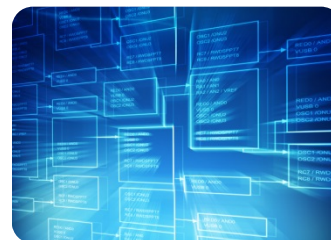


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



# MODÉLISATION STATISTIQUE DES RELATIONS PROPRIÉTÉ- COMPOSITION DANS LES VERRES

Damien PERRET, Alexandra GARCIN  
CEA Marcoule  
DEN/DE2D/SEVT/LDMC

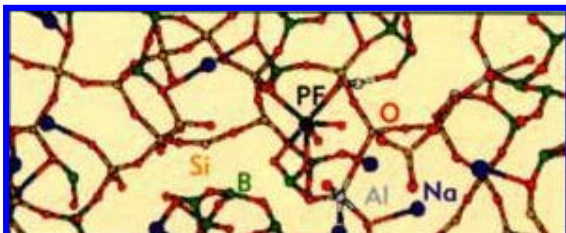
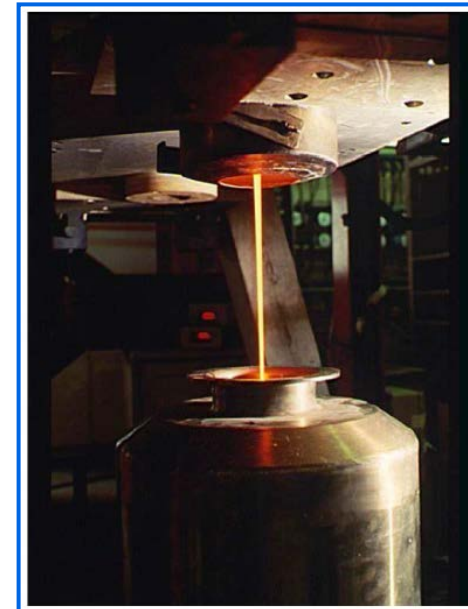


[www.cea.fr](http://www.cea.fr)



## La vitrification des déchets nucléaires

- Le procédé de vitrification a été sélectionné dans les années 60 pour le conditionnement des déchets nucléaires de haute activité (Canada, France, USA, Allemagne, Russie...)
  
- Pourquoi le verre ?
  - ❑ Durabilité chimique, résistance à la corrosion
  - ❑ Stabilité sous irradiation
  - ❑ Large spectre des radionucléides pouvant être incorporés dans le verre de silice
  - ❑ Matériau bien connu, utilisé depuis des siècles
  - ❑ Analogues archéologiques à disposition
  - ❑ Faisabilité industrielle, maîtrise du procédé de vitrification



- Trois sources de données disponibles au CEA :
  - ❑ Etudes menées au CEA sur la vitrification des déchets nucléaires (env 6 000 verres)
  - ❑ Echanges dans le cadre de collaborations extérieures (env 1 000 verres)
  - ❑ Base de données commerciale SciGlass (env 300 000 verres)

# PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE

■ Objectif général = modéliser les relations propriété-composition dans les verres

■ Propriétés d'intérêt

□ Propriétés de la fonte de verre

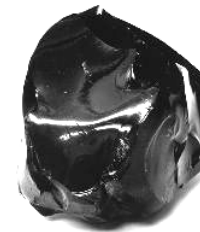
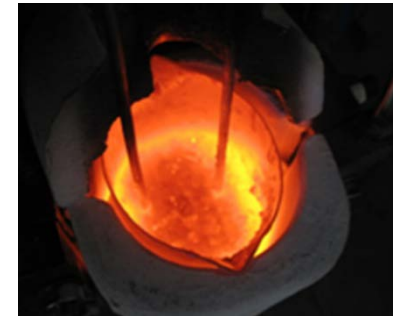
- **Viscosité**
- Conductivité électrique
- Conductivité thermique
- Redox

□ Propriétés du verre après refroidissement

- Durabilité chimique, vitesse d'altération
- Homogénéité (absence de cristallisation)
- **Température de transition vitreuse  $T_g$**

■ Données d'entrée (variables)

- **Composition du verre (teneur oxydes % massique)**
- Conditions d'élaboration et de refroidissement



## Trois approches pour modéliser une propriété

- Approche théorique, cognitive (fondée sur notre connaissance intrinsèque du phénomène)  
⇒ *Approche basée sur les lois fondamentales de la physique et de la chimie : conservation de l'énergie, du mouvement, équations de la diffusion et de la thermodynamique, etc...*
  
- Approche empirique (fondée sur un ensemble de données expérimentales)  
⇒ *Approche mathématique, statistique, qui ignore toute connaissance physico-chimique du phénomène. Exemple de techniques couramment utilisées : modèles de régression, réseaux de neurones, PCA, PLS,...*
  
- Approche mixte, hybride (combinaison des deux approches précédentes)  
⇒ *Certaines composantes du modèle sont basées sur la connaissance des lois fondamentales que nous avons du système, les autres composantes du modèle reposant sur l'acquisition de données expérimentales*

Pour ces trois classes de modèles, il en existe différents types : linéaires ou non-linéaires, statiques ou dynamiques, déterministes ou stochastiques, continus ou discrets par rapport au temps, etc...

- Approche théorique et simulation atomistique sont exclues, du fait de la complexité des compositions des verres nucléaires
- Sur des domaines de composition suffisamment restreints, les mécanismes complexes liés à la structure du verre peuvent être négligés et **l'équation d'additivité** peut être appliquée pour exprimer certaines propriétés

$$G = \sum g(G)_i x_i$$

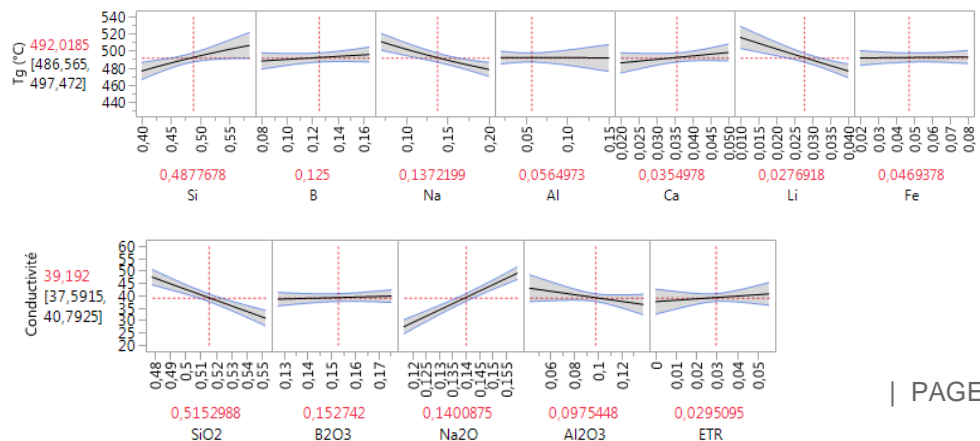
$G$  est une propriété du verre  
 $g(G)_i$  est le facteur d'additivité pour l'oxyde  $i$  et la propriété  $G$   
 $x_i$  est la teneur en oxyde  $i$

M.B. Volf, "Mathematical Approach to Glass", Elsevier Science Publishing company, 1988

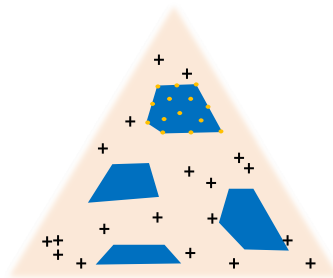
- Le principe de construction de tels modèles repose sur la **méthodologie des plans d'expériences**
- Cette approche empirique est largement utilisée dans le domaine des verres en général, et pour la formulation des verres nucléaires depuis les années 1990 (USA, France)



$$\hat{y}_i = \sum_{i=1}^q a_i x_i + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q a_{ij} x_i x_j$$



- Problématique : prédire hors des domaines déjà modélisés par plan d'expériences, en utilisant l'ensemble des données capitalisées



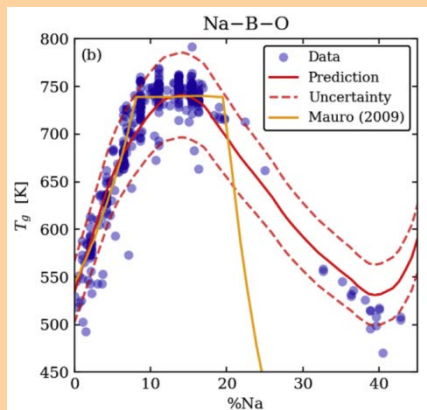
## ■ Applications

- Prédiction de la propriété à l'aide de méthodes prédictives robustes utilisant des grands volumes de données

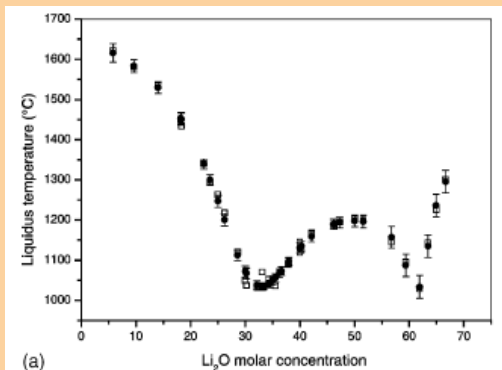
⇒ Exemple d'application : modèle de **prédiction de la viscosité de la fonte verrière**

- Mise en évidence de phénomènes complexes, typiques des verres borosilicatés (effet d'alcalin mixte, anomalie du bore,  $T_L$ , ...)

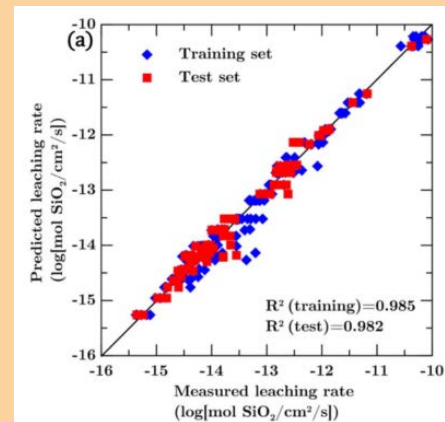
### Applications des NN dans le domaine des verres



D.R. Cassar et al., *Acta Materialia*, 159 249-256 (2018)

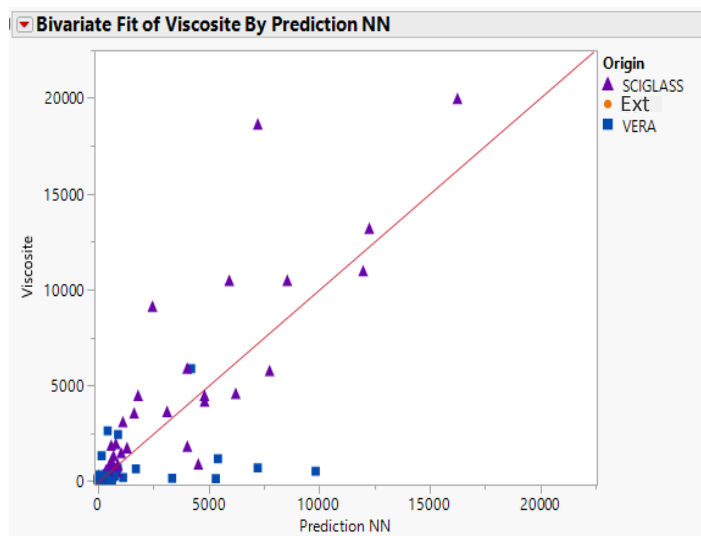


C. Dreyfus, G. Dreyfus / *Journal of Non-Crystalline Solids* 318 (2003) 63-78



N.M. Anoop Krishnan et al. | PAGE 7  
*Journal of Non-Crystalline Solids* 487 (2018) 37-45

- Données de viscosité disponibles : 15 500 verres
- Tentatives de modélisation par réseau de neurones sur la base de données complète (en cours)
  - ❑ Répartition des données (apprentissage, validation, test)
  - ❑ Nombre de couches et de neurones, types de fonction

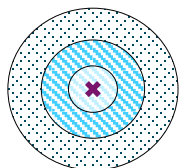


Evaluation Réseau de neurones sur 180 cas tests

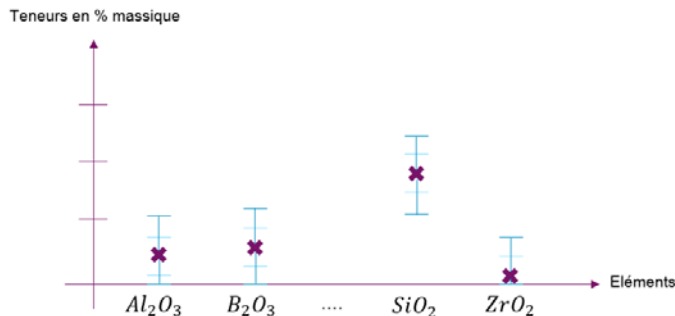


# MODÈLE VISCOSITÉ-COMPOSITION

## ■ Méthode 1 - Méthode dite par « élargissement itératif » pour la construction de la base d'apprentissage



15 500 verres



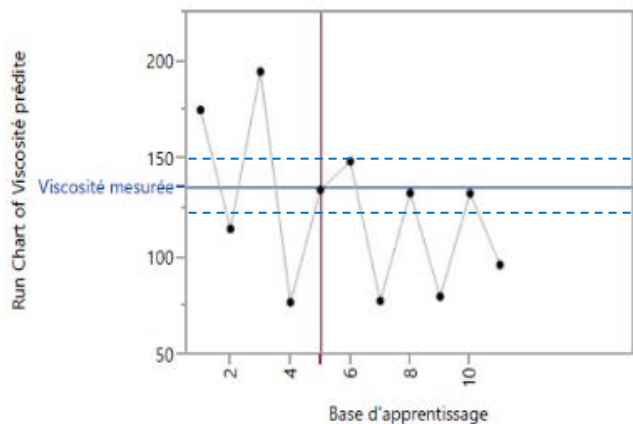
Elargissements itératifs jusqu'à N suffisant pour construire modèle quadratique, arrêt aux bornes min/max

Pour chaque base d'apprentissage :

- Quadratic BIC Forward
- GLM BIC Forward
- Boosted Tree
- Neural Network

Evaluation de la méthode sur 180 verres tests

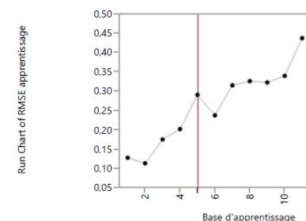
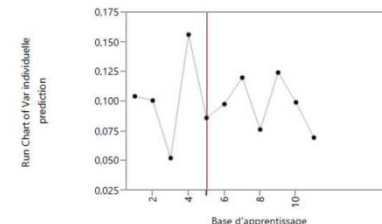
Avantage : critères d'agrandissement propres à chaque  $X_i$ , définis sur avis d'expert métier  $\Rightarrow$  pertinence des BA



Critères calculés pour chaque BA :

- Variance de la réponse
- MAE
- RMSE
- PRESS
- PRESS RMSE
- Var indiv de prédiction

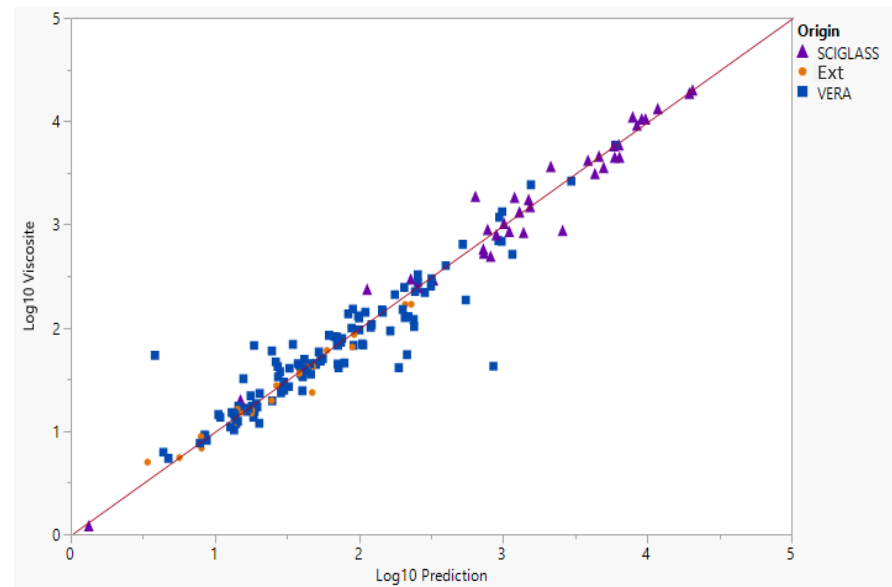
Inconvénient : difficulté à déterminer de façon automatique la meilleure base d'apprentissage dynamique



## ■ Méthode 2 – Méthode dite par « plan d'expériences adaptatif »

1. Définition des éléments à prendre en compte dans le plan d'expériences ainsi que des bornes inférieures et supérieures
2. Création d'un plan de mélanges I-optimal avec pour modèle un modèle quadratique complet
3. Recherche des verres les plus proches en terme de distance euclidienne calculée sur les teneurs des éléments
4. Calcul du modèle prédictif sur cette base d'apprentissage
  - Quadratic BIC Forward
  - GLM BIC Forward
  - Boosted Tree
  - Neural Network

Test de l'outil sur 180 verres – Viscosité  $\text{Log}_{10} \eta$  [dPa.s] à 1200°C



# MODÈLE VISCOSITÉ-COMPOSITION

## ■ Méthode 2 – Méthode dite par « plan d'expériences adaptatif »

Optimisation de la méthode de calcul des distances

$$D_p(\text{Verre}^1, \text{Verre}^2) = \sqrt[p]{\sum_{i=1}^n w_i (X_i^1 - X_i^2)^p}$$

Pour  $p = 2$ , et  $w_i = 1, \forall i$  :  
 $D_p(\text{Verre}^1, \text{Verre}^2) = \text{Distance euclidienne}$

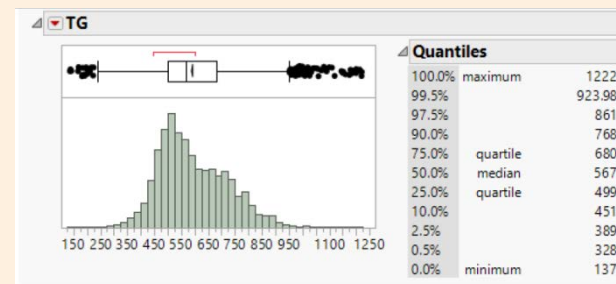
$p$  : 0,5 ou 2  
 $w_i$  : 1 à 50

Résultats obtenus

|                        | $p = 2$ | $w_i = 50$ | $q_\alpha = 0,99$ |      |
|------------------------|---------|------------|-------------------|------|
|                        | Mean    | Sd         | Q75%              | Q90% |
| <b>Quadratic BIC F</b> | 36%     | 63%        | 43%               | 67%  |
| <b>GLM BIC F</b>       | 31%     | 34%        | 38%               | 67%  |
| <b>Neural Network</b>  | 28%     | 44%        | 33%               | 58%  |

Etude faite sur 204 cas tests – Plan d'expériences à 144 essais

## Evaluation de la méthode sur une autre propriété **Modèle Tg-composition**

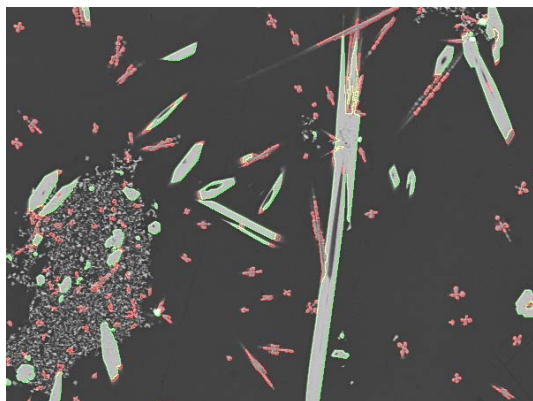


|                        | $p = 0,5$ | $w_i = 30$ | $q_\alpha = 0,99$ |      |
|------------------------|-----------|------------|-------------------|------|
|                        | Mean      | Sd         | Q75%              | Q90% |
| <b>Quadratic BIC F</b> | 3%        | 2%         | 4%                | 7%   |
| <b>Boosted Tree</b>    | 3%        | 2%         | 3%                | 5%   |
| <b>Neural Network</b>  | 2%        | 2%         | 3%                | 4%   |

Etude faite sur 100 cas tests – Plan d'expériences à 144 essais

# CONCLUSION & PERSPECTIVES

- Modèle de viscosité : optimisation des paramètres du réseau de neurones sur la base de données totale (à poursuivre)
- Introduire autant de connaissance métier (avis d'expert) que possible
- Application à d'autres propriétés du verre : vitesse d'altération, homogénéité du verre (% risque de cristallisation), reconnaissance d'images MEB,...



Etudes M. Sridi, O. Delattre, E. Régnier, CEA/DE2D (2011)

| Modèle NTanH(3)        |           |                 |           | Modèle NTanH(3)        |           |                 |           | Modèle NTanH(3)        |           |                 |           |
|------------------------|-----------|-----------------|-----------|------------------------|-----------|-----------------|-----------|------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Training               |           | Measures        |           | Validation             |           | Measures        |           | Test                   |           | Measures        |           |
| Generalized RSquare    | 0,9650681 | Entropy RSquare | 0,8878792 | Generalized RSquare    | 0,9504674 | Entropy RSquare | 0,8481851 | Generalized RSquare    | 0,9647809 | Entropy RSquare | 0,8870834 |
| RMSE                   | 0,1714104 | Mean Abs Dev    | 0,0754374 | RMSE                   | 0,204808  | Mean Abs Dev    | 0,0912097 | RMSE                   | 0,1757289 | Mean Abs Dev    | 0,0775361 |
| Misclassification Rate | 0,0320274 | -LogLikelihood  | 396,03013 | Misclassification Rate | 0,0522388 | -LogLikelihood  | 89,342104 | Misclassification Rate | 0,0348259 | -LogLikelihood  | 199,39034 |
| Sum Freq               | 3216      |                 |           | Sum Freq               | 536       |                 |           | Sum Freq               | 1608      |                 |           |
| Confusion Matrix       |           |                 |           | Confusion Matrix       |           |                 |           | Confusion Matrix       |           |                 |           |
| Actual                 | Predicted |                 |           | Actual                 | Predicted |                 |           | Actual                 | Predicted |                 |           |
| Superclasse            | Apatite   | Platinoïde      | Powellite | Superclasse            | Apatite   | Platinoïde      | Powellite | Superclasse            | Apatite   | Platinoïde      | Powellite |
| Apatite                | 1024      | 6               | 7         | Apatite                | 169       | 2               | 3         | Apatite                | 541       | 1               | 7         |
| Platinoïde             | 9         | 1053            | 17        | Platinoïde             | 2         | 165             | 7         | Platinoïde             | 6         | 527             | 13        |
| Powellite              | 2         | 62              | 1036      | Powellite              | 1         | 13              | 174       | Powellite              | 1         | 28              | 484       |
| Confusion Rates        |           |                 |           | Confusion Rates        |           |                 |           | Confusion Rates        |           |                 |           |
| Actual                 | Predicted |                 |           | Actual                 | Predicted |                 |           | Actual                 | Predicted |                 |           |
| Superclasse            | Apatite   | Platinoïde      | Powellite | Superclasse            | Apatite   | Platinoïde      | Powellite | Superclasse            | Apatite   | Platinoïde      | Powellite |
| Apatite                | 0,98543   | 0,00182         | 0,01275   | Apatite                | 0,98543   | 0,00182         | 0,01275   | Apatite                | 0,98543   | 0,00182         | 0,01275   |
| Platinoïde             | 0,01099   | 0,96520         | 0,02381   | Platinoïde             | 0,01099   | 0,96520         | 0,02381   | Platinoïde             | 0,01099   | 0,96520         | 0,02381   |
| Powellite              | 0,00195   | 0,05458         | 0,94347   | Powellite              | 0,00195   | 0,05458         | 0,94347   | Powellite              | 0,00195   | 0,05458         | 0,94347   |



**MERCI POUR VOTRE ATTENTION**



**Damien PERRET**  
**damien.perret@cea.fr**  
**04.66.79.18.08**

## Le domaine de composition du verre R7T7

|   | INTERVALLE SPECIFIE<br>(% massique) |      | COMPOSITION MOYENNE R7<br>(% massique) | COMPOSITION MOYENNE T7<br>(% massique) |
|---|-------------------------------------|------|--|--|
|   | min                                 | max  |  |  |
| SiO <sub>2</sub>  | 42,4                                | 51,7 | 45,47                                  | 45,78                                  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 12,4                                | 16,5 | 14,03                                  | 14,19                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3,6                                 | 6,6  | 4,85                                   | 4,62                                   |
| Na <sub>2</sub> O   | 8,1                                 | 11,0 | 9,75                                   | 9,98                                   |
| CaO   | 3,5                                 | 4,8  | 4,02                                   | 4,03                                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                                     | <4,5 | 0,93                                   | 1,29                                   |
| NiO   |                                     | <0,5 | 0,19                                   | 0,11                                   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                                     | <0,6 | 0,13                                   | 0,07                                   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |                                     | <1,0 | 0,35                                   | 0,13                                   |
| Li <sub>2</sub> O   | 1,6                                 | 2,4  | 1,98                                   | 1,99                                   |
| ZnO   | 2,2                                 | 2,8  | 2,48                                   | 2,48                                   |
| Ox(PF + Zr + actinides) +<br>Suspension de fines                                | 7,5                                 | 18,5 | 17,07                                  | 16,81                                  |
| Oxydes d'actinides  |                                     |      | 0,71                                   | 0,53                                   |
| SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | >60                                 |      | 64,35                                  | 64,60                                  |

| Composition of the reference Fission Products solution (R7T7, France) |       |
|---|-------|
| Teneur des éléments (en g/L) pour 711 L/tU (1)                        |       |
| Na  | 14,09 |
| Al  | 3,52  |
| P   | 0,51  |
| Cr, Fe, Ni  | 11,22 |
| Rb  | 0,50  |
| Sr  | 1,18  |
| Y   | 0,65  |
| Zr  | 6,48  |
| Mo  | 4,70  |
| Tc  | 1,16  |
| Ru, Rh, Pd  | 5,48  |
| Ag, Cd, Sn, Sb, Se  | 0,38  |
| Te  | 0,67  |
| Cs  | 3,72  |
| Ba  | 2,21  |
| La  | 1,70  |
| Ce  | 3,30  |
| Pr  | 1,56  |
| Nd  | 5,63  |
| Pm  | 0,10  |
| Sm  | 1,12  |
| Eu  | 0,18  |
| Gd  | 0,11  |
| U   | 0,11  |
| Pu  | 0,00  |
| Am, Cm, Np  | 1,08  |

(1) 711 L/tU est une valeur correspondant au volume de la solution de PF résultant du traitement d'une masse de combustible usé normalisée à 1 tonne d'uranium lourd métal initial.