

CEA-R-5957



COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE

Gestion INIS
Doc. Enreg. le 24/10/2001...
N° TRNFR. 0.1.0.9.9.26.

99003271



FR0108326

DIRECTION DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

de l'Institut

**EFFET D'IRRADIATION β DANS DES VERRS
MULTICOMPOSANTS SIMULANT LA MATRICE
DU VERRE DE CONFINEMENT DES DÉCHETS
ISSUS DES COMBUSTIBLES DE LA FILIÈRE
« EAU LÉGÈRE » (R7T7)**

par

Bruno BOIZOT, Dominique GHALEB

et

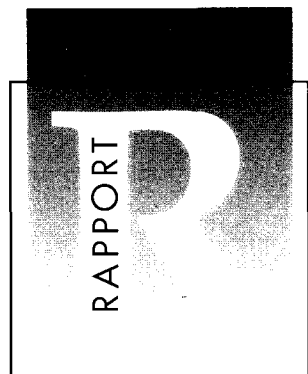
Guillaume PETITE

DIRECTION DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

DÉPARTEMENT DE RECHERCHE SUR L'ÉTAT
CONDENSÉ, LES ATOMES ET LES MOLÉCULES

LABORATOIRE DES SOLIDES IRRADIÉS

CEA SACLAY



DIRECTION DES TECHNOLOGIES
DE L'INFORMATION

**RAPPORT
CEA-R-5957**

2001

RAPPORT CEA-R-5957 – Bruno BOIZOT, Dominique GHALEB, Guillaume PETITE

EFFETS D'IRRADIATION β DANS DES VERRES MULTICOMPOSANTS SIMULANT LA MATRICE DU VERRE DE CONFINEMENT DES DECHETS ISSUS DES COMBUSTIBLES DE LA FILIERE "EAU LEGERE" (R7T7).

Résumé : Des verres à base alumino-borosilicatée contenant respectivement 4, 5 et 6 oxydes, synthétisés pour représenter la matrice du verre de stockage Français « R7T7 » ont été soumis à une irradiation aux électrons de 2,5 MeV (à l'aide d'accélérateurs de Van de Graff). Ces verres ont été étudiés après irradiation à l'aide de différentes méthodes : microscopie optique pour l'aspect général, Résonance Paramagnétique Electronique, pour la caractérisation des défauts ponctuels, Microspectroscopie Raman, pour l'étude de l'évolution du réseau vitreux, et de façon préliminaire par XPS (composition de surface) et RMN du ^{11}B (environnement local du Bore). Les résultats de ces études sont présentés ici. Ils montrent en particulier une sensibilité marquée aux conditions d'irradiation : température et débit de dose, qui sont donc des paramètres déterminants pour la représentativité de telles expériences.

2001 Commissariat à l'Energie Atomique - France

RAPPORT CEA-R-5957 – Bruno BOIZOT, Dominique GHALEB, Guillaume PETITE

EFFECTS OF β -IRRADIATION IN MULTICOMPONENT GLASSES SIMULATING THE MATRIX OF THE FRENCH NUCLEAR WASTE GLASS (R7T7).

Abstract: 4-, 5- and 6-oxide components Aluminoborosilicate glasses , with compositions closed to the matrix of the french nuclear glass « R7T7 » have been irradiated with electrons (β) at 2.5 MeV with a Van de Graff accelerator. These glasses have been studied after irradiation with different spectroscopic methods : Electron Paramagnetic Resonance for the study of defects, Raman Microspectroscopy for the study of amorphous network evolution under irradiation, and by ^{11}B MAS NMR. The results of these studies are presented here. It shows in particular a great sensibility to the irradiation conditions like dose rate and irradiation temperature, who are therefore important parameters for the representativity of such experiments

2001 Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA Saclay
Direction des Sciences de la Matière
Département de Recherche sur l'Etat Condensé, les Atomes
et les Molécules
Laboratoire des Solides Irradiés

EFFET D'IRRADIATION β DANS DES VERRES MULTICOMPOSANTS
SIMULANT LA MATRICE DU VERRE DE CONFINEMENT DES DÉCHETS
ISSUS DES COMBUSTIBLES DE LA FILIÈRE « EAU LÉGÈRE » (R7T7)

par

Bruno BOIZOT, Dominique GHALEB, Guillaume PETITE

Introduction

Dans le cadre de l'étude du comportement à long terme des verres, pour évaluer expérimentalement les effets induits par les rayonnements β - γ , deux approches sont envisagées [1] :

- ↳ La première s'appuie sur l'étude des verres actifs élaborés il y a 10, 20 et 30 ans (Gulliver, Piver, Vulcain) à partir d'un ensemble d'émetteurs β - γ proches de ceux actuellement vitrifiés à la Hague (verre R7T7) ou à Marcoule (verre AVM) et qui ont intégré des doses non négligeables.
- ↳ La deuxième est basée sur l'utilisation de verres inactifs irradiés par des techniques d'irradiation externes (électrons, γ , X) et caractérisés à l'échelle macroscopique (densité, énergie stockée, ...), microscopique (MEB, Microsonde) et nanoscopique ou atomique (RPE, Raman, EXAFS, IR, RMN, , ...).

Dans le cadre de la seconde approche, dans un accélérateur Van de Graff, nous avons irradié aux électrons (β) des verres de composition chimique simplifiée mais représentative du verre nucléaire Français "eau-légère" (R7T7). Sur ces verres nous avons étudié l'influence de paramètres comme la dose, le débit de dose et la température d'irradiation afin d'évaluer :

- d'une part, les modifications structurales engendrées par ce type d'irradiation
- d'autre part, la représentativité des expériences d'irradiations externes aux β par rapport aux conditions d'auto-irradiation réelles dans matrice vitreuse (débit de dose très faible - quelques Gy/s - et températures au cœur du colis pouvant atteindre 400°C).

L'analyse de l'évolution structurale du verre sous irradiation a été effectuée principalement par deux méthodes : la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectroscopie Raman. La RPE permet de déterminer la nature et de quantifier la proportion des centres paramagnétiques induits sous irradiation. La spectroscopie Raman donne accès, tout comme la spectroscopie infrarouge, aux fréquences de vibration des différents constituants d'un matériau et apporte donc des informations au niveau de la microstructure du matériau vitreux irradié par les modifications des bandes de vibrations. Par ailleurs, des expériences préliminaires de résonance magnétique

nucléaire (RMN) et de spectroscopie de photoélectron (XPS) ont été réalisées pour compléter les informations obtenues.

1. Echantillons

L'élaboration des verres a été effectuée à 1100°C à partir du mélange ad hoc des différents composés en poudres SiO₂, H₃BO₃, Na₂CO₃, CaO, Al₂O₃ et ZrO₂ dans un creuset de platine. Les verres ont ensuite été trempés dans un creuset en graphite et recuits à 520°C pendant 1h.

Trois compositions différentes de verres incluant du zirconium ont été préparées (Tableau 1) : un borosilicate de sodium, un aluminoborosilicate de sodium et un aluminoborosilicate de sodium et de calcium qui seront respectivement référencés dans la suite de ce document comme les verres à 4, 5 et 6 oxydes. Les compositions de ces verres ont été choisies de façon à représenter la matrice de base du verre nucléaire français R7T7 [2].

Tableau 1 : composition chimique en % massique des verres étudiés

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂
4 oxydes	64.00		19.20	13.30		3.5
5 oxydes	59.13	6.38	18.24	12.82		3.43
6 oxydes	56.18	6.06	17.33	12.18	4.99	3.26

2. Irradiations

Les irradiations β sur les verres à 4, 5 et 6 oxydes ont été faites au laboratoire des solides irradiés de l'Ecole Polytechnique et au DRFM/SP2M (CENG) avec des accélérateurs de type Van de Graff. Les échantillons ont été irradiés avec des électrons de 2.5 MeV sous un courant compris entre 10 et 80 μ A. L'épaisseur des échantillons de verres (0.5 mm) a été choisie de façon à obtenir une dose intégrée homogène en volume sur l'ensemble de chaque échantillon.

Les plus fortes doses d'irradiation (3.10^8 , 6.10^8 et 10^9 Gy¹) ont été effectuée sur des échantillons maintenus à température ambiante avec un débit de dose de 2.10^4 Gy.s⁻¹.

L'influence du débit de dose a été étudiée à température ambiante. Pour ceci, les échantillons ont été irradiés à différents débits de dose (2.10^4 , 4.10^3 et 2.10^3 Gy/s) jusqu'à intégration d'une dose β de 3.10^7 Gy.

L'effet d'une température d'irradiation de 400°C sur l'évolution structurale du verre a été analysée en irradiant les verres à cette température jusqu'à intégration d'une dose de 10^9 Gy sous un débit de dose de 2.10^4 Gy.s⁻¹.

Par ailleurs, des irradiations X avec un tube au Mo (raie K_{α} ; 50 kV, 35 mA) ont également été effectuées sur les verres 4, 5 et 6 oxydes jusqu'à des doses intégrées de 2.10^4 Gy.

3. Evolution des verres à 4, 5 et 6-oxydes sous irradiation β .

3.1 Analyse par RPE de la création de défauts et du piégeage de charges durant l'irradiation β

Les expérience de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont été effectuées à une température de 100 K sur un spectromètre Bruker ESP300E équipé en bande X. La concentration de défauts dans les échantillons de verres irradiés a été déterminée par la comparaison de l'aire sous la courbe d'absorbance du spectre RPE (double intégration du signal RPE) avec celle d'un standard (strong pitch où $[\text{spin}] \approx 6.10^{15}$ spin/cm³). La simulation des spectres RPE a été faite avec un programme développée au Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de Paris (université Paris VI) permettant la simulation simultanée du spectre RPE de plusieurs centres paramagnétiques en considérant l'Hamiltonien de spin de chaque centre, ainsi que des distributions des valeurs des facteurs de Landé et des écarts hyperfins [3].

¹ La dose maximale d'irradiation représente environ 30% de la dose β - γ qui devrait être intégré par les verres R7T7 actuellement produit dans les atelier de La Hague [1]

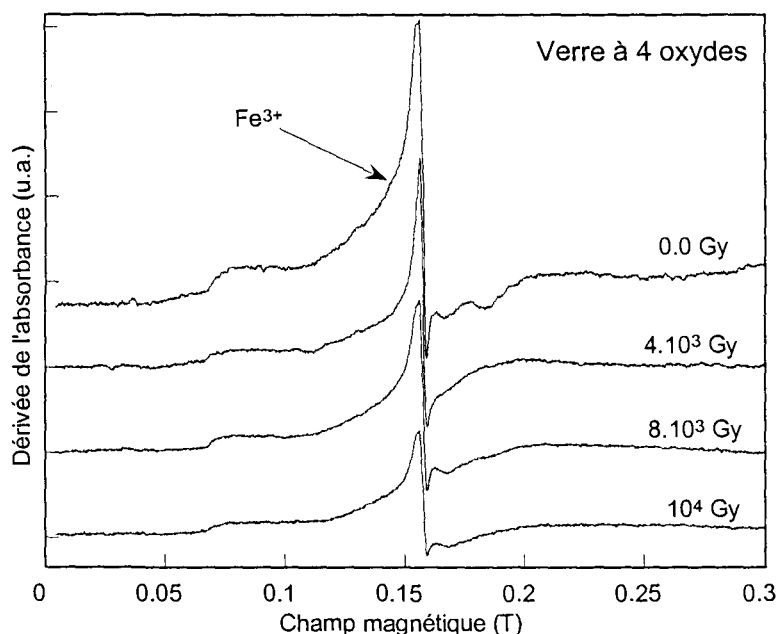


Figure 1 : Evolution du signal RPE du Fe^{3+} en fonction de la dose de X intégrée dans un verre à 4 oxydes.

Les verres 4, 5 et 6 oxydes analysés par RPE avant irradiation, ne montrent aucune résonance à l'exception d'un signal à $g \approx 4.3$ (0.15 T) correspondant à des ions Fe^{3+} dilués dans le verre [4]. La Figure 1 montre que l'intensité du signal RPE du Fe^{3+} diminue en fonction de la dose de X intégrée dans le verre. L'intensité d'un signal RPE étant proportionnelle à la concentration du centre paramagnétique, on observe donc une diminution de la concentration en Fe^{3+} corrélée avec la dose intégrée dans le verre. Des processus de piégeage d'électrons qui interviennent durant l'irradiation suivant la réaction suivante : $Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$ sont très certainement à l'origine du phénomène.

La Figure 2 présente les spectres RPE expérimentaux des verres 4, 5 et 6 oxydes irradiés aux β ou aux X. Les spectres RPE de ces verres sont complexes. Ils sont la somme de contributions RPE de plusieurs défauts paramagnétiques produits durant l'irradiation.

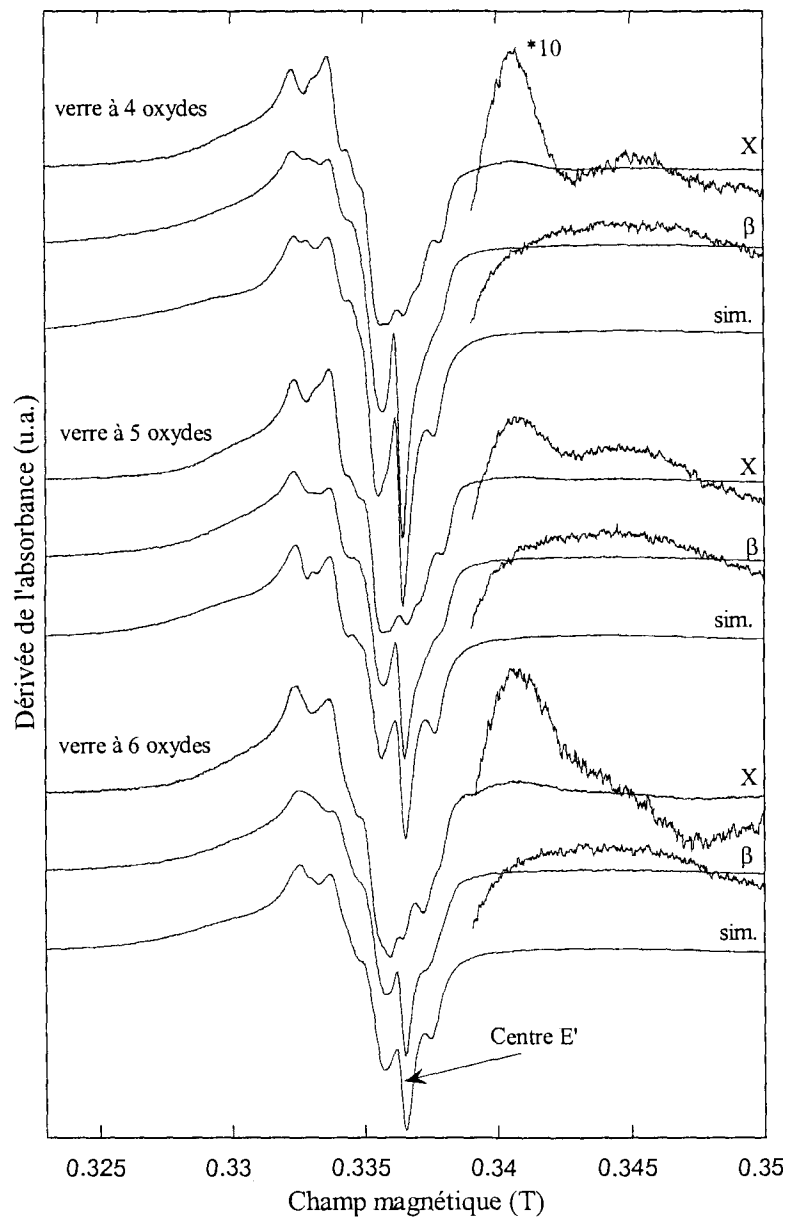


Figure 2 : spectres RPE en bande X des verres à 4, 5 et 6 oxydes irradiés avec des X ($1.2.10^4$ Gy) ou des β (10^9 Gy). Un zoom de la région du spectre RPE à haut champ magnétique est aussi représenté. Les spectres RPE simulés des verres irradiés aux β sont également montrés.

On observe une faible évolution du spectre RPE en fonction de la composition chimique du verre. Cependant, les mêmes résonances se retrouvent dans tous les spectres RPE. En particulier, l'introduction d'aluminium dans le verre à 5 oxydes et d'aluminium et de calcium dans le verre à 6 oxydes induisent seulement de faibles

variations de la forme et de l'intensité des spectres RPE. Par exemple, seule l'intensité du signal RPE à $g \approx 2.001$ correspondant au centre E' est modifiée en fonction de la composition [5]. On peut donc supposer à partir de ce résultat que seulement la proportion relative des différents défauts composant le spectre RPE diffère en fonction de la composition chimique.

En fonction du type de radiation utilisé (X ou β), des différences apparaissent sur les spectres RPE des verres à 4, 5 et 6 oxydes. Lors d'une irradiation aux X, les signaux RPE des différents centres paramagnétiques sont mieux résolus et aucune résonance RPE du centre E' n'est détectée. De plus, un zoom sur le spectre à haut champ magnétique montre la présence d'un signal à $g \approx 1.96-1.97$ (0.43 T). Ce signal pourrait être attribué à un électron piégé sur un ion sodium [6, 7].

Sur le zoom, un autre signal est détecté à $g \approx 1.93$. Ce signal, observé pour les deux types de radiation, correspond à des ions Zr^{3+} [7,8]. Le zirconium étant incorporé dans le verre uniquement sous forme Zr^{4+} [9] semble donc, comme le fer, se comporter comme un piège pour les électrons excités dans le verre par l'irradiation.

La nature des différents défauts composant le spectre RPE des verres 4, 5 et 6 oxydes irradiés aux β a été déterminée en combinant expériences de recuit à différentes températures et de simulation des spectres RPE des échantillons recuits. Quatre défauts paramagnétiques ponctuels différents ont été identifiés dans les verres irradiés aux β :

- un trou piégé sur un oxygène au voisinage d'un bore (centre BOHC) [10]
- un centre où un trou est piégé sur un oxygène au voisinage d'ions alcalins (centre HC₁) [11,12]
- le centre Oxy qui est un radical peroxyde lié à un silicium ou un aluminium [13]
- le centre E' où un électron est piégé sur un silicium en coordination 3 [5].

Comme la nature et la proportion relative des défauts ponctuels produits ne semble pas ou peu affectés par le type d'irradiation utilisé (X ou β), on peut supposer que les processus de création des défauts pourraient être identiques et liés majoritairement à la recombinaison des électrons et des trous produits lors de l'irradiation [14].

3.2 détermination par spectroscopie Raman et RMN de l'évolution de la structure du verre sous irradiation

Les expériences de spectroscopie Raman ont été effectuées sur un microspectromètre Raman Dilor XY équipé d'un détecteur CCD et d'un Laser Ar⁺ ($\nu = 19435 \text{ cm}^{-1}$). La puissance du laser utilisée est de 400 mW. Le mode microscopie de ce type d'expérience permet de choisir la zone d'enregistrement du spectre Raman sur la surface ou dans le volume de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de quelques dizaines de μm^3 .

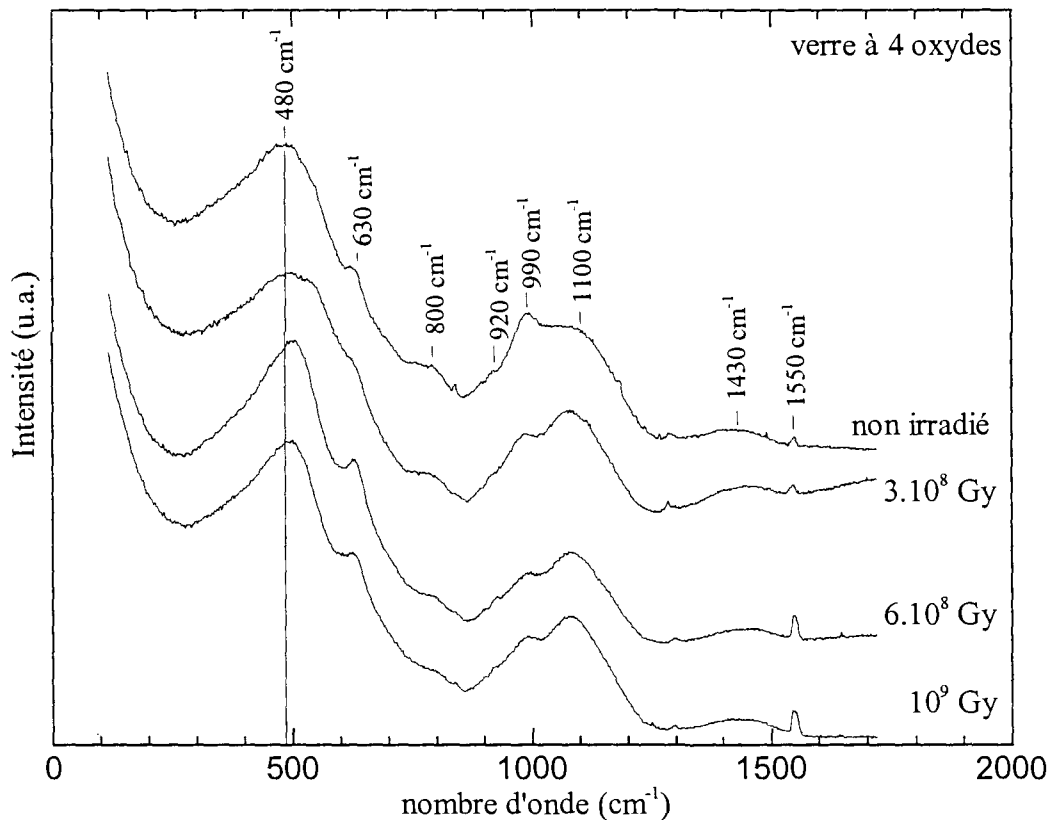


Figure 3 : Evolution du spectre Raman d'un verre à 4 oxydes en fonction de la dose de β intégrée.

Sur la Figure 3, le spectre Raman d'un verre à 4 oxydes non irradié est présenté entre 170 et 1720 cm^{-1} . La bande large et intense à 480 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibration des angles Si-O-Si [15]. La bande de faible intensité à 630 cm^{-1} est assigné dans la littérature aux modes de vibration des angles de groupements métaborates [16] ou bien d'anneaux à quatre membres composés de paires Si_2O_7 et B_2O_7 interconnectées de façon analogue à la structure de la Danburite [17]. Les bandes de faible intensité dans la région entre 750 et 850 cm^{-1} proviennent de plusieurs contributions comme le mode

symétrique d'étirement de la liaison O-Si-O [18] et les modes de vibration de groupements borates en anneaux à six membres avec un ou deux tétraèdres BO_4 (770 cm^{-1}) [16]. La zone entre 900 et 1200 cm^{-1} est assignée aux différents modes d'étirement symétrique du tétraèdre SiO_4 connus dans la littérature sous le nom d'espèces Q^n (où n est le nombre d'oxygènes pontants dans le tétraèdre SiO_4) [19]. Dans le spectre Raman du verre à 4 oxydes non irradié, les bandes à 1100 et 990 cm^{-1} sont associés respectivement aux espèces Q^3 et Q^2 . L'épaule observé vers 920 cm^{-1} peut provenir du mode de vibration d'étirement de la liaison B-O-Si (925 cm^{-1}) [20] ou d'espèces Q^1 . La bande large autour de 1430 cm^{-1} est attribué aux modes de vibration d'étirement de la liaison B-O [21]. Finalement, dans tous les spectres Raman des verres étudiés, une bande fine de faible intensité est observé à 1550 cm^{-1} . Cette bande provient du mode d'étirement de molécules d' O_2 [22].

Les spectres Raman du verre à 4 oxydes irradiés à fortes doses ($D > 10^8 \text{ Gy}$) montrent trois modifications principales par rapport à celui du verre non irradié (Figure 3). Premièrement la bande intense à 480 cm^{-1} (angle Si-O-Si) est déplacée significativement de 30 cm^{-1} à 510 cm^{-1} et sa largeur décroît pour des doses de β intégrées supérieures à 6.10^8 Gy . Deuxièmement, l'intensité relative de la bande à 1100 cm^{-1} liée aux espèces Q^3 augmente relativement à la bande des espèces Q^2 à 990 cm^{-1} . La troisième modification observée dans ce spectre est une augmentation de l'intensité de la bande à 1550 cm^{-1} indiquant ainsi une plus grande concentration en molécules d' O_2 dans le verre irradié.

Les mêmes évolutions en fonction de la dose β intégrée sont analysées pour les verres à 5 et 6 oxydes à une seule exception près : la largeur de la bande à 480 cm^{-1} qui ne varie pas suite à l'irradiation β .

L'augmentation relative des espèces Q^3 par rapport aux espèces Q^2 traduit une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux sous irradiation β ne pouvant être expliqué que par la diminution du nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) et donc la migration des ions modificateurs sodium qui leur sont associés.

Le déplacement vers les plus hauts nombres d'onde de la bande à 480 cm^{-1} attribuée aux modes de vibration des angles Si-O-Si peut être interprété comme une diminution de l'angle moyen Si-O-Si dans les verres irradiés. Dans le verre à 4 oxydes, la diminution de la largeur de cette bande est, elle, corrélée à une diminution de la

dispersion angulaire des angles Si-O-Si. Cette diminution de l'angle moyen laisse supposer une diminution de la taille moyenne des anneaux formés par les tétraèdres SiO₄ dans le réseau vitreux.

Tous ceci est en bon accord avec :

- la diminution de l'angle moyen Si-O-Si observée par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ²⁹Si dans des verres SiO₂ irradiés aux β [23]
- les processus de densification observés dans la littérature pour des verres de SiO₂ irradiés aux β [24,25].
- certains travaux sur des verres SiO₂ irradiés aux γ [26] dans lesquels la densification résultante après irradiation a été corrélés avec une diminution de la taille des anneaux des tétraèdres SiO₄ du le réseau vitreux.

Des expériences préliminaires de RMN du ¹¹B ont également été mises en œuvre sur un verre à 5 oxydes non irradié et irradié (β ; 6.10⁸ Gy) afin de compléter les informations obtenues par les spectroscopies RPE et Raman. La Figure 4 présente les spectres RMN du ¹¹B obtenus.

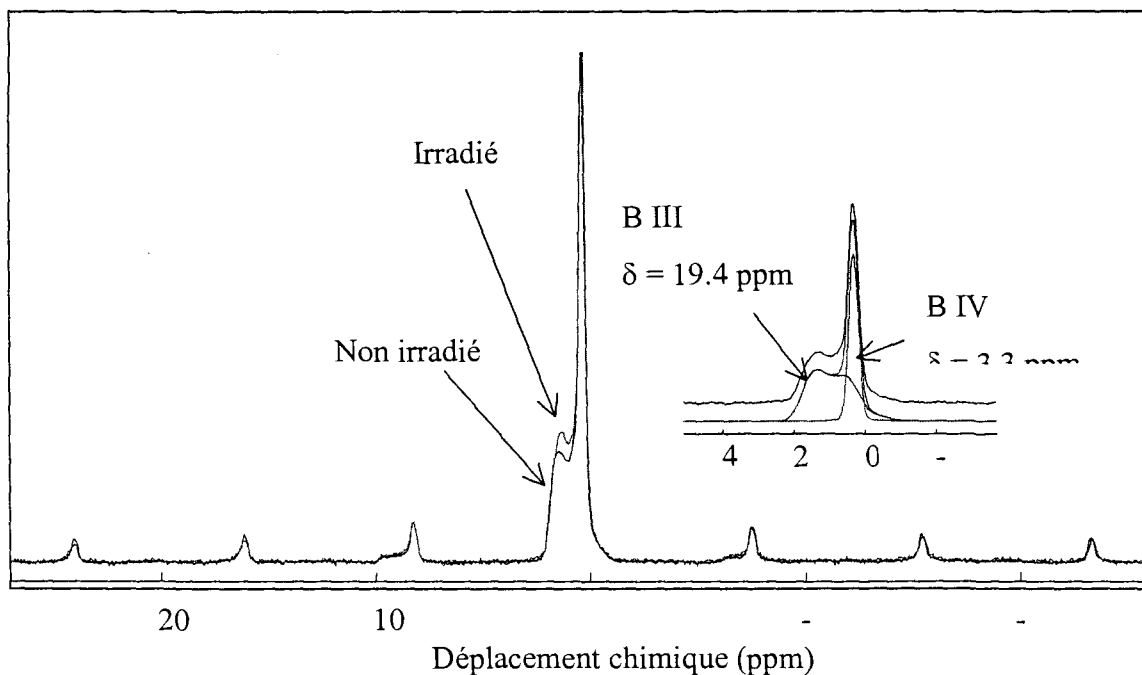


Figure 4 : Spectre de RMN du ¹¹B d'un verre à 5 oxyde non irradié et irradié à une dose de β de 6.10⁸ Gy. La décomposition du spectre RMN du verre non irradié en deux composantes représentant les spectres RMN du bore en coordinence 3 et 4 est également représentée sur cette figure.

Ces spectres, qui sont la somme des deux composantes correspondant aux deux coordinences (3 - trigonal et 4 - tétraédrique) du bore dans les verres borosilicatés [27], montrent que la proportion relative de bore en coordinnence 3 augmente dans le verre irradié. Cette augmentation en bore de coordinnence 3, qui se traduit par la libération d'une partie du sodium servant de compensateur de charge auprès des bores en coordinnence 4, alliées aux observations précédentes obtenues par spectroscopie Raman, notamment la diminution des NBO due à l'accroissement de la connectivité du réseau, permet d'émettre l'hypothèse d'une migration du Na hors du réseau vitreux sous irradiation.

Comme la spectroscopie de photoélectron (XPS), qui est une méthode d'analyse de la surface ($\approx 30 \text{ \AA}$), montre (Figure 5) que le sodium ne migre pas vers la surface de l'échantillon pendant l'irradiation (forte diminution de l'intensité des bandes 1s et auger du sodium sur le spectre XPS) on peut s'attendre à ce qu'une partie des ions modificateurs sodium migre, sous irradiation, pour former des agrégats n'ayant aucune interaction avec le réseau borosilicaté.

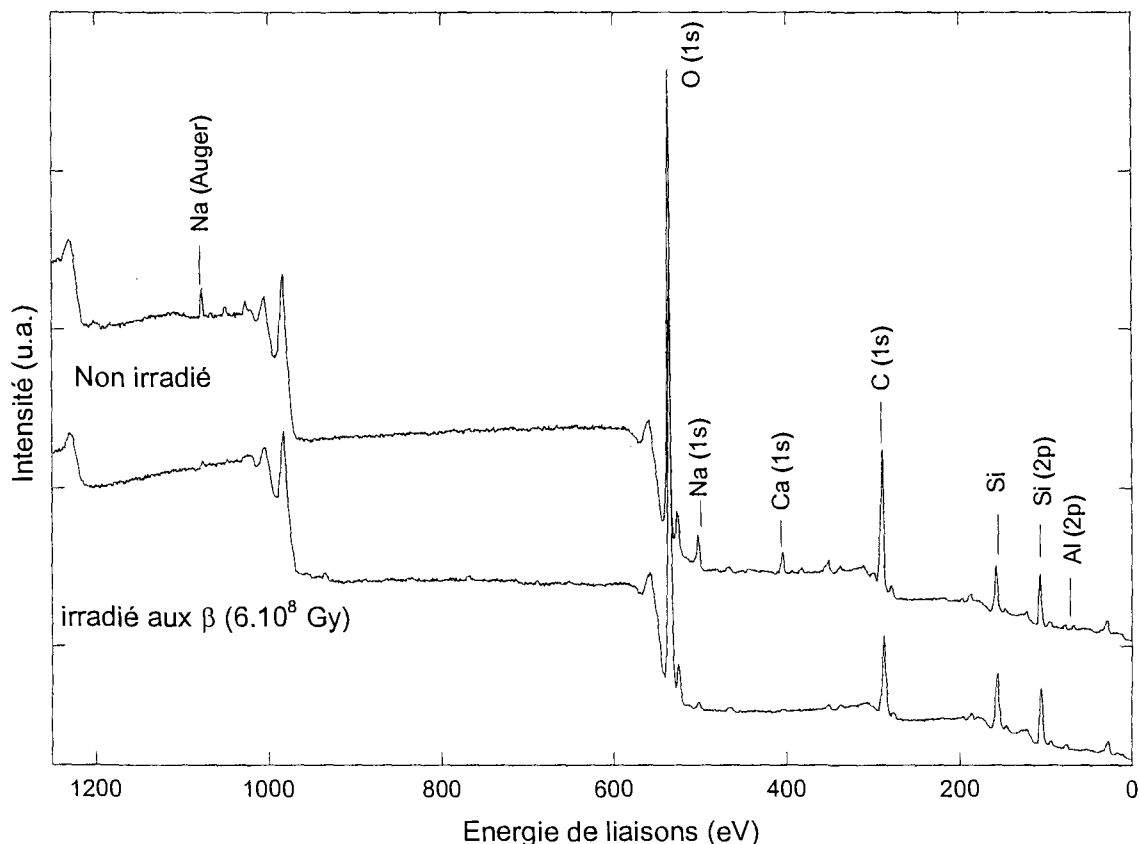


Figure 5 : Spectres XPS d'un verre à 5 oxydes non irradié et irradié à une dose de β de 6.10^8 Gy .

Des processus de migration d'alcalins sous irradiation ont déjà été mis en évidence par RPE pour des verres borosilicatés irradiés au γ (détection de potassium ségrégués sous la forme d'agrégats paramagnétiques K_2^+ , K_3^{2+}). Griscom [6] suggère même que la formation d'agrégats d'alcalins sous irradiation est très corrélée à la mobilité des ions modificateurs ($Li > Na > K$).

La migration de sodium a également été proposée [28] pour expliquer la formation de bulles d'oxygène (diamètre de 50\AA) observées par microscopie électronique à transmission dans des verres silicatés irradiés aux β [29].

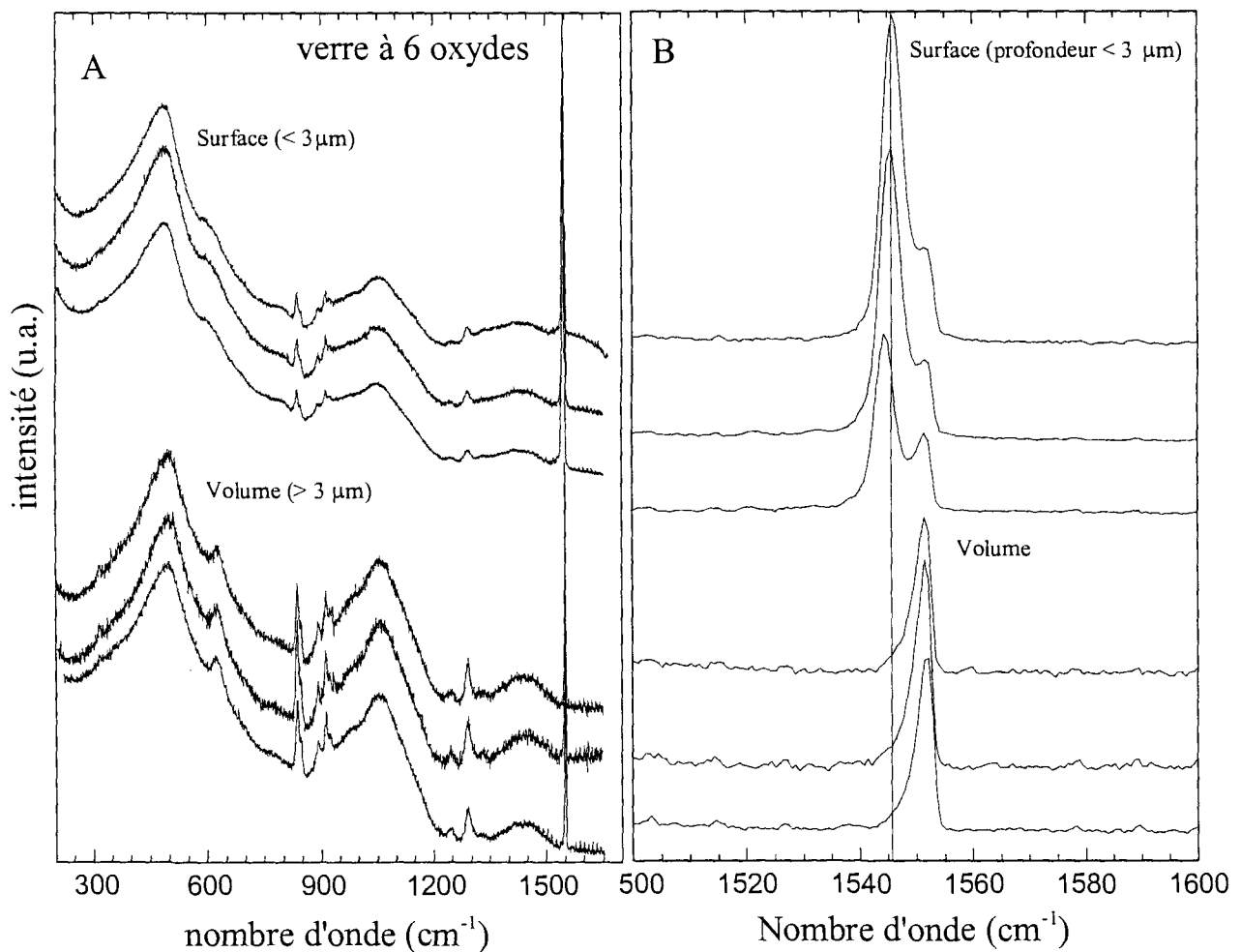


Figure 6 : A) spectres Raman d'un verre à 6 oxydes irradié à une dose de 10^9 Gy enregistrés dans différentes zones de l'échantillon proche de la surface ou dans le volume ; B) Zoom de A) dans la région spectrale du signal Raman du mode d'étirement des molécules d' O_2 .

Afin d'aller plus loin dans notre analyse concernant l'oxygène moléculaire dissout, sur le verre à 6 oxydes irradié à 10^9 Gy nous avons enregistré des spectres Raman dans

différentes zones du volume et différentes zones proches de la surface de l'échantillon (Figures 6A et 6B). Tous les spectres Raman faisant partie d'une même catégorie, volume ou surface, sont identiques entre eux. En revanche, on observe des différences entre les spectres enregistrés en volume et au voisinage de la surface (Figure 6A). Premièrement, la bande à 630 cm^{-1} correspondant aux modes de vibration des anneaux à 4 membres avec une structure de type Danburite (cf. IVb) est mieux résolue dans le volume qu'en surface montrant ainsi une structure en anneaux mieux définie dans le volume qu'en surface. Deuxièmement, le rapport Q^3/Q^2 , représentatif de la connectivité du réseau, augmente dans le volume par rapport à la surface. Troisièmement, un zoom du spectre dans la zone de la bande de l'oxygène moléculaire (1550 cm^{-1}) (Figure 6B) permet, dans le spectre enregistré au voisinage de la surface, d'observer très nettement deux bandes, l'une à 1545 cm^{-1} et l'autre à 1551 cm^{-1} . Si la bande à 1551 cm^{-1} semble pouvoir être attribuée à l'oxygène de l'air détecté pendant l'expérience, en revanche la bande à 1545 cm^{-1} peut être attribuée à des molécules d' O_2 dissoutes dans le verre irradié. Dans les spectres Raman du volume, la bande située à 1545 cm^{-1} est faible et forme seulement un épaulement de la bande à 1551 cm^{-1} . Dans les spectres de surface, la position ainsi que l'intensité de cette bande varie en fonction de la profondeur de la zone d'enregistrement. Les molécules d' O_2 dissoutes dans nos verres irradiés semblent donc majoritairement localisées dans une zone de quelques μm située en dessous de la surface.

Même si les résultats de nos investigations (Raman, RMN, ...) sur les verres nucléaires modèles irradiés semblent indiquer une migration du Na hors du réseau réticulé et un accroissement de la concentration en oxygène moléculaire dissout (surtout en surface), des expériences complémentaires nous sont encore nécessaires pour valider l'hypothèse d'une ségrégation du sodium en amas avec risque de création de bulles d'oxygène.

4. Influence de la dose de β intégrée

La concentration de défauts ponctuels déterminée par RPE dans les verres à 4, 5 et 6 oxydes soumis à une dose intégrée β de 6.10^8 Gy varie entre 10^{15} spin/cm^3 pour le centre BOHC (1 centre formé pour 500000 atomes de bore) et 10^{13} spin/cm^3 pour le centre E'. Cette concentration de défauts est extrêmement faible par rapport à la dose

intégrée si on se réfère à la littérature. En effet, une irradiation β à une dose intégrée équivalente (10^8 Gy) engendre, dans un verre a-SiO₂, une concentration de centres E' de l'ordre de 10^{19} spin/cm³ [30]. De plus, dans nos verres, on n'observe quasiment pas de dépendance de la concentration en défauts en fonction de la dose puisqu'on obtient une concentration de défauts du même ordre de grandeur pour l'ensemble des irradiations aux X (10^4 Gy) et aux β (de $3 \cdot 10^7$ à 10^9 Gy). Ce résultat met en évidence, dans les verres multicomposants comme les nôtres, des processus de saturation pour la création de défauts qui n'existent pas d'après la littérature dans les verres simples comme a-SiO₂. Ces processus de saturation semble pouvoir s'expliquer par le fait que la concentration de défauts analysée par RPE (indépendante de la dose) est ce qui subsiste après la relaxation du réseau vitreux sous irradiation. Les défauts ponctuels produits durant l'irradiation sont aussitôt consommés et agissent comme des précurseurs des modifications structurales observées.

Si la RPE ne montre aucun effet dû à la dose intégrée, la spectroscopie Raman met clairement en évidence certains effets. Premièrement, dans la gamme des fortes doses étudiées (entre $3 \cdot 10^8$ et 10^9 Gy ; Figure 3), un accroissement de la concentration en O₂ en fonction de la dose est nettement visible sur les spectres Raman. Deuxièmement, on observe pour le verre à 4 oxydes une diminution de la largeur de la raie à 480 cm^{-1} attribuée aux modes de vibration des angles Si-O-Si pour des doses de β supérieures à $3 \cdot 10^8$ Gy. Ce résultat montre une diminution de la dispersion angulaire des angles Si-O-Si et donc une modification de la statistique de taille des anneaux composant le réseau vitreux. Pour des plus faibles doses intégrées ($3 \cdot 10^7$ Gy), des résultats préliminaires de spectroscopie Raman sur le verre à 5 oxydes semblent montrer une absence de modification du réseau vitreux à cette dose.

L'évolution structural du verre sous irradiation en fonction de la dose de β n'est connue que pour les fortes doses. Il serait intéressant de poursuivre cette étude par des expériences d'irradiations β complémentaires dans une large gamme de dose ($10^3 \text{ Gy} < D < 10^8 \text{ Gy}$) afin de suivre l'évolution de la polymérisation et de mieux comprendre les mécanismes régissant l'évolution structurale du verre sous irradiation β en terme de cinétique.

5. Effets du débit de dose et de la température d'irradiation

Pour évaluer la représentativité des expériences d'irradiation externes par rapport aux conditions d'auto-irradiation des verres nucléaires, l'influence du débit de dose et de la température d'irradiation doit être étudiée.

L'analyse de l'influence du débit de dose a été effectuée sur des verres à 5 et 6 oxydes irradiés à une dose β de 3.10^7 Gy avec des débits de dose situés entre 2.10^4 et 2.10^3 Gy/s.

La RPE de ces verres irradiés ne montre aucun effet du débit de dose, il n'y a aucune variation de la concentration, de la nature et de la proportion relative des différents défauts ponctuels produits durant l'irradiation.

De même, la spectroscopie Raman effectuée dans des zones des verres irradiés aux β exemptes de tout défaut visible sous le microscope optique ne montre également aucun effet du débit de dose dans la gamme considérée.

Si dans nos expériences aucun effet du débit de dose sur le réseau polymérisé n'a été mis en évidence, il nous est cependant difficile de conclure pour le moment sur la représentativité des expériences d'irradiation externe car le débit de dose minimum appliqué dans ce travail (2.10^3 Gy/s) reste trois ordres de grandeur supérieur à celui que subit par la matrice vitreuse au cours des premières décades de sa vie (\approx quelques Gy/s). De plus il est fait état dans la littérature, dans un verre α -SiO₂ irradié aux β avec des débits de dose compris entre 80 et 1000 Gy/s, d'un accroissement de l'efficacité de création de défauts ponctuels lorsque l'on augmente le débit de dose [31]. Ces auteurs expliquent ce résultat par l'existence de défauts intermédiaires d'une durée de vie de l'ordre de la ms qui pourrait être recuits sous irradiation pour les forts débits de dose. L'application d'un protocole expérimental identique est prévue pour analyser, dans le cas de verres multicomposants à 5 et 6 oxydes, l'influence du débit de dose dans une gamme proche de celle que subit la matrice de confinement réelle.

L'effet de la température d'irradiation a pour le moment été effectué uniquement à 400°C sur les verres à 5 et 6 oxydes pour une dose de β intégrée de 10^9 Gy. La RPE

montre que la nature et la concentration des défauts produits pendant une irradiation à 400°C sont les mêmes que ceux d'un échantillon irradié à température ambiante et recuit à des température proches de 400°C. A ce niveau de température la RPE ne montre donc pas d'effet de la température d'irradiation.

Les spectres Raman des verres irradiés à 400°C enregistrés dans des zones exemptes de défauts microscopiques sont analogues à ceux des échantillons non irradiés. Ces résultats préliminaires de Raman semblent donc montrer qu'une irradiation à 400°C à une dose de 10^9 Gy n'engendre aucune évolution structurale contrairement :

- aux résultats obtenus précédemment à la même dose mais à température ambiante (cf.4.2).
- aux données Raman obtenues sur un verre à 4 oxydes irradié à 10^9 Gy à température ambiante et recuit jusqu'à 300°C et qui montrent que la modification de la structure observée à température ambiante, est conservée dans toute la gamme de température de recuit.

Il semble donc bien que la température à laquelle le verre soit irradié puisse jouer un rôle qu'il nous est nécessaire d'élucider compte tenu de l'histoire thermique susceptible d'être subie par les verres nucléaires au cours de leur entreposage et de leur stockage.

6. Homogénéité des verres à 4, 5 et 6 oxydes irradiés aux β

L'ensemble des échantillons de verres à 4, 5 et 6 oxydes non irradiés et irradiés à température ambiante et à fort débit de dose (2.10^4 Gy/s) examinés au microscope optique, présente une bonne homogénéité à l'échelle microscopique. Seules quelques hétérogénéités ont été observées en bordures des échantillons (photo 1 dans l'Annexe). Du point de vue de la structure observée par spectroscopie Raman comme nous l'avons vue précédemment les spectres sont quasiment identiques (§ 4.2).

En revanche, lorsque l'on augmente la température d'irradiation à 400°C (photos 2 à 5) des hétérogénéités structurales de la taille de quelques μm apparaissent. Ces hétérogénéités situées proche de la surface et dans le volume de l'échantillon se présentent sous la forme de précipités ou de réseaux de bulles. Des exemples

caractéristiques des spectres Raman enregistrés dans les zones hétérogènes de ces verres irradiés sont présentées sur la Figure 7.

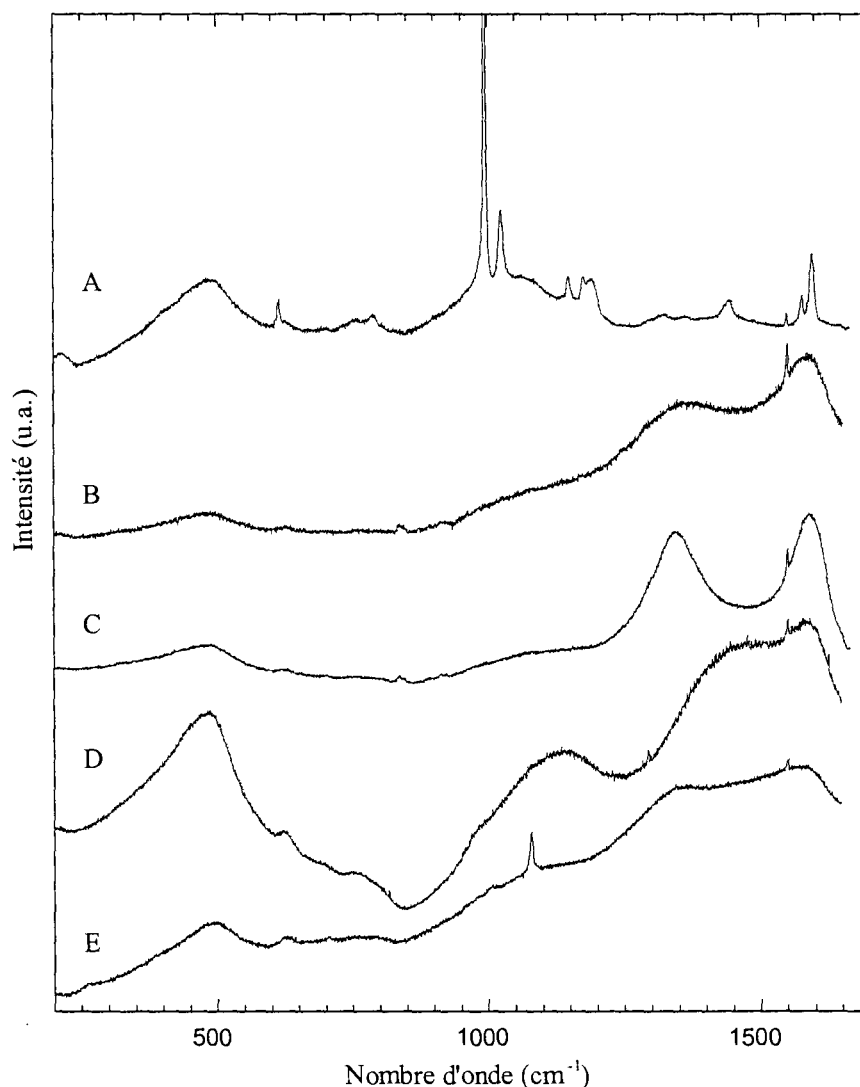


Figure 7 : Spectres Raman d'un verre à 6 oxydes dans des zones hétérogènes de l'échantillon : A) petits cristaux dans l'échantillon irradié à $3 \cdot 10^7$ Gy ($2 \cdot 10^3$ Gy/s, $T = 50^\circ\text{C}$) ; B) C) D) et E) différents types de précipités (baguettes transparentes, bulles, précipités colorés et noirs respectivement) dans l'échantillon irradié à 400°C (10^9 Gy, $2 \cdot 10^4$ Gy/s).

Les spectres Raman dans les zones hétérogènes sont caractérisés principalement par l'apparition de deux bandes à 1350 et 1560 cm^{-1} très intenses devant les autres bandes du réseau vitreux étudiées précédemment. La position, la largeur et la proportion relative de ces deux bandes varient en fonction de la nature du précipité analysé. Nous

n'avons pas pour le moment interprété la nature de ces deux bandes. On observe clairement par ailleurs, dans un échantillon irradié à un faible débit de dose (Figure 7A) et dans celui irradié à 400°C, des bandes Raman très fines probablement dues à la présence de phases cristallisées dont la nature est inconnue pour le moment.

Bien que ces résultats soient préliminaires et demandent confirmation, il semble nécessaire dans l'avenir en fonction de la dose, du débit de dose et de la température d'irradiation:

- d'identifier la nature (composants ségrégués, nature des précipités, ...) de ces hétérogénéités en interprétant la nature des bandes Raman dans les zones hétérogènes du verre
- de quantifier leur apparition par un suivi de l'intensité des bandes Raman
- d'étudier la statistique des compositions locales associées à l'apparition de ces défauts d'homogénéité.
- de déterminer les mécanismes responsables de l'apparition de ces hétérogénéités qui semblent très liées à des phénomènes de migration.

7. Conclusion

Ce document compile l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur les évolutions à l'échelle microscopique, nanoscopique et atomique dans des verres modèles 4, 5 et 6 oxydes représentant la matrice de base du verre "eau légère" et irradiés aux électrons jusqu'à des doses intégrées de l'ordre de 10^9 Gy.

L'analyse RPE nous a permis de déterminer la nature et la concentration des différents centres ponctuels paramagnétiques produits sous irradiation. Nous avons également observé que des processus de piégeage d'électrons sur les cations Fe^{3+} et Zr^{4+} se produisaient pendant l'irradiation. De plus, aucun défaut associé à l'aluminium n'a été détecté dans ces verres irradiés. Des processus de saturation pour la création des défauts ont également été mis en évidence dans ces verres multicomposants irradiés, processus qui n'ont jamais été évoqués, à notre connaissance, dans la littérature pour des verres simples comme $\alpha\text{-SiO}_2$.

- une augmentation de la polymérisation du verre
- une augmentation de la concentration en oxygène moléculaire dissout dans le verre
- une diminution de l'angle moyen Si-O-Si engendrée par une diminution de la taille des anneaux de SiO₄
- un changement de la coordinence d'une partie du bore tétraédrique vers un environnement trigonal
- une forte diminution de la concentration en modificateurs à la surface du verre.

Ces modifications structurales semblent être associées à la migration et à la ségrégation du sodium sous irradiation.

L'analyse au microscope optique de l'homogénéité des verres irradiés met en évidence l'apparition d'hétérogénéités lorsque l'on augmente la température du verre sous laquelle il est irradié. Le spectre Raman des zones hétérogènes est dominé par des bandes absentes (ou négligeables) dans les verres homogènes, qui n'ont pas pour le moment reçu d'attribution.

8. Perspectives

Les résultats rassemblés dans ce document, qui se doivent d'être confirmés et approfondis au cours de nouvelles expériences, ont eu pour objectifs dans des verres simples modèles :

- de répertorier en fonction de la dose, du débit de dose et de la température d'irradiation, l'ensemble des populations de défauts et les évolutions structurales qu'ils peuvent subir.
- d'identifier les mécanismes élémentaires, voire leurs enchaînements, responsables des évolutions observées.

Ceci, afin d'en déduire des lois de comportement des verres nucléaire sous l'influence des rayonnement β - γ .

Ensuite, à moyen/long terme, l'étude sur des verres plus complets (verres comportant plusieurs alcalins- effet d'alcalins mélangés, fritte de verre CE57,..., R7T7) sera abordée. Dans cette étude, l'objectif sera, en complexifiant au fur et à mesure la composition des verres, d'affiner l'interprétation des spectres complexes obtenus pour ces verres. Ceci, afin d'évaluer l'évolution des mécanismes de base, voire de leurs enchaînements, et ainsi pouvoir transposer les lois de comportement définis sur les verres simples.

La dernière étape consistera, bien sûre, à intégrer ces lois de comportement dans des modèles opérationnels plus globaux décrivant le comportement à long terme des verres nucléaires.

9. Publications dans le cadre de cette étude

- B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas (2001) Dose, dose rate and irradiation temperature effects in β -irradiated simplified nuclear glasses by EPR spectroscopy. Sous presse dans Journal of Non_Crystalline Solids.
- 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. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 166-167 (2000) 502.
- A. Abbas, Y. Serruys, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, B. Boizot, B. Reynard. Evolution of nuclear glasses under α -irradiation, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 166-167 (2000) 445.
- B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard and G. Calas. Raman spectroscopy study of β -irradiated glasses. J. of Non_Cryst. Solids 243 (2-3) (1999) 268.
- B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard and G. Calas. Structural evolution of simplified nuclear glasses under β -irradiation : a Raman spectroscopy study. Acte de congrès pour Material Research Society Fall Meeting 1998, Symposium N, vol. 540 (1999).
- B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Radiation induced paramagnetic centers in nuclear glasses : an EPR spectroscopy study. Supplément à la revue « Le vide : science, technique et applications », 287 (1998) 531.
- B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Radiation induced paramagnetic centers in nuclear glasses by EPR spectroscopy. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 141 (1998) 580.
- B. Boizot. Défauts d'irradiation dans la silice amorphe a-SiO₂. Rapport bibliographique CEA-R-5749 - ISSN 0429-3460 (1997).
- B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Evolution de la microstructure de verres nucléaires sous irradiation par spectroscopies RPE et Raman. Université d'été CEA / VALRHÔ, Actes des journées sur “ le verre recherche scientifique pour un

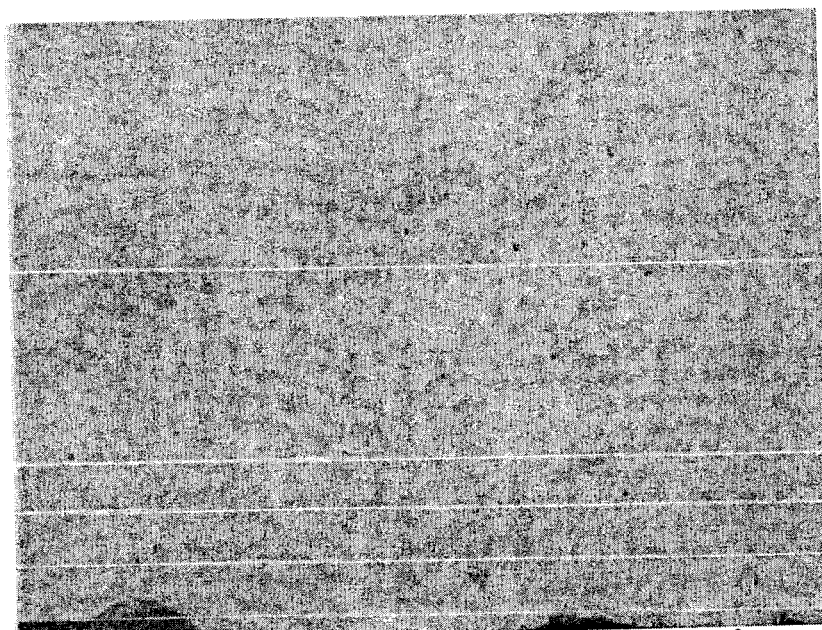
confinement de haute performance “ (1997), 31 Aout – 7 Septembre 1997, Méjanes le Clap, 210.

Bibliographie

- [1] Ghaleb D., *CEA/DCC DRRV/RT 98.006*, (1998)
- [2] Delaye J.M. and Ghaleb D. (1996) *J. Non-Cryst. Solids*, 195, 239.
- [3] Morin G. (1994) Thèse de l'université Paris 7.
- [4] Stöber R., Scholz G., Nofz M., Grande T. and Aasland S. (1996) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100, 1588.
- [5] Weeks R.A. (1994) *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 1.
- [6] Griscom D.L. (1971) *J. Non-Cryst. Solids*, 6, 275.
- [7] Mazur M., Lesny J., Pelikan P., Liska M. and Simurka P. (1995) *J. Non-Cryst. Solids*, 192&193, 199-202.
- [8] Griscom D.L. and Ginther R.J. (1989) *J. Non-Cryst. Solids*, 113, 146.
- [9] Farges F. (1989) Thèse de l'université Paris 6.
- [10] Griscom D.L. (1973) *J. of Non-Cryst. Solids*, 13, 251.
- [11] Kordas G., Camara B. and Oel H.J. (1982) *J. Non-Cryst. Solids*, 50, 79.
- [12] Griscom D.L. (1984) *J. Non-Cryst. Solids*, 64, 229.
- [13] Dutt D.A., Higby P.L. and D.L. Griscom (1991) *J. Non-Cryst. Solids* 130 41.
- [14] Imai H. and Hirashima H. (1994) *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 202.
- [15] McMillan P.F. (1984) *Am. Mineral.*, 69, 622.
- [16] Konijnendijk W.L. and Stevels J.M. (1976) *J. Non-Cryst. Solids*, 20, 193.
- [17] Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J. and Turner G.L. (1990) *Phys. Chem. Glasses*, 31, 30.
- [18] Sharma S.K., Cooney T.F., Wang Z. and van der Laan S. (1997) *J. Raman Spectrosc.*, 28, 697.
- [19] McMillan P.F. and Wolf G.H. (1995) *Reviews in Mineralogy n°32*, ed., Stebbins J.F., McMillan P.F. and Dingwell D.B., Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 247.
- [20] Wong J. (1976) *J. Non-Cryst. Solids*, 20, 83.
- [21] Meera B.N., Sood A.K., Chandrabhas N. and Ramakrishna J. (1990) *J. Non-Cryst. Solids*, 126, 224.

- [22] Colthup N.B., Daly L.H. and Wiberley S.E. (1990) In "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", (Academic press).
- [23] Devine R.A.B. (1994) *Nucl. Instr. and Meth. B*, 91, 378.
- [24] Primak W. and Edwards E. (1962) *Phys. Rev.*, 128 (6), 2580.
- [25] Norris C.B. and EerNisse E.P. (1974) *J. Appl. Phys.*, 45 (9), 3876.
- [26] Ruller J.A. and Friebele E.J. (1991) *J. Non-Cryst. Solids*, 136, 163.
- [27] Yun Y.H. and Bray P.J. (1978) *J. Non-Cryst. Solids*, 27, 363.
- [28] DeNatale J.F. and Howitt D.G. (1984) *Nucl. Instr. and Meth. B*, 1, 489.
- [29] Sato S., Furuya H., Asakura K., Ohta K. and Tamai T. (1984) *Nucl. Instr. and Meth. B*, 1, 534.
- [30] Devine R.A.B. and Arndt J. (1989) *Phys. Rev. B*, 39 (8), 5132.
- [31] Gritsyna V.T., Bazilevskaya T.A., Voitsenya V.S., Orlinski D.V. and Tarabrin Yu.A. (1996) *J. Nucl. Mat.*, 233-237, 1310.

*Annexe : Photographies au microscope
optique des verres à 5 et 6 oxydes irradiés aux β*



*Photo1 : Verre à 5 oxydes irradié avec des β à 6.10^8 Gy ,
 $T = 50^{\circ}\text{C}$, avec un débit de dose de 2.10^4 Gy/s
(grossissement X 50).*

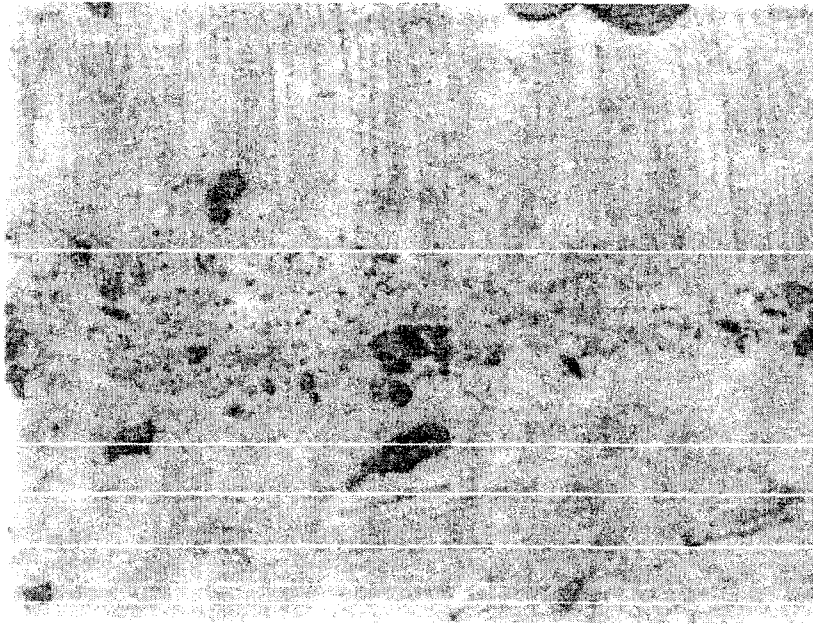


Photo 2 : Verre à 5 oxydes irradié à une dose de 10^9 Gy à 400°C et un débit de dose de $2 \cdot 10^4$ Gy/s. On observe en plus des précipités noirs des réseaux parallèles de bulles perpendiculaires à la bordure de l'échantillon, puis après un amas de précipités un autre réseau parallèle de bulles avec une autre direction (grossissement X50).



Photo 3 : verre à 6 oxydes irradié à 400°C (10^9 Gy, $2 \cdot 10^4$ Gy/s)). On observe la présence de gros amas composés de baguettes et de précipités ronds (grossissement X50).

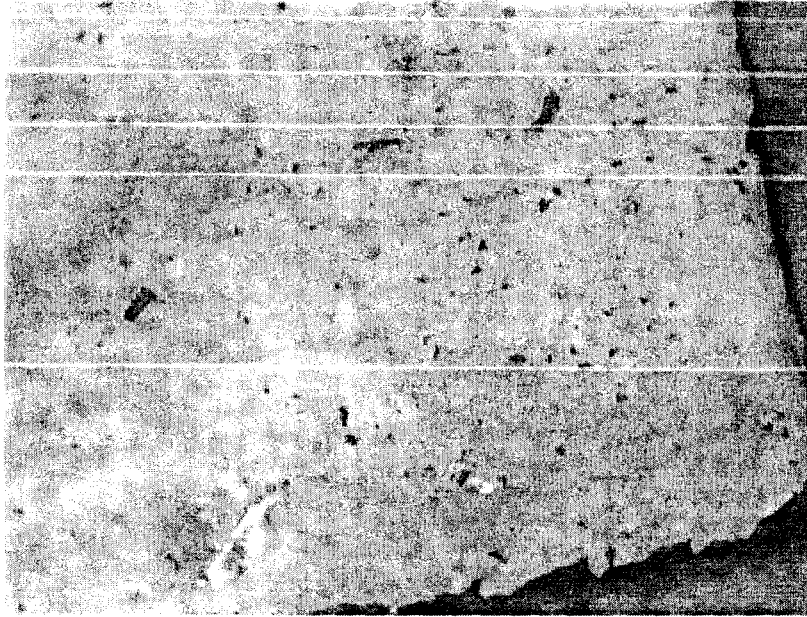


Photo 4 : Verre à 6 oxydes irradiés à 400°C (10^9 Gy, $2 \cdot 10^4$ Gy/s).

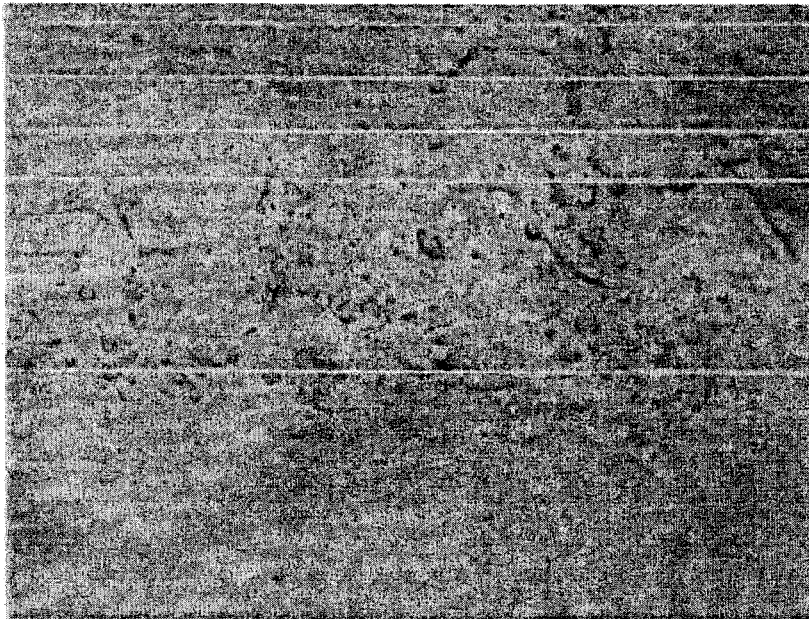


Photo 5 : Présence sur un échantillon du verre à 6 oxydes irradié à 400°C (10^9 Gy, $2 \cdot 10^4$ Gy/s) de précipités colorés (grossissement X 200)