématiquement mesuré sur la partie irradiée de cet échantillon et pourrait être une conséquence de la polymérisation du réseau de silice ($2\text{ Si-O} \cdot \rightarrow \text{Si-O-Si} + \frac{1}{2}\text{ O}_2$) [95]. Le fait que l'oxygène moléculaire apparaisse seulement dans le verre irradié avec des ions Au nous laisse penser qu'il peut aussi provenir de la modification du réseau boraté qui semble être beaucoup plus affecté que lors des irradiations avec des ions hélium : $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{ O}_2$. De plus, l'augmentation du rapport BO_3 sur BO_4 a été confirmée par des analyses RMN MAS ^{11}B effectuées sur une poudre de verre ISG irradiée avec des ions krypton de 20 MeV (Figure IV-27). Peugeot et al [52], [96], [98] ont montré que l'évolution des propriétés mécaniques et macroscopiques est indépendante de l'énergie et de la nature des ions lourds jusque des énergies de 7 MeV. Nous pouvons supposer que les variations structurales mesurées avec des ions Kr de 20 MeV (régime de trace) sont représentatives de celles induites par des ions Au de 7 MeV. Peugeot et al. [98] montrent que les variations structurales induites dans le régime de trace sont similaires à celles occasionnées avec des ions lourds de faibles énergies.

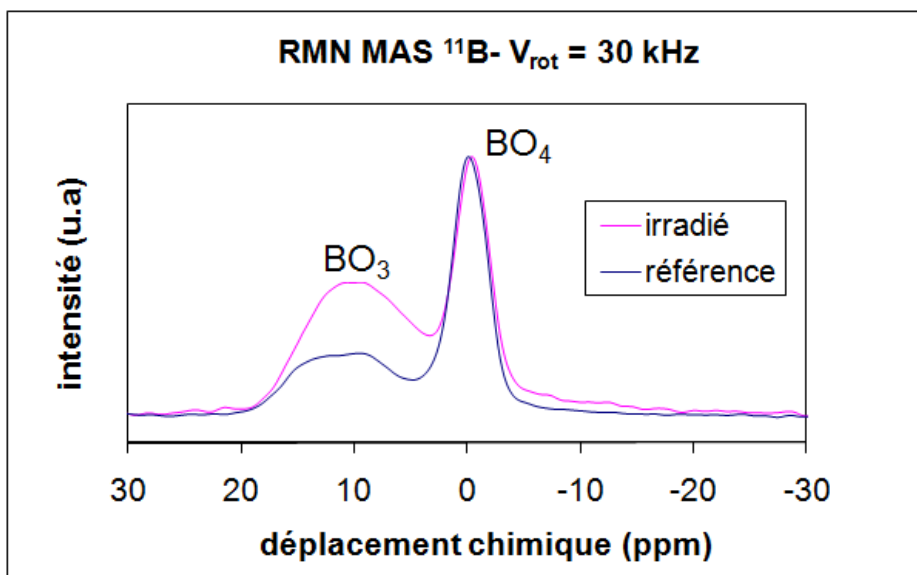


Figure IV-27. Spectre RMN MAS ^{11}B mesuré sur une poudre de verre ISG irradiée avec des ions Kr à une fluence de $4,4 \times 10^{13}\text{ Kr.cm}^{-2}$.

La Figure IV-28 représente le spectre RMN MAS ^{27}Al avant et après irradiation avec des ions Kr. Dans le verre ISG, l'aluminium se retrouve principalement sous sa forme tétracoordonnée AlO_4 dont la compensation de charge est principalement assurée par Na^+ .

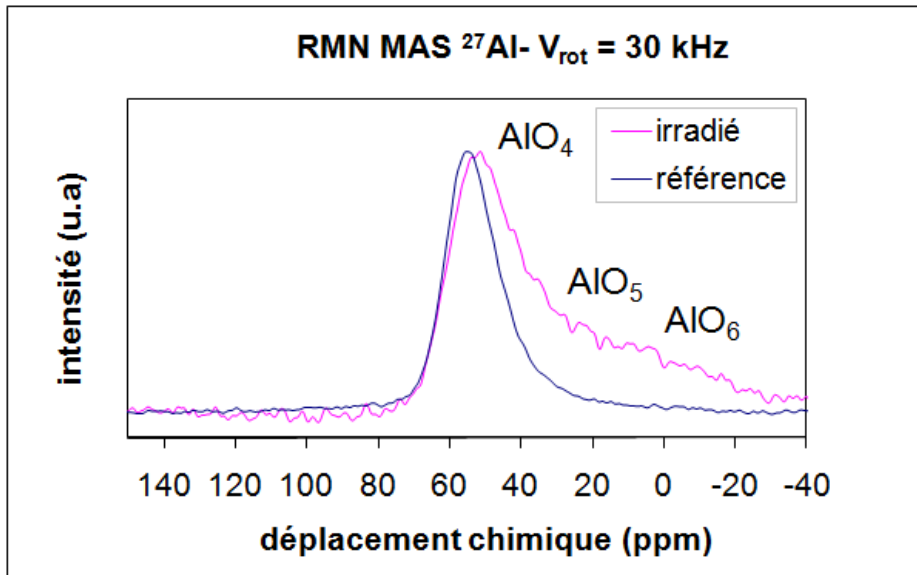


Figure IV-28. Spectre RMN MAS ^{27}Al mesuré sur une poudre de verre ISG irradié avec des ions Kr avec une fluence de $4,4 \times 10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$.

Les ions lourds provoquent deux modifications majeures autour de l'environnement de l'aluminium. La première concerne l'élargissement et le décalage de la bande située à 60 ppm associée aux entités AlO_4 . Ces variations traduisant une augmentation du désordre autour de l'atome d'aluminium. La seconde modification concerne l'apparition d'aluminium pentacoordonné AlO_5 (~20 ppm) et d'aluminium hexacoordonné AlO_6 (~-5 ppm) [76].

Les modifications structurales du verre irradié avec des ions Au et He vont dans le même sens bien que les effets soient beaucoup plus amplifiés pour les ions lourds, ce qui fut aussi le cas pour les propriétés mécaniques. L'énergie nucléaire ($1,6 \times 10^{20} \text{ keV/cm}^3$) déposée par les ions He n'est pas négligeable c'est pourquoi des changements structuraux communs sont observés pour les deux types d'irradiations. Les spectres montrent un décalage vers les hautes fréquences de la bande située à 490 cm^{-1} et une variation de la bande des Q^n qui tend vers une polymérisation du réseau silicaté. Les changements autour du réseau boraté sont plus prononcés dans le cas des irradiations

avec des ions lourds qu'avec des ions He. Les deux types d'irradiations engendrent une diminution de la coordinance du bore qui est visible sur les spectres Raman et qui se confirme par le spectre RMN MAS ^{11}B dans le cas des irradiations avec des ions lourds dans le régime de trace. L'augmentation du rapport BO_3/BO_4 se traduit par une diminution de la quantité de Na compensateurs de charges autour des entités BO_4 . L'excès de Na^+ pourrait servir de compensateur de charges autour des espèces AlO_5 et AlO_6 formées.

L'évolution de la structure vitreuse sous irradiation peut être décrite de la façon suivante. Dans un premier temps, les irradiations provoquent la mise en mouvement d'une partie des ions sodium compensateurs de charge autour des entités BO_4 entraînant ainsi une formation d'espèces BO_3 . Les atomes de Na qui étaient initialement compensateurs deviennent des modificateurs de réseau qui vont briser des liaisons Si-O-Si et des liaisons Si-O-T (avec T= Al, B ou Zr). Les ponts SiOSi voisins contenant des atomes d'oxygène non pontants forment des siloxanes selon la réaction ci-dessous, ce qui entraîne une polymérisation du réseau silicaté suivie d'une libération d'atomes d'oxygènes :



Les atomes d'aluminium libérés par la rupture des liaisons Si-O-Al s'associent aux atomes d'oxygènes pour former des espèces AlO_5 et AlO_6 . L'excès de charge Na^+ libéré par la conversion des espèces BO_4 en BO_3 pourrait servir de compensateur de charge autour des entités AlO_5 et AlO_6 . Nous avons vu dans le paragraphe 2.2.5.2 du chapitre III que la bande située à 950 cm^{-1} peut être associée à une contribution des espèces Q^2 et à des espèces $\text{Q}^4(\text{T})$ où T représente au moins un atome de B, Zr ou Al lié à l'atome de silicium [76], [133]. Dans le mécanisme que nous proposons, la baisse de l'intensité du pic Raman situé à 960 cm^{-1} est due à la diminution de la proportion d'entités Q^2 Si-O-Si [70], [73] et d'entités Q^n Si-O-T [76]. La polymérisation du réseau de silice reste confirmée par l'augmentation de l'intensité des pics associés aux espèces Q^3 et Q^4 situés à 1060 cm^{-1} et à 1130 cm^{-1} .

1.3.2. Verre SON68

1.3.2.1. Effet des ions He 1 MeV

La Figure IV-29 représente les spectres Raman du verre SON68 avant et après irradiation avec des ions He de 1 MeV. Les spectres sont présentés après suppression de la ligne de base et normalisation avec l'intensité de la bande située à 490 cm^{-1} .

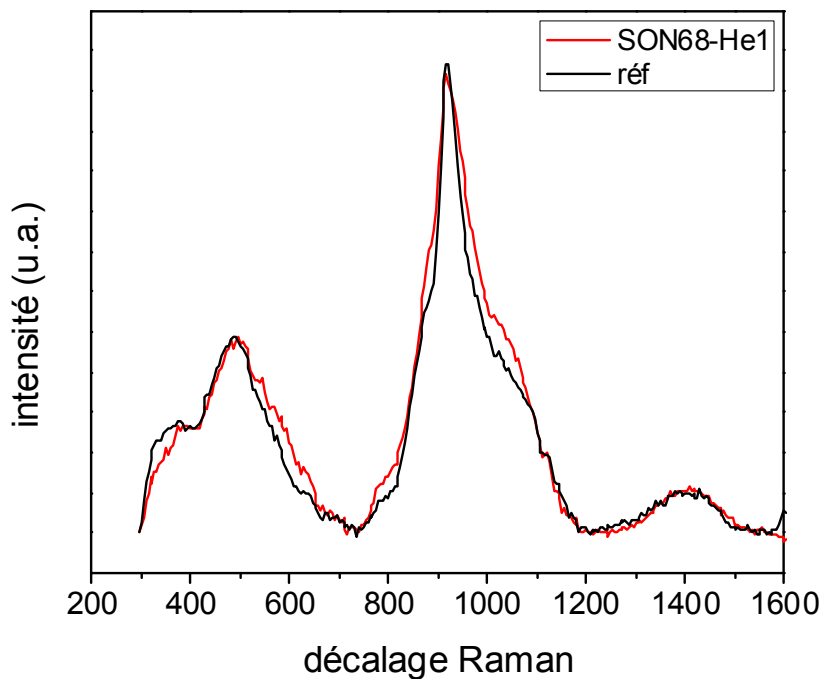


Figure IV-29. Comparaison des spectres Raman du verre SON68 ($3,45 \times 10^{16}\text{ He.cm}^{-2}$) après soustraction de la ligne de base puis normalisation des spectres avec l'intensité de la bande située à 490 cm^{-1} .

Le spectre Raman du verre SON68 irradié avec des particules alpha de 1 MeV (Figure IV-29) met en évidence un décalage d'environ 10 cm^{-1} vers les hautes fréquences du pic situé à 490 cm^{-1} . Un élargissement de la bande des Q^n avec une augmentation des contributions comprises entre $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ et à 1020 cm^{-1} sont constatés après irradiation. Mis à part le décalage de la bande à 490 cm^{-1} que l'on peut attribuer à une diminution de l'angle moyen SiOSi , il nous est difficile de nous prononcer de façon certaine sur d'autres variations structurales pour ce type de verre très complexe qui contient une trentaine d'oxydes.

1.3.2.2. Effet des ions Au 7 MeV

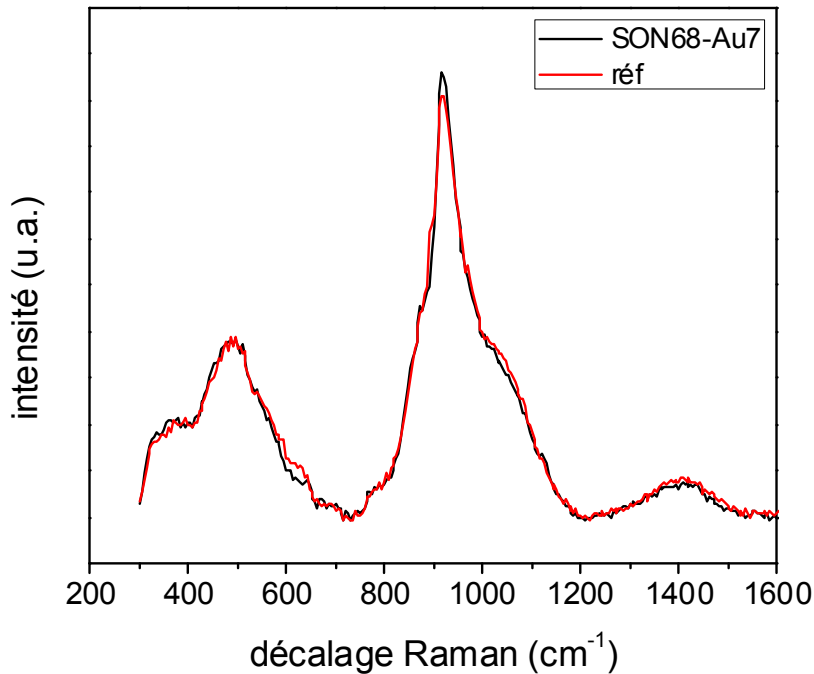


Figure IV-30. Comparaison des spectres Raman du verre SON68 après soustraction de la ligne de base puis normalisation des spectres avec l'intensité du pic situé à 490 cm^{-1} .

Sous irradiations aux ions Au, les spectres Raman du verre SON68 (Figure IV-30) montrent un léger décalage d'environ 2 cm^{-1} vers la droite de la bande située à 490 cm^{-1} , une diminution de l'intensité de la bande associée aux espèces Q^2 et une augmentation de la contribution des espèces Q^3 . Une augmentation de l'intensité de la bande située à 600 cm^{-1} est également constatée. Au vue de la complexité du verre nous ne pouvons pas affirmer une éventuelle polymérisation ou dépolymérisation du verre nucléaire sous irradiation.

1.4. Microstructure et composition

L'évolution de la microstructure de nos échantillons a été suivie par l'intermédiaire de l'imagerie MEB et par des analyses de rugosité à l'aide d'un AFM. Chaque échantillon a été analysé sur sa surface irradiée et sur sa surface saine qui a été recouverte par une feuille en aluminium avant le début des irradiations. Le détecteur EDX équipant le MEB

nous a permis de faire une analyse quantitative de la composition de nos échantillons sur un volume d'analyse d'environ $1 \mu\text{m}^3$. Des mesures XPS nous ont permis d'acquérir une analyse quantitative plus précise de l'évolution de la composition superficielle de nos échantillons sur une profondeur de 10 nm afin de repérer une éventuelle migration des ions mobiles tels que Na et Ca sous irradiation. L'abscisse des spectres XPS a été normalisée avec la position du pic associé au carbone qui a été mesuré au cours de chaque analyse.

1.4.1. Verre ISG

1.4.1.1. Effet des ions He 1 MeV

Les images MEB (Image IV-1) ainsi que les analyses de rugosité par la technique AFM n'ont montré aucun effet de l'irradiation sur la microstructure du verre. Des analyses par microanalyses X (Figure IV-31) et par XPS (Figure IV-32 et Figure IV-33) ont été effectuées sur la zone irradiée et sur la zone non irradiée afin de voir une éventuelle migration des éléments mobiles tels que le sodium. Les résultats montrent que la composition du verre reste inchangée après irradiation.

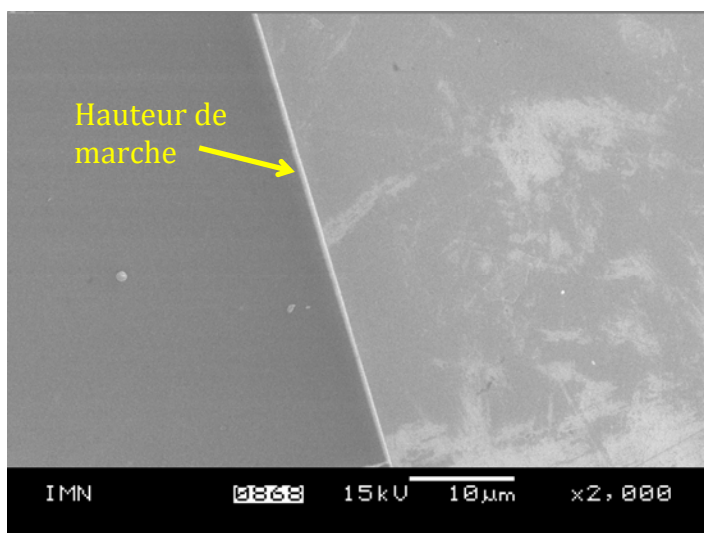


Image IV-1. Microstructure de la surface du verre ISG observé par MEB. La zone non irradiée se trouve à gauche de la hauteur de marche. Les tâches blanches visibles sur la zone irradiée correspondent à la couche de carbone qui a été déposée sur la surface du verre avant les irradiations.

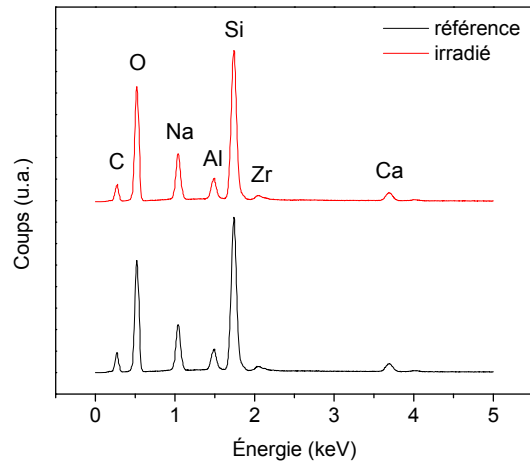


Figure IV-31. Comparaison des spectres EDX mesurés sur la partie non irradiée du verre ISG (en noir) et sur la partie irradiée (en rouge) par des ions He de 1 MeV à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm².

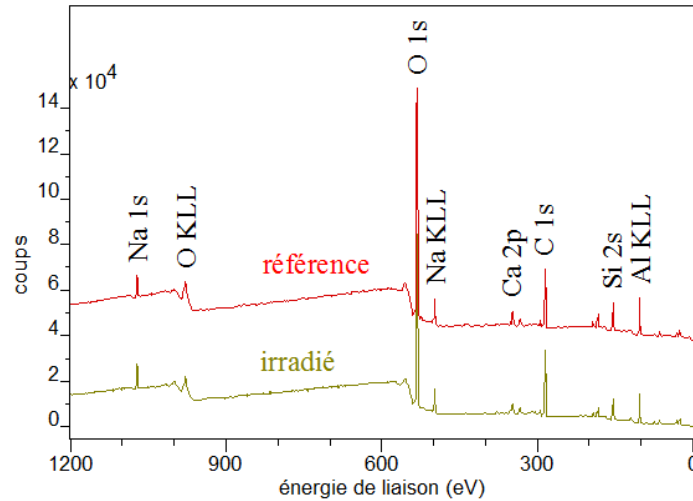


Figure IV-32. Spectre XPS mesuré sur la zone non irradiée et sur la zone irradiée du verre ISG ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm²).

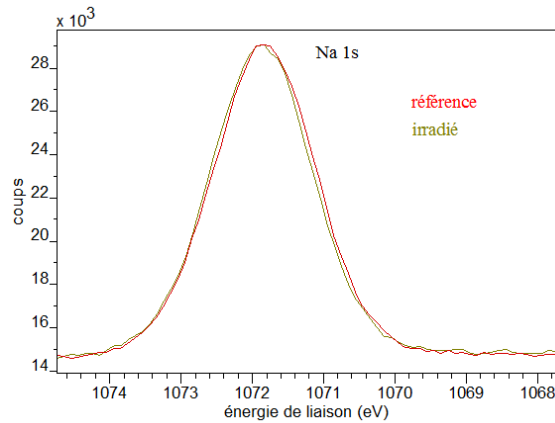


Figure IV-33. Spectre XPS de Na 1s mesuré en haute résolution sur la partie non irradiée et la partie irradiée du verre ISG ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm²).

Contrairement aux données bibliographiques [53], [106] rapportées dans le chapitre II, l'irradiation de nos échantillons avec des ions He n'a pas modifié la concentration en sodium et en calcium sur la surface irradiée de l'échantillon. Une couche de carbone de quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur a été déposée sur la surface de nos échantillons avant les irradiations pour augmenter la conductivité de l'échantillon et ainsi éviter un effet de charge. La migration du sodium a éventuellement pu être évitée par une bonne évacuation des charges au cours de l'irradiation. Le sodium peut avoir un rôle majeur dans la modification des propriétés mécaniques et macroscopiques des verres étudiés [106].

1.4.1.2. Effet des ions Au 7 MeV

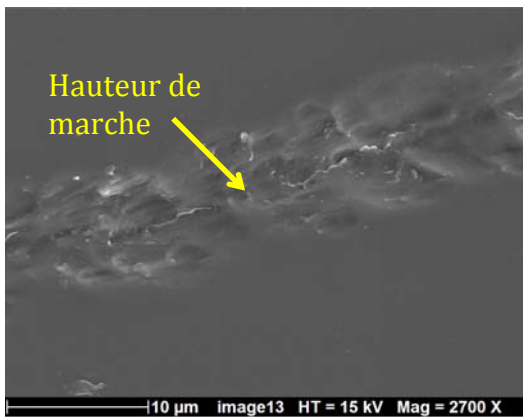


Image IV-2. Aspect de la hauteur de marche observée par imagerie MEB pour le verre ISG irradié avec des ions Au de 7 MeV à une fluence de 3×10^{14} Au.cm⁻². Aucune différence de microstructure n'a pu être observée sur les clichés MEB appartenant à la zone non irradiée et à la zone irradiée de l'échantillon.

Oxyde	% massique	écart-type
Na ₂ O	13,5	0,1
Al ₂ O ₃	6,7	0,1
SiO ₂	62,2	0,1
CaO	5,1	0,1
ZrO ₂	3,7	0,2
total	91,1	0,1

Oxyde	% massique	écart-type
Na ₂ O	13,6	0,1
Al ₂ O ₃	6,6	0,1
SiO ₂	61,4	0,6
CaO	5,1	0,1
ZrO ₂	3,8	0,2
total	90,3	0,7

Tableau IV-1. Mesures EDX de la composition en pourcentage massique du verre ISG de référence (tableau de gauche) et du verre irradié (tableau de droite) par des ions Au de 7 MeV à la fluence de 3×10^{14} Au.cm⁻². Les résultats ont été obtenus sur une série de trois mesures réalisées sur différents points de l'échantillon avec une tension d'accélération de 15 kV.

L'image MEB (Image IV-2) ainsi que les analyses de rugosité par AFM n'ont révélé aucune évolution de la microstructure du verre après irradiation avec des ions lourds. Les analyses EDX (Tableau IV-1) montrent une composition uniforme du verre de part et d'autre de la hauteur de marche sur un volume sondé de $1\mu\text{m}^3$.

1.4.2. Verre SON68

1.4.2.1. Effet des ions He 1 MeV

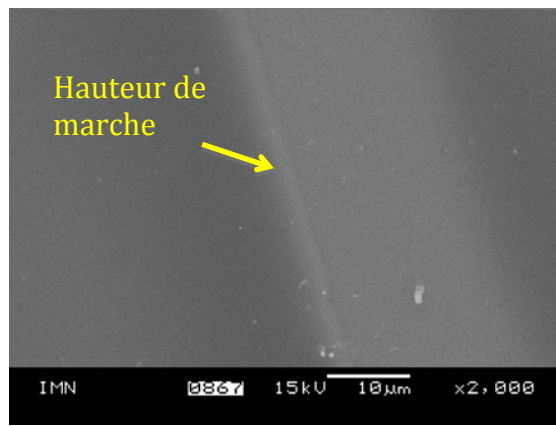


Image IV-3. Image MEB du verre SON68 irradié avec des ions He de 1 MeV à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm². La hauteur de marche délimite la surface irradiée de la surface non irradiée.

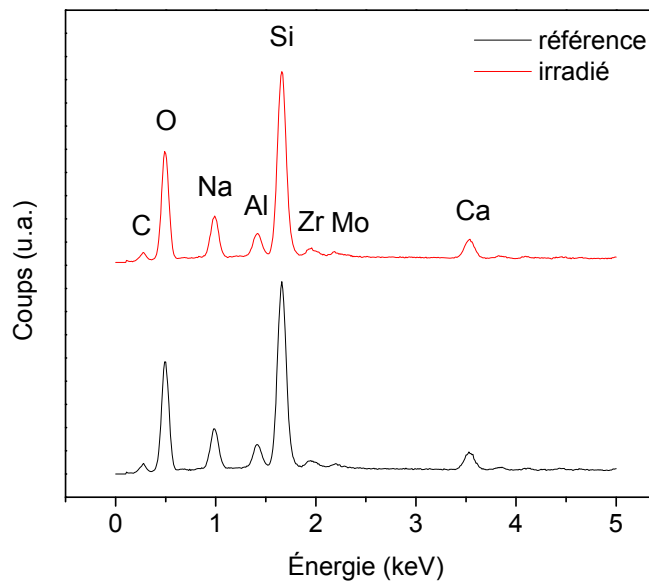


Figure IV-34. Spectres EDX du verre SON68 mesurés dans la surface non irradiée et dans la surface irradiée du verre SON68 endommagé avec des ions He de 1 MeV à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He.cm⁻².

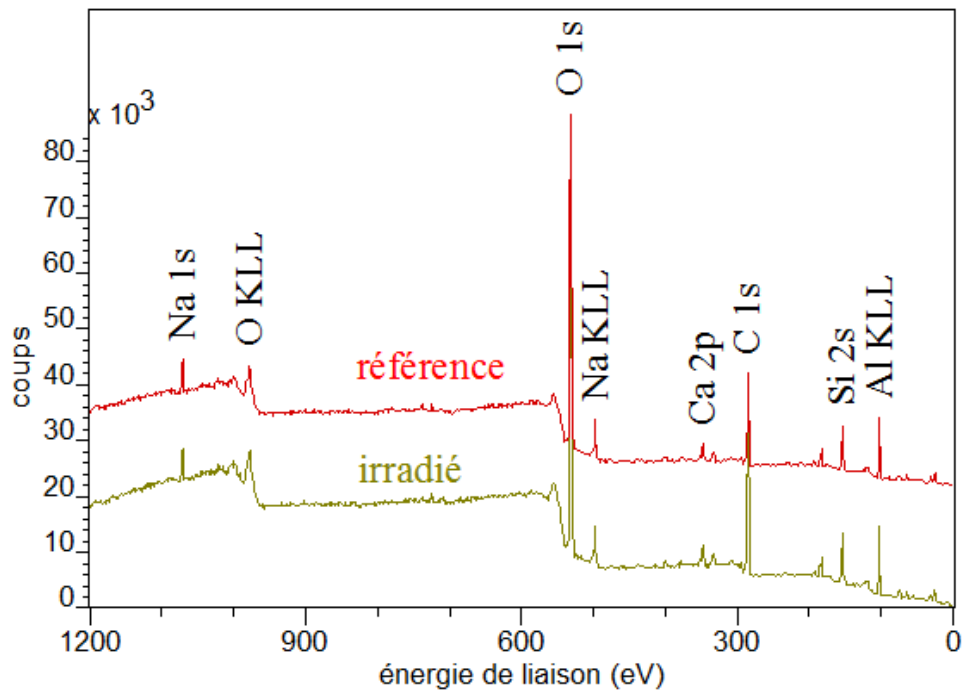


Figure IV-35. Spectres XPS du verre SON68 mesurés sur la surface non irradiée et sur la surface irradiée avec des ions He de 1 MeV à une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He.cm⁻².

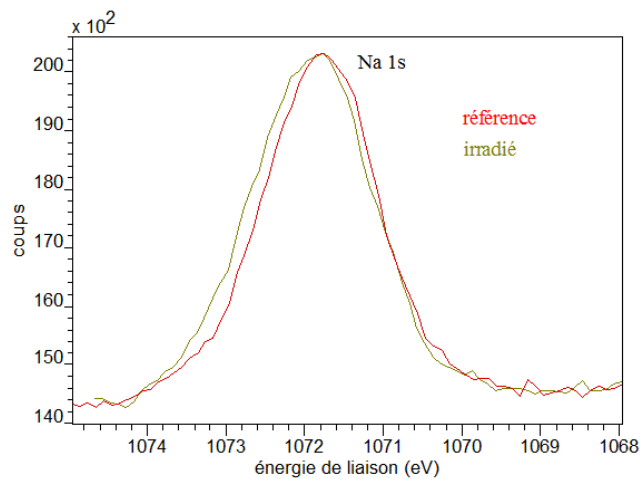


Figure IV-36. Spectres XPS Na 1S de haute résolution mesurée sur la surface du verre SON68 non irradiée et sur la surface irradiée par des ions He de 1 MeV à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm².

Aucune modification microstructurale n'a pu être constatée sur l'image MEB (Image IV-3) et sur les analyses de rugosité du verre SON68 endommagée avec des particules alpha de 1 MeV. Les analyses quantitatives effectuées par EDX (Figure IV-34) et par XPS (Figure IV-35 et Figure IV-36) montrent que la composition du verre reste inchangée

après irradiation. Nous pouvons toutefois noter une augmentation de l'énergie de liaison et un élargissement de la bande spectrale du sodium dans le cas du verre irradié (Figure IV-36). Nesbitt et al. [164] ont étudié le spectre XPS Na 1s, O 1s et Si 2p d'un verre binaire $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ en faisant varier la teneur en Na dans la composition du verre. En diminuant la concentration en Na de 55% mol à 25% mol, les auteurs ont constaté une augmentation de l'énergie de liaison du pic Na 1s et une augmentation de sa largeur à mi-hauteur. Appuyées par des analyses NMR ^{29}Si , ces variations ont été attribuées à une dépolymérisation du réseau silicaté avec l'augmentation de la teneur en Na. Dans notre cas, le décalage du pic Na 1s est probablement lié à un effet de charge causé par la source de rayons X excitatrice. Cette hypothèse est confortée par l'analyse des spectres O 1s, Si 2p et Ca 2p qui ne présentent aucune variation avant et après irradiation avec des ions He.

1.4.2.2. Effet des ions Au 7 MeV

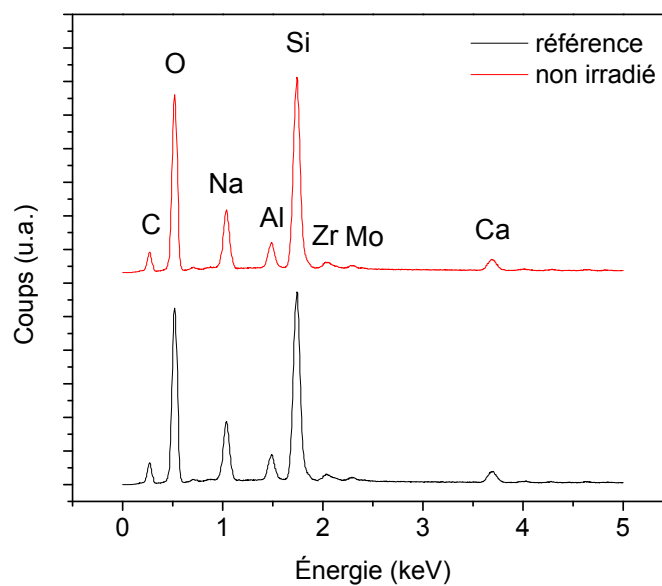


Figure IV-37. Spectres EDX du verre SON68 mesurés sur la surface non irradiée et sur la surface irradiée du verre SON68 endommagée avec des ions Au de 7 MeV à une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ Au.cm}^{-2}$.

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	9,7	0,1
Al ₂ O ₃	5,2	0,1
SiO ₂	50,3	0,1
P ₂ O ₅	0,6	0,2
ClO	0,1	0,0
CaO	4,3	0,1
Cr ₂ O ₃	0,1	0,0
Fe ₂ O ₃	1,9	0,1
NiO	0,1	0,0
ZnO	0,9	0,2
ZrO ₂	2,9	0,4
MoO ₃	2,6	0,1
Total	78,7	0,2

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	9,6	0,2
Al ₂ O ₃	5,2	0,1
SiO ₂	50,2	0,1
P ₂ O ₅	0,7	0,1
ClO	0,2	0,0
CaO	4,3	0,1
Cr ₂ O ₃	0,1	0,0
Fe ₂ O ₃	1,9	0,1
NiO	0,1	0,0
ZnO	0,7	0,0
ZrO ₂	3,1	0,2
MoO ₃	2,5	0,0
Total	78,3	0,1

Tableau IV-2. Composition chimique du verre SON68 mesurée sur la surface non irradiée et sur la surface irradiée avec des ions Au de 7 MeV à une fluence de 3×10^{14} Au.cm⁻². Le total ne boucle pas à 100% car le bore n'est pas détecté par le détecteur EDX.

Que nous soyons dans le verre non irradié ou irradié, les analyses EDX (Figure IV-37 et Tableau IV-2) montrent une composition chimique uniforme du verre. De même, aucune variation microstructurale n'a pu être révélée sur les clichés MEB et sur les analyses de rugosité du verre SON68 avant et après irradiation avec des ions Au.

1.4.3. Conclusion

Les verres ISG et SON68 non irradiés et irradiés ont été analysés par la spectroscopie des photoélectrons – XPS (sur une épaisseur de 10 nm) et par la microanalyse chimique EDX (pour un volume de 1 μm^3). Les résultats montrent que les endommagements provoqués par les particules alpha (He 1 MeV) et les ions lourds (Au 7 MeV) ne modifient pas la composition chimique du verre. La concentration des éléments mobiles tels que le sodium et le calcium reste inchangée après irradiation. Les analyses MEB n'ont montré aucune différence de microstructure entre la zone saine et la zone irradiée de nos échantillons. Il en est de même concernant les analyses topographiques mesurées par AFM ; aucune variation de la rugosité de surface n'a pu être constatée de part et d'autre de la hauteur de marche séparant la zone saine de la zone irradiée de l'échantillon.

2. Verre à vitre Planilux

2.1. Variation de la densité

Les échantillons de verre Planilux irradiés avec des ions He ou avec des ions Au n'ont montré aucune variation de la densité avec la méthode de mesure (AFM) que nous avons employé.

2.2. Évolution de la dureté et du module d'Young réduit

2.2.1. Effet des ions He 1 MeV

Les valeurs de la dureté et du module d'Young réduit mesurées pour le verre Planilux non irradié sont respectivement de 5,4 GPa et de 76,5 GPa.

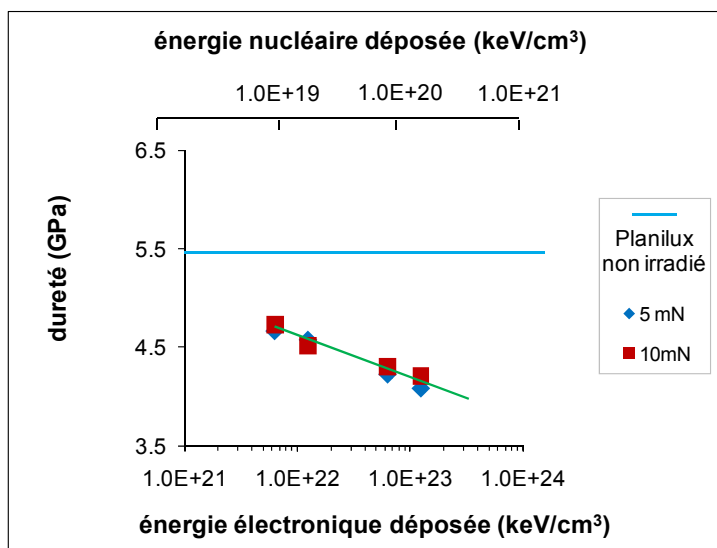


Figure IV-38. Évolution de la dureté du verre Planilux en fonction de l'énergie électronique et nucléaire déposées par les ions He de 1 MeV.

L'irradiation avec des ions He provoque une baisse de la dureté du verre Planilux avec l'augmentation de la dose (Figure IV-38). Les figures qui suivent nous permettent de comparer les variations relatives de la dureté et du module d'Young réduit des verres ISG, SON68 et Planilux après irradiations avec des ions He ou Au.

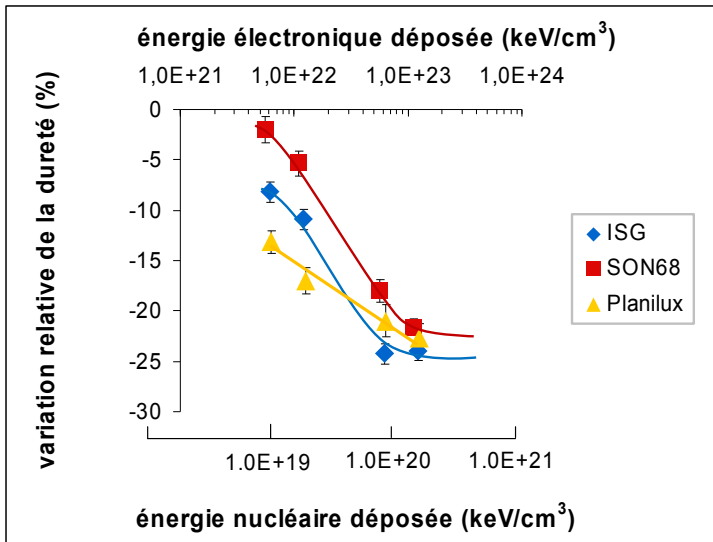


Figure IV-39. Variation de la dureté des verres Planilux, ISG et SON68 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV. Les variations de dureté sont calculées à partir d'une charge d'indentation à 10 mN.

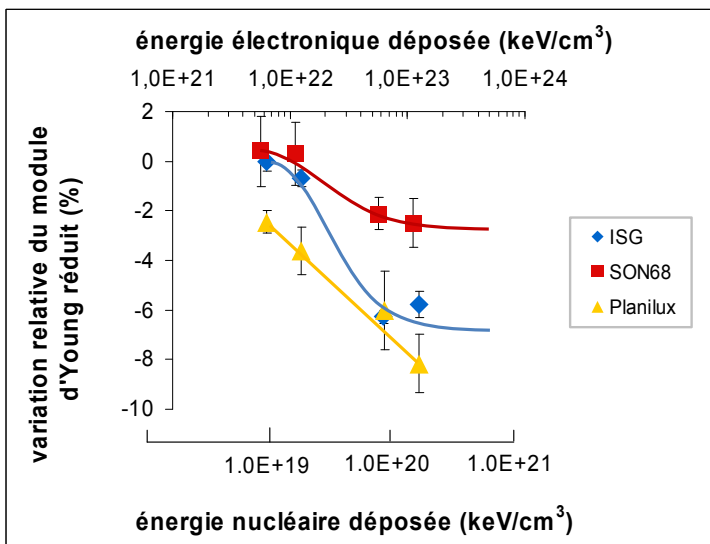


Figure IV-40. Variation du module d'Young réduit des verres Planilux, ISG et SON68 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV. Les variations du module réduit sont calculées à partir d'une charge d'indentation à 5 mN.

Sous irradiation avec des ions He de 1 MeV, le verre Planilux présente un comportement proche de celui observé pour les verres SON68 et ISG, à savoir une baisse de dureté de -23% (Figure IV-39) et du module réduit de -8% à la plus forte fluence (Figure IV-40). Contrairement aux deux autres compositions, aucun effet de seuil n'est observé dans la variation de la dureté et du module réduit pour le verre Planilux dans la gamme de fluence étudiée (jusqu'à $3,45 \times 10^{16}$ He/cm²).

2.2.2. Effet des ions Au 7 MeV

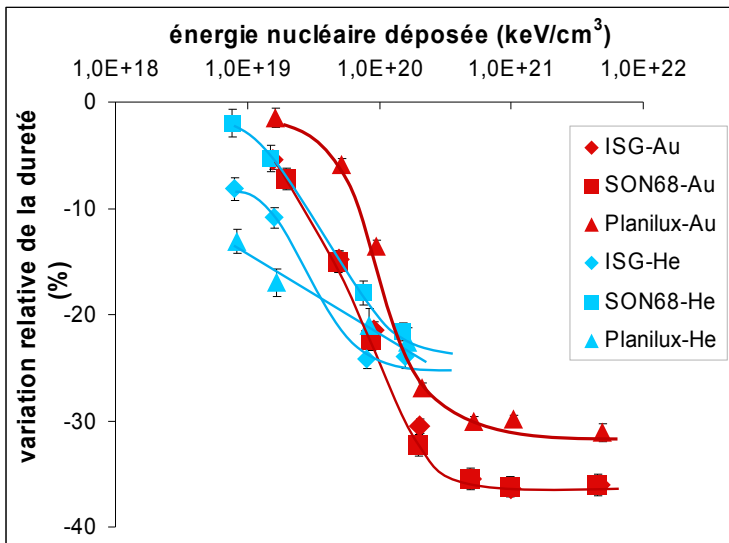


Figure IV-41. Variation de la dureté des verres Planilux, ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV ou des ions He de 1 MeV.

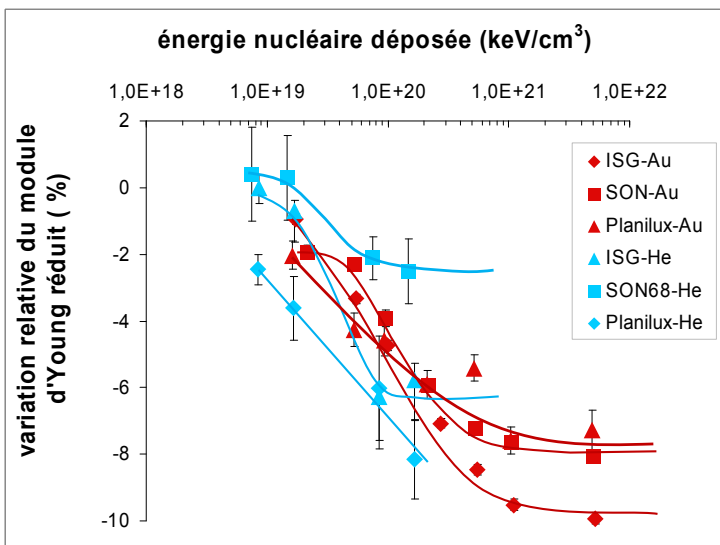


Figure IV-42. Variation du module d'Young réduit des verres Planilux, ISG et SON68 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV et des ions He de 1 MeV.

Le verre à vitre voit sa dureté et son module élastique réduit baisser respectivement de -32% et de -8% lorsqu'il est irradié avec des ions Au (Figure IV-41 et Figure IV-42). Globalement, nous observons une même tendance pour les trois compositions de verre. Sous irradiation avec des ions Au, les variations de dureté des verres borosilicatés ISG et SON68 sont identiques alors que celles du verre Planilux sont moins affectées (Figure IV-41). La variation du module réduit du verre nucléaire est la même que celle mesurée

pour le verre Planilux sous irradiation avec des ions Au (Figure IV-42). Le module du verre ISG est plus atteint par les ions lourds comparé aux verres Planilux et SON68. Pour l'ensemble des verres, la saturation de la dureté est effective pour une dose nucléaire comprise entre 5×10^{20} keV/cm³ et 1×10^{21} keV/cm³ avec des ions Au. Les valeurs seuils du module réduit interviennent à une dose un peu plus élevée, soit à un dépôt d'énergie nucléaire proche de 2×10^{21} keV/cm³.

Les variations de dureté ou de module d'Young réduit sont assez proches pour l'ensemble des deux verres borosilicatés (ISG et SON68) ainsi que pour le verre à vitre Planilux qui est dépourvu de bore et pauvre en aluminium. De plus, l'exemple du verre à vitre montre que la variation des propriétés mécaniques ne va pas forcément de paire avec la variation de la densité. Les Figure IV-41 et Figure IV-42 montrent par ailleurs que la variation de la dureté et du module réduit des échantillons de verres borosilicatés (ISG et SON68) sont similaires et indépendantes de la nature de l'ion jusqu'à un dépôt d'énergie nucléaire d'environ 1×10^{20} keV/cm³. Au-delà de cette dose, la dureté et le module des échantillons irradiés avec des ions He arrive à saturation. Les valeurs mesurées dans les échantillons irradiés avec des ions Au continuent de décroître et arrivent à saturation à des doses nucléaire plus élevées (1×10^{21} keV/cm³). Les modifications de propriétés mécaniques sous irradiations alpha ont été mises évidence aussi bien avec des faibles charges d'indentations de 0,25 mN qu'avec des charges de 300 mN (Figure IV-5). Les variations sont perceptibles dès les cents premiers nanomètres de la surface irradiée, c'est-à-dire loin du pic de Bragg (situé à environ 3,2 μ m avec des ions He de 1 MeV) où le dépôt d'énergie nucléaire est maximal. De ce fait, les variations observées sous irradiations alpha ne peuvent être imputables uniquement aux collisions nucléaires engendrées dans la couche affectée par le pic de Bragg. Les pertes d'énergies par processus électroniques des particules alpha engendrent des variations de propriétés mécaniques distinctes de celles occasionnées avec des ions lourds, à savoir des variations moins intenses et des seuils de saturation intervenant à de plus faibles doses. Nous pouvons par ailleurs ajouter que les variations de dureté (-22%) et de densité (-0,5%) mesurées dans le verre SON68 irradié avec des ions He, simule mieux les variations de propriétés mesurées dans les verres dopés (baisse de dureté de -25% à -30% et de densité comprise entre -0,5% et -0,7 %) comparé aux résultats obtenus avec des ions Au (baisse de dureté de -37% et baisse de

densité d'environ -2%). Nous verrons plus loin (§ 4) que dans un système endommagé à la fois par des particules alpha et des ions lourds, les particules alpha peuvent atténuer les effets des collisions nucléaires provoquées par les ions lourds.

Concernant le verre Planilux, les pertes d'énergies par voie électronique ou nucléaire entraînent toutes deux des variations de propriétés mécaniques distinctes dans le verre Planilux (Figure IV-43).

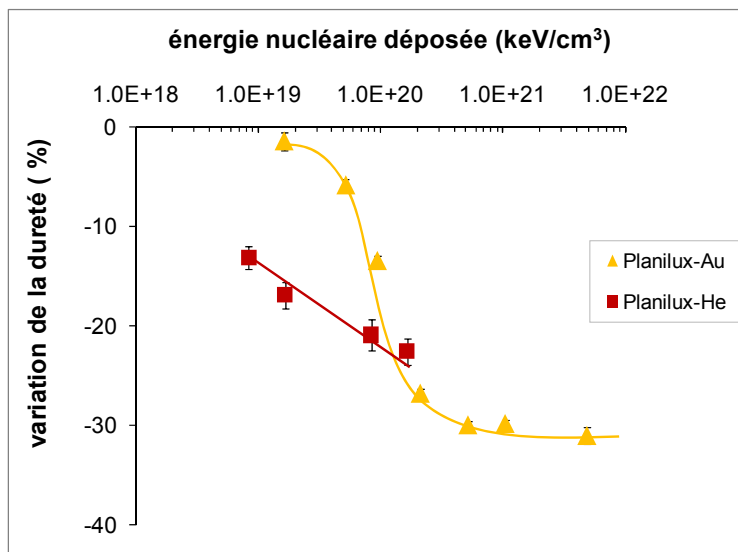


Figure IV-43. Variation de la dureté du verre Planilux en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions He de 1 MeV ou Au de 7 MeV.

2.3. Évolution structurale

2.3.1. Effet des ions Au 7 MeV

Aucune modification structurale n'a pu être constatée sur le spectre Raman de l'échantillon de verre Planilux irradié avec la plus forte dose d'ions He. La Figure IV-44 représente les spectres Raman du verre Planilux avant et après irradiation avec des ions Au de 7 MeV.

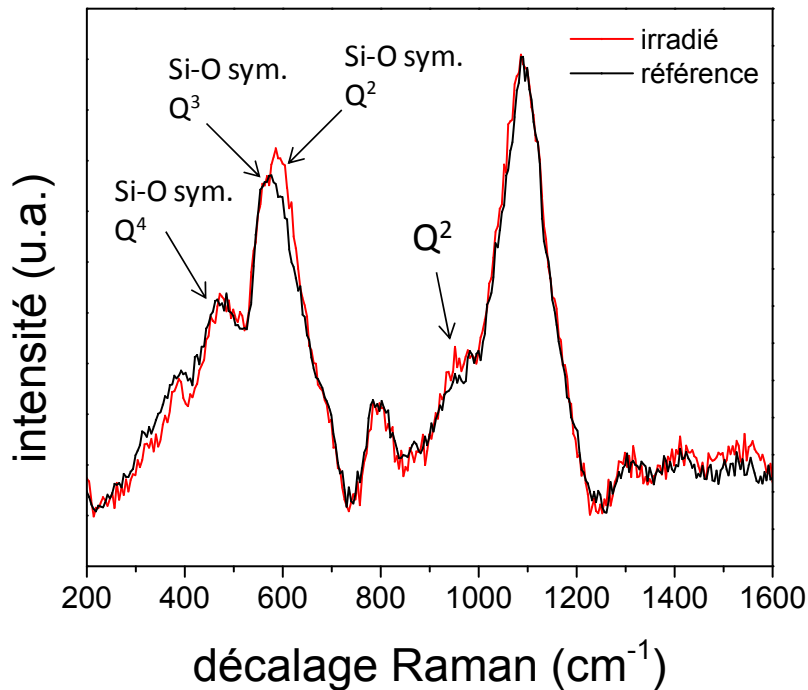


Figure IV-44. Comparaison du spectre Raman d'un échantillon de verre Planilux de référence avec celui d'un échantillon irradié avec une fluence de 3×10^{14} Au/cm². Une soustraction de la ligne de base a été effectuée sur chacun des spectres présentés.

Les bandes situées à 460 cm⁻¹, 560cm⁻¹, et 600 cm⁻¹ sont respectivement associées à l'élongation symétrique de la liaison Si-O-Si dans les espèces Q⁴, Q³ et Q² [170]. Le pic positionné à 790 cm⁻¹ correspond à la vibration symétrique des atomes de silicium au sein des tétraèdres SiO₄ [55], [165], [166].

Les ions Au provoquent une augmentation de l'intensité du pic situé à 600 cm⁻¹ qui indique une augmentation des espèces Q². La zone des hautes fréquences indique une augmentation de l'intensité du pic situé à 950 cm⁻¹ (Q²). Aucun décalage en fréquence n'a été constaté sur le spectre Raman du verre irradié. L'ensemble de ces variations tend à montrer une dépolymérisation du réseau de silice sous irradiations aux ions Au. Le verre à vitre Planilux est très riche en silice (72% massique de SiO₂) et très pauvre en aluminium (0,6% Al₂O₃). On peut supposer qu'avant irradiation, le verre contenait une importante proportion d'espèces Si-O-Si dans des entités Q⁴. La dépolymérisation du réseau silicaté serait due à la rupture de liaisons Si-O-Si provoquée par la migration des ions modificateurs de réseau sous irradiation. Le fait que le verre Planilux soit très

pauvre en Al et que la variation de ses propriétés mécaniques sous irradiation soit similaire à celle observée pour les verres ISG et SON68, nous permet de faire deux hypothèses :

Les variations de dureté et de module réduit sont similaires pour un verre ne contenant pas de bore et riche en silice. Cela nous permet de supposer que soit la modification du réseau boraté n'a pas d'effet notable sur les propriétés mécaniques ou bien qu'il peut exister des mécanismes différents suivant les oxydes formateurs dont le bilan global mène au comportement d'un verre riche en silice. Dans cette hypothèse, les variations de dureté et de module d'Young réduit sont attribuées à la réorganisation du réseau de formateurs bien que nous observons une polymérisation du réseau silicaté pour les verres ISG et SON68 et une dépolymérisation pour le verre Planilux.

Dans un verre polymérisé, le nombre de liaisons par unité de volume et donc de surface est plus importante, ce qui peut se traduire par une augmentation de la raideur (élastique) du réseau et par une meilleure résistance à la pénétration d'un indenteur (augmentation de la dureté). Mais dans le cas des verres ISG et SON68, l'augmentation du volume sous irradiation fait que le nombre de liaison par unité de volume peut rester constant voire même diminuer bien que le degré de polymérisation du réseau augmente. La baisse de la dureté et du module réduit mesurée dans le verre Planilux peut quant à elle, être expliquée par la dépolymérisation du verre irradié dont le volume reste constant. Dans cette deuxième hypothèse, l'évolution des propriétés mécaniques dépend à la fois de la variation de la densité et de l'évolution structurale du verre.

2.4. Évolution de la composition chimique

La composition de l'échantillon de verre Planilux a été analysée par XPS (Figure IV-45 et Figure IV-46) et EDX avant et après irradiation avec des ions He de 1 MeV.

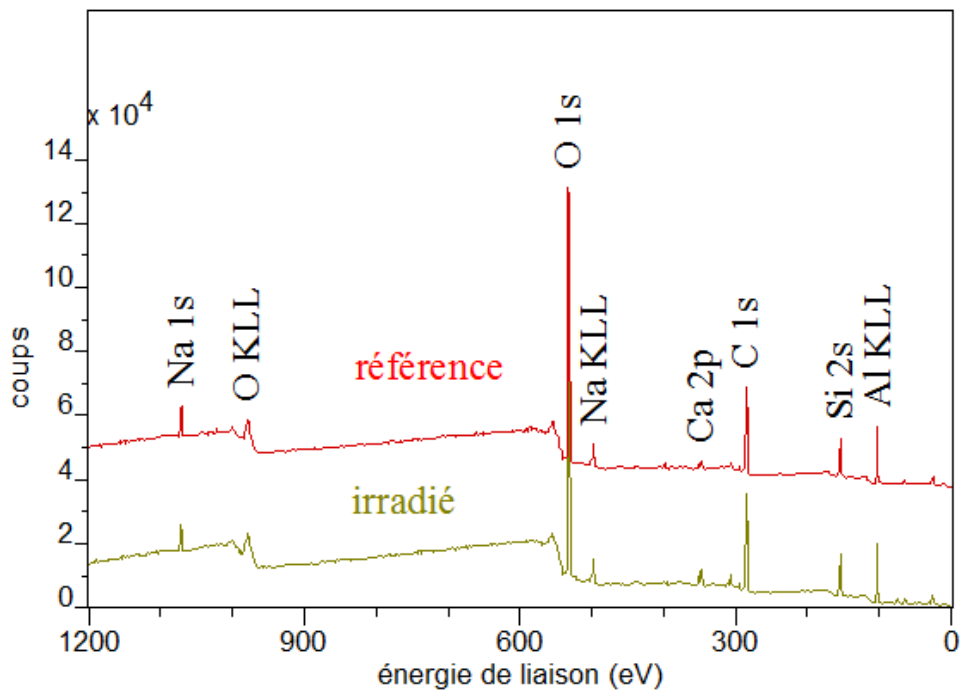


Figure IV-45. Spectres XPS du verre Planilux obtenus sur la surface non irradiée et la surface irradiée avec des ions He de 1 MeV à une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm².

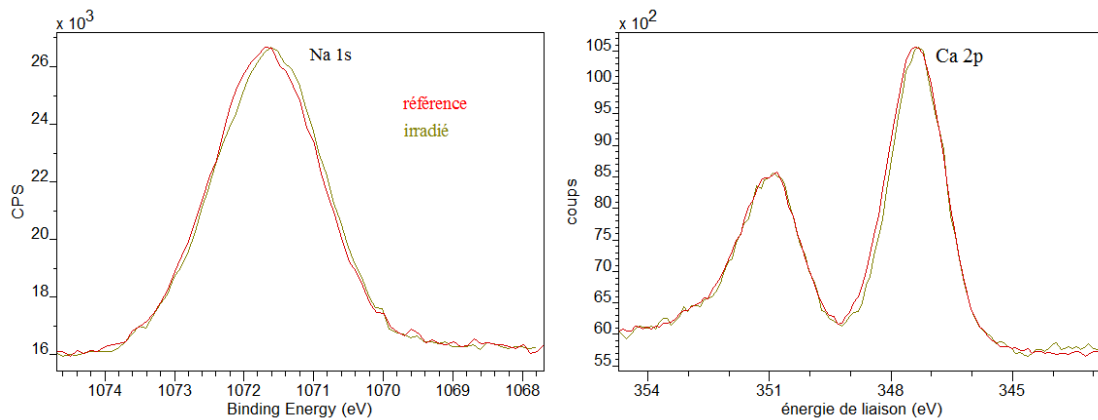


Figure IV-46. Spectre XPS Na 1s et Ca 2p de haute résolution mesurés sur la surface non irradiée du verre Planilux et sur la surface irradiée par des ions He de 1 MeV à une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm².

Les analyses XPS (Figure IV-45 et Figure IV-46) sont en accord avec les analyses EDX. La composition chimique du verre reste inchangée après les irradiations avec des ions He de 1MeV. Les analyses EDX effectuées sur les échantillons irradiés avec des ions Au n'ont montré aucune évolution de la composition chimique dans un volume sondé d'environ 1 μm^3 .

3. Verre Spectrosil 2000

3.1. Variation de la densité

3.1.1. Effet des ions He 1 MeV

Des fissures ont été observées sur les images MEB des échantillons du verre Spectrosil irradié avec des ions He. Nous verrons plus loin que ces fissures semblent être plus nombreuses et plus profondes dans le cas des irradiations avec des ions Au.

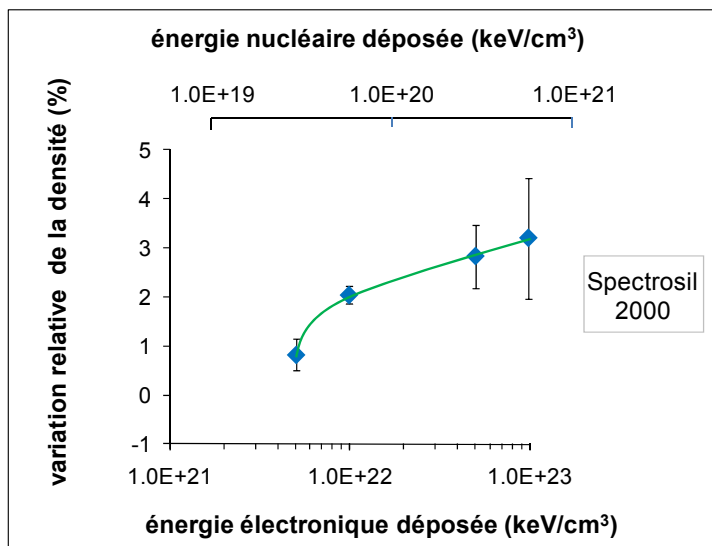


Figure IV-47. Variation de la densité du verre Spectrosil 2000 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.

La densité de la silice vitreuse augmente progressivement avec l'énergie électronique ou nucléaire déposée par unité de volume. Cette augmentation est de +0,8% à une énergie nucléaire de $2,8 \times 10^{19}$ keV/cm³ pour atteindre +3,2% à une énergie de $5,6 \times 10^{20}$ keV/cm³. Compte tenu des incertitudes de mesures, nous pouvons supposer que le seuil de saturation de la densité de la silice vitreuse est atteint au voisinage d'un dépôt nucléaire de 3×10^{20} keV/cm³ et qu'il est similaire à ceux mesurés pour les verres ISG et SON68 irradiés aux ions He de 1 MeV. Ces valeurs sont conformes avec celles trouvées dans la littérature. En effet sous irradiation aux neutrons ou aux ions lourds, la silice se densifie à hauteur de +2,7% à +3,3 % [76], [79], [80]. Une densification de +3,5% a été engendrée suite à des collisions balistiques modélisées par dynamique moléculaire [78].

Une augmentation progressive de la densité a également été mesurée sur un verre spectrosil (contenant 200 ppm en OH) irradié avec des rayonnements gammas [84].

3.1.2. Effet des ions Au de 7 MeV

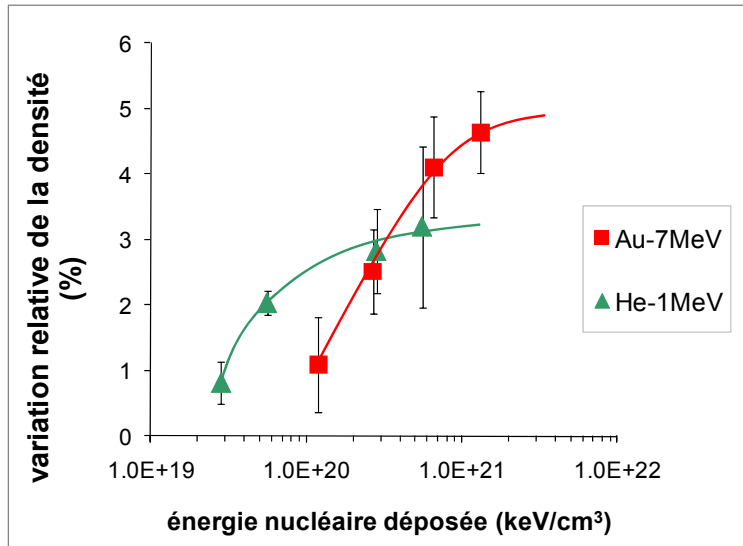


Figure IV-48. Variation de la densité du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV et des ions He de 1 MeV.

Sous irradiation avec des ions Au, la masse volumique de la silice vitreuse augmente au fur et à mesure que la fluence augmente jusqu'à atteindre une variation relative de +4,5% pour une énergie nucléaire $6,2 \times 10^{21} \text{ keV.cm}^{-3}$ (Figure IV-48). Au delà de cette énergie, la variation de la densité atteint un début de saturation. La hauteur de marche mesurée à la fluence maximale de $3 \times 10^{14} \text{ Au.cm}^{-2}$ est d'environ 80 nm. Cette valeur est cohérente avec celle mesurée par Mendoza [81] avec des irradiations aux ions Au de 6,75 MeV. Dans son rapport de thèse, l'auteur reporte une hauteur de marche de 70nm après irradiation avec une fluence de $4,6 \times 10^{14} \text{ Au.cm}^{-2}$. Bien que le comportement de la silice vitreuse sous irradiation soit différente de celles des verres borosilicatés, nous retrouvons là aussi une variation de densité moins intense et un seuil de saturation qui intervient à des doses nucléaires moins élevées sous irradiation alpha qu'avec des ions Au.

3.2. Évolution de la dureté et du module élastique

3.2.1. Effet des ions He 1 MeV

La dureté du verre Spectrosil 2000 non irradié est de 9,6 GPa. Son module d'Young réduit vaut 79 GPa. La Figure IV-49 représente l'évolution des valeurs brutes de la dureté en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par les ions He de 1 MeV. Les images MEB mettent en évidence des fissures dans la zone irradiée du verre.

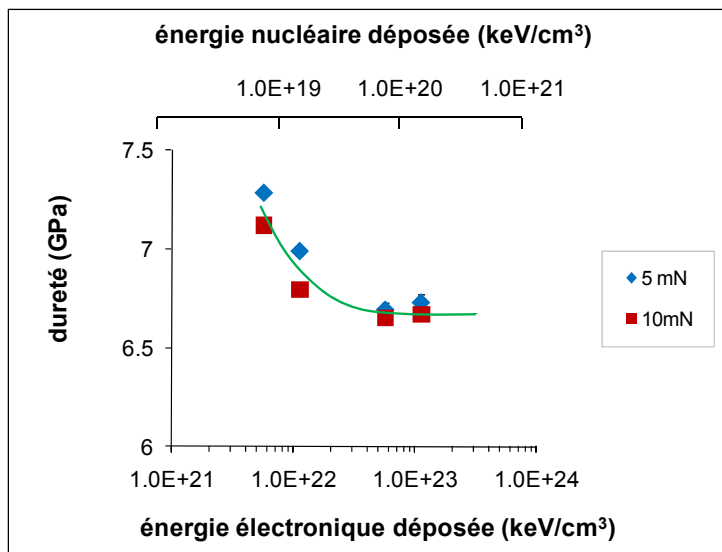


Figure IV-49. Évolution de la dureté du verre Spectrosil 2000 en fonction des énergies électronique et nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.

L'irradiation avec des ions He de 1 MeV provoque une baisse relative de -30% sur la valeur initiale de la dureté de la silice vitreuse. La saturation est atteinte à partir d'une perte d'énergie nucléaire proche de $8 \times 10^{19} \text{ keV.cm}^{-3}$, soit une perte d'énergie électronique de $6 \times 10^{22} \text{ keV.cm}^{-3}$. Le seuil de saturation de la dureté du verre Spectrosil est de même ordre de grandeur que celui observé pour les verres ISG et SON68 irradiés avec des ions He (Figure IV-39).

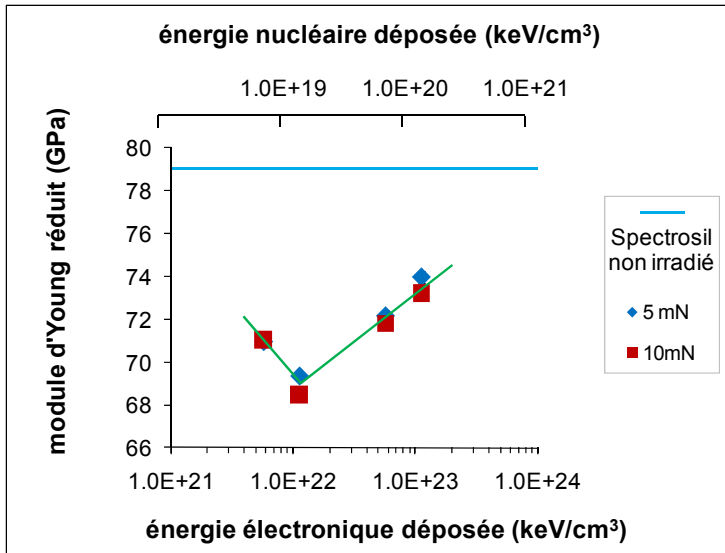


Figure IV-50. Évolution du module d'Young réduit du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire déposées par des ions He de 1 MeV.

Dans un premier temps, l'irradiation avec des ions He provoque une baisse du module réduit jusqu'à atteindre une variation relative de -13% pour une énergie nucléaire de $1,5 \times 10^{19} \text{ keV.cm}^{-3}$ (Figure IV-50). Au delà de cette énergie le module réduit remonte progressivement pour atteindre une variation relative de -6,6% pour une fluence maximale de $3,45 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$.

3.2.2. Effet des ions Au 7 MeV

Les irradiations avec des ions Au provoquent également une fissuration dans la zone irradiée du verre (Image IV-4). Les fissures ont été observées uniquement sur les échantillons irradiés aux cinq plus faibles fluences. Le nombre et l'épaisseur des fissures augmentent au fur et à mesure que la fluence augmente de $1 \times 10^{12} \text{ Au.cm}^{-2}$ à $3,2 \times 10^{13} \text{ Au.cm}^{-2}$. Les échantillons ayant reçu une fluence supérieure à $3,2 \times 10^{13} \text{ Au.cm}^{-2}$ ne présentent pas de fissures visibles au microscope optique. L'apparition des fissures dépend de la dose mais reste indépendante du flux puisque tous les échantillons ont été irradiés avec un flux constant. Un comportement similaire a été mis en évidence par Chengru et al. [167] dans la silice vitreuse irradiée avec des ions Cl et F de 17 MeV. Les auteurs montrent que la quantité de fissure augmente avec la dose, atteint un maximum, puis s'atténue pour les plus fortes doses.



$F = 3,2 \times 10^{12} \text{ Au.cm}^{-2}$



$F = 1,3 \times 10^{13} \text{ Au.cm}^{-2}$

Image IV-4. Observation au microscope optique de fissures sur la surface irradiée des échantillons de verre Spectrosil ayant reçus des fluences de $3,2 \times 10^{12} \text{ Au/cm}^2$ et $1,3 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$.

La Figure IV-51 représente l'évolution de la dureté de la silice vitreuse en fonction de l'énergie nucléaire déposée par les ions Au de 7 MeV.

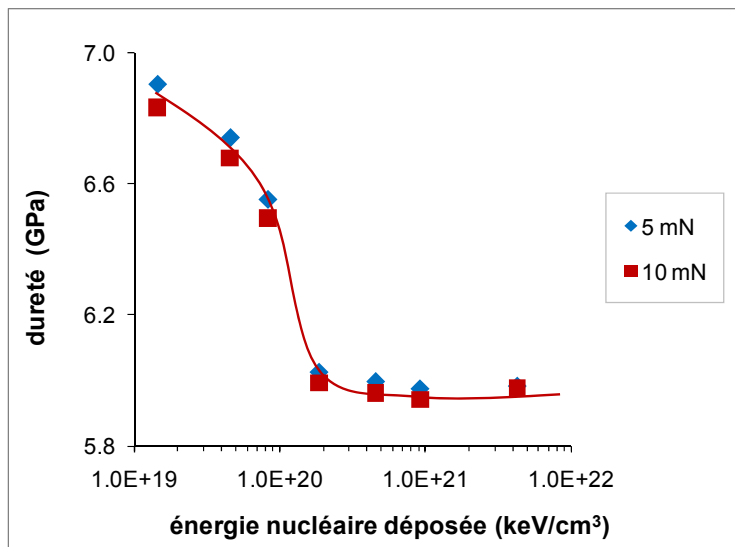


Figure IV-51. Évolution de la dureté du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV.

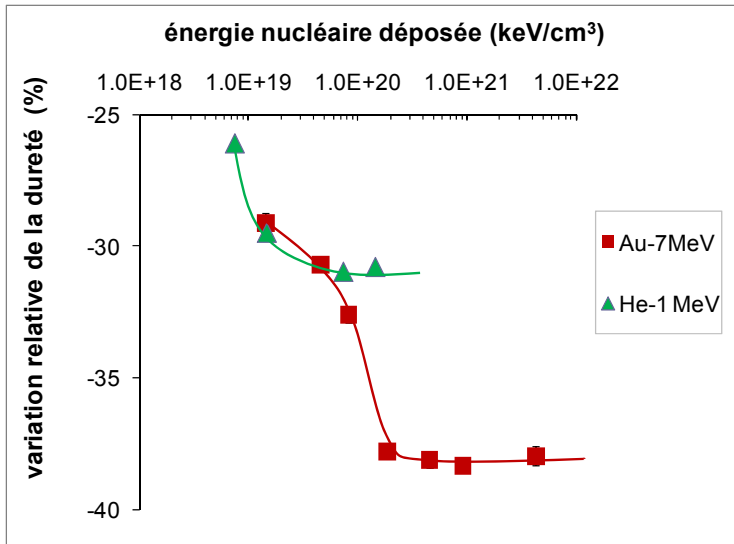


Figure IV-52. Variation relative de la dureté du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV ou He de 1 MeV.

L'irradiation avec des ions Au entraîne une diminution progressive de la dureté jusqu'à atteindre une valeur seuil de -38% pour un dépôt d'énergie nucléaire de $2 \times 10^{20} \text{ Au.cm}^{-3}$ (Figure IV-52). Les propriétés du verre Spectrosil sont moins affectées par les particules alpha que par les ions Au. En effet, La variation maximale de la dureté est moins intense (-30%) et le seuil est atteint plus rapidement dans le cas des irradiations avec des ions He. Un comportement similaire a été constaté pour les verres ISG et SON68 (Figure IV-15). Cela montre bien que les variations de propriétés mécaniques et macroscopiques sous irradiation sont gouvernées à la fois par les pertes d'énergies par processus électroniques et par les chocs balistiques.

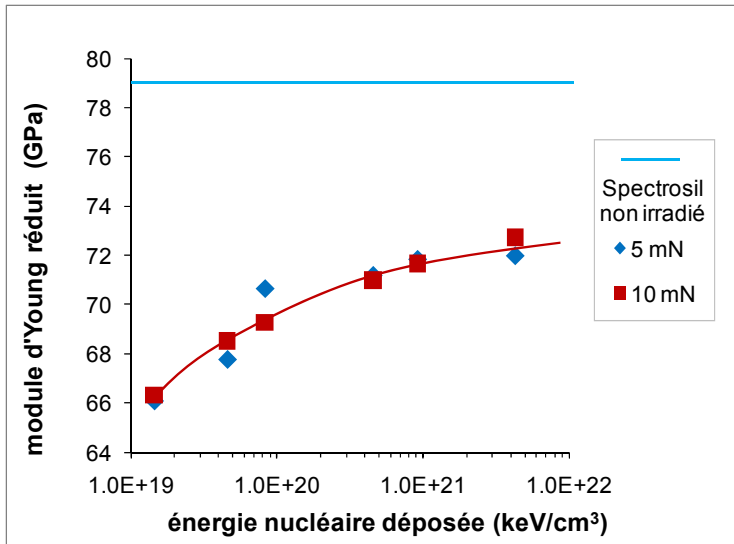


Figure IV-53. Évolution du module d'Young réduit du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions He de 1 MeV.

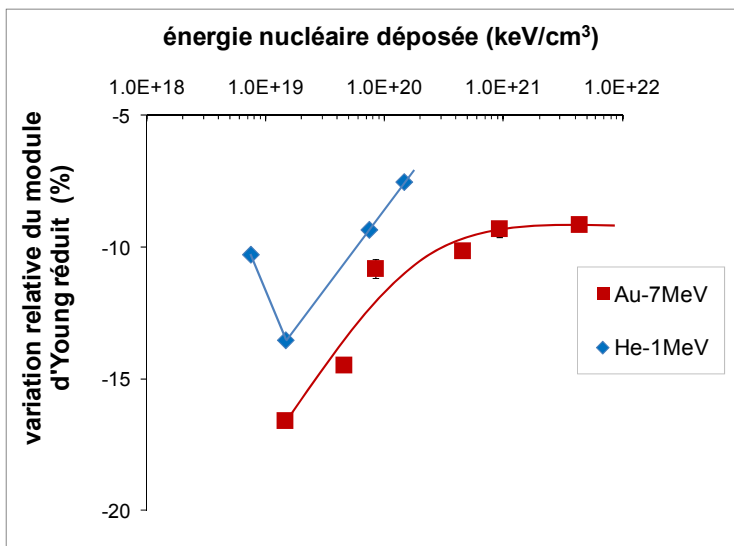


Figure IV-54. Variation relative du module d'Young réduit du verre Spectrosil 2000 en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au de 7 MeV ou des ions He de 1 MeV.

Dans la gamme de fluence choisie, le module d'Young réduit du verre Spectrosil irradié reste inférieur à celui mesuré dans le verre non irradié (Figure IV-53). Sa valeur subit une baisse relative de -16% pour la plus faible fluence d'ion Au puis augmente progressivement jusqu'à atteindre un seuil de -10% à partir d'une d'énergie nucléaire de 1×10^{21} keV/cm³ (Figure IV-54). Comme nous avons pu le constater pour les verres ISG et SON68 (Figure IV-19), le seuil de saturation du module réduit (mais aussi de la dureté) reste plus élevée dans le cas des irradiations avec des ions Au qu'avec des ions

He. Les pertes d'énergies électroniques semblent atténuer l'effet des collisions nucléaires qui, lors des irradiations avec des ions He, ne sont pas négligeables.

Globalement, le comportement mécanique de la silice vitreuse suit une même tendance quelque soit la nature de l'irradiation (ions He ou Au), à savoir une densification, une baisse de la dureté et du module d'Young réduit. Cependant, l'intensité des variations est moins importante pour les irradiations avec des ions He. Des fissures ont été observées sur la zone irradiée des échantillons. Dans le cas des irradiations avec des ions Au, les fissures apparaissent uniquement dans les échantillons irradiés aux faibles doses alors que le flux a été maintenu constant pour l'ensemble des échantillons. Cela montre que leur formation n'est pas due à un excès d'échauffement au cours des irradiations mais qu'il pourrait être causé par des modifications structurales. Les spectres Raman (paragraphe suivant) des échantillons irradiés avec des ions Au font apparaître un fort signal de luminescence, ce qui pourrait se traduire par un grand nombre de défauts dans le verre irradié.

3.3. Évolution structurale

Seuls les échantillons irradiés avec des ions He ont pu être analysés par spectroscopie Raman. L'évolution structurale des échantillons irradiés avec les ions Au n'a pas pu être étudiée du fait de l'émission d'un fort signal de luminescence sur les spectres Raman.

3.3.1. Effet des ions He 1 MeV

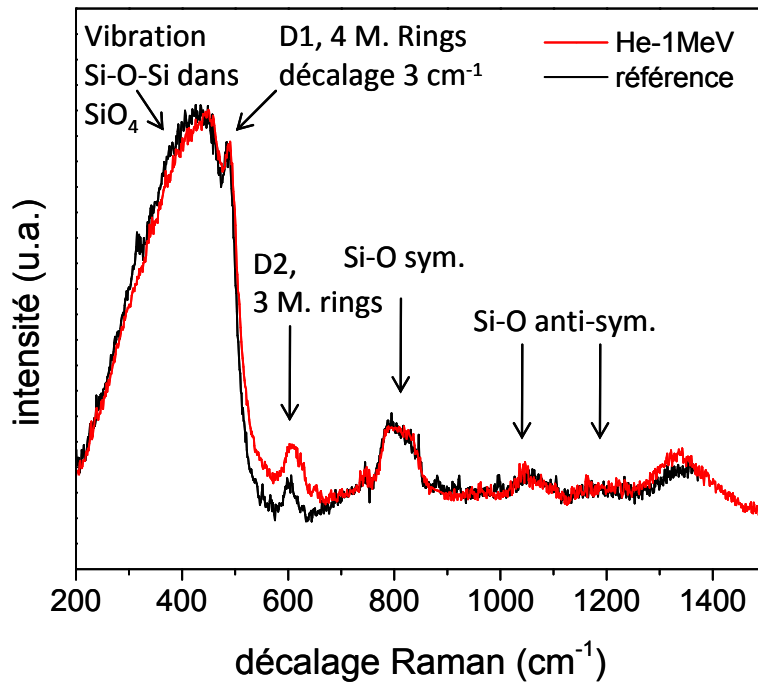


Figure IV-55. Spectres Raman du verre Spectrosil avant et après irradiation avec des ions He de 1 MeV ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm²). Les spectres ont été normalisés avec le pic D1 après soustraction de la ligne de base.

Le spectre de l'échantillon irradié révèle un décalage d'environ 3cm^{-1} du pic D1 vers les plus hautes fréquences ainsi qu'une diminution de l'intensité de la bande D2. Ces variations sont respectivement associées à une diminution de l'angle Si-O-Si et à une augmentation de la proportion d'anneaux constitués de 3 tétraèdres SiO₄. L'apparition d'un fond de fluorescence à partir d'une fréquence de 1300cm^{-1} est reliée à la création de défauts lors de l'irradiation. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Boizot et al. avec des irradiations β [67]. La densification d'environ +3,2 % mesurée sur nos échantillons irradiés avec des ions He est attribuée à la diminution de la taille moyenne des anneaux de tétraèdres SiO₄ et à la diminution de l'angle moyen Si-O-Si.

4. Dualité entre l'effet des particules alpha et des ions lourds

Nous venons de voir dans le paragraphe 3 que les pertes d'énergie par voie électronique occasionnées par les particules alpha ainsi que les collisions balistiques des ions lourds sont toutes deux responsables de variations de propriétés mécaniques et macroscopiques. Nous avons vu par ailleurs que l'accumulation des pertes d'énergie par collision nucléaire causées par les particules alpha n'est pas négligeable à de fortes doses. Pour des fluences élevées en particule alpha, il nous est donc difficile de savoir si les modifications de propriétés mécaniques sont principalement dues à des processus électroniques ou nucléaires.

Afin de comprendre la synergie entre les deux types de processus, nous avons réalisé des irradiations à doubles faisceaux d'ions. Le principe consiste à irradier simultanément l'échantillon avec des particules alpha (0,4 MeV ou 1 MeV) et des ions Au (7 MeV). La fluence des ions Au a été fixée à $1,5 \times 10^{12}$ Au/cm² pour avoir un dépôt d'énergie nucléaire constant aux alentours de 5×10^{19} keV/cm³. Cette dose correspond non seulement au seuil minimal pour lequel nous voyons apparaître des variations de propriétés mécaniques, mais elle reste aussi inférieure à la dose nucléaire (entre 2×10^{20} keV/cm³ et 5×10^{20} keV/cm³) où les variations de propriétés mécaniques atteignent une saturation (Figure IV-15). En irradiant plusieurs échantillons avec des doses en ions hélium de plus en plus élevées il est alors possible de voir apparaître des variations de propriétés mécaniques. Dans la mesure où les propriétés mécaniques continuent d'évoluer avec l'augmentation de l'énergie électronique déposée, nous pourrions admettre que les effets des collisions nucléaires ne prédominent pas ceux des excitations électroniques. Les figures suivantes montrent l'évolution de la dureté des verres SON68, ISG et Planilux irradiés avec des ions Au et avec un double faisceau [He + Au] en fonction de l'énergie nucléaire et de l'énergie électronique totale déposées par le(s) faisceau(x) d'ion(s). Les couples [He 0,4 MeV + Au 7 MeV] et [He 1 MeV + Au 7 MeV] déposent une même énergie nucléaire mais des énergies électroniques différentes. Le premier système engendre un dépôt électronique total d'environ 1×10^{21} keV/cm³ tandis que le deuxième en dépose sept fois plus. La dureté des échantillons de références SON68, ISG et Planilux sont respectivement de 6,1 Gpa, 5,9 Gpa et 5,5 Gpa.

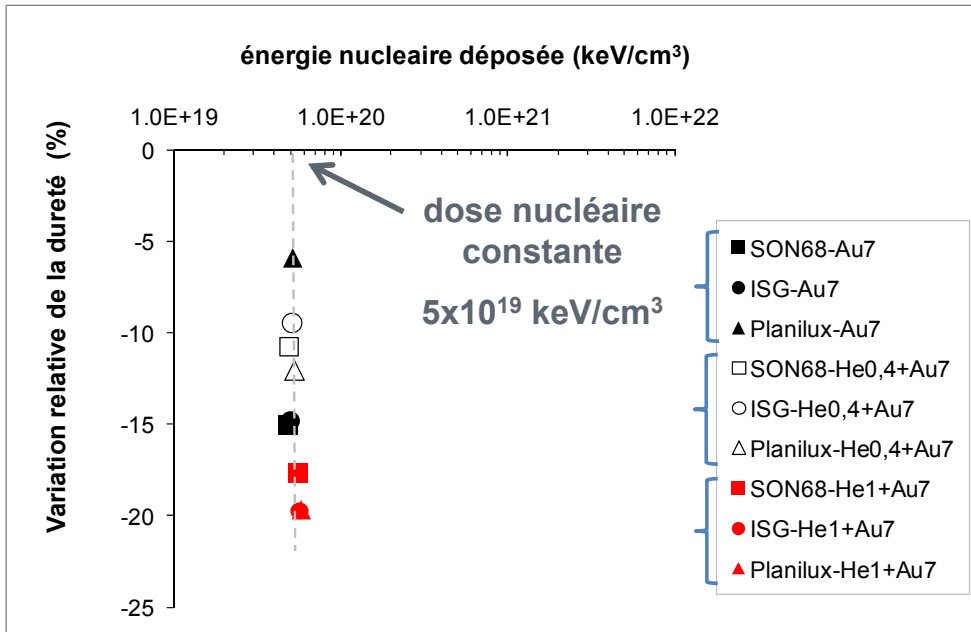


Figure IV-56. Variations relatives de la dureté des verres SON68, ISG et Planilux en fonction de l'énergie nucléaire déposée par des ions Au, des ions [He 0,4 MeV + Au 7 MeV] ou des ions [He 1 MeV + Au 7 MeV]. Pour les irradiations à double faisceaux, l'énergie nucléaire calculée correspond à la somme des énergies nucléaires déposée par chacune des deux particules.

La Figure IV-56 montre que l'énergie nucléaire totale déposée ($5 \times 10^{19} \text{ keV.cm}^{-3}$) par les doubles faisceaux d'ions [He 0,4 MeV + Au 7 MeV] est la même que celle déposée par le couple [He 1 MeV + Au 7 MeV]. Bien que l'énergie nucléaire soit maintenue à une valeur fixe pour l'ensemble des échantillons, nous pouvons constater que la baisse de dureté occasionnée par le couple [He 1 MeV + Au 7 MeV] est plus importante. La Figure IV-57 représente les mêmes points de mesures en fonction de l'énergie électronique déposée.

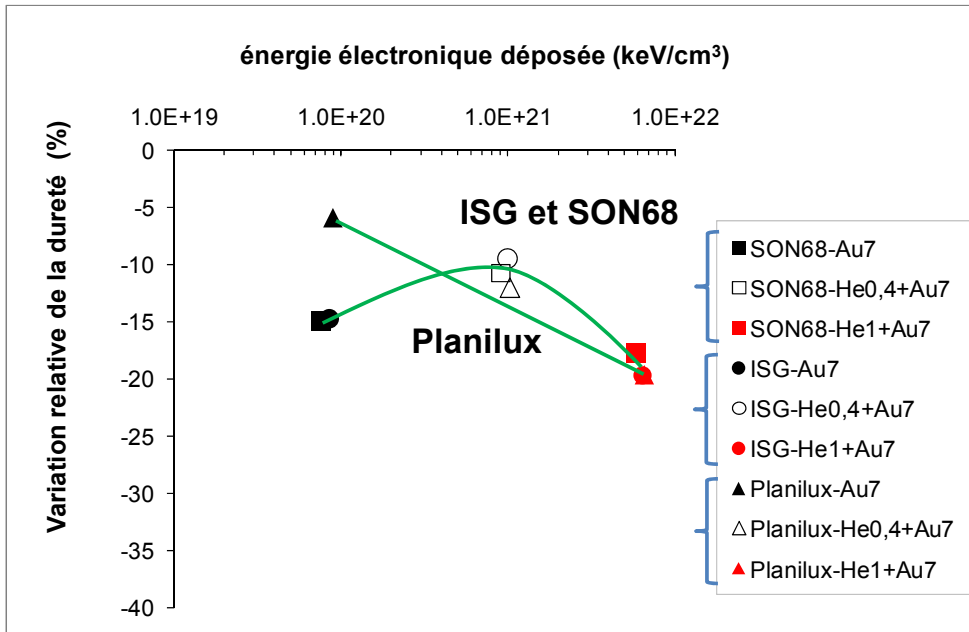


Figure IV-57. Variation relative de la dureté des verres SON68, ISG et Planilux en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions Au, des ions [He 0,4 MeV+ Au 7 MeV] ou des ions [He 1 MeV+ Au 7 MeV]. L'énergie nucléaire déposée est la même pour l'ensemble des points représentées.

Les points représentés sur la Figure IV-57 ont tous reçus une même dose nucléaire qui est d'environ 5×10^{19} keV/cm³. Pour cette dose, les valeurs de duretés reportées pour les échantillons irradiés aux ions Au (SON68-Au7, ISG-Au7 et Planilux-Au7) sont déjà 15% moins élevée que celle du verre non irradié. Bien que la dose nucléaire reçue par l'ensemble des échantillons soit fixée à une valeur suffisante pour engendrer une baisse de dureté d'environ -15%, le fait d'augmenter la fluence des ions He et donc la proportion d'énergie perdue par voie électronique, continue de faire décroître la valeur de la dureté des échantillons. Cela montre d'une part que les pertes d'énergies par voie électronique ont un effet sur les propriétés mécaniques du verre et d'autre part que les réactions par collisions nucléaires ne prédominent pas celles des excitations ioniques. De ces résultats nous pouvons conclure que les variations de propriétés mécaniques que nous avons mesuré dans les échantillons irradiés uniquement avec des ions He de 1 MeV sont causés par l'effet simultané des pertes d'énergie par processus électronique et nucléaire.

La Figure IV-58 permet de comparer l'évolution de la dureté en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions Au et par des doubles faisceaux [He+Au]. Dans le cas des irradiations avec des ions Au, la quantité d'énergie déposée sous forme de

processus électronique est quasiment la même que celle déposée par des collisions nucléaires. Pour les irradiations à double faisceaux, la quantité d'énergie nucléaire est maintenue à $5 \times 10^{19} \text{ keV.cm}^{-3}$ et seule quantité d'énergie électronique déposée augmente.

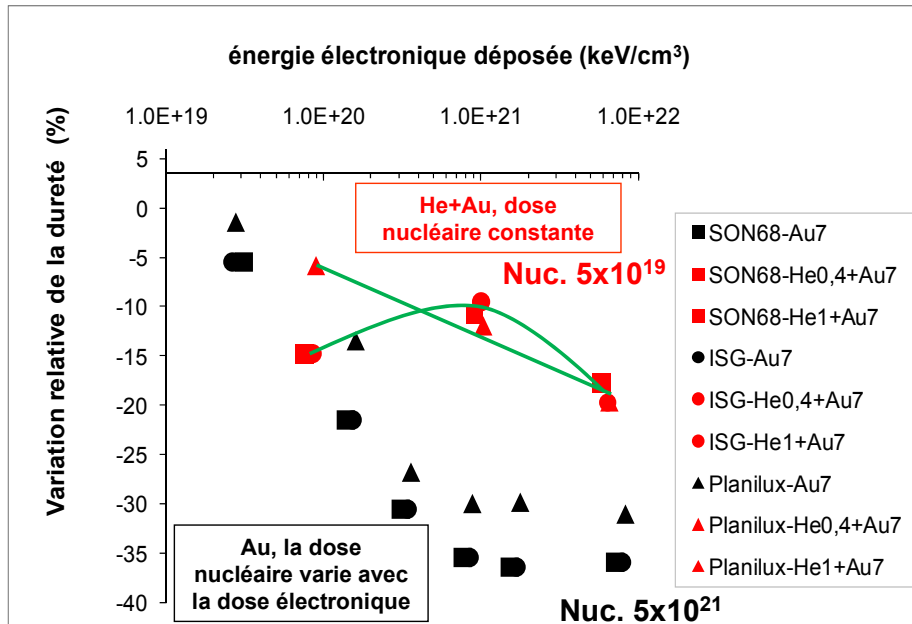


Figure IV-58. Variations relatives de la dureté des verres SON68, ISG et Planilux en fonction de l'énergie électronique déposée par des ions Au, des ions [He 0,4 MeV+ Au 7 MeV] et des ions [He 1 MeV+ Au 7 MeV].

La dureté des échantillons irradiés avec des ions Au baisse progressivement au fur et à mesure que la fluence augmente jusqu'à atteindre une saturation de 3,8 Gpa à partir d'une énergie électronique de $1 \times 10^{21} \text{ keV/cm}^3$, soit une énergie nucléaire de $7 \times 10^{20} \text{ keV/cm}^3$. Pour une énergie nucléaire plus faible (fixée à $5 \times 10^{19} \text{ keV/cm}^3$) mais avec des énergies électroniques comparables (proches de $1 \times 10^{22} \text{ keV/cm}^3$ et de $7 \times 10^{21} \text{ keV/cm}^3$) à celle déposées par les ions Au, les baisses de dureté atteintes avec les irradiations à double faisceaux restent moins importantes. Nous avons montré que les variations de propriétés mécaniques (dureté et module réduit) et macroscopiques (densité) sous irradiation alpha sont moins intenses et leurs saturation plus rapides qu'avec des irradiations aux ions Au. En effet, les pertes d'énergies par processus électroniques ont tendance à minimiser l'effet des endommagements créés par les collisions nucléaires. Autrement dit, dans un système endommagé à la fois par des particules alpha (processus principalement électronique) et par des noyaux de reculs, les particules

alpha auront tendance à affaiblir et à retarder l'effet des noyaux de reculs. L'endommagement simultané par des processus électronique et nucléaire intervient principalement dans les colis de vitrification au cours des 500 premières années de stockage lorsque les irradiations β sont prépondérantes. Pour simuler au mieux l'évolution des propriétés du verre de stockage, il aurait été intéressant de réaliser des irradiations à doubles faisceaux [électrons + ions lourds] ou bien des irradiations à triples faisceaux [électrons + ions He + ions lourds]. Cependant il est important de noter que les irradiations externes ont l'inconvénient de provoquer une augmentation importante de la température locale dans la zone irradiée. Bien que les résultats obtenus avec un seul faisceau d'ions simulent correctement les variations de propriétés mécaniques et macroscopiques observés dans les verres dopés, les flux et les hautes températures générés par des irradiations à doubles faisceaux voire à triples faisceaux peuvent avoir leur influence sur l'évolution des propriétés du verre. Néanmoins, les irradiations à doubles faisceaux nous ont permis de mieux comprendre l'origine fondamentale des variations de propriétés dans les verres.

5. Effet des ions He de haute énergie

L'irradiation avec des ions He de 20 MeV entraîne un changement de couleur sur la zone irradiée de l'échantillon. La zone irradiée est visible à l'œil nu sur les échantillons de verre SON68 et Planilux (Image IV-5). L'énergie électronique déposée à la fluence maximale ne dépasse pas 3×10^{20} keV/cm³ quelque soit l'échantillon irradié. Le dépôt d'énergie nucléaire reste quant à lui inférieur à 4×10^{13} keV/cm³. Le pouvoir d'arrêt électronique est de l'ordre de 0,06 keV/nm. Cette valeur est en dessous du seuil d'endommagement par excitation électronique de la silice amorphe qui se produit à partir d'une perte d'énergie électronique de 2 keV/nm [168].

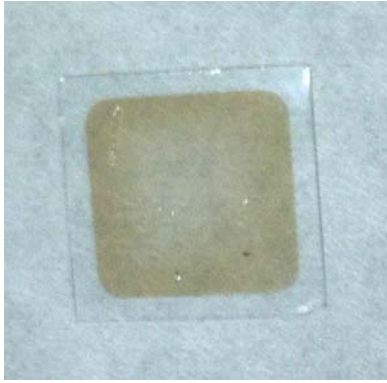


Image IV-5. Changement de couleur engendré sur la partie irradiée (zone en brun) d'un échantillon de verre Planilux irradié avec une fluence de $4,7 \times 10^{14}$ He/cm².

Les échantillons irradiés avec des ions He de 20 MeV n'ont montré aucune variation de la densité avec la méthode de mesure que nous avons utilisé. De même, aucune variation significative de la dureté et du module réduit n'a été constatée dans les échantillons irradiés.

5.1. Évolution structurale

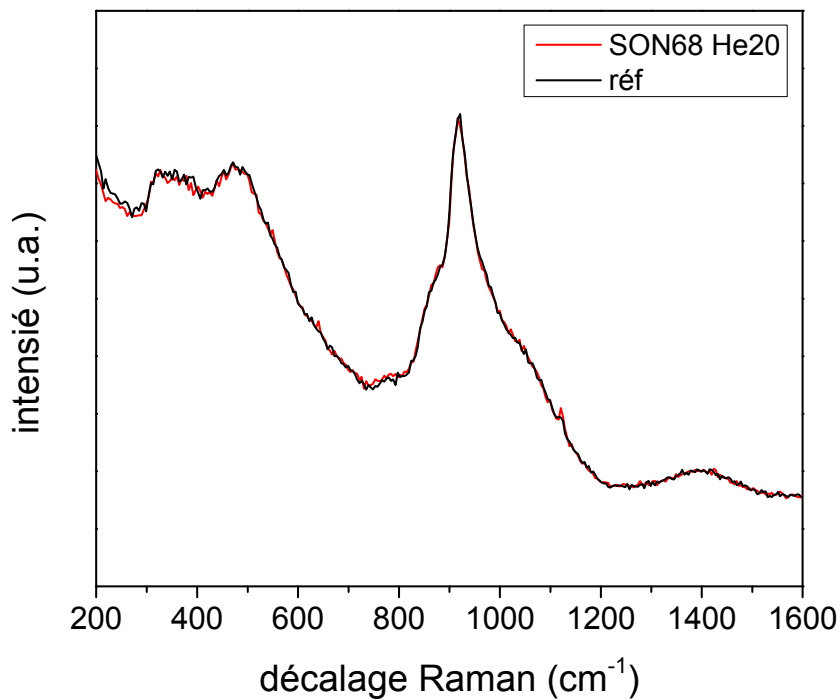


Figure IV-59. Spectres Raman du verre SON68 avant et après irradiation avec des ions He de 20 MeV à la fluence de $4,8 \times 10^{14}$ He.cm⁻².

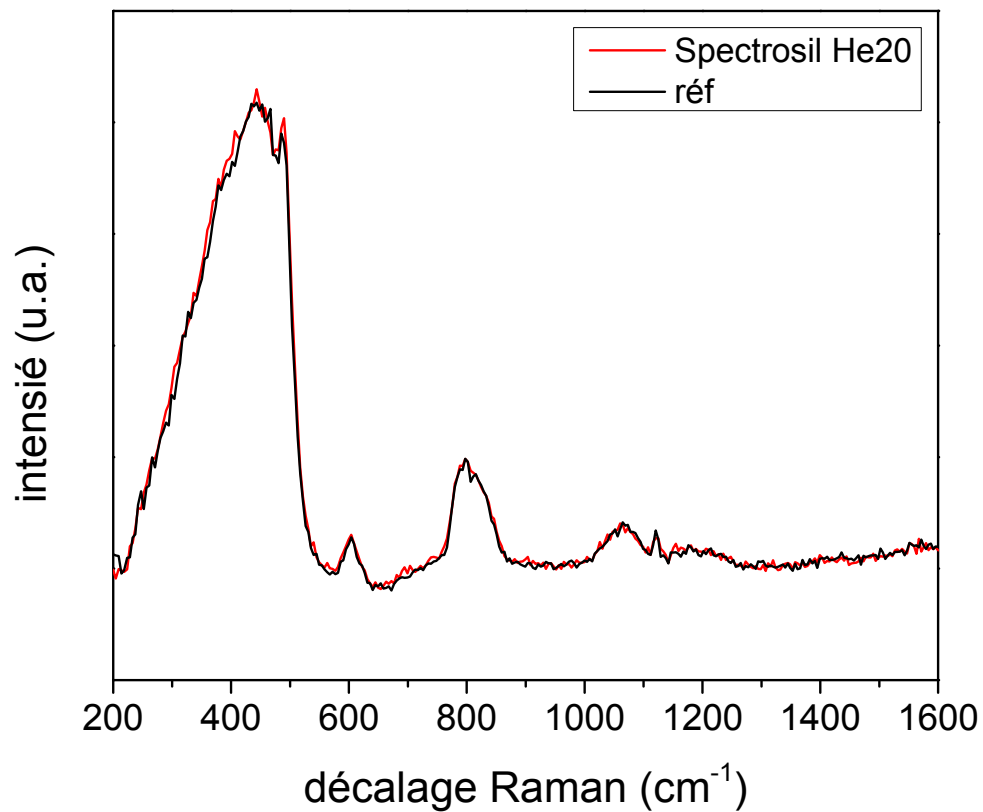


Figure IV-60. Spectres Raman du verre Spectrosil avant et après irradiation avec des ions He de 20 MeV à la fluence de $5,5 \times 10^{14}$ He.cm⁻².

Dans la gamme de fluence étudiée, les ions He de 20 MeV n'ont pas d'effet sur la structure des verres SON68 et Spectrosil. Des fluences plus élevées auraient éventuellement permis de détecter des changements structuraux significatifs.

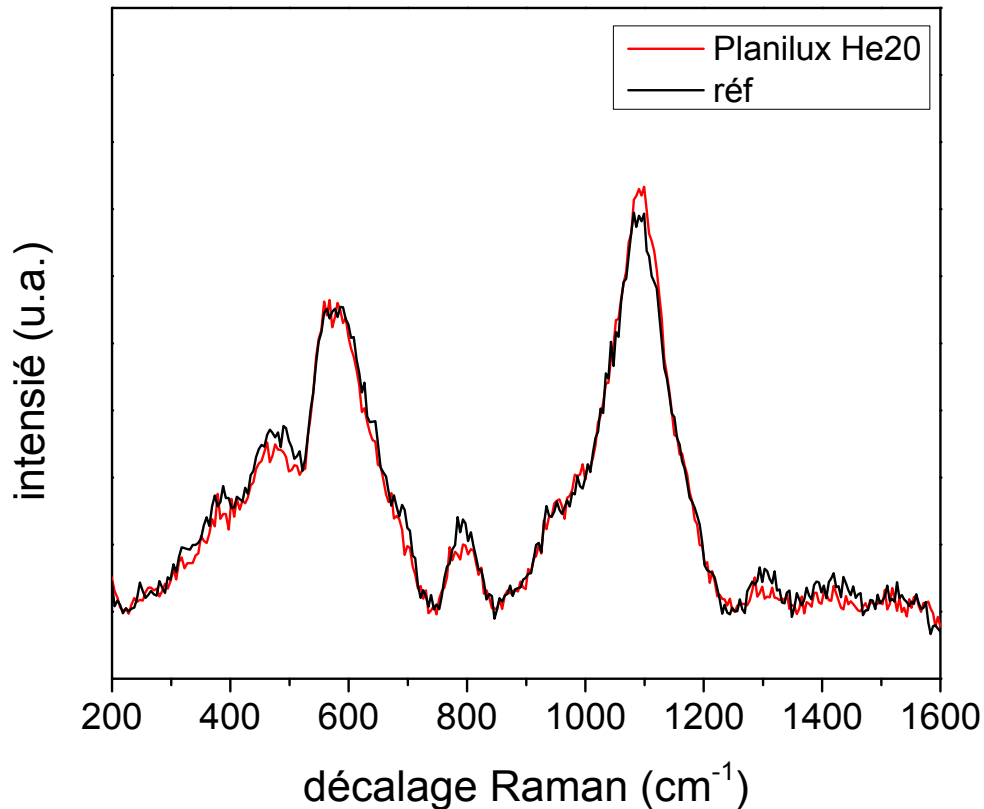


Figure IV-61. Spectres Raman du verre Planilux avant et après irradiation avec des ions He de 20 MeV à la fluence de $4,7 \times 10^{14}$ He.cm⁻².

Le verre Planilux irradié avec des ions He de 20 MeV montre une diminution de l'intensité des bandes situées à 460 cm⁻¹ et 790 cm⁻¹. La première est associée au mode d'élongation des liaisons Si-O-Si dans des espèces Q₄ [165]. Le second correspond à la vibration symétrique des atomes de silicium au sein des tétraèdres SiO₄ [55], [165], [166]. L'augmentation de l'intensité des bandes situées à 990 cm⁻¹ et 1090 cm⁻¹ sont respectivement associées à une augmentation des espèces Q² et Q³. Les particules alpha de 20 MeV entraînent une diminution du degré de polymérisation du réseau silicaté. Cependant, aucun impact sur les propriétés mécaniques et macroscopique du verre n'a été constaté.

L'évolution de la densité, de la dureté et du module d'Young réduit a été étudiée pour les trois compositions de verres (SON68, Planilux et Spectrosil) irradiés avec des ions He de 20 MeV. Aucune variation significative des propriétés mécaniques et macroscopiques

n'a pu être observée jusqu'à des fluences comprises entre $4,7 \times 10^{15}$ He.cm⁻² et $5,5 \times 10^{15}$ He.cm⁻². La structure des verres SON68 et Spectrosil n'a pas été modifiée au cours irradiation. Des irradiations avec de plus fortes doses auraient été nécessaires pour mesurer un éventuel impact des ions He de 20 MeV. La limitation du temps de faisceau ainsi que l'activation des échantillons ne nous ont pas permis de réaliser des irradiations avec des fluences plus élevées.

6. Conclusion

Les effets des désintégrations alpha sur les propriétés mécaniques, macroscopiques et structurales du verre SON68 ont été étudiés au moyen d'irradiations externes. Les particules alpha ont été simulées avec des ions He de 1 MeV tandis que l'effet des noyaux de recul a été simulé avec des ions Au de 7 MeV. La technique de la nanoindentation nous a permis de révéler que les deux types de particules engendrent des modifications de propriétés mécaniques du verre nucléaire. L'irradiation du verre SON68 avec des particules alpha provoque un gonflement d'environ -0,5%, une baisse de dureté de -22% et une diminution d'environ -3% du module d'Young réduit. Sous irradiations avec des ions Au, les variations enregistrées sont beaucoup plus prononcées. En effet, les ions lourds engendrent un gonflement de -2% et une baisse de dureté de -37% alors que la baisse du module d'Young réduit est d'environ -8%.

Pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine des modifications des propriétés mécaniques et macroscopiques du verre nucléaire, nous avons choisi de porter notre étude sur trois autres types de verres de compositions plus simples : le verre ISG, le verre à vitre Planilux et la silice vitreuse Spectrosil 2000.

Lors de cette étude, nous avons pu constater de fortes similitudes entre le comportement mécanique des verres SON68, ISG et Planilux. Le verre ISG présente une baisse de densité de -0,7% et -2,7% après être respectivement irradié avec des ions He et des ions Au. La baisse de la densité a été attribuée à la formation d'entités BO₃ arrangées de façon moins compactes que les espèces BO₄ dont la proportion diminue au cours des irradiations. Des analyses structurales nous ont également permis de révéler

une diminution de la coordinance de l'aluminium dans le régime de trace. Néanmoins la proportion des modifications concernant l'aluminium reste suffisamment faible pour expliquer les baisses de duretés mesurées avec des ions He ou des ions Au. Cette hypothèse fut confortée par l'évolution des propriétés mécaniques du verre Planilux irradié. Sous irradiations aux ions He ou aux ions Au, et bien qu'il soit dépourvu de bore mais aussi très pauvre en aluminium, la variation de la dureté et du module d'Young réduit du verre à vitre est similaire à celle des deux autres verres borosilicatés SON68 et ISG. Deux hypothèses ont été faites pour expliquer les variations des propriétés mécaniques mesurées. La première consiste à dire que les variations de dureté et du module d'Young réduit sont associées aux changements structuraux appartenant au réseau de formateurs B ou Si. Dans ce cas de figure, les baisses de dureté et du module d'Young réduit des verres borosilicatés seraient induites par une polymérisation du réseau silicaté et par une diminution de la coordinance du bore. Concernant le verre à vitre Planilux, la modification de ses propriétés mécaniques pourrait être due à une dépolymérisation du réseau silicaté. Néanmoins nos analyses structurales sont fondées uniquement sur des spectres Raman. Aussi est-il important de rappeler que le verre est un matériau complexe dont le spectre Raman est souvent assujéti à des interprétations contradictoires. La deuxième hypothèse repose sur l'idée selon laquelle les variations de propriétés mécaniques sont liées à la fois à l'évolution des propriétés macroscopiques (densité) et structurales.

Les particules alpha comme les ions Au provoquent des modifications macroscopiques, mécaniques et structurales qui vont dans le même sens. Cependant, les particules simulent mieux les variations de densités mesurées dans des verres dopés en actinides. Bien que les particules alpha perdent essentiellement leurs énergies par processus électroniques, les variations de propriétés mécaniques et macroscopiques interviennent à des fluences suffisamment élevées pour lesquelles l'accumulation du dépôt d'énergie par collisions nucléaires n'est plus négligeable. Néanmoins, pour des doses nucléaires équivalentes, les valeurs seuils de la dureté, du module réduit et de la densité atteintes avec des particules alpha sont moins élevées et saturent plus rapidement qu'avec des irradiations aux ions Au. De plus les variations de propriétés mécaniques sont perceptibles dès la première centaine de nanomètre de la couche irradiée, indépendamment du pic de Bragg où la dose nucléaire déposée est maximale. Cela nous a

permis de montrer que les modifications de propriétés mécaniques sous irradiations alpha sont dues à la fois aux pertes d'énergies par voies électronique et nucléaire. Les irradiations à double faisceaux [He + Au] montrent également que les variations de propriétés observées sont dues à la contribution simultanée des pertes d'énergies par voies électronique et nucléaire. Dans un système endommagé simultanément par des ions légers et des ions lourds, les pertes d'énergies par voie électronique ont tendance à minimiser et à ralentir les effets provoqués par les chocs balistiques.

Le comportement sous irradiation du verre de silice est différent des autres types de verres étudiés. L'irradiation avec des ions hélium est à l'origine d'une densification d'environ +3,2%. L'augmentation de la densité est due à un réarrangement du réseau silicaté qui se caractérise par une diminution de la taille moyenne des anneaux de tétraèdres SiO_4 et par une baisse de l'angle moyen Si-O-Si. Les collisions nucléaires provoquées par les ions Au provoquent elles aussi une densification (+4,6%) du verre de silice mais l'apparition d'un fond de luminescence sur les spectres Raman des échantillons irradiés ne nous a pas permis de faire le lien avec les modifications structurales. Des fissures ont été observés sur la surface des échantillons irradiés avec des ions He ou des ions Au. Dans le cas des irradiations avec des ions Au, la quantité de fissures augmente au fur et à mesure que la fluence des ions augmente, atteint un maximum jusqu'à une certaine dose, puis s'atténue pour les plus fortes fluences. En effet, les échantillons irradiés aux plus fortes fluences d'ions Au n'ont pas fait apparaitre de fissures visibles au microscope optique.

Des irradiations avec des ions He de 20 MeV ont été effectuées afin d'étudier le comportement des verres à de fortes énergies. Aucune variation significative de la dureté, du module d'Young réduit et de la densité n'a été observée dans la gamme de fluence étudiée.

7. Perspectives

La baisse de densité (-2,7%) mesurée pour le verre SON68 irradié avec des ions Au de 7 MeV est supérieure à celle mesurée dans le verre nucléaire dopé (-0,5%). Cet écart

pourrait provenir d'une mauvaise estimation de la profondeur d'endommagement occasionnée par les ions lourds. Cette dernière peut être déterminée par une méthode de dissolution chimique [169]. Les échantillons irradiés ont été préalablement indentés par des nano indentations Berkovich de 5 et de 10 mN. En dissolvant les échantillons dans une solution fortement basique et en mesurant l'évolution de l'évolution de la profondeur d'indentation (par AFM) avec la durée de lixiviation, il sera possible de mesurer une vitesse de dissolution à l'échelle nanométrique. En supposant que la vitesse de dissolution de la zone endommagée est différente du verre sain, nous pourrions déterminer une profondeur d'endommagement à l'échelle nanométrique. Cette technique nous permettra également de suivre un éventuel impact des irradiations sur la vitesse de dissolution du verre.

Les irradiations à double faisceau d'ions ont montré que dans un verre endommagé simultanément par des particules alpha et par des ions lourds, les variations de propriétés mécaniques sont différentes de celles engendrées par des irradiations avec un seul faisceau d'ion He ou Au. Il serait intéressant de compléter les irradiations à doubles faisceaux [He+Au] avec des doses plus élevées et de mesurer l'évolution des propriétés mécaniques, macroscopiques et structurales. Au cours des 500 premières années de stockage, le verre nucléaire est endommagé à la fois par des particules β et des désintégrations alpha. L'évolution des propriétés sous irradiation avec des électrons ou bien avec un double faisceau [électron+Au] est une autre piste intéressante à suivre. Pour étudier la synergie entre les particules alpha et les ions lourds, il serait intéressant de mesurer le comportement mécanique d'un verre irradié avec des ions Au puis avec des ions He et de comparer cela avec les résultats que nous avons obtenus avec des irradiations simultanées à double faisceaux d'ions.

Les variations structurales mesurées sur les spectres Raman des verres irradiés sont de faibles amplitudes, ce qui rend difficile leur interprétation. Des analyses RMN de poudres de verres irradiées avec des ions He auraient permis de conforter et d'approfondir certaines interprétations faites à partir des spectres Raman.

Chapitre V : Effet des irradiations sur la durabilité chimique

1. Verre ISG	195
1.1. Effet des ions He 1 MeV	195
1.1.1. Vitesse initiale d'altération	198
1.1.2. Caractérisation de la couche d'altération	202
1.1.2.1. Verre ISG de référence non altéré	202
1.1.2.2. Surface des verres altérés	203
1.1.2.3. Couche d'altération du verre irradié	207
1.1.2.4. Épaisseur de la couche d'altération	209
1.1.2.4.1 Verre non irradié.....	209
1.1.2.4.2 Verres fortement irradiés.....	210
1.1.3. Conclusion	213
1.2. Effet des ions Au 7 MeV	215
2. Verre SON68	221
2.1. Effet des ions He 1 MeV	221
2.1.1. Vitesse d'altération	224
2.1.2. Caractérisation de la couche d'altération	227
2.2. Effet des ions Au 7 MeV	229
2.2.1. Vitesse d'altération	230
2.2.2. Caractérisation de la couche d'altération	234
2.3. Conclusion	236
3. Verre à vitre Planilux	238
3.1. Effet des ions He 1 MeV et des ions Au 7 MeV	238
3.1.1. Caractérisation de la couche d'altération	241
4. Silice vitreuse Spectrosil 2000	246
4.1. Effet des ions He 1 MeV	246
5. Conclusion	248
6. Perspectives	250
<u>Conclusion générale</u>	253
<u>Références bibliographiques</u>	257

Chapitre V : Effet des irradiations sur la durabilité chimique

1. Verre ISG

Les échantillons ayant été irradiés sur les deux faces ont été soumis à des tests de lixiviations en mode statique durant plusieurs mois et dans une eau ultra pure portée à 90°C. Les éléments Li, B, Si, Na, Mo et Cs relâchés en solution ont été quantifiés par ICP-MS suite à des prélèvements effectués à différents intervalles de temps au cours de la lixiviation. Le calcul de la perte de masse normalisée nous a permis de suivre l'évolution de l'altération des échantillons au cours du temps et de calculer les vitesses initiales et résiduelles d'altération. Un suivi du pH de la solution de lixiviation a été réalisé lors des divers prélèvements. Des caractérisations au MEB nous ont permis de visualiser l'aspect et l'épaisseur de la couche d'altération. La composition du gel formé dans les échantillons a été analysée par le détecteur EDX équipant le MEB.

1.1. Effet des ions He 1 MeV

Les figures suivantes représentent les pertes de masses normalisées mesurées pour les éléments B, et Si relâchés en solutions lors de la lixiviation du verre ISG sain et irradié à différentes fluences d'ions hélium de 1 MeV.

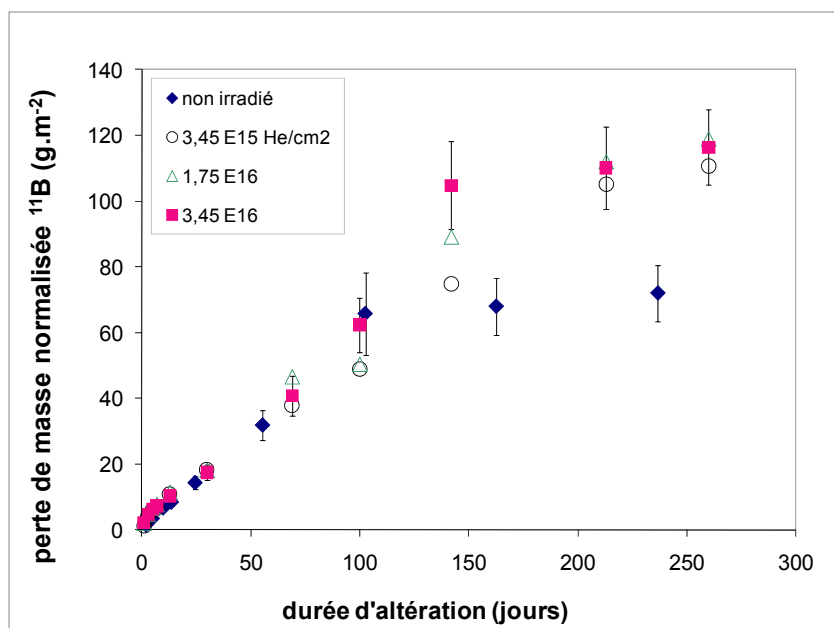


Figure V-1. Évolution de la perte de masse normalisée du bore en fonction de la durée de lixiviation du verre ISG irradié avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV.

Le verre non irradié montre un ralentissement de l'altération au bout de 100 jours (65 g/m²) tandis que les échantillons irradiés aux trois plus fortes doses continuent de s'altérer à une grande vitesse et mettent en évidence un ralentissement du relâchement qu'à partir de 140 jours (105 g/m²). Les pertes de masses normalisées des trois échantillons les plus irradiés sont relativement proches les unes des autres comparées à celles du verre de référence non irradié. Sachant que la masse volumique du verre ISG est de 2,55 g.cm⁻³, l'épaisseur de la couche d'altération déterminée à partir des pertes de masses normalisées en fin de lixiviation est d'environ 28 μm pour le verre non irradié et de 46 μm pour les échantillons irradiés. L'épaisseur de la couche d'altération de chacun des échantillons de verres lixiviés est reportée dans le Tableau V-4.

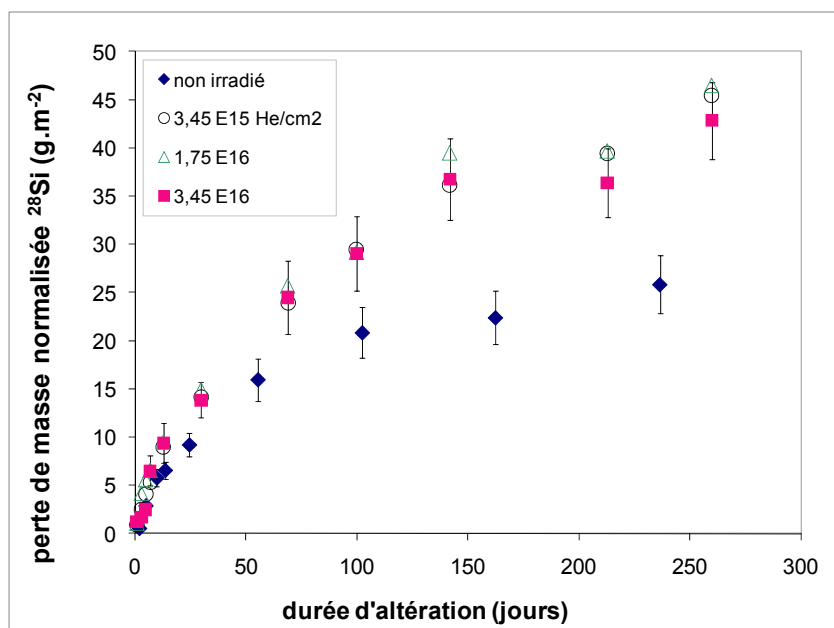


Figure V-2. Évolution de la perte de masse normalisée du silicium en fonction de la durée de lixiviation du verre ISG irradié avec différentes fluences d'ions He 1 MeV.

Le relâchement du silicium (Figure V-2) est analogue à celui observé pour le bore (Figure V-1). Dans le cas de l'échantillon de référence, le relâchement du silicium ralentit à partir d'une durée de lixiviation comprise entre 55 et 100 jours. S'agissant des trois échantillons les plus irradiés, la diminution de la vitesse de relâchement intervient un peu plus tardivement et les quantités de Si relâchées en solution sont plus élevées. À 100 jours, la perte de masse du silicium est de l'ordre de 20 g/m² pour l'échantillon non irradié, et de 29 g/m² pour les échantillons irradiés (Cf. Annexes). La Figure V-3 représente l'évolution du pH des solutions avec la durée de lixiviation.

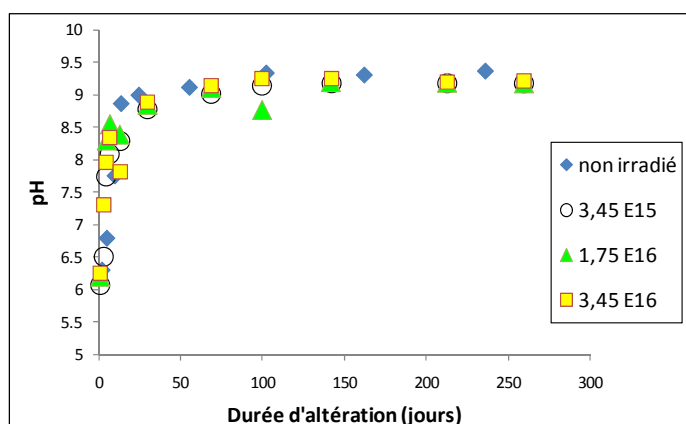


Figure V-3. Évolution du pH en fonction de la durée de lixiviation des échantillons de verre ISG irradiés avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV.

L'évolution du pH des solutions de lixiviations est cohérente avec la perte de masse normalisée du silicium. Les pH de l'échantillon non irradié ainsi que ceux des échantillons irradiés se stabilisent à une valeur de 9,3 à partir du prélèvement effectué à 100 jours. Les pH des solutions restent en dessous des conditions de formation de précipités tels que les zéolites. À 90 °C et à pH 9,3, la concentration de silicium mesurée dans les solutions de lixiviation au cours du dernier prélèvement (entre 130 mg/L et 150 mg/L) est compatible avec une chute de vitesse. La diminution du relâchement en silice (Figure V-2) est due à un début de précipitation et de condensation du silicium dans la couche d'altération.

1.1.1. Vitesse initiale d'altération

En regardant de plus près la perte de masse normalisée du bore sur les deux premières semaines de lixiviation du verre ISG (Figure V-4), nous pouvons constater un effet des particules alpha sur le relâchement du bore au cours des premiers instants (0,9 jours) de la lixiviation ainsi que sur la vitesse initiale d'altération.

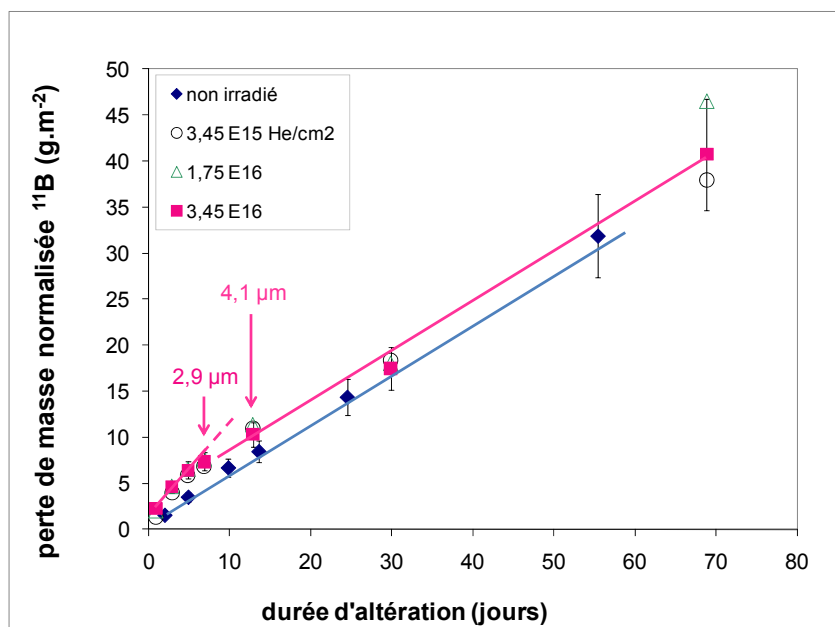


Figure V-4. Évolution de la perte de masse normalisée du bore dans la zone irradiée du verre ISG irradié à différentes fluences d'ions He de 1 MeV.

La pente de la droite en bleue représente la vitesse d'altération du verre ISG non irradié. L'altération de l'échantillon non irradié se fait à une vitesse constante au cours des 60

jours de lixiviation. Concernant les échantillons irradiés, les quatre premiers prélèvements sont caractéristiques de la zone irradiée (3,3 μm de profondeur) de l'échantillon avec une épaisseur de couche altérée qui est de l'ordre de 2,9 μm à 6,9 jours de lixiviation. Les prélèvements suivants sont caractéristiques de la zone non irradiée de l'échantillon. La délimitation entre la zone irradiée et la zone non irradiée est caractérisée par deux vitesses d'altérations distinctes. En effet, la Figure V-4 met en évidence une vitesse d'altération sensiblement plus importante dans la zone irradiée des échantillons. Une fois la zone irradiée altérée, la vitesse d'altération est similaire à celle du verre sain non irradié (droite en rose parallèle à la droite en bleu).

Le Tableau V-1 reporte la vitesse initiale d'altération calculée pour l'échantillon de référence et les échantillons irradiés aux trois plus fortes doses. Les calculs ont été établis à partir de la perte de masse normalisée du bore. Dans le cas des échantillons irradiés, la vitesse initiale d'altération V_i a été calculée dans la zone irradiée de l'échantillon à partir du premier prélèvement (0,9 jours) et du troisième prélèvement (4,9 jours). Concernant l'échantillon non irradié, la vitesse initiale a été calculée à partir des prélèvements effectués à 2 et 55,4 jours. Les incertitudes de mesures $U(V_i)$ sont données avec un intervalle de confiance à 95% et leurs calculs sont détaillés en Annexes. Le Tableau V-2, quant à lui, reporte les vitesses d'altération dans la zone non irradiée des échantillons irradiés, calculées à partir des prélèvements effectués à 12,9 jours et à 68,9 jours.

Fluence (He.cm^{-2})	V_i ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	$U(V_i)$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)
Non irradié	0,56	0,20
$3,45 \times 10^{15}$	1,13	0,22
$1,75 \times 10^{16}$	1,14	0,24
$3,45 \times 10^{16}$	1,05	0,25

Tableau V-1. Vitesses initiales d'altération de l'échantillon non irradié et de celles calculées dans la zone irradiée du verre ISG en fonction de la fluence d'ions He de 1 MeV déposée. Les vitesses des échantillons irradiés ont été calculées à partir des prélèvements effectués à 0,9 jours et à 4,9 jours. Intervalle de confiance à 95 % ($k=2$).

Fluence (He.cm ⁻²)	Vi (g.m ⁻² .j ⁻¹)	U(Vi) (g.m ⁻² .j ⁻¹)
3,45x10 ¹⁵	0,48	0,10
1,75x10 ¹⁶	0,63	0,13
3,45x10 ¹⁶	0,54	0,11

Tableau V-2. Vitesses initiales d'altération calculées dans la zone non irradiée des échantillons de verres ISG irradiés avec des ions He de 1 MeV. Les vitesses ont été calculées à partir des prélèvements effectués à 12,9 jours et à 68,9 jours. Intervalle de confiance à 95 % (k=2).

Les particules alpha entraînent une augmentation de la vitesse d'altération du verre ISG par un facteur 2 (Tableau V-1). Une fois la zone irradiée altérée, le verre continue de s'altérer à la même vitesse que l'échantillon non irradié (Tableau V-2).

Les pertes de masses normalisées de B et Si entre les jours 1 à 14, ainsi qu'en fin d'altération, sont reportées dans le Tableau V-3.

non irradié			3,45x10 ¹⁵ He/cm ²		
jours	B	Si	jours	B	Si
2,0	1,56	0,50	0,9	1,35	0,85
4,9	3,52	2,86	2,9	3,94	2,53
9,9	6,70	5,75	4,9	5,82	4,11
13,6	8,47	6,54	6,9	6,81	5,27
236,5	71,97	25,85	259,9	110,62	45,46

1,75x10 ¹⁶ He/cm ²			3,45x10 ¹⁶ He/cm ²		
jours	B	Si	jours	B	Si
0,9	1,97	1,09	0,9	2,25	1,23
2,9	4,62	4,17	2,9	4,61	1,72
4,9	6,48	5,60	4,9	6,41	2,48
6,9	7,61	6,56	6,9	7,35	6,51
259,9	118,95	46,51	259,9	116,32	42,85

Tableau V-3. Perte de masse normalisée du bore et du silicium (en g/m²) lors de la première semaine et en fin d'altération du verre ISG non irradié, et irradié avec différentes doses d'ions He de 1 MeV.

À 0,9 jours de lixiviation, le relâchement du bore est plus important dans les échantillons ayant cumulé les trois plus fortes doses comparé à celui de l'échantillon de référence non irradié mesuré à 2 jours. À 4,9 jours de lixiviation, la perte de masse du bore est d'environ 6,0 g/m² dans les solutions de verres irradiés alors qu'elle n'est que de 3,5 g/m² pour l'échantillon non irradiée. Mis à part l'augmentation de la vitesse initiale d'altération reportée dans le Tableau V-1, l'irradiation avec des particules alpha entraîne aussi un relâchement plus important de bore et de silicium au cours des premiers instants de la lixiviation. Ce résultat indique qu'une modification importante de la surface s'est produite lors de l'irradiation.

Le Tableau V-4 reporte l'épaisseur de la couche d'altération calculée en divisant la perte de masse normalisée finale du bore (Tableau V-3) par la masse volumique du verre ($\rho=2,55 \text{ g/cm}^3$). Les données du Tableau V-4 montrent que l'épaisseur équivalente des échantillons irradiés est supérieure à celle du verre sain en fin d'expérience. La différence résulte dans le fait que pour les échantillons irradiés, le verre continue de s'altérer avec presque une vitesse initiale sur un temps beaucoup plus long.

Fluence (He/cm ²)	Épaisseur de la couche d'altération (µm)
non irradié	28
3,45x10 ¹⁵	43
1,75x10 ¹⁶	47
3,45x10 ¹⁶	46

Tableau V-4. Épaisseurs des couches d'altération calculées à partir de la perte de masse normalisée du bore pour le verre ISG non irradié et pour les échantillons irradiés avec des ions He de 1 MeV.

Le taux d'altération a également été estimé par la pesée des échantillons à l'aide d'une balance. Les pertes de masse reportées (en mg) dans le Tableau V-5 correspondent à la différence de masse des échantillons mesurée avant et après altération. Du fait de la présence de la couche d'altération, cette méthode a l'inconvénient de sous-estimer le taux d'altération des échantillons. Elle permet néanmoins de confirmer les pertes de masse normalisées obtenues par analyse chimique (ICP-MS) pour les échantillons de verre ISG irradiés aux ions He.

Fluence (He/cm ²)	Perte de masse (mg)	Perte de masse (g/m ²)	Épaisseur de la couche d'altération (µm)
non irradié	6,50	24,3	9,5
3,45x10 ¹⁵	4,49	38,1	14,9
1,75x10 ¹⁶	4,76	40,3	15,8
3,45x10 ¹⁶	5,41	39,8	15,6

Tableau V-5. Épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la perte de masse des échantillons de verre ISG irradié avec des ions He de 1 MeV. La perte de masse a été mesurée à l'aide d'une balance avant et après altération chimique (à 236 jours pour le verre non irradié et à 260 jours pour les échantillons irradiés).

L'épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la perte de masse normalisée du bore (Tableau V-4), ou bien par la perte de masse des échantillons mesurée par pesée (Tableau V-5), montre une augmentation significative de l'altération des trois échantillons de verre soumis aux plus fortes doses de particules alpha. L'épaisseur calculée à partir de la pesée des échantillons au début et la fin des expériences de lixiviation est inférieure à celle calculée à partir de la perte de masse normalisée du bore. Du fait de la quantité d'eau imprégnée dans la couche d'altération, la différence de masse de l'échantillon avant et après lixiviation sous-estime l'épaisseur réelle de la couche altérée. Des caractérisations par MEB et EDX ont été réalisées afin de vérifier nos résultats.

1.1.2. Caractérisation de la couche d'altération

L'aspect du gel d'altération formé sur la surface des échantillons altérés a été visualisé à l'aide du MEB. La composition chimique de la couche d'altération a été mesurée par le détecteur EDX équipant le MEB. Les échantillons ont également été étudiés sur des coupes de profils pour mesurer l'épaisseur de la couche d'altérée.

1.1.2.1. Verre ISG de référence non altéré

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'homogénéité de la composition sur un échantillon de verre ISG non irradié et non lixivié. L'échantillon analysé provient d'un morceau de verre qui a été initialement poli sur les deux faces puis recuit dans les mêmes conditions opératoires que ceux utilisés lors des irradiations. L'homogénéité du

verre a été vérifiée avec une série de 8 mesures réalisée sur une coupe de profil comme indiqué sur le cliché MEB ci-dessous.

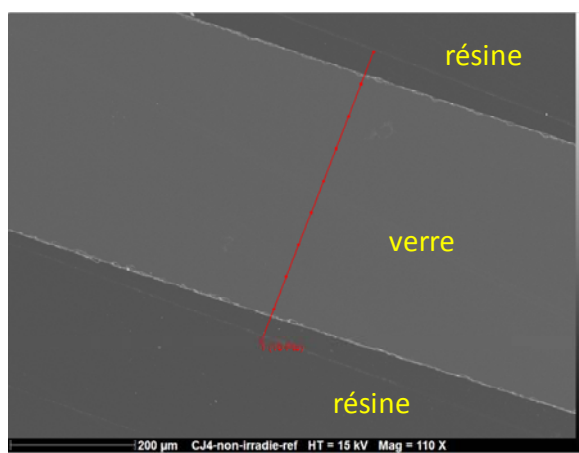


Image V-1. Image MEB d'un échantillon de verre ISG de référence enrobé dans une résine et observé sur une coupe de profil. Les 10 points en rouge correspondent aux zones analysées par EDX. Les points 1 et 10 sont positionnés sur la résine.

Point analysé	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne	Écart-type
Na₂O	9,1	10,0	9,8	10,1	9,9	9,4	9,9	9,9	9,8	0,3
Al₂O	5,9	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,6	5,6	5,7	0,1
SiO₂	54,3	54,0	53,6	53,7	53,4	53,1	52,7	52,4	53,4	0,1
CaO	4,4	4,4	4,1	4,3	4,1	4,2	4,2	4,2	4,3	0,1
ZrO₂	2,9	2,8	3,1	2,9	2,8	2,8	3,0	2,7	2,9	0,1
Total	76,6	76,9	76,3	76,7	75,8	75,3	75,3	74,8	76,0	0,8

Tableau V-6. Composition chimique du verre ISG de référence obtenue pour chacun des 8 points de mesures apparaissant sur l'Image V-1. Le total ne boucle pas à 100% car le bore n'est pas détecté par le détecteur EDX.

Les résultats EDX montrent que la composition chimique du verre ISG est uniforme à l'échelle micrométrique.

1.1.2.2. Surface des verres altérés

Les images MEB ci-dessous correspondent à la surface du verre ISG non irradié après 236 jours d'altération en mode statique dans une eau ultra-pure portée à 90 °C. Nous pouvons y voir une couche d'altération externe (point 2) qui s'est probablement fissurée suite à la déshydratation de l'échantillon dans la chambre sous vide du MEB.

Cette pellicule repose sur une couche sous-jacente ayant un aspect amorphe et très altéré (point 1).

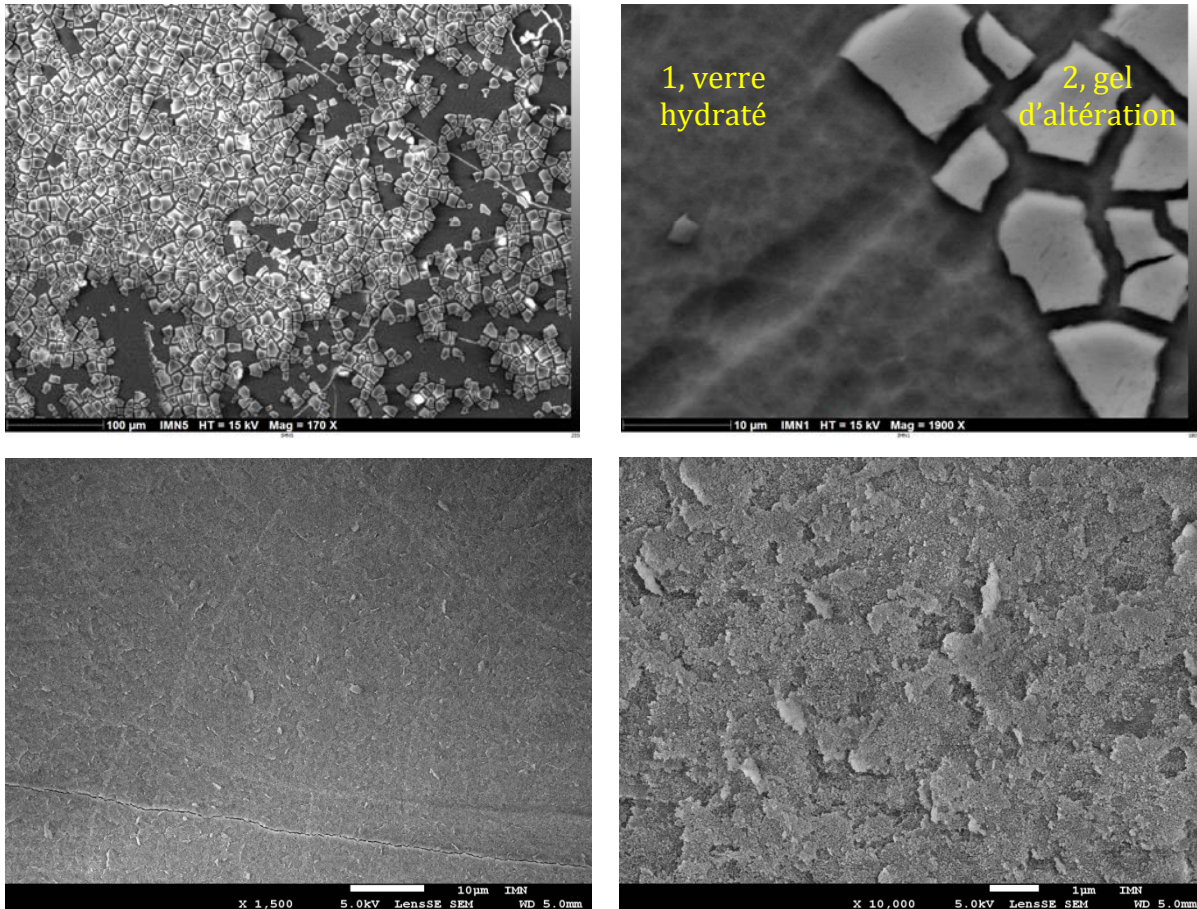


Image V-2. Images MEB de la couche d'altération formée sur la surface d'un échantillon de verre ISG non irradié après 236 jours de lixiviation dans une eau ultra pure à 90°C.

La composition des deux couches désignées par le point 1 et le point 2 de l'Image V-2 a été analysée par EDX. La tension d'accélération des électrons incidents a été réglée à 7 keV afin de sonder une faible profondeur de couche altérée (environ 0,5 μm). Les résultats sont donnés dans les figures et les tableaux qui suivent.

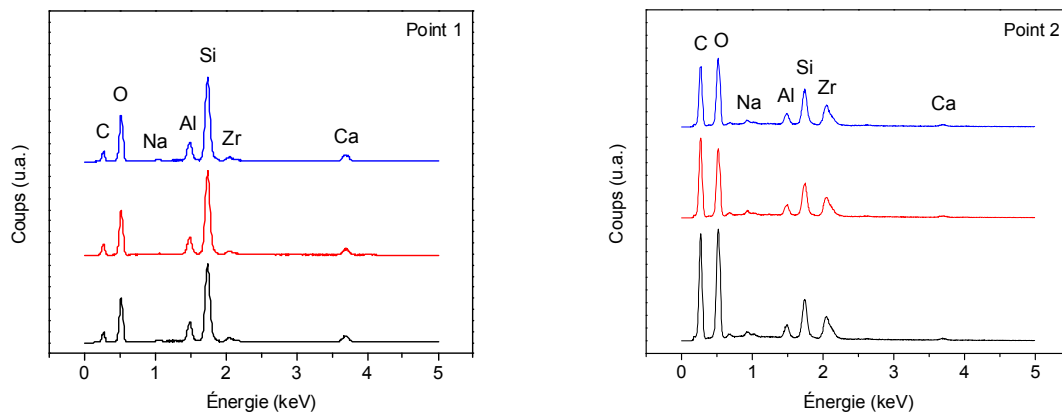


Figure V-5. Spectres EDX du verre altéré sous-jacent (point 1) et de la couche d'altération externe (point 2) mesurés dans le verre ISG de référence après 236 jours de lixiviation. Chaque graphe contient trois séries de mesures (en bleu, rouge et noir) effectuées sur différents points d'analyses.

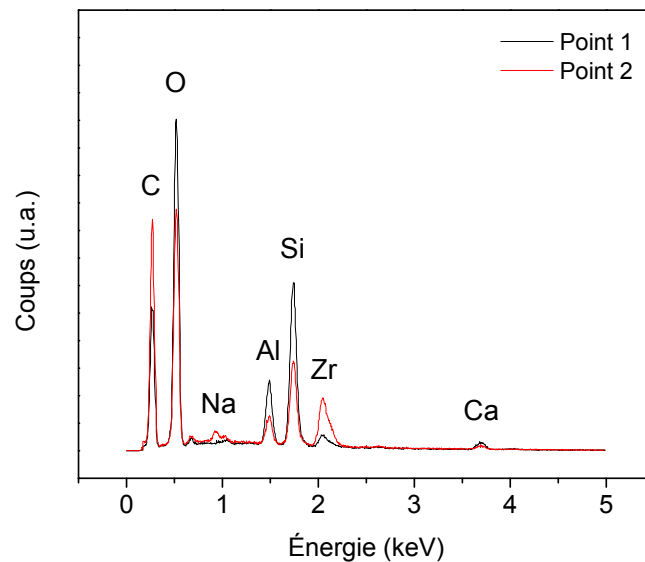


Figure V-6. Comparaison des spectres EDX mesurés sur les zones d'analyses 1 et 2 (Image V-2) de la couche d'altération formée dans le verre ISG non irradié après 236 jours de lixiviation.

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	0,7	0,1
Al ₂ O ₃	10,8	0,7
SiO ₂	63,5	1,7
CaO	8,0	0,4
ZrO ₂	6,1	0,3
Total	87,0	1,4

(a)

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	0,6	0,3
Al ₂ O ₃	3,6	0,6
SiO ₂	16,3	2,3
CaO	3,0	0,6
ZrO ₂	21,8	2,8
Total	45,2	6,5

(b)

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	9,8	0,3
Al ₂ O	5,7	0,1
SiO ₂	53,4	0,1
CaO	4,3	0,1
ZrO ₂	2,9	0,1
Total	76,0	0,8

(c)

Tableau V-7. Composition chimique de la couche hydratée mesurée au point 1 (a) et du gel d'altération mesurée au point 2 (b) dans un échantillon de verre ISG non irradié. Tableau c : composition chimique du verre ISG non irradié et non altéré, exprimé en pourcentage massique d'oxyde. Le bouclage ne se fait pas à 100% en raison de la non détection du bore. La faible valeur de bouclage du tableau b est due à une moins bonne planéité de la couche d'altération externe.

La composition présentée dans le (Tableau V-7-a) est caractéristique d'une couche d'altération. Sa comparaison avec la composition du verre non lixivié montre une forte rétention des éléments formateurs (Si, Zr et Al) dans la couche altérée. D'autres éléments comme le calcium sont aussi partiellement retenus tandis que la majorité du sodium a été relâchée en solution. Les résultats indiquent par ailleurs deux couches d'altération qui se distinguent par leur composition. La couche externe (Tableau V-7-b) caractérise un gel d'altération. Il s'agit d'un produit mal cristallisé qui s'est formé par un mécanisme d'hydrolyse-condensation du verre. Sa composition est riche en Zr et pauvre en Na. La couche sous-jacente d'aspect poreux, correspond à un verre hydraté appauvri en sodium et partiellement enrichi en élément formateurs (Tableau V-7-a). La même procédure a été appliquée pour l'échantillon de verre ISG irradié puis lixivié dans les mêmes conditions afin de comprendre la baisse de la durabilité chimique provoquée par l'irradiation alpha.

1.1.2.3. Couche d'altération du verre irradié

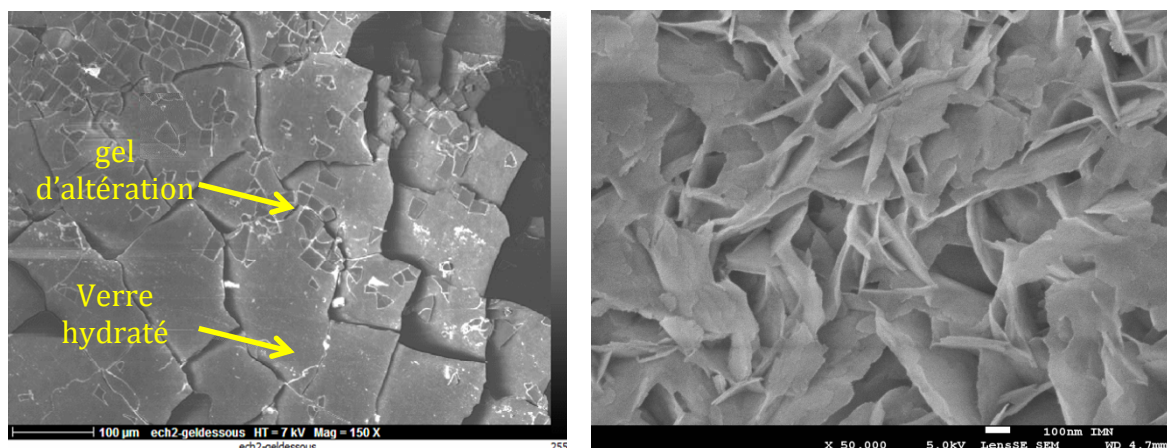


Image V-3. Images MEB de la couche d'altération du verre ISG irradié à la fluence $3,45 \times 10^{16}$ He/cm² puis lixivié pendant une durée de 260 jours.

Les images MEB du verre ISG de référence (Image V-2) et du verre irradié (Image V-3) mettent en évidence deux couches d'altération distinctes ; une couche interne plutôt d'aspect amorphe et une couche externe (gel d'altération) ayant une texture feuilletée.

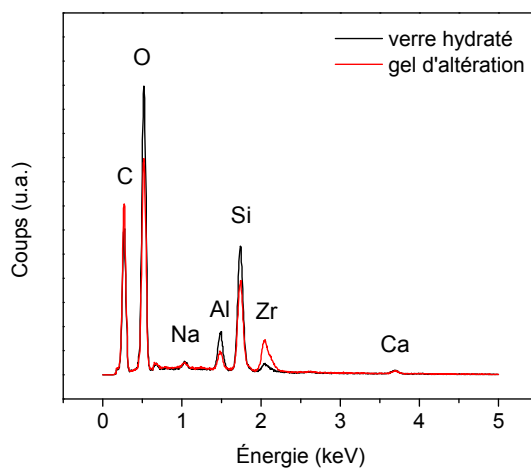


Figure V-7. Spectres EDX de la composition du verre hydraté (couche interne) et du gel d'altération (couche externe) formés dans le verre ISG irradié à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm² puis lixivié pendant 260 jours. Les analyses EDX ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 keV.

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	1,4	0,2
Al ₂ O ₃	11,5	0,1
SiO ₂	66,3	1,4
CaO	8,1	0,2
ZrO ₂	6,6	0,1
Total	93,9	1,4

(a)

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	1,6	0,4
Al ₂ O ₃	8,0	0,3
SiO ₂	52,8	1,8
CaO	7,5	0,5
ZrO ₂	22,6	0,9
Total	92,6	1,8

(b)

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	9,8	0,3
Al ₂ O	5,7	0,1
SiO ₂	53,4	0,1
CaO	4,3	0,1
ZrO ₂	2,9	0,1
Total	76,0	0,8

(c)

Tableau V-8. (a) Composition chimique de la couche d'altération interne du verre ISG préalablement irradié à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm² puis lixivié pendant une durée de 260 jours. (b) Composition chimique du gel d'altération (couche externe). (c) Composition chimique du verre ISG non altéré.

L'irradiation avec des ions hélium ne modifie pas la composition chimique de la couche d'altération du verre ISG. Après plus de 236 jours de lixiviation, la surface altérée du verre irradié ou non irradié est composée d'une couche d'altération interne correspondant à un verre hydraté ainsi que d'une couche superficielle caractéristique d'un gel d'altération. La couche hydratée est très pauvre en Na et partiellement enrichie en éléments formateurs Si, Al, Zr ainsi qu'en Ca. Également pauvre en sodium, le gel est quant à lui beaucoup plus riche en Zr comparé à la composition de la couche de verre hydraté ou à celle du verre non lixivié (Figure V-7 et Tableau V-8). À partir des images MEB, nous pouvons par ailleurs noter que le gel d'altération apparaît beaucoup plus épais dans le cas du verre non irradié (Image V-2) comparé à celui formé dans le verre irradié (Image V-3).

1.1.2.4. Épaisseur de la couche d'altération

1.1.2.4.1. Verre non irradié

L'épaisseur de la couche d'altération a été mesurée par imagerie MEB sur des coupes de profil d'un échantillon ayant été lixivié pendant 236 jours.

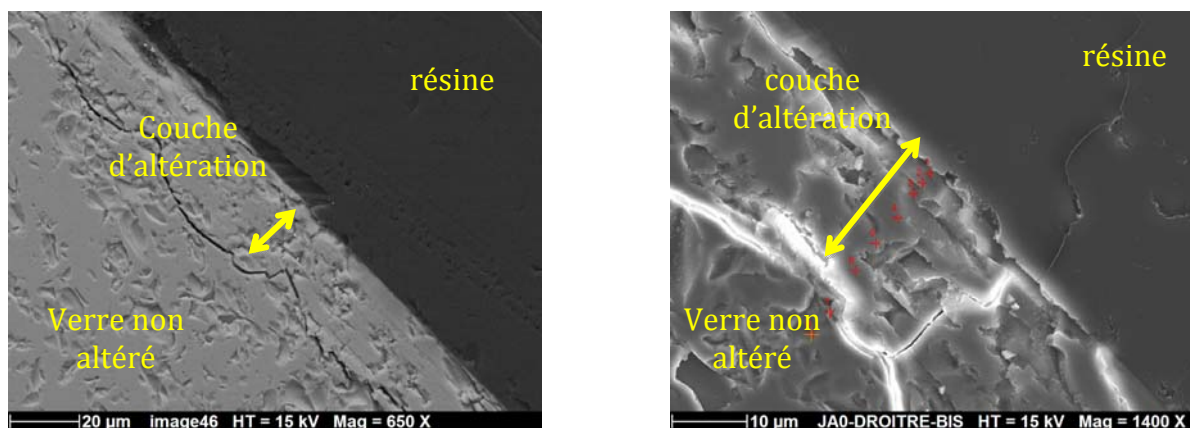


Image V-4. Observation sur une coupe de profil de la couche d'altération du verre ISG non irradié après 236 jours de lixiviation. Les échantillons ont été découpés puis enrobés dans une résine afin de mettre en évidence l'épaisseur de la couche d'altération. Des analyses EDX ont été réalisées sur les 8 points de mesures apparaissant sur l'image de droite.

Le Tableau V-9 reporte la composition chimique de la couche d'altération calculée à partir des résultats EDX obtenus sur les 6 premiers points de mesures se situant dans la couche d'altération (Image V-4). Les points 7 et 8 se situent dans la zone non altérée de l'échantillon.

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	0,5	0,1
Al ₂ O ₃	7,0	0,2
SiO ₂	65,8	1,6
CaO	5,6	0,2
ZrO ₂	4,0	0,1
Total	82,9	2,2

Tableau V-9. Composition chimique de la couche d'altération mesurée par EDX sur la tranche du verre ISG non irradié puis lixivié pendant une durée de 236 jours.

L'épaisseur de la couche d'altération mesurée par imagerie MEB dans le verre ISG non irradié (Image V-4) est d'environ 20 μm . Cette épaisseur est en accord avec celle estimée (28 μm) à partir de la perte de masse normalisée du bore (Tableau V-4).

1.1.2.4.2. Verres fortement irradiés

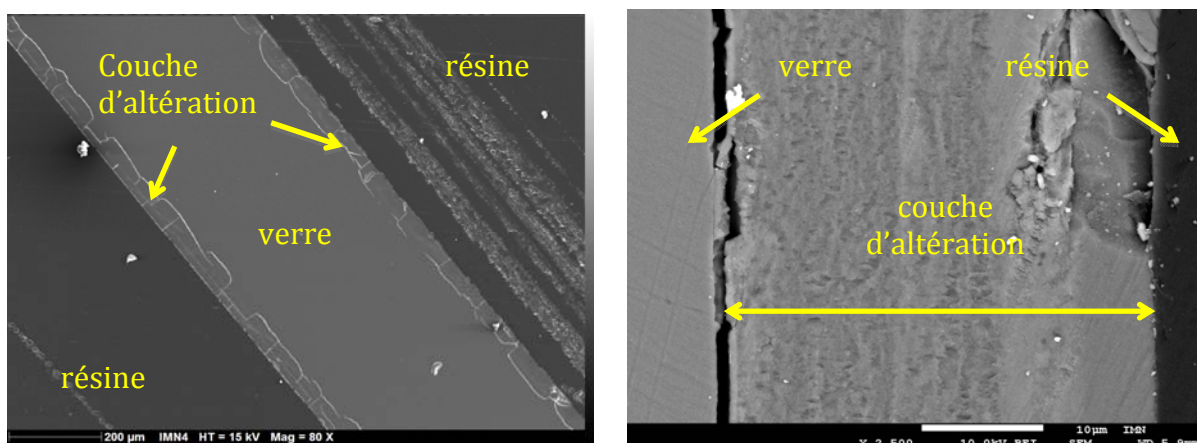


Image V-5. Images MEB de la couche d'altération du verre ISG irradié à la plus forte dose ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm²) puis lixivié durant 260 jours.

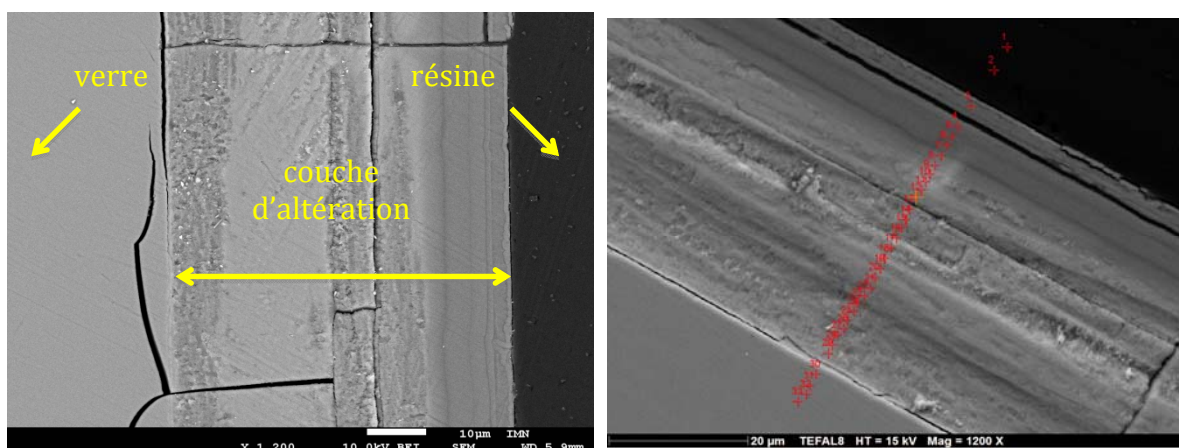


Image V-6. Images MEB de la couche d'altération (à 260 jours) du verre ISG irradié avec une fluence de $3,45 \times 10^{15}$ He/cm². Les 33 points en rouges désignent les zones dont la composition chimique a été analysée par EDX.

Les trois échantillons de verre qui ont été irradiés aux trois plus fortes doses de particules alpha possèdent une couche d'altération d'environ 40 μm . Ces résultats sont en accord avec la nette augmentation de la couche d'altération prédite à partir de la perte de masse normalisée du bore que nous avons reporté dans les paragraphes précédents (Tableau V-4). Les images mettent en évidence une couche d'altération avec des lignes

qui indiquent une formation sous formes de strates. Les analyses ayant été réalisées en mode composition, l'intensité lumineuse du cliché MEB est proportionnelle à la masse de l'élément. Autrement dit, les zones contenant des atomes de faible masse apparaissent beaucoup plus sombres que les zones riches en éléments lourds. En supposant que la surface imagée est bien plate, la zone foncée apparaissant sur les dix premiers micromètres de la couche d'altération est révélatrice d'une zone moins dense en éléments lourds. Des analyses EDX ont été réalisées en partant de la résine vers la matrice vitreuse non altérée afin de vérifier si les quarante premiers micromètres d'altération correspondent bien à une couche altérée. En outre, ces analyses permettent de suivre d'éventuelles variations de composition chimique au sein de la couche d'altération. Le profil a été analysé sur 33 points de mesures comme indiqué sur l'image V-6. Les points 1 et 2 sont situés sur la résine tandis que les quatre derniers points se trouvent dans la zone non altérée du verre. La Figure V-8 reporte le pourcentage massique de Na₂O, CaO, Al₂O₃, SiO₂ et ZrO₂ mesuré entre les points 3 et 33.

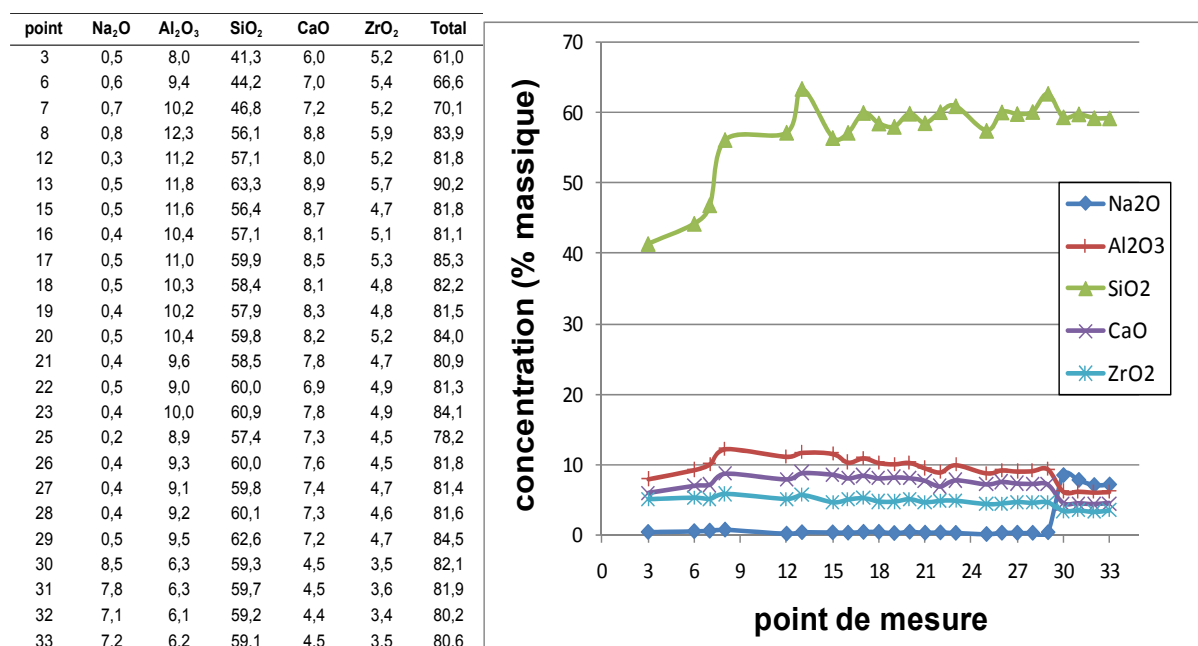


Figure V-8. Analyses EDX du verre ISG irradié avec une fluence de $3,45 \times 10^{15}$ He/cm² puis lixivié pendant une durée de 260 jours. Les mesures comprises entre les points 3 et 29 se situent dans la couche d'altération. Les points 30 à 34 se trouvent sur la partie du verre non altéré. Les résultats sont donnés en pourcentage massique d'oxyde.

La zone correspondant aux quarante premiers micromètres est caractérisée par une faible teneur en sodium (0,5% massique de Na₂O) comparée à la partie non altérée du

verre (7% à 9% massique de Na_2O). Ces résultats montrent que l'épaisseur observée sur les images MEB correspond bien à une couche d'altération. Du fait des variations observées entre le bouclage des mesures, la caractérisation par EDX n'est pas la technique de mesure adéquate pour une analyse fine de la composition chimique à travers les différentes strates apparaissant dans la couche altérée. Pour comprendre l'origine de la formation d'une couche d'altération aussi épaisse, nous avons vérifié si la composition chimique du verre non lixivié reste la même sur les soixante premiers micromètres à partir de la surface irradiée.

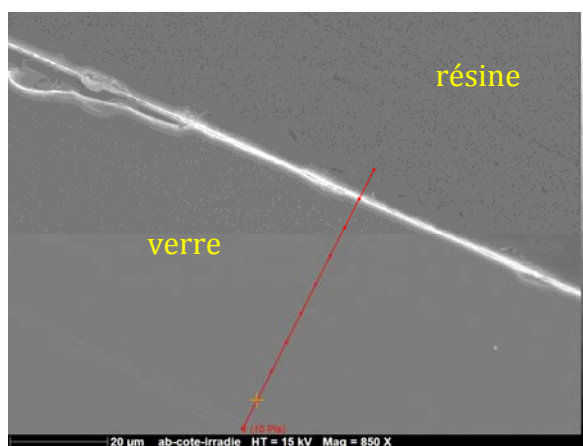


Image V-7. Image MEB d'un profil d'un échantillon de verre ISG irradié à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm². Le parcours des ions He se limite au trois premiers micromètres de la surface de l'échantillon qui se trouve à l'interface avec la résine. Les points en rouge correspondent aux zones analysées par EDX.

Les résultats d'analyses EDX provenant des points visualisés sur l'Image V-7 sont reportés dans le Tableau V-10.

Oxyde	Point de mesure								Moyenne	Écart-type
	2	3	4	5	6	7	8			
Na₂O	8,5	8,6	8,3	8,5	8,6	8,6	8,6	8,5	0,1	
Al₂O	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,7	5,6	0,1	
SiO₂	53,9	53,6	53,6	53,6	53,6	53,4	53,4	53,6	0,2	
CaO	4,0	3,9	4,1	3,9	4,0	4,1	3,9	4,0	0,1	
ZrO₂	3,0	2,9	3,0	2,6	2,8	2,7	2,7	2,8	0,2	
Total	74,9	74,6	74,6	74,1	74,6	74,3	74,2	74,5	0,3	

Tableau V-10. Composition chimique du verre ISG obtenue sur 8 points de mesures comprises dans les soixante premiers micromètres de la surface irradiée avec des ions He de 1 MeV ($3,45 \times 10^{16}$ He/cm²).

L'irradiation avec des particules alpha de 1 MeV n'a pas modifié la composition chimique du verre ISG non lixivié aussi bien à l'intérieur qu'en dehors de la zone irradiée.

1.1.3. Conclusion

Des échantillons de verre ISG ont été irradiés avec différentes fluences d'ions He 1 MeV et soumis à des tests de lixiviations en mode statique durant 9 mois dans une eau ultra pure portée à 90°C. Des différences significatives ont pu être relevées entre la durabilité chimique d'un échantillon non irradié puis des échantillons irradiés. Un relâchement instantané du bore a été mis en évidence dans la solution de lixiviation des échantillons de verre ISG irradiés avec des ions He, mettant ainsi en évidence une augmentation de la surface réactive ou une migration des ions B et Si. L'irradiation alpha provoque par ailleurs une augmentation de la vitesse initiale d'altération par un facteur 2. Après altération de l'épaisseur irradiée de l'échantillon, la cinétique d'altération se fait à la même vitesse que celle d'un échantillon non irradié.

En outre, une diminution de la durabilité chimique du verre a été mise en évidence par l'étude des pertes de masse normalisées des éléments B, Si. La baisse de la durabilité chimique des échantillons fortement irradiés se caractérise par une prolongation de la durée en mode vitesse initiale et donc une chute de vitesse tardive (140 jours) comparée au verre non irradié (ralentissement de la vitesse à 100 jours). Les caractérisations MEB ont mis en évidence la formation d'une couche d'altération beaucoup plus épaisse (environ 40 μm) sur les échantillons irradiés comparée à celle formée dans l'échantillon non irradié (couche d'altération d'environ 20 μm). L'évolution de la composition chimique du verre fortement irradié a été étudiée avec des analyses EDX mais aussi par des analyses XPS dans le chapitre précédent. Les résultats montrent une composition de verre uniforme aussi bien dans la zone irradiée qu'en dehors de la zone irradiée. De ce fait, l'origine des variations entre la durabilité chimique des différents échantillons ne peut être corrélée à une éventuelle variation de la composition chimique du verre sous irradiation.

Plusieurs autres hypothèses peuvent néanmoins être avancées concernant les mécanismes à l'origine des modifications de la durabilité chimique du verre. La formation d'un gel beaucoup plus poreux sur les échantillons fortement irradiés pourrait expliquer la perte partielle du rôle protecteur du gel d'altération. Une éventuelle augmentation de la porosité du gel pourrait être liée à une moins bonne rétention du zirconium dans la couche d'altération des échantillons fortement irradiés. Les images MEB et les analyses EDX montrent que la couche d'altération de l'ensemble des échantillons étudiés est composée d'une couche externe (gel) beaucoup plus riche en Zr. Seulement, cette couche apparaît plus épaisse dans l'échantillon non irradié que dans l'échantillon ayant été fortement irradié. Du fait de sa faible épaisseur, le gel formé sur la couche d'altération du verre irradié pourrait être plus fragile et moins protecteur. Les images MEB montrent par ailleurs des discontinuités dans la couche d'altération des verres irradiés. La couche altérée est constituée de plusieurs couches sous formes de strates linéaires et parallèles à la surface de l'échantillon. La formation d'une couche d'altération hétérogène, moins dense et plus poreuse pourrait être à l'origine de la baisse de la durabilité chimique du verre. Des pores pouvant aller jusqu'à 8 nm ont été mis en évidence par Rebiscoul et al. dans la couche d'altération d'un verre SON68 [170]–[172]. Des analyses par réflectométrie des rayons X à incidence rasantes (RRX) leur ont permis d'étudier la densité massique en fonction de la profondeur de la couche d'altération d'un verre simplifié Si-B-Na-Ca-Zr. Les résultats indiquent la formation d'un gel plus dense ($1,3 \text{ g/cm}^3$) sur la couche externe que sur la couche interne ($0,8 \text{ g/cm}^3$) [170]–[172]. Selon les auteurs, la zone dense qui dépend de la composition du verre, agirait comme une barrière de diffusion.

L'autre hypothèse pouvant expliquer la baisse de la durabilité chimique est une éventuelle formation de nano cavités ou de nano fissures provoquées par l'irradiation. Des fissurations de tailles micrométriques ont été observées dans la silice vitreuse mais pas dans le verre ISG. Ainsi, une étude plus fine en microscopie électronique à transmission aurait été souhaitable pour une meilleure compréhension du développement de la couche d'altération dans le verre ISG. Des analyses TEM ont été envisagées mais non abouties. La préparation d'une coupe nanométrique n'a pas été possible du fait de l'extrême fragilité de la couche altérée.

Les modifications structurales et la formation de volumes libres pourraient constituer une autre hypothèse de travail. Mais compte tenu de la faible profondeur de pénétration (3,3 μm) des ions He de 1 MeV par rapport à l'épaisseur de la couche altérée (40 μm), cette hypothèse semble être peu crédible. L'augmentation de l'épaisseur de la couche altérée dans les échantillons irradiés est donc difficilement attribuable aux dégâts d'irradiation et son origine est mal comprise. Néanmoins il est possible que les irradiations aient pu provoquer des contraintes résiduelles bien au-delà de la profondeur d'arrêt des ions He.

1.2. Effet des ions Au 7 MeV

De façon analogue à ce dont nous avons réalisé dans le cas des irradiations avec des ions He, nous avons étudié la durabilité chimique de trois échantillons de verres ISG irradiés avec des ions Au de 7 MeV. Les tests de lixiviation ont été menés en mode statique dans une eau ultra pure portée à 90°C. Les pertes de masse normalisées du bore et du silicium sont présentées dans les figures suivantes.

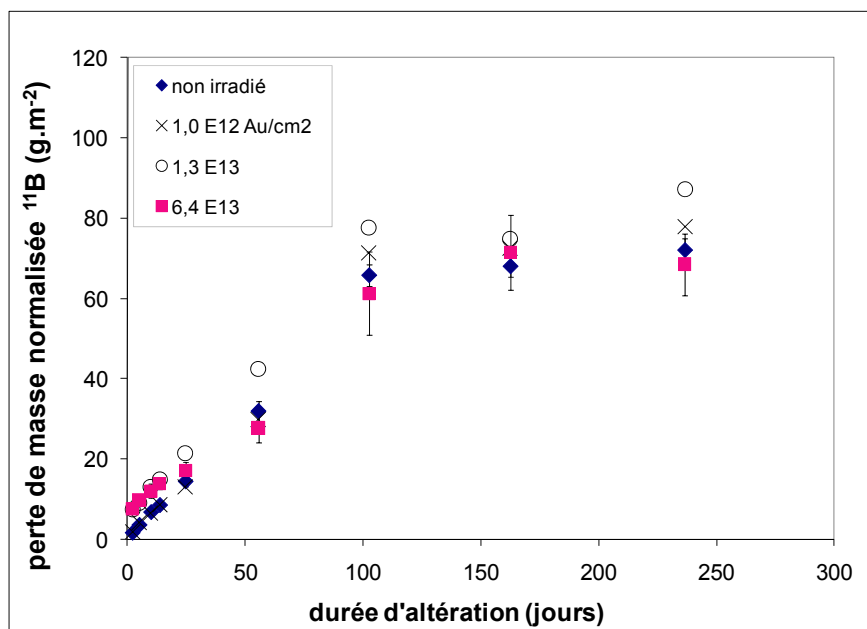


Figure V-9. Pertes de masse normalisées du bore d'un échantillon de verre ISG non irradié et d'échantillons irradiés avec des ions Au de 7 MeV.

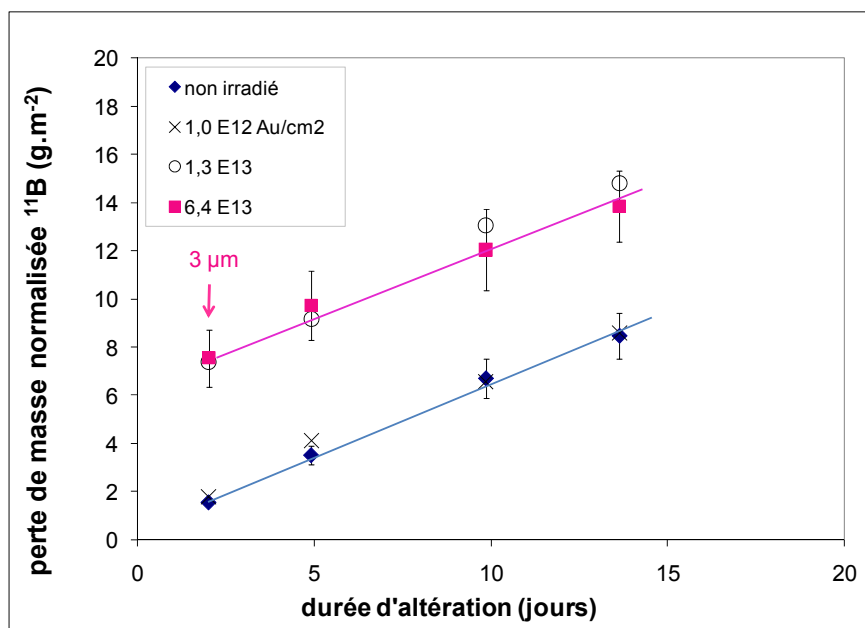


Figure V-10. Pertes de masse normalisées du bore pendant les deux premières semaines d'altération du verre ISG. À deux 2 jours de lixivitation, l'épaisseur irradiée par les ions Au se trouve déjà altérée.

La Figure V-10 représente la perte de masse normalisée du bore au cours des deux premières semaines d'altération des échantillons de verres ISG non irradiés et irradiés avec différentes fluences d'ions Au. Pour les échantillons irradiés, la perte de masse mesurée à deux jours de lixivitation correspond une couche d'altération d'environ 3 μm , soit deux fois la profondeur irradiée de l'échantillon. De ce fait, les vitesses initiales d'altérations représentées par la pente des courbes rose et bleue sont similaires ($0,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) et caractéristiques de la zone non irradiée des échantillons. Pour mesurer l'impact des ions lourds sur la vitesse, il aurait fallu réaliser plusieurs prélèvements au cours de la première journée d'altération. La Figure V-10 montre cependant une plus grande quantité de bore relâchée en solution par les échantillons irradiés aux deux plus fortes doses. De façon analogue à ce que l'on a pu constater avec des ions He, il est fort possible que les ions lourds aient causé un relâchement instantané de bore au cours des premiers instants de la lixivitation et une augmentation de la vitesse initiale d'altération dans la zone irradiée des échantillons ayant reçu des fluences de $1,3 \times 10^{13}$ et $6,4 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$. À une durée de lixivitation équivalente (4,9 jours), l'échantillon de verre ISG irradié avec la plus forte dose d'ion Au ($6,4 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$) possède une perte de masse en bore ($9,7 \pm 1,4 \text{ g/m}^2$) plus élevée que l'échantillon irradié avec la plus forte dose d'ion He ($6,4 \pm 1,0 \text{ g/m}^2$). L'impact des ions Au est donc encore plus important que celui des ions He vis-à-vis de l'altération en milieu aqueux.

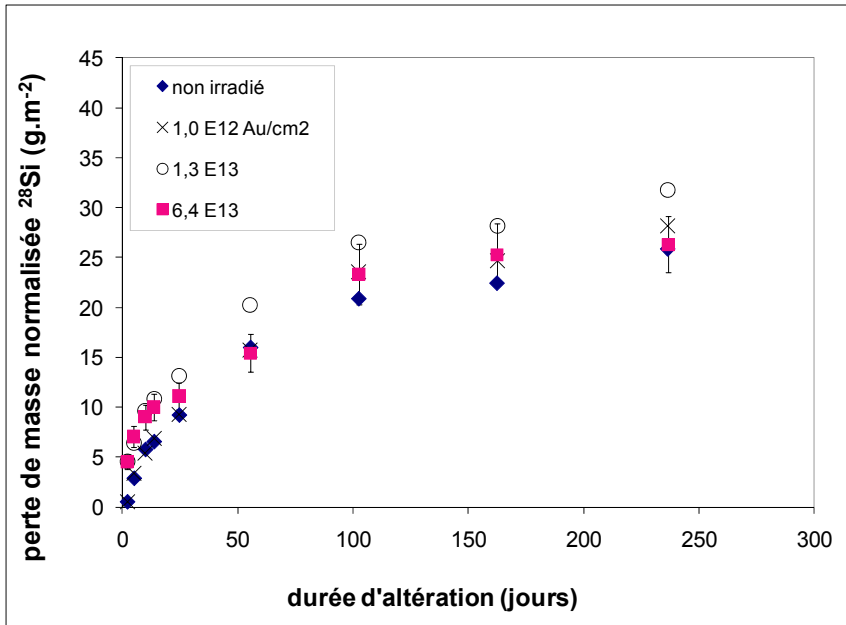


Figure V-11. Perte de masse normalisée du silicium provenant d'échantillons du verre ISG non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV puis altérés dans une eau ultra pure à 90°C.

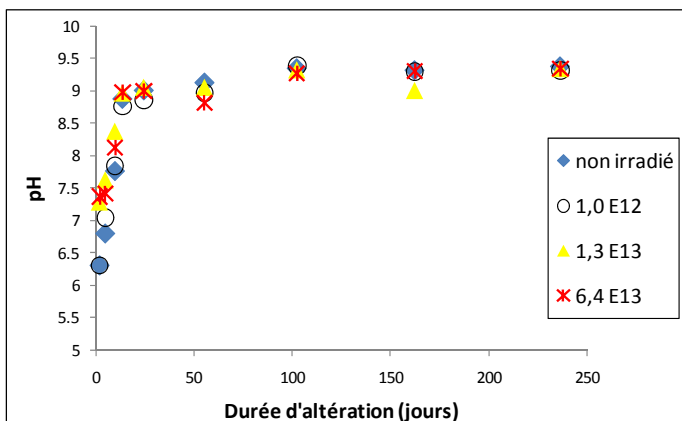


Figure V-12. Évolution du pH en fonction de la durée de lixiviation des échantillons du verre ISG non irradié et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.

Le pH des solutions sature à 9,3 à partir d'une durée de lixiviation proche de 100 jours.

non irradié			$1,2 \times 10^{12} \text{ Au/cm}^2$		
jours	B	Si	jours	B	Si
2,0	1,56	0,50	2,0	1,78	0,54
4,9	3,52	2,86	4,9	4,10	3,34
9,9	6,70	5,75	9,9	6,56	5,42
13,6	8,47	6,54	13,6	8,60	6,92
236,5	71,97	25,85	236,5	77,75	28,21

$1,3 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$			$6,4 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$		
jours	B	Si	jours	B	Si
2,0	7,38	4,58	2,0	7,54	4,54
4,9	9,18	6,43	4,9	9,72	7,06
9,9	13,06	9,65	9,9	12,04	9,03
13,6	14,80	10,89	13,6	13,85	10,02
236,5	87,07	31,72	236,5	68,50	26,30

Tableau V-11. Pertes de masses normalisées du bore et du silicium en fonction de la durée d'altération d'échantillons du verre ISG non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.

À 2 jours d'altération, la quantité de bore relâchée en solution est plus importante dans les échantillons de verre irradiés aux deux plus fortes doses d'ions Au. En effet, à 2 jours de lixiviation, les échantillons irradiés aux fluences de $1,3 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ et $6,4 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ ont relâché une quantité cinq fois plus élevée de bore que l'échantillon non irradié. La fluence de $1,3 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ correspond à une dose nucléaire moyenne de $3,7 \times 10^{20} \text{ keV/cm}^3$ calculée dans toute l'épaisseur irradiée du verre ISG. Cette dose est proche de la valeur seuil ($5 \times 10^{20} \text{ keV/cm}^3$) pour lequel nous avons mesuré une saturation de la variation de la dureté et de la densité. L'effet de la saturation sous irradiation est également mis en évidence par l'étude des pertes de masse normalisées du bore et du silicium. La perte de masse normalisée du bore ($7,5 \text{ g.m}^{-2}$) appartenant aux deux échantillons les plus fortement irradiés correspond à une couche d'altération d'environ $3,0 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur tandis celle de l'échantillon non irradié et faiblement irradié correspond à une épaisseur de couche altérée proche de $0,6 \text{ }\mu\text{m}$. Ce fort taux de relâchement pourrait être lié à la couche superficielle irradiée par les ions Au dont le

parcours est de 1,5 μm dans le verre ISG. Nous pouvons noter qu'un prélèvement effectué toutes les heures aurait permis de suivre l'altération de la couche irradiée (1,5 μm).

Toutefois, l'irradiation d'une petite couche superficielle de l'échantillon n'a pas eu d'impact sur la tenue chimique à long terme du verre. La perte de masse normalisée du bore (Figure V-9) et du silicium (Figure V-11) est la même quelque soit l'échantillon irradié ou non irradié après 25 jours d'altération. Aussi, la quantité de bore et de silicium relâchée en solution diminue au bout de 100 jours d'altération aussi bien pour l'échantillon de référence que pour les échantillons irradiés avec des ions Au. La perte de masse normalisée du bore à 236 jours (environ $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) correspond à une couche d'altération d'environ 28 μm d'épaisseur. Elle est environ trois fois plus élevée que celle mesurée à partir de la pesée de l'échantillon avant et après lixiviation (Tableau V-12). En se référant également aux calculs d'épaisseurs que nous avons réalisé pour les verres irradiés aux ions He, nous pouvons admettre que la technique de la pesée sous-estime l'épaisseur de la couche d'altération du verre ISG par un facteur proche de trois.

Fluence (Au/cm^2)	Perte de masse (mg)	Perte de masse (g/m^2)	Épaisseur de la couche d'altération (μm)
non irradié	6,50	24,3	9,5
$1,0 \times 10^{12}$	5,90	24,3	9,5
$1,3 \times 10^{13}$	5,90	26,3	10,3
$6,4 \times 10^{13}$	6,30	24,8	9,7

Tableau V-12. Épaisseur de la couche d'altération obtenue par la pesée avant et après 236 jours de lixiviation des échantillons du verre ISG non irradié, et irradié avec des ions Au de 7 MeV.

Pour comparer la durabilité chimique des échantillons irradiés avec des ions He à celle des échantillons irradiés avec des ions Au, nous avons reporté la perte de masse normalisée du bore pour les échantillons ayant été irradiés avec la plus forte dose d'ions He et d'ions Au (Figure V-13).

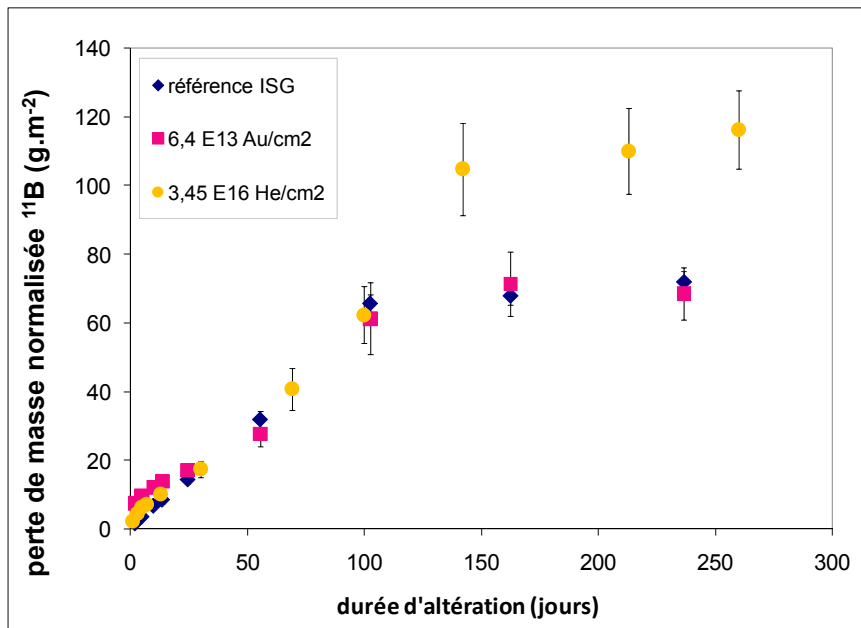


Figure V-13. Comparaison de la perte de masse normalisée du bore d'un échantillon de verre ISG non irradié avec un échantillon irradié par des ions Au et un échantillon irradié par des ions He.

Les variations mesurées en fin d'altération du verre ISG concernent une épaisseur de verre (environ $40 \mu\text{m}$) nettement supérieure au parcours des ions He ($3,3 \mu\text{m}$). De ce fait l'origine exacte de l'augmentation de l'épaisseur de couche altérée sous irradiation alpha n'est pas comprise.

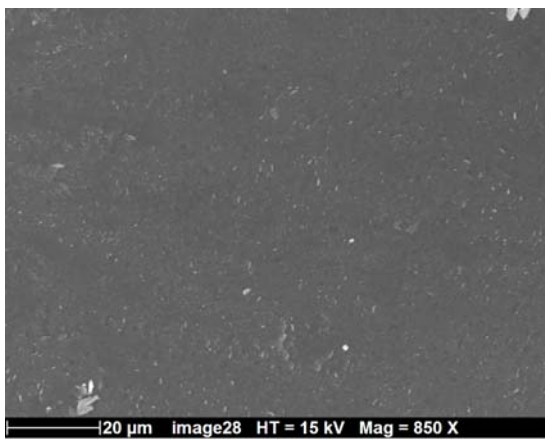


Image V-8. Image MEB du gel d'altération à la surface d'un échantillon de verre ISG préalablement irradié à la fluence de $6,4 \times 10^{13} \text{ Au}/\text{cm}^2$.

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	1,3	0,1
Al ₂ O ₃	11,0	0,4
SiO ₂	57,4	0,5
CaO	7,7	0,2
ZrO ₂	6,3	0,1
Total	83,7	1,2

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	1,2	0,1
Al ₂ O ₃	12,2	0,2
SiO ₂	60,7	3,4
CaO	8,4	0,1
ZrO ₂	6,3	0,3
Total	88,8	3,6

Tableau V-13. Composition du gel d'altération obtenue par EDX sur la surface du verre ISG non irradié (tableau de gauche) et sur la surface d'un échantillon préalablement irradié avec une fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm² (colonne droite). Les données correspondent à la moyenne d'une série de trois mesures.

La composition de la couche d'altération (verre hydraté et gel) dans un échantillon non irradié est la même que celle formée dans un échantillon irradié avec des ions Au de 7 MeV ou avec des ions He de 1 MeV. Le gel est plus riche en Zr que la couche interne qui correspond à un verre hydraté dépourvu de sodium et partiellement enrichie en formateurs de réseau. Des mesures TOF SIMS auraient permis de déterminer l'épaisseur du gel d'altération.

2. Verre SON68

2.1. Effet des ions He 1 MeV

De la même façon que le verre ISG, le verre nucléaire SON68 a été soumis à des tests de lixiviation en mode statique dans une eau ultra pure à 90 °C. L'altération chimique a été caractérisée par les pertes de masses normalisées des éléments ¹¹B, ⁷Li, ²⁸Si, ²³Na, ¹³³Cs et ⁹⁶Mo relâchés en solution (Figure V-14).

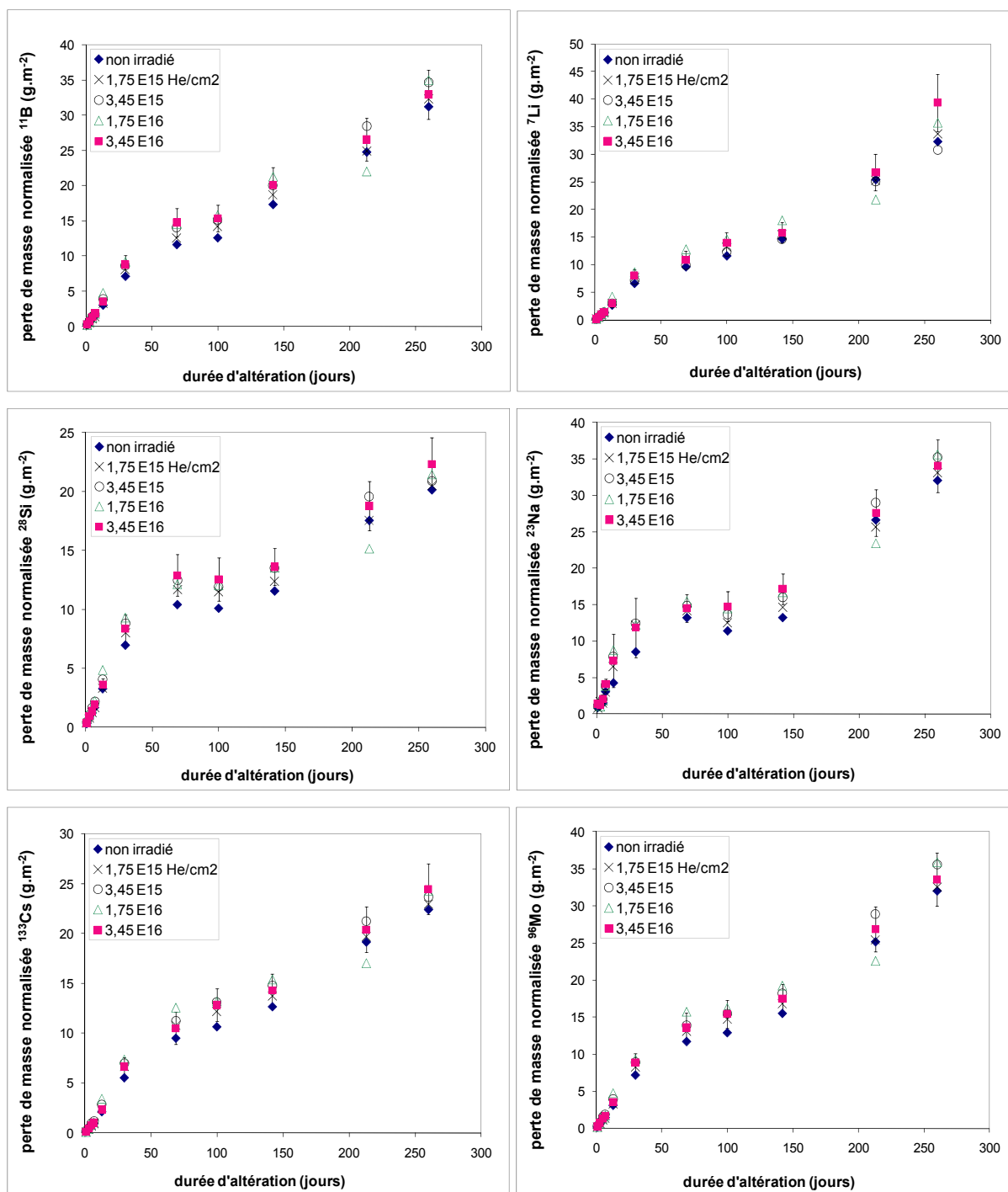


Figure V-14. Pertes de masse normalisées de B, Li, Si, Na, Cs et Mo dans les solutions de lixiviations d'un échantillon de verre SON68 non irradié, et d'échantillons préalablement irradiés avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV.

Les pertes de masses normalisées des éléments traceurs relâchés en solution sont similaires entre l'échantillon de référence non irradié et ceux irradiés avec des ions He de 1 MeV. Les variations de propriétés macroscopiques (gonflement de 0,6%) et mécaniques (baisse de dureté et de module d'Young réduit) observées sur une faible

épaisseur de couche irradiée (environ 3,6 μm) avec les particules alpha restent sans conséquence vis-à-vis de la tenue chimique à long terme du verre nucléaire. L'épaisseur de la couche d'altération à 260 jours qui a été calculée en divisant la perte de masse du bore par la densité du verre (2,74 g/cm^3) est d'environ 12 μm . La concentration du silicium dans les solutions après 260 jours de lixiviation est comprise entre 55 et 60 mg/L avec une valeur de pH égale à 9 (Figure V-15). Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la perte de masse normalisée du silicium qui montre que la réaction de dissolution continue et qu'elle n'a pas encore atteint une saturation après 260 jours.

Nous pouvons ajouter que la perte de masse normalisée du bore à 260 jours (Figure V-14) est environ deux fois moins élevée pour le verre nucléaire comparé à celle observée après 236 jours pour le verre ISG non irradié (Figure V-9). De plus, l'épaisseur de la couche d'altération du verre nucléaire n'est pas affectée sous irradiation avec des ions He contrairement à celle du verre ISG qui est plus importante après irradiation. Cela montre que les déchets nucléaires contenus dans le verre SON68 permettent d'améliorer et de préserver la durabilité chimique du verre de stockage sous irradiation alpha.

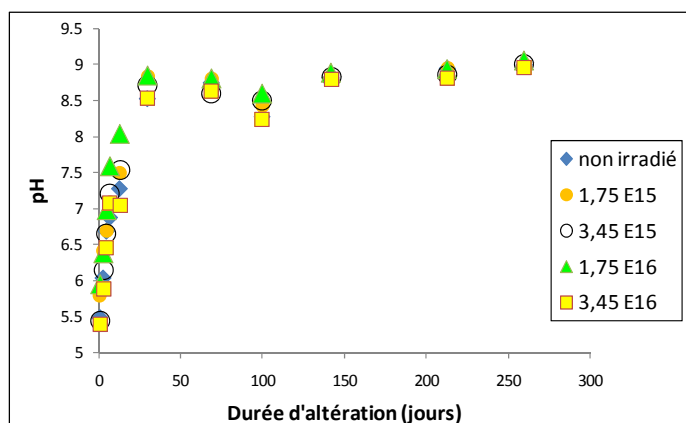


Figure V-15. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons de verre SON68 irradiés avec des ions He de 1 MeV puis altérés en mode statique dans une eau ultra pure à 90°C.

À 260 jours d'altération, le pH des solutions de lixiviation est égal à 9. Les mesures effectuées sur les trois derniers prélèvements montrent que le pH continue d'augmenter très lentement et que la saturation n'est pas atteinte.

Fluence (He/cm ²)	Perte de masse (mg)	Perte de masse (g/m ²)	Épaisseur de la couche d'altération (µm)
non irradié	1,71	13,1	4,8
1,45x10 ¹⁵	1,80	14,5	5,3
3,45x10 ¹⁵	1,73	15,2	5,5
1,75x10 ¹⁶	1,83	13,9	5,1
3,45x10 ¹⁶	1,64	14,9	5,4

Tableau V-14. Épaisseur de la couche d'altération obtenue par la pesée avant et après 260 jours de lixiviation des échantillons du verre SON68 irradié avec des ions He de 1 MeV.

Les pertes de masses obtenues par la pesée des échantillons avant et après les essais de lixiviations indiquent une altération uniforme du verre nucléaire quelque soit la dose d'irradiation alpha reçue. Ce résultat est en bon accord avec les données de relâchement du bore qui sont très similaires à 260 jours pour le verre irradié et non irradié.

2.1.1. Vitesse d'altération

En analysant de plus près les pertes de masses dans la zone irradiée de l'échantillon (Figure V-16), nous pouvons constater que les particules alpha n'ont pas d'effet sur la vitesse initiale d'altération du verre SON68, contrairement à ce que l'on avait pu observer pour le verre ISG.

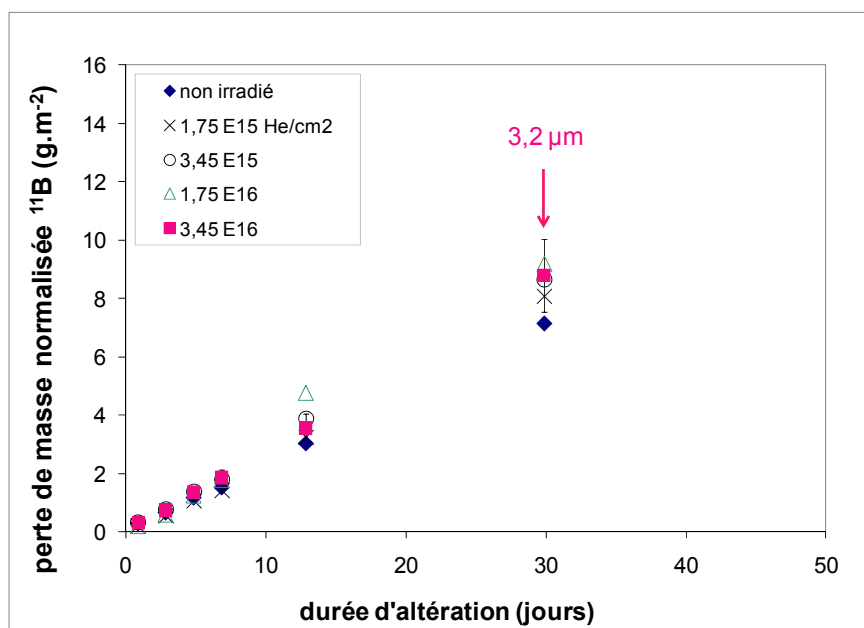


Figure V-16. Pertes de masses du bore mesurées pour le verre SON68 non irradié et dans la zone irradiée des échantillons endommagés par des ions He de 1 MeV.

La vitesse initiale d'altération a été calculée pour chaque élément analysé, à partir des prélèvements effectués à 0,9 jours et à 4,9 jours.

Fluence (He.cm ⁻²)	Non irradié	1,75x10 ¹⁵	3,45x10 ¹⁵	1,75x10 ¹⁶	3,45x10 ¹⁶
V_i B (g.m⁻².j⁻¹)	0,22	0,22	0,27	0,26	0,27
U(V_i B)	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05
V_i Li (g.m⁻².j⁻¹)	0,21	0,19	0,20	0,21	0,21
U(V_i Li)	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03
V_i Si (g.m⁻².j⁻¹)	0,23	0,22	0,31	0,28	0,26
U(V_i Si)	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05
V_i Na (g.m⁻².j⁻¹)	0,16	0,17	0,25	0,09	0,16
U(V_i Na)	0,06	0,05	0,07	0,08	0,08
V_i Cs (g.m⁻².j⁻¹)	0,17	0,16	0,2	0,18	0,17
U(V_i Cs)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
V_i Mo (g.m⁻².j⁻¹)	0,25	0,23	0,31	0,29	0,27
U(V_i Mo)	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05

Tableau V-15. Vitesses initiales d'altération de B, Li, Si, Na, Cs et Mo pour l'échantillon du verre SON68 non irradié ainsi que pour ceux irradiés avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV. L'incertitude U(V_i) est donnée avec un intervalle de confiance à 95 % (k=2).

Le relâchement des éléments B, Li, Si, Na, Cs et Mo est congruente et s'effectue avec une vitesse initiale d'altération d'environ 0,2 g.m⁻².j⁻¹ aussi bien pour l'échantillon de verre SON68 de référence que pour les échantillons irradiés. Ces résultats sont similaires à celle mesurées par Gin et al. [173] sur une poudre de verre SON68 altérée en mode statique dans une eau ultra pure portée à 90°C. Nous pouvons noter que la vitesse du bore et du silicium est trois fois moins élevée que celles constatées pour le verre ISG non irradié. Les multiples oxydes contenus dans le verre nucléaire ont un rôle majeur dans la tenue à l'auto-irradiation alpha.

Un ralentissement de l'altération du verre SON68 est constaté à partir de 70 jours de lixiviation. Le Tableau V-16 contient la vitesse d'altération du verre SON68 de référence,

calculée entre le prélèvement à 69 jours et le prélèvement en fin d'expérience à 260 jours. Le relâchement du bore montre que l'altération n'a pas encore atteint le régime résiduel caractérisé par une vitesse qui se situe aux alentours de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Élément	B	Li	Si	Na	Cs	Mo
Vitesse d'altération ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	0,10	0,12	0,05	0,10	0,07	0,11
Incertitude ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02

Tableau V-16. Vitesses de lixiviation des éléments B, Li, Si, Na, Cs et Mo calculées entre les instants $t=68,9$ jours et $t=259,9$ jours pour le verre SON68 non irradié. Intervalle de confiance à 95 % ($k=2$).

La valeur de la perte de masse normalisée des éléments B, Li, Si, Na, Cs et Mo mesurée à 0,9 jours de lixiviation est donnée dans le Tableau V-17 pour chacun des échantillons de verre SON68 non irradié et irradié.

Élément	non irradié	$1,75 \times 10^{15}$	$3,45 \times 10^{15}$	$1,75 \times 10^{16}$	$3,45 \times 10^{16}$
B	0,30	0,19	0,31	0,20	0,30
Li	0,18	0,11	0,19	0,11	0,15
Si	0,29	0,36	0,47	0,48	0,36
Na	0,89	0,79	1,01	1,44	1,41
Cs	0,12	0,09	0,17	0,10	0,11
Mo	0,22	0,21	0,32	0,22	0,25

Tableau V-17. Pertes de masses normalisées des éléments B, Si, Li, Na, Cs, et Mo à 0,9 jours de lixiviation pour l'échantillon du verre SON68 non irradié et les échantillons irradiés avec différentes fluences d'ions He.

L'irradiation alpha n'a pas d'effet sur le relâchement des éléments B, Li, Si, Cs et Mo. Nous pouvons suspecter une éventuelle augmentation de la quantité de sodium relâchée en solution au cours des premières heures de la lixiviation. Cet accroissement pourrait provenir d'une éventuelle migration du sodium vers la surface irradiée de l'échantillon pour les fortes doses. Les analyses XPS n'ont toutefois pas révélé de variation de la concentration de sodium sur les 10 premiers nanomètres de la zone irradiée. Le sodium est par ailleurs un élément qui est difficilement quantifiable par ICP-MS.

2.1.2. Caractérisation de la couche d'altération

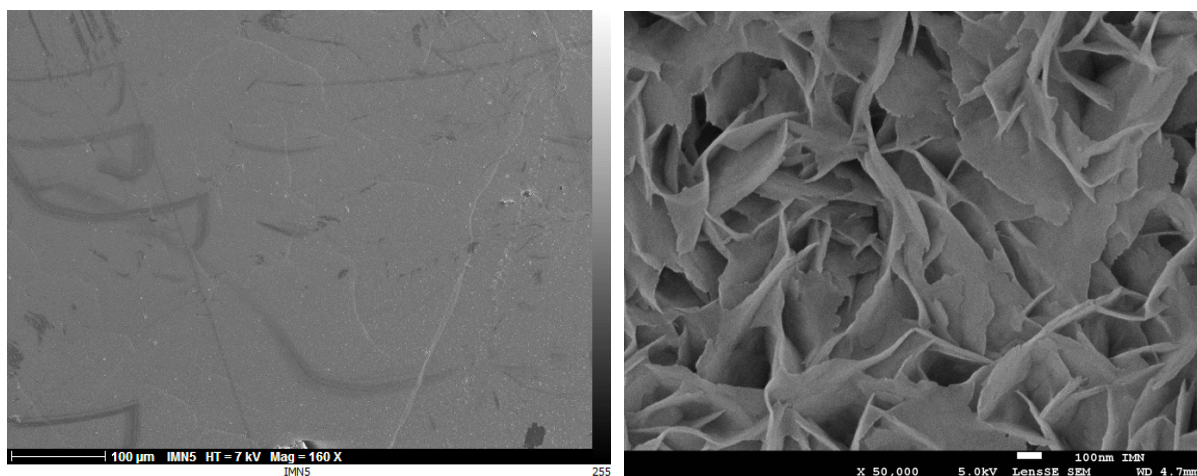


Image V-9. Image MEB du gel d'altération formé sur la surface de l'échantillon du verre SON68 non irradié après 260 jours d'altération dans une eau ultra pure à 90°C.

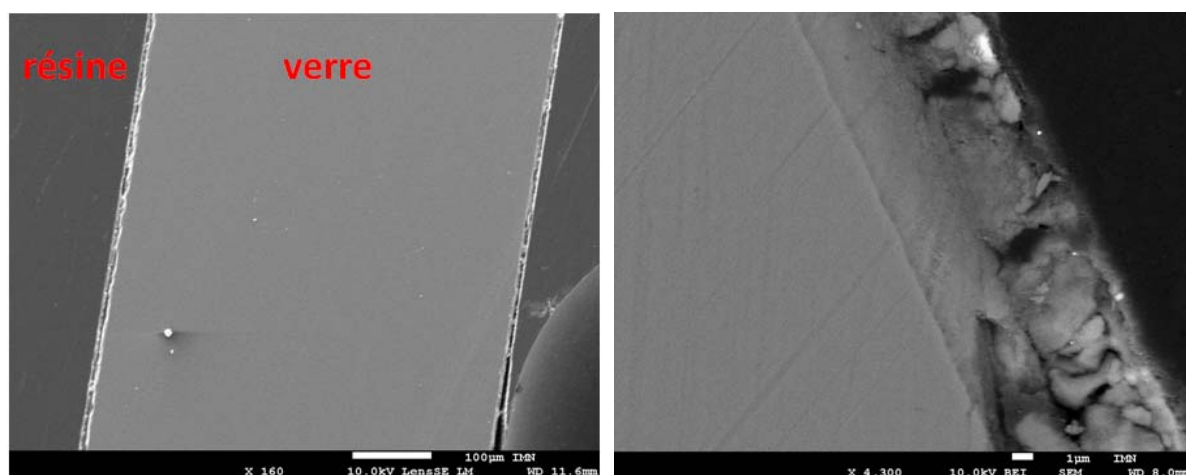


Image V-10. Image MEB d'une coupe de profil de la couche d'altération de l'échantillon du verre SON68 non irradié.

La surface et l'épaisseur de la couche d'altération des échantillons non irradiés et irradiés ont été observées par MEB et analysées par EDX. Les résultats font état d'une surface d'altération uniforme et épaisse de 7 à 8 μm pour l'échantillon de référence et pour les échantillons irradiés avec des ions He. Cette valeur est en adéquation avec celle calculée à partir de la perte de masse normalisée du bore (12 μm) et de la pesée des échantillons avant et après lixiviation (environ 5,3 μm). La composition chimique de la couche d'altération, mesurée par EDX, est donnée dans le Tableau V-18.

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	0,7	0,1
Al ₂ O ₃	7,8	0,6
SiO ₂	42,5	3,3
P ₂ O ₅	0,5	0,1
ClO	0,3	0,1
CaO	5,9	0,5
Cr ₂ O ₃	0,2	0,0
Fe ₂ O ₃	2,4	0,4
NiO	0,1	0,0
ZnO	0,4	0,0
ZrO ₂	5,5	0,0
MoO ₃	0,7	0,0
Total	66,9	4,7

Oxyde	% massique	écart-type
Na ₂ O	9,7	0,1
Al ₂ O ₃	5,2	0,1
SiO ₂	50,3	0,1
P ₂ O ₅	0,6	0,2
ClO	0,1	0,0
CaO	4,3	0,1
Cr ₂ O ₃	0,1	0,0
Fe ₂ O ₃	1,9	0,1
NiO	0,1	0,0
ZnO	0,9	0,2
ZrO ₂	2,9	0,4
MoO ₃	2,6	0,1
Total	78,7	0,2

Tableau V-18. a) Composition chimique de la couche d'altération formée dans l'échantillon de verre SON68 non irradié après 260 jours de lixiviation. b) Composition chimique du verre SON68 non irradié et non altéré.

La couche d'altération se caractérise par une faible teneur en Na et une rétention des éléments formateurs. La faible teneur en silicium dans la couche altérée est due à une moins bonne collecte des électrons secondaires du fait de la mauvaise planéité de la surface analysée.

2.2. Effet des ions Au 7 MeV

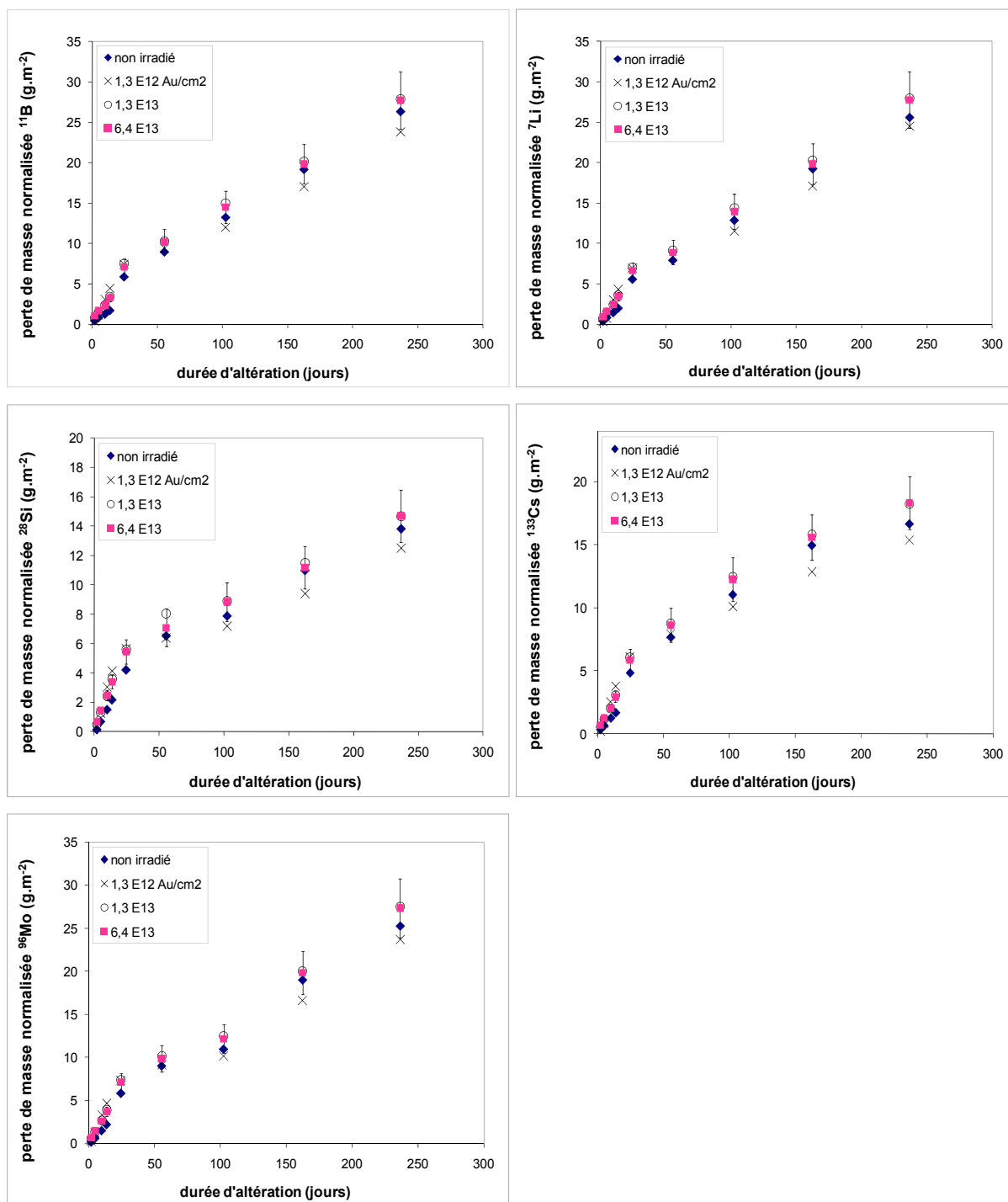


Figure V-17. Pertes de masse normalisées de B, Li, Si, Cs et Mo mesurées dans les solutions de lixiviations d'échantillons du verre SON68 non irradié et préalablement irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.

La faible épaisseur irradiée avec des ions Au n'a pas eu d'effet sur l'altération chimique à long-terme du verre SON68 (Figure V-17). L'altération des échantillons n'a pas atteint le

régime de saturation bien que l'on puisse constater une diminution de la vitesse à partir de 25 jours, ce qui pourrait être induit par un début de précipitation et condensation de la silice. Les pertes de masse du bore à 260 jours d'altération sont similaires quelque soit l'échantillon irradié ou non irradié.

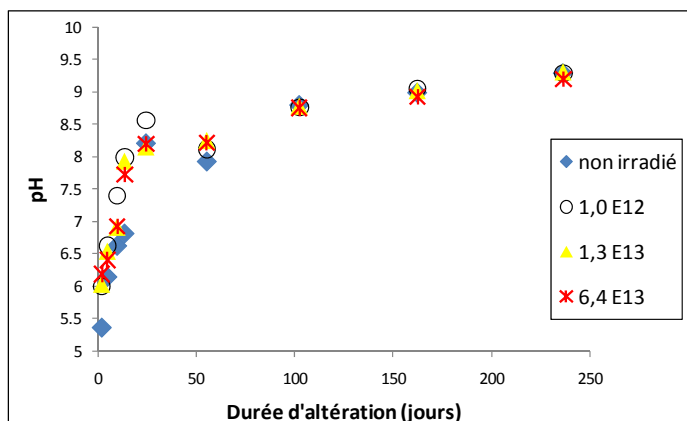


Figure V-18. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons du verre SON68 irradiés avec des ions Au de 7 MeV puis altérés en mode statique dans une eau ultra pure à 90°C.

2.2.1. Vitesse d'altération

Lorsque nous regardons la perte de masse du bore sur les deux premières semaines de lixiviation du verre SON68 (Figure V-19), nous pouvons constater que l'irradiation avec des ions Au a un effet sur le relâchement du bore au cours des premiers instants (inférieur à 2 jours) de la lixiviation ainsi que sur la vitesse initiale d'altération.

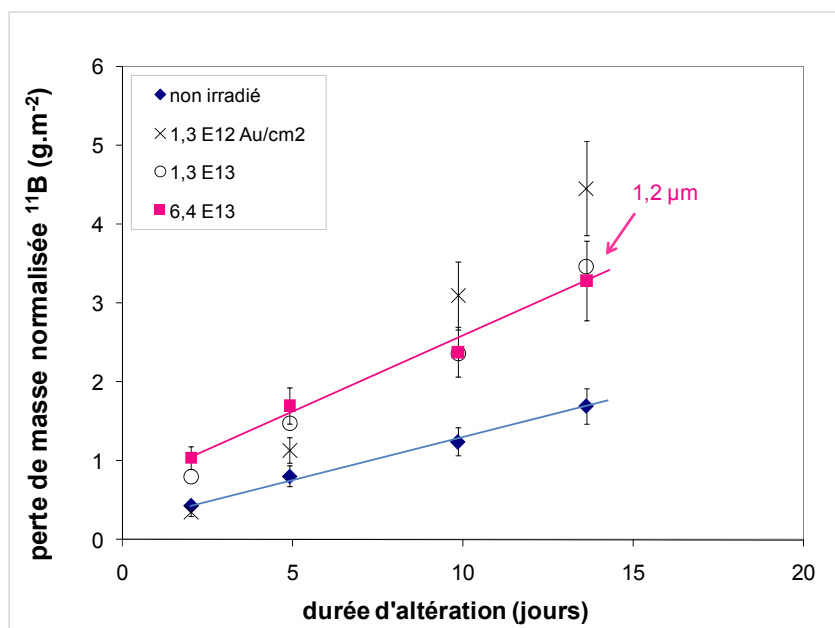


Figure V-19. Perte de masse du bore au cours des deux premières semaines d'altération du verre SON68 non irradié et irradié avec différentes fluences d'ions Au. Pour les échantillons irradiés, les pertes de masses mesurées sont caractéristiques de l'épaisseur irradiée du verre.

Le prélèvement effectué à 13,6 jours est équivalent à une épaisseur de couche altérée d'environ 1,2 µm, soit une épaisseur inférieure au parcours des ions Au (environ 1,6 µm) dans la matrice vitreuse. Les endommagements occasionés par les ions Au provoquent d'une part une augmentation de la quantité de bore relâchée en solution au cours des premiers instants de la lixiviation, et d'autre part, une augmentation de la vitesse initiale d'altération. Le relâchement instantané (Tableau V-19) et l'augmentation de la vitesse initiale d'altération (Tableau V-20) sont visibles pour l'ensemble des éléments B, Li, Si, Cs, et Mo mesurés dans la solution des échantillons irradiés aux deux plus fortes doses. Les vitesses initiales ont été calculées à partir des prélèvements effectués à 2 jours et à 13,6 jours d'altération.

Élément	non irradié	$1,3 \times 10^{12}$	$1,3 \times 10^{13}$	$6,4 \times 10^{13}$
B	0,44	0,35	0,8	1,04
Li	0,44	0,35	0,80	1,04
Si	0,15	0,30	0,49	0,67
Cs	0,32	0,21	0,56	0,69
Mo	0,14	0,29	0,50	0,69

Tableau V-19. Perte de masse normalisée des éléments B, Si, Li, Cs, et Mo à 2 jours de lixiviation pour l'échantillon du verre SON68 non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.

Le relâchement instantané constaté pour le verre SON68 évolue avec la dose, et est plus important pour l'échantillon irradié à la plus forte fluence. À 2 jours de lixiviation, La perte de masse du bore mesurée pour l'échantillon irradié avec une fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm² est environ 2,5 fois plus importante que celle mesurée dans l'échantillon non irradié. Une augmentation de la perte de masse du bore et du slicium a également été mise en évidence pour le verre ISG irradié avec les deux plus fortes doses d'ions Au (Figure V-10) ou bien avec des ions He (Figure V-4).

Fluence (Au.cm ⁻²)	Non irradié	$1,3 \times 10^{12}$	$1,3 \times 10^{13}$	$6,4 \times 10^{13}$
V_i B (g.m⁻².j⁻¹)	0,11	0,35	0,23	0,19
U(V_i B)	0,02	0,05	0,04	0,04
V_i Li (g.m⁻².j⁻¹)	0,14	0,35	0,25	0,22
U(V_i Li)	0,03	0,06	0,05	0,04
V_i Si (g.m⁻².j⁻¹)	0,17	0,33	0,27	0,23
U(V_i Si)	0,03	0,05	0,04	0,04
V_i Cs (g.m⁻².j⁻¹)	0,12	0,31	0,22	0,19
U(V_i Cs)	0,02	0,04	0,04	0,04
V_i Mo (g.m⁻².j⁻¹)	0,18	0,38	0,29	0,26
U(V_i Mo)	0,03	0,05	0,05	0,05

Tableau V-20. Vitesses initiales d'altération de B, Li, Si, Cs et Mo pour l'échantillon de verre SON68 non irradié ainsi que pour ceux irradiés avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV. L'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance à 95% (k=2).

En accord avec la Figure V-19, l'irradiation provoque une augmentation de la vitesse initiale d'altération par un facteur proche de 2 (Tableau V-20). Cette augmentation est perceptible sur l'ensemble des éléments B, Li, Cs et Mo relâchés en solution.

Au delà d'une fluence de $1,3 \times 10^{12}$ Au/cm², l'irradiation provoque un relâchement instantané de l'ensemble des éléments (B, Li, Si, Cs et Mo) quantifiés pas ICP-MS. Un phénomène similaire a été constaté pour le verre ISG irradié avec les deux plus fortes

doses d'ions Au ou bien avec des ions He, bien que les analyses XPS n'aient montré aucune variation de la composition chimique dans la surface des échantillons irradiés avec des ions He. Il est donc peu probable que le relâchement instantané mesuré soit dû à une migration des ions au cours de l'irradiation He ou Au, d'autant plus qu'il concerne l'ensemble des éléments quantifiés par ICP-MS. Les fluences de $1,3 \times 10^{13}$ Au/cm² et $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm² correspondent respectivement à des dépôts d'énergie nucléaire moyenne (calculée sur toute l'épaisseur irradiée) de $2,8 \times 10^{20}$ keV/cm³ et $1,4 \times 10^{21}$ keV/cm³ dans le verre SON68. Le relâchement instantané et l'augmentation de la vitesse initiale d'altération se produisent dans un intervalle de dose qui est très proche de la valeur de dose nucléaire (1×10^{21} keV/cm³) pour laquelle nous avons mesuré une stagnation de la baisse de dureté et de la densité après irradiation avec des ions Au. Ce seuil correspond également à la saturation des modifications structurales observées sur des spectres Raman de verres borosilicatés irradiés ou dopés [98]. Bien que le relâchement instantané continue de croître avec la dose, l'augmentation de la vitesse d'altération fait apparaître un seuil de saturation à partir de la fluence de $1,3 \times 10^{13}$ Au/cm². Le relâchement instantané et l'augmentation de la vitesse affectant le verre SON68 semblent donc être une conséquence directe de l'endommagement créé par les ions Au (ou He et Au dans le cas du verre ISG). Nous pouvons ajouter que le relâchement du bore est environ quatre fois plus important dans le verre ISG non irradié (environ 1,6 g/m² à 2 jours) comparé au verre SON68 non irradié (environ 0,4 g/m² à 2 jours). Cette différence de relâchement pourrait être liée à la masse volumique initiale des verres. La masse volumique du verre ISG (2,55 g/cm³) est plus faible que celle du verre SON68 (2,74 g/cm³). À volume égal, le nombre d'atome à hydrolyser est donc moins important pour le verre ISG. De plus le verre SON68 contient une multitude d'oxydes qui permettent certainement d'accentuer sa durabilité chimique. Après irradiation avec une fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm², le relâchement du bore à 2 jours devient sept à huit fois plus élevé dans le verre ISG comparé au verre SON68. L'accentuation de cet écart pourrait être due au gonflement plus important du verre ISG par rapport au verre SON68 irradié. La baisse de densité mesurée à la fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm² est de -2,7 % pour le verre ISG et de -2,0 % pour le verre SON68. Après irradiation avec des ions Au, le nombre d'atome à hydrolyser diminue donc de façon plus significative dans le verre ISG que dans le verre SON68. Une augmentation de la surface réactive dans chacun des échantillons irradiés peut aussi expliquer l'augmentation de la vitesse

initiale d'altération. Cette surface réactive pourrait être causée par des volumes libres (nano cavités) au sein de la zone irradiée ou bien par des fissures de tailles nanométriques dans la zone endommagée par l'irradiation. L'étude à l'échelle nanométrique de la morphologie du verre irradié aurait été intéressante à explorer.

L'épaisseur de la couche d'altération du verre SON68 et ISG calculée à partir de la perte de masse du bore à 2 jours reste inférieure à 700 nm quelque soit l'échantillon non irradié ou irradié avec des ions Au. Des prélèvements effectués au cours de la première journée d'altération permettraient de déterminer si l'augmentation de la quantité de B, Li, Si, Cs et Mo relâchée est due à un relâchement instantané intervenant dans la première heure de lixiviation ou à une augmentation beaucoup plus importante de la vitesse initiale d'altération dans les 700 premiers nanomètres que dans le reste de la couche irradiée (1,6 μm). Le suivi de la vitesse de dissolution en fonction de l'évolution de la profondeur d'une nanoindentation préalablement irradié puis lixivié dans un milieu fortement basique [169] pourrait apporter un élément de réponse à ce sujet. Cette technique permettrait en outre d'estimer la profondeur réelle endommagée (à l'échelle nanométrique) par les ions He ou Au.

2.2.2. Caractérisation de la couche d'altération

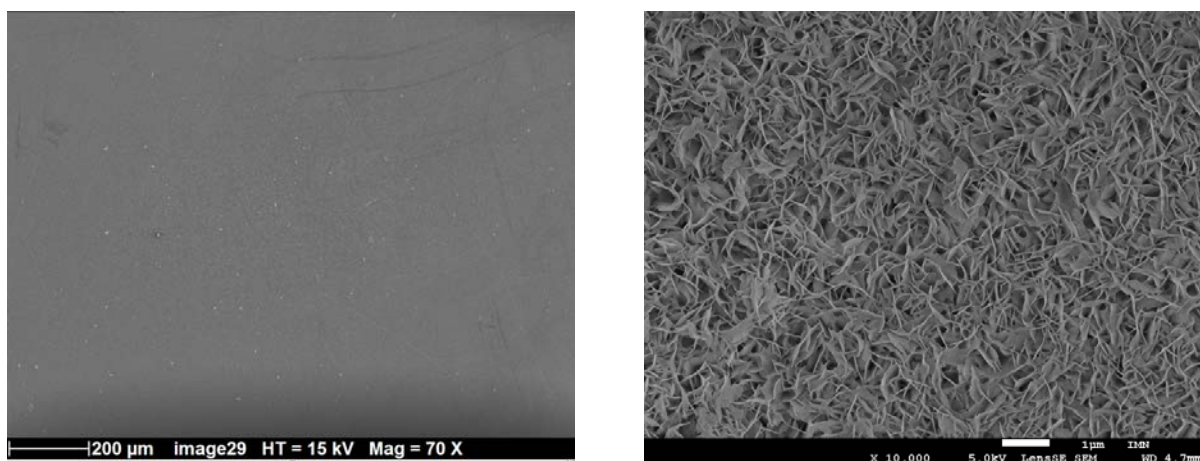


Image V-11. Images MEB de la couche d'altération formée sur la surface de l'échantillon de verre SON68 préalablement irradié avec des ions Au à la fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm².

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	3,6	0,0
Al ₂ O ₃	8,6	0,0
SiO ₂	27,9	0,1
P ₂ O ₅	1,7	0,1
ClO	0,2	0,0
CaO	2,3	0,0
Cr ₂ O ₃	0,1	0,0
Fe ₂ O ₃	6,7	0,0
NiO	1,2	0,2
ZnO	14,3	0,0
ZrO ₂	4,2	0,6
MoO ₃	0,4	0,3
Total	71,2	0,1

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	4,1	0,1
Al ₂ O ₃	7,8	0,0
SiO ₂	27,9	0,1
P ₂ O ₅	1,5	0,3
ClO	0,3	0,0
CaO	2,5	0,1
Cr ₂ O ₃	0,1	0,0
Fe ₂ O ₃	7,2	0,0
NiO	1,1	0,1
ZnO	13,0	0,2
ZrO ₂	4,2	0,1
MoO ₃	0,3	0,1
Total	69,7	0,0

Tableau V-21. Composition chimique de la couche d'altération formée dans un échantillon de verre SON68 non irradié (tableau de gauche) et dans un échantillon irradié avec une fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm² (tableau de droite).

Tout comme l'irradiation avec des particules alpha, les analyses EDX montrent que l'irradiation avec des ions Au ne modifie pas la composition chimique de la couche d'altération. La surface de la couche d'altération est uniforme, avec une texture feuilletée qui caractérise une précipitation-condensation de Si. L'épaisseur de la couche d'altération a été estimée à partir de la perte de masse des échantillons entre le début et la fin des tests de lixiviations (Tableau V-22).

Fluence (Au/cm ²)	Perte de masse (mg)	Perte de masse (g/m ²)	Épaisseur de la couche d'altération (µm)
non irradié	2,40	10,0	3,9
$1,3 \times 10^{12}$	2,50	8,8	3,5
$1,3 \times 10^{13}$	2,80	12,0	4,7
$6,4 \times 10^{13}$	2,40	10,3	4,1

Tableau V-22. Épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la pesée avant et après 236 jours de lixiviation des échantillons du verre SON68 non irradié, et irradié avec des ions Au de 7 MeV.

L'épaisseur de la couche d'altération après 236 jours de lixiviation du verre SON68 irradié avec des ions Au (Tableau V-22) est légèrement inférieure avec celle mesurée dans le verre irradié aux ions He et lixivié pendant 260 jours (Tableau V-14). Le fait que l'épaisseur soit plus élevée à 260 jours comparé à 236 jours confirme que l'altération des échantillons de verre SON68 n'a pas atteint le régime de saturation. Pour une durée

de lixiviation équivalente (100 jours par exemple), les pertes de masses du bore sont similaires quelque soit le verre non irradié, ou irradié avec des ions He ou Au (cf. Annexes). Cela montre que l'irradiation d'une faible épaisseur avec des ions He ou Au n'a pas d'effet sur la durabilité chimique à long terme du verre.

2.3. Conclusion

Nous avons étudié l'effet des irradiations (He 1 MeV et Au 7 MeV) sur la durabilité chimique de deux compositions de verre borosilicatés que sont le verre ISG et le verre nucléaire SON68. Sachant que le premier est constitué par les 6 oxydes majoritaires contenus dans le verre SON68, nous avons pu constater de fortes similitudes entre le comportement mécanique et les variations macroscopiques des deux types de verre. Des similitudes ont également été constatées sur la durabilité chimique du verre irradié, avec des effets beaucoup plus accentués selon la composition du verre et la nature de l'irradiation.

La lixiviation des échantillons de verre ISG irradiés avec des particules alpha montre d'une part une augmentation de la quantité de B et de Si relâchés en solution au cours des premières heures de la lixiviation, et d'autre part une augmentation de la vitesse initiale d'altération par un facteur 2. Ces mêmes phénomènes semblent se reproduire pour les échantillons irradiés avec des ions Au, mais de façon plus prononcé. En effet, après irradiation avec des ions Au, la quantité de bore et de silicium relâchée en solution après 2 jours de lixivation est environ 7 fois plus élevée que celle mesurée pour l'échantillon de verre ISG non irradié. L'effet des ions Au sur la vitesse d'altération n'a pas pu être mesuré du fait de la rapide lixiviation de la couche irradiée des échantillons. De façon analogue à l'altération du verre irradié avec des ions He, il est fort probable que l'irradiation avec des ions Au ait provoqué à la fois un relâchement instantané des éléments au cours des premières heures de la lixiviation ainsi qu'une augmentation de la vitesse d'altération. Une fois la couche irradiée dissoute, l'altération continue avec une vitesse qui est identique à celle du verre non irradié.

Quant au verre nucléaire, sa durabilité chimique est meilleure et plus stable que le verre ISG face aux dégâts d'irradiations. Les changements mesurés au cours de l'altération du verre ISG irradié ne sont pas observés dans le cas du verre SON68 irradié avec des ions He. En effet, les particules alpha n'ont eu aucun impact sur l'altération chimique du

verre SON68. En revanche, la quantité de B, Li, Si, Cs et Mo relâchée en solution par les échantillons irradiés avec des ions Au, est d'environ 2,5 fois plus élevée comparé au verre SON68 non irradié. Par ailleurs, tout comme pour le verre ISG, la vitesse d'altération du verre SON68 irradié avec des ions Au augmente d'un facteur 2. Le relâchement instantané et l'augmentation de la vitesse d'altération peuvent se traduire par une augmentation de la surface réactive dans la zone irradiée. La migration des éléments de la matrice vitreuse vers la surface irradiée est également une piste qui mérite d'être explorée. Néanmoins, il est peu probable que l'irradiation ait provoqué une migration de l'ensemble des traceurs analysés par ICP-MS. En outre, aucun effet de migration n'a été constaté lors des analyses XPS des échantillons de verres irradiés avec des ions He.

Mis à part le verre ISG irradié avec des ions He, les changements observés dans la partie irradiée des échantillons n'influencent pas la durabilité chimique à long terme des verres. En effet, les pertes de masses normalisées et les épaisseurs de couches altérées, mesurées à la fin des tests de lixiviations, sont similaires quelque soit l'échantillon irradié ou non irradié. En ce qui concerne le verre ISG, une baisse de la durabilité chimique a été mesurée pour des échantillons préalablement endommagés par des ions He de 1 MeV. Ces échantillons se caractérisent par la grande épaisseur de leur couche d'altération, estimée à environ 40 μm , ainsi que par la formation d'une couche d'altération dotée d'une texture hétérogène avec notamment une couche externe très riche en zirconium. Les éléments que nous avons à notre disposition ne nous permettent pas de dire si l'origine de la perte de passivation du gel d'altération est imputable aux endommagements créés par les ions He ou à d'autres paramètres (flux, température locale). Les mécanismes et l'origine de la perte de passivation restent inconnus. Des essais de lixiviations sur un nombre d'échantillon beaucoup plus important sont nécessaires pour confirmer un éventuel lien entre la diminution de la durabilité chimique du verre ISG et l'irradiation avec des particules alpha. Néanmoins, ces résultats montrent bien que la diversité des éléments contenus dans le verre de stockage permet non seulement l'élaboration d'un verre capable de confiner une grande quantité de déchets nucléaires mais elle participe également à la préservation de la durabilité chimique à long terme face à l'irradiation alpha.

3. Verre à vitre Planilux

3.1. Effet des ions He 1 MeV et des ions Au 7 MeV

Les figures suivantes reportent les pertes de masse normalisées du silicium en fonction de la durée d'altération d'échantillons d'échantillons de verre Planilux non irradiés, et irradiés par des ions He ou par des ions Au.

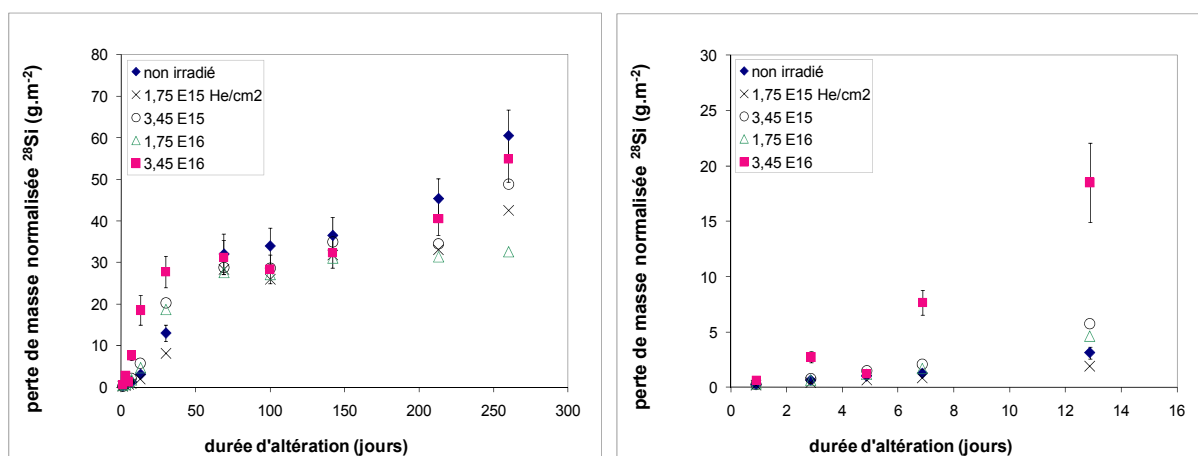


Figure V-20. Perte de masse normalisée de Si au cours de l'altération d'échantillons du verre Planilux ayant été irradiés avec différentes fluences d'ions He de 1MeV. La figure de droite reporte les mesures obtenues au cours des deux premières semaines de la lixiviation.

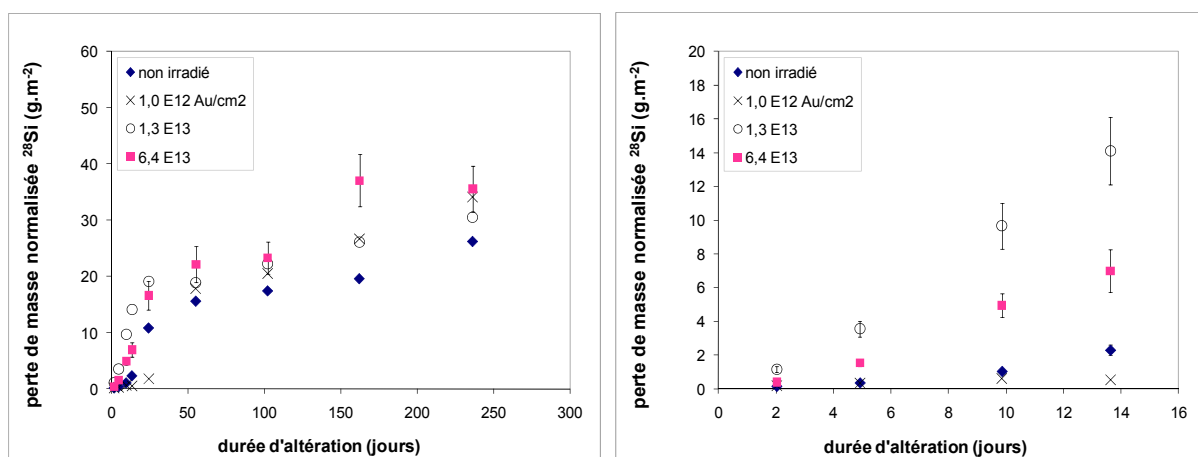


Figure V-21. Perte de masse normalisée de Si au cours de l'altération d'échantillons du verre Planilux ayant été irradiés avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV. La figure de droite reporte les mesures obtenues au cours des deux premières semaines de la lixiviation.

L'effet des irradiations alpha et des ions lourds sur l'altération chimique du verre Planilux est sensiblement différent de celui observé pour les verres ISG et SON68. Tout d'abord, nous ne constatons pas de relâchement instantané du silicium lors de la lixiviation des échantillons de verre Planilux irradiés. Les échantillons irradiés avec une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm² ou bien avec $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm² présentent une augmentation significative de la vitesse initiale d'altération, d'environ un facteur 4 à 9 durant les deux premières semaines d'altération. Un phénomène similaire mais moins prononcé a été observé dans le cas des échantillons de verres ISG et SON68 selon la nature de l'irradiation. Il est cependant difficile d'estimer l'épaisseur de la couche altérée à partir des pertes de masses normalisées du silicium puisqu'une partie du silicium relâchée par le verre Planilux se retrouve sous forme de précipités (Image V-15) dans la solution de lixiviation. Il n'est donc pas possible de savoir si l'augmentation de la vitesse d'altération se limite à l'épaisseur de la couche irradiée de l'échantillon ou si elle s'étend au delà de la zone irradiée. Compte tenu des erreurs de mesures liées à la précipitation du silicium en solution, la perte de masse de l'échantillon non irradié se situe à une valeur comprise entre 40 et 60 g/m². Nous pouvons ainsi noter que la perte de masse de l'échantillon irradié avec des ions He ou Au rejoint celle de l'échantillon non irradié après une durée de lixiviation proche de 60 jours. Ainsi, bien que les irradiations aient modifié la vitesse initiale d'altération du verre Planilux, la durabilité chimique à long terme reste préservée. Aucune variation n'ayant été observée concernant la densité du verre Planilux irradié, l'augmentation de la vitesse initiale d'altération peut être attribuée à la formation de points faibles (oxygènes non pontants), en raison de la dépolymérisation du réseau silicaté constatée par les analyses Raman, ou à une augmentation de la surface réactive. La formation de nano cavités ou de nano fissures pourrait également être à l'origine de l'augmentation de la vitesse initiale d'altération bien que les analyses MEB n'aient révélé aucun effet sur la microstructure des échantillons irradiés. Des analyses par MET auraient pu apporter de précieuses informations sur la morphologie des échantillons après irradiations.

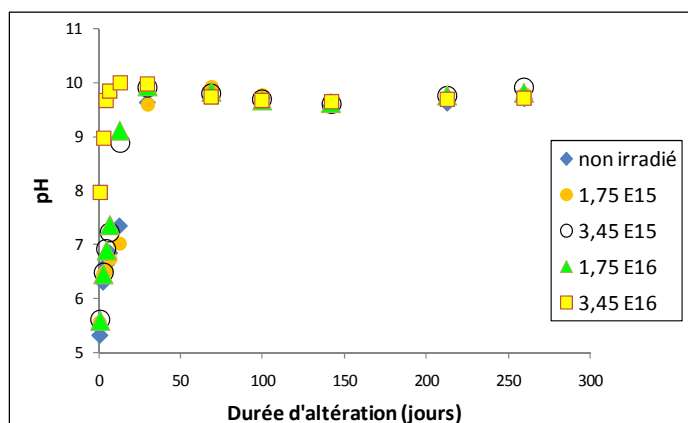


Figure V-22. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons de verre Planilux irradiés avec des ions He de 1 MeV puis altérés en mode statique dans une eau ultra pure à 90°C.

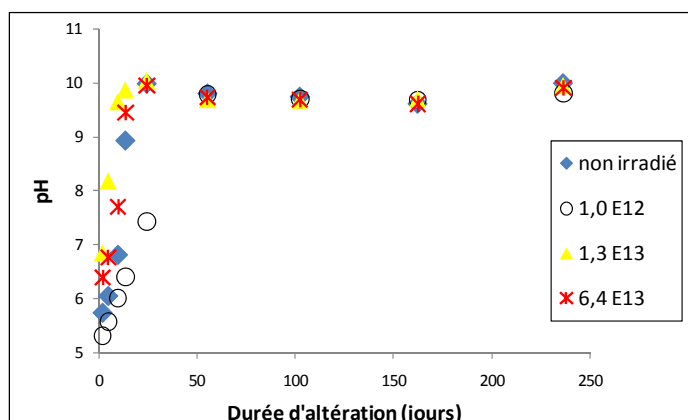


Figure V-23. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons de verre Planilux irradiés avec des ions Au de 7 MeV puis altérés en mode statique dans une eau ultra pure à 90°C.

Le pH des solutions de lixiviation augmente avec la durée d'altération et sature à une valeur comprise entre 9,8 et 10 après 50 jours d'altération. On peut cependant noter que l'augmentation du pH est plus rapide pour les échantillons irradiés avec les plus fortes doses, en bon accord avec les données de relâchement du Si. Cela montre que les irradiations aux plus fortes doses provoquent une certaine fragilisation de la structure vitreuse, notamment celle de la silice, vis-à-vis de la dissolution aqueuse. Cette fragilisation pourrait également être due à l'apparition de nano fractures lors de l'irradiation, ce qui augmenterait donc la surface réactive. Une éventuelle fissuration sous irradiation peut être une conséquence directe des interactions électronique et nucléaire avec la matière. Elle peut aussi être liée aux paramètres d'irradiations (flux et température locale élevés).

3.1.1. Caractérisation de la couche d'altération

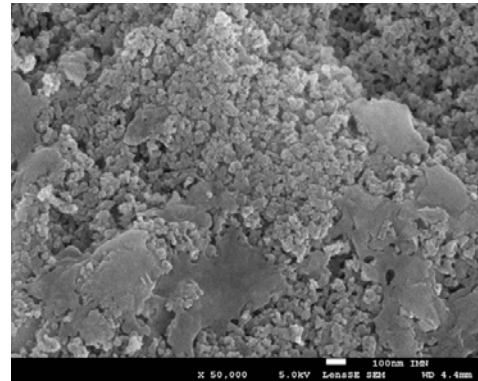
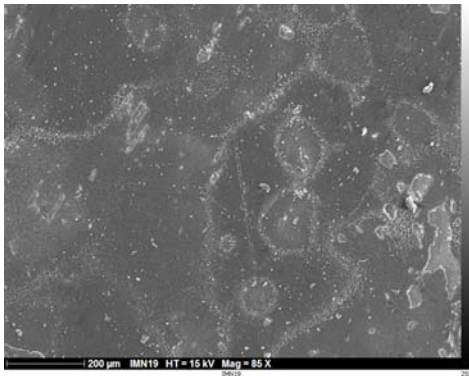


Image V-12. Image MEB de la couche d'altération formée sur la surface d'un échantillon du verre Planilux non irradié après 260 jours de lixiviation.

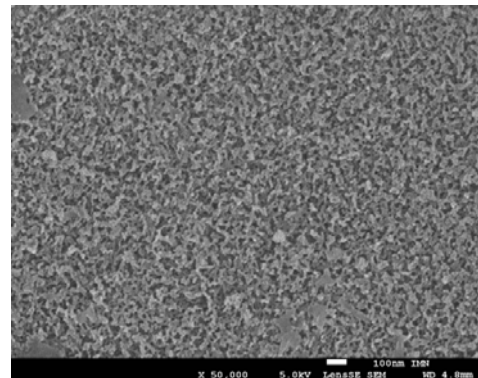
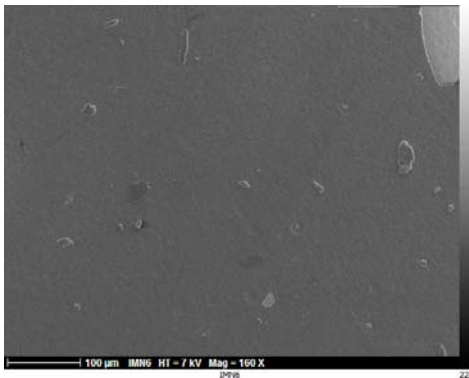


Image V-13. Image MEB de la couche d'altération formée sur la surface d'un échantillon du verre Planilux irradié à la fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm² puis lixivié pendant 260 jours.

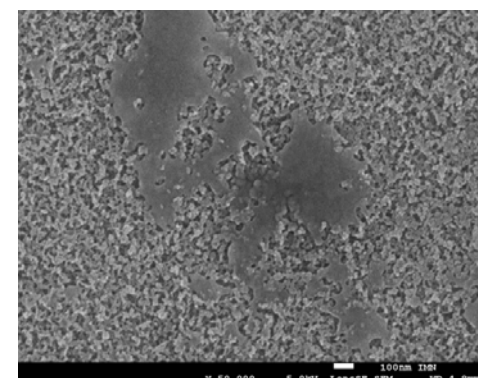
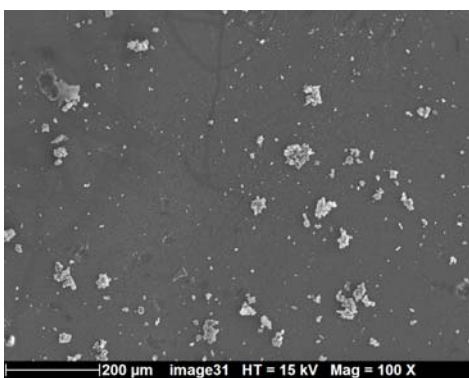


Image V-14. Image MEB de la couche d'altération formée sur la surface d'un échantillon du verre Planilux irradié à la fluence de $6,4 \times 10^{13}$ Au/cm² puis lixivié pendant 236 jours.

Que ce soit pour l'échantillon de référence ou pour les échantillons irradiés avec des ions He ou Au, nous retrouvons une couche d'altération granuleuse avec une même

composition chimique. Des précipités sont visibles sur la pellicule d'altération de l'ensemble des échantillons lixiviés. Les tableaux suivants reportent la composition chimique de la couche d'altération ainsi que la composition des précipités blanchâtres qui sont visibles sur l'Image V-12 et l'Image V-14.

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	0,8	0,1
MgO	9,9	0,6
Al ₂ O ₃	4,2	0,4
SiO ₂	68,2	5,2
CaO	4,2	0,3
Total	87,0	6,2

(a)

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	0,4	0,0
MgO	14,5	0,9
Al ₂ O ₃	1,2	0,1
SiO ₂	36,4	1,8
CaO	0,8	0,1
Total	53,2	2,7

(b)

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	0,6	0,1
MgO	5,1	0,5
Al ₂ O ₃	5,9	0,5
SiO ₂	72,0	2,5
CaO	4,6	0,3
Total	88,7	3,9

(c)

Oxyde	% Massique	Écart-type
Na ₂ O	15,0	0,1
MgO	4,5	0,1
Al ₂ O ₃	1,2	0,0
SiO ₂	80,7	0,2
CaO	9,4	0,1
Total	110,8	0,2

(d)

Tableau V-23. Composition chimique de la couche d'altération formée dans un échantillon de verre Planilux: (a) non irradié, (b) irradié à la fluence de $3,45 \times 10^{15}$ He/cm². Le tableau c) reporte la composition chimique des zones blanchâtres observées sur l'Image V-12. Le tableau d) contient la composition du verre non altéré.

Comparé au verre non altéré, la composition chimique de la pellicule d'altération est moins riche en Na et Ca alors que les éléments Si, Mg et Al y sont présents en plus grandes quantités. Aucune différence n'a été constatée entre la composition chimique des échantillons non irradiés et irradiés. L'ensemble des échantillons présente des zones blanchâtres qui sont bien visibles sur l'Image V-12. Il s'agit d'agglomérats de gel d'altération dispersés sur la surface de l'échantillon au cours du séchage. Les précipités apparaissant sur la pellicule d'altération de l'Image V-14 ont été constatés sur l'ensemble des échantillons lixiviés. Majoritairement constitués de Si et de Mg (Tableau V-23-b), il s'agit de cristaux qui se trouvent dans les solutions de lixiviations. Les solutions contiennent également des précipités et des cristaux sous formes d'aiguilles visibles à l'œil nu. Nous les avons prélevé puis analysé par MEB et EDX (Image V-15 et Image V-16).

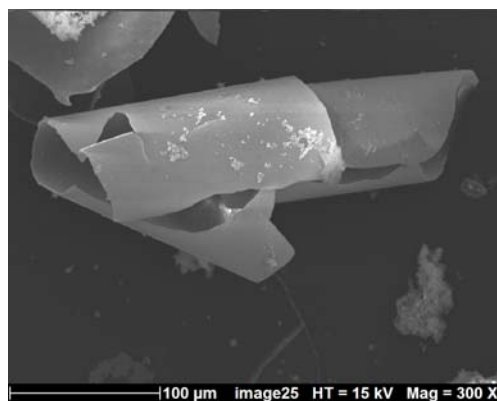


Image V-15. Images MEB de précipités contenus dans les solutions de lixiviations des échantillons de verres Planilux altérés pendant une durée comprise entre 236 et 260 jours.

Les précipités, sous formes de feuillets enroulés sur eux-mêmes, correspondent à une partie de la couche d'altération qui s'est décapée et qui s'est retrouvée en solution. Les solutions de lixiviation contiennent également du calcite (Image V-16 et Tableau V-24).

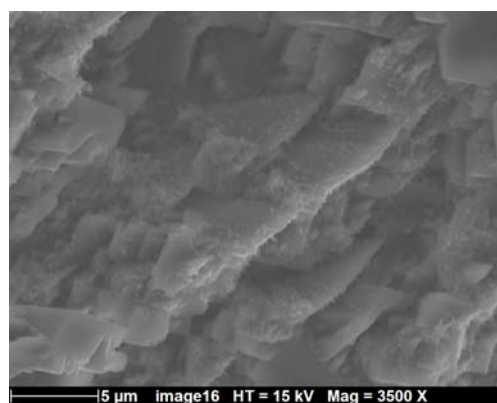
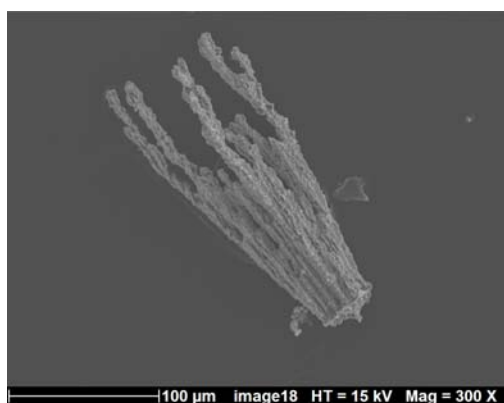


Image V-16. Observation de calcites de formule CaCO_3 provenant des solutions de lixiviations d'échantillons de verre Planilux.

Élément	% Atomique	Écart-type
Na	0,7	0,4
Mg	0,0	0,0
Al	0,0	0,0
Si	1,21	0,4
Ca	16,7	4,2
C	26,0	2,1
O	52,9	1,9

Tableau V-24. Composition chimique des cristaux observés sur l'Image V-16. La composition indique qu'il s'agit bien de la calcite de formule CaCO_3 .

Une partie du carbone ayant donné lieu à la formation de calcite provient de la dissolution du CO₂ de l'air. Des traces de carbone ont également été détectées dans le verre non lixivié au cours des analyses par spectroscopie Raman.

Fluence (He/cm ²)	Perte de masse (mg)	Perte de masse (g/m ²)	Épaisseur de la couche d'altération (µm)
non irradié	8,38	80,6	32,0
1,45x10 ¹⁵	8,89	75,3	29,9
3,45x10 ¹⁵	9,80	81,7	32,4
1,75x10 ¹⁶	9,71	75,9	30,1
3,45x10 ¹⁶	9,35	71,4	28,3

Tableau V-25. Épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la perte de masse obtenue par la pesée avant et après les expériences de lixiviations des échantillons du verre Planilux non irradié ou irradié avec des ions He.

Fluence (Au/cm ²)	Perte de masse (mg)	Perte de masse (g/m ²)	Épaisseur de la couche d'altération (µm)
non irradié	10,50	41,2	16,3
1,0x10 ¹²	8,50	43,1	17,1
1,3x10 ¹³	10,00	42,0	16,7
6,4x10 ¹³	9,20	45,8	18,2

Tableau V-26. Épaisseur de la couche d'altération calculée à partir de la perte de masse obtenue par la pesée avant et après les expériences de lixiviations des échantillons du verre Planilux non irradié ou irradié avec des ions Au.

La perte de masse obtenue par pesée en fin de lixiviation des échantillons irradiés avec des ions He (Tableau V-25) est environ deux fois plus élevée que celle mesurée pour les échantillons irradiés avec des ions Au (Tableau V-26). Ces variations ne sont pas significatives puisqu'une partie de la couche d'altération se trouve sous forme de précipités en solution (Image V-15).

L'épaisseur de la pellicule d'altération de l'ensemble des échantillons Planilux qui ont été irradiés puis altérés a été estimée à partir des images MEB (Image V-17).

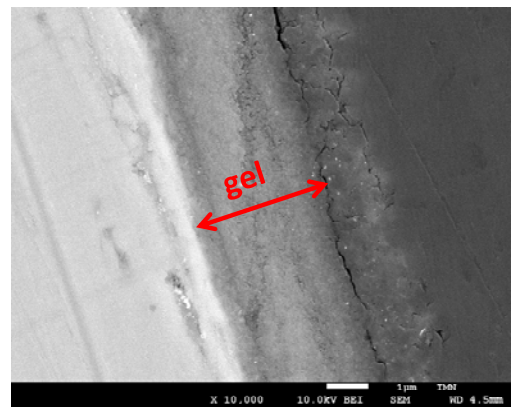
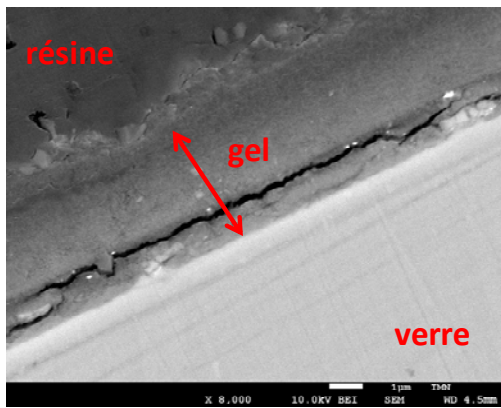


Image V-17. Couche d'altération (à 236 et 260 jours) observée par MEB sur des coupes de profils d'un échantillon de verre Planilux non irradié (image de gauche) et d'un échantillon de verre irradié avec une fluence de $3,45 \times 10^{16}$ He/cm².

Les irradiations n'ont pas d'effet sur l'épaisseur de la couche altérée. L'épaisseur de la couche d'altération mesurée par MEB est comprise entre 2 et 3 μm quelque soit l'échantillon irradié ou non irradié. Cette épaisseur est inférieure à celle déterminée à partir de la pesée des échantillons avant et après lixivation (Tableau V-25 et Tableau V-26). Cela peut s'expliquer par le fait qu'une majeure partie de la couche altérée s'est détachée et se trouve en solution (Image V-15).

4. Silice vitreuse Spectrosil 2000

4.1. Effet des ions He 1 MeV

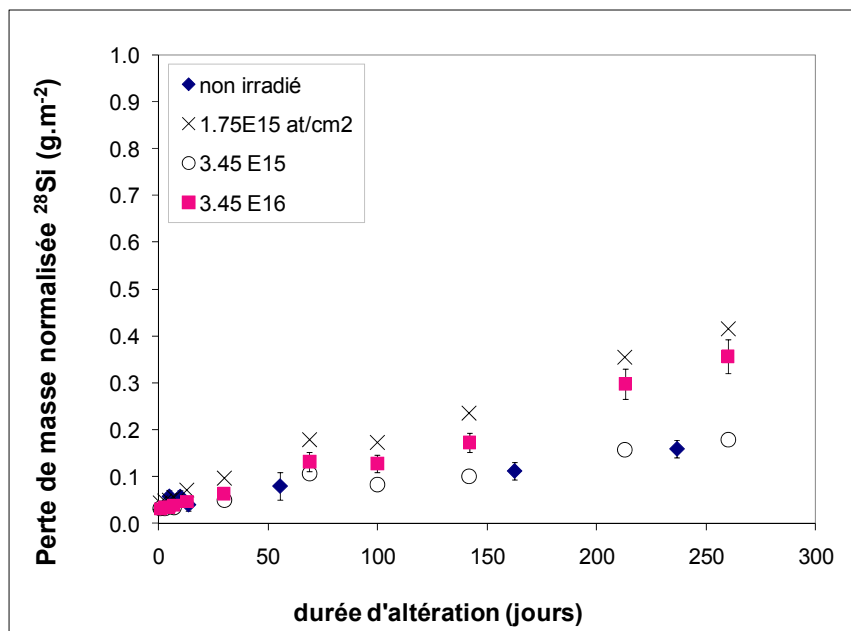


Figure V-24. Pertes de masse normalisées du silicium mesurées lors de la lixiviation d'échantillons de verre Spectrosil 2000 non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions He de 1 MeV.

Le verre spectrosil possède une très bonne durabilité chimique comparé aux autres compositions de verres étudiés dans les paragraphes précédents. Son réseau silicaté est principalement constitué d'espèces Q^4 qui rend la structure vitreuse plus résistante à l'hydrolyse. Après 260 jours de lixiviation, la concentration de silice en solution est comprise entre 1 et 4 mg/L quelque soit l'échantillon irradié ou non irradié, ce qui laisse penser qu'on est loin de la saturation vis-à-vis de la silice amorphe. Les quantités de silicium relâchées restent très faibles et se situent à des valeurs proches de la limite de détection de l'ICP-MS. Les particules alpha n'ont pas d'impact significatif sur l'altération du verre Spectrosil bien qu'elles aient engendré une densification de +3,2% et une polymérisation du réseau silicaté.

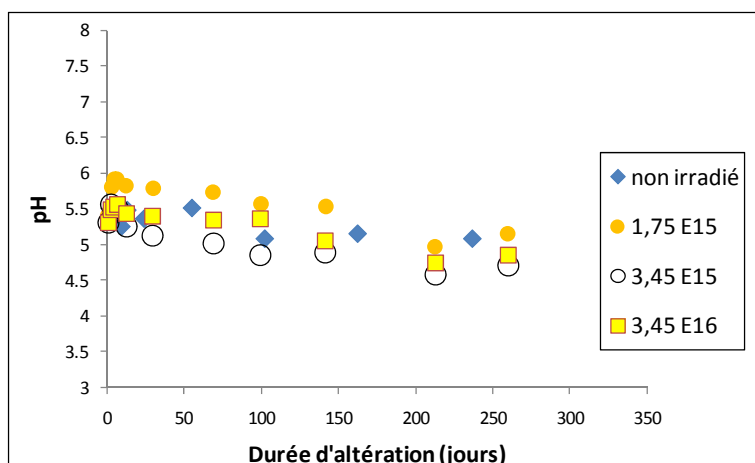


Figure V-25. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons de verre Spectrosil irradiés avec des ions He de 1 MeV.

L'évolution du pH de la solution de lixiviation de l'échantillon de référence est similaire à celle des échantillons irradiés. Nous pouvons noter une diminution progressive du pH au cours de la lixiviation. Cette baisse pourrait partiellement être à la dissolution du CO₂ atmosphérique ($H_2O + CO_2 = HCO_3^- + H^+$).

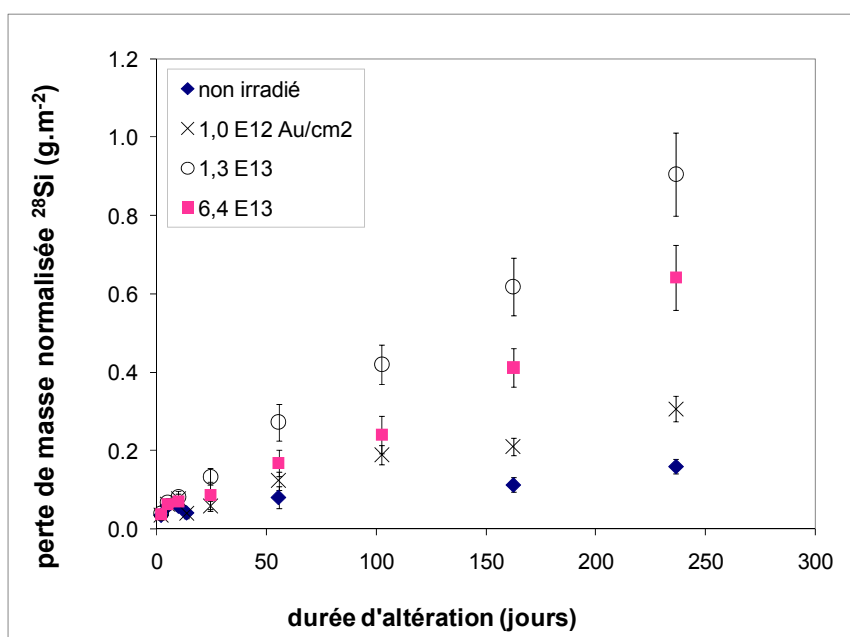


Figure V-26. Perte de masse normalisée de Si obtenue lors de la lixiviation d'échantillons de verre Spectrosil 2000 non irradié, et irradié avec différentes fluences d'ions Au de 7 MeV.

Contrairement à ce qu'on a pu observer dans le cas de l'irradiation avec des ions He, l'irradiation avec des ions Au a un effet sur l'altération chimique du verre Spectrosil. Les échantillons irradiés s'altèrent plus vite que l'échantillon non irradié. Ces variations

sont probablement dues à la fissuration des échantillons observée au microscope optique (Image IV-4) et donc à l'augmentation de la surface réactive. Ainsi, après 236 jours d'altération le verre continue de se dissoudre avec une vitesse élevée. La concentration en silice à 236 jours est comprise entre 0,6 et 4 mg/L. Cette valeur reste loin de la concentration de saturation.

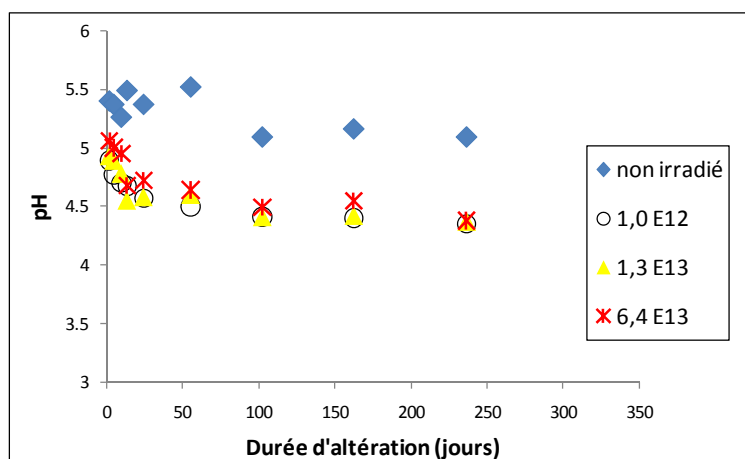


Figure V-27. Évolution du pH des solutions de lixiviations des divers échantillons du verre Spectrosil irradiés avec des ions Au de 7 MeV.

Les valeurs de pH mesurées ont tendance à baisser légèrement avec la durée de lixiviation, aussi bien pour le verre non irradié que pour les échantillons irradiés. Le pH de la solution contenant l'échantillon non irradié reste supérieur aux solutions contenant les échantillons irradiés. Toutefois les variations relatives restent similaires avec la durée de la lixiviation. La différence provient uniquement de la première mesure. La modification de l'extrême surface (premières couches) des échantillons irradiés pourrait être à l'origine d'une baisse soudaine du pH au cours des premières heures de la dissolution. La dissolution du CO₂ atmosphérique pourrait, quant à elle, expliquer la diminution progressive du pH avec la durée de lixiviation.

5. Conclusion

La durabilité chimique a été étudiée pour quatre compositions de verres soumis à de l'irradiation alpha de 1 MeV ou bien à des ions Au de 7 MeV. Nous avons vu dans le chapitre précédent que ces deux types de particules modifient les propriétés

mécaniques (dureté et module d'Young réduit), macroscopique (densité) et structurales des échantillons étudiés. L'objectif de cette démarche était de mesurer l'impact de ces modifications sur la durabilité chimique du verre nucléaire. L'étude s'est tout d'abord portée sur un échantillon de verre borosilicaté à six oxydes nommée ISG. Ce verre a l'avantage d'avoir à la fois une composition simple, mais aussi un comportement mécanique (dureté et module d'indentation) et macroscopique (densité) sous irradiation qui est similaire à celui du verre nucléaire.

L'irradiation avec des ions He de 1 MeV provoque un relâchement plus important des éléments B et Si mesurés au cours des premières heures de la lixiviation du verre ISG, et une augmentation de la vitesse d'altération par un facteur 2. L'amplitude de ces effets est plus importante avec des ions Au. Les échantillons de verre ISG irradiés avec des ions Au se sont altérés beaucoup plus rapidement que les échantillons irradiés avec des ions He.

Le verre nucléaire est quant à lui plus résistant face aux irradiations. Sa durabilité chimique n'est pas modifiée dans la gamme de dose alpha étudiée. Dans le cas des irradiations avec des ions Au, les pertes de masses normalisées des éléments B, Li, Si, Cs, Mo révèlent un relâchement instantané des traceurs au cours des premières heures de la lixiviation. Ce relâchement instantané semble être moins important pour le verre SON68 que pour le verre ISG. En outre, la vitesse d'altération des échantillons de verre SON68 irradiés avec des ions Au est 2 fois plus élevée que celle du verre non irradié. Ces modifications mettent en évidence soit une augmentation de la surface réactive (volumes libres, nano cavités, nano fissures) soit une migration de l'ensemble des éléments B, Li, Si, Cs, Mo après irradiation. L'origine de ces modifications pourrait être liée au gonflement du verre sous irradiation ou bien aux paramètres d'irradiations (flux, température, effet de charge). Toutefois, l'épaisseur irradiée du matériau est très faible et cela reste sans conséquence majeure vis-à-vis de la durabilité chimique à long terme du verre. Une fois la couche irradiée lixiviée, l'altération se poursuit avec la même vitesse que celle d'un échantillon non irradié et l'altération semble être contrôlée par le mécanisme d'hydrolyse-condensation. Les épaisseurs de couches altérées, mesurées en fin d'altération, sont similaires pour les échantillons irradiés ou non irradiés, mis à part le verre ISG irradié avec des ions He. En effet, en fin d'expérience de lixiviation, les

échantillons irradiés avec des ions He possèdent une couche altérée deux fois plus élevée que celle mesurée dans le verre non irradié. Cette baisse de durabilité chimique intervient sur une épaisseur de couche qui est indépendante de la profondeur irradiée des échantillons. Son origine reste donc indéterminée, et ne peut à l'heure actuelle, être liée aux processus électroniques ou nucléaires de l'irradiation. Des études de lixiviations sur un plus grand nombre d'échantillons sont nécessaires pour établir une éventuelle corrélation entre les dégâts d'irradiations et la diminution de la durabilité chimique du verre ISG sous irradiation alpha.

Contrairement au verre ISG et au verre SON68, le verre Planilux ne présente pas de relâchement instantané sous irradiations. L'irradiation avec des ions He ou Au impacte surtout la vitesse initiale d'altération du verre Planilux. En effet les échantillons Planilux irradiés aux plus fortes doses d'ions He ou Au voient leur vitesse initiale d'altération augmenter d'un facteur 4 à 9 jusqu'à une durée de lixiviation proche de 60 jours. Au delà de cette durée, l'altération semble être régie par le mécanisme d'hydrolyse-condensation et la perte de masse est de même ordre de grandeur quelque soit l'échantillon irradié ou non irradié. Les variations observées pour le verre Planilux pourraient être dues à la dépolymérisation du réseau silicaté ou bien à une éventuelle fissuration dans la zone irradiée de l'échantillon.

L'effet de l'irradiation alpha ainsi que des ions lourds a également été mesurée pour la silice vitreuse Spectrosil 2000. Parmi les quatre compositions de verres étudiés, le verre de silice est celui qui présente la meilleure durabilité chimique. Les ions He n'ont pas d'impact sur la durabilité de la silice vitreuse. L'augmentation des vitesses d'altérations observées dans le cas des irradiations avec des ions Au, est quant à elle, probablement due à l'augmentation de la surface spécifique du verre suite à l'apparition de fissures dans la surface irradiée de l'échantillon.

6. Perspectives

Les échantillons de verre ISG irradiés avec des ions Au se sont altérés beaucoup plus vite que les échantillons irradiés avec des ions He. La couche irradiée s'est altérée avant

même le premier prélèvement. Pour étudier l'effet des irradiations Au sur la vitesse d'altération du verre ISG il aurait fallu refaire des tests de lixiviations en mode statique et réaliser plusieurs prélèvements au cours des 10 premières heures de l'altération. Il aurait d'ailleurs été souhaitable de répéter ceci sur les deux compositions de verres ISG et SON68 irradiés avec des ions He et Au afin d'augmenter la statistique des résultats de mesures.

Un relâchement instantané des éléments traceurs au cours des premières heures de la lixiviation et une augmentation de la vitesse d'altération ont été constatées. Il aurait été intéressant de refaire ces mesures en mode statique sur des verres dopés afin de voir si les modifications que nous avons observé ne sont pas liées aux paramètres d'irradiations (flux, température, effet de charge etc.). L'analyse par RBS et XPS de la surface irradiée par des ions Au aurait permis de mesurer une éventuelle migration des éléments de la matrice vitreuse. Une migration des ions vers la surface irradiée de l'échantillon peut expliquer l'augmentation instantanée des éléments traceurs dans les solutions de lixiviations. Cependant, la migration des ions reste peu plausible puisque d'une part le relâchement concerne l'ensemble des éléments traceurs, et d'autre part les analyses XPS n'ont révélé aucun effet de migration dans les échantillons irradiés avec des ions He.

L'irradiation d'une faible épaisseur (de 1,5 μm à 3,3 μm) n'a pas eu d'impact sur la durabilité chimique à long terme des échantillons. Il aurait été intéressant d'irradier une plus grande épaisseur de verre (avec des ions Kr de fortes énergies par exemple), de réaliser des tests de lixiviation en mode statique et de voir si cela a un impact sur l'épaisseur de la couche altérée une fois le régime de saturation atteint. Bien que cela contraigne de travailler dans un régime d'irradiation différent (régime de trace), cela aurait permis de savoir si l'irradiation a un impact sur le rôle passivateur du gel.

Des doutes persistent sur l'origine de la baisse de durabilité chimique des échantillons de verre ISG irradiés avec des ions He de 1 MeV. En effet, les images MEB montrent la formation d'un gel d'altération deux fois plus épais (environ 40 μm) dans les échantillons de verres ISG irradiés avec des ions He comparés à l'échantillon non irradié. Pour clarifier ce point, il serait intéressant de reprendre les études de durabilité

chimique sur un nombre beaucoup plus important d'échantillons irradiés puis de mesurer l'épaisseur des couches d'altérations une fois le régime de saturation atteint. Des analyses au microscope électronique à transmission auraient apporté de précieuses informations concernant la structure du gel d'altération du verre ISG. La préparation de coupes TEM n'a pas été possible du fait de la fragilité de l'épaisse couche d'altération. Les images MEB font apparaître une formation de gel sous forme de strates bien distinctes indiquant des zones plus ou moins denses dans la couche d'altération. Bien que l'on ne sache pas l'origine exacte des mécanismes ayant entraîné une baisse de la durabilité chimique du verre ISG irradié aux ions He, des analyses par réflectométrie des rayons X à incidence rasante permettraient de savoir si la perte de passivation du gel d'altération est liée à une hétérogénéité de sa densité massique. Par ailleurs, des analyses avec un ICP-MS de haute résolution couplée à un système d'ablation laser permettraient une quantification plus précise des éléments en fonction de la profondeur de la couche d'altération.

Les résultats obtenus avec les verres SON68 et son homologue à composition simplifiée, le verre ISG, montrent que les éléments tels que les produits de fission (e.g. terres rares) joueraient un rôle important de stabilisation de la structure vitreuse malgré des changements des propriétés mécaniques assez similaires. Il serait donc intéressant d'étudier le rôle des produits de fission et d'autres éléments sur la stabilité de la structure vis-à-vis de l'altération aqueuse.

Conclusion générale

Cette thèse est dédiée à la compréhension de l'effet des désintégrations alpha sur le comportement mécanique, structural et chimique du verre nucléaire R7T7. Pour arriver à cette fin, nous avons choisis de porter notre étude sur le verre SON68 et sur trois autres compositions de verres ayant des compositions plus simples : le verre ISG, le verre Planilux® et le verre Spectrosil 2000®. Pour simuler l'effet des particules alpha, les échantillons ont été irradiés avec des ions He de 1 MeV. L'effet des noyaux de recul a été simulé avec des ions Au de 7 MeV. Des irradiations à double faisceaux composés d'ions He et Au ont permis d'étudier l'effet simultané des particules alpha et des noyaux de recul. Enfin, les échantillons ont également été étudiés avec des ions He de 20 MeV pour mesurer l'effet de l'énergie et des pertes par processus électroniques. Cependant aucune variation des propriétés mécaniques, macroscopiques et structurales n'a été observée dans la gamme de dose déposée avec les ions He de 20 MeV.

Les résultats obtenus sont présentés en deux parties. La première partie concerne les propriétés mécaniques, macroscopiques et structurales des verres irradiés. Dans cette étude nous avons pu constater des similitudes dans la variation des propriétés mécaniques des verres SON68, ISG et Planilux. Sous irradiations avec des ions He ou Au, les trois compositions de verre présentent une baisse de dureté et de module d'indentation de même ordre de grandeur, bien que nous ayons pu constater des différences au niveau de leur comportement macroscopique et structurale. En effet les deux types d'irradiations provoquent une baisse de densité dans le verre SON68 et ISG qui peut être attribué à l'augmentation d'espèces BO_3 au détriment d'espèces BO_4 , alors que la masse volumique du verre Planilux reste constante. Les résultats obtenus nous laissent penser que les variations de propriétés mécaniques peuvent être gouvernées à la fois par l'évolution des propriétés macroscopiques (évolution de la masse volumique) et structurales. S'agissant du verre Spectrosil 2000, l'irradiation avec des ions He ou Au engendre une densification qui peut être expliquée par une augmentation de la proportion d'anneaux composés de trois ou de quatre tétraèdres SiO_4 au détriment d'anneaux de plus grandes tailles. L'ensemble de ces résultats montre que les variations

des propriétés mécaniques ne peuvent être uniquement imputées à l'évolution de la structure vitreuse. La variation des propriétés macroscopiques peut également jouer un rôle dans la modification des propriétés mécaniques observées.

En outre, cette première partie nous a également permis de nous intéresser aux mécanismes fondamentaux à l'origine des variations des propriétés mesurées. Les variations des propriétés mécaniques et macroscopiques engendrées par les particules alpha de 1 MeV interviennent à des fluences pour lesquelles l'accumulation des pertes d'énergies par voie nucléaire n'est plus négligeable. Néanmoins, les variations de propriétés mécaniques et macroscopiques sous irradiation alpha sont moins intenses et saturent à des doses nucléaires moins élevées comparées à celles mesurées sous irradiation avec des ions Au. Cela montre bien que les modifications induites par les particules alpha sont différentes de celles induites par les collisions nucléaires des ions lourds. Les pertes d'énergies par voies électroniques ont également un rôle dans la modification des propriétés mécaniques, macroscopiques et structurales. Par ailleurs, les variations et les seuils de saturations mesurées avec des particules alpha simulent mieux les variations de propriétés mécaniques et macroscopiques rapportés dans la littérature pour les verres dopés. Les irradiations à double faisceaux d'ions nous ont permis de discerner l'impact des pertes d'énergies par voies électroniques de celles provoquées par les collisions nucléaires. Les résultats obtenus permettent de confirmer que les modifications causées par les particules alpha proviennent bien de l'effet simultané des pertes d'énergies par processus électronique et nucléaire. En outre, dans une matrice à la fois irradiée par des particules alpha et des ions lourds, les pertes d'énergies par processus électronique des particules alpha ont tendance à minimiser, retarder, voire guérir les effets des chocs balistiques. Comparés à celles provoquées uniquement par des irradiations externes avec des ions lourds, les modifications provoquées par le couplage des particules alpha avec des ions lourds pourraient être plus en adéquation avec celles mesurées dans les verres dopés.

La deuxième partie de ce travail concerne l'effet des irradiations (He 1 MeV et Au 7 MeV) sur la durabilité chimique du verre. Les échantillons de verres irradiés et non irradiés ont été soumis à des tests de lixiviations en mode statique dans une eau ultra pure portée à 90°C. La durabilité chimique du verre SON68 a été comparée à celle du

verre ISG. Les déchets radioactifs contenus dans le verre nucléaire permettent d'augmenter la durabilité chimique mais aussi de renforcer sa stabilité face à l'irradiation. Aucune variation n'a été constatée concernant l'altération du verre SON68 irradié avec des ions He. Cependant, la lixiviation des échantillons du verre SON68 irradiés avec des ions Au met en évidence non seulement un relâchement instantané des éléments B, Li, Si, Mo, Cs au cours des premières heures de la lixiviation, mais aussi une augmentation de la vitesse d'altération par un facteur 2. Un relâchement instantané et une augmentation de la vitesse par un facteur 2 ont également été constatés dans le cas du verre ISG irradié avec des ions He. Un relâchement instantané plus intense (et voire une vitesse d'altération encore plus élevée) a été mis en évidence pour les échantillons du verre ISG irradiés avec des ions Au. Ces modifications peuvent se traduire par une augmentation de la surface réactive dans la zone irradiée ou bien par une migration des éléments de la matrice vitreuse vers la surface irradiée de l'échantillon. L'augmentation de la surface réactive de l'échantillon peut être due à la formation de volumes libres, de nano cavités ou de nano fissures au sein de la zone irradiée dont le volume a augmenté au cours des irradiations. Son origine peut être liée aux pertes d'énergies par voies électronique et nucléaire des particules ou bien aux paramètres d'irradiations (flux important, température locale élevée, effet de charge). La migration de l'ensemble des éléments traceurs au cours de l'irradiation reste néanmoins peu plausible. De plus, aucun effet de migration n'a été constaté lors des analyses XPS d'échantillons irradiés avec des ions He.

Les variations mesurées dans la faible couche irradiée de l'échantillon sont sans conséquences vis-à-vis de la durabilité chimique à long terme du verre. Hormis le verre ISG irradié avec des ions He de 1 MeV, l'épaisseur des couches altérées en fin d'essais de lixiviation (entre 236 jours et 260 jours) sont équivalentes pour les échantillons irradiés et les échantillons non irradiés. L'effet de l'irradiation sur l'altération d'une plus grande épaisseur irradiée aurait été intéressant à étudier.

La durabilité chimique du verre Planilux est quant elle beaucoup plus affectée par l'irradiation. Les échantillons irradiés avec des ions He ou avec des ions Au s'altèrent avec une vitesse beaucoup plus rapide que les échantillons non irradiés. Cette baisse de durabilité chimique pourrait être causée par la dépolymérisation du réseau silicaté, constatée sur les spectres Raman, ou bien par une éventuelle augmentation de la surface réactive au cours des irradiations. Les interactions électroniques ou nucléaires

pourraient être à l'origine d'une éventuelle fissuration dans la zone irradiée de l'échantillon Planilux. Les paramètres d'irradiations (flux, température, effet de charge) pourraient également créer d'éventuelles fissures de tailles nanométriques. Cependant il est important de rappeler que l'imagerie par MEB n'a révélé aucune présence de fissure à l'échelle micrométrique, aussi bien dans les échantillons de verre Planilux que dans les verres ISG ou SON68. Une augmentation de la vitesse d'altération a également été constatée pour le verre Spectrosil soumis à des irradiations avec des ions Au. Les fissures de tailles micrométriques observées dans la zone irradiée du verre Spectrosil 2000 peuvent être à l'origine de l'augmentation des vitesses de relâchement du silicium.

En résumé, L'étude de la durabilité chimique des échantillons irradiés nous a permis de révéler un effet des particules alpha et des ions lourds sur l'altération chimique des verres. Cependant, ces variations ont été observées sur des échantillons irradiés par des ions externes et des flux important qui ne sont pas nécessairement représentatifs des conditions réelles de stockage. Les paramètres d'irradiations (flux, température, effet de charge) pourraient également avoir leurs effets sur les variations des propriétés mécaniques et chimiques constatées.

Références bibliographiques

- [1] Y. Guérin and J. Henckes, "Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium," *Tech. Ing.*, réf. bn3620, 2008.
- [2] B. Bonin, "Les déchets nucléaires: Etat des lieux et perspectives," *EDP Sciences*, 2011, ISBN 9782759800025.
- [3] E. Gasnier, "Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène," Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2013, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00965076>.
- [4] Commissariat à l'énergie atomique, "Le cycle du combustible nucléaire," pp. 1–19, 2002, ISSN 163754, www.cea.fr.
- [5] Andra - Andra, agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, <http://www.andra.fr/> [Accessed: 20-May-2014].
- [6] Andra Sites Aube - "Le stockage."
<http://www.andra.fr/andra-aube/pages/fr/menu4/le-cires/les-dechets-tfa/le-stockage-1098.html> [Accessed: 01-Oct-2014].
- [7] Andra - "Deux centres en exploitation : le CSA et le Cires,"
<http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-solutions-de-gestion/stocker/deux-centres-en-exploitation---le-csa-et-le-cires-76.html>. [Accessed: 01-Oct-2014].
- [8] C. Sombret, "Les verres en tant que structure amorphe, utilisés pour le conditionnement des déchets radioactifs," *J. Nucl. Mater.*, vol. 82, no. 1, pp. 163–171, Jun. 1979.

- [9] OECD and NEA, "Cycles du combustible nucléaire avancés et gestion des déchets radioactifs", Organisation for Economic Co-operation and Development, 2006, ISBN 9789264024878.
- [10] Andra, "Architecture et gestion du stockage géologique," Doss. Argile, 2005, <http://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/266.pdf>.
- [11] Andra, "Options de conception du stockage en formation géologique profonde," 2009, <http://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/394.pdf>
- [12] C. Bauer-Plaindoux, D. Tessier, and M. Ghoreychi, "Propriétés mécaniques des roches argileuses carbonatées: Importance de la relation calcite-argile," *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci.*, vol. 326, no. 4, pp. 231–237, Feb. 1998.
- [13] "Creuset froid : une première mondiale pour les déchets de haute activité - AREVA." <http://www.avea.com/FR/activites-3400/creuset-froid-une-premiere-mondiale-pour-les-dechets-de-haute-activite.html>. [Accessed: 01-Oct-2014].
- [14] B. Bigot and E. Vernaz, "Le conditionnement des déchets nucléaires". Paris: Éd. le Moniteur CEA, 2008, ISBN 978-2-281-11379-2.
- [15] Andra - "Les déchets de haute activité (HA)", <http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-dechets-radioactifs/comment-sont-classes-les-dechets-radioactifs-r/les-dechets-de-haute-activite--ha--65.html>. [Accessed: 01-Oct-2014].
- [16] H. Mitamura, T. Murakami, and T. Banba, "Crystalline phases in a devitrified simulated high-level waste glass containing the elements of the platinum group," *J. Nucl. Mater.*, vol. 136, no. 1, pp. 104–116, Oct. 1985.
- [17] F. Pacaud, C. Fillet, and N. Jacquet-Francillon, "Effect of Platinoids on French LWR Reference Glass Properties," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 257, p. null–null, 1991.

- [18] N. Chouard, "Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène," Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011.
- [19] N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J.-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, and J.-P. Pereira-Ramos, "Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO₃ in an aluminoborosilicate glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2752–2762, Jul. 2011.
- [20] P. Richet, "L'âge du verre", *Gallimard-Jeunesse*, 2000, ISBN 2070535185.
- [21] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982, ISBN 2-225-69036-7.
- [22] J. A. Prins and I. U. of P. and A. Physics, *Physics of non-crystalline solids: proceedings of the international conference, Delft, July, 1964*. North-Holland Pub. Co., 1965.
- [23] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [24] J. A and R. P, "Physique et chimie des magmas," *Mém. Société Géologique Fr.* 1833, vol. 163, pp. 25–37, 1993.
- [25] J. Barton and C. Guillemet, "Le verre, science et technologie", *EDP sciences*, 2005, ISBN 2868837891.
- [26] G. N. Greaves, "EXAFS and the structure of glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 71, no. 1–3, pp. 203–217, May 1985.
- [27] P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Barnes, and P. Chieux, "Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass," *Nature*, vol. 350, no. 6320, pp. 675–677, Apr. 1991.

- [28] M.C. Abramo, C. Caccamo, and G. Pizzimenti, "Structural properties and medium-range order in calcium-metasilicate (CaSiO₃) glass: a molecular dynamics study," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 12, pp. 9083–9091, 1992.
- [29] L. Chomat, "Compréhension de l'altération à long terme des colis de verre R7T7: étude du couplage chimie transport dans un milieu fissuré," Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00392439/>.
- [30] S. Gin, A. Abdelouas, L. J. Criscenti, W. L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M. T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K. T. Mueller, J. C. Marra, C. G. Pantano, E. M. Pierce, J. V. Ryan, J. M. Schofield, C. I. Steefel, and J. D. Vienna, "An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass," *Mater. Today*, vol. 16, no. 6, pp. 243–248, Jun. 2013.
- [31] T. Advocat, J. L. Crovisier, E. Vernaz, G. Ehret, and H. Charpentier, "Hydrolysis of R7T7 Nuclear Waste Glass in Dilute Media: Mechanisms and Rate as a function of Ph," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 212, p. null–null, 1990.
- [32] E. Vernaz, S. Gin, C. Jégou, and I. Ribet, "Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 298, no. 1–2, pp. 27–36, Sep. 2001.
- [33] B. C. Bunker, "Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 179, pp. 300–308, Nov. 1994.
- [34] B. Grambow, Chap. 5. Geochemical approach to glass dissolution. In Clark, D.E. and Zito B.K., Corrosion of glass, ceramics, and ceramics superconductors. principles, testing, characterization and applications, *Noyes Publications. 1992, ISBN 0-8155-1283-X*.
- [35] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 31–50, Mar. 1988.

- [36] C. Jégou, S. Gin, and F. Larché, "Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate," *J. Nucl. Mater.*, vol. 280, no. 2, pp. 216–229, Jul. 2000.
- [37] S. Gin, "Protective Effect of the Alteration Gel: A Key Mechanism in the Long-Term Behavior of Nuclear Waste Glass," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 663, p. null–null, 2000.
- [38] S. G. P. Frugier, "SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model," *J. Nucl. Mater.*, pp. 8–21, 2008.
- [39] C. Cailleateau, "Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium". École Polytechnique, 2010, <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00004828>.
- [40] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, "Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: A solid-state NMR investigation," *Geochim. Cosmochim. Acta*, no. 10, pp. 2577–2590, 2006.
- [41] B. Grambow, "A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 44, p. null–null, 1984.
- [42] W. L. Bourcier, D. W. Peiffer, K. G. Knauss, K. D. McKeegan, and D. K. Smith, "A Kinetic Model for Borosilicate Glass Dissolution Based on the Dissolution Affinity of a Surface Alteration Layer," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 176, p. null–null, 1989.
- [43] P. Frugier, S. Gin, J. e. Lartigue, and E. Deloule, "Son68 Glass Dissolution Kinetics at High Reaction Progress: Mechanisms Accounting for The Residual Alteration Rate," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 932, p. null–null, 2006.

- [44] J. Caurel, "Altération hydrothermale du verre R7T7: cinétiques de dissolution du verre à 150 et à 250°C, et rôle des phases néoformées," Thèse Doctorat de l'Université de Poitiers, 1990, <http://www.theses.fr/1990POIT2261>.
- [45] S. Gin and J. P. Mestre, "SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5," *J. Nucl. Mater.*, vol. 295, no. 1, pp. 83–96, May 2001.
- [46] S. Ribet and S. Gin, "Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media," *J. Nucl. Mater.*, vol. 324, no. 2–3, pp. 152–164, Jan. 2004.
- [47] W. J. Weber, "Radiation effects in nuclear waste glasses," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 32, no. 1–4, pp. 471–479, May 1988.
- [48] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angell, G. W. Arnold, A. N. Cormack, J. M. Delaye, D. L. Griscom, L. W. Hobbs, A. Navrotsky, D. L. Price, A. M. Stoneham, and M. C. Weinberg, "Radiation Effects in Glasses Used for Immobilization of High-level Waste and Plutonium Disposition," *J. Mater. Res.*, vol. 12, no. 08, pp. 1948–1978, 1997.
- [49] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. D. de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, and S. J. Zinkle, "Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium," *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 06, pp. 1434–1484, 1998.
- [50] H. Matzke, "Alpha self irradiation of waste glasses : state of knowledge," *Proc. of Summer Workshop Méjannes-Le-Clap, 1997 - iaea.org*, pp. 149–165, 1997.
- [51] R. C. Ewing, W. J. Weber, and F. W. Clinard Jr, "Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 29, no. 2, pp. 63–127, 1995.

- [52] S. Peugeot, V. Broudic, C. Jégou, P. Frugier, D. Roudil, X. Deschanel, H. Rabiller, and P. Y. Noel, "Effect of alpha radiation on the leaching behaviour of nuclear glass," *J. Nucl. Mater.*, vol. 362, no. 2–3, pp. 474 – 479, 2007.
- [53] A. Abbas, "Contribution à l'étude des effets de l'irradiation alpha sur les verres nucléaires" Thèse de doctorat au Commissariat à l'Énergie Atomique, Paris VII, 2001, <http://www.theses.fr/2001PA077056>.
- [54] L. Kieu, "Compréhension de l'origine de l'évolution sous irradiation de la ténacité des verres nucléaires", Thèse de doctorat de l'École Polytechnique de Paris, 2012, <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00660352>.
- [55] J. De Bonfils, "Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires," Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard, Lyon 1, 2007, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00177241>.
- [56] R. L. Mozzi and B. E. Warren, "The structure of vitreous silica," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 4, pp. 164–172, Oct. 1969.
- [57] D. Sykes and J. D. Kubicki, "Four-membered rings in silica and aluminosilicate glasses," *Am. Mineral.*, vol. 81, no. 3–4, pp. 265–272, Apr. 1996.
- [58] A. K. Varshneya, "Fundamentals of Inorganic Glasses." *Gulf Professional Publishing, 1994, ISBN 0127149708*.
- [59] F. Galeener, "Planar rings in glasses," *Solid State Commun*, vol. 44, no. 7, pp. 1037–1040, 1982.
- [60] B. Mysen and P. Richet, "Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure," *Elsevier, 2005, ISBN 9780080457710*.

- [61] F.A. Seifert, B. O Mysen, and D. Virgo, "Raman study of densified vitreous silica," *Phys. Chem. Glas.*, vol. 24, no. 6, pp. 141–145, 1983.
- [62] F. A. Seifert, B. O. Mysen, and D. Virgo, "Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO_2 - NaAlO_2 , SiO_2 - CaAl_2O_4 and SiO_2 - MgAl_2O_4 ," *Am. Mineral.*, vol. 67, no. 7–8, pp. 696–717, Aug. 1982.
- [63] G. W. A. Revesz, "Structural interpretations for some Raman lines from vitreous silica," *J. Non-Cryst. Solids - J. Non-Cryst. Solids*, vol. 54, no. 3, pp. 323–333, 1983.
- [64] S. K. Sharma, J. F. Mammone, and M. F. Nicol, "Raman investigation of ring configurations in vitreous silica," *Nature*, vol. 292, no. 5819, pp. 140–141, Jul. 1981.
- [65] T. M. Clark, P. J. Grandinetti, P. Florian, and J. F. Stebbins, "Correlated structural distributions in silica glass," *Phys Rev B*, vol. 70, no. 6, p. 064202, Aug. 2004.
- [66] J. F. Shackelford and L. P. Davila, "Probability distribution functions as descriptors for long range randomness in non-crystalline solids," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2444–2447, Oct. 2010.
- [67] B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, and G. Petite, "Raman spectroscopy study of β -irradiated silica glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 325, no. 1–3, pp. 22 – 28, 2003.
- [68] F. L. Galeener and A. E. Geissberger, "Vibrational dynamics in ^{30}Si substituted vitreous SiO_2 ," *Phys Rev B*, vol. 27, no. 10, pp. 6199–6204, May 1983.
- [69] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, and C. Willaime, "A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 26, no. 4, pp. 304–311, 1999.

- [70] P. McMillan, "Structural studies of silicate glasses and melts; applications and limitations of Raman spectroscopy," *Am. Mineral.*, vol. 69, no. 7-8, pp. 622-644, Aug. 1984.
- [71] F. L. Galeener and P. N. Sen, "Theory for the first-order vibrational spectra of disordered solids," *Phys Rev B*, vol. 17, no. 4, pp. 1928-1933, Feb. 1978.
- [72] A. Pasquarello and R. Car, "Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica," *Phys Rev Lett*, vol. 80, no. 23, pp. 5145-5147, Jun. 1998.
- [73] B. O. Mysen, "Relationships between silicate melt structure and petrologic processes," *Earth-Sci. Rev.*, vol. 27, no. 4, pp. 281-365, Jun. 1990.
- [74] R. A. B. Devine, "Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO₂," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 91, no. 1-4, pp. 378 - 390, 1994.
- [75] G. J. Exarhos, "Vibrational Raman studies of particle induced damage in oxide glasses," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 1, no. 2-3, pp. 498-502, Feb. 1984.
- [76] C. Mendoza, S. Peugot, T. Charpentier, M. Moskura, R. Caraballo, O. Bouty, A. H. Mir, I. Monnet, C. Grygiel, and C. Jegou, "Oxide glass structure evolution under swift heavy ion irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 325, pp. 54-65, Apr. 2014.
- [77] B. Hehlen, "Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their Raman spectra," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 2, p. 025401, Jan. 2010.

- [78] J.-M. Delaye, S. Peugnet, G. Bureau, and G. Calas, "Molecular dynamics simulation of radiation damage in glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2763–2768, Jul. 2011.
- [79] W. Primak, "Fast-Neutron-Induced Changes in Quartz and Vitreous Silica," *Phys. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 1240–1254, Jun. 1958.
- [80] I. SIMON, "Structure of Neutron-Irradiated Quartz and Vitreous Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 150–153, 1957.
- [81] C. Mendoza, "Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées en terres rares - Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires," Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard, Lyon 1, 2010.
- [82] C. B. Norris and E. P. EerNisse, "Ionization dilatation effects in fused silica from 2 to 18-keV electron irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 9, pp. 3876–3882, Oct. 2003.
- [83] W. Primak and R. Kampwirth, "The Radiation Compaction of Vitreous Silica," *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 12, pp. 5651–5658, Nov. 1968.
- [84] J. A. Ruller and E. J. Friebele, "The effect of gamma-irradiation on the density of various types of silica," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 136, no. 1–2, pp. 163–172, Dec. 1991.
- [85] G. W. Arnold, "Ion implantation effects in alkali-borosilicate glasses," *Radiat. Eff.*, vol. 98, no. 1–4, pp. 55–61, 1986.
- [86] J. Zemek, P. Jiricek, O. Gedeon, B. Lesiak, and A. Jozwik, "Electron irradiated potassium-silicate glass surfaces investigated by {XPS}," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, no. 19–20, pp. 1665 – 1674, 2005.

- [87] O. Gedeon, M. Zímová, and K. Jurek, "Mixed alkali effect in glass irradiated by 50 keV electron beam," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 279, no. 1, pp. 14–19, Jan. 2001.
- [88] G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, and O. Puglisi, "XPS and nuclear analysis of compositional changes occurring in glass on electron beam irradiation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 50, no. 1, pp. 119–124, Jun. 1982.
- [89] P. Mazzoldi, "Properties of ion implanted glasses," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, vol. 209–210, Part 2, pp. 1089–1098, May 1983.
- [90] G. Battaglin, G. D. Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, and A. Miotello, "Alkali migration in ion irradiated glasses," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 1, no. 2–3, pp. 511–515, Feb. 1984.
- [91] G. W. Arnold, P. S. Peercy, and B. L. Doyle, "Ion-implantation-induced phase separation and crystallization in lithia-silica glasses," *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 182–183, Part 2, pp. 733–740, May 1981.
- [92] T. Gavenda, O. Gedeon, and K. Jurek, "Volume changes in glass induced by an electron beam," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 322, pp. 7–12, Mar. 2014.
- [93] K. Chah, B. Boizot, B. reynard, D. Ghaleb, G. Petite, "Micro-Raman and EPR studies of /beta-radiation damages in aluminosilicate glass," *Nucl. Instrum. Amp Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. At.*, vol. 191, pp. 337–341, 2002.
- [94] O. Gedeon, K. Jurek, and I. Drbohlav, "Changes in surface morphology of silicate glass induced by fast electron irradiation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, no. 18–21, pp. 1946 – 1950, 2007.
- [95] L. C. Daniel R Neuville, "Structure of β -irradiated glasses studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 323, no. 1, pp. 207–213, 2003.

- [96] S. Peugot, J.-L. Loubet, S. Pavan, S. Henry, C. Peaucelle, V. Picot, X. Deschanel, and P. Nivet, "Comportement sous irradiation du verre de type R7T7 : comparaison d'études par dopage en actinides et par irradiation externe," *proceeding Matériaux*, 2006.
- [97] S. Peugot, J.-N. Cachia, C. Jégou, X. deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J.M. Delaye, J.-M. Bart, "Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass," *J. Nucl. Mater.*, vol. 354, no. 1, pp. 1–13, 2006.
- [98] S. Peugot, J.-M. Delaye, and C. Jégou, "Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 444, no. 1–3, pp. 76–91, Jan. 2014.
- [99] T. Banba, S. Matsumoto, S. Muraoka, K. Yamada, M. Saito, H. Ishikawa, and N. Sasaki, "Effects of Alpha Decay on the Properties of Actual Nuclear Waste Glass," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 353, 1994.
- [100] T. Banba, "Studies on alpha-decay damage of high actinide-doped glasses in Japan," *Université d'été CEA Valhro*, 1997,
http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:34016341, 1997.
- [101] T. Fares, "Comportement de l'hélium dans le verre nucléaire type R7T7," Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, 2011,
<http://www.theses.fr/2011MON20174>.
- [102] S. Peugot, P.-Y. Noël, J.-L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, and A. Chenet, "Effects of deposited nuclear and electronic energy on the hardness of R7T7-type containment glass," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 246, no. 2, pp. 379–386, May 2006.
- [103] G. W. Arnold, "Ion-implantation-induced stress in glasses: Variation of damage mode efficiency with changes in glass structure," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 32, no. 1–4, pp. 504–507, May 1988.

- [104] S. Sen, Z. Xu, and J. F. Stebbins, "Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ^{11}B , ^{29}Si and ^{27}Al NMR studies," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 226, no. 1–2, pp. 29–40, May 1998.
- [105] S. Ispas, M. Benoit, P. Jund, and R. Jullien, "Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate: comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 307–310, pp. 946–955, Sep. 2002.
- [106] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, and G. Calas, "Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 166–167, pp. 500–504, May 2000.
- [107] F. Angeli, J.-M. Delaye, T. Charpentier, J.-C. Petit, D. Ghaleb, and P. Faucon, "Investigation of Al–O–Si bond angle in glass by ^{27}Al 3Q-MAS NMR and molecular dynamics," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 320, no. 5–6, pp. 681–687, Apr. 2000.
- [108] F. Angeli, J.-M. Delaye, T. Charpentier, J.-C. Petit, D. Ghaleb, and P. Faucon, "Influence of glass chemical composition on the Na–O bond distance: a ^{23}Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 276, no. 1–3, pp. 132–144, Oct. 2000.
- [109] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa, "The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 127, no. 1, pp. 53 – 64, 1991.
- [110] D. H. B. G. Parkinson, "Quantitative measurement of Q3 species in silicate and borosilicate glasses using Raman spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, no. 17, pp. 1936–1942, 2008.

- [111] D. R. Neuville, L. Cormier, and D. Massiot, "Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy," *Chem. Geol.*, vol. 229, no. 1–3, pp. 173–185, May 2006.
- [112] N. Deladerriere, J. M. Delaye, F. Augereau, G. Despaux, and S. Peugot, "Molecular dynamics study of acoustic velocity in silicate glass under irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 375, no. 1, pp. 120–134, Mar. 2008.
- [113] J. Swenson, L. Börjesson, and W. S. Howells, "Structure of borate glasses from neutron-diffraction experiments," *Phys Rev B*, vol. 52, no. 13, pp. 9310–9319, Oct. 1995.
- [114] Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Banba, S. Matsumoto, and S. Muraoka, "Microstructure of Simulated High-Level Waste Glass Doped with Short-Lived Actinides, ^{238}Pu and ^{244}Cm ," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 257, p. null–null, 1991.
- [115] S. Sato, H. Furuya, T. Kozaka, Y. Inagaki, and T. Tamai, "Volumetric change of simulated radioactive waste glasses irradiated by the $^{10}\text{B}(n, \alpha) ^7\text{Li}$ Reaction as simulation of actinide irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 152, pp. 265–269, May 1988.
- [116] J. F. DeNatale, D. G. Howitt, and G. W. Arnold, "Radiation damage in silicate glass," *Radiat. Eff.*, vol. 98, no. 1–4, pp. 63–70, 1986.
- [117] M. P. Thomas and H. Matzke, "Sodium Diffusion in the Nuclear Waste Glass GP 98/12," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 1, pp. 146–147, Jan. 1989.
- [118] D. G. Howitt, H. W. Chan, J. F. DeNatale, and J. P. Heuer, "Mechanism for the Radiolytically Induced Decomposition of Soda–Silicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 5, pp. 1145–1147, May 1991.

- [119] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas, "Raman study of β -irradiated glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 243, no. 2–3, pp. 268–272, Feb. 1999.
- [120] S. Peugot, T. Fares, E. A. Maugeri, R. Caraballo, T. Charpentier, L. Martel, J. Somers, A. Janssen, T. Wiss, F. Rozenblum, M. Magnin, X. Deschanel, and C. Jégou, "Effect of $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ irradiation on the structure of a sodium borosilicate glass," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*
- [121] H. Matzke and E. Vernaz, "Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses," *J. Nucl. Mater.*, vol. 201, pp. 295–309, May 1993.
- [122] Y. Inagaki, H. Furuya, Y. Ono, K. Idemitsu, T. Banba, S. Matsumoto, and S. Muraoka, "Effects of α -Decay on Mechanical Properties of Simulated Nuclear Waste Glass," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 294, p. null–null, 1992.
- [123] K. J. Yang, T. S. Wang, G. F. Zhang, H. B. Peng, L. Chen, L. M. Zhang, C. X. Li, F. Tian, and W. Yuan, "Study of irradiation damage in borosilicate glass induced by He ions and electrons," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 307, pp. 541–544, Jul. 2013.
- [124] J. de Bonfils, S. Peugot, G. Panczer, D. de Ligny, S. Henry, P.-Y. Noël, A. Chenet, and B. Champagnon, "Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, no. 6–8, pp. 388–393, Mar. 2010.
- [125] A. Abbas, Y. Serruys, D. Ghaleb, J. M. Delaye, B. Boizot, B. Reynard, and G. Calas, "Evolution of nuclear glass structure under α -irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 166–167, pp. 445–450, May 2000.
- [126] D. B. Marshall, T. Noma, and A. G. Evans, "A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 10, pp. c175–c176, Oct. 1982.

- [127] A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 7-8, pp. 371-372, Jul. 1976.
- [128] J. T. Hagan, "Micromechanics of crack nucleation during indentations," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 12, pp. 2975-2980, Dec. 1979.
- [129] C. B. Ponton and R. D. Rawlings, "Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations," *J. Mater. Sci.*, vol. 5, no. 9, pp. 865-872, Sep 1989.
- [130] C. B. Ponton and R. D. Rawlings, "Vickers indentation fracture toughness test Part 2 Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations," *J. Mater. Sci.*, vol. 5, no. 10, pp. 865-872, Oct 1989.
- [131] J.-M. Haussonne, C. carry, P. Bowen, J. Barton, "Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration", *Presses polytechniques, 2005, ISBN 2-88074-605-1*.
- [132] D. M. Wellman, J. P. Icenhower, and W. J. Weber, "Elemental dissolution study of Pu-bearing borosilicate glasses," *J. Nucl. Mater.*, vol. 340, no. 2-3, pp. 149-162, Apr. 2005.
- [133] C. Mendoza, S. Peugeot, O. Bouty, R. Caraballo, and C. Jegou, "Simplified Nuclear Glasses Structure Behaviour Under Various Irradiation Conditions: A Raman Spectroscopy Study," *Procedia Chem.*, vol. 7, pp. 581-586, 2012.
- [134] D. Manara, A. Grandjean, and D. R. Neuville, "Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study," *Am. Mineral.*, vol. 94, no. 5-6, pp. 777-784, May 2009.
- [135] D. Manara, A. Grandjean, and D. R. Neuville, "Structure of borosilicate glasses and melts: A revision of the Yun, Bray and Dell model," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 50-51, pp. 2528-2531, Dec. 2009.

- [136] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, and M. Yamane, "Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy.: I. Quantitative evaluation of structural units," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 321, no. 3, pp. 137–146, Jul. 2003.
- [137] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, and M. Yamane, "Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 321, no. 3, pp. 157–168, Jul. 2003.
- [138] D. R. Neuville, "Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts," *Chem. Geol.*, vol. 229, no. 1–3, pp. 28–41, May 2006.
- [139] K. Fukumi, J. Hayakawa, and T. Komiyama, "Intensity of raman band in silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 119, no. 3, pp. 297–302, May 1990.
- [140] R. Akagi, N. Ohtori, and N. Umesaki, "Raman spectra of K₂O–B₂O₃ glasses and melts," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 293–295, pp. 471–476, Nov. 2001.
- [141] P. McMillan, B. Piriou, and R. Couty, "A Raman study of pressure-densified vitreous silica," *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 10, pp. 4234–4236, Nov. 1984.
- [142] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen, "Raman spectroscopy of SiO₂ glass at high pressure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, pp. 747–750, Aug. 1986.
- [143] D. W. Matson, S. K. Sharma, and J. A. Philpotts, "The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 58, no. 2–3, pp. 323–352, Nov. 1983.
- [144] J. Du and A. N. Cormack, "The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 349, pp. 66–79, Dec. 2004.

- [145] S. Peugot, E. A. Maugeri, T. Charpentier, C. Mendoza, M. Moskura, T. Fares, O. Bouty, and C. Jégou, "Comparison of radiation and quenching rate effects on the structure of a sodium borosilicate glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 378, pp. 201–212, Oct. 2013.
- [146] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, SRIM, the Stopping and Range of Ions in Matter. Vols. 2-6, Pergamon Press, 1985.
- [147] J.-C. Rivoal and C. Fréty, "Microscopie à force atomique," *Tech. Ing.*, réf. R1394, 2005.
- [148] O. Maciejak and P. Aubert, "Mesure de dureté par nano-indentation," *Tech. Ing.*, réf. NM7200, 2007.
- [149] W.C. Oliver and G.M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, 2003.
- [150] W.C. Oliver and G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, 2011.
- [151] D. François, "Loi de comportement des métaux - élastoplasticité. Viscoplasticité," *Tech. Ing.*, réf. M4152, 2005.
- [152] J. Phalippou, "Verres - Propriétés et applications," *Tech. Ing.*, réf. AF3601, 2001.
- [153] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A new class of spectra due to secondary radiation," *Indian J Phys*, pp. 399–419, 1928.
- [154] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelinourt, and F. Fillaux, "Spectroscopie Raman," *Tech. Ing.*, réf. P2865, 2012.

- [155] N. Platzter and L. Dallery, "Résonance magnétique nucléaire," *Tech. Ing.*, réf. P2880, p. 2006.
- [156] J. F. Jacquinet and D. Sakellariou, "Microdétecteurs rotatifs en résonance magnétique nucléaire," *Tech. Ing.*, réf. In85, 2008.
- [157] D. G. Cory and W. M. Ritchey, "Suppression of signals from the probe in bloch decay spectra," *J. Magn. Reson.* 1969, vol. 80, no. 1, pp. 128–132, Oct. 1988.
- [158] J. Faerber, "Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, 2014, <http://www.ipcms.unistra.fr>
- [159] J. Faerber, "Microscopie électronique à balayage," 2013, <http://www.ipcms.unistra.fr>.
- [160] J. Faerber, "Microanalyse X par sonde électronique," 2013, <http://www.ipcms.unistra.fr>.
- [161] N. Ollier, B. Champagnon, B. Boizot, Y. Guyot, G. Panczer, and B. Padlyak, "Influence of external β -irradiation in oxide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 323, no. 1–3, pp. 200–206, Aug. 2003.
- [162] N. Ollier, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, and G. Petite, " β irradiation in borosilicate glasses: the role of the mixed alkali effect," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 218, pp. 176–182, Jun. 2004.
- [163] N. Ollier, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, and G. Petite, "Analysis of molecular oxygen formation in irradiated glasses: a Raman depth profile study," *J. Nucl. Mater.*, vol. 340, no. 2–3, pp. 209–213, Apr. 2005.

- [164] H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, G. S. Henderson, R. Ho, K. N. Dalby, Y. Huang, and Z. Yan, "Bridging, non-bridging and free (O²⁻) oxygen in Na₂O-SiO₂ glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, no. 1, pp. 170–180, Jan. 2011.
- [165] T. Deschamps, C. Martinet, J. L. Bruneel, and B. Champagnon, "Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-Raman study," *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.*, vol. 23, no. 3, p. 035402, Jan. 2011.
- [166] M. Wang, J. Cheng, M. Li, and F. He, "Raman spectra of soda-lime-silicate glass doped with rare earth," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 20, pp. 3865–3869, Oct. 2011.
- [167] S. Chengru, T. Manqi, and T. A. Tombrello, "Radiation damage in vitreous fused silica induced by MeV ion implantation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 104, no. 1, pp. 85–94, Aug. 1988.
- [168] C. Constanta Stanescu, "SiO₂ sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds," Thèse de doctorat l'Université de Caen/Basse-Normandie, 2004, <https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/46500/filename/tel-00005399.pdf>.
- [169] Y.-F. Niu, K. Han, and J.-P. Guin, "Locally enhanced dissolution rate as a probe for nanocontact-induced densification in oxide glasses," *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 28, no. 29, pp. 10733–10740, Jul. 2012.
- [170] D. Rebiscoul, "Étude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires," Thèse de doctorat au Commissariat à l'Énergie Atomique, 2004, <http://www-ist.cea.fr/publica/exl-doc/00000037726.pdf>.

- [171] D. Rebiscoul, A. Van der Lee, F. Rieutord, F. Né, O. Spalla, A. El-Mansouri, P. Frugier, A. Ayrat, and S. Gin, "Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier," *J. Nucl. Mater.*, vol. 326, no. 1, pp. 9–18, Mar. 2004.
- [172] D. Rebiscoul, P. Frugier, S. Gin, and A. Ayrat, "Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration," *J. Nucl. Mater.*, vol. 342, no. 1–3, pp. 26–34, Jun. 2005.
- [173] S. Gin, I. Ribet, and M. Couillard, "Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 298, no. 1–2, pp. 1–10, Sep. 2001.

ANNEXES

1. Calculs de doses pour la variation de la densité	281
2. Calculs d'incertitudes.....	285
2.1. Mesure de la variation de densité.....	285
2.2. Mesure de la dureté et du module d'Young réduit.....	287
2.3. Mesure de la durabilité chimique.....	288
2.3.1. Estimation de l'incertitude sur C_i	289
2.3.1.1. Incertitude liée à la préparation de la gamme d'étalonnage.....	289
2.3.1.2. Incertitude liée à la mesure par l'ICP-MS.....	291
2.3.1.3. Incertitude-type liée à la dilution de l'échantillon.....	292
2.3.1.4. Incertitudes liées aux prélèvements et à la dilution initiale.....	293
2.3.2. Estimation de l'incertitude sur la surface S	298
2.3.3. Estimation de l'incertitude sur le volume	299
2.3.4. Estimation de l'incertitude sur NL_i	299
2.4. Incertitude sur la vitesse d'altération	300
3. Résultats de mesures des pertes de masses normalisées	301
3.1. Irradiation aux ions He 1 MeV.....	301
3.1.1. Verre ISG	301
3.1.1.1. Pertes de masses normalisées du bore.....	301
3.1.1.2. Pertes de masses normalisées du silicium.....	304
3.1.2. Verre SON68.....	305
3.1.2.1. Pertes de masses normalisées du bore.....	305
3.1.2.2. Pertes de masses normalisées du lithium	307
3.1.2.3. Pertes de masses normalisées du silicium.....	309
3.1.2.4. Pertes de masses normalisées du sodium.....	311
3.1.2.5. Pertes de masses normalisées du césium.....	312
3.1.2.6. Pertes de masses normalisées du molybdène.....	314
3.1.3. Verre Planilux	316
3.1.3.1. Pertes de masses normalisées du silicium.....	316
3.1.3.2. Pertes de masses normalisées du sodium.....	317
3.1.4. Verre Spectrosil 2000.....	319
3.1.4.1. Pertes de masses normalisées du silicium.....	319
3.2. Irradiation aux ions Au 7 MeV.....	321
3.2.1. Verre ISG	321

3.2.1.1.	<i>Pertes de masses normalisées du bore</i>	321
3.2.1.2.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium</i>	322
3.2.2.	Verre SON68.....	323
3.2.2.1.	<i>Pertes de masses normalisées du bore</i>	323
3.2.2.2.	<i>Pertes de masses normalisées du lithium</i>	325
3.2.2.3.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium</i>	326
3.2.2.4.	<i>Pertes de masses normalisées du césium</i>	327
3.2.2.5.	<i>Pertes de masses normalisées du molybdène</i>	329
3.2.3.	Verre Planilux.....	330
3.2.3.1.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium</i>	330
3.2.4.	Verre Spectrosil 2000.....	331
3.2.4.1.	<i>Pertes de masses normalisées du silicium</i>	331

ANNEXES

1. Calculs de doses pour la variation de la densité

Les variations de densités ont été représentées en fonction des énergies électronique ou nucléaire moyennes déposées sur toute la profondeur irradiée du matériau. Les calculs de doses ont été réalisés à partir du pouvoir d'arrêts électronique et nucléaire donnés par le logiciel SRIM 2008. Nous allons ici décrire la méthode en l'appliquant au verre ISG irradié avec des ions He de 1 MeV.

Les calculs sont établis à partir d'une gamme d'énergie allant de 10 keV à 1 MeV pour l'irradiation avec des particules alpha (Tableau A-1), et de 10 keV à 7 MeV pour l'irradiation avec des ions Au. Les pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire indiqués dans le Tableau A-1 ont été reportés en fonction de l'épaisseur du verre ISG irradiée avec des ions He de 1 MeV (**Figure A-1**). La Figure A-2 représente les pouvoirs d'arrêts électroniques et nucléaires des ions Au 7 MeV en fonction de l'épaisseur irradiée du verre ISG.

Exemple du verre ISG irradié avec des ions He de 1 MeV :

Énergie (keV)	dE/dx élec.	dE/dx nuc.	Parcours (μm)
1000	356	0.4643	3.24
900	363.3	0.5067	2.96
800	369.2	0.5586	2.69
700	372.9	0.6234	2.43
650	373.5	0.6624	2.29
600	373.2	0.7072	2.16
550	371.5	0.759	2.03
500	368.3	0.82	1.89
450	363.2	0.8928	1.76
400	355.7	0.9813	1.62
375	350.9	1.033	1.55
350	345.3	1.092	1.48
325	338.8	1.158	1.41
300	331.2	1.233	1.34
275	322.4	1.321	1.26
250	312.3	1.423	1.19
225	300.7	1.544	1.11
200	287.3	1.691	1.02
180	275.1	1.834	0.9554
170	268.4	1.915	0.9201
160	261.4	2.005	0.8839
150	253.9	2.106	0.8469
140	245.9	2.218	0.8088
130	237.5	2.344	0.7696
120	228.5	2.488	0.7291
110	218.9	2.653	0.6872
100	208.7	2.844	0.6436
90	197.7	3.07	0.5982
80	185.9	3.341	0.5505
70	173.2	3.672	0.5001
65	166.5	3.868	0.4738
60	159.5	4.089	0.4467
55	152.1	4.341	0.4186
50	144.4	4.632	0.3894
45	136.3	4.972	0.359
40	127.7	5.374	0.3274
37.5	123.3	5.605	0.311
35	118.6	5.861	0.2942
32.5	113.8	6.145	0.2769
30	108.9	6.463	0.2592
27.5	103.7	6.822	0.241
25	98.35	7.232	0.2223
22.5	92.75	7.704	0.2029
20	86.9	8.255	0.1829
18	82.02	8.769	0.1665
17	79.53	9.056	0.1581
16	76.98	9.366	0.1496
15	74.39	9.702	0.1409
14	71.75	10.07	0.1322
13	69.05	10.47	0.1234
12	66.27	10.91	0.1144
11	63.39	11.4	0.1053
10	60.38	11.95	0.0951

Tableau A-1. Pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire avec le parcours des ions He pour une gamme d'énergie de 10 keV à 1000 keV dans le verre ISG (SRIM 2008).

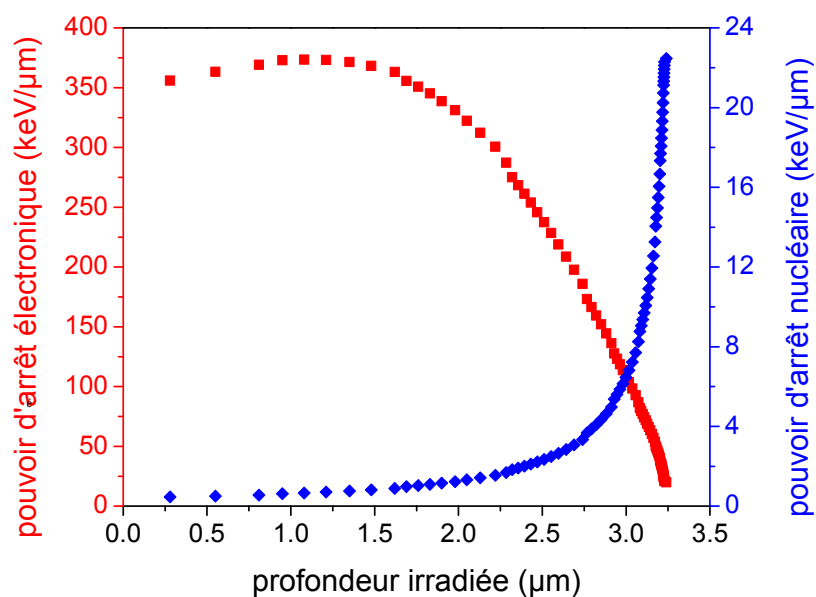


Figure A-1. Pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire des ions He 1 MeV en fonction de l'épaisseur irradiée du verre ISG. Les données ont été obtenues avec SRIM 2008 et pour des énergies d'ions comprises entre 1 MeV et 1 keV.

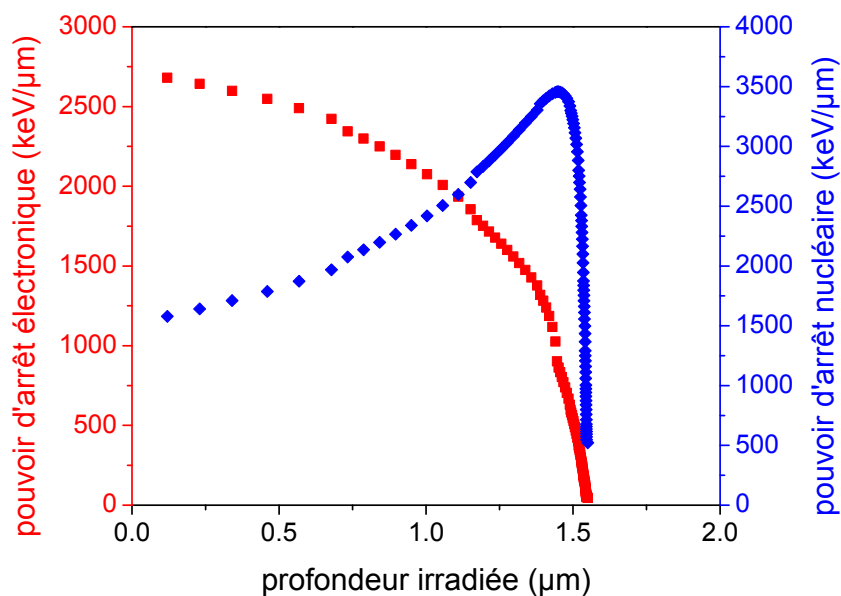


Figure A-2. Pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire des ions Au 7 MeV en fonction de l'épaisseur irradiée du verre ISG. Les données ont été obtenues avec SRIM 2008 et pour des énergies d'ions comprises entre 7 MeV et 1 keV.

À partir des données reportées dans le Tableau A-1, il est possible de calculer l'énergie électronique ou nucléaire totale déposée sur toute la profondeur irradiée par des ions He de 1 MeV. L'énergie électronique E_{elec} ou nucléaire E_{nuc} déposée est respectivement

approximée par l'aire de la courbe en rouge ou en bleu (**Figure A-1**), à partir des équations ci-dessous :

$$E_{nuc}(keV) = \sum_{i=1000}^{i=11} \left(\left(\frac{dE}{dx} \right)_{nuc} \times (x_i - x_{i+n}) \right) \quad \text{Équation 26}$$

$$E_{elec.}(keV) = \sum_{i=1000}^{i=11} \left(\left(\frac{dE}{dx} \right)_{elec.} \times (x_i - x_{i+n}) \right) \quad \text{Équation 27}$$

Avec x le parcours de l'ion obtenu par SRIM pour une énergie i allant de 1000 keV à 11 keV, comme indiqué dans le Tableau A-1. n représente le nombre d'itérations. Pour les deux premières itérations (Tableau A-1), nous avons par exemple :

Pour $n=0$, $i=1000$ keV, $(dE/dx)_{elec} = 356,0$ keV/ μm , $x_{1000} = 3,24$ μm ;

Pour $n=1$, $i+1=900$ keV, $(dE/dx)_{elec} = 363,3$ keV/ μm , $x_{900} = 2,96$ μm .

En appliquant les équations 24 et 25 pour les valeurs indexées dans le Tableau A-1, les énergies électronique et nucléaire totales déposées dans le verre ISG par des ions He de 1 MeV sont approximativement de :

$$E_{elec} = 965,4 \text{ keV}$$

$$E_{nuc} = 5,5 \text{ keV}$$

$$E_{totale} = E_{elec} + E_{nuc} = 970,9 \text{ keV}$$

Nous retrouvons bien une énergie totale déposée proche de 1 MeV. **L'énergie électronique représente plus de 99% de l'énergie totale déposée aussi bien dans toute l'épaisseur irradiée que dans les 600 premiers nanomètres.**

En divisant les valeurs de E_{elec} et de E_{nuc} par le parcours maximal des ions He de 1 MeV dans le verre, nous obtenons les pouvoirs d'arrêts moyen en keV par micromètre :

$$\left(\frac{dE_{elec}}{dx} \right)_{moyen} = \frac{E_{elec}}{3,24}$$

$$\left(\frac{dE_{nuc}}{dx} \right)_{moyen} = \frac{E_{nuc}}{3,24}$$

Les variations de densités sont représentées en fonction de l'énergie électronique ou nucléaire moyen déposée par unité de volume (en keV/cm³) dans la totalité de la couche irradiée :

$$E_{elec} = \text{Fluence} \times \left(\frac{dE_{elec}}{dx} \right)_{moyen}$$

$$E_{nuc} = \text{Fluence} \times \left(\frac{dE_{nuc}}{dx} \right)_{moyen}$$

2. Calculs d'incertitudes

2.1. Mesure de la variation de densité

Soit,

$$\Delta d_v = \frac{\Delta L}{P_i} \times 100$$

Où Δd_v est la variation de la densité en %, ΔL est la valeur moyenne de la hauteur de marche et P_i est la profondeur d'arrêt des particules dans le verre. L'incertitude sur Δd_v provient essentiellement de l'incertitude sur ΔL . Soit,

$$\Delta L = h_i - h_s$$

Avec h_i la hauteur moyenne de la partie irradiée du verre et h_s la hauteur moyenne de la partie non irradiée du verre.

L'incertitude sur les valeurs de h_i et h_s provient essentiellement de la rugosité de surface. L'AFM fournit la rugosité des surfaces sur les zones que nous avons délimité pour mesurer h_s et h_i . En appliquant la loi de propagation des incertitudes, l'incertitude composée $u_c(\Delta L)$ sur la hauteur de marche ΔL peut s'écrire :

$$u_c(\Delta L)^2 = \left(\frac{\delta \Delta L}{\delta h_i} \right)^2 \times u(h_i)^2 + \left(\frac{\delta \Delta L}{\delta h_s} \right)^2 \times u(h_s)^2$$

$$u_c(\Delta L)^2 = u(h_i)^2 + u(h_s)^2$$

$u(h_i)$ et $u(h_s)$ représentent la rugosité de surface de la partie irradiée et de la partie saine. Compte tenu de la haute résolution de l'appareil, nous avons négligé l'incertitude provenant de la mesure par l'AFM.

Une fois l'incertitude composée $u_c(\Delta L)$ (exprimé en nm) calculée, il est d'usage de lui appliqué un facteur d'élargissement afin d'obtenir une incertitude type élargie $U(\Delta L)$ tel que :

$$U(\Delta L) = k \times u_c(\Delta L)$$

Nos résultats de ΔL sont exprimés avec un intervalle de confiance à 95% (en faisant l'hypothèse que la loi de distribution est normale), c'est-à-dire avec un facteur d'élargissement $k=2$:

$$[\Delta L - 2u_c(\Delta L); \Delta L + 2u_c(\Delta L)]$$

$u(h_i)$ et $u(h_s)$ représentent la rugosité de surface de la partie irradiée et de la partie saine. Compte tenu de la haute résolution de l'appareil, nous avons négligé l'incertitude provenant de la mesure par l'AFM. L'incertitude sur la variation de densité peut alors se limiter à celle de ΔL :

$$U(\Delta V_v) = U(\Delta L)$$

2.2. Mesure de la dureté et du module d'Young réduit

Les valeurs de dureté H et de module d'Young réduit E_r ont été obtenus sur une moyenne de 50 mesures. L'incertitude de chacune de ces valeurs correspond à l'écart type mesuré sur les 50 essais. Les équations ci-dessous détaillent les calculs d'incertitudes sur les valeurs exprimées en pourcentage de variation relative. On a :

$$\%H = \frac{H_m - H_0}{H_0} \times 100$$

Où H est la variation relative de la dureté exprimée en %, H_m est la dureté mesurée sur l'échantillon irradié, H_0 est la dureté du verre de référence non irradiée.

L'incertitude composée $u_c(H)$ (exprimé en Gpa) sur la valeur de la dureté H s'écrit :

$$u_c(H)^2 = \left(\frac{\delta H}{\delta H_m} \right)^2 \times u(H_m)^2 + \left(\frac{\delta H}{\delta H_0} \right)^2 \times u(H_0)^2$$

$$u_c(H)^2 = \left(\frac{1}{H_0} \right)^2 \times u(H_m)^2 + \left(\frac{H_m}{H_0^2} \right)^2 \times u(H_0)^2$$

Les incertitudes types $u(H_m)$ et $u(H_0)$ sont :

$$u(H_m) = \left(\frac{\sigma_{H_m}}{\sqrt{50}} \right) \quad \text{et} \quad u(H_0) = \left(\frac{\sigma_{H_0}}{\sqrt{50}} \right)$$

Où $\sigma(H_m)$ et $\sigma(H_0)$ sont les écarts types respectives de H_m et de H_0 obtenus sur 50 mesures.

L'incertitude a été exprimée avec un facteur d'élargissement $k=2$:

$$U(\Delta H) = 2 \times u_c(\Delta H)$$

L'incertitude sur le module d'Young réduit a été calculée de façon analogue à celle de la dureté. L'incertitude provenant de la mesure par le nano indenteur a été négligée.

2.3. Mesure de la durabilité chimique

La durabilité chimique du verre est exprimée en perte de masse normalisée NL_i , mesurée pour un élément i selon l'équation ci-dessous :

$$NL_i(t) = \frac{NC_i(t)}{(S/V_t)} = \frac{C_i(t)}{(S/V_t)} = \frac{C_i(t)}{1000 \times \tau_i \times S} \times V_t$$

Avec

$$C_i(t) = \frac{[C_t \times V_t] + V_{pr} \sum [C_{t-1} + C_{t-2} + \dots + C_{t-k}]}{V_t}$$

$$C_i(t) = \frac{[C_t \times V_t] + V_{pr} \sum_{n=1}^k C_{t-n}}{V_t}$$

NL_i est la perte de masse normalisée de l'élément i (en g/m^2),

S est la surface du verre en contact avec la solution (en m^2),

V_t est le volume de solution dans le réacteur à l'instant t (en m^3),

V_{pr} est le volume prélevé (en m^3),

NC_i est la concentration élémentaire de l'élément i dans le verre, obtenue à partir du taux massique de l'oxide (en ppm),

k est le nombre de prélèvements réalisés avant le prélèvement effectué à l'instant t ,

τ_i est le pourcentage élémentaire de l'élément i dans le verre, obtenu à partir du pourcentage massique de l'oxyde,

$C_i(t)$ est la concentration réelle (ou concentration corrigée) de l'élément i dans la solution de lixiviation (en ppb) à l'instant t ,

Chaque prélèvement de volume V_{pr} (2,014 mL) induit une diminution de masse $C_t \times V_{pr}$ de l'élément i dans la solution de lixiviation. Cette quantité de masse perdue au cours de chaque prélèvement est ajoutée à celle mesurée dans la solution de lixiviation lors de la mesure suivante. C_{t-1} est la concentration brute (ppb) de l'élément en solution mesurée par l'ICP-MS à l'instant $t-1$, et C_{t-2} la concentration brute (ppb) à l'instant $t-2$, etc... La concentration corrigée $C_i(t)$ tient donc compte de la masse totale de l'élément i perdue au cours de tous les prélèvements k réalisées avant l'instant t .

Pour les calculs de l'incertitude de mesure sur la valeur de NL_i , nous avons tenu compte des incertitudes composées sur la valeur de $C_i(t)$ (en prenant en compte les incertitudes sur l'étalonnage, les dilutions, le prélèvement et le filtrage), sur la valeur de S (surface de l'échantillon au contact avec l'eau) et sur le volume initial de la solution dans le réacteur. L'incertitude sur τ_i (taux de l'élément i dans le verre) est négligeable devant les autres incertitudes de mesures.

2.3.1. Estimation de l'incertitude sur C_i

Lorsqu'une solution est analysée par ICP-MS, la concentration de l'élément est donnée avec une incertitude de mesure qui tient compte :

- de la dilution des étalons de référence,
- de la mesure de la concentration de l'échantillon par l'ICP-MS,
- de la dilution de la solution analysée.

2.3.1.1. Incertitude liée à la préparation de la gamme d'étalonnage

Soient,

V_e : le volume initial de l'étalon prélevé à la pipette et $u(V_e)$ l'incertitude type associé au volume,

C_e : la concentration initiale de l'étalon et $u(C_e)$ l'incertitude-type provenant du certificat d'étalonnage,

V_f le volume final de la solution dans une fiole et $u(V_f)$ l'incertitude type associé au volume final,

C_f la concentration finale de la solution et $u(C_f)$ l'incertitude type sur la concentration finale. On sait que :

$$C_e V_e = C_f V_f$$

La valeur de la concentration finale de la solution d'étalon est :

$$C_f = \frac{C_e \times V_e}{V_f}$$

Estimation des Incertitudes-types :

$u(C_e)$: Le certificat d'étalonnage fournit une concentration de $[C_e \pm U(C_e)]$ ppm. Ne connaissant pas la loi de distribution des mesures, on se place dans le cas le plus défavorable en considérant une distribution rectangulaire autour de la valeur donnée :

$$u(C_e) = \frac{U(C_e)}{\sqrt{3}} = \frac{U(C_e)}{\sqrt{3}} \times 1000 \text{ (en ppb)}$$

$u(V_e)$: les pipettes sont vérifiées de façon périodique pour assurer que le volume pipeté soit compris dans un intervalle inférieur à 3% de la valeur cible, soit $U(V_e) = 3V_e/100$. L'incertitude-type a été calculée en considérant une distribution rectangulaire :

$$u(V_e) = \frac{U(V_e)}{\sqrt{3}} = \frac{3 \frac{V_e}{100}}{\sqrt{3}}$$

$u(V_f)$: la tolérance donnée sur les fioles utilisées pour la préparation de la gamme est de 0,06 ml soit $u(V_f) = 0,06$ ml. On considère une distribution rectangulaire soit :

$$u(V_f) = \frac{U(V_f)}{\sqrt{3}} = \frac{0,06}{\sqrt{3}} \text{ mL}$$

2.3.1.2. Incertitude liée à la mesure par l'ICP-MS

Une gamme de 5 solutions de références à différentes concentrations d'étalon C_{etal} permet de tracer une droite d'étalonnage exprimée en nombres de coups Cps_{etal} :

$$Cps_{\text{etal}} = a \times C_{\text{etal}} + b$$

a et b sont les coefficients de la droite d'étalonnage. Leur incertitude-type $u(a)$ et $u(b)$ sont fonction de l'incertitude-type $u(C_e)$ sur les étalons de référence et de la réponse expérimentale de la machine.

On compare le nombre de coups générés par une solution de concentration connue au nombre de coups générés par un échantillon dont on cherche à déterminer la concentration. Soit Cps_f le nombre de coups générés par l'échantillon et C_f la concentration mesurée par l'ICP-MS. On sait que :

$$Cps_f = a \times C_f + b$$

$$\text{Soit } C_f = \frac{Cps_f - b}{a}$$

L'incertitude composée $u_c(C_f)$ sur la concentration mesurée par l'ICP-MS est calculée en appliquant la loi de propagation des incertitudes :

$$u_c(C_f)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial C_f}{\partial X_i} \right)^2 \times u(X_i)^2$$

$$\text{D'où } u_c(C_f)^2 = \left(\frac{\delta C_f}{\delta Cps_f}\right)^2 \times u(Cps_f)^2 + \left(\frac{\delta C_f}{\delta a}\right)^2 \times u(a)^2 + \left(\frac{\delta C_f}{\delta b}\right)^2 \times u(b)^2$$

$$\text{Avec } \frac{\delta C_f}{\delta Cps_f} = \frac{1}{a}, \quad \frac{\delta C_f}{\delta b} = -\frac{1}{a} \quad \text{et} \quad \frac{\delta C_f}{\delta a} = \frac{-Cps_f + b}{a^2}$$

$$\text{Soit } u_c(C_f)^2 = \left(\frac{1}{a}\right)^2 \times u(Cps_f)^2 + \left(\frac{-Cps_f + b}{a^2}\right)^2 \times u(a)^2 + \left(-\frac{1}{a}\right)^2 \times u(b)^2$$

$u(Cps_f)$ est une valeur expérimentale sur une série de n mesures. On prendra donc $u(Cps_f) = \frac{SD}{\sqrt{n}}$ où SD (Standard Deviation) représente l'écart-type sur une série de n mesures.

2.3.1.3. Incertitude-type liée à la dilution de l'échantillon

Il arrive souvent que l'échantillon soit dilué avant d'être injecté dans l'ICP-MS, cette étape de la préparation induit, elle aussi, des incertitudes. Cette dilution se fait directement dans les tubes de l'ICP-MS en une ou plusieurs étapes : à un volume d'échantillon V_{ad} prélevé à la micropipette on ajoute un volume V_h d'acide nitrique à 2%, également prélevé à la micropipette. On a :

$$C_{ad}V_{ad} = C_fV_f$$

Où C_{ad} est la concentration de l'élément dans la solution avant dilution et C_f la concentration de l'élément dans la solution après dilution. $V_f = V_{ad} + V_h$, représente le volume V_h de HNO_3 ajouté à l'échantillon dont le volume est V_{ad} .

$$\text{Soit } C_{ad} = \frac{C_f \times (V_{ad} + V_h)}{V_{ad}}$$

Nous avons donc trois variables qui sont C_f , V_{ad} et V_h . L'incertitude composée $u_c(C_{ad})$ sur la concentration de l'élément qui tient compte des étapes de dilutions peut s'écrire :

$$u_c(C_{ad})^2 = \left(\frac{\delta C_{ad}}{\delta C_f} \right)^2 \times u_c(C_f)^2 + \left(\frac{\delta C_{ad}}{\delta V_{ad}} \right)^2 \times u(V_{ad})^2 + \left(\frac{\delta C_{ad}}{\delta V_h} \right)^2 \times u(V_h)^2$$

$$\text{Avec } \frac{\delta C_{ad}}{\delta C_f} = \frac{V_{ad} + V_h}{V_{ad}} \quad \text{et} \quad \frac{\delta C_{ad}}{\delta V_h} = \frac{C_f}{V_{ad}} \quad \text{et} \quad \frac{\delta C_{ad}}{\delta V_{ad}} = -\frac{C_f \times V_h}{V_{ad}^2}$$

$$\text{Soit } u_c(C_{ad})^2 = \left(\frac{V_{ad} + V_h}{V_{ad}} \right)^2 \times u_c(C_f)^2 + \left(\frac{C_f}{V_{ad}} \right)^2 \times u(V_h)^2 + \left(-\frac{C_f \times V_h}{V_{ad}^2} \right)^2 \times u(V_{ad})^2$$

En gardant l'unité des volumes en mL et l'unité des concentrations en ppb, les incertitudes sur les divers concentrations seront également exprimés en ppb.

Dans le cas présent on prendra $u_c(C_f)$, l'incertitude-type calculée après le passage de l'échantillon dans l'ICP-MS, c'est à dire l'incertitude composée sur la valeur mesurée par l'appareil.

En ce qui concerne les incertitudes-types sur les volumes de dilutions, on se retrouve dans le cas précédant avec l'utilisation d'une micropipette ayant un écart-type de moins de 3%, soit :

$$u(V_{ad}) = \frac{U(V_{ad})}{\sqrt{3}} = \frac{3 \frac{V_{ad}}{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{et} \quad u(V_h) = \frac{U(V_h)}{\sqrt{3}} = \frac{3 \frac{V_h}{100}}{\sqrt{3}}$$

2.3.1.4. Incertitudes liées aux prélèvements et à la dilution initiale

Dans la pratique, l'appareil fournit une concentration avec une incertitude composée $u_c(C_f)$ qui tient compte des incertitudes provenant de la préparation de la gamme d'étalonnage (§2.3.1.1) et de la mesure par l'ICP-MS (§2.3.1.2). La valeur de la concentration C_{ad} et l'incertitude $u_c(C_{ad})$ sont calculées en appliquant les équations ci-

dessus à l'aide d'une macro développée avec le logiciel Excel. Pour l'estimation de la concentration réelle C_i de l'élément dans la solution de lixiviation, il est nécessaire de prendre en compte les dilutions et les erreurs provenant d'autres étapes (Figure A-3) tel que :

- le prélèvement initial d'environ 2 mL effectuée dans la solution de lixiviation,
- la perte d'une quantité de solution lors du filtrage avec une membrane hydrophile de $0,45 \mu\text{m}$,
- la dilution avec l'ajout de 1 mL de HNO_3 à 2%, effectuée pour éviter la sorption des éléments sur les parois du flacon mais aussi pour dissoudre d'éventuels précipités.

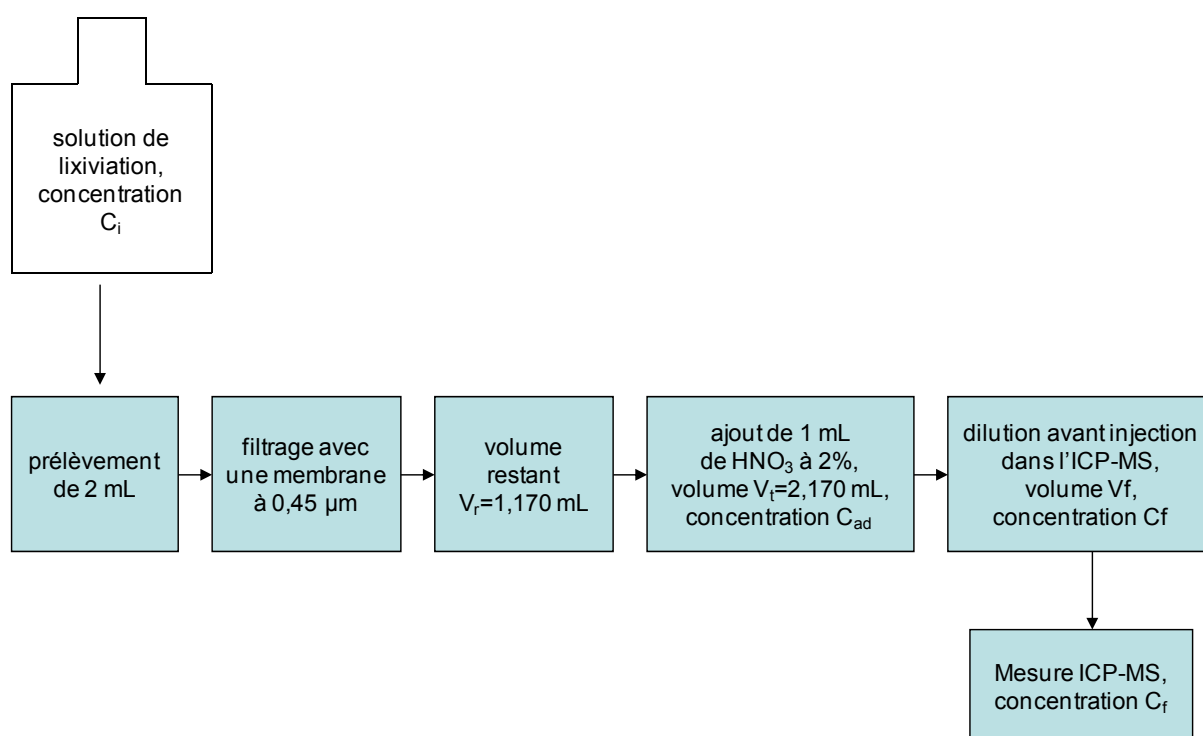


Figure A-3. Représentation des différentes étapes réalisées entre le prélèvement de la solution de lixiviation dans le réacteur jusqu'à son analyse par l'ICP-MS.

Estimation de C_i et de l'incertitude $u_c(C_i)$

Pour les deux premiers prélèvements on a :

$$C_i(t) = \frac{[C_t \times V_t] + V_{pr} \times C_{t-1}}{V_t}$$

Les concentrations C_t et C_{t-1} représentent les concentrations brutes de l'élément i mesurées par l'ICP-MS aux instants t et $t-1$. Pour mesurer C_t ou C_{t-1} nous effectuons tout d'abord un prélèvement d'environ 2 mL, un filtrage, puis un ajout de 1 mL de HNO_3 .

$$\text{Soit, } C_t V_r = C_{ad} V_{tot}$$

Où C_t correspond à la concentration de l'élément dans la solution de lixiviation à l'instant t (mesurée à partir d'un volume V_r), C_{ad} la concentration de l'élément dans la solution après filtrage et ajout de 1 mL de HNO_3 . $V_{tot} = V_r + V_{1\text{mL}}$, représente le volume $V_{1\text{mL}}$ de HNO_3 ajouté dans la solution prélevée (2,014 mL) dont le volume restant après filtration est de V_r (1,17 mL). On a :

$$C_t = \frac{C_{ad} \times (V_r + V_{1\text{mL}})}{V_r}$$

Suite à la filtration de la solution de lixiviation prélevée, une partie de la solution est perdue dans le filtre. Pour estimer le volume V_r restant, nous avons fait des prélèvements d'eau ultra pure dans les mêmes conditions (prélèvement 2 mL puis filtration) que nous avons ensuite pesé. En considérant que la masse de l'eau ultra pure est de 1g/cm^3 , nous avons pu déduire le volume de solution V_r . L'action a été répétée 20 fois afin d'avoir un écart-type. Le volume V_r est en moyenne de 1,170 mL avec un écart-type de 0,064 mL. Le volume $V_{1\text{mL}}$ a été prélevé avec une micropipette ayant un écart-type inférieur à 1,2%.

Les incertitudes-types $u(V_r)$ et $u(V_{1\text{mL}})$ sont :

$$u(V_r) = \frac{\sigma(V_r)}{\sqrt{20}} = \frac{0,064}{\sqrt{20}} = 0,014 \text{ mL} \quad \text{et} \quad u(V_{1\text{mL}}) = \frac{U(V_{1\text{mL}})}{\sqrt{3}} = \frac{\frac{1,2}{100} \times 1}{\sqrt{3}} = 0,0069 \text{ mL}$$

Bien que l'incertitude-type sur V_r soit de 0,014 mL, nous avons choisi de la majorer à 0,064 mL en utilisant la valeur de son écart-type.

L'incertitude composée $u_c(C_t)$ sur la concentration brute C_t de l'élément dans la solution de lixiviation est :

$$u_c(C_t)^2 = \left(\frac{\delta C_t}{\delta C_{ad}} \right)^2 \times u_c(C_{ad})^2 + \left(\frac{\delta C_t}{\delta V_r} \right)^2 \times u(V_r)^2 + \left(\frac{\delta C_t}{\delta V_{1mL}} \right)^2 \times u(V_{1mL})^2$$

Avec

$$\frac{\delta C_t}{\delta C_{ad}} = \frac{V_r + V_{1mL}}{V_r} \quad \text{et} \quad \frac{\delta C_t}{\delta V_{1mL}} = \frac{C_{ad}}{V_r} \quad \text{et} \quad \frac{\delta C_t}{\delta V_r} = -\frac{C_{ad} \times V_{1mL}}{V_r^2}$$

$$\text{Soit } u_c(C_t)^2 = \left(\frac{V_r + V_{1mL}}{V_r} \right)^2 \times u_c(C_{ad})^2 + \left(\frac{C_{ad}}{V_r} \right)^2 \times u(V_{1mL})^2 + \left(-\frac{C_{ad} \times V_{1mL}}{V_r^2} \right)^2 \times u(V_r)^2$$

Le prélèvement V_{pr} de 2,014 mL engendre une perte de masse dans la solution de lixiviation, ce qui entraîne une sous-estimation de la concentration réelle de l'élément relâché en solution au cours de l'altération chimique du verre. La concentration réelle (ou concentration corrigée) de l'élément en solution, noté $C_i(t)$, tient compte de la masse perdue dans les volumes de prélèvements. Son incertitude composée est notée $u_c(C_i(t))$. Pour les deux premiers prélèvements on a :

$$C_i(t) = \frac{C_t \times V_t + C_{t-1} \times V_{pr}}{V_t}$$

$$u_c(C_i)^2 = \left(\frac{\delta C_i}{\delta C_t} \right)^2 \times u_c(C_t)^2 + \left(\frac{\delta C_i}{\delta V_t} \right)^2 \times u(V_t)^2 + \left(\frac{\delta C_i}{\delta C_{t-1}} \right)^2 \times u_c(C_{t-1})^2 + \left(\frac{\delta C_i}{\delta V_{pr}} \right)^2 \times u(V_{pr})^2$$

Avec

$$\frac{\delta C_i}{\delta C_t} = 1 \quad , \quad \frac{\delta C_i}{\delta V_t} = \frac{-(C_{t-1} \times V_{pr})}{(V_t)^2}$$

$$\frac{\delta C_i}{\delta C_{t-1}} = \frac{V_{pr}}{V_t} \quad , \quad \frac{\delta C_i}{\delta V_{pr}} = \frac{C_{t-1}}{V_t}$$

V_{pr} correspond à un volume de 2 mL prélevé avec une seringue de 5 mL. L'incertitude sur le prélèvement $u(V_{pr})$ a été déterminée à partir de l'écart-type mesuré lors de la pesée d'une série de 20 prélèvements d'une solution d'eau ultra pure, sachant que l'écart-type de la masse pesée correspond à l'écart-type du volume prélevé (masse volumique de l'eau égale à 1g/cm^3).

Valeur moyenne de V_{pr} mesurée sur 20 prélèvements = 2,014 mL

$$u(V_{pr}) = \frac{\sigma(V_{pr})}{\sqrt{20}} = \frac{0,0342}{\sqrt{20}} = 0,008 \text{ mL}$$

Nous avons aussi,

$V_t = V_{t-1} - V_{pr}$, sachant qu'à l'instant $t=0$ (zéro prélèvement) le volume V_t est de 30 mL.

L'incertitude sur le volume initial de la solution étant négligeable, l'incertitude sur le volume V_{t-1} de la solution provient essentiellement des prélèvements effectués avec la seringue :

$$u(V_t) = u(V_{pr})$$

Exemple :

Le Tableau A-2 reporte les valeurs de concentrations du lithium, mesurées dans la solution de lixiviation (eau ultra pure à 90°C) du verre SON68 non irradié.

Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration C (ppb)	Intervalle de confiance (ppb)	$U_c(C_i)$	Volume solution (m ³)
17-Nov	2.0	29.569	1.643	1.643	3.00E-05
20-Nov	4.9	64.750	5.0052	5.007E-03	2.80E-05

Tableau A-2. Incertitudes de mesures sur la concentration du lithium relâché en solution au cours de l'altération du verre SON68 non irradié.

Soit,

$C_{t-1} = 29,569$ ppb, $V_{t-1} = 30$ mL, $u_c(C_{t-1}) = 1,643$ ppb,

$C_t = 64,750$ ppb, $V_t = 2,8$ mL, $u_c(C_t) = 5,005$ ppb

En appliquant l'équation :

$$C_i(t) = \frac{[C_t \times V_t] + [C_{t-1} \times V_{pr}]}{V_t}$$

Nous obtenons une valeur de $C_i = 66,876$ ppb,

À l'instant t, l'incertitude sur la valeur brute de la concentration mesurée par ICP-MS est $u_c(C_t) = 5,005$ ppb et l'incertitude sur la concentration corrigée $u_c(C_i(t)) = 5,007$ ppb.

Pour le calcul de $u_c(C_i)$, les incertitudes de mesures dues au prélèvement de 2,014 mL sont donc négligeables, et pour un prélèvement à l'instant t, nous pouvons admettre que $u_c(C_i(t)) = U_c(C_t)$. **La perte de masse normalisée $NL_i(t)$ calculée à un instant t sera donc calculée à partir de la valeur de la concentration corrigée $C_i(t)$ et son incertitude sera déterminée à partir l'incertitude $u_c(C_t)$ de la concentration brute C_t .**

2.3.2. Estimation de l'incertitude sur la surface S

S est la surface du verre en contact avec l'eau, c'est-à-dire la somme de la surface des deux faces de l'échantillon et de la surface liée à l'épaisseur de la plaque. La surface

(recto-verso) du verre a été mesurée à l'aide d'un papier calque et d'un papier millimétré. L'épaisseur des plaques a été mesurée avec un pieds à coulisse et vaut environ 600 μm . Pour le calcul de l'incertitude type $u(S)$, nous avons considéré un écart type relatif de 5% sur la valeur de S mesurée.

$$u(S) = \frac{5}{100} \times S$$

2.3.3. Estimation de l'incertitude sur le volume

Le volume initial de 30 mL a été ajouté en trois fois 10 mL avec une micropipette ayant un écart-type relatif de 1,2%.

$$\text{Soit } V_0 = V_1 + V_1 + V_1 = 3V_1$$

$$u(V_0) = \sqrt{\left(\frac{\delta V}{\delta V_1}\right)^2 \times u(V_1)^2} = 3 \times u(V_1) = 3 \times \frac{1,2}{100} \times 10 = 0,208 \text{ mL}$$

Des prélèvements de 2mL ont été effectués à divers intervalles de temps de lixiviation. La diminution du volume de la solution dans le réacteur a été prise en compte dans le calcul de NL_i en réajustant la valeur de V après chaque prélèvement. Après calculs, nous avons pu constater que l'incertitude induite sur la valeur de V après chaque prélèvement est négligeable (exemple du paragraphe 2.3.1.4).

2.3.4. Estimation de l'incertitude sur NL_i

Soit,

$$NL_i(t) = \frac{NC_i(t)}{(S/V_i)} \quad \text{et} \quad NC_i(t) = \frac{C_i(t)}{\tau_i}$$

À un instant t , L'incertitude sur la perte de masse normalisée NL_i est :

$$u_c(NL_i(t))^2 = \left(\frac{\delta NL_i(t)}{\delta NC_i(t)} \right)^2 \times u(NC_i(t))^2 + \left(\frac{\delta NL_i(t)}{\delta S} \right)^2 \times u(S)^2 + \left(\frac{\delta NL_i(t)}{\delta V_t} \right)^2 \times u(V_t)^2$$

Étant donné qu'on néglige l'incertitude sur τ_i , et que l'on considère $u_c(C_i(t))=u_c(C_t)$, l'incertitude sur $NC_i(t)$ vaut :

$$u(NC_i(t)) = \frac{1}{\tau_i} \times u_c(C_i(t)) = \frac{1}{\tau_i} \times u_c(C_t) \text{ (en ppm)}$$

$$u_c(NL_i(t))^2 = \left(\frac{V_t}{S} \right)^2 \times u(NC_i(t))^2 + \left(-\frac{NC_i(t) \times V_t}{S^2} \right)^2 \times u(S)^2 + \left(\frac{NC_i(t)}{S} \right)^2 \times u(V_t)^2$$

$$u_c(NL_i(t))^2 = \left(\frac{V_t}{S} \right)^2 \times \frac{u_c(C_t)^2}{\tau_i^2} + \left(-\frac{C_i(t) \times V_t}{\tau_i S^2} \right)^2 \times u(S)^2 + \left(\frac{C_i(t)}{\tau_i S} \right)^2 \times u(V_t)^2$$

$NL_i(t)$ est en $g.m^2$, S est en m^2 , V_t en m^3 , $NC_i(t)$ et $u_c(NC_i(t))$ sont en ppm.

Nos résultats de NL_i sont exprimés avec un **intervalle de confiance à 95%** (en faisant l'hypothèse que la loi de distribution est normale), c'est-à-dire avec un facteur d'élargissement $k=2$:

$$\left[NL_i - 2u_c(NL_i) ; NL_i + 2u_c(NL_i) \right]$$

2.4. Incertitude sur la vitesse d'altération

La vitesse initiale d'altération correspond à la pente de la droite calculée à partir des pertes de masses normalisées NL_i d'un élément i aux instants t_2 et t_1 selon l'équation :

$$v_i = \frac{(NL_i(t_2)) - (NL_i(t_1))}{t_2 - t_1} \quad \text{avec } t_2 > t_1$$

L'incertitude composée $U(V_i)$ sur la vitesse d'altération s'écrit :

$$U(v_i) = \frac{1}{t_2 - t_1} \times \sqrt{u_c(NLi(t_2))^2 + u_c(NLi(t_1))^2}$$

Les valeurs de $NLi(t)$ et de $u_c(NLi(t))$ sont données dans les tableaux du paragraphe suivant. Tout comme les valeurs des incertitudes $u_c(NLi(t))$ données en Annexes, les incertitudes sur les vitesses d'altération reportées dans le chapitre IV sont également données avec un intervalle de confiance à 95%.

3. Résultats de mesures des pertes de masses normalisées

3.1. Irradiation aux ions He 1 MeV

3.1.1. Verre ISG

3.1.1.1. Pertes de masses normalisées du bore

Nomenclature

T(élément) : pourcentage élémentaire de l'élément dans le verre obtenu à partir du pourcentage massique de l'oxyde, noté τ dans les équations précédentes.

Surface (m^2) : surface totale de l'échantillon en contact avec la solution.

$U_s(m^2)$: incertitude-type sur la surface S de l'échantillon.

$V_0(m^3)$: volume initiale de la solution, 30 mL.

$U_{V_0}(m^3)$: incertitude-type sur le volume initial de la solution.

Volume solution (m^3): volume V_t de la solution restant après chaque prélèvement.

Concentration brute C_t (ppb) : concentration brute C_t de l'élément i dans la solution de lixiviation sans prise en compte de la masse d'élément perdue dans le volume prélevé.

Intervalle de confiance (ppb) : incertitude $u_c(C_t)$ (intervalle de confiance $k=1$) sur la concentration brute C_t .

Concentration corrigée $C_i(t)$: concentration réelle de l'élément i dans la solution de lixiviation après avoir pris en compte la masse de l'élément perdue dans les volumes de prélèvements V_{pr} .

NL (en g/m^2) : perte de masse normalisée de l'élément i en solution à un instant t , notée $NL_i(t)$ dans les équations précédentes.

Incertitude U_{NL} en g/m^2 (noté $U_c(NL_i(t))$ dans les paragraphes précédents) : incertitude-composée de la perte de masse normalisée de l'élément i dans la solution de lixiviation à un instant t . Elle tient compte des incertitudes-types sur la surface des échantillons, le volume initial des solutions, les dilutions, la mesure par l'ICP-MS (incertitude sur la gamme d'étalonnage), l'incertitude sur la concentration induite par les prélèvements de 2,014 mL et la filtration avant l'analyse.

Non irradié - Bore	T(B)	Surface (m^2)	V_0 (m^3)	U_s (m^2)	U_{V_0} (m^3)	Perte de masse normalisée NL ($g.m^{-2}$)	Incertitude absolue $k=2$ U_{NL} ($g.m^{-2}$)	Incertitude relative $k=2$ U_{NL} (%)
	0.054	2.68E-04	3.00E-05	1.34E-05	2.08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C_t (ppb)	Intervalle de confiance $u_c(C_t)$ (ppb)	Concentration corrigée $C_i(t)$ (ppb)	Volume solution (m^3)			
17-Nov	2.0	748.708	21.702	748.7	3.00E-05	1.56	0.18	11.64
20-Nov	4.9	1755.853	112.475	1809.7	2.80E-05	3.52	0.56	15.83
25-Nov	9.9	3518.994	202.677	3712.9	2.60E-05	6.70	0.97	14.54
29-Nov	13.6	4577.670	257.902	5083.0	2.40E-05	8.47	1.16	13.66
10-Dec	24.5	8442.322	465.675	9412.5	2.20E-05	14.37	1.93	13.46
10-Jan	55.4	21044.385	1228.875	22961.5	2.00E-05	31.87	4.53	14.22
26-02	102.4	48107.336	4345.979	52591.4	1.80E-05	65.69	12.49	19.01
27-04	162.4	50079.917	3009.316	61178.2	1.60E-05	67.93	8.81	12.97
10-Jul	236.5	54194.228	3371.600	74080.2	1.40E-05	71.97	8.55	11.88

Annexes

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,054	1,18E-04	3,00E-05	5,90E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	285,281	14,012	285,3	3,00E-05	1,35	0,19	14,09
17-nov	2,9	874,032	45,623	894,5	2,80E-05	3,94	0,56	14,20
19-nov	4,9	1333,750	76,402	1423,5	2,60E-05	5,82	0,83	14,33
21-nov	6,9	1592,958	92,952	1802,1	2,40E-05	6,81	0,93	13,67
27-nov	12,9	2786,394	156,795	3160,3	2,20E-05	10,94	1,46	13,38
14-déc	29,9	5139,098	290,169	5830,9	2,00E-05	18,35	2,46	13,42
22-janv	68,9	12048,698	674,239	13392,3	1,80E-05	37,94	5,18	13,66
22-févr	99,9	16392,531	939,412	19420,2	1,60E-05	48,90	6,37	13,03
04-avr	141,9	28158,123	1494,103	33975,8	1,40E-05	74,86	9,23	12,33
14-juin	212,9	44227,466	2339,185	55739,2	1,20E-05	105,27	12,50	11,87
31-juil	259,9	47567,057	2540,850	70285,9	1,00E-05	110,62	11,39	10,30

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0.054	1.18E-04	3.00E-05	5.90E-06	2.08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-Nov	0.9	417.889	20.031	417.9	3.00E-05	1.97	0.27	13.92
17-Nov	2.9	1018.440	61.233	1048.5	2.80E-05	4.62	0.71	15.26
19-Nov	4.9	1472.451	82.601	1583.7	2.60E-05	6.48	0.91	14.05
21-Nov	6.9	1771.753	97.848	2015.8	2.40E-05	7.61	1.00	13.18
27-Nov	12.9	2841.980	163.189	3270.3	2.20E-05	11.32	1.51	13.33
14-Dec	29.9	4961.112	277.322	5718.4	2.00E-05	18.00	2.36	13.14
22-Jan	68.9	15019.824	961.356	16416.2	1.80E-05	46.50	6.98	15.01
22-Feb	99.9	16531.325	997.259	19992.3	1.60E-05	50.34	6.61	13.13
4-Apr	141.9	34100.717	1851.075	40433.5	1.40E-05	89.09	11.31	12.70
14-Jun	212.9	46192.341	2457.773	59302.2	1.20E-05	112.00	13.09	11.69
31-Jul	259.9	50547.861	2718.101	75580.0	1.00E-05	118.95	12.14	10.21

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0.054	1.36E-04	3.00E-05	6.80E-06	2.08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-Nov	0.9	549.530	27.889	549.5	3.00E-05	2.25	0.32	14.32
17-Nov	2.9	1165.053	62.717	1204.6	2.80E-05	4.61	0.66	14.28
19-Nov	4.9	1672.217	101.065	1805.0	2.60E-05	6.41	0.94	14.61
21-Nov	6.9	1958.160	112.023	2242.3	2.40E-05	7.35	0.98	13.36
27-Nov	12.9	2947.065	160.920	3436.2	2.20E-05	10.32	1.32	12.80
14-Dec	29.9	5556.568	310.698	6391.3	2.00E-05	17.45	2.30	13.17
22-Jan	68.9	15019.824	961.356	16568.9	1.80E-05	40.72	6.06	14.87
22-Feb	99.9	24918.923	1388.880	28551.7	1.60E-05	62.38	8.27	13.27
4-Apr	141.9	47058.008	2493.573	54793.4	1.40E-05	104.75	13.38	12.77
14-Jun	212.9	50256.114	2703.933	67176.3	1.20E-05	110.07	12.43	11.29
31-Jul	259.9	54761.981	2947.245	85184.7	1.00E-05	116.32	11.42	9.82

3.1.1.2. Pertes de masses normalisées du silicium

Non irradié - Silicium	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,263	2,68E-04	3,00E-05	1,34E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	1175,679	58,711	1175,7	3,00E-05	0,50	0,07	14,20
20-nov	4,9	7092,852	428,944	7177,4	2,80E-05	2,86	0,45	15,58
25-nov	9,9	14893,805	950,857	15534,1	2,60E-05	5,75	0,90	15,63
29-nov	13,6	17204,289	978,619	19147,4	2,40E-05	6,54	0,90	13,70
10-déc	24,5	25669,872	1427,435	29364,2	2,20E-05	9,19	1,21	13,18
10-janv	55,4	49425,745	2969,294	56073,6	2,00E-05	15,96	2,22	13,90
26-02	102,4	68464,763	3816,065	81379,9	1,80E-05	20,85	2,66	12,75
27-04	162,4	75244,951	4661,531	98389,9	1,60E-05	22,40	2,76	12,34
10-juil	236,5	92443,971	5874,794	129716,6	1,40E-05	25,85	3,03	11,72

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,263	1,18E-04	3,00E-05	5,90E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	877,231	61,596	877,2	3,00E-05	0,85	0,15	17,30
17-nov	2,9	2735,889	182,724	2799,0	2,80E-05	2,53	0,41	16,37
19-nov	4,9	4615,974	309,552	4895,8	2,60E-05	4,11	0,65	15,85
21-nov	6,9	6113,052	335,662	6803,4	2,40E-05	5,27	0,71	13,44
27-nov	12,9	11342,365	632,969	12654,9	2,20E-05	8,99	1,22	13,54
14-déc	29,9	19259,492	1032,149	21845,2	2,00E-05	14,10	1,84	13,05
22-janv	68,9	36215,187	2288,139	41242,4	1,80E-05	23,96	3,43	14,29
22-févr	99,9	46771,167	2308,978	56984,0	1,60E-05	29,43	3,45	11,73
04-avr	141,9	61601,98	6260,04	80000,2	1,40E-05	36,15	6,36	17,59
14-juin	212,9	70004,906	3624,043	101805,3	1,20E-05	39,43	4,01	10,18
31-juil	259,9	88585,279	4635,941	140840,5	1,00E-05	45,46	4,31	9,47

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,263	1,18E-04	3,00E-05	5,90E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	1123,271	64,707	1123,3	3,00E-05	1,09	0,17	15,32
17-nov	2,9	4532,231	248,696	4613,0	2,80E-05	4,17	0,61	14,66
19-nov	4,9	6231,590	380,244	6669,5	2,60E-05	5,60	0,83	14,82
21-nov	6,9	7468,819	407,877	8466,0	2,40E-05	6,56	0,86	13,15
27-nov	12,9	11593,351	623,426	13364,8	2,20E-05	9,49	1,22	12,84
14-déc	29,9	19993,720	1086,134	23109,4	2,00E-05	14,92	1,92	12,90
22-janv	68,9	38562,158	2541,566	44260,4	1,80E-05	25,71	3,74	14,56
22-févr	99,9	45266,601	3148,075	56529,7	1,60E-05	29,19	4,05	13,87
04-avr	141,9	68056,46	6911,78	87438,6	1,40E-05	39,51	7,02	17,77
14-juin	212,9	68493,956	3562,923	102525,1	1,20E-05	39,71	3,94	9,91
31-juil	259,9	89480,925	4690,919	144108,9	1,00E-05	46,51	4,35	9,36

Annexes

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,263	1,36E-04	3,00E-05	6,80E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	1468,051	80,868	1468,1	3,00E-05	1,23	0,18	14,94
17-nov	2,9	2087,041	115,545	2192,6	2,80E-05	1,72	0,25	14,27
19-nov	4,9	3133,574	191,246	3408,9	2,60E-05	2,48	0,36	14,58
21-nov	6,9	9118,538	1049,768	9679,7	2,40E-05	6,51	1,54	23,70
27-nov	12,9	13799,113	1501,562	15245,8	2,20E-05	9,39	2,04	21,75
14-déc	29,9	21739,546	1233,339	24720,0	2,00E-05	13,84	1,86	13,43
22-janv	68,9	42811,179	3029,842	48554,5	1,80E-05	24,47	3,77	15,42
22-févr	99,9	52995,674	3348,909	64844,2	1,60E-05	29,05	3,88	13,34
04-avr	141,9	72534,119	3795,249	93696,8	1,40E-05	36,73	4,20	11,44
14-juin	212,9	71312,562	3751,581	108172,4	1,20E-05	36,35	3,58	9,84
31-juil	259,9	94411,480	4953,905	153001,3	1,00E-05	42,85	3,99	9,31

3.1.2. Verre SON68

3.1.2.1. Pertes de masses normalisées du bore

Non irradié - Bore	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0439	1,31E-04	3,00E-05	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	57,630	2,824	57,6	3,00E-05	0,30	0,04	14,07
17-nov	2,9	133,255	6,988	137,4	2,80E-05	0,67	0,09	14,13
19-nov	4,9	246,290	11,924	261,1	2,60E-05	1,18	0,16	13,22
21-nov	6,9	329,439	19,590	366,1	2,40E-05	1,53	0,21	14,07
27-nov	12,9	723,601	44,748	793,8	2,20E-05	3,04	0,44	14,60
14-déc	29,9	1904,500	112,233	2054,5	2,00E-05	7,14	1,03	14,46
22-janv	68,9	3344,143	219,311	3723,9	1,80E-05	11,65	1,74	14,96
22-févr	99,9	3686,882	219,039	4534,9	1,60E-05	12,61	1,61	12,80
04-avr	141,9	5630,442	454,808	7129,8	1,40E-05	17,35	2,64	15,19
14-juin	212,9	9193,939	495,794	11887,9	1,20E-05	24,80	2,90	11,69
31-juil	259,9	12891,818	684,997	17975,7	1,00E-05	31,25	3,40	10,88

Annexes

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0439	1,24E-04	3,00E-05	6,20E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	34,850	1,880	34,8	3,00E-05	0,19	0,03	14,78
17-nov	2,9	102,858	5,540	105,4	2,80E-05	0,54	0,08	14,42
19-nov	4,9	208,501	10,790	219,2	2,60E-05	1,05	0,14	13,78
21-nov	6,9	287,659	18,164	316,7	2,40E-05	1,40	0,21	14,72
27-nov	12,9	745,887	45,287	803,9	2,20E-05	3,25	0,48	14,70
14-déc	29,9	2059,982	118,809	2198,9	2,00E-05	8,08	1,17	14,43
22-janv	68,9	3409,077	202,510	3793,8	1,80E-05	12,54	1,77	14,11
22-févr	99,9	3977,548	245,660	4839,4	1,60E-05	14,22	1,88	13,24
04-avr	141,9	5707,003	395,070	7264,0	1,40E-05	18,68	2,54	13,62
14-juin	212,9	8551,440	453,855	11325,5	1,20E-05	24,96	2,82	11,32
31-juil	259,9	12549,942	672,975	17600,5	1,00E-05	32,32	3,51	10,87

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0439	1,14E-04	3,00E-05	5,70E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	51,333	2,405	51,3	3,00E-05	0,31	0,04	13,77
17-nov	2,9	131,581	6,688	135,3	2,80E-05	0,76	0,11	13,95
19-nov	4,9	252,938	12,292	267,1	2,60E-05	1,39	0,18	13,29
21-nov	6,9	337,644	21,291	374,2	2,40E-05	1,79	0,26	14,61
27-nov	12,9	807,910	45,767	878,7	2,20E-05	3,86	0,54	14,00
14-déc	29,9	2008,542	120,150	2167,7	2,00E-05	8,66	1,26	14,58
22-janv	68,9	3500,185	202,872	3901,7	1,80E-05	14,03	1,95	13,89
22-févr	99,9	3843,237	216,383	4735,4	1,60E-05	15,14	1,88	12,40
04-avr	141,9	5590,825	357,534	7163,2	1,40E-05	20,03	2,58	12,88
14-juin	212,9	9117,914	486,405	11890,4	1,20E-05	28,50	3,28	11,52
31-juil	259,9	12190,548	640,667	17353,3	1,00E-05	34,67	3,68	10,60

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0439	1,30E-04	3,00E-05	6,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	37,725	1,843	37,7	3,00E-05	0,20	0,03	14,05
17-nov	2,9	118,136	6,286	120,8	2,80E-05	0,59	0,09	14,35
19-nov	4,9	260,761	14,364	272,8	2,60E-05	1,24	0,18	14,30
21-nov	6,9	388,367	21,471	423,3	2,40E-05	1,78	0,25	13,77
27-nov	12,9	1160,843	61,678	1234,5	2,20E-05	4,76	0,66	13,84
14-déc	29,9	2421,177	139,929	2619,1	2,00E-05	9,18	1,31	14,26
22-janv	68,9	4123,931	270,501	4614,6	1,80E-05	14,55	2,17	14,89
22-févr	99,9	4569,199	254,104	5640,2	1,60E-05	15,81	1,94	12,30
04-avr	141,9	6789,012	399,706	8670,1	1,40E-05	21,26	2,62	12,32
14-juin	212,9	7138,015	386,473	10471,7	1,20E-05	22,01	2,27	10,32
31-juil	259,9	14536,957	776,953	19974,6	1,00E-05	34,99	3,88	11,07

Annexes

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0439	1,10E-04	3,00E-05	5,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	48,711	2,363	48,7	3,00E-05	0,30	0,04	14,00
17-nov	2,9	123,084	6,447	126,6	2,80E-05	0,73	0,10	14,16
19-nov	4,9	238,529	11,475	251,8	2,60E-05	1,36	0,18	13,23
21-nov	6,9	339,412	20,579	373,8	2,40E-05	1,86	0,27	14,36
27-nov	12,9	711,302	39,265	779,9	2,20E-05	3,55	0,49	13,69
14-déc	29,9	1975,114	113,195	2122,2	2,00E-05	8,79	1,26	14,29
22-janv	68,9	3576,302	197,737	3960,7	1,80E-05	14,76	2,01	13,62
22-févr	99,9	3749,345	212,433	4631,8	1,60E-05	15,34	1,90	12,41
04-avr	141,9	5387,413	328,517	6935,1	1,40E-05	20,10	2,51	12,47
14-juin	212,9	7985,100	435,176	10694,7	1,20E-05	26,57	3,01	11,34
31-juil	259,9	11056,882	597,253	15916,1	1,00E-05	32,95	3,50	10,63

3.1.2.2. Pertes de masses normalisées du lithium

Non irradié - Lithium	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0093	1,31E-04	3,00E-05	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	7,383	0,340	7,4	3,00E-05	0,18	0,02	13,67
17-nov	2,9	22,261	1,136	22,8	2,80E-05	0,52	0,07	14,03
19-nov	4,9	44,994	2,294	47,3	2,60E-05	1,01	0,14	13,67
21-nov	6,9	56,995	3,251	63,3	2,40E-05	1,25	0,17	13,76
27-nov	12,9	135,302	9,085	147,3	2,20E-05	2,66	0,41	15,47
14-déc	29,9	374,018	21,373	400,9	2,00E-05	6,59	0,94	14,30
22-janv	68,9	577,533	38,452	649,2	1,80E-05	9,61	1,44	14,96
22-févr	99,9	727,411	42,755	880,7	1,60E-05	11,58	1,50	12,93
04-avr	141,9	992,129	56,636	1272,0	1,40E-05	14,64	1,77	12,06
14-juin	212,9	2083,118	122,848	2576,1	1,20E-05	25,41	3,26	12,81
31-juil	259,9	2915,528	174,870	3926,5	1,00E-05	32,28	3,87	12,00

Annexes

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - Li	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0093	1,24E-04	3,00E-05	6,20E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	4,264	0,191	4,3	3,00E-05	0,11	0,01	13,48
17-nov	2,9	16,550	0,835	16,9	2,80E-05	0,41	0,06	14,03
19-nov	4,9	35,821	1,972	37,4	2,60E-05	0,85	0,12	14,32
21-nov	6,9	55,352	2,989	60,1	2,40E-05	1,25	0,17	13,65
27-nov	12,9	145,359	7,947	155,6	2,20E-05	2,97	0,41	13,95
14-déc	29,9	414,493	26,588	440,4	2,00E-05	7,65	1,18	15,43
22-janv	68,9	625,192	39,934	700,3	1,80E-05	10,95	1,60	14,63
22-févr	99,9	788,931	46,324	952,1	1,60E-05	13,23	1,71	12,96
04-avr	141,9	968,765	56,458	1268,8	1,40E-05	15,42	1,84	11,94
14-juin	212,9	1910,365	115,656	2422,9	1,20E-05	25,25	3,20	12,68
31-juil	259,9	2880,674	169,120	3880,3	1,00E-05	33,70	4,00	11,86

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Li	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0093	1,31E-04	3,00E-05	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	7,579	0,348	7,6	3,00E-05	0,19	0,03	13,65
17-nov	2,9	20,106	1,082	20,7	2,80E-05	0,48	0,07	14,38
19-nov	4,9	43,267	2,318	45,4	2,60E-05	0,97	0,14	14,05
21-nov	6,9	62,280	3,762	68,2	2,40E-05	1,35	0,19	14,40
27-nov	12,9	154,077	9,142	166,3	2,20E-05	3,01	0,44	14,49
14-déc	29,9	409,059	24,717	438,0	2,00E-05	7,20	1,06	14,78
22-janv	68,9	587,157	40,360	665,0	1,80E-05	9,84	1,49	15,15
22-févr	99,9	773,970	45,280	935,5	1,60E-05	12,30	1,59	12,91
04-avr	141,9	974,982	60,354	1270,9	1,40E-05	14,63	1,82	12,42
14-juin	212,9	2030,365	119,932	2539,2	1,20E-05	25,05	3,18	12,68
31-juil	259,9	2721,852	192,351	3741,2	1,00E-05	30,75	3,98	12,95

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - Li	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0093	1,30E-04	3,00E-05	6,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	4,531	0,207	4,5	3,00E-05	0,11	0,02	13,61
17-nov	2,9	18,627	0,990	19,0	2,80E-05	0,44	0,06	14,42
19-nov	4,9	42,360	2,232	44,2	2,60E-05	0,95	0,13	14,02
21-nov	6,9	66,942	3,565	72,4	2,40E-05	1,44	0,20	13,60
27-nov	12,9	215,270	12,417	227,4	2,20E-05	4,14	0,60	14,56
14-déc	29,9	481,777	27,847	516,8	2,00E-05	8,56	1,23	14,38
22-janv	68,9	762,082	53,747	854,9	1,80E-05	12,75	1,98	15,55
22-févr	99,9	897,996	51,020	1098,3	1,60E-05	14,56	1,83	12,56
04-avr	141,9	1192,205	72,724	1550,2	1,40E-05	17,98	2,22	12,34
14-juin	212,9	1570,124	95,135	2187,9	1,20E-05	21,75	2,51	11,55
31-juil	259,9	3249,895	191,254	4307,3	1,00E-05	35,68	4,31	12,07

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Li	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,0093	1,10E-04	3,00E-05	5,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _t (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	5,276	0,297	5,3	3,00E-05	0,15	0,02	15,12
17-nov	2,9	18,922	0,995	19,3	2,80E-05	0,53	0,08	14,30
19-nov	4,9	37,351	1,829	39,2	2,60E-05	1,00	0,13	13,42
21-nov	6,9	53,912	3,247	59,1	2,40E-05	1,39	0,20	14,38
27-nov	12,9	129,058	7,278	139,6	2,20E-05	3,01	0,42	14,04
14-déc	29,9	385,141	21,964	409,8	2,00E-05	8,02	1,15	14,39
22-janv	68,9	544,008	35,061	614,4	1,80E-05	10,83	1,58	14,59
22-févr	99,9	741,403	43,712	889,1	1,60E-05	13,93	1,82	13,07
04-avr	141,9	876,680	49,582	1152,1	1,40E-05	15,79	1,85	11,71
14-juin	212,9	1805,349	106,387	2273,8	1,20E-05	26,71	3,36	12,58
31-juil	259,9	3093,048	203,349	4018,6	1,00E-05	39,34	5,16	13,11

3.1.2.3. Pertes de masses normalisées du silicium

Non irradié - Silicium	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	1,31E-04	3,00E-05	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _t (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	272,123	20,422	272,1	3,00E-05	0,29	0,05	18,09
17-nov	2,9	750,952	54,712	770,5	2,80E-05	0,77	0,13	17,28
19-nov	4,9	1213,052	68,576	1292,3	2,60E-05	1,20	0,17	14,25
21-nov	6,9	1745,864	106,939	1933,5	2,40E-05	1,65	0,24	14,36
27-nov	12,9	3790,166	221,811	4154,6	2,20E-05	3,26	0,46	14,15
14-déc	29,9	8982,171	468,569	9764,6	2,00E-05	6,96	0,93	13,43
22-janv	68,9	14341,150	921,065	16215,2	1,80E-05	10,40	1,51	14,54
22-févr	99,9	13779,971	899,145	17692,9	1,60E-05	10,08	1,31	12,96
04-avr	141,9	16709,217	999,481	23162,9	1,40E-05	11,55	1,32	11,45
14-juin	212,9	30706,628	1758,490	41039,5	1,20E-05	17,54	2,05	11,67
31-juil	259,9	37957,970	1996,340	56539,9	1,00E-05	20,14	2,04	10,14

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	1,24E-04	3,00E-05	6,20E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _t (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	316,556	23,093	316,6	3,00E-05	0,36	0,06	17,74
17-nov	2,9	709,971	62,432	732,7	2,80E-05	0,77	0,15	19,66
19-nov	4,9	1183,026	69,007	1262,5	2,60E-05	1,24	0,18	14,48
21-nov	6,9	1639,165	89,497	1824,5	2,40E-05	1,65	0,22	13,39
27-nov	12,9	3669,712	191,953	4021,9	2,20E-05	3,33	0,44	13,32
14-déc	29,9	9897,173	508,467	10654,1	2,00E-05	8,02	1,08	13,46
22-janv	68,9	15264,296	1221,958	17212,3	1,80E-05	11,66	1,97	16,87
22-févr	99,9	14951,066	897,630	19063,4	1,60E-05	11,48	1,43	12,42
04-avr	141,9	16620,127	1078,863	23470,1	1,40E-05	12,37	1,46	11,79
14-juin	212,9	28081,803	1864,332	38862,1	1,20E-05	17,55	2,15	12,27
31-juil	259,9	35945,397	1891,521	54535,7	1,00E-05	20,52	2,04	9,95

Annexes

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	1,14E-04	3,00E-05	5,70E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	381,993	23,063	382,0	3,00E-05	0,47	0,07	15,74
17-nov	2,9	904,944	62,624	932,4	2,80E-05	1,07	0,18	16,63
19-nov	4,9	1476,801	83,013	1576,5	2,60E-05	1,68	0,24	14,17
21-nov	6,9	2003,924	105,814	2235,8	2,40E-05	2,20	0,29	13,13
27-nov	12,9	4079,612	224,182	4515,9	2,20E-05	4,07	0,55	13,53
14-déc	29,9	9894,135	524,515	10784,8	2,00E-05	8,83	1,19	13,51
22-janv	68,9	14813,616	1044,596	16909,9	1,80E-05	12,46	1,90	15,28
22-févr	99,9	13980,249	853,775	18202,7	1,60E-05	11,92	1,46	12,29
04-avr	141,9	16713,317	1293,202	23549,6	1,40E-05	13,50	1,79	13,25
14-juin	212,9	29094,795	1814,403	39874,6	1,20E-05	19,59	2,34	11,94
31-juil	259,9	32188,300	1871,287	50982,1	1,00E-05	20,87	2,09	10,03

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - Si	T(Si)	S=131*10 ⁻⁶ m ²	V (m ³)	U _s (m ²)	U _v (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	1,30E-04	3,00E-05	6,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	441,093	26,456	441,1	3,00E-05	0,48	0,07	15,68
17-nov	2,9	951,834	60,642	983,6	2,80E-05	0,99	0,16	15,74
19-nov	4,9	1589,898	86,854	1697,8	2,60E-05	1,58	0,22	13,95
21-nov	6,9	2312,883	126,119	2563,1	2,40E-05	2,21	0,30	13,44
27-nov	12,9	5647,000	335,245	6131,7	2,20E-05	4,84	0,70	14,40
14-déc	29,9	11851,978	618,205	12953,6	2,00E-05	9,30	1,24	13,36
22-janv	68,9	16233,078	1098,945	18782,8	1,80E-05	12,14	1,78	14,68
22-févr	99,9	16043,852	953,753	20955,0	1,60E-05	12,04	1,45	12,06
04-avr	141,9	19010,313	1385,726	26930,4	1,40E-05	13,53	1,71	12,65
14-juin	212,9	22743,964	1223,865	35173,7	1,20E-05	15,15	1,48	9,76
31-juil	259,9	40309,418	2119,655	59804,3	1,00E-05	21,47	2,18	10,17

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	1,10E-04	3,00E-05	5,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	280,486	20,377	280,5	3,00E-05	0,36	0,06	17,69
17-nov	2,9	761,368	55,246	781,5	2,80E-05	0,93	0,16	17,23
19-nov	4,9	1171,440	70,694	1252,1	2,60E-05	1,38	0,20	14,74
21-nov	6,9	1704,495	106,244	1890,2	2,40E-05	1,92	0,28	14,50
27-nov	12,9	3530,148	187,755	3888,7	2,20E-05	3,63	0,49	13,36
14-déc	29,9	9122,373	496,404	9872,2	2,00E-05	8,38	1,16	13,79
22-janv	68,9	15027,110	851,235	16880,6	1,80E-05	12,89	1,75	13,61
22-févr	99,9	14490,462	1117,111	18466,6	1,60E-05	12,53	1,83	14,56
04-avr	141,9	16285,137	1029,135	22913,2	1,40E-05	13,61	1,59	11,65
14-juin	212,9	26414,499	1479,963	36879,7	1,20E-05	18,77	2,07	11,04
31-juil	259,9	34704,805	1876,946	52581,3	1,00E-05	22,31	2,25	10,10

3.1.2.4. Pertes de masses normalisées du sodium

Non irradié - Sodium	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,076	1,31E-04	3,00E-05	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	293,307	13,113	293,3	3,00E-05	0,89	0,12	13,49
17-nov	2,9	423,452	21,636	444,5	2,80E-05	1,25	0,17	13,69
19-nov	4,9	525,698	26,038	581,2	2,60E-05	1,52	0,19	12,81
21-nov	6,9	1164,324	77,850	1268,6	2,40E-05	3,07	0,47	15,41
27-nov	12,9	1709,865	566,688	1930,1	2,20E-05	4,27	2,54	59,41
14-déc	29,9	3824,778	506,409	4239,2	2,00E-05	8,54	2,19	25,61
22-janv	68,9	6408,785	393,596	7297,1	1,80E-05	13,22	1,86	14,06
22-févr	99,9	5282,986	433,848	7088,8	1,60E-05	11,42	1,65	14,46
04-avr	141,9	6569,669	485,006	9393,2	1,40E-05	13,24	1,67	12,64
14-juin	212,9	17659,441	960,851	22055,8	1,20E-05	26,65	3,24	12,15
31-juil	259,9	23020,663	1223,184	31851,9	1,00E-05	32,07	3,52	10,97

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - Na	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,076	1,24E-04	3,00E-05	6,20E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	248,993	10,573	249,0	3,00E-05	0,79	0,10	13,19
17-nov	2,9	566,028	32,255	583,9	2,80E-05	1,74	0,26	14,77
19-nov	4,9	471,351	24,201	534,5	2,60E-05	1,48	0,19	12,72
21-nov	6,9	1057,342	74,497	1165,3	2,40E-05	2,97	0,47	15,76
27-nov	12,9	2561,579	231,532	2776,1	2,20E-05	6,50	1,24	19,14
14-déc	29,9	5226,617	2093,485	5720,4	2,00E-05	12,17	8,98	73,79
22-janv	68,9	6283,259	341,343	7416,6	1,80E-05	14,20	1,80	12,66
22-févr	99,9	5293,898	393,721	7359,5	1,60E-05	12,52	1,63	13,03
04-avr	141,9	6692,630	482,451	9814,7	1,40E-05	14,61	1,77	12,13
14-juin	212,9	15372,909	837,547	20138,2	1,20E-05	25,70	2,98	11,60
31-juil	259,9	22325,799	1202,705	31139,4	1,00E-05	33,12	3,63	10,95

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Na	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,076	1,14E-04	3,00E-05	5,70E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	291,804	13,127	291,8	3,00E-05	1,01	0,14	13,52
17-nov	2,9	407,615	21,728	428,6	2,80E-05	1,39	0,19	13,97
19-nov	4,9	607,567	29,696	661,7	2,60E-05	1,99	0,26	12,92
21-nov	6,9	1289,926	86,005	1399,6	2,40E-05	3,89	0,60	15,44
27-nov	12,9	2849,921	416,238	3087,6	2,20E-05	7,86	2,24	28,55
14-déc	29,9	4831,844	1553,039	5380,2	2,00E-05	12,45	7,28	58,46
22-janv	68,9	5975,198	343,432	7124,9	1,80E-05	14,84	1,92	12,92
22-févr	99,9	5316,529	395,087	7361,9	1,60E-05	13,63	1,78	13,07
04-avr	141,9	6799,726	517,434	9901,9	1,40E-05	16,04	2,03	12,67
14-juin	212,9	16159,074	883,753	20919,1	1,20E-05	29,04	3,41	11,76
31-juil	259,9	21520,131	1151,807	30485,6	1,00E-05	35,27	3,79	10,75

Annexes

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - Na	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,076	1,30E-04	3,00E-05	6,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	473,969	18,335	474,0	3,00E-05	1,44	0,18	12,72
17-nov	2,9	325,504	18,518	359,6	2,80E-05	1,02	0,14	13,78
19-nov	4,9	623,401	31,122	685,3	2,60E-05	1,81	0,23	12,94
21-nov	6,9	1440,868	91,145	1560,2	2,40E-05	3,80	0,57	14,98
27-nov	12,9	3662,046	736,348	3924,1	2,20E-05	8,76	3,39	38,71
14-déc	29,9	5374,509	1297,357	6031,5	2,00E-05	12,24	5,38	43,97
22-janv	68,9	7162,899	441,735	8494,0	1,80E-05	15,51	2,10	13,53
22-févr	99,9	6527,972	496,249	8926,8	1,60E-05	14,49	1,95	13,44
04-avr	141,9	8081,656	574,105	11762,0	1,40E-05	16,71	2,02	12,11
14-juin	212,9	13600,440	754,673	19250,2	1,20E-05	23,43	2,54	10,83
31-juil	259,9	25618,416	1373,541	35136,4	1,00E-05	35,64	3,96	11,11

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Na	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,076	1,10E-04	3,00E-05	5,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	392,078	15,929	392,1	3,00E-05	1,41	0,18	12,96
17-nov	2,9	334,735	18,080	362,9	2,80E-05	1,22	0,17	13,65
19-nov	4,9	594,655	29,334	650,9	2,60E-05	2,03	0,26	12,92
21-nov	6,9	1316,948	90,966	1427,8	2,40E-05	4,11	0,65	15,81
27-nov	12,9	2528,137	677,303	2769,6	2,20E-05	7,31	3,64	49,78
14-déc	29,9	4419,329	815,979	4939,4	2,00E-05	11,84	4,06	34,28
22-janv	68,9	5667,525	325,312	6739,8	1,80E-05	14,54	1,88	12,95
22-févr	99,9	5779,813	450,451	7699,3	1,60E-05	14,77	2,07	14,04
04-avr	141,9	7202,618	500,393	10227,5	1,40E-05	17,17	2,10	12,24
14-juin	212,9	14451,527	798,652	19189,0	1,20E-05	27,61	3,18	11,52
31-juil	259,9	19800,612	1057,697	28395,3	1,00E-05	34,04	3,61	10,61

3.1.2.5. Pertes de masses normalisées du césium

Non irradié - Césium	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	1,31E-04	3,00E-05	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	5,726	0,290	5,7	3,00E-05	0,12	0,02	14,30
17-nov	2,9	20,670	1,095	21,1	2,80E-05	0,43	0,06	14,36
19-nov	4,9	41,274	1,994	43,3	2,60E-05	0,81	0,11	13,34
21-nov	6,9	46,594	2,462	52,3	2,40E-05	0,91	0,12	13,06
27-nov	12,9	122,519	6,522	133,0	2,20E-05	2,11	0,29	13,57
14-déc	29,9	357,679	19,185	381,5	2,00E-05	5,51	0,77	13,89
22-janv	68,9	662,721	43,554	729,2	1,80E-05	9,48	1,44	15,16
22-févr	99,9	761,084	42,379	919,3	1,60E-05	10,63	1,34	12,58
04-avr	141,9	959,069	53,969	1249,3	1,40E-05	12,64	1,49	11,78
14-juin	212,9	1706,994	89,534	2206,5	1,20E-05	19,13	2,21	11,53
31-juil	259,9	2154,103	112,652	3097,2	1,00E-05	22,38	2,34	10,47

Annexes

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - Cs	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	1,24E-04	3,00E-05	6,20E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	4,121	0,234	4,1	3,00E-05	0,09	0,01	15,19
17-nov	2,9	17,152	0,933	17,4	2,80E-05	0,37	0,05	14,60
19-nov	4,9	34,352	1,768	36,0	2,60E-05	0,71	0,10	13,78
21-nov	6,9	43,796	2,415	48,5	2,40E-05	0,89	0,12	13,54
27-nov	12,9	136,022	6,986	145,1	2,20E-05	2,44	0,33	13,55
14-déc	29,9	412,943	21,944	436,6	2,00E-05	6,67	0,93	13,94
22-janv	68,9	712,701	45,507	785,2	1,80E-05	10,79	1,60	14,87
22-févr	99,9	827,703	46,330	999,0	1,60E-05	12,20	1,54	12,62
04-avr	141,9	969,081	53,697	1283,9	1,40E-05	13,72	1,58	11,49
14-juin	212,9	1621,168	84,673	2151,0	1,20E-05	19,70	2,21	11,21
31-juil	259,9	2044,731	107,138	3006,9	1,00E-05	22,95	2,35	10,25

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Cs	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	1,14E-04	3,00E-05	5,70E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	6,678	0,309	6,7	3,00E-05	0,17	0,02	13,69
17-nov	2,9	19,655	1,063	20,1	2,80E-05	0,47	0,07	14,45
19-nov	4,9	42,485	2,053	44,5	2,60E-05	0,96	0,13	13,36
21-nov	6,9	52,840	3,209	58,6	2,40E-05	1,17	0,17	14,27
27-nov	12,9	143,926	8,038	155,1	2,20E-05	2,83	0,40	14,03
14-déc	29,9	395,412	21,427	422,1	2,00E-05	7,01	0,98	13,95
22-janv	68,9	676,591	46,698	750,5	1,80E-05	11,22	1,74	15,51
22-févr	99,9	820,444	43,887	988,8	1,60E-05	13,14	1,62	12,34
04-avr	141,9	959,069	53,969	1269,4	1,40E-05	14,76	1,71	11,59
14-juin	212,9	1611,231	85,034	2134,2	1,20E-05	21,27	2,40	11,28
31-juil	259,9	1899,867	99,305	2851,9	1,00E-05	23,68	2,37	10,03

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - Cs	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	1,30E-04	3,00E-05	6,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	4,594	0,240	4,6	3,00E-05	0,10	0,01	14,51
17-nov	2,9	18,643	1,001	19,0	2,80E-05	0,39	0,06	14,49
19-nov	4,9	41,737	2,074	43,5	2,60E-05	0,82	0,11	13,60
21-nov	6,9	56,287	3,066	61,7	2,40E-05	1,08	0,15	13,57
27-nov	12,9	203,784	11,103	214,9	2,20E-05	3,44	0,49	14,14
14-déc	29,9	473,397	25,004	506,1	2,00E-05	7,37	1,01	13,74
22-janv	68,9	869,515	51,860	958,8	1,80E-05	12,57	1,79	14,27
22-févr	99,9	921,372	49,302	1131,3	1,60E-05	13,18	1,60	12,12
04-avr	141,9	1137,267	70,316	1509,6	1,40E-05	15,39	1,88	12,19
14-juin	212,9	1322,692	69,261	1948,0	1,20E-05	17,02	1,72	10,11
31-juil	259,9	2315,619	121,700	3332,2	1,00E-05	24,26	2,54	10,49

Annexes

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Cs	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	1,10E-04	3,00E-05	5,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	4,414	0,247	4,4	3,00E-05	0,11	0,02	15,08
17-nov	2,9	18,381	0,963	18,7	2,80E-05	0,45	0,06	14,31
19-nov	4,9	33,582	1,627	35,3	2,60E-05	0,79	0,11	13,32
21-nov	6,9	44,474	2,393	49,2	2,40E-05	1,02	0,14	13,37
27-nov	12,9	115,066	6,446	124,3	2,20E-05	2,35	0,33	14,01
14-déc	29,9	365,165	19,818	386,9	2,00E-05	6,66	0,94	14,07
22-janv	68,9	613,714	42,491	678,7	1,80E-05	10,51	1,64	15,59
22-févr	99,9	782,596	44,370	932,9	1,60E-05	12,85	1,65	12,87
04-avr	141,9	904,245	48,656	1188,6	1,40E-05	14,32	1,63	11,40
14-juin	212,9	1492,390	78,842	1975,9	1,20E-05	20,40	2,30	11,30
31-juil	259,9	1962,032	102,714	2842,7	1,00E-05	24,46	2,54	10,40

3.1.2.6. Pertes de masses normalisées du molybdène

Non irradié - Molybdène	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	1,31E-04	3,00E-05	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	11,147	0,484	11,1	3,00E-05	0,22	0,03	13,32
17-nov	2,9	36,351	1,787	37,2	2,80E-05	0,67	0,09	13,80
19-nov	4,9	67,350	3,224	71,0	2,60E-05	1,19	0,16	13,21
21-nov	6,9	86,764	4,603	96,4	2,40E-05	1,49	0,20	13,22
27-nov	12,9	203,268	10,866	221,7	2,20E-05	3,14	0,42	13,53
14-déc	29,9	519,833	27,465	560,6	2,00E-05	7,21	0,98	13,63
22-janv	68,9	909,422	58,486	1012,9	1,80E-05	11,73	1,73	14,77
22-févr	99,9	1023,366	55,347	1254,2	1,60E-05	12,91	1,58	12,21
04-avr	141,9	1310,756	74,506	1721,7	1,40E-05	15,51	1,82	11,75
14-juin	212,9	2557,319	136,474	3256,7	1,20E-05	25,14	2,97	11,80
31-juil	259,9	3618,259	190,383	4972,4	1,00E-05	31,99	3,51	10,99

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - Mo	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	1,24E-04	3,00E-05	6,20E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	10,214	0,451	10,2	3,00E-05	0,21	0,03	13,42
17-nov	2,9	31,700	1,606	32,4	2,80E-05	0,62	0,09	13,99
19-nov	4,9	60,808	2,905	64,1	2,60E-05	1,13	0,15	13,22
21-nov	6,9	77,613	4,212	86,2	2,40E-05	1,41	0,19	13,37
27-nov	12,9	205,123	10,455	221,6	2,20E-05	3,31	0,44	13,33
14-déc	29,9	567,820	32,025	606,6	2,00E-05	8,25	1,17	14,24
22-janv	68,9	965,818	58,531	1072,4	1,80E-05	13,12	1,88	14,30
22-févr	99,9	1111,372	60,753	1352,9	1,60E-05	14,71	1,82	12,36
04-avr	141,9	1331,781	71,721	1767,6	1,40E-05	16,82	1,90	11,30
14-juin	212,9	2388,498	124,527	3120,4	1,20E-05	25,45	2,89	11,37
31-juil	259,9	3433,246	179,854	4792,4	1,00E-05	32,57	3,52	10,79

Annexes

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Mo	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	1,14E-04	3,00E-05	5,70E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	14,501	0,580	14,5	3,00E-05	0,32	0,04	12,88
17-nov	2,9	40,805	2,001	41,8	2,80E-05	0,87	0,12	13,73
19-nov	4,9	76,812	3,644	81,1	2,60E-05	1,56	0,20	13,14
21-nov	6,9	94,575	5,336	105,7	2,40E-05	1,87	0,25	13,58
27-nov	12,9	221,350	11,964	242,1	2,20E-05	3,94	0,53	13,57
14-déc	29,9	559,165	30,495	604,3	2,00E-05	8,93	1,24	13,83
22-janv	68,9	931,006	64,092	1043,7	1,80E-05	13,89	2,13	15,32
22-févr	99,9	1063,950	56,090	1307,8	1,60E-05	15,47	1,86	12,01
04-avr	141,9	1327,439	77,556	1759,2	1,40E-05	18,21	2,15	11,82
14-juin	212,9	2533,954	132,497	3260,4	1,20E-05	28,92	3,34	11,56
31-juil	259,9	3434,894	180,511	4816,8	1,00E-05	35,61	3,83	10,76

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - Mo	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	1,30E-04	3,00E-05	6,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	11,089	0,452	11,1	3,00E-05	0,22	0,03	12,98
17-nov	2,9	36,909	1,931	37,7	2,80E-05	0,68	0,10	14,24
19-nov	4,9	77,206	3,764	80,9	2,60E-05	1,36	0,18	13,41
21-nov	6,9	104,036	5,515	114,5	2,40E-05	1,78	0,24	13,33
27-nov	12,9	314,284	17,420	335,3	2,20E-05	4,78	0,67	14,11
14-déc	29,9	666,106	36,370	720,8	2,00E-05	9,35	1,29	13,82
22-janv	68,9	1214,434	69,295	1349,7	1,80E-05	15,75	2,17	13,81
22-févr	99,9	1262,784	68,347	1567,8	1,60E-05	16,26	1,96	12,05
04-avr	141,9	1592,027	92,635	2122,2	1,40E-05	19,26	2,26	11,72
14-juin	212,9	2018,765	106,257	2904,5	1,20E-05	22,59	2,34	10,38
31-juil	259,9	4064,614	213,471	5533,9	1,00E-05	35,87	3,98	11,08

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Mo	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	1,10E-04	3,00E-05	5,50E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	10,822	0,432	10,8	3,00E-05	0,25	0,03	12,87
17-nov	2,9	34,631	1,690	35,4	2,80E-05	0,76	0,10	13,74
19-nov	4,9	63,544	3,091	67,1	2,60E-05	1,34	0,18	13,31
21-nov	6,9	83,206	4,555	92,3	2,40E-05	1,70	0,23	13,45
27-nov	12,9	193,601	10,392	211,2	2,20E-05	3,56	0,48	13,56
14-déc	29,9	540,791	29,049	579,6	2,00E-05	8,88	1,23	13,83
22-janv	68,9	884,449	54,674	988,1	1,80E-05	13,63	1,96	14,38
22-févr	99,9	1030,847	55,626	1258,7	1,60E-05	15,43	1,89	12,24
04-avr	141,9	1223,574	65,985	1632,3	1,40E-05	17,51	1,97	11,25
14-juin	212,9	2240,689	117,931	2922,8	1,20E-05	26,87	3,07	11,44
31-juil	259,9	3110,178	163,202	4379,9	1,00E-05	33,55	3,59	10,71

3.1.3. Verre Planilux

3.1.3.1. Pertes de masses normalisées du silicium

Non irradié - Silicium	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	1,04E-04	3,00E-05	5,20E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	320,172	22,007	320,2	3,00E-05	0,27	0,05	17,06
17-nov	2,9	812,837	53,410	835,9	2,80E-05	0,67	0,11	16,12
19-nov	4,9	1305,874	76,436	1393,6	2,60E-05	1,03	0,15	14,50
21-nov	6,9	1656,733	88,264	1861,3	2,40E-05	1,27	0,17	13,10
27-nov	12,9	4621,734	354,442	4996,6	2,20E-05	3,13	0,53	17,03
14-déc	29,9	22031,694	1305,430	22909,3	2,00E-05	13,05	1,96	15,05
22-janv	68,9	59016,842	3673,723	62456,3	1,80E-05	32,03	4,88	15,25
22-févr	99,9	63222,099	3478,877	74518,0	1,60E-05	33,97	4,35	12,81
04-avr	141,9	69531,561	4211,670	91533,4	1,40E-05	36,51	4,43	12,14
14-juin	212,9	95323,262	5078,666	132658,3	1,20E-05	45,35	4,89	10,79
31-juil	259,9	148297,146	7664,946	212291,6	1,00E-05	60,48	6,33	10,46

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	1,18E-04	3,00E-05	5,90E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	286,138	19,530	286,1	3,00E-05	0,22	0,04	16,98
17-nov	2,9	635,240	43,487	655,8	2,80E-05	0,46	0,08	16,49
19-nov	4,9	957,125	70,758	1028,5	2,60E-05	0,67	0,11	16,68
21-nov	6,9	1270,145	153,772	1427,7	2,40E-05	0,86	0,20	23,36
27-nov	12,9	3210,265	230,903	3498,4	2,20E-05	1,93	0,31	16,17
14-déc	29,9	15529,895	867,694	16170,0	2,00E-05	8,12	1,18	14,54
22-janv	68,9	60368,232	3844,201	62816,6	1,80E-05	28,39	4,46	15,72
22-févr	99,9	54241,475	3092,780	64592,5	1,60E-05	25,95	3,35	12,92
04-avr	141,9	70786,636	4005,262	90417,1	1,40E-05	31,79	3,83	12,05
14-juin	212,9	74863,471	3891,725	109642,5	1,20E-05	33,04	3,35	10,13
31-juil	259,9	112855,075	5851,175	169662,9	1,00E-05	42,60	4,25	9,97

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	1,20E-04	3,00E-05	6,00E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	357,092	23,266	357,1	3,00E-05	0,26	0,04	16,48
17-nov	2,9	1119,577	65,747	1145,3	2,80E-05	0,79	0,12	15,15
19-nov	4,9	2247,567	153,646	2361,9	2,60E-05	1,52	0,25	16,19
21-nov	6,9	3244,955	198,673	3557,4	2,40E-05	2,11	0,31	14,51
27-nov	12,9	9946,411	726,296	10584,2	2,20E-05	5,75	0,96	16,73
14-déc	29,9	39301,811	2642,424	41004,7	2,00E-05	20,25	3,28	16,18
22-janv	68,9	58665,130	3377,154	64953,4	1,80E-05	28,87	4,02	13,93
22-févr	99,9	58169,539	3318,867	72626,1	1,60E-05	28,69	3,54	12,33
04-avr	141,9	76036,527	4259,609	100923,9	1,40E-05	34,89	4,02	11,53
14-juin	212,9	74517,849	3860,433	116310,8	1,20E-05	34,46	3,27	9,49
31-juil	259,9	132933,614	6870,953	198088,5	1,00E-05	48,91	4,91	10,05

Annexes

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	1,28E-04	3,00E-05	6,40E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	493,828	30,687	493,8	3,00E-05	0,34	0,05	16,01
17-nov	2,9	1001,291	58,259	1036,8	2,80E-05	0,67	0,10	14,89
19-nov	4,9	1900,819	107,325	2016,6	2,60E-05	1,21	0,17	14,30
21-nov	6,9	2810,140	205,233	3095,0	2,40E-05	1,72	0,28	16,15
27-nov	12,9	8542,920	838,388	9110,9	2,20E-05	4,64	0,96	20,73
14-déc	29,9	38791,572	2289,907	40276,4	2,00E-05	18,65	2,80	15,04
22-janv	68,9	60168,098	3567,208	66156,9	1,80E-05	27,57	3,93	14,26
22-févr	99,9	58787,696	3580,516	73096,5	1,60E-05	27,07	3,48	12,85
04-avr	141,9	70978,321	4571,455	95785,8	1,40E-05	31,04	3,81	12,28
14-juin	212,9	71960,259	3726,842	112811,3	1,20E-05	31,34	2,96	9,45
31-juil	259,9	77135,153	3989,175	140644,8	1,00E-05	32,56	2,67	8,21

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	1,31E-04	30 * 10 ⁻⁶	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	969,680	52,309	969,7	3,00E-05	0,66	0,10	14,78
17-nov	2,9	4279,388	323,040	4349,1	2,80E-05	2,75	0,49	17,88
19-nov	4,9	1672,217	101,065	2078,7	2,60E-05	1,22	0,16	12,69
21-nov	6,9	13563,019	805,460	14143,7	2,40E-05	7,68	1,15	14,98
27-nov	12,9	35341,616	3087,935	37216,3	2,20E-05	18,52	3,56	19,20
14-déc	29,9	55811,221	3094,388	61431,2	2,00E-05	27,79	3,81	13,70
22-janv	68,9	64244,633	3874,302	76731,9	1,80E-05	31,24	4,14	13,26
22-févr	99,9	56394,923	3890,201	78527,4	1,60E-05	28,42	3,52	12,38
04-avr	141,9	68828,299	4642,422	102233,0	1,40E-05	32,37	3,72	11,48
14-juin	212,9	98986,815	5267,614	149507,2	1,20E-05	40,58	4,03	9,94
31-juil	259,9	162395,558	8446,141	242950,0	1,00E-05	54,95	5,52	10,04

3.1.3.2. Pertes de masses normalisées du sodium

Non irradié - Sodium	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,100	1,04E-04	3,00E-05	5,20E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	280,847	11,700	280,8	3,00E-05	0,81	0,11	13,09
17-nov	2,9	421,355	22,086	441,5	2,80E-05	1,19	0,17	13,90
19-nov	4,9	508,586	24,383	563,0	2,60E-05	1,41	0,18	12,60
21-nov	6,9	1180,074	62,676	1281,6	2,40E-05	2,96	0,40	13,53
27-nov	12,9	2848,450	173,417	3067,3	2,20E-05	6,49	0,96	14,74
14-déc	29,9	11059,382	3296,629	11586,8	2,00E-05	22,30	12,87	57,73
22-janv	68,9	20380,190	1173,309	22203,3	1,80E-05	38,45	5,44	14,16
22-févr	99,9	17499,862	1110,411	22115,4	1,60E-05	34,04	4,41	12,95
04-avr	141,9	27062,963	1614,987	34854,6	1,40E-05	46,95	5,78	12,31
14-juin	212,9	12624,676	2072,564	26255,7	1,20E-05	30,31	5,03	16,59
31-juil	259,9	73644,321	3858,554	92543,4	1,00E-05	89,04	10,68	11,99

Annexes

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - Na	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,100	1,18E-04	3,00E-05	5,90E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	333,492	14,826	333,5	3,00E-05	0,85	0,11	13,45
17-nov	2,9	381,921	18,469	405,9	2,80E-05	0,96	0,13	13,16
19-nov	4,9	762,685	37,723	818,1	2,60E-05	1,80	0,24	13,20
21-nov	6,9	959,093	53,885	1083,1	2,40E-05	2,20	0,30	13,41
27-nov	12,9	2078,116	142,706	2301,2	2,20E-05	4,29	0,66	15,44
14-déc	29,9	4685,619	366,246	5140,2	2,00E-05	8,72	1,48	17,02
22-janv	68,9	21250,019	1237,676	22279,2	1,80E-05	34,01	5,04	14,81
22-févr	99,9	20122,758	1237,316	23954,6	1,60E-05	32,50	4,39	13,49
04-avr	141,9	24659,510	1527,902	31932,7	1,40E-05	37,91	4,74	12,51
14-juin	212,9	20839,269	2283,696	33462,1	1,20E-05	34,05	5,16	15,16
31-juil	259,9	73569,186	3872,902	92912,4	1,00E-05	78,79	9,42	11,96

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Na	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,100	1,20E-04	3,00E-05	6,00E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	396,941	16,250	396,9	3,00E-05	0,99	0,13	13,00
17-nov	2,9	691,429	36,000	720,0	2,80E-05	1,68	0,23	13,94
19-nov	4,9	952,871	48,812	1037,2	2,60E-05	2,25	0,30	13,23
21-nov	6,9	1852,828	89,224	2024,1	2,40E-05	4,05	0,52	12,81
27-nov	12,9	5580,740	329,593	5937,1	2,20E-05	10,89	1,60	14,66
14-déc	29,9	10412,204	1126,032	11366,0	2,00E-05	18,96	4,15	21,91
22-janv	68,9	23058,550	1486,276	25283,0	1,80E-05	37,95	5,70	15,03
22-févr	99,9	22072,876	1373,237	27477,0	1,60E-05	36,66	4,76	12,99
04-avr	141,9	31057,163	1892,048	40407,7	1,40E-05	47,17	5,82	12,33
14-juin	212,9	63307,959	3304,528	79427,8	1,20E-05	79,48	9,42	11,85
31-juil	259,9	100206,943	5205,096	132297,2	1,00E-05	110,32	12,54	11,37

1,75x10 ¹⁶ He/cm ² - Na	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,100	1,28E-04	3,00E-05	6,40E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	397,783	17,554	397,8	3,00E-05	0,93	0,13	13,41
17-nov	2,9	460,064	26,318	488,7	2,80E-05	1,07	0,15	14,37
19-nov	4,9	836,295	50,274	902,7	2,60E-05	1,83	0,27	14,56
21-nov	6,9	1569,262	82,759	1711,4	2,40E-05	3,21	0,43	13,42
27-nov	12,9	5141,630	306,022	5440,3	2,20E-05	9,36	1,38	14,80
14-déc	29,9	10949,441	1685,420	11795,6	2,00E-05	18,44	5,55	30,11
22-janv	68,9	22637,437	1336,948	24802,3	1,80E-05	34,90	4,98	14,28
22-févr	99,9	21403,590	1289,380	26687,7	1,60E-05	33,38	4,25	12,73
04-avr	141,9	28931,002	1782,250	38048,2	1,40E-05	41,64	5,11	12,28
14-juin	212,9	14516,991	2977,672	30007,8	1,20E-05	28,15	5,77	20,50
31-juil	259,9	36196,507	2301,824	57708,4	1,00E-05	45,11	4,73	10,48

Annexes

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Na	T(Na)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,100	1,31E-04	30 * 10 ⁻⁶	6,55E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	490,145	23,260	490,1	3,00E-05	1,12	0,16	13,86
17-nov	2,9	1056,793	62,491	1092,0	2,80E-05	2,34	0,35	15,06
19-nov	4,9	2226,691	111,639	2346,5	2,60E-05	4,66	0,63	13,52
21-nov	6,9	4738,659	235,235	5055,2	2,40E-05	9,27	1,23	13,31
27-nov	12,9	17900,441	1025,582	18679,5	2,20E-05	31,39	4,61	14,69
14-déc	29,9	20084,775	6767,816	22743,7	2,00E-05	34,74	20,91	60,19
22-janv	68,9	23845,948	1434,974	29047,0	1,80E-05	39,94	5,19	12,99
22-févr	99,9	27821,248	1728,531	36673,1	1,60E-05	44,82	5,49	12,26
04-avr	141,9	31550,340	1878,298	45667,8	1,40E-05	48,84	5,34	10,94
14-juin	212,9	5125,832	3122,867	26889,9	1,20E-05	24,65	5,75	23,31
31-juil	259,9	82659,465	4478,183	109808,3	1,00E-05	83,87	9,67	11,53

3.1.4. Verre Spectrosil 2000

3.1.4.1. Pertes de masses normalisées du silicium

Non irradié - Silicium	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,464	1,20E-04	3,00E-05	6,00E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	63,827	5,216	63,8	3,00E-05	0,03	6,60E-03	19,21
20-nov	4,9	110,719	10,041	115,3	2,80E-05	0,06	1,16E-02	19,94
25-nov	9,9	109,961	11,652	123,5	2,60E-05	0,06	1,21E-02	20,92
29-nov	13,6	69,889	14,251	93,8	2,40E-05	0,04	1,27E-02	31,33
10-déc	24,5	-	-	-	-	-	-	-
10-janv	55,4	180,283	39,001	223,00	2,00E-05	0,08	2,88E-02	35,94
26-02	102,4	-	-	-	-	-	-	-
27-04	162,4	291,943	28,707	390,71	1,60E-05	0,11	1,86E-02	16,60
10-juil	236,5	479,679	26,968	634,54	1,40E-05	0,16	1,85E-02	11,59

1,75x10 ¹⁵ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,464	1,22E-04	3,00E-05	6,10E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
15-nov	0,9	82,850	5,776	82,9	3,00E-05	0,04	0,01	17,21
17-nov	2,9	91,439	5,248	97,4	2,80E-05	0,05	0,01	14,36
19-nov	4,9	92,553	7,093	106,1	2,60E-05	0,05	0,01	16,03
21-nov	6,9	106,478	13,318	128,9	2,40E-05	0,05	0,01	22,31
27-nov	12,9	149,580	12,485	183,7	2,20E-05	0,07	0,01	15,92
14-déc	29,9	221,953	12,134	274,6	2,00E-05	0,10	0,01	12,09
22-janv	68,9	480,564	32,713	563,9	1,80E-05	0,18	0,03	14,53
22-févr	99,9	459,934	38,459	614,1	1,60E-05	0,17	0,03	14,72
04-avr	141,9	708,288	41,012	950,7	1,40E-05	0,24	0,03	11,61
14-juin	212,9	1267,595	58,136	1669,2	1,20E-05	0,35	0,04	10,64
31-juil	259,9	1616,469	73,698	2353,6	1,00E-05	0,42	0,04	9,72

Annexes

3,45x10 ¹⁵ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,464	1,15E-04	3,00E-05	5,75E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	57,391	4,402	57,391	3,00E-05	0,03	0,01	18,36
17-nov	2,9	57,971	5,902	62,098	2,80E-05	0,03	0,01	21,22
19-nov	4,9	63,606	6,319	72,540	2,60E-05	0,04	0,01	19,56
21-nov	6,9	59,481	5,427	74,495	2,40E-05	0,03	0,01	16,67
27-nov	12,9	-	-	-	-	-	-	-
14-déc	29,9	104,994	5,280	134,987	2,00E-05	0,05	0,01	11,15
22-janv	68,9	268,527	20,664	313,596	1,80E-05	0,11	0,02	15,84
22-févr	99,9	189,473	15,214	273,942	1,60E-05	0,08	0,01	13,21
04-avr	141,9	257,577	21,098	381,390	1,40E-05	0,10	0,01	13,12
14-juin	212,9	515,250	25,198	702,915	1,20E-05	0,16	0,02	10,56
31-juil	259,9	623,346	29,680	952,285	1,00E-05	0,18	0,02	9,44

3,45x10 ¹⁶ He/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,464	1,26E-04	30 * 10 ⁻⁶	6,30E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
15-nov	0,9	60,937	4,460	60,9	3,00E-05	0,03	0,01	17,78
17-nov	2,9	69,530	5,007	73,9	2,80E-05	0,04	0,01	16,55
19-nov	4,9	69,552	4,248	79,7	2,60E-05	0,04	0,00	13,85
21-nov	6,9	78,048	7,911	94,8	2,40E-05	0,04	0,01	18,66
27-nov	12,9	99,095	9,693	124,5	2,20E-05	0,05	0,01	17,55
14-déc	29,9	147,684	7,570	185,7	2,00E-05	0,06	0,01	11,51
22-janv	68,9	369,712	26,666	428,4	1,80E-05	0,13	0,02	15,28
22-févr	99,9	354,425	28,904	467,0	1,60E-05	0,13	0,02	14,65
04-avr	141,9	541,010	30,878	720,6	1,40E-05	0,17	0,02	11,61
14-juin	212,9	1151,223	52,710	1451,6	1,20E-05	0,30	0,03	11,10
31-juil	259,9	1493,145	68,223	2085,3	1,00E-05	0,36	0,04	10,15

3.2. Irradiation aux ions Au 7 MeV

3.2.1. Verre ISG

3.2.1.1. Pertes de masses normalisées du bore

Non irradié - Bore	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,054	2,68E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,34E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	748,708	21,702	748,7	3,00E-05	1,56	1,82E-01	11,66
20-nov	4,9	1755,853	112,475	1809,7	2,80E-05	3,52	5,57E-01	15,85
25-nov	9,9	3518,994	202,677	3712,9	2,60E-05	6,70	9,75E-01	14,56
29-nov	13,6	4577,670	257,902	5083,0	2,40E-05	8,47	1,16E+00	13,68
10-déc	24,5	8442,322	465,675	9412,5	2,20E-05	14,37	1,94E+00	13,49
10-janv	55,4	21044,385	1228,875	22961,5	2,00E-05	31,87	4,54E+00	14,25
26-02	102,4	48107,336	4345,979	52591,4	1,80E-05	65,69	1,25E+01	19,04
27-04	162,4	50079,917	3009,316	61178,2	1,60E-05	67,93	8,84E+00	13,02
10-juil	236,5	54194,228	3371,600	74080,2	1,40E-05	71,97	8,59E+00	11,93

1,0x10 ¹² Au/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,054	2,43E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,22E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	775,685	20,604	775,7	3,00E-05	1,78	2,03E-01	11,41
20-nov	4,9	1860,134	110,840	1915,9	2,80E-05	4,10	6,22E-01	15,17
25-nov	9,9	3098,886	178,656	3303,0	2,60E-05	6,56	9,44E-01	14,40
29-nov	13,6	4213,018	379,638	4694,1	2,40E-05	8,60	1,60E+00	18,56
10-déc	24,5	6867,090	386,600	7777,5	2,20E-05	13,07	1,75E+00	13,40
10-janv	55,4	17781,654	1029,317	19474,4	2,00E-05	29,74	4,19E+00	14,10
26-02	102,4	48059,721	3267,019	51929,5	1,80E-05	71,38	1,13E+01	15,77
27-04	162,4	49024,577	3906,947	59425,8	1,60E-05	72,60	1,14E+01	15,67
10-juil	236,5	53795,071	4052,705	72732,6	1,40E-05	77,75	1,05E+01	13,55

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,054	2,24E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,12E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	2963,763	194,198	2963,8	3,00E-05	7,38	1,22E+00	16,54
20-nov	4,9	3732,920	216,572	3946,0	2,80E-05	9,18	1,34E+00	14,56
25-nov	9,9	5529,447	322,039	6048,0	2,60E-05	13,06	1,84E+00	14,11
29-nov	13,6	6400,445	395,905	7426,1	2,40E-05	14,80	2,04E+00	13,79
10-déc	24,5	10030,235	556,372	11734,9	2,20E-05	21,44	2,76E+00	12,87
10-janv	55,4	22691,059	1281,337	25575,9	2,00E-05	42,48	5,74E+00	13,51
26-02	102,4	46223,821	3363,934	51967,4	1,80E-05	77,69	1,23E+01	15,84
27-04	162,4	43945,049	2967,389	56223,2	1,60E-05	74,71	9,93E+00	13,29
10-juil	236,5	54528,174	3351,722	74880,3	1,40E-05	87,07	1,02E+01	11,74

Annexes

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,054	2,54E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,27E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	3436,831	205,425	3436,8	3,00E-05	7,54	1,18E+00	15,65
20-nov	4,9	4498,628	264,559	4745,8	2,80E-05	9,72	1,43E+00	14,70
25-nov	9,9	5714,268	337,923	6328,8	2,60E-05	12,04	1,69E+00	14,06
29-nov	13,6	6741,228	238,713	7886,3	2,40E-05	13,85	1,47E+00	10,58
10-déc	24,5	8766,220	495,866	10632,4	2,20E-05	17,12	2,15E+00	12,55
10-janv	55,4	15989,505	919,651	18924,8	2,00E-05	27,69	3,60E+00	13,00
26-02	102,4	41438,608	3333,967	46488,5	1,80E-05	61,23	1,04E+01	17,01
27-04	162,4	50079,917	3009,316	60975,6	1,60E-05	71,39	9,29E+00	13,02
10-juil	236,5	47216,469	2842,671	66870,9	1,40E-05	68,50	7,71E+00	11,25

3.2.1.2. Pertes de masses normalisées du silicium

Non irradié - Silicium	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,263	2,68E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,34E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	1175,679	58,711	1175,7	3,00E-05	0,50	7,13E-02	14,20
20-nov	4,9	7092,852	428,944	7177,4	2,80E-05	2,86	4,46E-01	15,58
25-nov	9,9	14893,805	950,857	15534,1	2,60E-05	5,75	8,98E-01	15,63
29-nov	13,6	17204,289	978,619	19147,4	2,40E-05	6,54	8,96E-01	13,70
10-déc	24,5	25669,872	1427,435	29364,2	2,20E-05	9,19	1,21E+00	13,18
10-janv	55,4	49425,745	2969,294	56073,6	2,00E-05	15,96	2,22E+00	13,90
26-02	102,4	68464,763	3816,065	81379,9	1,80E-05	20,85	2,66E+00	12,75
27-04	162,4	75244,951	4661,531	98389,9	1,60E-05	22,40	2,76E+00	12,34
10-juil	236,5	92443,971	5874,794	129716,6	1,40E-05	25,85	3,03E+00	11,72

1,0x10 ¹² Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,263	2,43E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,22E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	1154,303	55,252	1154,3	3,00E-05	0,54	7,54E-02	13,91
20-nov	4,9	7544,672	455,759	7627,7	2,80E-05	3,34	5,21E-01	15,58
25-nov	9,9	12627,748	751,614	13301,4	2,60E-05	5,42	8,04E-01	14,84
29-nov	13,6	16612,446	995,907	18401,6	2,40E-05	6,92	9,81E-01	14,18
10-déc	24,5	23351,697	1315,646	26823,8	2,20E-05	9,24	1,22E+00	13,22
10-janv	55,4	44118,825	2549,808	50289,0	2,00E-05	15,75	2,13E+00	13,53
26-02	102,4	71925,440	3977,154	83716,1	1,80E-05	23,60	3,06E+00	12,96
27-04	162,4	76122,006	6088,813	98437,4	1,60E-05	24,66	3,63E+00	14,73
10-juil	236,5	92225,400	7890,207	128676,2	1,40E-05	28,21	4,05E+00	14,36

Annexes

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,263	2,24E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,12E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	8955,253	586,651	8955,3	3,00E-05	4,58	7,57E-01	16,54
20-nov	4,9	12836,211	766,854	13480,2	2,80E-05	6,43	9,58E-01	14,90
25-nov	9,9	20106,897	1115,409	21794,4	2,60E-05	9,65	1,34E+00	13,86
29-nov	13,6	23113,632	1333,333	26628,6	2,40E-05	10,89	1,45E+00	13,34
10-déc	24,5	29105,288	1600,958	35055,1	2,20E-05	13,14	1,63E+00	12,44
10-janv	55,4	49880,097	2905,430	59354,9	2,00E-05	20,22	2,63E+00	13,02
26-02	102,4	70244,068	4293,496	86351,0	1,80E-05	26,47	3,44E+00	12,98
27-04	162,4	76323,163	5498,558	103282,8	1,60E-05	28,15	3,69E+00	13,10
10-juil	236,5	91252,262	5281,590	133039,6	1,40E-05	31,72	3,39E+00	10,69

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,263	2,54E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,27E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	10076,944	674,563	10076,9	3,00E-05	4,54	7,61E-01	16,77
20-nov	4,9	16088,477	907,291	16813,1	2,80E-05	7,06	1,02E+00	14,49
25-nov	9,9	21124,135	1188,729	23150,3	2,60E-05	9,03	1,25E+00	13,82
29-nov	13,6	23849,296	1428,865	27816,5	2,40E-05	10,02	1,35E+00	13,46
10-déc	24,5	27126,181	1491,918	33636,7	2,20E-05	11,10	1,34E+00	12,09
10-janv	55,4	41460,882	2312,004	51353,2	2,00E-05	15,41	1,88E+00	12,21
26-02	102,4	70712,427	4364,574	86341,5	1,80E-05	23,32	3,07E+00	13,15
27-04	162,4	78823,808	5149,712	105304,8	1,60E-05	25,28	3,15E+00	12,47
10-juil	236,5	83591,396	5005,779	125191,4	1,40E-05	26,30	2,79E+00	10,61

3.2.2. Verre SON68

3.2.2.1. Pertes de masses normalisées du bore

Non irradié - Bore	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,044	2,39E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,19E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	152,314	6,887	152,3	3,00E-05	0,44	5,91E-02	13,55
20-nov	4,9	291,010	19,972	302,0	2,80E-05	0,81	1,32E-01	16,43
25-nov	9,9	467,402	26,127	501,7	2,60E-05	1,24	1,75E-01	14,05
29-nov	13,6	665,850	35,383	742,3	2,40E-05	1,70	2,24E-01	13,18
10-déc	24,5	2653,345	158,563	2797,6	2,20E-05	5,87	8,74E-01	14,89
10-janv	55,4	4268,726	321,894	4694,6	2,00E-05	8,95	1,48E+00	16,56
26-02	102,4	6763,357	390,233	7714,0	1,80E-05	13,24	1,79E+00	13,54
27-04	162,4	10650,878	565,623	12571,4	1,60E-05	19,18	2,41E+00	12,55
10-juil	236,5	16016,679	1021,972	19743,3	1,40E-05	26,36	3,52E+00	13,37

Annexes

1,3x10 ¹² Au/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,044	2,84E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,42E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _i) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	143,851	6,494	143,9	3,00E-05	0,35	4,69E-02	13,54
20-nov	4,9	494,513	26,335	504,9	2,80E-05	1,13	1,63E-01	14,38
25-nov	9,9	1433,912	74,609	1483,3	2,60E-05	3,09	4,34E-01	14,04
29-nov	13,6	2139,763	110,175	2313,6	2,40E-05	4,45	5,95E-01	13,37
10-déc	24,5	3817,379	228,764	4202,9	2,20E-05	7,41	1,06E+00	14,28
10-janv	55,4	5044,000	286,741	5852,3	2,00E-05	9,39	1,24E+00	13,17
26-02	102,4	6846,765	498,412	8309,1	1,80E-05	11,99	1,76E+00	14,68
27-04	162,4	10775,176	615,499	13281,9	1,60E-05	17,04	2,13E+00	12,50
10-juil	236,5	16803,323	1128,661	21217,8	1,40E-05	23,82	3,21E+00	13,47

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,044	2,34E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,17E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _i) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	272,432	12,580	272,4	3,00E-05	0,80	1,09E-01	13,68
20-nov	4,9	522,215	26,771	541,8	2,80E-05	1,48	2,05E-01	13,88
25-nov	9,9	868,942	56,759	930,5	2,60E-05	2,35	3,63E-01	15,44
29-nov	13,6	1341,951	69,513	1481,5	2,40E-05	3,46	4,55E-01	13,14
10-déc	24,5	3216,987	201,118	3492,0	2,20E-05	7,48	1,11E+00	14,85
10-janv	55,4	4663,392	341,291	5289,8	2,00E-05	10,30	1,62E+00	15,73
26-02	102,4	7338,837	398,528	8556,5	1,80E-05	14,99	1,92E+00	12,82
27-04	162,4	10659,305	576,058	12952,7	1,60E-05	20,17	2,48E+00	12,30
10-juil	236,5	16329,894	1116,112	20483,8	1,40E-05	27,91	3,83E+00	13,71

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - B	T(B)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,044	2,32E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,16E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _i) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	353,450	17,089	353,5	3,00E-05	1,04	1,46E-01	13,98
20-nov	4,9	592,107	29,631	617,5	2,80E-05	1,70	2,32E-01	13,64
25-nov	9,9	858,588	43,964	931,8	2,60E-05	2,38	3,16E-01	13,27
29-nov	13,6	1242,012	85,387	1393,4	2,40E-05	3,28	5,00E-01	15,23
10-déc	24,5	3001,620	177,182	3280,4	2,20E-05	7,08	1,01E+00	14,26
10-janv	55,4	4581,040	329,784	5189,9	2,00E-05	10,19	1,59E+00	15,58
26-02	102,4	7024,970	428,059	8213,9	1,80E-05	14,51	1,98E+00	13,63
27-04	162,4	10409,356	561,934	12630,9	1,60E-05	19,84	2,44E+00	12,32
10-juil	236,5	16139,356	983,159	20175,2	1,40E-05	27,73	3,56E+00	12,83

3.2.2.2. Pertes de masses normalisées du lithium

Non irradié - Lithium	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,009	2,39E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,19E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	29,569	1,643	29,6	3,00E-05	0,40	6,01E-02	15,02
20-nov	4,9	64,750	5,005	66,9	2,80E-05	0,84	1,51E-01	17,88
25-nov	9,9	116,703	7,670	124,0	2,60E-05	1,45	2,27E-01	15,62
29-nov	13,6	166,785	10,329	184,5	2,40E-05	2,00	2,89E-01	14,48
10-déc	24,5	529,074	33,184	563,7	2,20E-05	5,59	8,48E-01	15,16
10-janv	55,4	787,304	74,114	878,6	2,00E-05	7,92	1,52E+00	19,19
26-févr	102,4	1397,792	109,459	1587,3	1,80E-05	12,88	2,12E+00	16,49
27-avr	162,4	2281,071	124,278	2670,2	1,60E-05	19,26	2,47E+00	12,83
10-juil	236,5	3285,455	203,857	4058,2	1,40E-05	25,62	3,36E+00	13,12

1,3x10 ¹² Au/cm ² - Li	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,009	2,84E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,42E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	25,435	1,512	25,4	3,00E-05	0,29	4,51E-02	15,60
20-nov	4,9	64,750	5,005	66,6	2,80E-05	0,71	1,27E-01	17,96
25-nov	9,9	299,042	17,823	306,0	2,60E-05	3,02	4,61E-01	15,28
29-nov	13,6	445,109	28,046	477,8	2,40E-05	4,35	6,55E-01	15,07
10-déc	24,5	758,578	47,004	834,9	2,20E-05	6,96	1,01E+00	14,57
10-janv	55,4	947,516	58,463	1107,9	2,00E-05	8,40	1,15E+00	13,70
26-02	102,4	1407,837	85,499	1692,0	1,80E-05	11,55	1,53E+00	13,23
27-04	162,4	2321,277	127,577	2818,1	1,60E-05	17,10	2,12E+00	12,43
10-juil	236,5	3711,165	223,845	4612,8	1,40E-05	24,49	3,14E+00	12,83

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - Li	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,009	2,34E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,17E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	49,433	2,914	49,4	3,00E-05	0,68	1,06E-01	15,52
20-nov	4,9	108,055	6,242	111,6	2,80E-05	1,44	2,14E-01	14,86
25-nov	9,9	189,138	11,086	201,3	2,60E-05	2,41	3,51E-01	14,55
29-nov	13,6	294,891	20,053	324,0	2,40E-05	3,58	5,53E-01	15,45
10-déc	24,5	633,602	36,656	692,3	2,20E-05	7,01	9,88E-01	14,10
10-janv	55,4	863,204	77,364	991,6	2,00E-05	9,13	1,64E+00	17,96
26-02	102,4	1492,423	85,390	1731,6	1,80E-05	14,34	1,90E+00	13,25
27-04	162,4	2302,849	125,642	2759,7	1,60E-05	20,32	2,55E+00	12,54
10-juil	236,5	3488,560	200,458	4341,9	1,40E-05	27,97	3,49E+00	12,47

Annexes

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - Li	T(Li)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,009	2,32E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,16E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _t (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	65,553	4,253	65,6	3,00E-05	0,91	1,50E-01	16,44
20-nov	4,9	118,252	7,876	123,0	2,80E-05	1,60	2,57E-01	16,08
25-nov	9,9	187,721	12,284	202,0	2,60E-05	2,44	3,75E-01	15,38
29-nov	13,6	277,176	17,266	308,3	2,40E-05	3,43	4,96E-01	14,44
10-déc	24,5	591,388	38,307	650,8	2,20E-05	6,64	9,95E-01	14,97
10-janv	55,4	831,639	68,036	956,5	2,00E-05	8,88	1,49E+00	16,77
26-02	102,4	1434,562	107,217	1666,3	1,80E-05	13,92	2,17E+00	15,61
27-04	162,4	2231,558	121,646	2672,8	1,60E-05	19,85	2,49E+00	12,54
10-juil	236,5	3449,835	201,116	4275,0	1,40E-05	27,78	3,51E+00	12,62

3.2.2.3. Pertes de masses normalisées du silicium

Non irradié - Silicium	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	2,39E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,19E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _t (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	251,464	14,633	251,5	3,00E-05	0,15	2,27E-02	15,41
20-nov	4,9	1242,064	67,108	1260,1	2,80E-05	0,69	1,01E-01	14,59
25-nov	9,9	2851,732	160,160	2967,4	2,60E-05	1,51	2,19E-01	14,53
29-nov	13,6	4277,107	228,182	4641,6	2,40E-05	2,18	2,95E-01	13,57
10-déc	24,5	9005,821	850,290	9794,9	2,20E-05	4,21	8,31E-01	19,72
10-janv	55,4	14920,665	1013,694	16695,3	2,00E-05	6,53	9,91E-01	15,19
26-02	102,4	18755,620	1202,367	22396,4	1,80E-05	7,88	1,08E+00	13,75
27-04	162,4	28663,969	1804,492	35120,0	1,60E-05	10,98	1,46E+00	13,29
10-juil	236,5	38994,204	2447,775	50494,8	1,40E-05	13,81	1,74E+00	12,61

1,3x10 ¹² Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	2,84E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,42E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _t (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	600,424	30,737	600,4	3,00E-05	0,30	4,26E-02	14,38
20-nov	4,9	2695,916	153,648	2739,1	2,80E-05	1,26	1,89E-01	15,00
25-nov	9,9	6833,722	368,637	7089,0	2,60E-05	3,03	4,32E-01	14,26
29-nov	13,6	9655,216	505,309	10505,0	2,40E-05	4,14	5,55E-01	13,40
10-déc	24,5	13743,783	882,311	15554,5	2,20E-05	5,62	8,14E-01	14,48
10-janv	55,4	16028,346	1333,584	19403,7	2,00E-05	6,38	1,03E+00	16,13
26-02	102,4	18785,553	1373,318	24328,8	1,80E-05	7,20	9,93E-01	13,79
27-04	162,4	27166,219	1743,131	35766,3	1,60E-05	9,40	1,18E+00	12,51
10-juil	236,5	40555,093	2412,464	54290,7	1,40E-05	12,49	1,48E+00	11,82

Annexes

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	2,34E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,17E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	823,192	37,049	823,2	3,00E-05	0,49	6,66E-02	13,53
20-nov	4,9	2279,236	124,558	2338,4	2,80E-05	1,31	1,89E-01	14,51
25-nov	9,9	4448,204	258,481	4688,5	2,60E-05	2,43	3,56E-01	14,63
29-nov	13,6	6886,353	396,452	7519,8	2,40E-05	3,60	5,06E-01	14,06
10-déc	24,5	11457,001	732,768	12778,2	2,20E-05	5,61	8,22E-01	14,66
10-janv	55,4	17514,473	2461,061	20121,2	2,00E-05	8,03	2,09E+00	26,03
26-02	102,4	19962,465	1317,786	24817,9	1,80E-05	8,91	1,20E+00	13,45
27-04	162,4	28081,112	1763,657	36055,6	1,60E-05	11,50	1,46E+00	12,67
10-juil	236,5	39389,073	2372,317	52541,2	1,40E-05	14,67	1,75E+00	11,95

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,214	2,32E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,16E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	1111,859	49,077	1111,9	3,00E-05	0,67	9,00E-02	13,41
20-nov	4,9	2498,673	132,181	2578,6	2,80E-05	1,45	2,06E-01	14,18
25-nov	9,9	4439,698	245,750	4719,3	2,60E-05	2,47	3,48E-01	14,11
29-nov	13,6	6350,073	353,975	7025,4	2,40E-05	3,39	4,62E-01	13,63
10-déc	24,5	10989,159	755,428	12307,0	2,20E-05	5,45	8,32E-01	15,27
10-janv	55,4	15045,583	1396,738	17601,5	2,00E-05	7,08	1,28E+00	18,11
26-02	102,4	19874,510	1502,184	24397,4	1,80E-05	8,83	1,31E+00	14,88
27-04	162,4	27145,767	1763,799	34735,0	1,60E-05	11,18	1,45E+00	12,97
10-juil	236,5	39628,225	2383,499	52205,5	1,40E-05	14,70	1,78E+00	12,09

3.2.2.4. Pertes de masses normalisées du césium

Non irradié - Césium	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	2,39E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,19E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	26,789	1,145	26,8	3,00E-05	0,32	4,21E-02	13,23
20-nov	4,9	54,902	3,356	56,8	2,80E-05	0,63	9,67E-02	15,33
25-nov	9,9	112,697	5,785	119,0	2,60E-05	1,23	1,67E-01	13,65
29-nov	13,6	157,887	8,197	174,2	2,40E-05	1,66	2,18E-01	13,16
10-déc	24,5	519,978	33,636	552,2	2,20E-05	4,82	7,46E-01	15,50
10-janv	55,4	876,666	69,280	964,5	2,00E-05	7,65	1,31E+00	17,11
26-02	102,4	1350,171	101,113	1545,8	1,80E-05	11,03	1,75E+00	15,86
27-04	162,4	1966,515	88,387	2356,5	1,60E-05	14,95	1,71E+00	11,43
10-juil	236,5	2270,841	138,118	2999,3	1,40E-05	16,65	2,02E+00	12,13

Annexes

1,3x10 ¹² Au/cm ² - Cs	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	2,84E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,42E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _i) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	21,117	0,943	21,1	3,00E-05	0,21	2,85E-02	13,48
20-nov	4,9	85,335	4,891	86,9	2,80E-05	0,81	1,22E-01	15,02
25-nov	9,9	283,757	14,356	292,0	2,60E-05	2,53	3,52E-01	13,91
29-nov	13,6	436,750	22,272	469,5	2,40E-05	3,76	5,03E-01	13,38
10-déc	24,5	756,972	51,816	832,7	2,20E-05	6,11	9,47E-01	15,51
10-janv	55,4	1027,665	62,189	1187,1	2,00E-05	7,91	1,08E+00	13,71
26-02	102,4	1384,613	78,042	1676,7	1,80E-05	10,06	1,27E+00	12,59
27-04	162,4	1911,176	86,474	2414,0	1,60E-05	12,87	1,40E+00	10,87
10-juil	236,5	2441,840	131,479	3291,4	1,40E-05	15,36	1,71E+00	11,12

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - Cs	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	2,34E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,17E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _i) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	46,085	2,102	46,1	3,00E-05	0,56	7,61E-02	13,61
20-nov	4,9	98,884	5,164	102,2	2,80E-05	1,16	1,63E-01	14,06
25-nov	9,9	178,589	10,090	189,8	2,60E-05	2,00	2,85E-01	14,28
29-nov	13,6	290,814	14,846	318,0	2,40E-05	3,09	4,06E-01	13,17
10-déc	24,5	623,865	42,117	680,1	2,20E-05	6,05	9,39E-01	15,51
10-janv	55,4	956,765	72,339	1081,4	2,00E-05	8,75	1,41E+00	16,14
26-02	102,4	1467,276	71,402	1712,8	1,80E-05	12,47	1,51E+00	12,12
27-04	162,4	1981,757	90,115	2442,6	1,60E-05	15,81	1,77E+00	11,17
10-juil	236,5	2408,312	129,146	3220,0	1,40E-05	18,24	2,04E+00	11,19

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - Cs	T(Cs)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,011	2,32E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,16E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _i) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	56,320	2,703	56,3	3,00E-05	0,69	9,60E-02	13,93
20-nov	4,9	106,179	5,232	110,2	2,80E-05	1,26	1,71E-01	13,60
25-nov	9,9	178,198	8,981	190,8	2,60E-05	2,02	2,70E-01	13,35
29-nov	13,6	269,391	16,483	298,0	2,40E-05	2,92	4,19E-01	14,37
10-déc	24,5	594,568	36,456	650,4	2,20E-05	5,84	8,51E-01	14,57
10-janv	55,4	935,861	66,671	1057,1	2,00E-05	8,63	1,34E+00	15,52
26-02	102,4	1429,659	92,381	1669,1	1,80E-05	12,26	1,73E+00	14,14
27-04	162,4	1937,976	92,815	2387,2	1,60E-05	15,58	1,78E+00	11,44
10-juil	236,5	2418,695	133,820	3210,8	1,40E-05	18,34	2,10E+00	11,46

3.2.2.5. Pertes de masses normalisées du molybdène

Non irradié - Molybdène	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	2,39E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,19E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	12,980	0,576	13,0	3,00E-05	0,14	1,85E-02	13,44
20-nov	4,9	58,780	3,517	59,7	2,80E-05	0,59	9,10E-02	15,42
25-nov	9,9	154,939	8,036	160,5	2,60E-05	1,47	2,06E-01	13,99
29-nov	13,6	239,193	12,255	258,2	2,40E-05	2,19	2,92E-01	13,36
10-déc	24,5	705,961	44,303	748,6	2,20E-05	5,81	8,86E-01	15,24
10-janv	55,4	1156,030	106,612	1274,0	2,00E-05	8,99	1,72E+00	19,13
26-02	102,4	1462,322	104,901	1722,7	1,80E-05	10,94	1,64E+00	14,97
27-04	162,4	2885,962	159,067	3362,9	1,60E-05	18,99	2,46E+00	12,97
10-juil	236,5	4152,202	245,369	5112,3	1,40E-05	25,26	3,23E+00	12,80

1,3x10 ¹² Au/cm ² - Mo	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	2,84E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,42E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	32,885	1,542	32,9	3,00E-05	0,29	4,03E-02	13,78
20-nov	4,9	146,355	8,488	148,7	2,80E-05	1,24	1,87E-01	15,14
25-nov	9,9	414,836	21,430	428,7	2,60E-05	3,31	4,63E-01	14,00
29-nov	13,6	608,239	31,486	658,1	2,40E-05	4,69	6,28E-01	13,40
10-déc	24,5	1014,201	58,358	1124,2	2,20E-05	7,34	1,02E+00	13,86
10-janv	55,4	1314,815	81,964	1538,0	2,00E-05	9,13	1,26E+00	13,78
26-02	102,4	1507,396	170,592	1902,4	1,80E-05	10,16	2,00E+00	19,69
27-04	162,4	2861,505	158,410	3495,6	1,60E-05	16,60	2,06E+00	12,40
10-juil	236,5	4566,210	250,980	5702,4	1,40E-05	23,69	2,87E+00	12,14

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - Mo	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	2,32E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,16E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	46,110	2,184	46,1	3,00E-05	0,50	6,96E-02	13,84
20-nov	4,9	128,895	6,568	132,2	2,80E-05	1,34	1,88E-01	14,00
25-nov	9,9	267,319	15,756	280,9	2,60E-05	2,65	3,92E-01	14,79
29-nov	13,6	412,141	21,206	449,2	2,40E-05	3,92	5,19E-01	13,26
10-déc	24,5	847,043	55,306	925,2	2,20E-05	7,39	1,12E+00	15,16
10-janv	55,4	1226,452	92,846	1397,7	2,00E-05	10,15	1,63E+00	16,03
26-02	102,4	1579,148	115,442	1906,7	1,80E-05	12,47	1,84E+00	14,80
27-04	162,4	2877,315	159,778	3444,5	1,60E-05	20,02	2,54E+00	12,67
10-juil	236,5	4349,422	234,482	5411,4	1,40E-05	27,52	3,32E+00	12,06

Annexes

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - Mo	T(Mo)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,012	2,32E-04	30 * 10 ⁻⁶	1,16E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	62,878	3,169	62,9	3,00E-05	0,69	9,77E-02	14,27
20-nov	4,9	143,089	7,092	147,6	2,80E-05	1,50	2,06E-01	13,72
25-nov	9,9	261,975	13,317	277,9	2,60E-05	2,62	3,55E-01	13,53
29-nov	13,6	383,607	24,100	422,9	2,40E-05	3,69	5,40E-01	14,65
10-déc	24,5	810,856	48,513	888,8	2,20E-05	7,10	1,02E+00	14,33
10-janv	55,4	1189,613	88,444	1357,0	2,00E-05	9,86	1,56E+00	15,81
26-02	102,4	1540,238	97,029	1859,3	1,80E-05	12,16	1,64E+00	13,46
27-04	162,4	2856,349	155,973	3409,1	1,60E-05	19,81	2,50E+00	12,60
10-juil	236,5	4331,523	252,572	5374,0	1,40E-05	27,33	3,45E+00	12,61

3.2.3. Verre Planilux

3.2.3.1. Pertes de masses normalisées du silicium

Non irradié - Silicium	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	2,55E-04	3,00E-05	1,28E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	408,158	24,710	408,2	3,00E-05	0,14	2,24E-02	15,76
20-nov	4,9	1040,464	45,181	1069,8	2,80E-05	0,35	4,51E-02	12,96
25-nov	9,9	3298,216	162,439	3410,4	2,60E-05	1,03	1,41E-01	13,66
29-nov	13,6	7811,350	392,135	8209,6	2,40E-05	2,29	3,11E-01	13,58
10-déc	24,5	41090,964	3157,264	42240,3	2,20E-05	10,80	1,94E+00	17,93
10-janv	55,4	61554,109	3696,910	66955,0	2,00E-05	15,56	2,26E+00	14,50
26-02	102,4	70257,062	4115,633	83143,2	1,80E-05	17,39	2,29E+00	13,16
27-04	162,4	81836,744	4547,952	105174,6	1,60E-05	19,55	2,31E+00	11,81
10-juil	236,5	122437,594	8355,074	160878,7	1,40E-05	26,17	3,42E+00	13,07

1,0x10 ¹² Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	1,97E-04	3,00E-05	9,83E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	Volume solution (m ³)			
17-nov	2,0	361,677	15,082	361,7	3,00E-05	0,16	2,14E-02	13,09
20-nov	4,9	792,842	38,107	818,8	2,80E-05	0,35	4,67E-02	13,51
25-nov	9,9	1416,228	72,078	1505,6	2,60E-05	0,59	7,97E-02	13,51
29-nov	13,6	1229,304	91,314	1445,0	2,40E-05	0,52	8,00E-02	15,31
10-déc	24,5	5086,721	490,344	5434,5	2,20E-05	1,80	3,68E-01	20,41
10-janv	55,4	58217,161	4215,825	59111,8	2,00E-05	17,82	3,11E+00	17,45
26-02	102,4	68122,618	3871,585	75628,6	1,80E-05	20,52	2,83E+00	13,79
27-04	162,4	93884,995	7086,075	110901,6	1,60E-05	26,74	4,14E+00	15,49
10-juil	236,5	128660,814	7631,011	161610,3	1,40E-05	34,10	4,29E+00	12,58

Annexes

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	2,38E-04	3,00E-05	1,19E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	3065,747	181,195	3065,7	3,00E-05	1,15	1,78E-01	15,55
20-nov	4,9	9954,011	424,520	10174,5	2,80E-05	3,55	4,59E-01	12,94
25-nov	9,9	28839,715	1528,902	29847,9	2,60E-05	9,66	1,37E+00	14,17
29-nov	13,6	43687,818	2523,342	47199,5	2,40E-05	14,10	2,01E+00	14,23
10-déc	24,5	62039,768	3607,543	69868,9	2,20E-05	19,14	2,63E+00	13,72
10-janv	55,4	61180,132	4459,019	76037,7	2,00E-05	18,93	2,71E+00	14,32
26-02	102,4	75768,923	4229,923	99120,7	1,80E-05	22,21	2,58E+00	11,59
27-04	162,4	95484,932	5272,831	131290,2	1,60E-05	26,15	2,88E+00	11,00
10-juil	236,5	120754,170	7855,494	175406,6	1,40E-05	30,57	3,51E+00	11,48

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,337	2,01E-04	3,00E-05	1,00E-05	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	866,627	31,222	866,6	3,00E-05	0,38	4,76E-02	12,40
20-nov	4,9	3667,892	154,586	3730,2	2,80E-05	1,54	1,99E-01	12,94
25-nov	9,9	12527,325	642,534	12878,5	2,60E-05	4,94	6,93E-01	14,02
29-nov	13,6	18285,086	1531,025	19716,4	2,40E-05	6,98	1,27E+00	18,16
10-déc	24,5	47967,144	3123,646	51202,0	2,20E-05	16,62	2,57E+00	15,48
10-janv	55,4	66677,710	4290,162	75064,9	2,00E-05	22,15	3,23E+00	14,59
26-02	102,4	71012,079	3890,822	87789,5	1,80E-05	23,32	2,83E+00	12,14
27-04	162,4	129169,109	7248,916	156979,7	1,60E-05	37,06	4,65E+00	12,55
10-juil	236,5	121916,295	7428,475	172276,2	1,40E-05	35,59	4,04E+00	11,35

3.2.4. Verre Spectrosil 2000

3.2.4.1. Pertes de masses normalisées du silicium

Non irradié - Silicium	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,464	1,20E-04	3,00E-05	6,00E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	63,827	5,216	63,8	3,00E-05	0,03	6,60E-03	19,21
20-nov	4,9	110,719	10,041	115,3	2,80E-05	0,06	1,16E-02	19,94
25-nov	9,9	109,961	11,652	123,5	2,60E-05	0,06	1,21E-02	20,92
29-nov	13,6	69,889	14,251	93,8	2,40E-05	0,04	1,27E-02	31,33
10-déc	24,5	-	-	-	-	-	-	-
10-janv	55,4	180,283	39,001	223,00	2,00E-05	0,08	2,88E-02	35,94
26-02	102,4	-	-	-	-	-	-	-
27-04	162,4	291,943	28,707	390,71	1,60E-05	0,11	1,86E-02	16,60
10-juil	236,5	479,679	26,968	634,54	1,40E-05	0,16	1,85E-02	11,59

Annexes

1,0x10 ¹² Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,464	1,22E-04	3,00E-05	6,10E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	64,323	7,654	64,3	3,00E-05	0,03	8,81E-03	25,85
20-nov	4,9	123,689	10,471	128,3	2,80E-05	0,06	1,21E-02	19,01
25-nov	9,9	152,124	10,335	166,7	2,60E-05	0,08	1,18E-02	15,47
29-nov	13,6	62,074	13,731	90,6	2,40E-05	0,04	1,19E-02	31,10
10-déc	24,5	113,326	14,430	150,1	2,20E-05	0,06	1,21E-02	20,70
10-janv	55,4	295,166	28,957	347,1	2,00E-05	0,12	2,31E-02	18,81
26-02	102,4	502,478	28,460	593,2	1,80E-05	0,19	2,44E-02	12,95
27-04	162,4	576,864	28,094	742,1	1,60E-05	0,21	2,31E-02	11,04
10-juil	236,5	966,822	43,805	1238,6	1,40E-05	0,31	3,30E-02	10,79

1,3x10 ¹³ Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,464	1,15E-04	3,00E-05	5,75E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	68,566	9,901	68,6	3,00E-05	0,04	1,18E-02	30,59
20-nov	4,9	124,052	6,269	129,0	2,80E-05	0,07	9,30E-03	13,75
25-nov	9,9	153,723	13,345	168,6	2,60E-05	0,08	1,50E-02	18,32
29-nov	13,6	-	-	-	-	-	-	-
10-déc	24,5	278,944	21,451	324,7	2,20E-05	0,13	2,12E-02	15,84
10-janv	55,4	648,701	52,999	727,1	2,00E-05	0,27	4,68E-02	17,19
26-02	102,4	1086,280	49,471	1246,0	1,80E-05	0,42	5,03E-02	11,96
27-04	162,4	1745,553	81,965	2061,9	1,60E-05	0,62	7,31E-02	11,82
10-juil	236,5	2837,527	138,342	3450,1	1,40E-05	0,90	1,06E-01	11,74

6,4x10 ¹³ Au/cm ² - Si	T(Si)	Surface (m ²)	V ₀ (m ³)	U _s (m ²)	U _{v0} (m ³)	Perte de masse normalisée NL (g.m ⁻²)	Incertitude absolue k=2 U _{NL} (g.m ⁻²)	Incertitude relative k=2 U _{NL} (%)
	0,464	1,26E-04	3,00E-05	6,30E-06	2,08E-07			
Jours de prélèvements	Durée d'altération (jours)	Concentration brute C _t (ppb)	Intervalle de confiance u _c (C _t) (ppb)	Concentration corrigée C _i (t) (ppb)	VOLUME solution (m ³)			
17-nov	2,0	71,571	8,733	71,6	3,00E-05	0,04	9,70E-03	26,41
20-nov	4,9	125,046	6,312	130,2	2,80E-05	0,06	8,55E-03	13,72
25-nov	9,9	142,913	10,143	158,1	2,60E-05	0,07	1,11E-02	15,76
29-nov	13,6	-	-	-	-	-	-	-
10-déc	24,5	182,735	45,664	226,9	2,20E-05	0,09	3,51E-02	41,08
10-janv	55,4	422,538	45,284	489,5	2,00E-05	0,17	3,43E-02	20,50
26-02	102,4	658,861	69,858	780,5	1,80E-05	0,24	4,78E-02	19,89
27-04	162,4	1285,057	58,996	1504,8	1,60E-05	0,41	4,86E-02	11,80
10-juil	236,5	2245,072	126,222	2681,1	1,40E-05	0,64	8,24E-02	12,84

Thèse de Doctorat

Gökhan KARAKURT

Effets de l'irradiation alpha sur les propriétés physico-chimiques de verres silicatés

Effects of alpha radiation on the physical and chemical properties of silicate glasses

Résumé

Cette thèse est dédiée à la compréhension de l'impact des irradiations alpha sur la stabilité mécanique et la durabilité chimique du verre nucléaire. Des irradiations externes aux ions He et aux ions Au ont été réalisées sur le verre SON68 afin de simuler l'effet des particules alpha et des noyaux de reculs. L'effet simultané des deux types de particules a été étudiée avec des irradiations à double faisceau He+Au. Pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine des modifications des propriétés physico-chimiques, les irradiations ont également été réalisées sur un verre borosilicaté à 6 oxydes appelé ISG, sur le verre à vitre Planilux et sur la silice vitreuse Spectrosil 2000.

Les résultats obtenus révèlent que les deux types d'irradiation ont un impact sur la dureté, le module d'Young réduit et la densité des verres. La structure des échantillons irradiés a été analysée par RMN, Raman et XPS. L'effet des irradiations sur la durabilité chimique a été mesuré avec des tests de lixiviations en mode statique dans une eau ultra-pure portée à 90°C. Les solutions de lixiviations ont été prélevées à intervalles de temps réguliers puis analysées par ICP-MS. L'altération chimique des échantillons a été caractérisée par la perte de masse normalisée des éléments traceurs B, Li, Si, Mo, Cs relâchés en solution. La couche d'altération a été caractérisée par imagerie MEB et par spectroscopie EDX.

Mots clés

Verre nucléaire, irradiations, silice vitreuse, verre à vitre, propriétés mécaniques, nanoindentation, durabilité chimique, spectroscopie Raman, R7T7, SON68, Planilux, Spectrosil, ISG.

Abstract

Borosilicate glasses are intended to be used for the long-term confinement of high-level nuclear wastes. Alpha particles from the minor actinides induce modifications of the glass structure which could deteriorate the efficiency of the confinement. External irradiation with 1 MeV He ions and 7 MeV Au ions were performed in the SON68 glass in order to simulate effect of alpha particles and recoils nucleus. Dual beam irradiations composed by He+Au ions were also investigated in order to simulate both effects of those two kind of particles. To understand the fundamental origin in physico-chemical properties, irradiation were also carried out on a 6 oxides borosilicate glass called International Simplified Glass (ISG) and two commercially available glass Planilux and Spectrosil 2000, both from Saint-Gobain. The mechanical properties and chemical durability of each glass were studied as a function of the cumulated dose. Results show that both alpha particles and heavy ions lead to variation in hardness, reduced Young's modulus and density. Characterization techniques such as Raman, RMN, and XPS spectroscopy were used to analyze structural modifications induced by radiations. Chemical durability of pristine and irradiated glasses was determined by monitoring the release of glass alteration elements B, Li, Si, Mo and Cs. The alteration layer was characterized by SEM imaging and EDX spectroscopy.

Key Words

Nuclear glass, irradiations, vitreous silica, float glass, mechanical properties, nanoindentation, chemical durability, Raman spectroscopy, R7T7, SON68, Planilux, Spectrosil, ISG.