

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

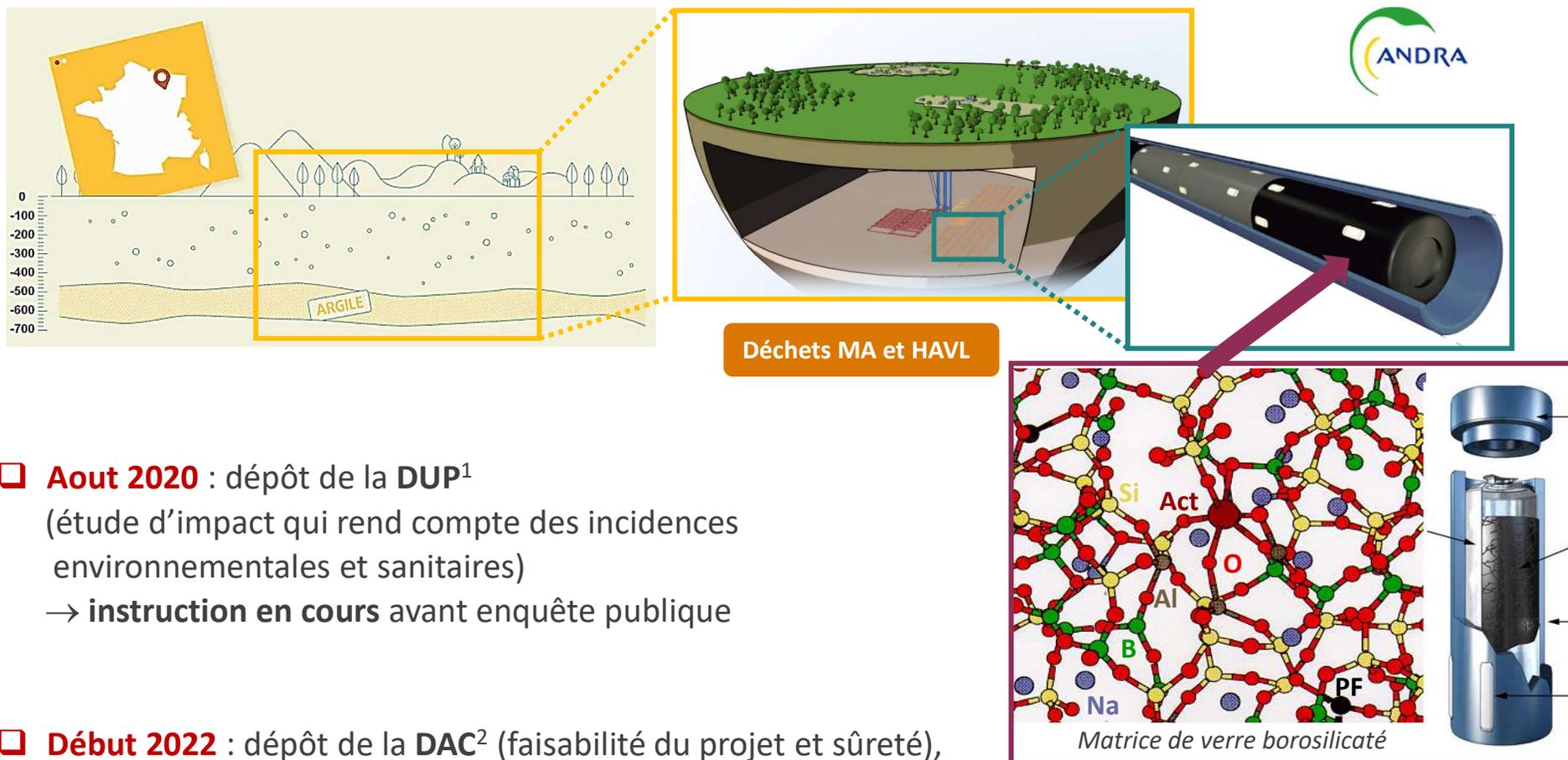
Comportement à long terme des verres nucléaires Dernières avancées et enjeux scientifiques

Frédéric Angeli, Stéphane Gin, Thibault Charpentier, Jean-Marc Delaye

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - www.cea.fr

Journées Françaises du Verre
17-19 nov. 2021 Rennes (France)



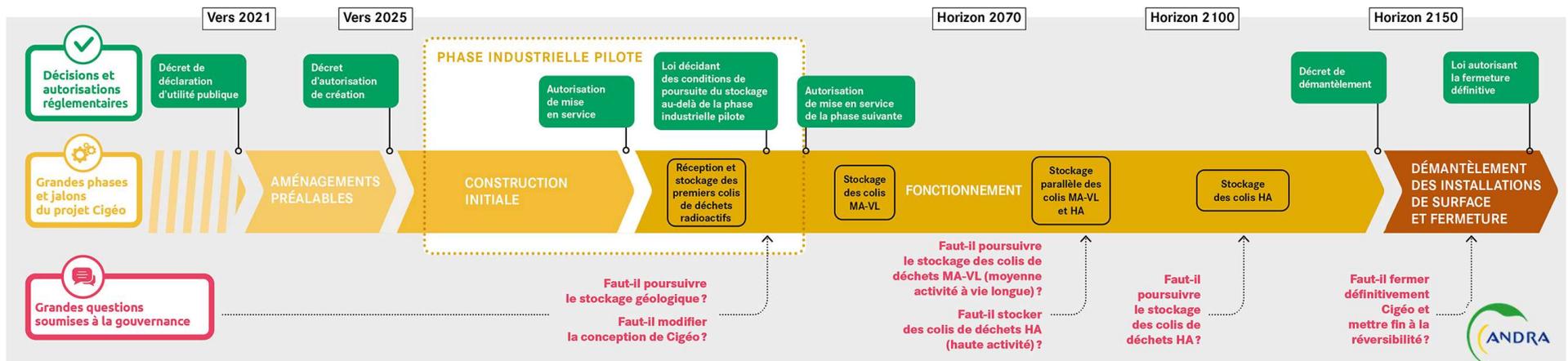


- ❑ **Aout 2020** : dépôt de la **DUP**¹
(étude d'impact qui rend compte des incidences environnementales et sanitaires)
→ **instruction en cours** avant enquête publique
- ❑ **Début 2022** : dépôt de la **DAC**² (faisabilité du projet et sûreté),
→ déchets MA-HAVL issus de l'exploitation du parc nucléaire actuel
et produits par les installations en cours de construction (EPR, ITER), ~225 000 colis
→ **instruction 2022-2026** (ASN et CNE) pour décret d'autorisation de construction

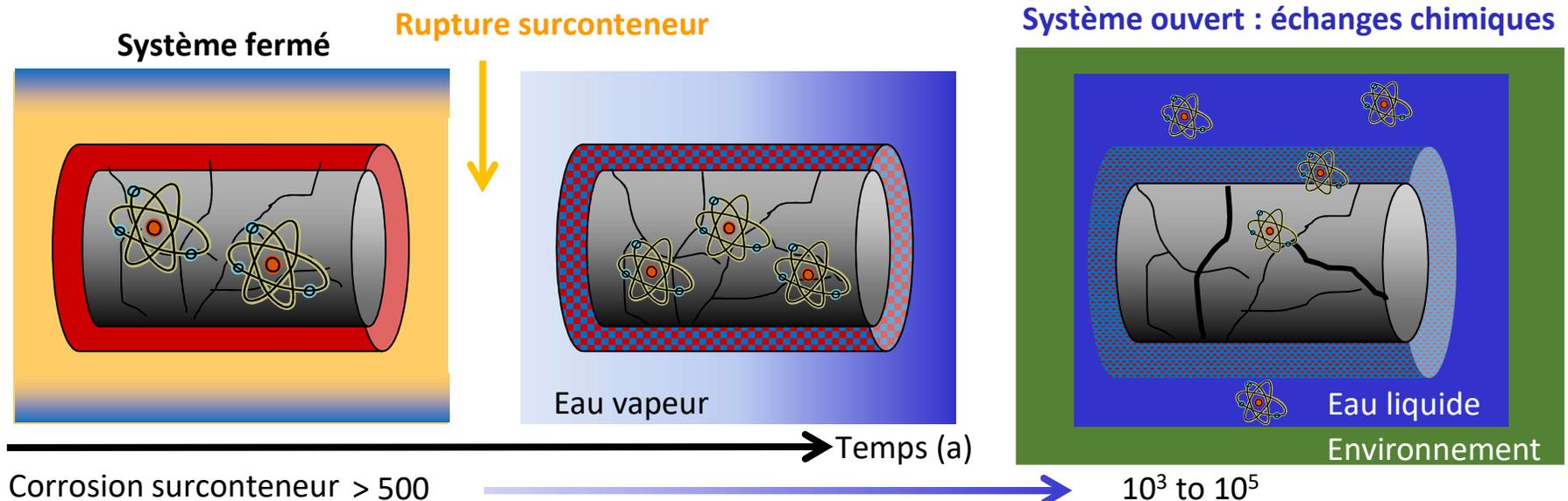
(¹Déclaration d'Utilité Publique, ²Demande D'Autorisation de Création)

- ❑ **> 15 ans** : **Phase industrielle pilote** : conforter le caractère réversible et la démonstration de la sûreté de l'installation
 - 10-15 ans : construction initiale et essais de stockage
 - 5-10 ans : colis radioactifs
- ❑ **> 2040** : **Autorisation de mise en service**
- ❑ **~100 ans** : **Période de réversibilité et remplissage progressif** (démarche incrémentale de construction)
- ❑ **~2150** : **Loi autorisant la fermeture définitive** (surveillance et transmission de la mémoire du site aux générations futures)

CIGÉO : un projet progressif et concerté



Le verre nucléaire en conditions de stockage géologique : un scénario complexe de vieillissement

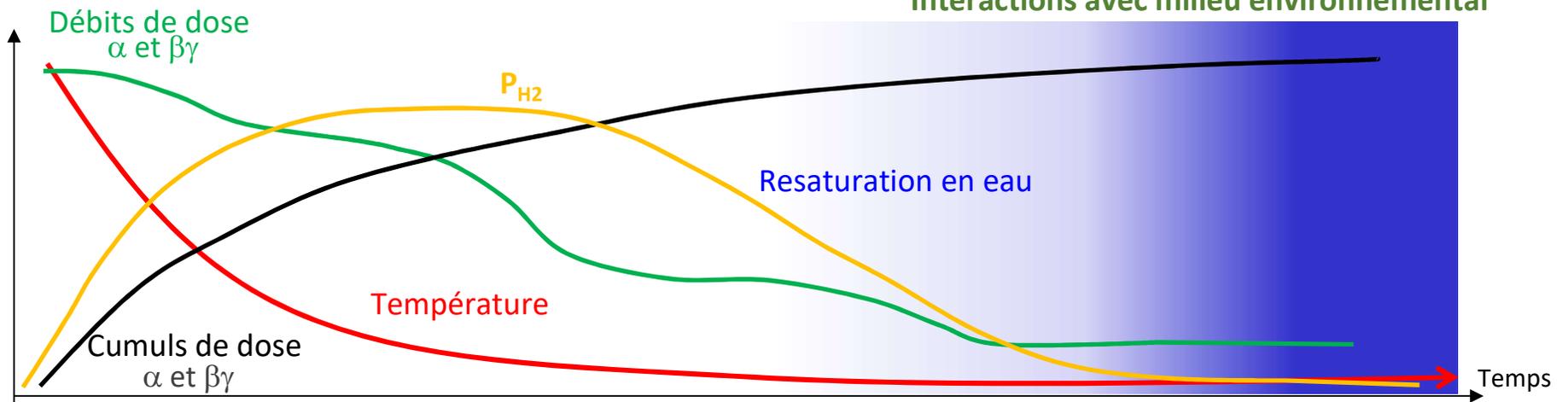


Altération du verre en conditions insaturées

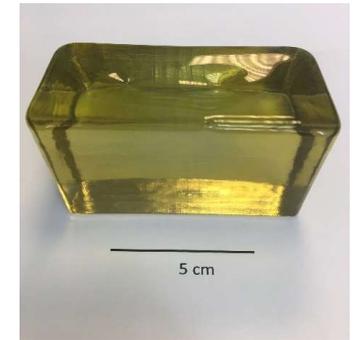
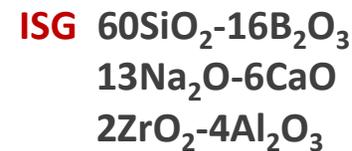
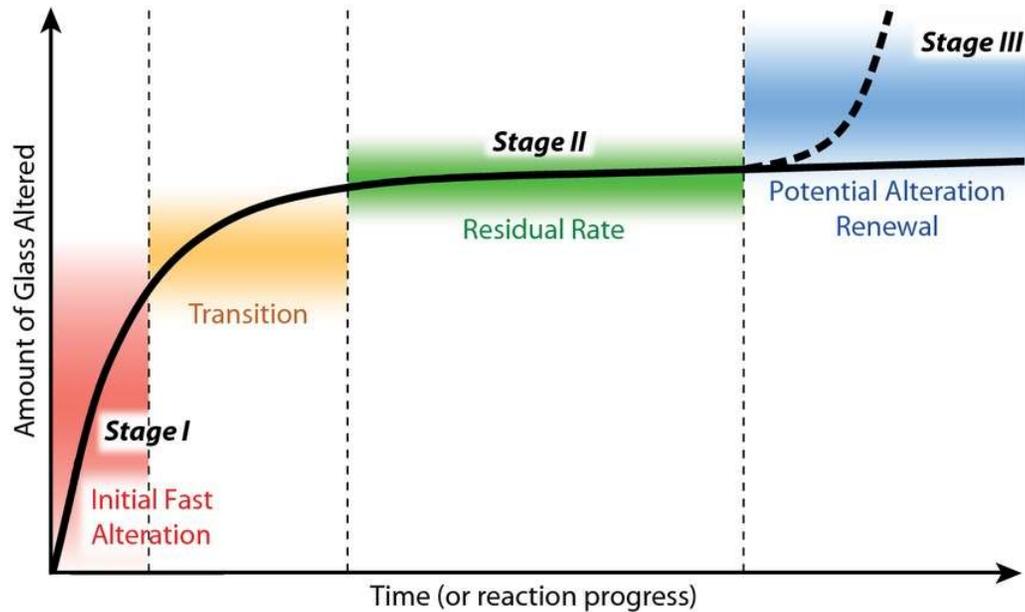
$\sim 10^3$ to 10^5

Lixiviation du verre en conditions saturées
Interactions avec milieu environnemental

10^6

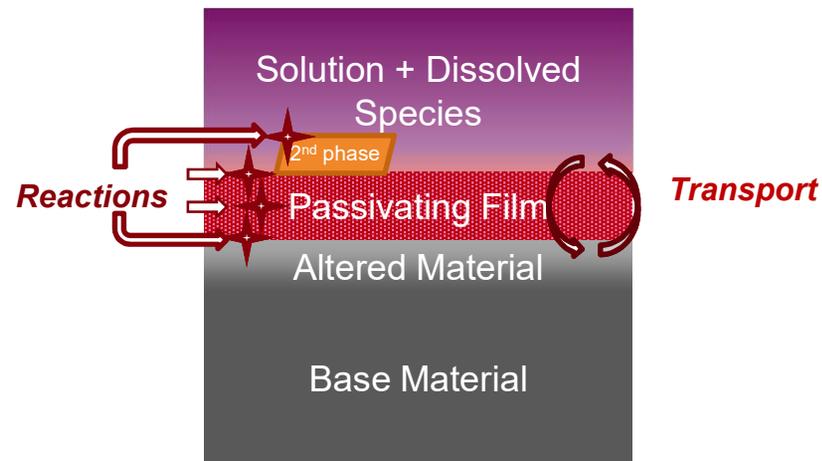


Formation d'une couche d'altération qui contrôle la chimie en solution et la cinétique d'altération du verre



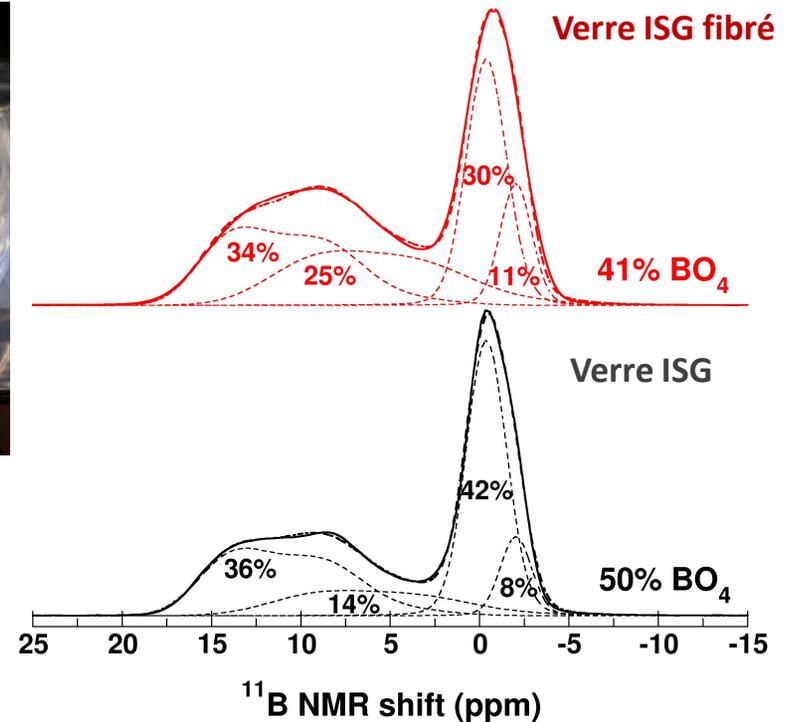
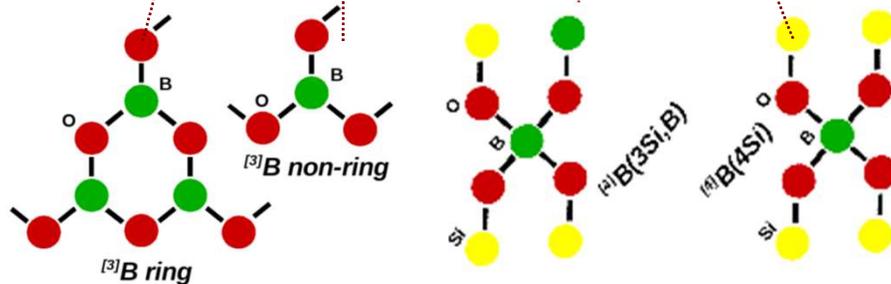
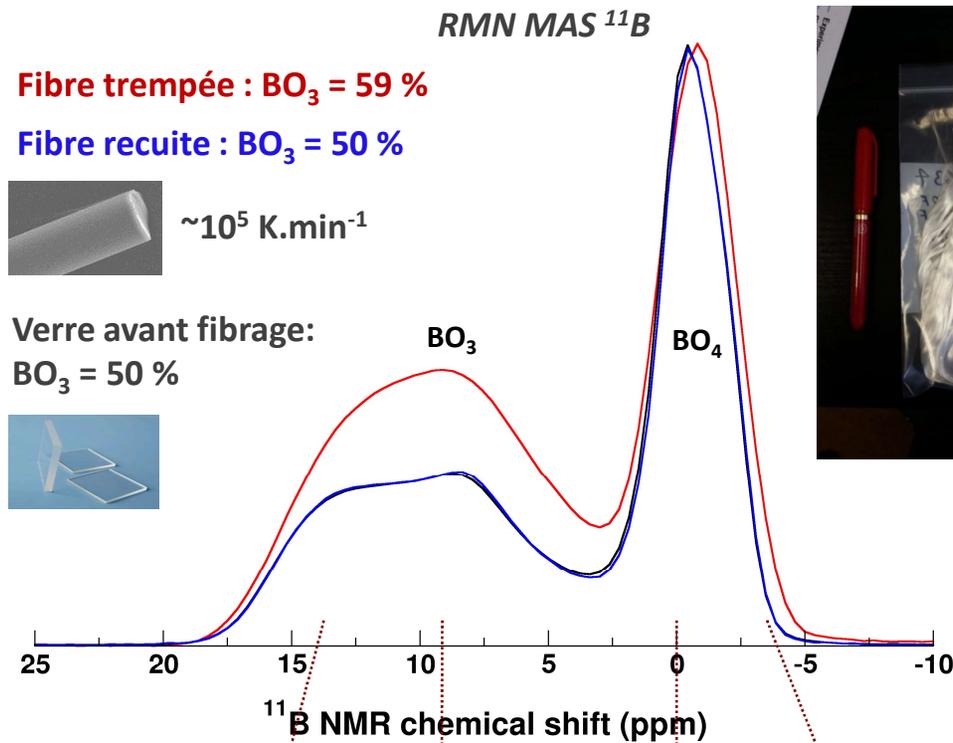
❑ Réactivité chimique

- **Dissolution** sélective du réseau vitreux
- Formation d'une **couche d'altération** (condensation, précipitation)
- Dissolution/maturation de la couche
- Précipitation de phases secondaires



❑ Transport

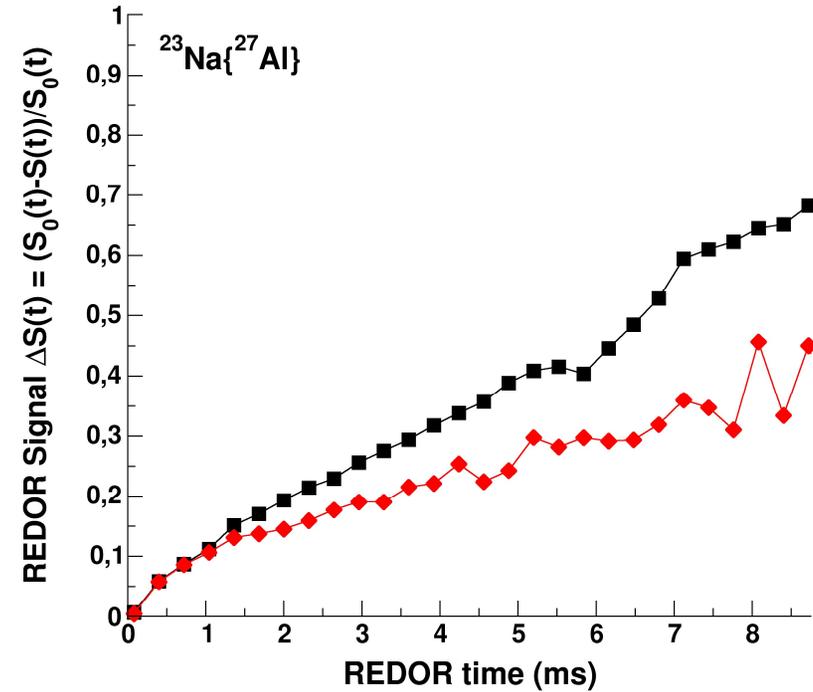
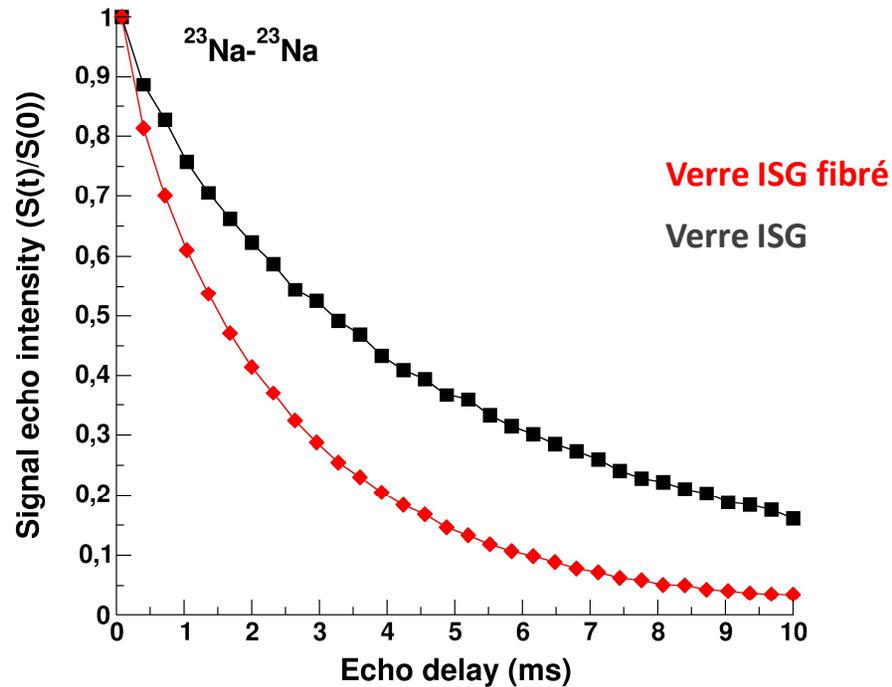
- **Echanges ioniques**
- **Transport réactif** de l'eau et des espèces dissoutes à travers la porosité



Effet de la trempe :

- ✓ Augmentation de **9% de BO_3**
- ✓ Déplacement de la position des BO_4
 → augmentation **$^4\text{B}(4\text{Si})$**
 (moins de mélange entre formateurs)

Angeli et al., npj MD (2018)



□ ^{23}Na spin-echo : interactions dipolaires ^{23}Na - ^{23}Na

→ décroissance plus rapide du signal sur le verre trempé : plus de proximités entre atomes de Na

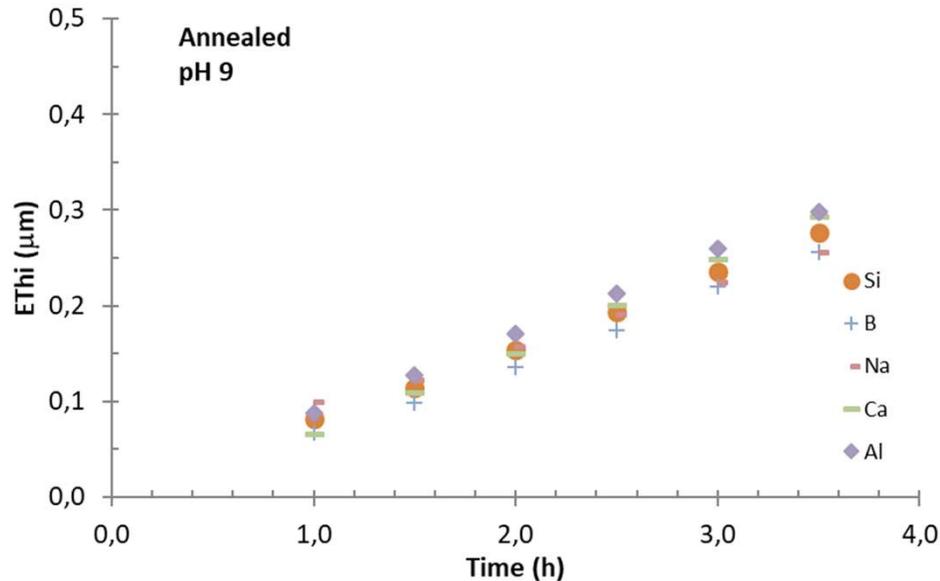
➤ Regroupements possibles de Na

□ $^{23}\text{Na}\{^{27}\text{Al}\}$ REDOR : interactions ^{23}Na - ^{27}Al

→ signal plus faible sur le verre trempé : moins de Na compensateurs des AlO_4

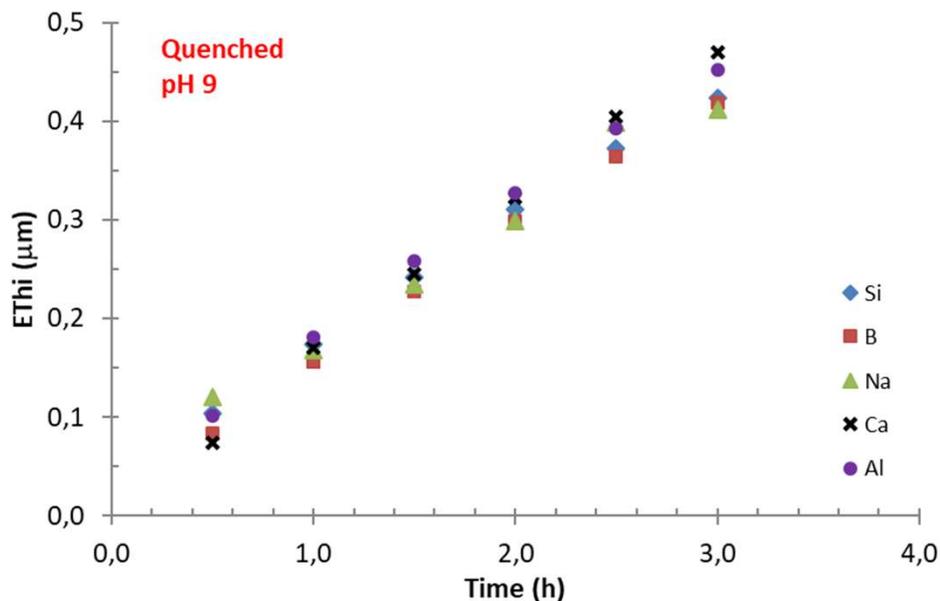
➤ Compensation d'une partie des AlO_4 par du $\text{Ca}^{(1)}$

⁽¹⁾Angeli et al., GCA (2006)



Augmentation de la vitesse de trempe

Na⁺ compensateur [BO₄]⁻ et [AlO₄]⁻
 → Na⁺ modificateur à proximité des Si-NBO
 et avec de possibles regroupements



Augmentation des cinétiques de relâchement des cations en solution

☐ Référence

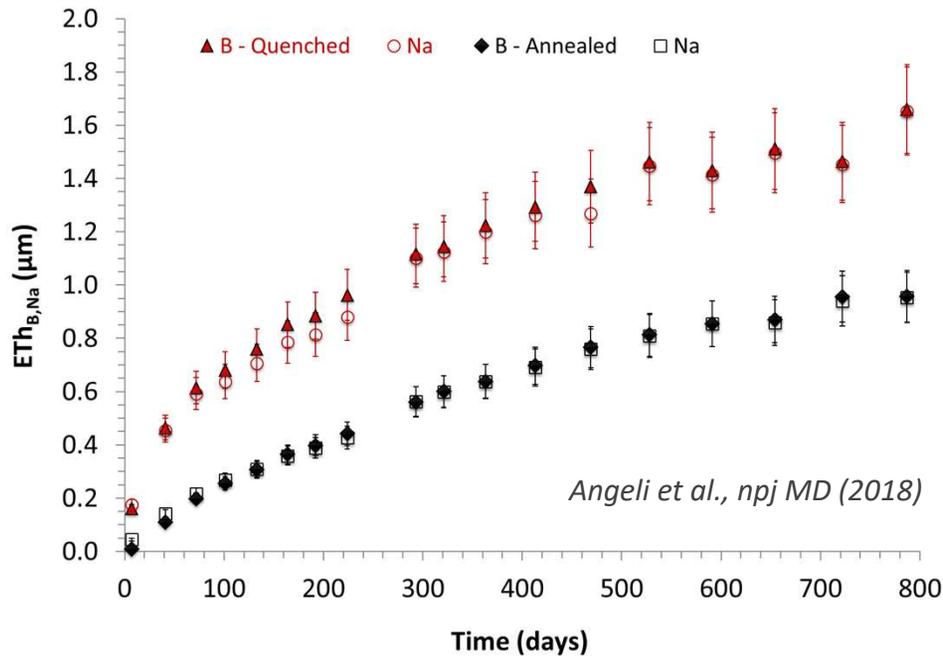
$$V_0 = (5.8 \pm 0.1) \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$$

☐ Verre trempé

$$V_0 = (7.9 \pm 0.2) \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$$

→ **V₀**: augmentation de 36%

Angeli et al., npj MD (2018)



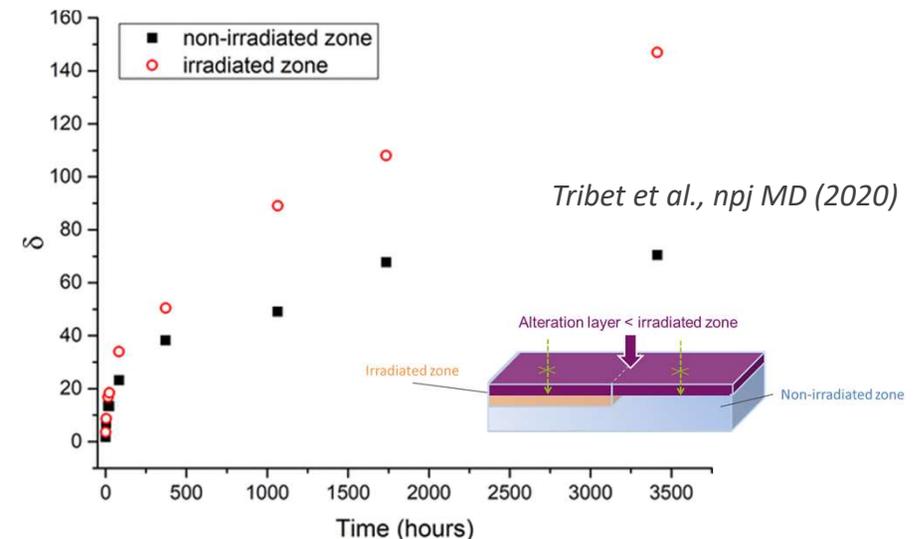
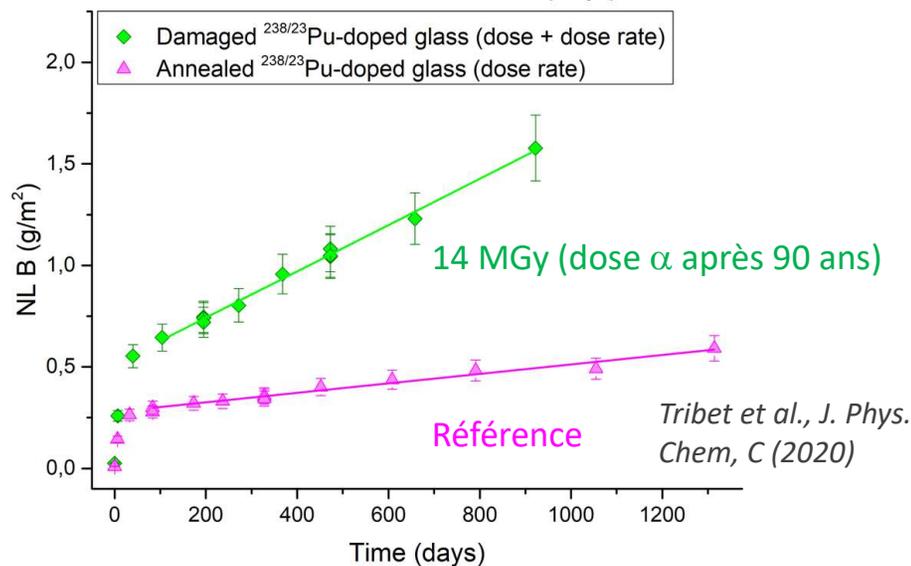
Epaisseur couche altérée :

Trempe : 1660 nm

Recuit : 958 nm

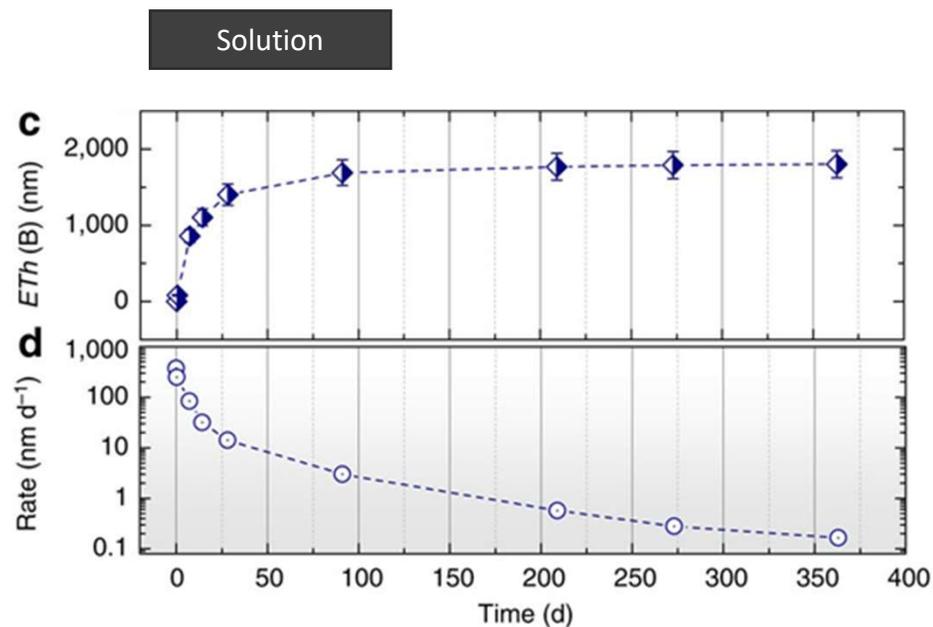
→ Influence du **degré de désordre structural** du verre

→ Analogies avec dégâts générés sous irradiation avec le **cumul des désintégrations α** (chocs balistiques)



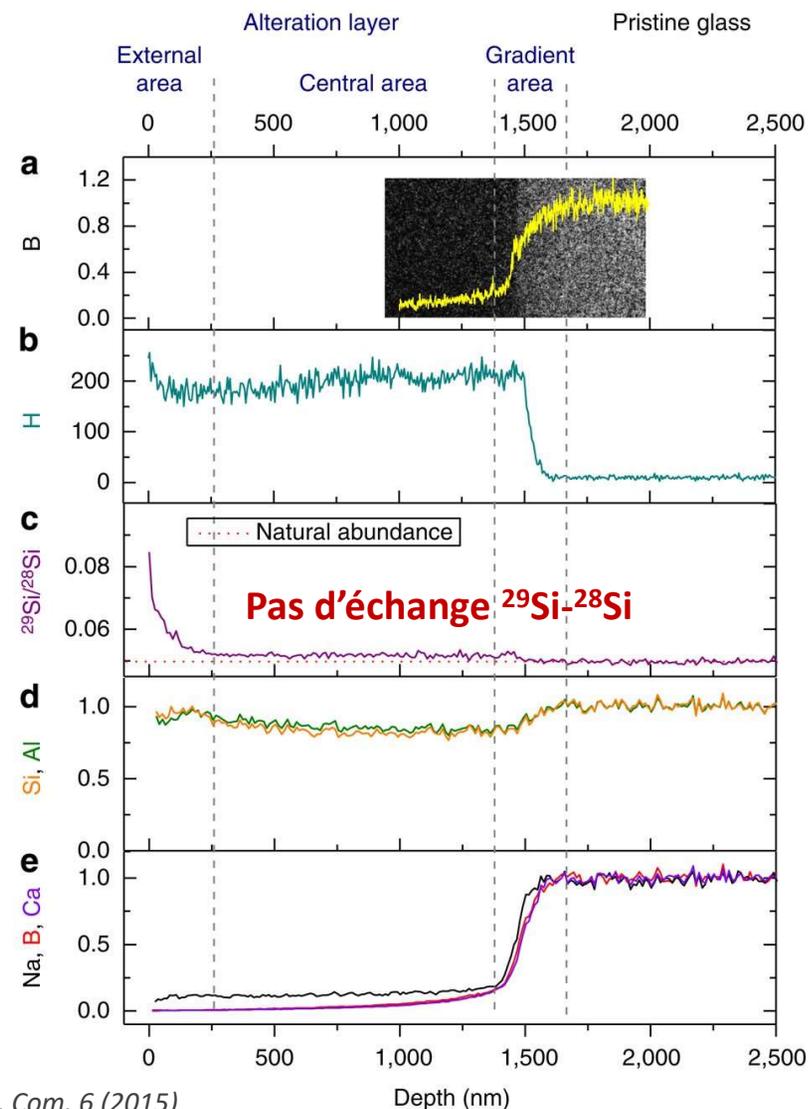
Verre ISG à 90°C,
pH 7 dans une
solution
enrichie en ^{29}Si

- ▶ **Très faible mobilité du Si**
(surface externe)
- ▶ Couche d'altération essentiellement
constituée du **Si du verre**



- ▶ **Hydrolyse partielle des tétraèdres SiO₂**
→ **restructuration** de la pellicule d'altération et
formation de la **porosité**
(principalement liée au départ du B)

Profils élémentaires ToF-SIMS - 209 jours



Gin, Nat. Com. 6 (2015)

Profil ToF-SIMS d'altération d'un verre ISG altéré 209 jours à 90°C puis mis 100 heures à l'ambiante au contact de D₂O et de traceurs

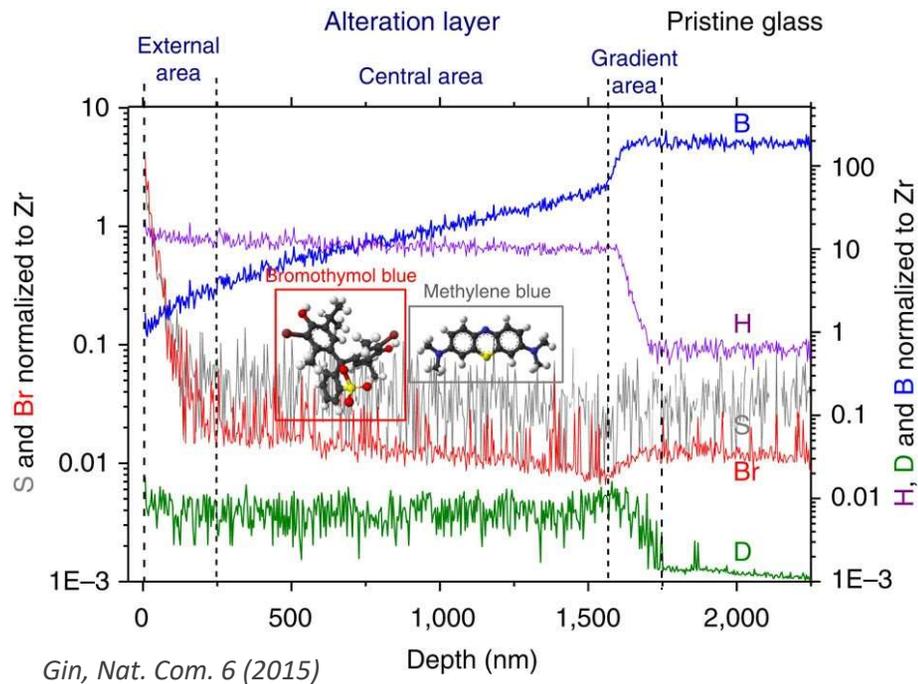
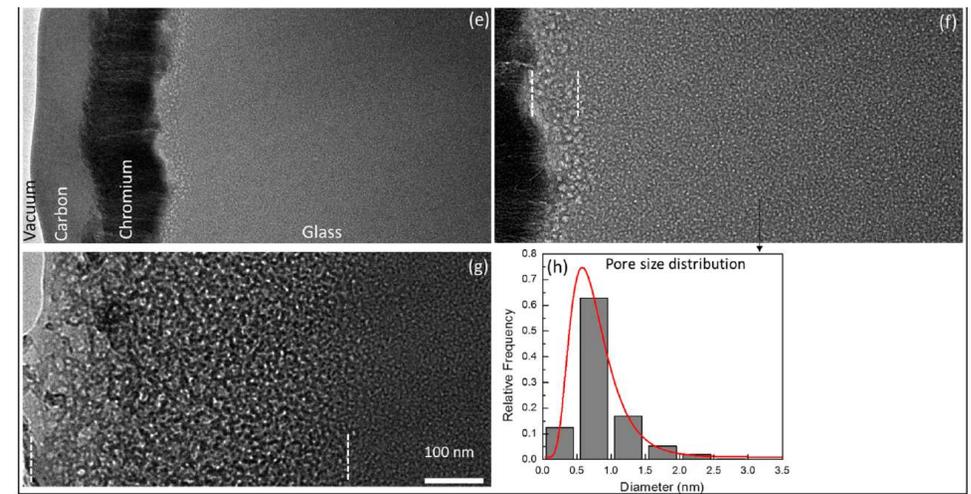


Image MET montrant la distribution des pores

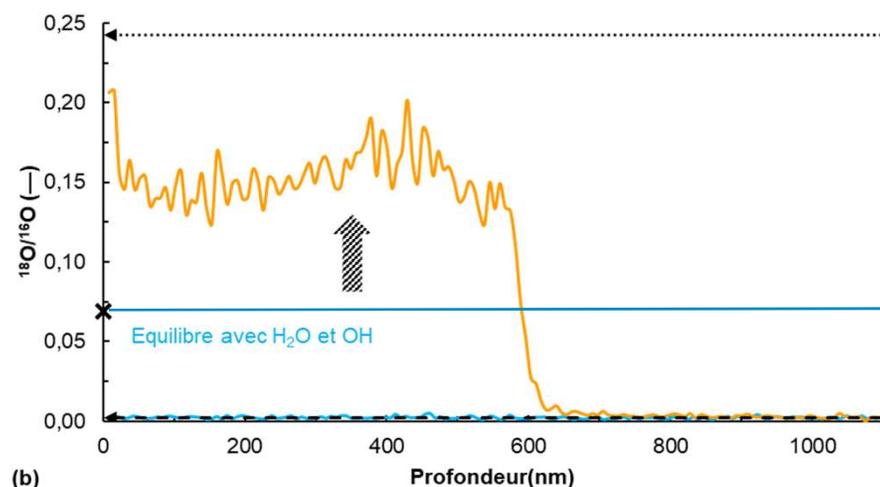
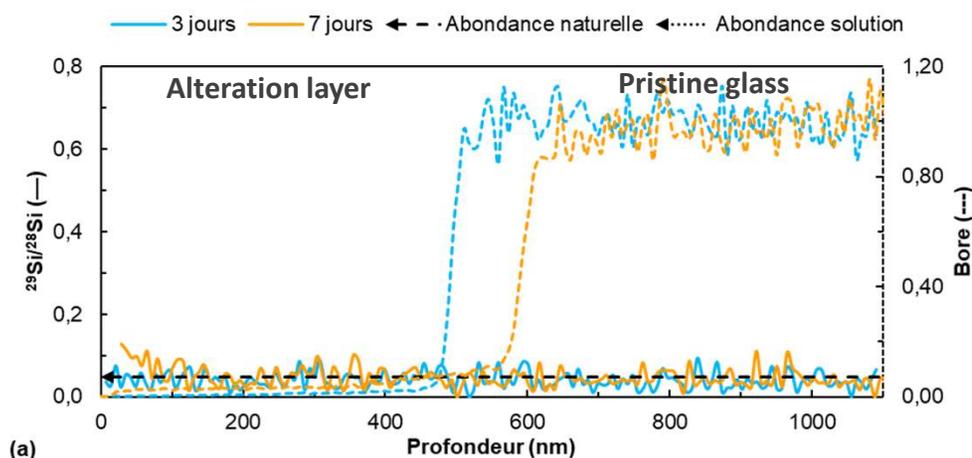
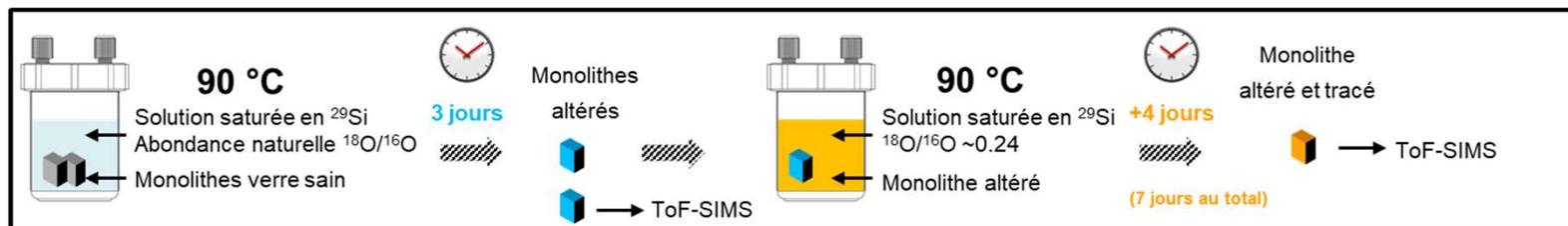


Gin, J. Phys. Chem. C (2020)

Diffusion de H et D dans la couche d'altération mais pas de molécules > 1 nm

→ porosité moyenne de l'ordre du nanomètre

Traçage en milieu ^{29}Si et ^{18}O



Couche néoformée (ISG, 3j)

- ❑ ^{29}Si en solution ne s'échange pas avec ^{28}Si de la structure
→ pas de processus de dissolution/précipitation.
- ❑ ^{18}O en solution s'échange avec ^{16}O de la structure

Après échange avec H_2^{16}O et $\text{Si-}^{16}\text{OH}$ échange avec les oxygènes pontants de la couche d'altération

→ forte réorganisation par hydrolyse et condensation

Thèse Marie Collin (2018)

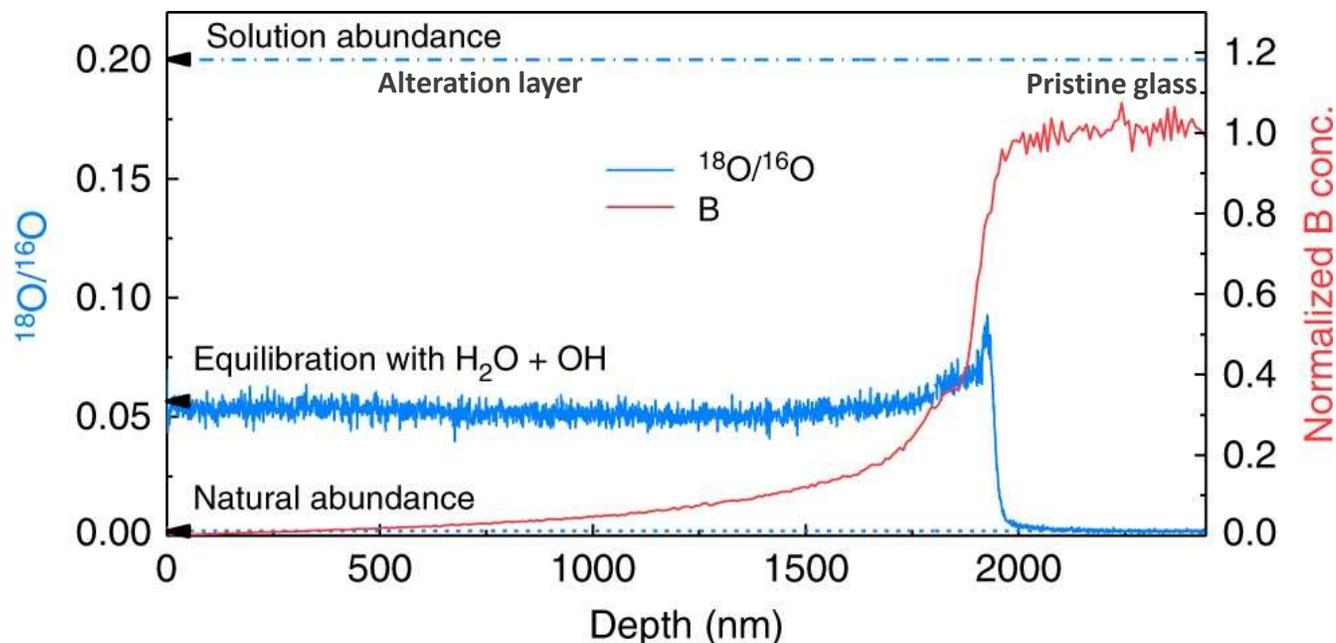
Couche mature (ISG, 4.5 ans)

Suivi de la dynamique d'échange de l'O dans une couche jeune et mature (même solution)

Verre ISG à 90°C, pH 7 dans
une solution saturée en Si
1625 jours



1 mois à 90°C, pH 7 dans
une solution saturée en Si
et $H_2^{18}O$



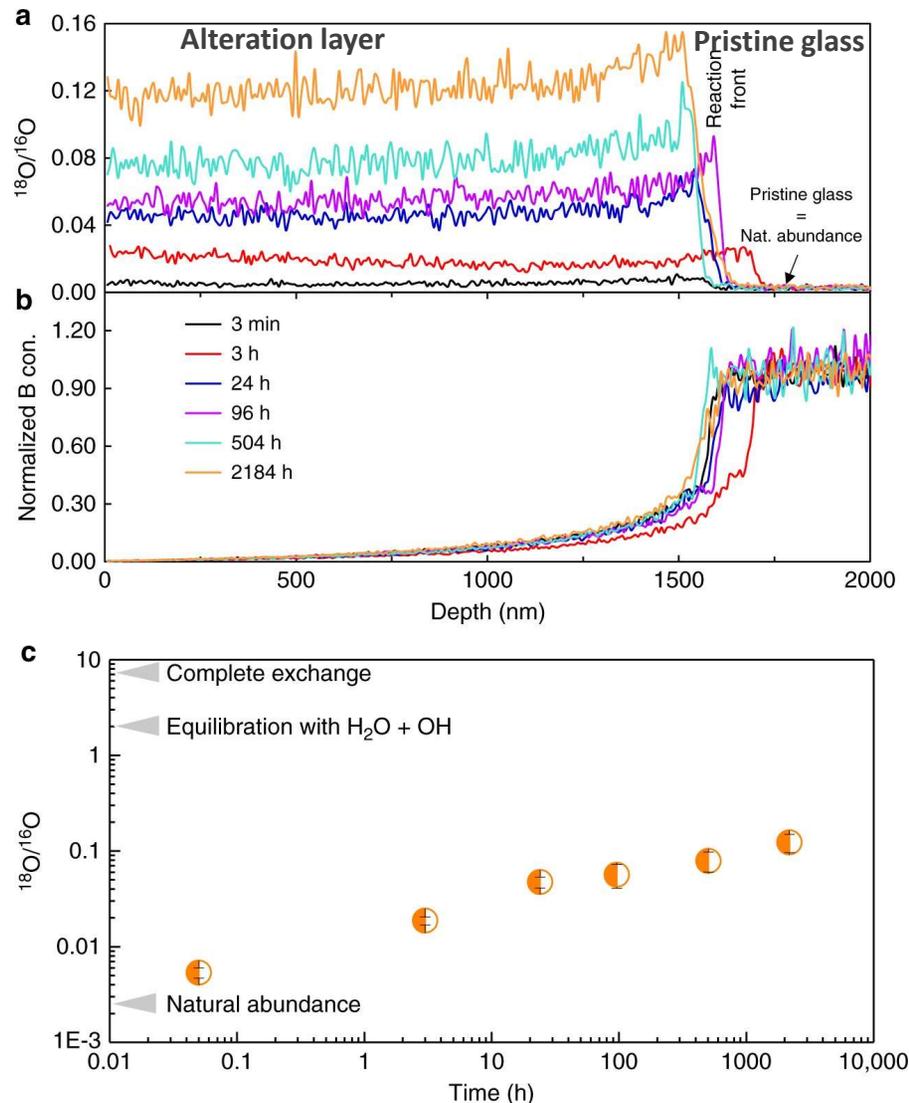
→ proche de la proportion des
oxygènes les plus mobiles

□ La couche néoformée est **plus réactive**
que la couche mature

- Couche néoformée : porosité ~ 1 nm
- Couche mature : porosité ~ 2 nm

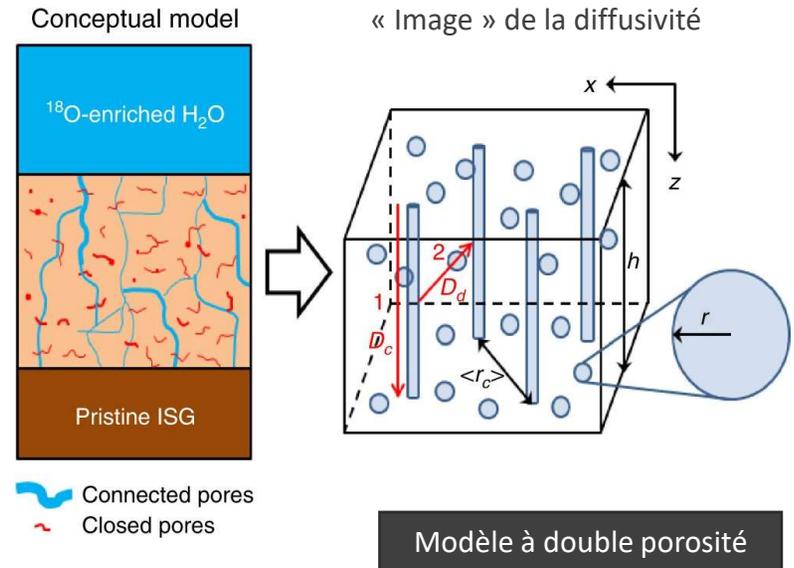
Gin, Nat. Com. 9 (2018)

- ▶ Pré-altération 1 an (1.5 μm de couche altérée) ISG - pH 7 – 90°C – 160 mg.L^{-1} Si
Remise en eau 25°C avec traceurs (H_2^{18}O et ^{29}Si) pendant différentes périodes

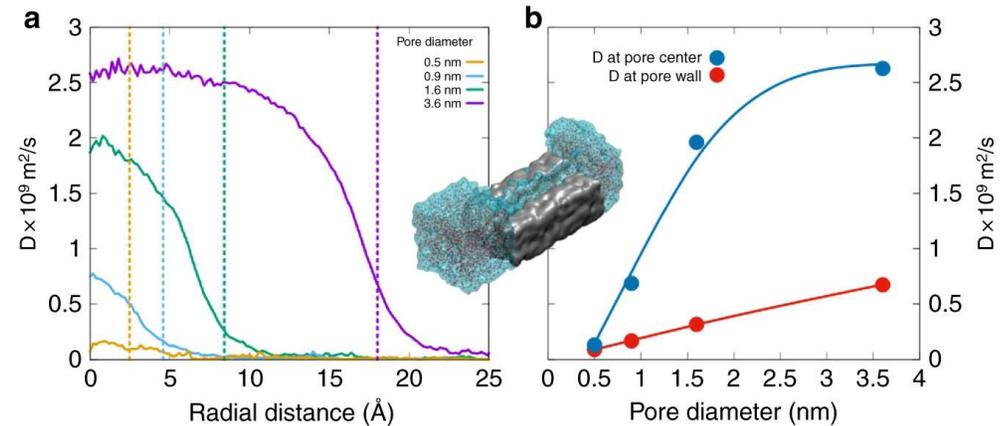
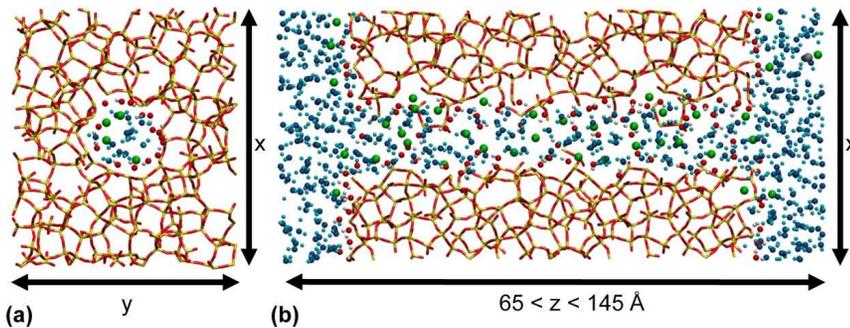


- ❑ Présence de **chemins préférentiels** pour la diffusion rapide de l'eau jusqu'au verre sain
- ❑ **Zone plus réactive à l'interface verre/couche** sur environ 200 nm car moins mature
- ❑ **L'échange des O restants est un processus lent** à 25 °C : moins de 7% des O mobiles échangés après 3 mois

- ❑ Le transport de l'eau est **bimodal**
- ✓ **Porosité ouverte (faible proportion) $\sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$**
- ✓ **Porosité fermée (forte proportion) $\sim 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$**
- ❑ La faible diffusivité de la majeure partie des molécules d'eau s'explique par la nécessité de casser des liaisons séparant des pores fermés (\rightarrow **étape limitante**)



Simulation (dynamique moléculaire avec potentiels réactifs) de la diffusion de l'eau dans des nanopores

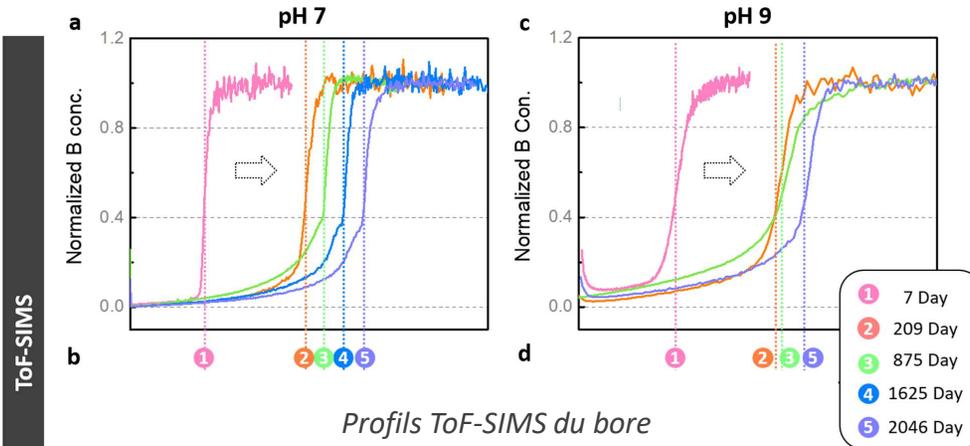


- ❑ $D_{\text{H}_2\text{O}}$ dépend de la **localisation de H_2O dans la porosité**
- ❑ Au centre des pores, **diffusion plus rapide car sites moins contraints** et plus éloignés des sites réactifs des surfaces

Gin, Nat. Com. 9 (2018)

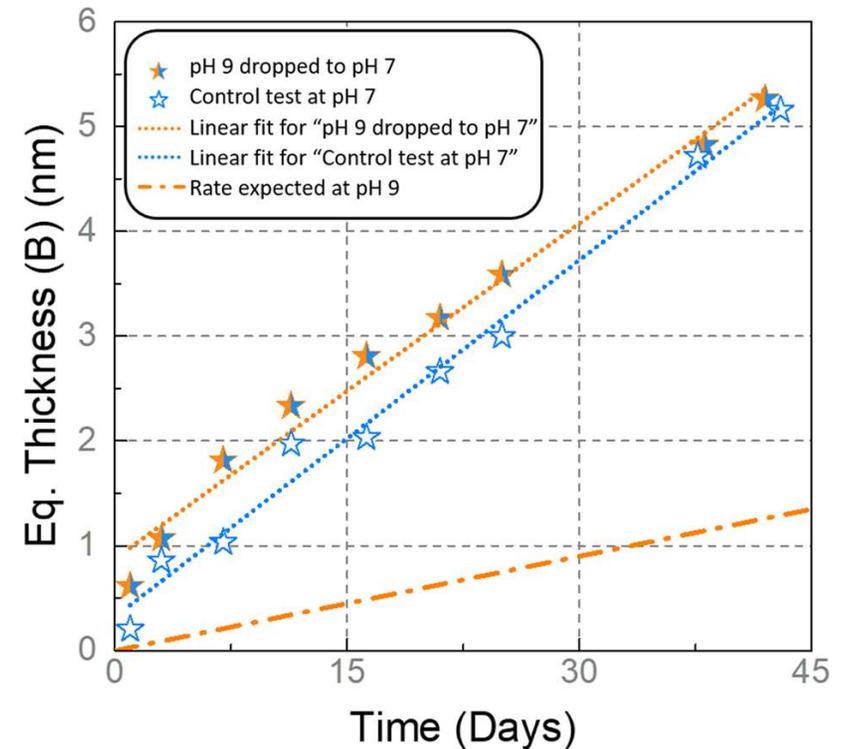
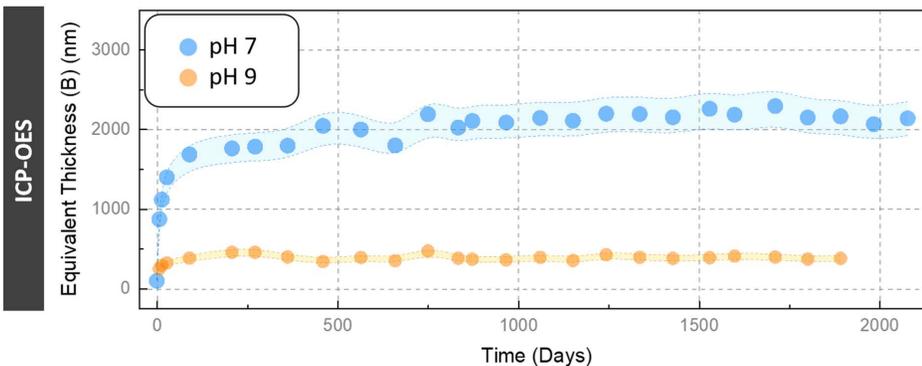
- ▶ Verre ISG altéré de 7 j. à 6 ans à 90°C en solution saturée en Si
→ avancée du front d'altération

Expériences de perturbation : verre altéré
à pH9 remis 1 mois à pH 7, 5, ou 3



$$V_r(\text{pH7}) = 3 \times V_r(\text{pH 9})$$

(inverse du régime de V_0)



□ pH9 ↘ pH7 : remontée immédiate
de la cinétique de dissolution

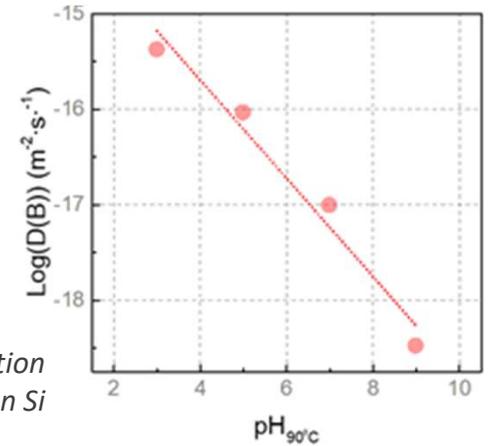
→ Effet du bore

Gin et al., npjMD, 2020

Vitesse résiduelle : hydrolyse des liaisons Si-O-B

- Contrôle par l'hydrolyse du Si-O-B (plus rapide lorsque le pH ↓)

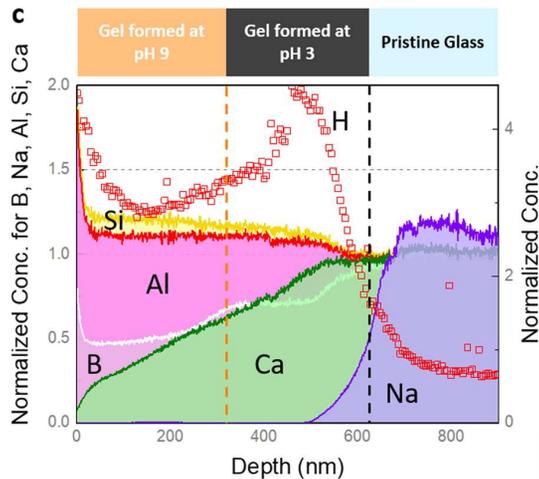
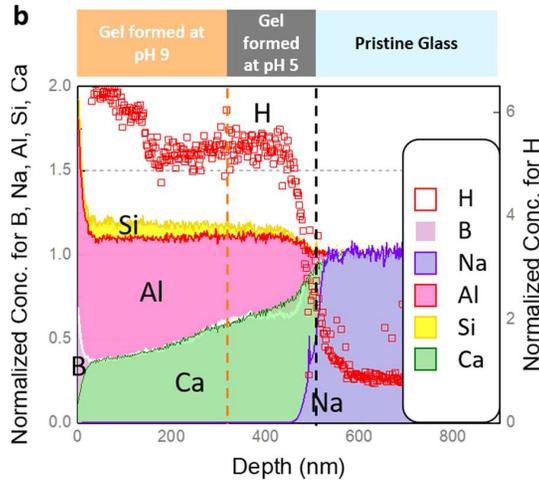
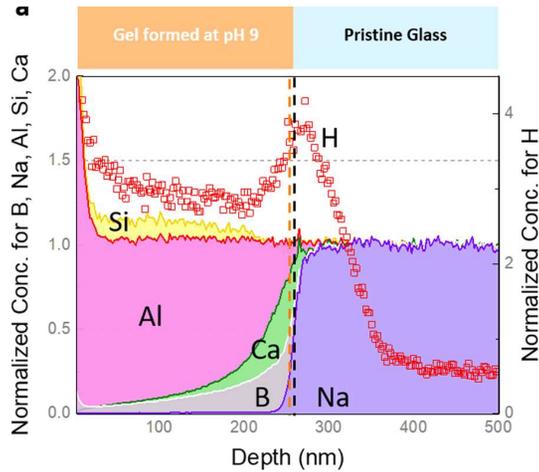
Chimie



Coefficient de diffusion apparent du B en fonction du pH en conditions de saturation en Si

- Poursuite de l'altération sur 250 nm à pH 5 et 370 nm à pH 3 (« surcroît d'altération » entre traits pointillés)
- Ce surcroît est environ 100 fois plus faible que celle attendue en absence de couche formée pendant 6 ans
- Rétention de B et Ca dans les 2 couches pH5 et 7
- B et Ca s'accumulent dans la couche déjà formée → ralentit la poursuite de l'hydrolyse

Transport



Développement en cours d'un modèle scientifique intégré associant les descriptions aux différentes échelles permettant d'accroître la robustesse de la prédiction des modèles de performance des verres

