



energie atomique • energies alternatives

# Simulation par dynamique moléculaire du comportement des verres silicatés sous irradiation

J.-M. Delaye<sup>1</sup>, L.-H. Kieu<sup>1</sup>, S. Peugeot<sup>1</sup>, G. Bureau<sup>1</sup>, G. Calas<sup>2</sup>, C. Stolz<sup>3</sup>

*<sup>1</sup>CEA MARCOULE, DEN/SECM/LMPA*

*<sup>2</sup>Université Pierre et Marie Curie, IMPMC*

*<sup>3</sup>Laboratoire de Mécanique du Solide (Ecole Polytechnique)*





### ✓ **Gestion des déchets nucléaires**

#### ✓ **Simulations des effets d'irradiation sur la structure**

- d'un verre  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$
- de la silice

#### ✓ **Influence de l'irradiation sur le comportement à la fracture (Thèse de L.-H. Kieu)**

#### ✓ **Discussion and Conclusions**





energie atomique • énergies alternatives

✓ **Confinement des déchets à vie longue** → Verre R7T7  
**dans les verres nucléaires :**

- **Produits de fission (Cs, Sr ...)**
  - Désintégrations  $\beta$   
 (excitations électroniques)

Oxyde	% Mass
SiO <sub>2</sub>	45.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9
Na <sub>2</sub> O	9.8
CaO	4.0
...	

> 30 composants

- **Actinides à vie longue (Am, Np, Cm)**
  - Désintégrations  $\alpha$ 
    - Noyau de recul : effets élastiques
    - Particule  $\alpha$  : excitations électroniques

Particule	Portée	Nb de déplacements par événement	Dose après 1000 ans	
Noyau de recul	30 nm	1000 – 2000	$1.7 \cdot 10^{18}$	Effets élastiques
$\alpha$	20 $\mu$ m	100 – 200	$1.7 \cdot 10^{18}$	Effets inélastiques
$\beta$	1 mm	~1	$4.3 \cdot 10^{19}$	Effets inélastiques



La Dynamique Moléculaire est un bon outil pour la simulation des effets élastiques (cascades de déplacements)

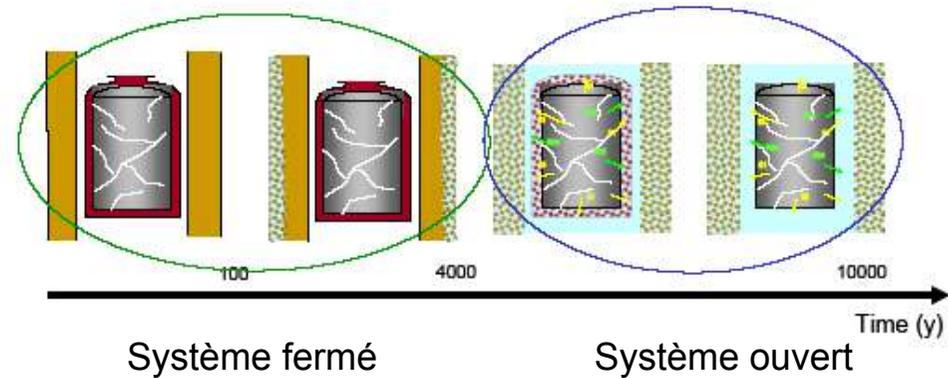
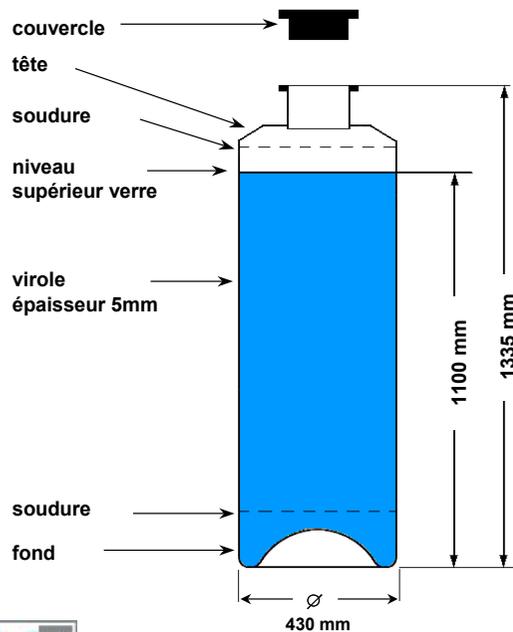


✓ Les verres nucléaires sont destinés à être stocker en géologie profonde sur des temps longs



energie atomique • énergies alternatives

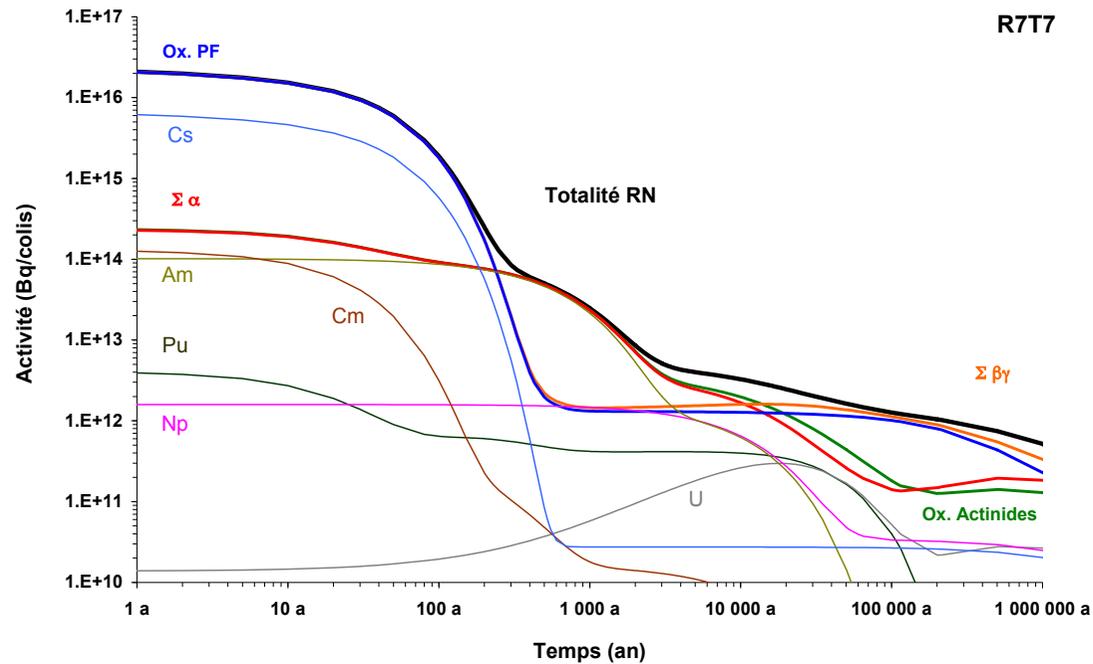
- Nécessité de garantir leur comportement à long terme
  - Sous l'effet de l'irradiation
  - Sous l'effet de l'altération par l'eau



Colis de verre : 400kg



# Les doses d'irradiation dans le temps



Les désintégrations  $\beta$  sont majoritaires jusque vers 300a  
Les désintégrations  $\alpha$  deviennent majoritaires ensuite

## Les approches mises en œuvre à Marcoule

---



energie atomique • energies alternatives

- ★ Verres réels dopés au  $^{244}\text{Cm}$  (durée de vie = 18 ans)
  - + Expérience représentative de la réalité sous réserve d'absence d'effets du débit de dose
  - Etudes limitées aux propriétés macroscopiques pour cause de travail en actif (chaîne blindée Atalante)
  
- ★ Verres irradiés extérieurement (verres complexes et verres simples)
  - + Séparation des types d'irradiation (électrons, alpha, ions lourds)
  - + Large gamme d'investigation possible (du macroscopique au microscopique)
  - Débit de dose important
  - Faiblesse des profondeurs irradiées (quelques microns superficiels pour les ions lourds)
  
- ★ Simulation par dynamique moléculaire (verres simples)
  - + Accès à l'échelle atomique
  - +/- Seules les interactions nucléaires sont accessibles
  - Absence de relaxation à long terme



# Effet des désintégrations alpha sur les propriétés macroscopiques

## Dans les verres dopés



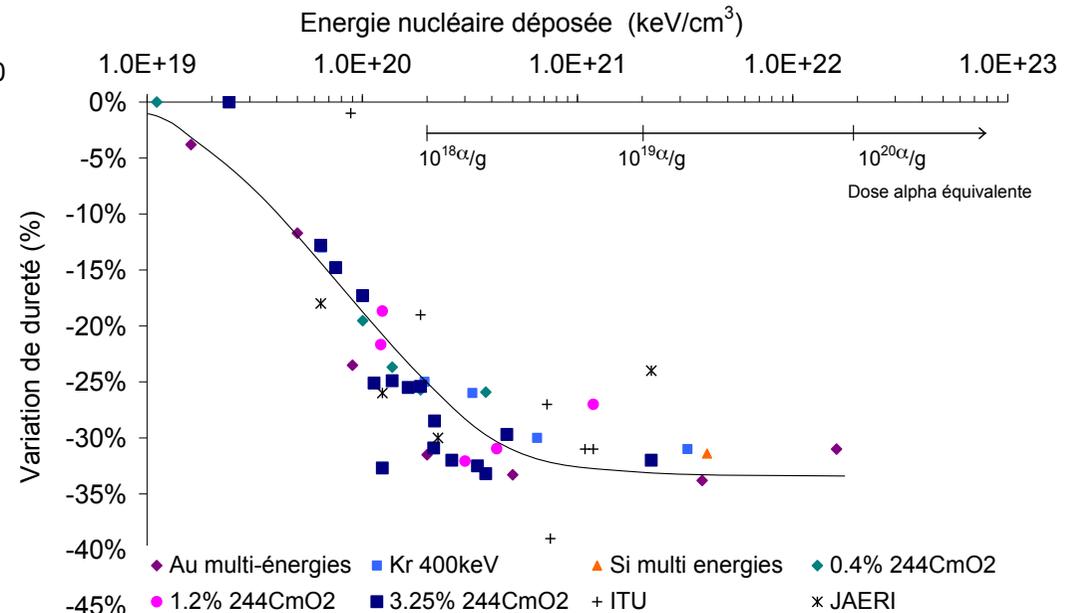
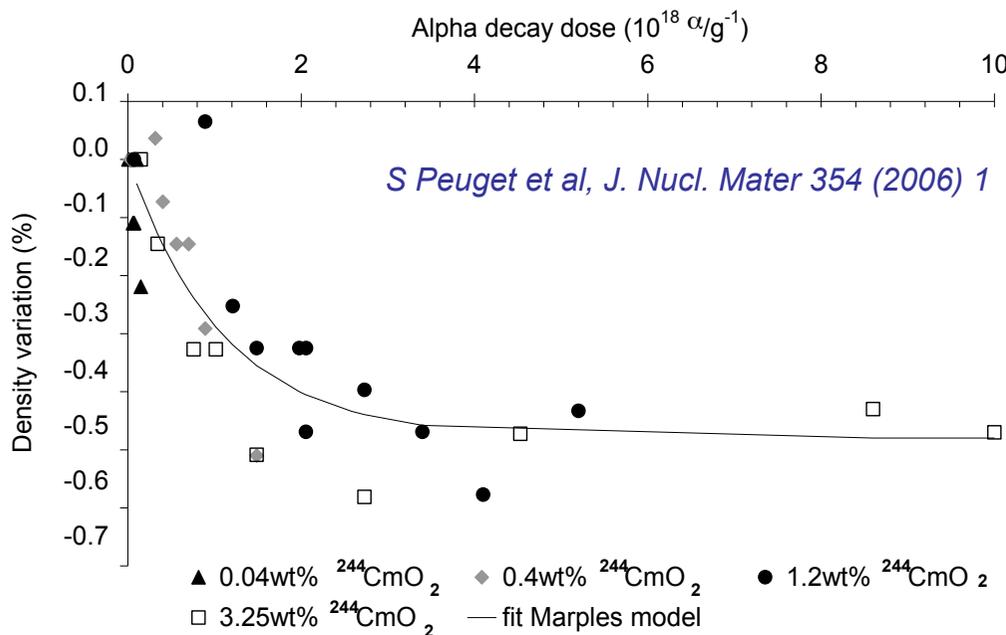
energie atomique • energies alternatives

- Léger gonflement du verre
- Module élastique et dureté diminuent
- Amélioration de la résistance à la fissuration
- Vitesse initiale d'altération inchangée



Légères variations de propriétés jusqu' à  $4 \cdot 10^{18} \alpha/g$

Stabilisation sur la gamme  $4 \cdot 10^{18} - 10^{19} \alpha/g$



Pourquoi le verre évolue ?

Pourquoi les variations de propriétés présentent un palier de stabilisation?

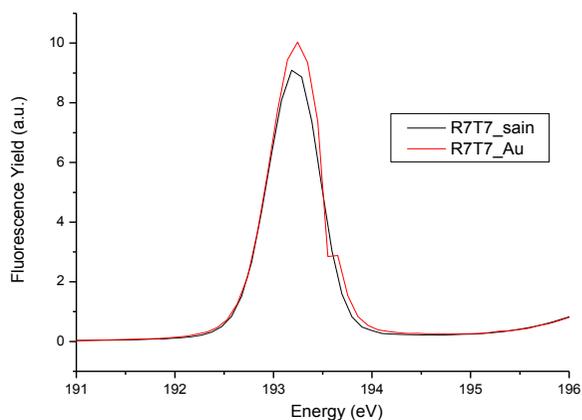
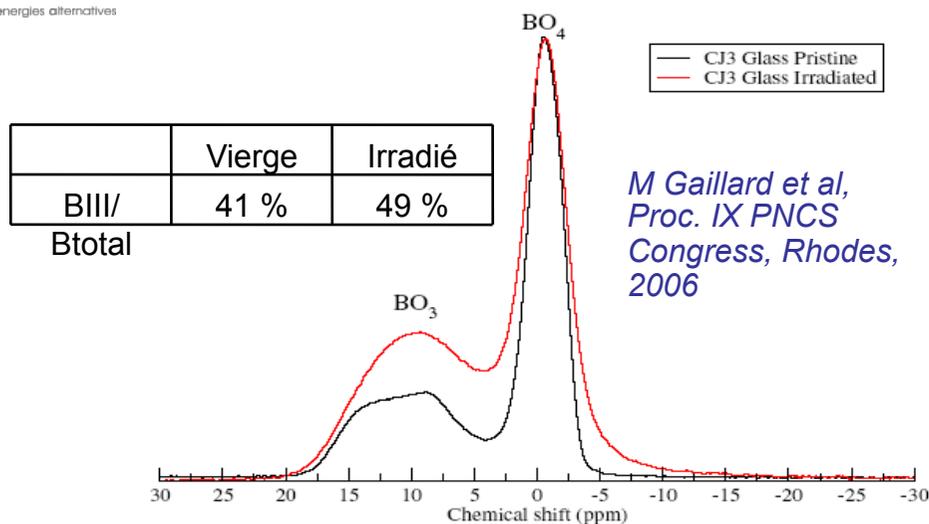
# Effet des désintégrations $\alpha$ sur la structure

1. Ordre local : Conversion partielle de la coordinence du bore observée sur des verres simples et complexes



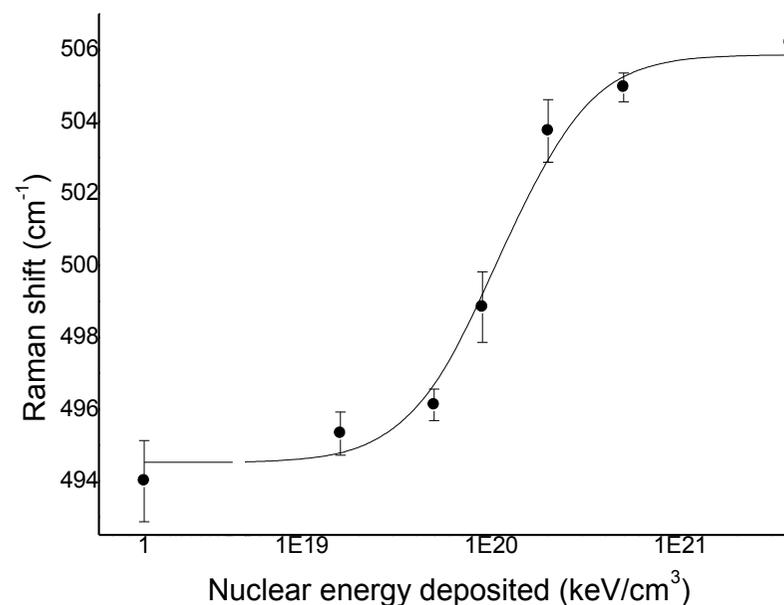
energie atomique • energies alternatives

$^{11}\text{B}$  MAS NMR - CJ3<sub>BAS</sub> Glass  
 $B_0 = 11.75\text{T} - \nu_{\text{rot}} = 12.5\text{kHz}$



Xanes au seuil K du bore, *Thèse  
 G Bureau, Université Paris VI (2008)*

Spectroscopie Raman verre simple CJ1,  
*J deBonfils, JNCS 356 (2010) 388*



Diminution de l'angle  $\langle \text{SiOSi} \rangle$





energie atomique • energies alternatives

### ✓ Gestion des déchets nucléaires

### ✓ Simulations des effets d'irradiation sur la structure

- d'un verre  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$
- de la silice

### ✓ Influence de l'irradiation sur le comportement à la fracture (Thèse de L.-H. Kieu)

### ✓ Discussion and Conclusions





## ✓ Simulation de verres simplifiés

- 67.7%SiO<sub>2</sub> – 18.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14.2% Na<sub>2</sub>O (**verre CJ1**)
- SiO<sub>2</sub> pure (potentiels BKS)

## ✓ Potentiels de Born Mayer Huggins + Termes à trois corps

$$\phi_2(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - r_c} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_c}\right) (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_0)^2$$

## ✓ A courte distance, potentiels ZBL (Ziegler – Biersack – Littmarck)

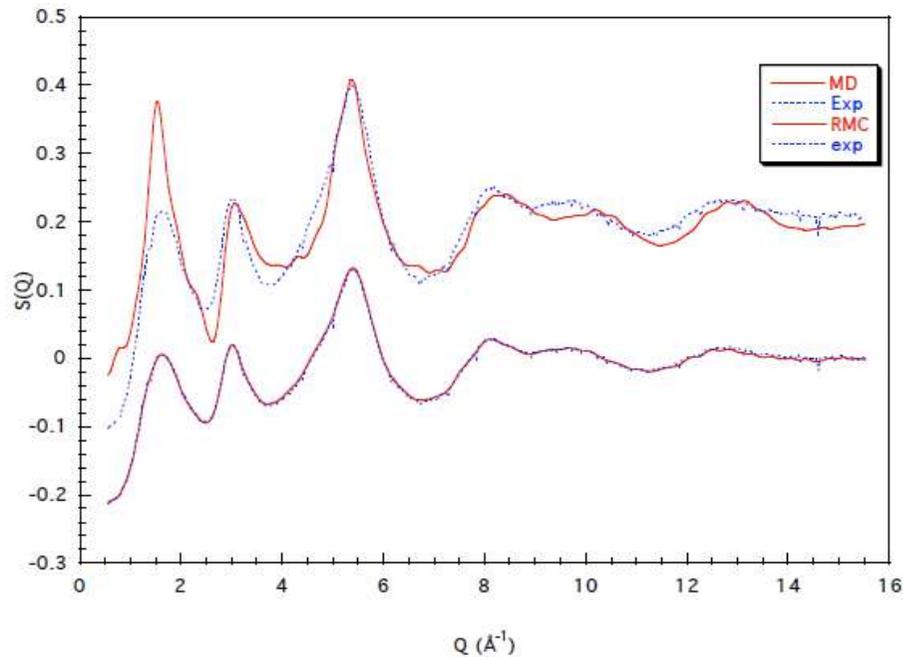
$$\Phi_{ZBL}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \sum_{k=1}^4 c_k e^{-\frac{b_k r_{ij}}{a}}$$



## ✓ Structure du verre CJ1

	$C_B$	$d_{B-O}$	$d_{Si-O}$	densité	$K(\text{GPa})$
Expérience	3.73	1.37 – 1.47	1.61	2.45	45
Simulation	3.75	1.45	1.59	2.38	85

### • Facteur de Structure



Les environnements locaux sont trop rigides à cause des charges entières

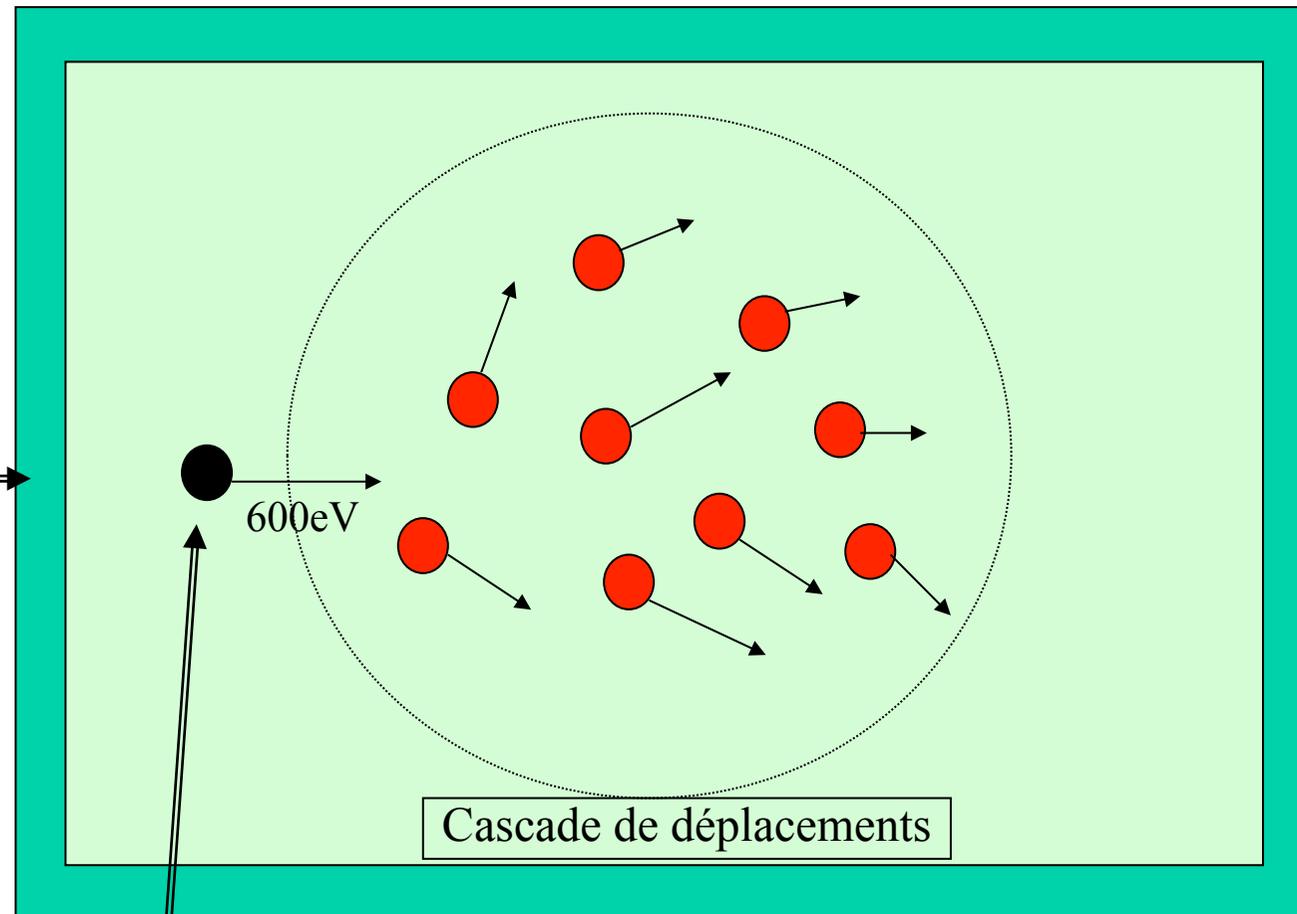
Cormier L., Ghaleb D., Delaye J.-M., Calas G.,  
Phys. Rev. B, 61 (2000) 14495

## ✓ Simulation d'une cascade de déplacements



energie atomique • energies alternatives

Temperature ambiante



Cascade de déplacements

Projectile initial

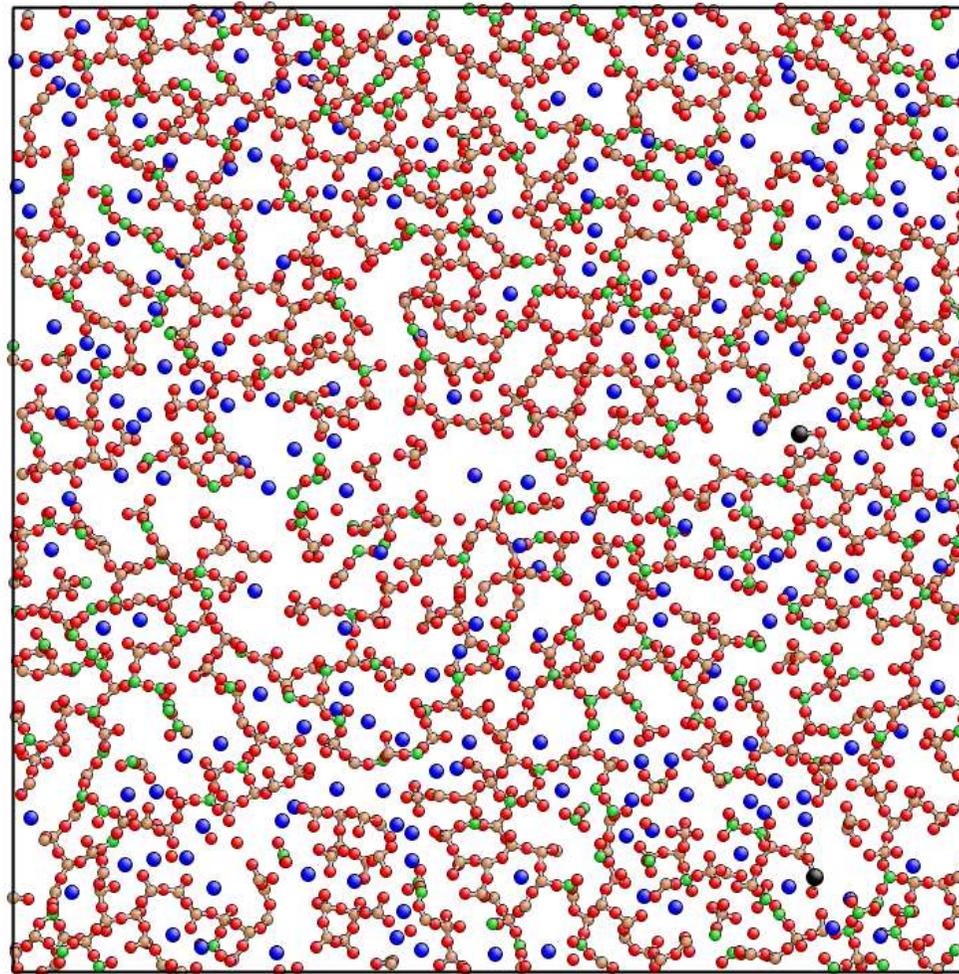
Série de cascades de déplacements pour irradier le volume complètement



## ✓ Exemple d'une cascade de 4keV dans le verre CJ1



energie atomique • energies alternatives



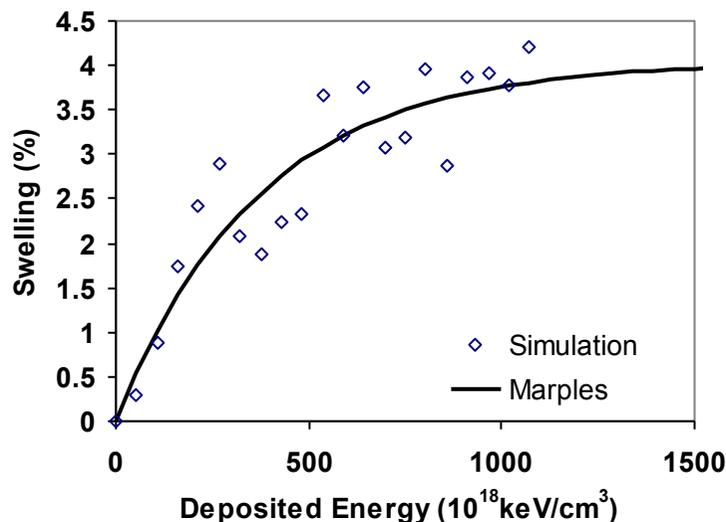
Delaye J.-M., Ghaleb D.,  
Phys. Rev. B 61 (2000) 14481





energie atomique • energies alternatives

## ✓ Gonflement du verre CJ1 sous l'effet des chocs balistiques



Equivalence

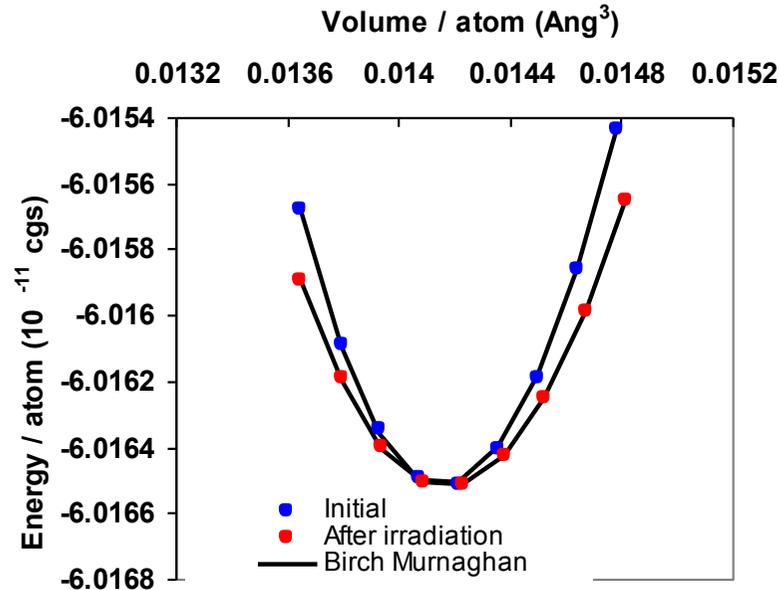
$4.0 \cdot 10^{20} \text{ keV/cm}^3$	$2 \cdot 10^{18} \text{ a/g}$
--------------------------------------	-------------------------------

Gonflement expérimental sous irradiation par des ions lourds :  $\sim 4.0\%$  (dose de saturation :  $5 \cdot 10^{20} \text{ keV/cm}^3$ )

(J. deBonfils et al., J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 388)

## ✓ Décroissance du module d'incompressibilité

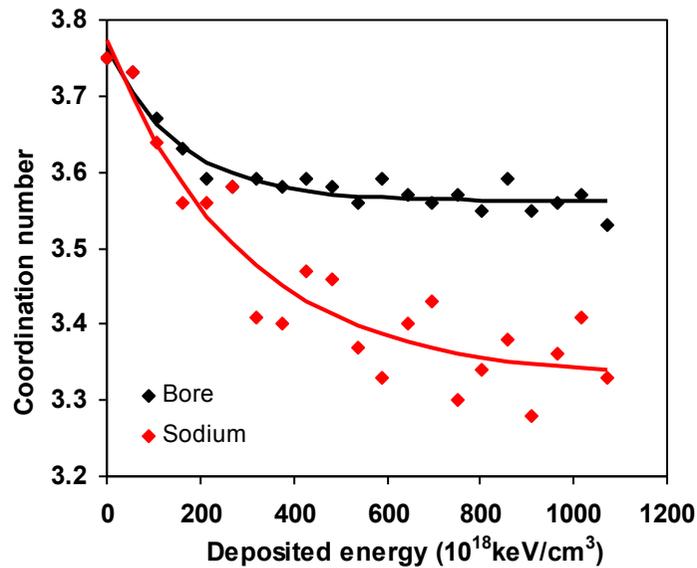
K décroît de 85GPa à 61GPa (-28%)  
(la décroissance des modules élastiques dans le verre réel est de -30%)



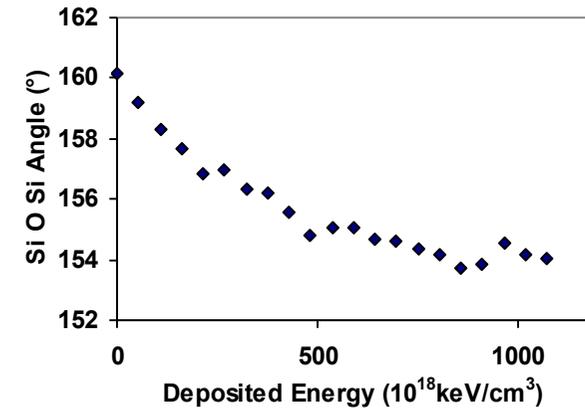


## Décroissance des coordinences locales

energie atomique • énergies alternatives



## Décroissance des angles of T-O-T'



	%B <sup>[3]</sup>	%B <sup>[4]</sup>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>0</sub>
Initial	25%	75%	95.8%	4.2%	0%	0%	0%
Final	47%	53%	85.2%	14.6%	0.2%	0%	0%

En XANES : %B<sup>[3]</sup> initial : 27% → %B<sup>[3]</sup> final : 43%

G. Bureau : Thèse UPMC 2008

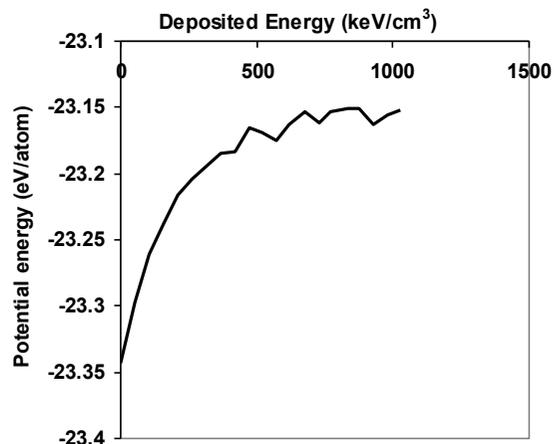


## Augmentation du désordre

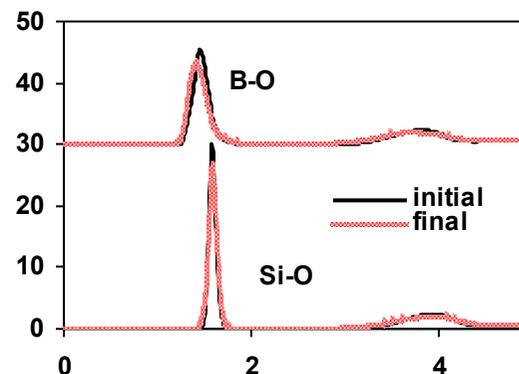


energie atomique • energies alternatives

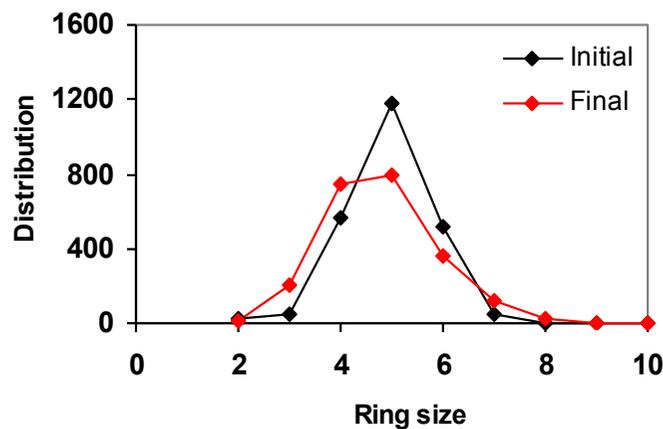
Augmentation de l'énergie interne



Elargissement des distributions



Fonctions de distribution radiales



Anneaux

Et les angles ...



# Bilan des effets élastiques dans le verre CJ1

---



énergie atomique • énergies alternatives

**Les chocs balistiques sont responsables des évolutions observées expérimentalement jusqu'à la dose de  $10^{19}$   $\alpha/g$**

**Les modifications des propriétés macroscopiques s'expliquent par la modification de la structure atomique**

- ✓ **Décroissance de la coordinence des B et dépolymérisation du réseau**
- ✓ **Augmentation du degré de désordre**

**Origine du palier de saturation**

- ✓ **Il suffit d'irradier chaque zone une fois pour atteindre localement la saturation. Les irradiations suivantes ne modifient plus la structure  
→ analogie avec un effet de trempe thermique**





### ✓ Gestion des déchets nucléaires

### ✓ Simulations des effets d'irradiation sur la structure

- d'un verre  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$
- **de la silice**

### ✓ Influence de l'irradiation sur le comportement à la fracture (Thèse de L.-H. Kieu)

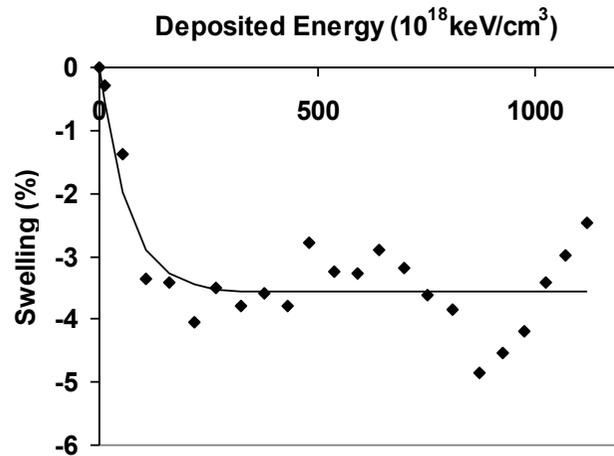
### ✓ Discussion and Conclusions





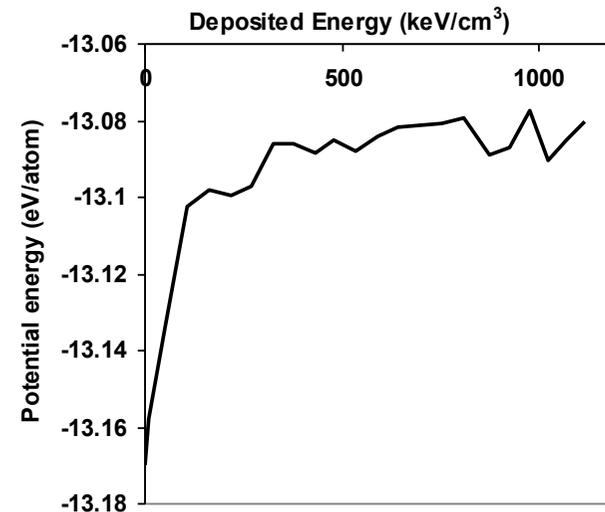
energie atomique • energies alternatives

## ✓ Densification de SiO<sub>2</sub>



Gonflement expérimental de la silice irradiée aux neutrons : ~2.5%  
(R.A.B. Devine, *Nucl. Instr. and Meth. B* 91 (1994) 378)

## ✓ Augmentation de l'énergie interne

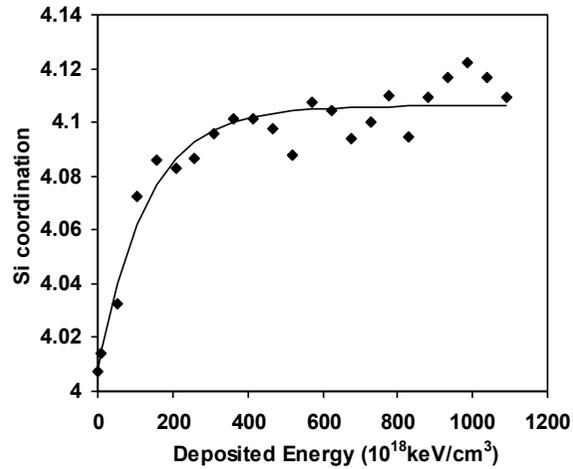




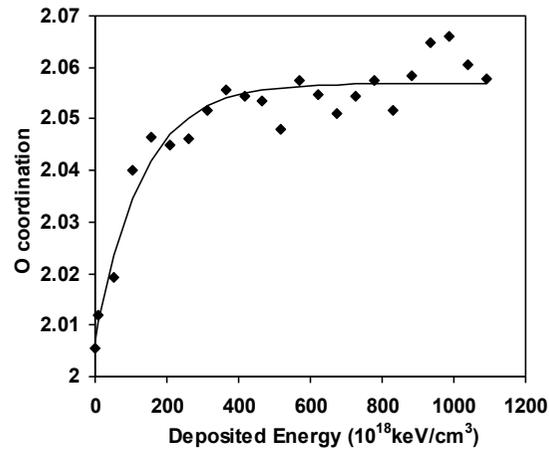
## Augmentation des coordinences locales

energie atomique • energies alternatives

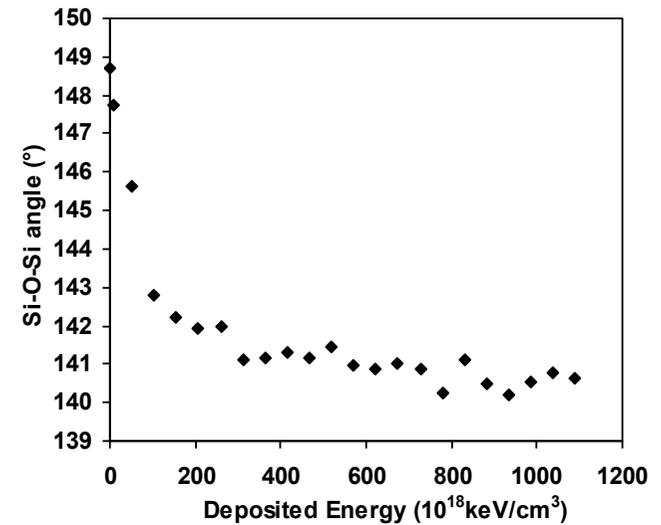
Si



O



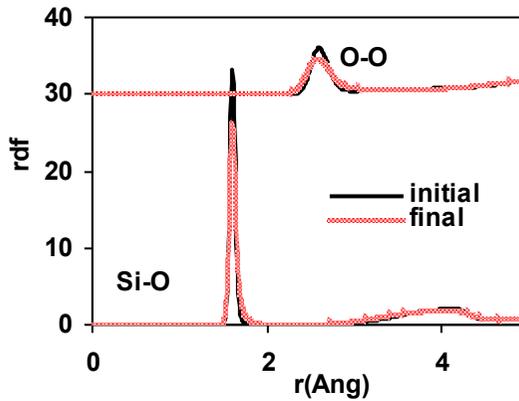
## Décroissance des angles of Si-O-Si



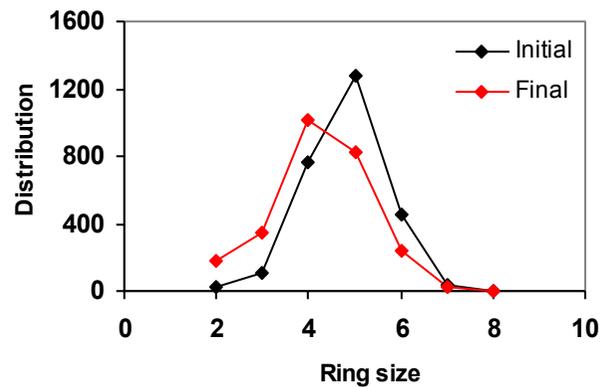


## Augmentation du désordre

### Elargissement des distributions



Fonctions de distribution radiales



Anneaux

et les angles ...





energie atomique • energies alternatives

## ✓ Comparaison entre la silice pure et le verre CJ1

### *Ce qui est différent*

<u>Silice</u>	<u>Verre CJ1</u>
Densification	Gonflement
Augmentation des coordinences	Diminution des coordinences

### *Ce qui est identique*

<u>Silice et verre CJ1</u>
Diminution des angles Si-O-Si (et Si-O-B dans le verre CJ1)
Augmentation du degré de désordre



 *Une densification n'est pas obligatoirement associée à une diminution des angles*



energie atomique • énergies alternatives

✓ **Gestion des déchets nucléaires**

✓ **Simulations des effets d'irradiation sur la structure**

- d'un verre  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$
- de la silice

✓ **Influence de l'irradiation sur le comportement à la fracture (Thèse de L.-H. Kieu)**

✓ **Discussion and Conclusions**



# Influence de l'irradiation sur le comportement des verres à la fracturation



énergie atomique • énergies alternatives

► **La ténacité augmente sous irradiation :**

- ◆ Dans les verres dopés, la probabilité de fissuration diminue
- ◆ Dans les verres irradiés extérieurement par des ions lourds (Kr, Au)

... **MAIS** ...

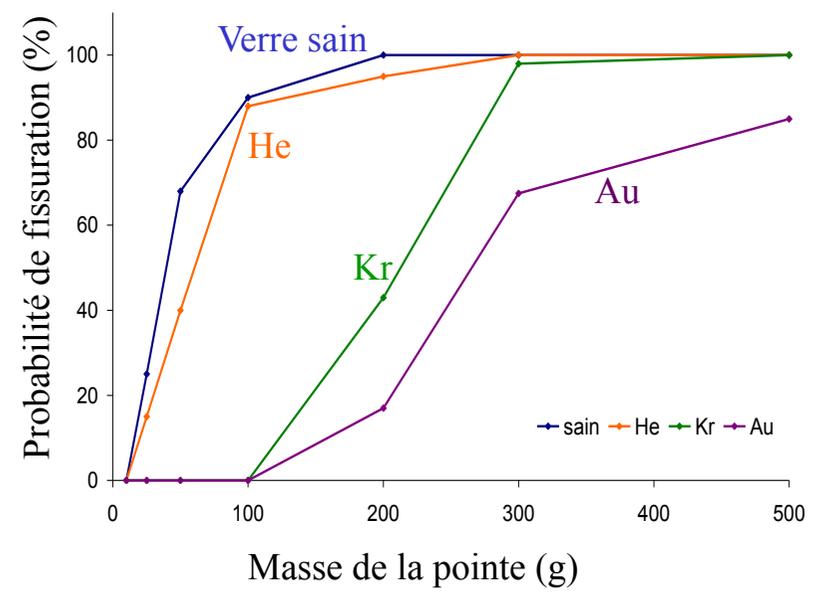
◆ Aucune modification observée sous irradiation aux ions He



**Les effets élastiques sont responsables de l'évolution de la ténacité**

Dose [ $\alpha/g$ ]	$5 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{17}$	$> 10^{18}$
Probabilité de fissuration	80 %	40 %	0 %

Probabilité de fissuration mesurée par micro-indentation



# Développement d'un potentiel empirique pour les verres SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O



énergie atomique • énergies alternatives

► Potentiels de paires (Modèle de Buckingham) :  $\phi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$

Interaction coulombienne

Interaction répulsive

Interaction dispersive

► Une dépendance avec la composition est introduite :

Les charges dépendent de la composition

$$q_i = \text{function}(R, K)$$

Le terme répulsif B-O dépend de la composition

$$B_{B-O} = \text{function}(R, K)$$

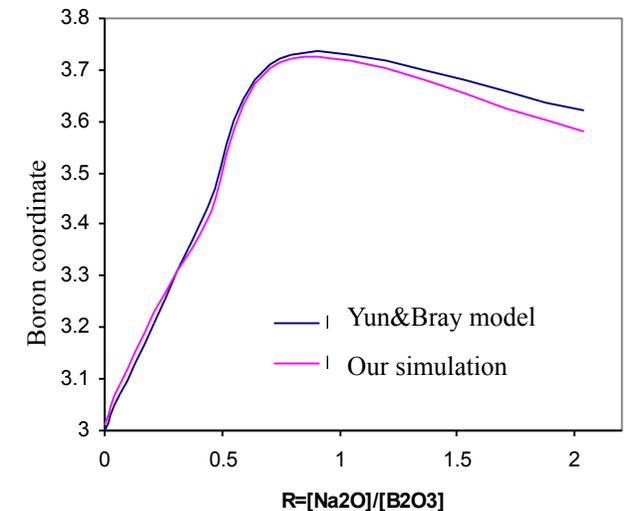
$$R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$$

$$K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$$

Validation du modèle sur plusieurs verres et sur le cristal de Reedmergnerite (les propriétés structurales sont reproduites avec une précision < 5% and les propriétés mécaniques sont reproduites avec une précision < 18%)

	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk modulus (GPa)	Module d'Young (GPa)
Ecart moyen	<b>1,80 %</b>	<b>15,67 %</b>	<b>9,83 %</b>
Ecart maximal	<b>2,7%</b>	<b>16,7%</b>	<b>16,8%</b>

*Ecart entre simulation et expérience*



*Evolution de la coordinence du B avec le rapport R*

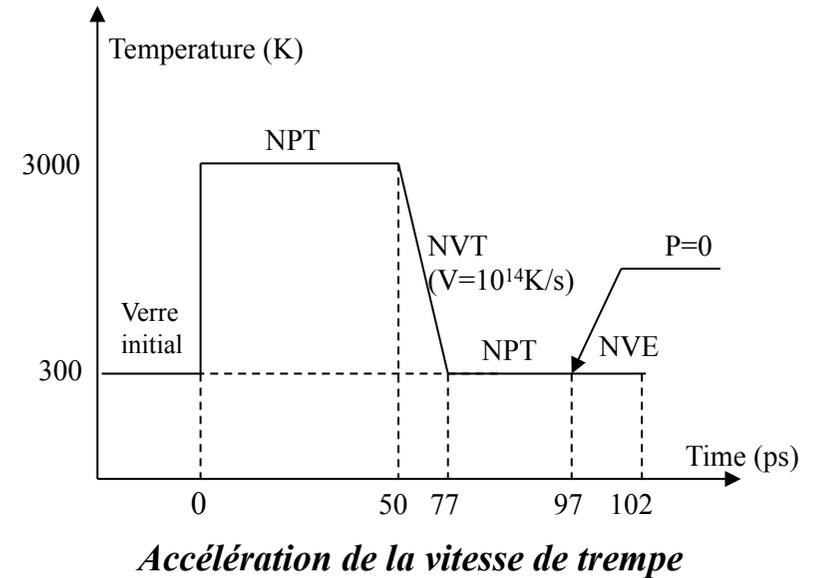


# Modélisation des effets d'irradiation



Impossibilité d'irradier totalement un grand volume en raison des temps de calcul  
 Les effets d'irradiation sont simulés en accélérant la vitesse de trempe (analogie entre les effets)  
 [G. Bureau, PhD thesis, University Paris VI, 2008]

**Un verre plus désordonné représentatif du verre irradié est obtenu**



Verre SBN14	Approche par la trempe	Approche par les cascades	Expérience
Gonflement	7 %	4 %	3 %
Augmentation du % de <sup>31</sup> B	10 %	17 %	18 %
Croissance du % de ONP	3%	4%	
Décroissance de l'angle Si-O-Si	2%	4%	3%
Décroissance de l'angle Si-O-B	2%	4%	



# Simulation de la fracture par dynamique moléculaire



énergie atomique • énergies alternatives

## Boîte de simulation :

Parallélépipède rectangle

$(L_x \times L_y \times L_z)$

100000 atomes

2 couches gelées en haut et en bas

Encoche initiale :  $P \times L_y \times H$  sur un des côtés

## Simulation de la fracture :

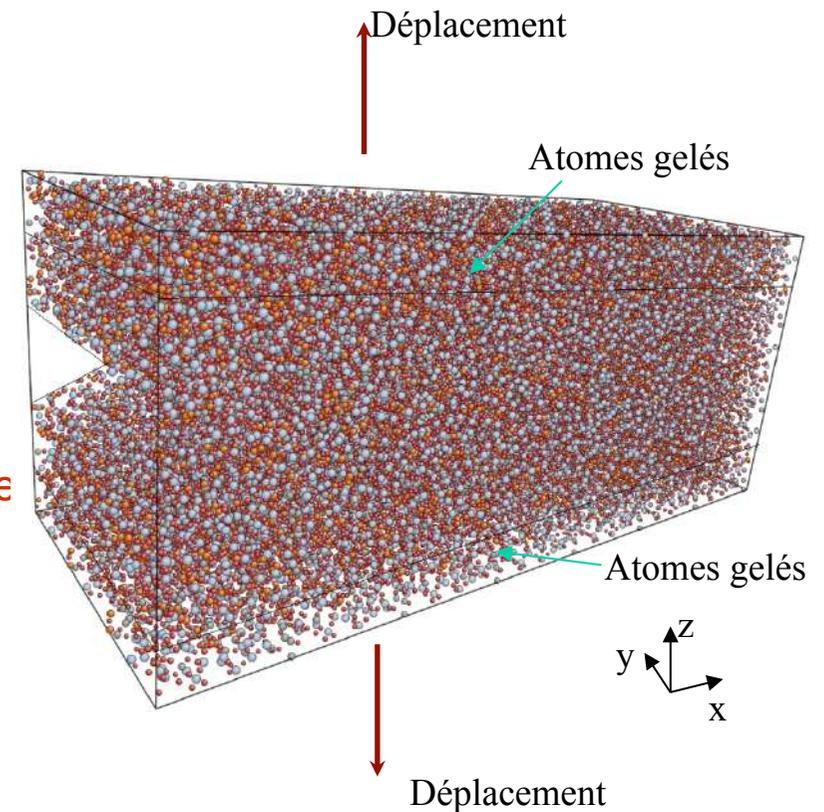
Des déplacements sont imposés sur les couche

Different vitesses de traction sont testées

La température est fixée à 5K

Les verres CJ1 sain et "irradié" sont utilisés

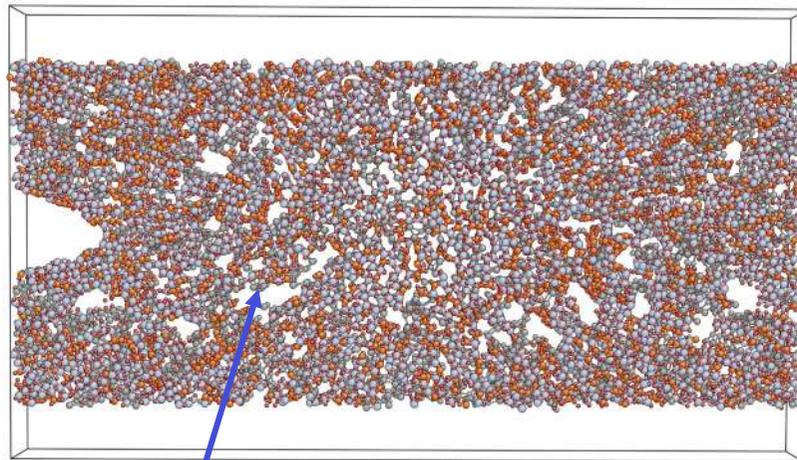
Vitesse de traction :  $4 \cdot 10^{-4}$  et  $12 \cdot 10^{-4}$  Å/fs



# Mécanismes de fracture (verre "irradié" de 100 000 atomes)



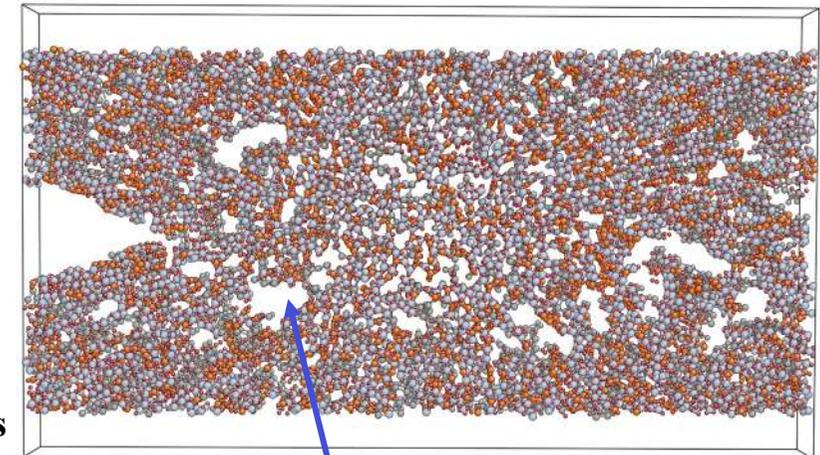
22ps



Nanocavité



38ps

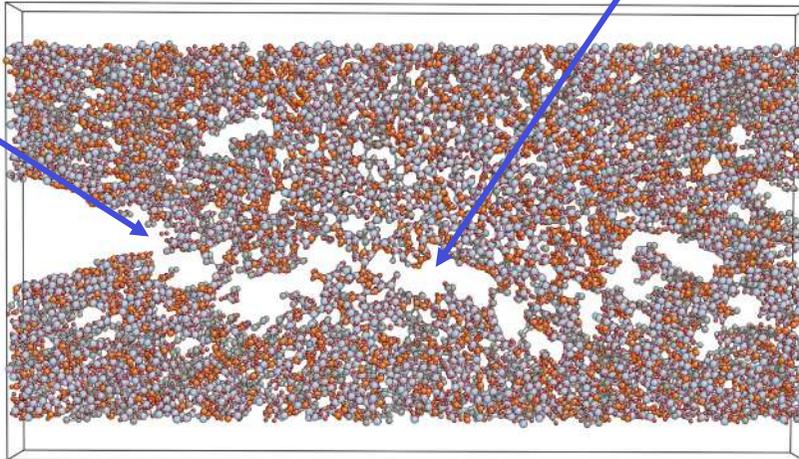


Croissance des cavités

Propagation de la fissure



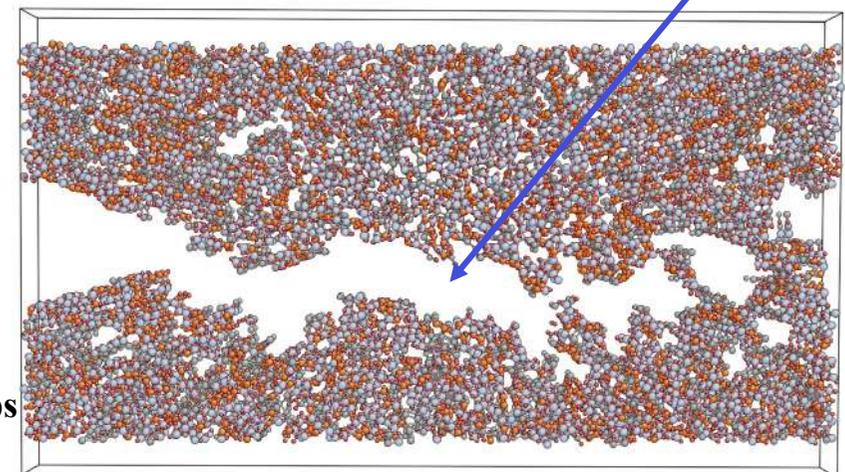
44ps



Coalescence des cavités



54ps



Décohésion



**Mécanismes de fracture : Nucléation des cavités, croissance des cavités, coalescence des cavités, décohesion**



# Propriétés mécaniques du verre CJ1 (100 000 atomes)



énergie atomique • énergies alternatives

## ► Comportement élastique :

**Elasticité linéaire** : verre sain  $E = 75$  GPa;  
verre "irradié"  $E = 56$  GPa

## **Décroissance de l'élasticité dans le verre "irradié"**

(-25% par simulation; -30% expérimentalement)

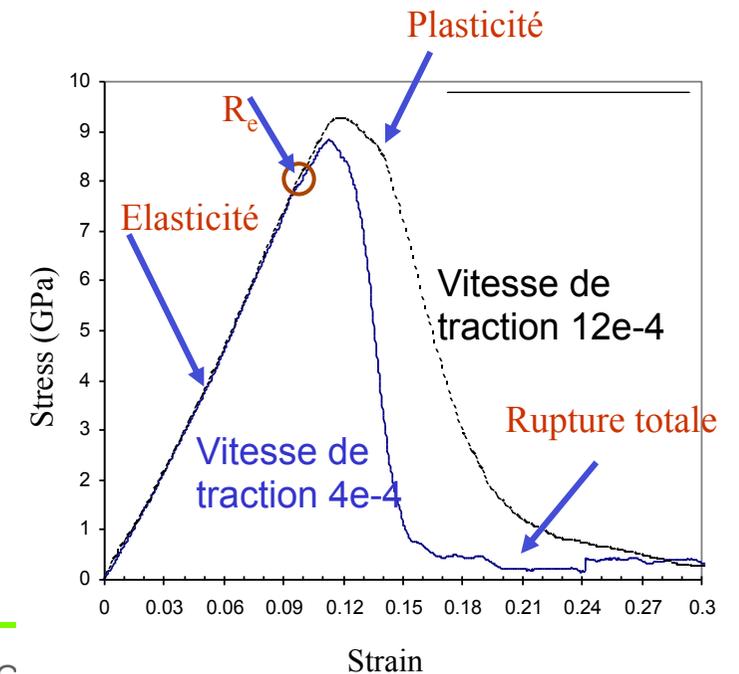
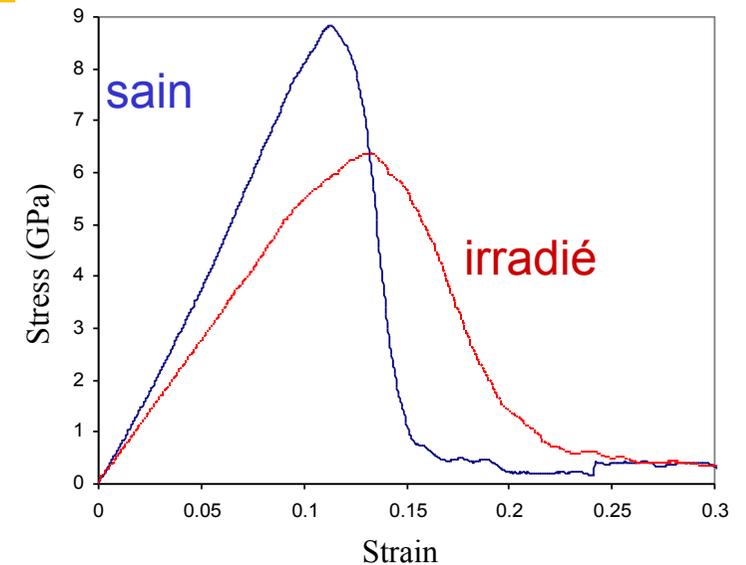
**Limite élastique** : verre sain  $R_e = 7,7$  GPa  
verre "irradié"  $R_e = 5,5$  GPa

## **Limite élastique plus basse pour le verre "irradié"**

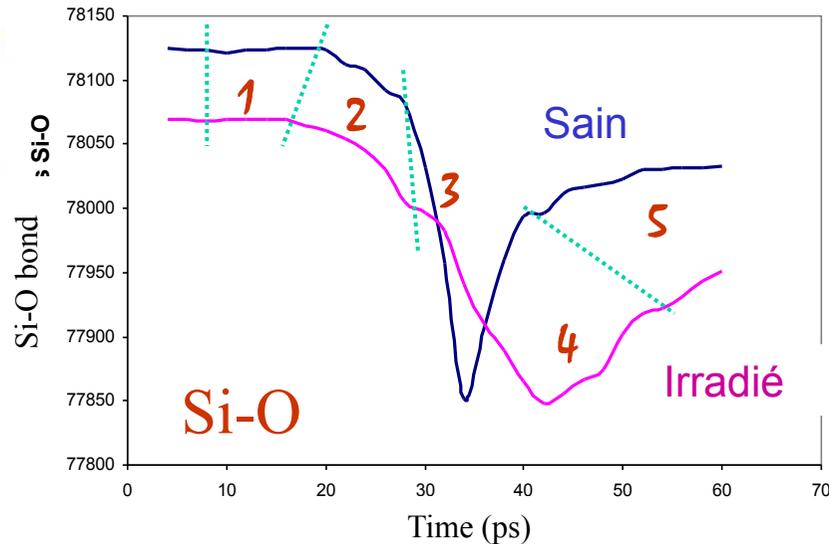
## **Plasticité plus grande du verre "irradié"**

## ► Effet de la vitesse de traction :

- Limite élastique augmente avec la vitesse de traction
- La plasticité augmente avec la vitesse de traction



# Liaisons brisées au cours du temps



**Etape 1 : Début de la nucléation des cavités : rupture de liaisons B-O**

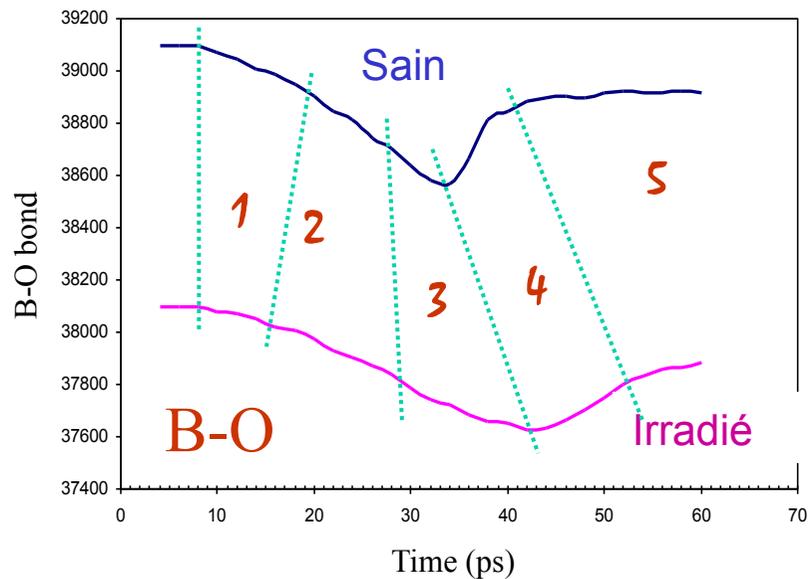
**Etape 2 et 3: Nucléation et croissance des cavités**

Le taux de ruptures de liaisons est plus faible dans le verre "irradié" en raison d'une plus grande plasticité autour des cavités

**Etape 4: Coalescence des cavités jusqu'à la rupture**

Le taux de reformation des liaisons dans le verre "irradié" est plus faible

La coalescence est plus lente dans le verre "irradié" et la rupture est retardée



# Conclusions

---



énergie atomique • énergies alternatives

## Les modifications structurales liées à l'irradiation ...

- ✓ *Dépolymérisation et mise en désordre*
- ✓ *Décroissance des modules élastiques*

## ... influence le comportement à la fracturation

- ✓ *Modification de la limite élastique*
- ✓ *Modification des déformations plastiques*
- ✓ *Taux de rupture des liaisons plus lent et retard à la fracturation*

**>>> Origine de l'augmentation de la ténacité sous irradiation ?**

