Sujet de thèse CEA

Comportement sous irradiation des verres d'aluminosilicates

Détail du sujet :
Les verres nucléaires de haute activité, de base alumino-borosilicate de sodium confinent la majorité de la radioactivité des déchets générés par l'industrie nucléaire, du fait de l'incorporation dans la structure vitreuse des atomes radioactifs.
Dans le cadre d'un projet d'incinération/vitrification (projet PIVIC) de déchets contaminés en émetteurs alpha une nouvelle formulation de verre de base aluminosilicate de sodium est envisagée. L'optimisation de la composition chimique de ce type de verre est le résultat d'une démarche regroupant à la fois des études sur les propriétés de la fonte, sur la structure du verre et sur le comportement à long terme du verre.
L'étude du comportement sous irradiation (CSI) est ainsi une des composantes de l'optimisation de la formulation de ce type de verre et doit nécessairement appréhender l'influence des variations de compositions chimiques possibles sur le CSI du matériau.
Peu d'étude dans la littérature concerne le comportement sous irradiation (CSI) de verres aluminosilicatés proches de la composition du verre du projet PIVIC. Certaines compositions de verres d'aluminosilicates de calcium ou de sodium/lithium ont été irradiées aux électrons [Neuville, J. non-cryst. Sol. 2003] et aux ions [Battaglin Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 1984; Battaglin J. App. Phys. 1985; Arnold Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 1988; Arnold Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2000]. Des évolutions de structure significatives ont été observées, apparition d'oxygène moléculaire, augmentation de la polymérisation du verre, densification ou gonflement selon la composition chimique. Lors d'irradiation aux ions Arnold montre en particulier que les effets du dépôt d'énergie électronique semblent être prépondérant par rapport à ceux du dépôt d'énergie nucléaire, soit un comportement opposé a celui observé sur le verre de borosilicates de type R7T7 [Peuget Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 2006]. Notons enfin que certaines études [Miotello Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 1988] évoque la possible percolation de zones endommagées dans des verres d'aluminosilicates irradiés aux électrons pour expliquer l'augmentation du transport des alcalins. Cet aspect est un élément important à considérer afin d'optimiser la composition du verre de type PIVIC pour une maîtrise de son comportement à l'altération.

Dans les verres de borosilicates complexes les évolutions sous irradiation semblent liées principalement à la restructuration des unités silicatées et boratées suite à la phase de dépôt d'énergie. L'environnement des atomes d'aluminium, malgré une configuration polyédrique de type AlO_4^-, identique à celle du bore, n'est quant à lui pas significativement modifié, l'aluminium gardant à proximité l'alcalin servant de compensation de charge de l'unité AlO_4^- Dans un verre aluminosilicaté de type PIVIC, du fait de la très faible teneur en bore, il est probable que cet élément ne joue pas un rôle significatif sur le comportement sous irradiation de la structure vitreuse. La question de l'évolution sous irradiation de la coordinance de l'aluminium est par contre un point important à évaluer vu son rôle important dans ce type de verre. Une étude comparative des comportements sous irradiation autour des environnements des atomes de bore et d'aluminium mériterait ainsi d'être entreprise pour comprendre les mécanismes de stabilités relatives de certaines configurations structurales.

L'objet du présent travail de thèse est ainsi d'étudier l'influence de la composition chimique (rôle respectifs des alcalins et alcalino-terreux, effets d'alcalins mixtes, effet des teneurs en bore et aluminium, ...) sur le comportement sous irradiation du verre de type PIVIC. La sensibilité des différentes compositions chimiques aux dépôts d'énergie électronique et nucléaire sera étudiée ainsi que les éventuels effets de synergie entre les deux processus. L'étude portera à la fois sur le comportement de la structure des verres sur leurs propriétés macroscopiques mais également sur les propriétés de diffusion de l'eau et les propriétés d'hydrolyse du réseau vitreux.

Programme expérimental :

Etudier l'influence de la composition chimique des verres PIVIC sur leur comportement à l'irradiation. Etudier l'influence des dépôts d'énergie électronique et nucléaire sur la structure et les propriétés des verres.

Matériaux :

Verres de base aluminosilicate avec variabilité des compositions chimiques (rôle respectifs des alcalins et alcalino-terreux, effets d'alcalins mixtes, effet de la teneur en bore...)

Irradiations :

- Dépôt d'énergie électronique à faible pouvoir d'arrêt, plateforme SIRIUS.
- Ions lourds et légers de basse et moyenne énergies, plateforme JANnuS. Dépôts d'énergie électronique et nucléaire avec variation des contributions respectives des deux dépôts.

Caractérisations :

- Etudes structurales des verres par : Spectroscopies Raman, infra-rouge, RMN, RPE, DSC, DRX.
- Comportement à l'altération : tests de lixiviations et caractérisations des solutions et solides

Directeur de Thèse : Bruno Boizot

Tuteur CEA : Sylvain Peuget

Laboratoire d'accueil :
CEA Marcoule
DEN/DTCD/SECM/LMPA
Installation Atalante
BP17171 30207 Bagnols sur cèze Cedex

Thèse CFR
Salaire net : 1580€

Collaborations :
SIRIUS : Ecole Polytechnique
CEA Saclay DSM/IRAMIS/Laboratoire des Solides Irradiés

Résumé

Les verres nucléaires de haute activité, de base alumino-borosilicate de sodium confinent la majorité de la radioactivité des déchets générés par l'industrie nucléaire, du fait de l'incorporation dans la structure vitreuse des atomes radioactifs.
Dans le cadre d'un projet d'incinération/vitrification (projet PIVIC) de déchets contaminés en émetteurs alpha une nouvelle formulation de verre de base aluminosilicate de sodium est envisagée. L'optimisation de la composition chimique de ce type de verre est le résultat d'une démarche regroupant à la fois des études sur les propriétés de la fonte, sur la structure du verre et sur le comportement à long terme du verre dans une optique de stockage géologique.
L'objet du présent travail de thèse est d'étudier l'influence de la composition chimique (rôle respectifs des alcalins et alcalino-terreux, effets d'alcalins mixtes, effet des teneurs en bore et aluminium) sur le comportement sous irradiation des verres d'aluminosilicates. La sensibilité des différentes compositions chimiques aux dépôts d'énergie électronique et nucléaire sera étudiée ainsi que les éventuels effets de synergie entre les deux processus. L'étude portera à la fois sur le comportement de la structure des verres, sur leurs propriétés macroscopiques mais également sur les propriétés de diffusion de l'eau et les propriétés d'hydrolyse du réseau vitreux.