

Mémoire / Full paper

Synthèse et stabilité sous irradiation électronique d'une céramique $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ de structure hollandite envisagée pour le confinement de césium radioactif

Virginie Aubin-Chevaldonnet^a, Daniel Caurant^{a,*}, Didier Gourier^a,
Thibault Charpentier^b, Stéphane Esnouf^c

^a *Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris, Ecole nationale supérieure de chimie de Paris (ENSCP), ParisTech, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris, France*

^b *CEA Saclay, Laboratoire de structure et dynamique par résonance magnétique, DSM/DRECAM/SCM – CEA CNRS (URA 331), 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France*

^c *Laboratoire des solides irradiés, Ecole polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France*

Reçu le 9 avril 2008; accepté après révision le 24 septembre 2008

Disponible sur internet le 18 Novembre 2008

Résumé

Des matrices céramiques $\text{Ba}_x\text{Cs}_y(\text{M,Ti})_z\text{O}_{16}$ ($x + y < 2$, M cation trivalent) de structure hollandite, sont actuellement envisagées pour confiner le césium radioactif. Afin de simuler l'effet des rayonnements β sur ce type de matrice, l'évolution de la structure et les défauts ponctuels paramagnétiques produits au sein d'une céramique hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ de composition simplifiée (préparée par voie oxyde) ont été étudiés notamment par RPE et RMN après irradiation électronique externe à température proche de l'ambiante. Des modifications de l'environnement des cations Al^{3+} et Ti^{4+} ont été observées, résultant de la formation de lacunes d'oxygène et de déplacements d'ions baryum. Des centres à électrons (Ti^{3+}) et à trous électroniques (O_2^-) ont été observés et sont relativement stables à température ambiante mais des recuits entre 50 et 800 °C engendrent la formation d'autres défauts paramagnétiques issus des défauts précédents correspondant à des ions Ti^{3+} de surface de type titanyl et à des agrégats d'oxygène. **Pour citer cet article :** V. Aubin-Chevaldonnet *et al.*, *C. R. Chimie 12 (2009)*.

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

Synthesis and stability under electron irradiation of a hollandite structure-type $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ ceramic envisaged for radioactive cesium immobilization. Hollandite structure-type $\text{Ba}_x\text{Cs}_y(\text{M,Ti})_z\text{O}_{16}$ ($x + y < 2$, M trivalent cation) ceramics are currently envisaged as a specific waste form for radioactive cesium immobilization. In order to simulate the effect of cesium β decay on this kind of matrix, the structural modifications and the paramagnetic point defects induced by external electron irradiations near room temperature in a simplified $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ hollandite composition were studied mainly by EPR and NMR. Modifications of Al^{3+} and Ti^{4+} ions' environment were observed and are due to both the formation of oxygen vacancies and to barium ions displacement. Electron (Ti^{3+}) and hole (O_2^-) centres were observed. The stability of these centres was good at room

* Auteur correspondant

Adresse e-mail: daniel-caurant@enscp.fr (D. Caurant).

temperature but thermal treatments performed between 50 and 850 °C generated new paramagnetic defects originating from previous defects. These new defects correspond to titanyl-type Ti^{3+} ions located on grain surface and to oxygen aggregates in their bulk. **To cite this article:** V. Aubin-Chevaldonnet et al., *C. R. Chimie* 12 (2009).

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

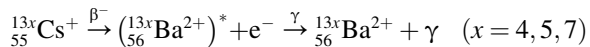
Mots-clés : Hollandite ; Césium ; Matrice de confinement ; Déchets nucléaires ; Irradiation électronique ; RPE

Keywords: Hollandite; Cesium; Waste form; Nuclear waste; Electron irradiation; EPR

1. Introduction

1.1. Origine du césium radioactif

Le césium est un des produits de fission les plus abondants générés lors de la fission du combustible nucléaire (UO_2 enrichi en ^{235}U) au sein des réacteurs au cours de la production d'électricité. Ainsi, dans les solutions de produits de fission récupérées après retraitement du combustible usagé (procédé Purex) utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), 3,6 kg de césium sont produits par tonne d'uranium pour un combustible d'oxyde d'uranium usagé enrichi initialement à 3,5% en ^{235}U [1]. Au sein des solutions de déchets nucléaires, le césium est présent sous la forme de plusieurs isotopes radioactifs ou non (les durées de vie sont indiquées entre parenthèses) : ^{133}Cs (stable), ^{134}Cs (2 ans), ^{135}Cs (2,3.10⁶ ans), ^{137}Cs (30 ans). Etant donnée la faible durée de vie de ^{134}Cs , seuls sont à considérer les isotopes radioactifs ^{137}Cs (radionucléide β, γ) et ^{135}Cs (radionucléide β) dans le cadre de la gestion du césium. Ainsi quelques années après déchargement du combustible usagé, la composition isotopique du césium est la suivante : ^{133}Cs (45%), ^{137}Cs (43%), ^{135}Cs (12%). Lors de leur décroissance radioactive, les différents isotopes du césium conduisent à des isotopes stables du baryum :



De la désintégration du césium résulte donc un changement de degré d'oxydation et de rayon ionique ($r_{Cs^+} = 1,74 \text{ \AA}$ et $r_{Ba^{2+}} = 1,42 \text{ \AA}$ en coordinence 8) [2]. De plus, des particules β d'énergie de 0,205 MeV pour ^{135}Cs et de 0,514 et 1,176 MeV pour ^{137}Cs sont émises [3,4]. Des photons γ possédant une énergie de 0,662 MeV sont produits lors de la désexcitation des noyaux fils baryum excités (espèces représentées avec un astérisque dans la réaction de désintégration) dans le cas de ^{137}Cs . Il n'a pas d'émission γ dans le cas de ^{135}Cs .

Pendant les 300 premières années après déchargement du combustible des réacteurs, la radiotoxicité du

césium domine celle des produits de fission présents dans le combustible. Après 300 ans de déchargement, le ^{137}Cs a quasiment disparu et seul subsiste pendant des millions d'années l'isotope radioactif ^{135}Cs qui émet uniquement des particules β d'énergie 0,205 MeV. Avec l'ensemble des autres radionucléides présents dans les solutions de produits de fission (alcalino-terreux, métaux de transition, lanthanides, actinides...), le césium est actuellement immobilisé au sein du réseau vitreux de matrices borosilicatées (verre R7T7 en France, qui renferme 1,29% de Cs_2O en masse). Ce type verre a été choisi pour sa capacité à accueillir toute la diversité des produits de fission, des actinides (Np, Am, Cm) et des autres éléments présents dans ces solutions. Il n'a donc pas été optimisé pour le confinement spécifique du césium.

1.2. Intérêt de la recherche de matrices de confinement spécifiques pour le césium

En raison de la forte mobilité du césium dans l'environnement, de sa solubilité élevée dans l'eau et donc des risques potentiels de passage de ^{135}Cs (radionucléide à vie très longue) dans la biosphère à long terme, d'autres types de matrices permettant d'accueillir des quantités plus importantes de césium et plus durables chimiquement que les verres borosilicatés actuels ont été envisagées pour son confinement spécifique. Pour cela, il a été montré qu'une séparation préalable du césium à partir des solutions de déchets nucléaires hautement radioactives à l'aide de molécules extractantes (calixarène-couronnes) très sélectives vis à vis des autres produits de fission était possible [5,6]. En outre, il est important de noter que ^{137}Cs est responsable d'un important dégagement de chaleur lors des premières années suivant le déchargement du réacteur. En effet, pour une tonne d'uranium irradié à un taux de combustion de 33000 MWj/t à la sortie du réacteur, sa contribution dans les solutions de produits de fission, atteint 46% de la puissance dégagée par l'ensemble des produits de fission et des actinides après 50 ans de refroidissement [7]. De ce fort pouvoir

thermogène résulte une limitation du taux d'incorporation du césium dans les matrices de confinement spécifiques à 5% massiques d'oxyde de césium Cs₂O. Au-delà de cette gamme de concentration, la température au cœur de la matrice dépasserait 500 °C ce qui entraînerait des difficultés d'entreposage et de stockage des colis de déchets (nécessité de refroidissement important).

Une matrice envisageable pour immobiliser spécifiquement le césium doit donc satisfaire à différents critères résultant des propriétés propres au césium mais aussi de la faisabilité technique de la synthèse du matériau. Ainsi, les principaux points à considérer lors du choix d'une matrice de confinement pour le césium sont les suivants :

- Cette matrice doit présenter une très bonne capacité d'accueil du césium et de son fils le baryum produit au cours de sa décroissance radioactive. Notons également que cette matrice devra accueillir non seulement le césium ($r_{\text{Cs}^{2+}}(8) = 1,74 \text{ \AA}$) et le baryum ($r_{\text{Ba}^{2+}}(8) = 1,42 \text{ \AA}$) mais aussi le rubidium ($r_{\text{Rb}^{+}}(8) = 1,61 \text{ \AA}$), co-extrait lors de la séparation du césium par les calixarène-couronnes, et quelques traces de strontium ($r_{\text{Sr}^{2+}}(8) = 1,26 \text{ \AA}$) issues de la désintégration du rubidium radioactif (les valeurs des rayons ioniques données ici pour les différents cations [2] correspondent à la coordinence 8 qui est celle des sites d'accueil de ces ions dans les matrices de type hollandite).
- En raison des risques d'élévation de température au cours du stockage, cette matrice doit aussi posséder une forte stabilité thermique.
- Cette matrice doit présenter une excellente durabilité chimique à long terme, c'est-à-dire sur des millions d'années. Cette propriété - qui reflète la très faible tendance de la matrice à se solubiliser dans l'eau - limite les risques de relâchement du césium vers la biosphère.
- Cette matrice doit posséder une bonne stabilité sous irradiation β et γ provenant de la désintégration du césium radioactif. Ces irradiations engendrent généralement l'échauffement du matériau et la création de défauts électroniques ainsi que structuraux via l'excitation, l'ionisation du matériau et des chocs balistiques. La matrice doit conserver au cours du temps ses performances, notamment en terme de rétention du césium et de durabilité chimique, malgré les dégâts induits.
- Cette matrice doit pouvoir être synthétisée en un nombre limité d'étapes et à un coût raisonnable.

Le césium étant labile et volatil impose de plus d'autres critères d'élaboration. La volatilité du césium limite le traitement thermique en température et en durée de la synthèse de la matrice. De plus, comme le césium a tendance à former des phases parasites hydrosolubles, il est nécessaire d'obtenir une matrice monophasée ayant incorporé le plus possible du césium introduit avant synthèse.

1.3. Les matrices de structure hollandite pour le confinement spécifique du césium radioactif

Parmi les différentes matrices vitreuses ou céramiques qui ont été envisagées pour immobiliser le césium, les matrices céramiques de structure hollandite ($\text{Ba}_x\text{Cs}_y(\text{M}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$, $x + y < 2$ et M cation trivalent) apparaissent aujourd'hui comme les meilleures candidates et en particulier des compositions pour lesquelles $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ ($\text{Ba}_x\text{Cs}_y(\text{Fe}, \text{Al})_{2x+y}\text{Ti}_{8-2x-y}\text{O}_{16}$) qui conduisent aisément (sans à avoir à utiliser des conditions réductrices lors de la synthèse) à l'accueil de quantités significatives d'ions Cs^+ au sein de leur structure [8–12]. Ces matrices hollandite sont en effet envisagées comme matrices spécifiques pour le césium à la fois par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) en Australie [13] et par le CEA en France [8]. Ce type de matrice peut incorporer plus de 5% massiques d'oxyde de césium, accepte dans sa structure le produit de décroissance du césium radioactif (baryum), la présence d'ions Ti^{4+} dans la structure permet de piéger les électrons émis lors de la désintégration β du césium ($\text{Ti}^{4+} + \beta \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) et possède une durabilité chimique supérieure d'environ 2 ordres de grandeur à celle des verres borosilicatés [8,14–16]. La formule générale de la hollandite est $\text{A}_2\text{B}_8\text{O}_{16}$ dans laquelle les cations A peuvent être le césium, le rubidium et le baryum et les cations B regroupent notamment le titane, l'aluminium et le fer. Ce type de matrices, en particulier celles pour lesquelles $\text{A} = \text{Ba}$, Cs et $\text{B} = \text{Al}$, Ti , a été largement étudié par l'ANSTO dans les années 70–80 dans le cadre de ses recherches sur les matrices céramiques appelées Synroc [17].

La structure de la hollandite (Fig. 1) est constituée de chaînes infinies d'octaèdres BO_6 liés par leurs arêtes ($\text{O}(1) - \text{O}(2)$) dans la direction de l'axe c pour une hollandite quadratique (ce qui est le cas pour les compositions de hollandite étudiées ici qui contiennent de gros cations dans le site A, en revanche dans le cas de compositions de hollandite renfermant des cations de faible taille, la structure est monoclinique) [18]. Ces

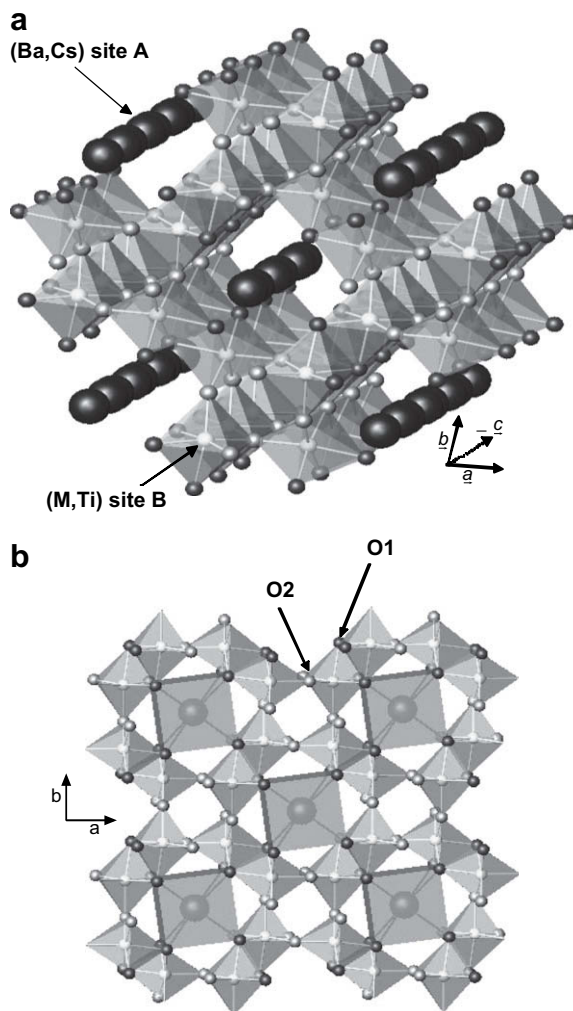


Fig. 1. Vue en perspective (a) et projection (b) dans le plan perpendiculaire à l'axe c de la structure quadratique de la hollandite $A_2B_8O_{16}$. Les deux types d'oxygène O1 et O2 sont indiqués. M : cations trivalents. En réalité pour les matrices de structure hollandite envisagées dans cette étude, les sites A des tunnels ne sont pas complètement occupés (présence de lacunes coexistant avec les ions Ba^{2+} et Cs^+).

chaînes se groupent par deux avec mise en commun de leurs arêtes de type O(1)–O(1). Ces doubles chaînes s'associent ensuite entre elles en partageant un sommet des octaèdres de type O(2). Ce réseau tridimensionnel aménage alors de larges tunnels parallèles à l'axe c , dans lesquels sont situés les cations A (Ba^{2+} et Cs^+) au centre d'un prisme à base carré d'atomes d'oxygène (8 atomes O(1)) (Fig. 1b). La nature des cations B contrôle la taille des tunnels et conditionne l'incorporation des cations A au sein de la hollandite. Ainsi, l'introduction de gros cations (Cs, Rb) dans les tunnels est facilitée si des cations B de rayon ionique élevé sont présents dans les sites octaédriques. Par ailleurs, les polyèdres de coordination de tous les cations de la hollandite sont

relativement déformés, en raison de la position décentrée des cations A et B. En pratique, le site A n'est que rarement totalement occupé dans la structure hollandite. Certes, dans le cas des cations A monovalents, le taux de remplissage x (formule de la hollandite $A_xB_8O_{16}$) peut atteindre 2 mais pour des cations divalents (tels que le baryum) les tunnels ne sont que partiellement occupés. Le taux d'occupation x maximal dépend de la nature des cations A et B. En effet, des lacunes sont nécessaires pour l'incorporation dans la structure de gros cations A comme le césium. Ces cations se situent de préférence dans des sites voisins de lacunes afin de limiter les distorsions locales. Notons que les cations B trivalents (Al^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+}) présents dans les sites octaédriques

permettent de compenser la charge positive des cations A (Ba^{2+} , Cs^+) présents dans les tunnels.

Bien que les matrices hollandite à l'aluminium et au fer évoquées plus haut remplissent l'essentiel des points du cahier des charges d'une bonne matrice pour confiner le césium, les études reportées dans la littérature concernant la tenue de ce type de matrice à l'auto-irradiation due au césium radioactif (irradiation β et γ) demeurent très limitées et jusqu'à ces dernières années aucune étude structurale fine n'avait été menée sur des échantillons de hollandite irradiée. De plus, à notre connaissance aucune expérience de fabrication de hollandite avec du césium radioactif n'a été réalisée à ce jour, pour évaluer sa tenue réelle à l'auto-irradiation à la différence de ce qui a pu être fait pour la pollucite $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ et certains verres par exemple [19,20]. En outre, aucun analogue minéral naturel ayant contenu du césium radioactif n'existe pour le type de composition de hollandite envisagée ici à la différence de ce qui peut être le cas pour certaines matrices envisagées pour confiner spécifiquement les actinides par exemple (zirconolite, zircon, apatite, monazite). Seules des irradiations externes avec des particules α , des neutrons, des ions lourds ou des électrons issus d'un microscope électronique en transmission ont été reportées sur des échantillons de hollandite pure ou sur des échantillons de Synroc [21–23]. Les essais d'irradiation externe aux électrons issus d'un microscope surestiment les effets d'irradiation engendrés par les particules β émises par le césium radioactif, en raison du fort débit de dose appliqué et de l'absence de recuit potentiel des défauts d'un point de vue cinétique [21,22]. Par conséquent, la stabilité sous irradiation de la hollandite n'avait pas été démontrée à ce jour au travers de ces différentes études.

L'objectif du présent papier est de présenter les principaux résultats que nous avons obtenus par résonance paramagnétique électronique (RPE) et résonance magnétique nucléaire (RMN) sur l'effet d'irradiations électroniques externes (produites par un accélérateur Van de Graaff à une température proche de l'ambiante) simuland dans une certaine mesure les rayonnements β et γ émis par les isotopes radioactifs du césium sur la structure locale d'une hollandite de composition simplifiée $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ sans césium. Cette céramique a été préparée par voie oxyde (mélange de poudres) et frittée sous air. De plus, étant donné l'échauffement prévu de la hollandite pendant les premières années de stockage du césium radioactif en raison de la présence de ^{137}Cs ($T \sim 300$ °C au cœur du colis des déchets), l'étude de l'évolution thermique

(stabilité) des défauts ponctuels primaires formés et détectés par RPE (centres à électrons et centres à trous électroniques) est particulièrement importante et a été réalisée après traitement thermique des échantillons irradiés à température proche de l'ambiante. Ces différents résultats seront discutés au regard de la structure électronique calculée pour la hollandite (nature des centres à électrons et à trous électroniques créés par interaction inélastique) et aux sections efficaces de déplacement calculées pour les différents atomes (interaction élastique électrons-atomes).

2. Protocole expérimental

2.1. Choix de la composition de hollandite étudiée et méthode de synthèse

Bien que les compositions de hollandite actuellement retenues pour le confinement du césium soient des hollandites ferrifères du type $\text{Ba}_x\text{Cs}_y(\text{Fe,Al})_{2x+y}\text{Ti}_{8-2x-y}\text{O}_{16}$, pour la présente étude il a été nécessaire d'éviter la présence de fer (paramagnétique) aussi bien pour la RMN que pour la RPE. En effet, la présence d'une forte concentration d'ions Fe^{3+} conduit à un déplacement et à un élargissement des signaux RMN. De plus, cherchant à détecter des signaux RPE associés à des espèces paramagnétiques induites par irradiation électronique ou γ , la présence d'un signal intense préexistant associé aux ions Fe^{3+} serait fortement gênante. En raison de la difficulté d'incorporer des quantités significatives de césium dans les tunnels de la hollandite en l'absence de fer et lors d'une synthèse sous air, nous avons donc choisi d'étudier une composition de hollandite sans fer et sans césium ($\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$) dérivée de celle retenue actuellement par le CEA [8]. Notons toutefois que quelques essais d'irradiation électronique menés sur des compositions de hollandite renfermant du césium ou du fer [10] nous ont révélés des défauts paramagnétiques de natures identiques à celles des défauts produits dans la présente étude ce qui permet donc d'étendre les résultats présentés ici au cas des céramiques hollandite ferrifères retenues pour l'immobilisation du césium.

Les méthodes de synthèse des échantillons des céramiques hollandite au césium développées aussi bien en France par le CEA qu'en Australie par l'ANSTO reposent sur le frittage d'un mélange de précurseurs obtenus par voie alcoxyde (alcoxydes (Al, Ti) + nitrates (Ba, Cs, Fe) dans le cas des compositions retenues en France [8,24]). Pour notre étude, les échantillons de céramique hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ ont été

synthétisés par voie oxyde (réaction à l'état solide d'un mélange de poudres finement broyées) en partant des matières premières suivantes : BaCO_3 , TiO_2 et Al_2O_3 . Les conditions de synthèse mises en oeuvre ici ont été mises au point pour des échantillons de hollandite au césium dans le but de limiter les envols durant les traitements thermiques et cette méthode de synthèse constitue une alternative à la méthode alcoxyde [25]. Après calcination à 810°C (4 h) nos échantillons ont été finement broyés ($<1\ \mu\text{m}$) par attrition (en milieu aqueux à l'aide de billes de diamètre compris entre 0,6 et 0,8 mm à base de zircon) puis frittés sous air à 1320°C (96 h) (Fig. 2). Notons que pour des échantillons renfermant du césium, la température de frittage peut être abaissée à 1200°C et la durée abaissée à 30 h afin de limiter au maximum le départ de césium au cours de la synthèse. A l'exception de quelques traces d'une phase parasite au niveau des joints de grains contenant du baryum et du phosphore (impureté fréquemment présente dans TiO_2) détectées par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (Fig. 2), les échantillons apparaissent monophasés en diffraction des rayons X (Fig. 3). La composition déterminée par microsonde électronique ($\text{Ba}_{1,17}\text{Al}_{2,28}\text{Ti}_{5,71}\text{O}_{16}$) est en outre très proche de la composition visée et les échantillons obtenus sont relativement denses ($\sim 90\%$ de la densité théorique). Bien que nous ne connaissions pas l'aptitude de la phase parasite à base de phosphore et de baryum à incorporer du césium, ni son comportement sous irradiation électronique, il est important que de noter que d'une part cette phase est présente en très faible quantité dans nos échantillons et que d'autre part, en nous procurant du TiO_2 exempt de phosphore auprès de fournisseurs spécialisés, il nous a été possible de synthétiser ultérieurement des céramiques hollandite sans cette phase parasite [9].

2.2. Irradiation électronique externe des échantillons de hollandite

Pour simuler l'effet de la radioactivité β du césium radioactif, différents échantillons de hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ ont été irradiés de façon externe par des électrons générés à l'aide d'un accélérateur Van de Graaff produisant des électrons d'énergie E comprise entre 1 et $2,5\ \text{MeV}$ (c'est à dire à des énergies supérieures à la majorité des particules β émises par ^{137}Cs et ^{135}Cs , Fig. 1), une fluence F comprise entre $3,4 \times 10^7$ et $1,4 \times 10^9\ \text{cm}^{-2}$ et un débit de dose important ($2\text{--}7 \times 10^6\ \text{Gy h}^{-1}$) permettant d'obtenir en quelques jours une dose absorbée de l'ordre de $10^9\ \text{Gy}$, correspondant à environ 30 années de stockage des déchets radioactifs. Une étude de l'influence des différents paramètres décrivant les irradiations tels que la fluence (nombre d'électrons/ cm^2), la dose absorbée (énergie absorbée par unité de masse du matériau) et le nombre de déplacements atomiques a été réalisée. Afin de mener à bien cette étude, différents logiciels d'irradiation (ESTAR, PENELOPE) ont été utilisés [10]. De plus, les sections efficaces σ_d de déplacement des différents éléments constitutifs de la hollandite ont été calculés à l'aide du logiciel développé par Dunlop et al. [26] traitant des collisions primaires et secondaires engendrées par un électron sur un atome donné. En effet, les collisions élastiques, bien qu'elles ne soient pas prépondérantes dans le cas des irradiations électroniques en raison de la faible masse des électrons, ne doivent pas être négligées dans cette étude car certaines techniques de caractérisation des effets d'irradiation (RPE par exemple) permettent de détecter les défauts ponctuels pouvant provenir notamment de déplacements atomiques. Nous avons déterminé la section efficace de déplacement σ_d de chaque élément

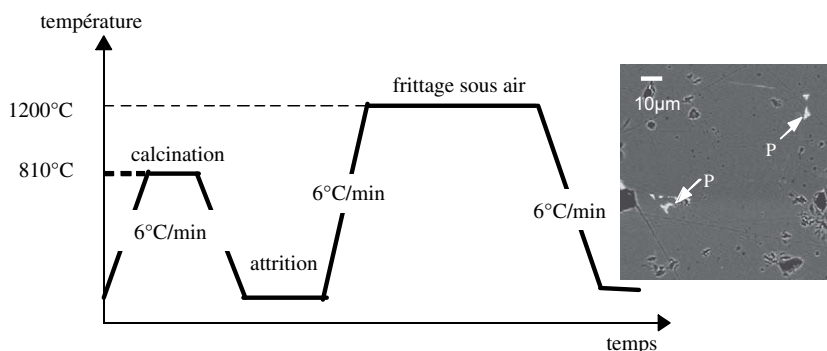


Fig. 2. Procédé mis oeuvre pour la synthèse de céramiques hollandite par voie oxyde : calcination sous air (4 h) de pastilles pressées à froid, broyage par attrition et frittage naturel (30 h) de pastilles pressées. Un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage (électrons rétro-diffusés) de la céramique $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ est également présenté. Les zones sombres correspondent à des porosités et la phase blanche très minoritaire correspond à une phase parasite P (de structure non identifiée) riche en phosphore.

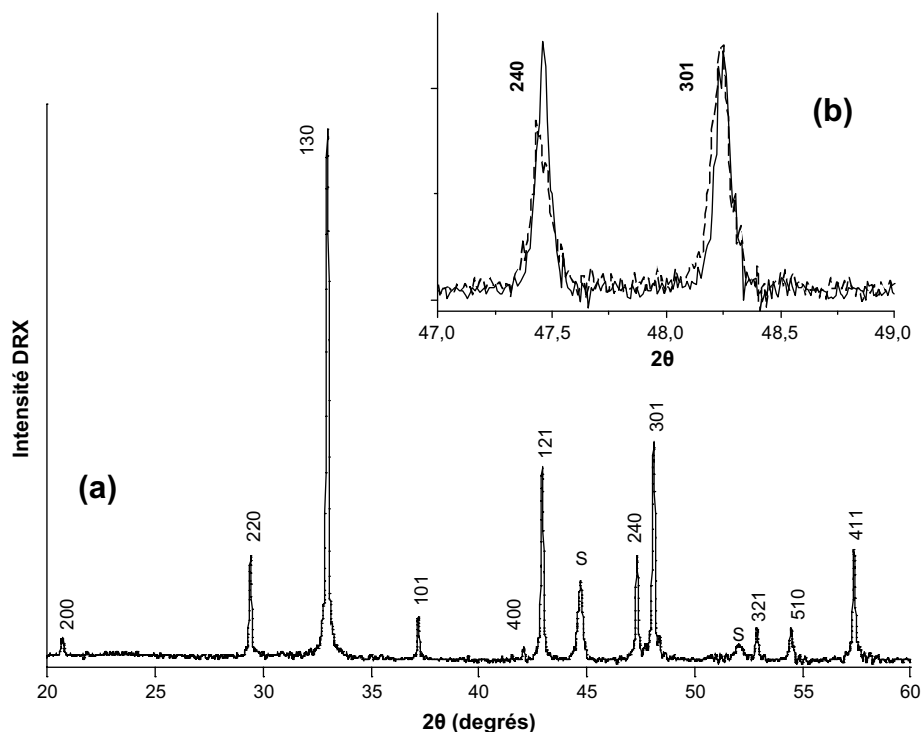


Fig. 3. (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la hollandite céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ préparée par voie oxyde à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Toutes les raies ont été indexées dans le groupe d'espace $I4/m$ (structure tétragonale). S : support en aluminium. (b) Détail du diagramme montrant un léger élargissement des raies après irradiation électronique (énergie : $2,5\text{ MeV}$, fluence : $1,2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-2}$, courbe en pointillés) attribuable à une augmentation du désordre au sein de la structure ($\lambda\text{ Co K}\alpha 1 = 1,78897\text{ \AA}$).

en utilisant des valeurs de E_d (seuil de déplacement), aussi bien pour l'oxygène que pour les cations, comprises entre 20 et 60 eV (Fig. 4). La variation de la section efficace de déplacement des ions en fonction de l'énergie incidente des électrons et de l'énergie de déplacement E_d de l'ion considéré montre que les atomes légers (O, Al) de la matrice commencent à se déplacer à plus faible énergie que les atomes plus lourds (Ti, Ba). Par contre, leurs sections efficaces de déplacement sont moins importantes que celle des atomes lourds et notamment de celle du baryum à forte énergie. En comparant la valeur des sections efficaces aux différentes énergies incidentes utilisées, nous pouvons conclure que tous les atomes de la hollandite peuvent être déplacés lors des irradiations électroniques à $2,5\text{ MeV}$ quelles que soient les valeurs d'énergie de déplacement considérées (entre 20 et 60 eV). Par contre, pour des irradiations à 1 et $1,5\text{ MeV}$, les atomes de baryum ne seront pas déplacés si leur énergie de déplacement E_d est supérieure à 25 eV ou 50 eV, respectivement. Par conséquent, si un effet de seuil est observé entre les différentes irradiations de 1 et $2,5\text{ MeV}$, les atomes de baryum en seront responsables.

Lors des irradiations, les échantillons de hollandite ont été disposés sur un socle en cuivre qui permet de les maintenir à une température proche de l'ambiante pendant l'irradiation ($T \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les échantillons se présentent sous la forme de fins rectangles obtenus après découpe et polissage des échantillons massifs de céramique. Leurs dimensions sont les suivantes : longueur comprise entre 5 et 10 mm, largeur de 4 mm, épaisseur de 0,5 mm à 1 mm selon l'énergie des électrons incidents. La surface irradiée est comprise entre 20 et 40 mm^2 . L'épaisseur des échantillons a été choisie inférieure au parcours moyen R des électrons incidents calculé à l'aide du logiciel ESTAR [10] pour que les électrons traversent l'échantillon, évitant ainsi tout problème de charge du matériau isolant. Par conséquent ces irradiations externes ne simuleront que l'effet des rayonnements β le long de leur parcours dans la hollandite. Les épaisseurs des échantillons, relativement faibles par rapport à R ont été sélectionnées pour obtenir des effets d'irradiation relativement homogènes dans tout le volume, c'est à dire une énergie déposée par particule et par mm assez similaire tout le long du parcours de l'électron incident. Ce calcul a été effectué à l'aide du logiciel PENELOPE

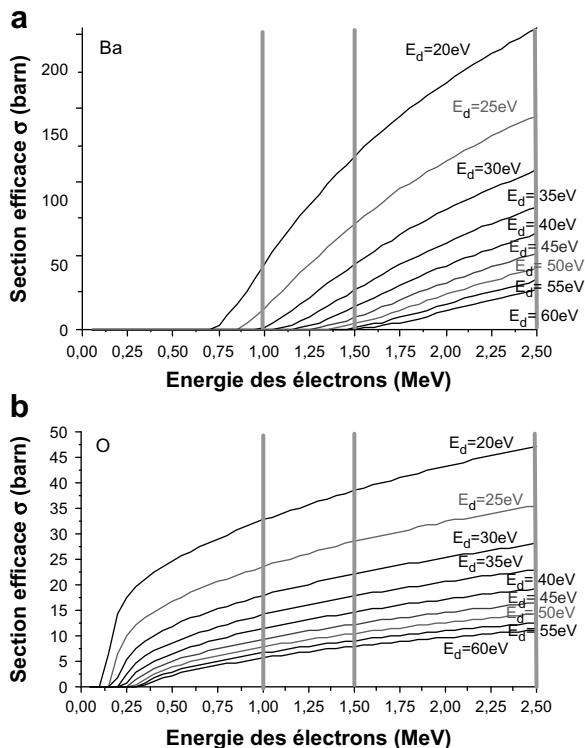


Fig. 4. Evolution de la section efficace de déplacement en fonction de l'énergie des électrons incidents (0–2,5 MeV) et de la valeur de l'énergie de déplacement E_d (20–60 eV) pour le baryum (a) et l'oxygène (b) obtenue à l'aide du programme développé par Dunlop et al. [26].

[10]. La Fig. 5 montre que les photons γ émis par ^{137}Cs interagissent préférentiellement par effet Compton avec la hollandite (le numéro atomique effectif Z_{eff} de la hollandite de composition $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ étant estimé à 38 [10]). Des électrons Compton d'énergie pouvant atteindre 0,477 MeV sont alors générés par les rayons γ issus de ^{137}Cs (0,662 MeV). Ces électrons Compton génèreront donc les mêmes dégâts d'irradiation dans la hollandite que les particules β émises par ^{137}Cs (Fig. 1). On peut donc considérer que les irradiations électroniques externes simulent également l'effet des rayons γ sur nos échantillons de hollandite.

Comme les irradiations électroniques induisent principalement des ionisations et des excitations électroniques (création de paires électrons-trous électroniques) dans les matériaux, la formation de défauts ponctuels paramagnétiques est attendue dans la hollandite. Afin de prévoir la nature de ces défauts nous avons réalisé un calcul semi-empirique de la structure de bande de la hollandite stoechiométrique $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ à l'aide d'une méthode de Hückel étendue [10] (Fig. 6a).

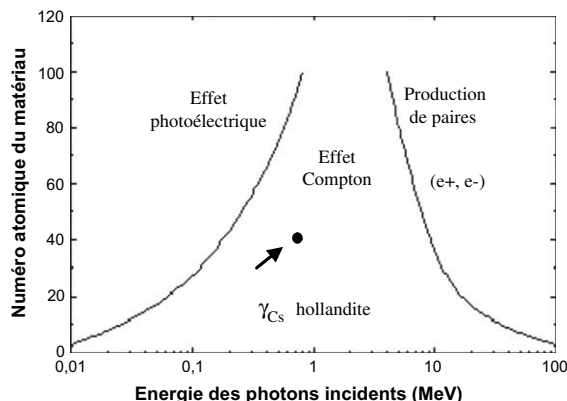


Fig. 5. Importance relative des 3 processus d'interactions possibles des photons γ en fonction de leur énergie et du numéro atomique effectif du matériau cible (d'après [27]). Le point correspondant à la hollandite étudiée ici et à l'énergie des photons γ émis par ^{137}Cs est indiquée et montre que ceux-ci interagissent préférentiellement par effet Compton avec la hollandite.

Il apparaît que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont principalement constitués d'orbitales 2p des atomes d'oxygène et des orbitales 3d des atomes de titane respectivement. Par conséquent, on s'attend à ce que les centres à électrons soient des ions Ti^{3+} (après piégeage des électrons par les ions Ti^{4+}) et les centres à trous des centres de type O^- ou O_2^{n-} ($n < 4$) (après piégeage d'un ou de plusieurs trous par les ions oxygène). La liaison O–O étant anti-liante à l'extrême haut de la bande de valence comme l'illustre la Fig. 6b représentant les densités de population de recouvrement selon l'énergie des états de la hollandite. Le piégeage d'un trou électronique engendre alors une diminution de la distance O–O (renforcement du caractère liant de la liaison) et ainsi la formation d'espèces du type O_2^{3-} . Si plusieurs trous sont piégés, des espèces O_2^- peuvent alors être créées.

L'étude RPE a été réalisée sur les échantillons de hollandite (irradiés et irradiés + recuits) à l'aide de spectromètres Bruker ESP 300e et ELEXYS E500 (9,5 GHz) entre 9 et 300 K. Pour plus de détails concernant la méthodologie mise en oeuvre pour l'exploitation des spectres RPE voir [28]. Afin d'étudier d'une part la stabilité des défauts paramagnétiques en fonction de T et de tenir compte du fait qu'au début du stockage la température au coeur des colis sera de l'ordre de 300 °C (immobilisation de 5% Cs_2O en masse), des traitements thermiques isochrones (15 min) et des traitements isothermes (jusqu'à 215 h) ont été réalisés sur un échantillon irradié. Les spectres RMN ^{27}Al (rotation à l'angle magique simple (MAS) et multiquanta (3Q-MAS)) des échantillons avant et

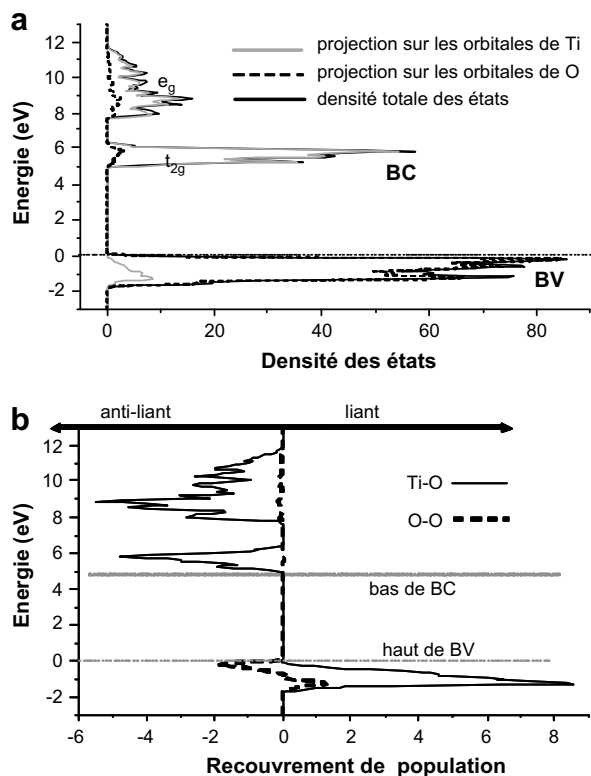


Fig. 6. (a) Structure de bande autour du gap de la hollandite de composition $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ représentant l'énergie des états en fonction de leur densité totale ou de leur densité projetée sur les atomes d'oxygène ou sur les atomes de titane. (b) Densité de populations de recouvrement entre les différents atomes de la hollandite de composition $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ en fonction de l'énergie des états.

après irradiation ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre BRUKER AVANCE 500 (11.7 T) [28]. Les déplacements chimiques sont reportés par rapport à $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Résultats et discussion

3.1. Modifications structurales induites dans la hollandite par irradiation électronique

L'étude par diffraction X des échantillons de hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ irradiée ($E = 2,5 \text{ MeV}$, $F = 1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) ne révèle qu'un très faible élargissement des pics de diffraction (Fig. 3b), traduisant ainsi une légère augmentation du désordre après irradiation. En outre, la comparaison des diagrammes de diffraction électroniques et des clichés de microscopie électronique en transmission à haute résolution avant et après irradiation ($E = 1,5 \text{ MeV}$, $F = 5,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) mettent en évidence un déplacement des ions Ba^{2+}

dans les tunnels sous l'effet de l'irradiation électronique. Trois environnements locaux des ions Al^{3+} en site octaédriques (sites S1, S2 et S3) ont été mis en évidence par RMN dans la hollandite avant irradiation, différant par l'arrangement des cations baryum les plus proches dans les tunnels [10]. Après irradiation (Fig. 7a), aucune évolution significative concernant les proportions de ces différents sites n'a été observée par conséquent aucune modification de l'arrangement des cations Ba^{2+} autour des ions Al^{3+} n'est observée par RMN. Cela montre que la RMN ne possède pas une assez grande sensibilité pour détecter ces effets, des déplacements de baryum étant mis en évidence par diffraction électronique et par microscopie électronique en transmission sur ces échantillons. De plus, l'absence d'élargissement du signal suggère que la concentration en espèces paramagnétiques créées par les irradiations électroniques (telles que des ions Ti^{3+} , comme cela est attendu) demeure très faible, tout au moins inférieure à 1 % des cations B. Par contre, un faible épaulement au signal RMN, indiqué par une

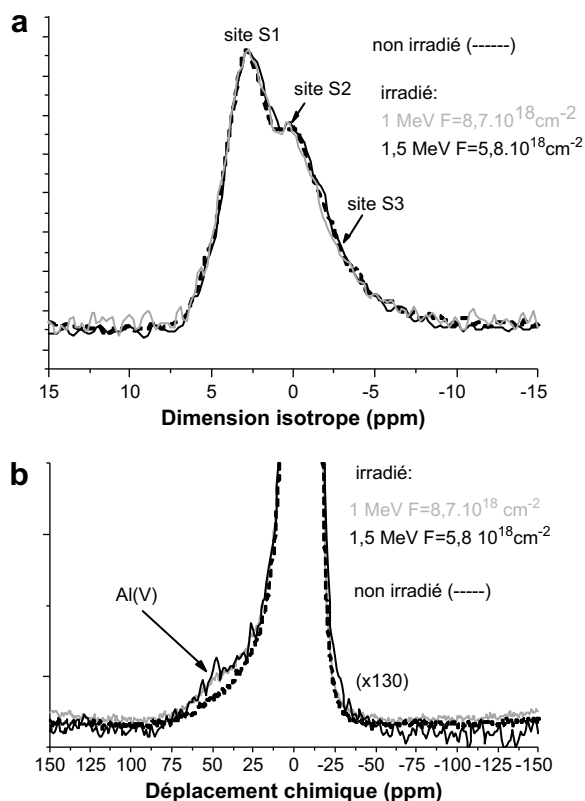


Fig. 7. (a) Projection dans la dimension isotrope du spectre 3Q-MAS avant et après irradiation de la hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ (b) Spectres RMN MAS ^{27}Al avant et après irradiation. L'intensité des spectres sur une même figure a été ramenée à la même échelle.

flèche dans la Fig. 7b, est induit par les irradiations électroniques. Ce nouveau signal est situé autour de +45 ppm, correspondant à la gamme des déplacements chimiques de l'aluminium en coordinence V et IV. Ce signal possède des temps de relaxation similaires aux signaux S1, S2 et S3, ce qui suggère qu'il est dû à des ions Al^{3+} dans la structure hollandite et non dans une phase parasite. Il représente environ 5% de la totalité des ions Al^{3+} pour l'échantillon irradié à $E = 1$ MeV. Ainsi, le faible effet mis en évidence dans la Fig. 7b indique que les irradiations électroniques engendrent la formation d'ions Al^{3+} en coordinence réduite résultant de la formation de lacunes d'oxygène.

Pour confirmer ces modifications détectées par RMN de ^{27}Al , nous avons également caractérisé les effets des irradiations électroniques par RMN MAS de ^{17}O sur une hollandite de même composition mais enrichie en ^{17}O [10]. Les spectres RMN MAS de ^{17}O avant et après irradiation tendent aussi à montrer que les irradiations électroniques affectent les ions oxygène. Par conséquent, cette étude RMN montre que les irradiations électroniques induisent la formation de lacunes d'oxygène autour des ions Al^{3+} de la hollandite. Cela est par ailleurs en accord avec les résultats que nous avons obtenus par spectroscopie Mössbauer du fer pour une hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Fe}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ irradiée [10,29].

3.2. Etude RPE de la hollandite irradiée

Comme le montre les spectres de la Fig. 8, les irradiations électroniques réalisées sur la hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ engendrent la formation de 3 signaux T_r , E_1 et E_2 .

Le signal T_r situé entre 330 et 340 mT et ainsi associé à des facteurs g supérieurs à g_e (facteur g de l'électron libre : 2,0023), est attribuable à des centres à trou électronique (espèces oxygénées). Les signaux E_1 et E_2 localisés à champ plus fort (340–351 mT et 342–370 mT, respectivement) correspondant à des facteurs g inférieurs à g_e , sont associés à des centres à électrons (centres Ti^{3+}). Par conséquent, les irradiations électroniques génèrent principalement des centres à trou électronique à base d'oxygène et des centres à électrons de type Ti^{3+} , comme cela était prévisible à partir de la structure de bande (Fig. 6). Ces signaux sont stables dans le temps à température ambiante, jusqu'à deux ans et demi (au moins) après irradiation. Quelles que soient les conditions d'irradiation, seuls ces trois signaux T_r , E_1 et E_2 sont observés. Néanmoins, leur intensité relative diffère selon l'énergie et la fluence. En effet, comme l'illustre la Fig. 8a, la proportion relative du signal E_2 par rapport au signal E_1 augmente avec l'énergie tandis que

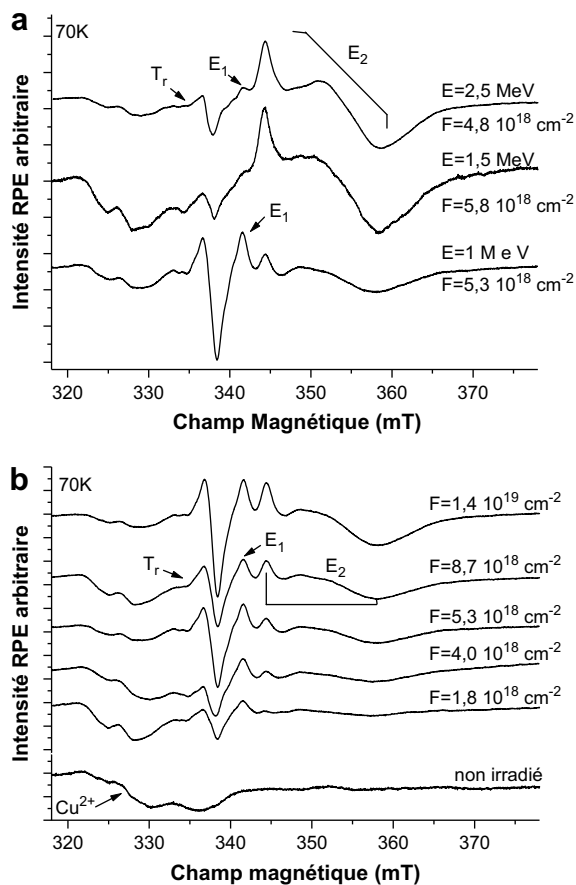


Fig. 8. Influence de l'énergie E des électrons (a) et de la fluence F des électrons à 1 MeV (b) sur les signaux RPE induits (enregistrement à $T = 70$ K).

l'intensité du centre T_r par rapport aux signaux des centres à électrons diminue. Une telle influence de l'énergie incidente sur l'intensité du signal E_2 suggère qu'il résulte de déplacements atomiques plutôt que de simples excitations électroniques. Par ailleurs, pour une énergie donnée (1 MeV ou 2,5 MeV), l'évolution des intensités relatives des signaux E_2 et T_r en fonction de la fluence est également caractérisée par un augmentation de l'intensité relative du signal E_2 et une diminution de la proportion relative du signal T_r lorsque la fluence augmente (Fig. 7b). Le signal E_2 est attribuable à des déplacements de baryum. En effet, l'évolution de la concentration de spins du signal E_2 en fonction de la fluence a été déterminée à diverses énergies [10]. Elle se révèle linéaire avec des pentes, appelées sections efficaces de production σ_p , différentes selon la valeur de l'énergie des électrons incidents. Un tel effet de l'énergie des électrons confirme que ce signal résulte de déplacements atomiques, qui sont en faibles quantités à

1 MeV, mais deviennent significatifs dès 1,5 MeV. Pour déterminer la nature des atomes déplacés, les rapports des pentes $\sigma_p(2,5 \text{ MeV})/\sigma_p(1 \text{ MeV})$ ($\approx 6,2$) et $\sigma_p(1,5 \text{ MeV})/\sigma_p(1 \text{ MeV})$ ($\approx 3,5$) ont été comparés aux rapports des sections efficaces de déplacement des atomes constitutifs de la hollandite, fonction de leur énergie de déplacement E_d (Fig. 4). De telles valeurs ne peuvent pas être atteintes pour les atomes légers tels que l'aluminium ou l'oxygène, au contraire des atomes de titane et de baryum. Ces deux rapports de pentes σ_p s'accordent parfaitement aux valeurs des rapports des sections efficaces de déplacement du baryum pour une énergie de déplacement de 21 eV. Cette étude ne nous permet pas de savoir si le signal E_1 résulte de déplacements d'éléments légers ou de dépôt d'énergie électronique. Néanmoins, il est certain qu'il ne peut pas être associé à des déplacements de baryum ou de titane (voire d'aluminium). Par ailleurs, cette étude révèle que la concentration des centres à trou électronique est toujours très nettement inférieure à celle des centres à électron (facteur 2 à 13). Cela suggère que d'autres centres à trou électronique diamagnétiques non détectés par RPE existent et/ou que le centre T_r résulte de plusieurs piègeages de trous électroniques successifs.

Ces différents signaux ont été simulés, leurs tenseurs g extraits et identifiés en étudiant en particulier des monocristaux de hollandite irradiée [25,28,30] et comparés avec les données RPE de la littérature. Il apparaît ainsi que les centres à trou électronique correspondent à des ions superoxydes O_2^- (signal T_r). Nous pensons que ces centres O_2^- se sont formés par piègeages successifs de trois trous électroniques sur deux ions O^{2-} [28]. Cela pourrait donc expliquer la plus faible concentration en centres à trou qu'en centres à électrons observée plus haut. Les deux centres à électrons sont attribuables à des ions Ti^{3+} formés dans le volume des grains de hollandite de la céramique : le premier (signal E_1) est un ion Ti^{3+} en coordination 5, présentant une lacune d'oxygène dans sa sphère de coordination tandis que le second (signal E_2) est un ion Ti^{3+} en coordination 6 dont l'environnement est enrichi en baryum (Fig. 9). Un mécanisme de formation de ces différents centres a été proposé dans [28] tenant compte à la fois du fait que dans la hollandite, les irradiations électroniques induisent à la fois des excitations électroniques (formation de centres à électrons et à trous) et des déplacements atomiques (ions baryum et oxygène).

Dans la Fig. 10 est présentée l'évolution du spectre RPE d'un échantillon de hollandite irradiée puis soumis à des traitements thermiques isochrones entre 50 et 750 °C. Les signaux E_2 et E_1 disparaissent à 150 et

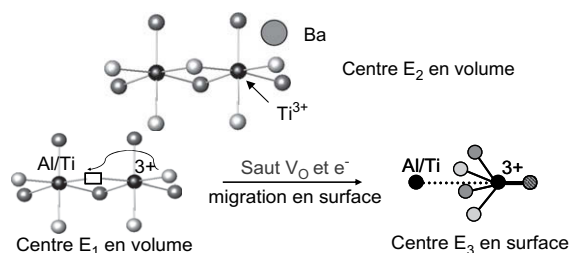


Fig. 9. Structure des centres E_1 et E_2 formés dans le volume des grains de hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ lors de l'irradiation électronique. Le mécanisme de formation des centres E_3 (en surface) lors des recuits, par migration simultanée vers la surface des lacunes d'oxygène (V_O) et des électrons est également présenté.

300 °C respectivement, et le signal T_r à 350 °C. Ainsi, les centres à trou électronique (T_r) sont plus stables que les centres à électrons, et en particulier que les centres E_2 . D'autre part, la disparition non simultanée des centres à trou et des centres à électron montre qu'il n'y a pas de mécanisme direct de recombinaison électron-trou entre ces défauts, et suggère donc des mécanismes plus complexes pouvant faire intervenir d'autres défauts diamagnétiques. Par ailleurs, ces traitements thermiques engendrent non seulement la disparition des signaux induits mais aussi l'apparition de nouveaux signaux G_2 et E_3 . Ces signaux n'apparaissent

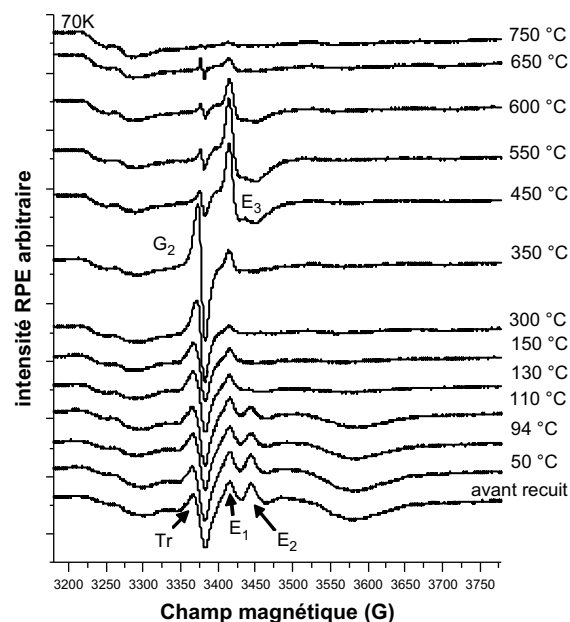


Fig. 10. Evolution des spectres RPE d'un échantillon de hollandite irradié $E = 1 \text{ MeV}$ et $F = 1,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ au cours de traitements thermiques isochrones de 15 min. La température du recuit est indiquée près de chaque spectre (spectres enregistrés à $T = 70 \text{ K}$).

que sur les échantillons irradiés. La Fig. 10 montre qu'il est nécessaire de chauffer la hollandite irradiée jusqu'à 800 °C pour obtenir un spectre RPE relativement similaire à celui d'un échantillon non irradié. Il apparaît donc qu'à 300 °C (température maximale estimée au coeur des colis de hollandite au début du stockage) des défauts provenant de l'évolution des défauts primaires existent toujours et vont probablement s'accumuler au cours du temps. Cependant, il faut noter que les concentrations des différents centres mises en jeu même après les doses d'irradiation les plus fortes restent relativement faibles ($< 2,3 \times 10^{17}$ spins/cm³ à comparer aux 2×10^{20} ions titane/cm³ dans la structure de la hollandite). Lors des traitements isothermes à 300 °C, il apparaît que les centres E_1 et E_2 disparaissent très rapidement (dès 15 min) et les signaux E_3 et G_2 apparaissent par la suite.

Une étude fine des spectres RPE des céramiques irradiées et recuites et de monocristaux traités sous argon [10] nous a permis de montrer que le signal E_3 était associé à des ions titanyl de surface avec la liaison courte Ti=O dirigée selon l'axe c de la structure hollandite, possédant dans leur environnement immédiat soit un ion titane (espèce majoritaire), soit un ion aluminium (espèce minoritaire) (Fig. 9). Le fait que la disparition du signal E_1 sous l'effet des traitements thermiques isochrones soit suivie de l'apparition du signal E_3 (Fig. 10) suggère un lien de filiation entre les défauts E_1 et E_3 . Comme le signal E_1 correspond à des ions Ti^{3+} de volume possédant une lacune d'oxygène en premier voisin (Fig. 9), nous proposons que le centre E_1 est précurseur du centre E_3 , la transformation s'effectuant par réarrangement des atomes d'oxygène autour du titane, avec migration vers la surface (Fig. 9). Une étude fine du signal G_2 nous a permis en outre de proposer que ce signal était attribuable à des agrégats d'espèces oxygénées O_2^{2-} (diamagnétiques) et O_2^- (paramagnétiques) de taille inférieure à 10 µm. De tels agrégats pourraient se former lors du traitement thermique des échantillons irradiés par un mécanisme de saut électronique et atomique (Fig. 11). En effet, le transfert thermiquement activé d'un électron d'un ion O_2^{2-} vers un ion superoxyde voisin aura pour effet d'affaiblir la liaison chimique entre les deux atomes

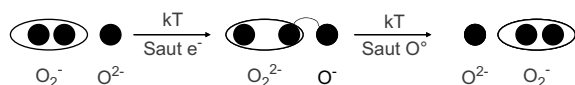


Fig. 11. Mécanisme proposé pour la diffusion des centres à trous électroniques (ions superoxyde O_2^{2-}) lors des recuits conduisant à des agrégats (centres G_2).

d'oxygène de cette espèce (peuplement d'une orbitale anti-liante, Fig. 6b), favorisant ainsi le saut d'un atome d'oxygène entre deux sites voisins. Une telle migration d'atomes d'oxygène pourrait alors produire une accumulation de ces espèces riches en oxygène mais faiblement chargées à certains endroits du matériau. Une ultime capture de trous électroniques pourrait aboutir à la formation d'oxygène moléculaire O_2 . Nous n'avons cependant pas observé cette ultime étape par spectroscopie Raman (absence du pic caractéristique de l'oxygène moléculaire, attendu à 1550 cm⁻¹).

La Fig. 12 résume l'effet des irradiations électroniques sur un grain de hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (formation des centres E_1 , E_2 et T_r) et du traitement thermique conduisant aux centres E_3 (surface) et G_2 (agrégats dans la masse).

4. Conclusions

Cette étude a donc montré que la hollandite est un matériau globalement résistant aux irradiations électroniques, tant au niveau de sa structure que de la faible concentration en défauts ponctuels induits. Les irradiations ont uniquement induit des modifications de l'environnement local des cations du squelette (Al^{3+} et Ti^{4+}), résultant d'une augmentation du désordre dans les tunnels, associée à des déplacements d'ions baryum et à la formation de lacunes d'oxygène. La RPE a notamment mis en évidence les défauts ponctuels relatifs à ces modifications autour du titane tels que des ions Ti^{3+} dont l'environnement est enrichi en baryum (centre E_2) et des ions Ti^{3+} associés à une lacune d'oxygène (centre E_1). Des espèces oxygénées de type O_2^- (centre T_r) sont également formées. Ces défauts sont relativement stables dans le temps (au moins deux ans et demi à température ambiante) et en température (disparition entre 150 et 350 °C lors de traitements thermiques isochrones de 15 min). De plus, leur recuit thermique engendre la formation d'autres défauts correspondant à des ions Ti^{3+} de surface de type titanyl (centre E_3) et des agrégats d'oxygène (centre G_2).

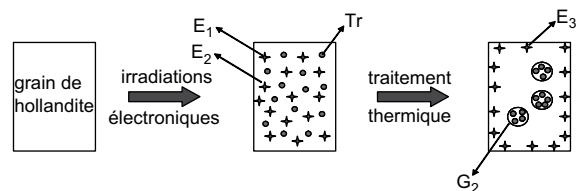


Fig. 12. Effet des irradiations électroniques suivi de recuits sur un grain de hollandite de la céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

L'apparition de ces centres indique une séparation des centres à électron et des centres à trou électronique, ce qui suggère qu'à terme ces défauts vont s'accumuler au lieu de se recombiner, pouvant alors engendrer des modifications plus importantes du matériau (Fig. 12).

Toutefois il est important de souligner les différences entre les irradiations électroniques externes réalisées dans le cadre de notre étude et les conditions réelles d'auto-irradiation lors du stockage du césium radioactif. Il apparaît ainsi que ces irradiations externes simulent principalement les défauts produits par les particules β le long de leur parcours dans les grains de hollandite. De plus, dans la présente étude, l'énergie des particules β , le débit de dose et la température d'irradiation sont différents des conditions réelles. Tout d'abord, la désintégration β du césium produit essentiellement des électrons de 0,514 MeV (^{137}Cs) qui n'engendreront pas de déplacements de baryum, d'après l'énergie de déplacement des ions baryum estimée à 21 eV (Fig. 4). Par conséquent, le défaut E_2 ne sera pas formé en grande quantité lors du stockage. De plus, certaines des modifications de l'environnement local des ions Al^{3+} , résultant d'un réarrangement des cations Ba^{2+} , ne seront probablement pas induites. Néanmoins, la désintégration β engendrera des déplacements d'atomes d'oxygène et des excitations électroniques. Par conséquent, les défauts de type Ti^{3+} (E_1) et O_2^- seront probablement formés. Or, ce sont ces derniers qui conduisent à la formation d'agrégats d'oxygène qui pourraient induire des modifications à long terme du matériau. De plus, ces agrégats sont formés lors des recuits isothermes à 300 °C des matériaux irradiés et présentent une grande stabilité dans le temps. Par ailleurs, nous avons vu que nos irradiations ne simulent que les 30 premières années de stockage et donc une éventuelle accumulation de ce type de défauts est à attendre. Par conséquent, un des seuls points qui pourrait jouer un rôle sur la résistance aux irradiations de la hollandite est la présence de ces agrégats. Il serait alors important d'effectuer des irradiations directement à haute température (300 °C) pour déterminer si ce défaut de type agrégats est également formé dans ces conditions.

Cependant, l'ensemble de nos résultats tend à montrer que la structure hollandite est résistante à l'irradiation électronique simulant ici le rayonnement β émis par les ions césium radioactifs car les défauts qui persisteront à long terme ne représenteront qu'une très faible fraction du matériau. Signalons également que des travaux récents [31] d'irradiation électronique externe réalisés au sein d'un microscope électronique à transmission sur des échantillons de hollandite de

composition $\text{Ba}_{0,85}\text{Cs}_{0,26}\text{Al}_{1,35}\text{Fe}_{0,77}\text{Ti}_{5,90}\text{O}_{16}$ tendent à confirmer la stabilité de la structure hollandite sous rayonnement β . De plus, dans ces mêmes travaux, aucun effet d'une irradiation γ ($2,4 \times 10^6$ Gy) préalable de cette céramique sur sa vitesse de relâchement du césium en milieu aqueux n'a été observé, ce qui va également dans le sens d'une bonne tenue à l'irradiation de cette matrice. Par ailleurs, des essais de lixiviation (tests dynamiques à 100 °C en mode soxhlet [15]) que nous avons réalisés sur un échantillon de hollandite au césium ($\text{BaCs}_{0,28}\text{Fe}_{0,82}\text{Al}_{1,46}\text{Ti}_{5,72}\text{O}_{16}$) non irradié et irradié aux électrons (énergie : 1,5 MeV, fluence : $1,2 \times 10^{19}$ cm^{-2}) vont également dans ce sens car aucun effet significatif de l'irradiation sur la capacité de la céramique à retenir le césium n'a été observé [10].

Remerciements

Nous remercions vivement le CEA et le GdR Nomade (GdR 2023, CNRS/Universités/CEA/AREVA/EDF) pour leur soutien financier concernant nos recherches sur les matrices de confinement spécifique pour radionucléides à vie longue. Nous tenons aussi à remercier J.-M. Costantini (CEA, Saclay) pour ses conseils et discussions concernant l'effet des irradiations électroniques sur la hollandite.

Références

- [1] J. Lefèvre, Les déchets nucléaires, Eyrolles, Paris, France, 1986.
- [2] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751.
- [3] E. Browne, J.M. Dairiki, R.E. Doebler, Table of Isotopes, seventh ed.). John Wiley and Sons, 1978.
- [4] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed.). CRC Press, 1997.
- [5] J.F. Dozol, V. Lamare, Clefs CEA 46 (2002) 28.
- [6] J.F. Dozol, M. Dozol, R.M. Macias, J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 38 (2000) 1.
- [7] L. Campayo, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2003.
- [8] F. Bart, G. Leturcq, H. Rabiller, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industry IX, vol. 155 (2004) p. 11.
- [9] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, A. Dannoux, D. Gourier, T. Charpentier, L. Mazerolles, T. Advocat, J. Nucl. Mater. 366 (2007) 137.
- [10] V. Aubin-Chevaldonnet, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2004. Disponible sur le site internet: <http://pastel.paristech.org/1091>.
- [11] A.Y. Leinekugel-le-Cocq, P. Deniard, S. Jobic, R. Cerny, F. Bart, H. Emerich, J. Solid State Chem. 179 (2006) 3196.
- [12] V. Aubin-Chevaldonnet, P. Deniard, M. Evain, A.Y. Leinekugel-le-Cocq-Errien, S. Jobic, D. Caurant, V. Petricek, T. Advocat, Z. Kristallogr. 222 (2007) 383.
- [13] M.L. Carter, E.R. Vance, D.R.G. Mitchell, J.V. Hanna, Z. Zhang, E. Loi, J. Mater. Res. 17 (2002) 2578.

- [14] F. Bart, H. Rabiller, G. Leturcq, D. Rigaud, *Atalante* 2004, Advances for Future Nuclear Fuel Cycles (Congrès International), 21–25 Juin 2004, Nîmes, France.
- [15] E.Y. Vernaz, J.L. Dussossoy, *Appl. Geochem.* 1 (1992) 13.
- [16] H.J. Matzke, E. Vernaz, *J. Nucl. Mater.* 201 (1993) 295.
- [17] A.E. Ringwood, S.E. Kesson, K.D. Reeve, D.M. Levins, E.J. Ramm, *Radioactive Waste Forms for the Future*, North Holland, Amsterdam, 1988, p. 233.
- [18] R.W. Cheary, *Mater. Sci. Forum* 27–28 (1988) 397.
- [19] W.J. Gray, *Nature* 296 (1982) 547.
- [20] N.J. Hess, F.J. Espinosa, S.D. Conradson, W.J. Weber, *J. Nucl. Mater.* 281 (2000) 22.
- [21] C.J. Ball, J.L. Woolfrey, *J. Nucl. Mater.* 118 (1983) 159.
- [22] J.C. Barry, J.L. Hutchinson, R.L. Segall, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 1421.
- [23] L.A. Bursill, D.J. Smith, *J. Solid State Chem.* 69 (1987) 343.
- [24] G. Leturcq, F. Bart, A. Comte, Brevet n°E.N.01/15972, France, 2001.
- [25] V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, N. Baffier, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, J.M. Costantini, *Mater. Res. Symp. Proc.* 807 (2004) 315.
- [26] A. Dunlop, D. Lesueur, J. Dural, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 42 (1989) 182.
- [27] G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons, New York, 2000.
- [28] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, D. Caurant, S. Esnouf, T. Charpentier, J.M. Costantini, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 4007.
- [29] N. Nguyen, A. Ducouret, F. Studer, V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, J.M. Costantini, *Hyperfine Interact.* 166 (2005) 489.
- [30] V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, N. Baffier, S. Esnouf, T. Advocat, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 792 (2004) 61.
- [31] A. Abdelouas, S. Utsunomiya, T. Suzuki, B. Grambow, T. Advocat, F. Bart, R.C. Ewing, *Am. Mineral.* 93 (2008) 241.