

cea



Cours lundi 04 octobre 2021

« Verres et diffusion »

Diffusion chimique dans les phases vitreuses et liquides

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Exemple de diffusion chimique multicomposante dans les verres borosilicates de sodium

04 octobre 2021

Sophie SCHULLER – CEA/ISEC/DE2D

Objectifs de l'étude

Apporter des éléments de réponse sur le rôle de la diffusion qui intervient dans le processus d'élaboration des verres nucléaires

- ❖ lors de l'homogénéisation du mélange vitrifiable
- ❖ lors de la formation de phases cristallines



Etudes mises en œuvre

- ❖ Acquérir des informations sur les cinétiques (coefficients de diffusion) de transport pour un verre simplifié de type borosilicate de sodium à l'état liquide (700 °C - 1100 °C)
- ❖ Proposer des mécanismes de diffusion et de cristallisation

Extrait de la thèse de Hélène Pablo 2014-2017 en collaboration avec CEA, Muséum histoire Naturelle, IRAP, Saint Gobain recherche

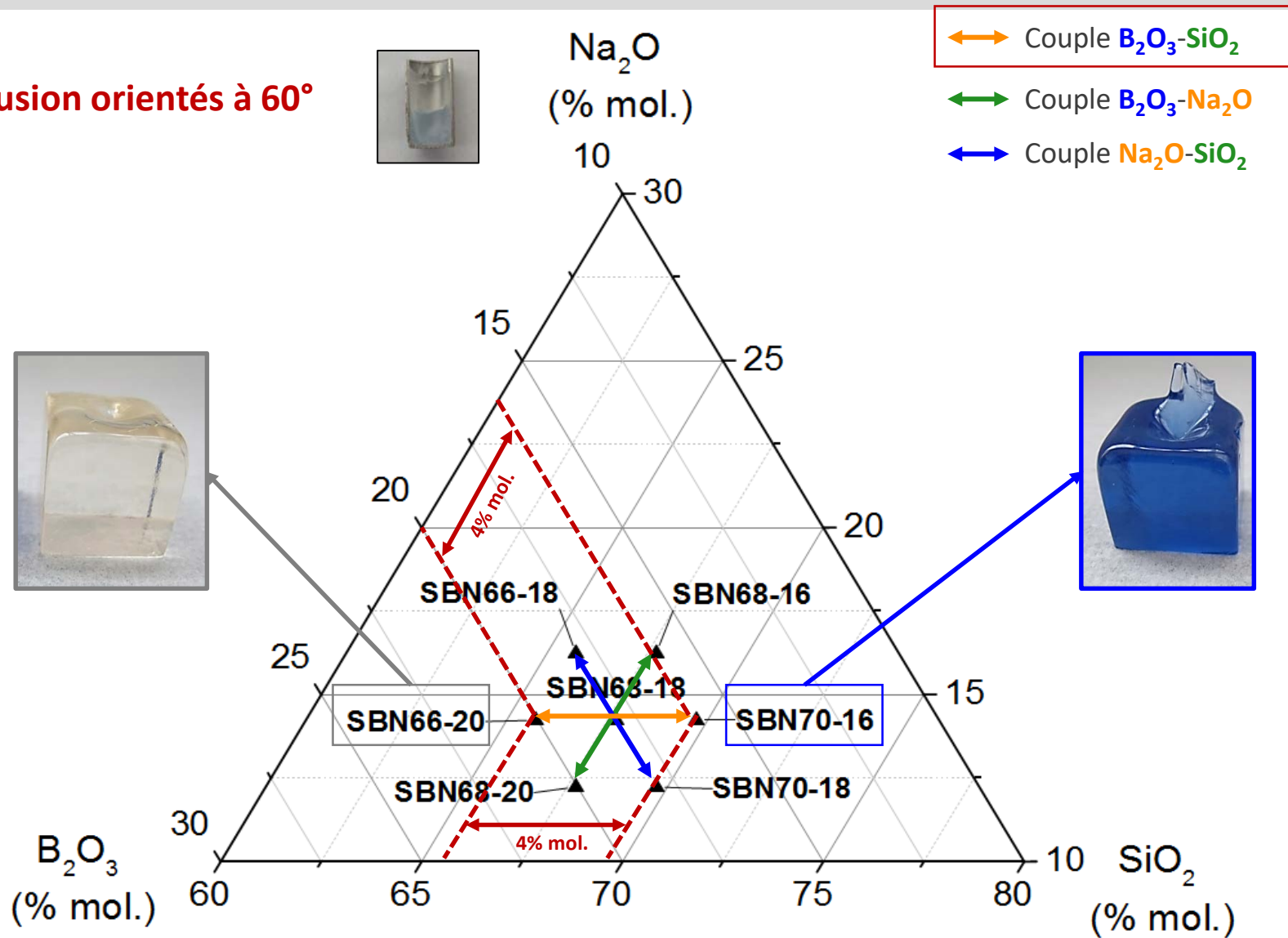
Composition chimique du verre R7T7 produit dans les ateliers de La Hague	
Oxydes	Composition nominale (%mass.)
SiO ₂	45,1
B ₂ O ₃	13,9
Na ₂ O	9,8
Al ₂ O ₃	4,9
CaO	4,0
Fe ₂ O ₃	2,9
NiO	0,4
Cr ₂ O ₃	0,5
P ₂ O ₅	0,3
Li ₂ O	2,0
ZnO	2,5
Autres oxydes + Fines	12,8
Oxydes d'actinide	0,9

Verre : SBN68-18		
Oxydes	Composition (% mass.)	Composition (% mol.)
SiO ₂	65,6	67,8
B ₂ O ₃	20,2	18,0
Na ₂ O	14,2	14,2



Mêmes rapports molaires entre Na₂O, B₂O₃ et SiO₂ que dans le verre R7T7

3 couples de diffusion orientés à 60°



Matériel

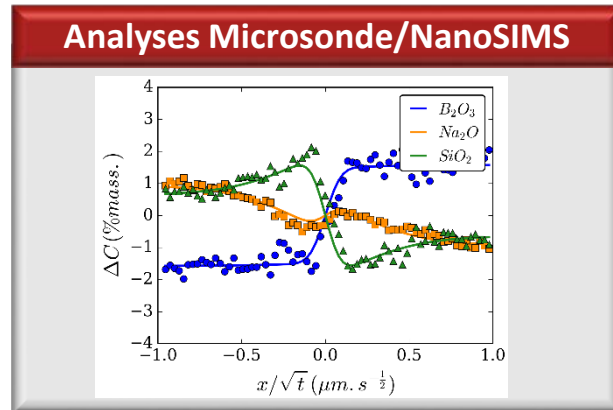
Creusets Pt Pastilles (Ø 5 mm, h 4 mm)



Recuits de diffusion

Tests de 30 minutes

700°C 800°C 900°C 1000°C


Traitement des données

Profils de concentration expérimentaux

Méthode de minimisation des moindres carrés

Profils de concentration théoriques

Solution de la deuxième loi de Fick:

$$c_i^* = \bar{c} + \frac{\Delta c_i}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$


Description des mécanismes de diffusion

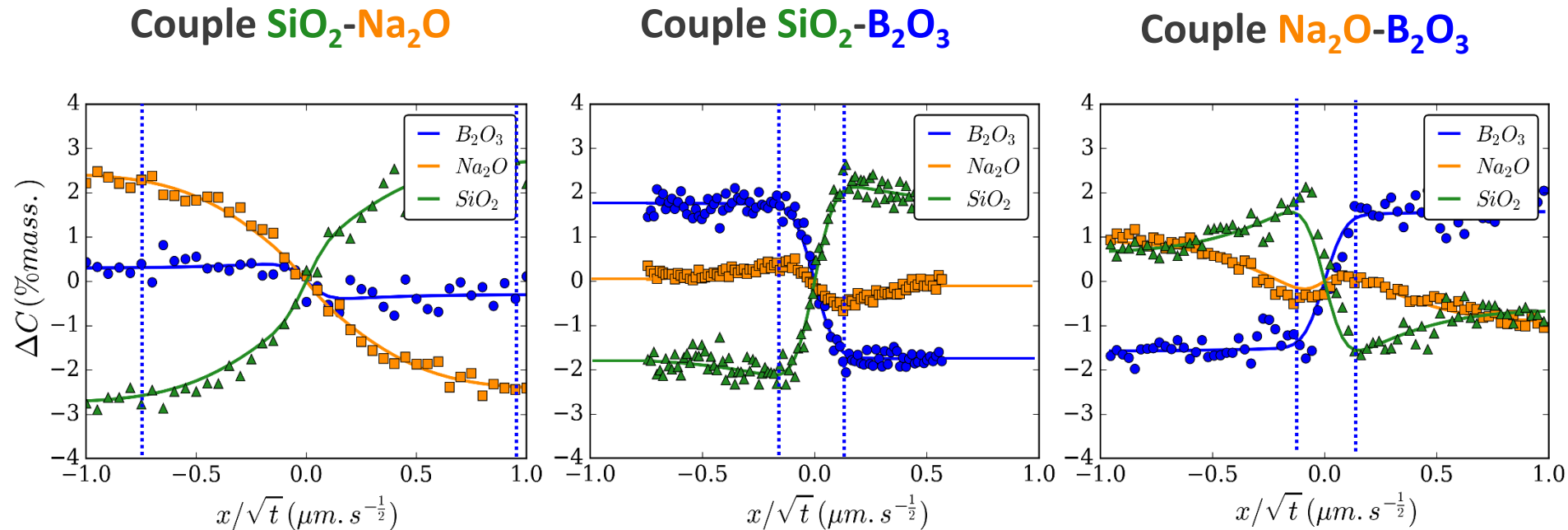
Matrice de diffusion

$$D^{SiO_2} = \begin{bmatrix} D_{B_2O_3, B_2O_3}^{SiO_2} & D_{B_2O_3, Na_2O}^{SiO_2} \\ D_{Na_2O, B_2O_3}^{SiO_2} & D_{Na_2O, Na_2O}^{SiO_2} \end{bmatrix}$$

Informations issues de la matrice D

Vecteurs propres (\vec{V}_1, \vec{V}_2)	Valeurs propres
<ul style="list-style-type: none"> Echanges diffusifs $\begin{cases} aNa \leftrightarrow bSi + cB \\ dNa + eB \leftrightarrow fSi \end{cases}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Taux d'échanges V1 (m²/s) V2 (m²/s)

Profils de concentration à 800 °C (1,5 h)



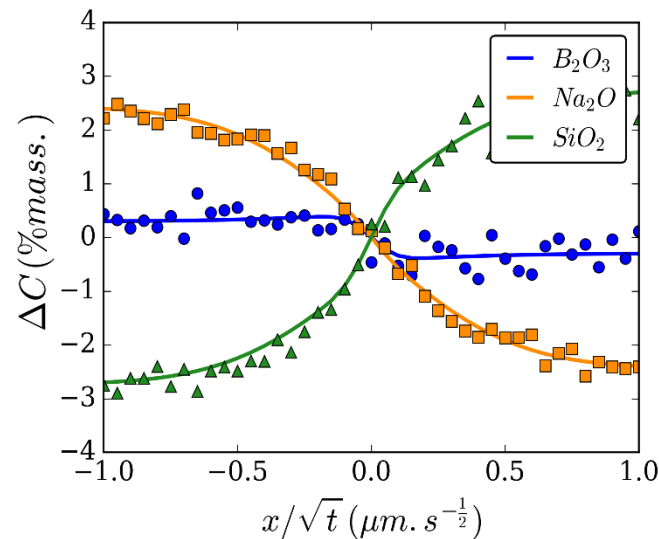
1) Les **épaisseurs de diffusion** donnent une information sur la cinétique des **échanges diffusifs**.

➤ **Valeurs propres (λ)**

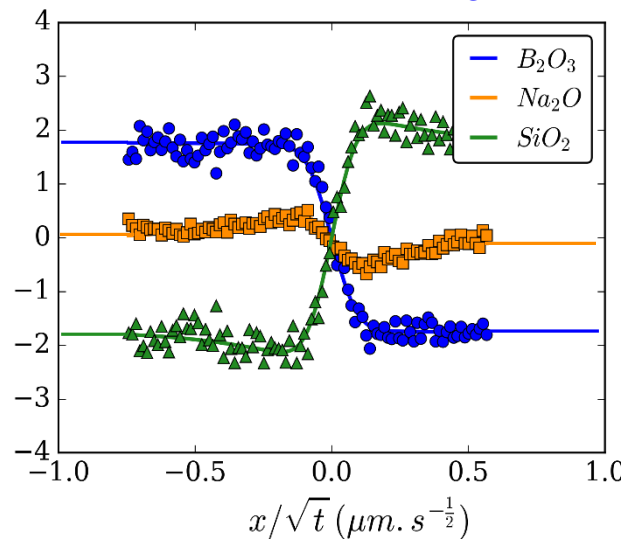
2) La **forme** des profils de concentration permet de déterminer les couplages diffusifs et contiennent des informations sur les **mécanismes de diffusion**.

➤ **Vecteurs propres (\vec{V})**

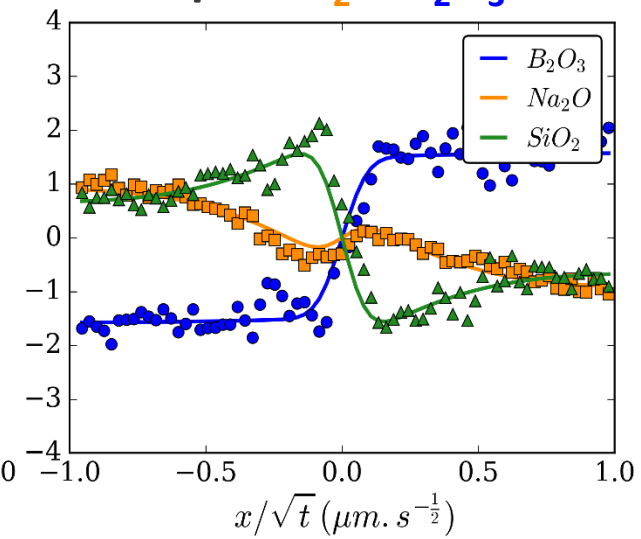
Profils de concentration à 800 °C (1,5 h)

Couple SiO_2 - Na_2O 

- Pas de *uphill*
- SiO_2 diffuse aussi vite que Na_2O

Couple SiO_2 - B_2O_3 

- *Uphill* de SiO_2
- *Uphill* de Na_2O

Couple Na_2O - B_2O_3 

- *Uphill* de SiO_2
- *Uphill* de Na_2O

- SiO_2 accéléré en présence d'un gradient de concentration en Na_2O
- Couplages $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$

Comment quantifier ces couplages?

Résultat des ajustement à 800 °C

	Mécanisme diffusif principal	Mécanisme diffusif secondaire
Vecteurs propres (mol) $\vec{V} \begin{bmatrix} B_2O_3 \\ Na_2O \\ SiO_2 \end{bmatrix}$	$\vec{V}_{max} \begin{bmatrix} 0,10 \\ -1,00 \\ 0,90 \end{bmatrix}$	$\vec{V}_{min} \begin{bmatrix} 0,75 \\ 0,25 \\ -1,00 \end{bmatrix}$
Echanges diffusifs	$0,10 B_2O_3 + 0,90 SiO_2 \leftrightarrow 1 Na_2O$ Couplages forts entre SiO_2 et Na_2O	$0,75 B_2O_3 + 0,25 Na_2O \leftrightarrow 1 SiO_2$ Couplages forts entre SiO_2 et B_2O_3
	Cinétique échange diffusif principal	Cinétique échange diffusif secondaire
Valeurs propres ($\times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)	$\lambda_{max} = 85,7 (\pm 25,8)$	$\lambda_{min} = 2,60 (\pm 0,28)$

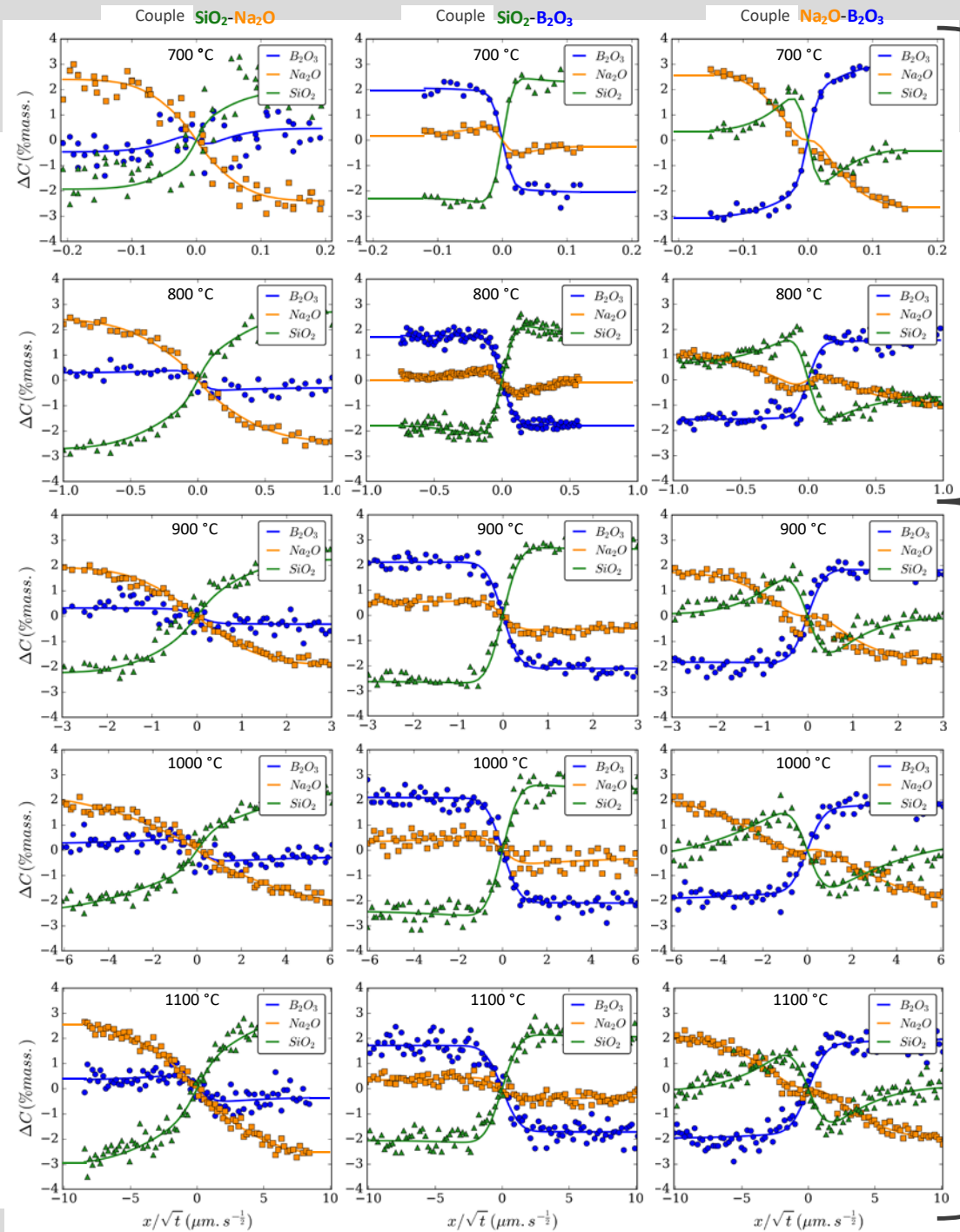
Les deux échanges diffusifs représentent les mécanismes à l'origine de l'homogénéisation du bain de verre en l'absence de convection.

Comment ces deux échanges se produisent-ils?

Comment évoluent les vecteurs propres avec la température ?

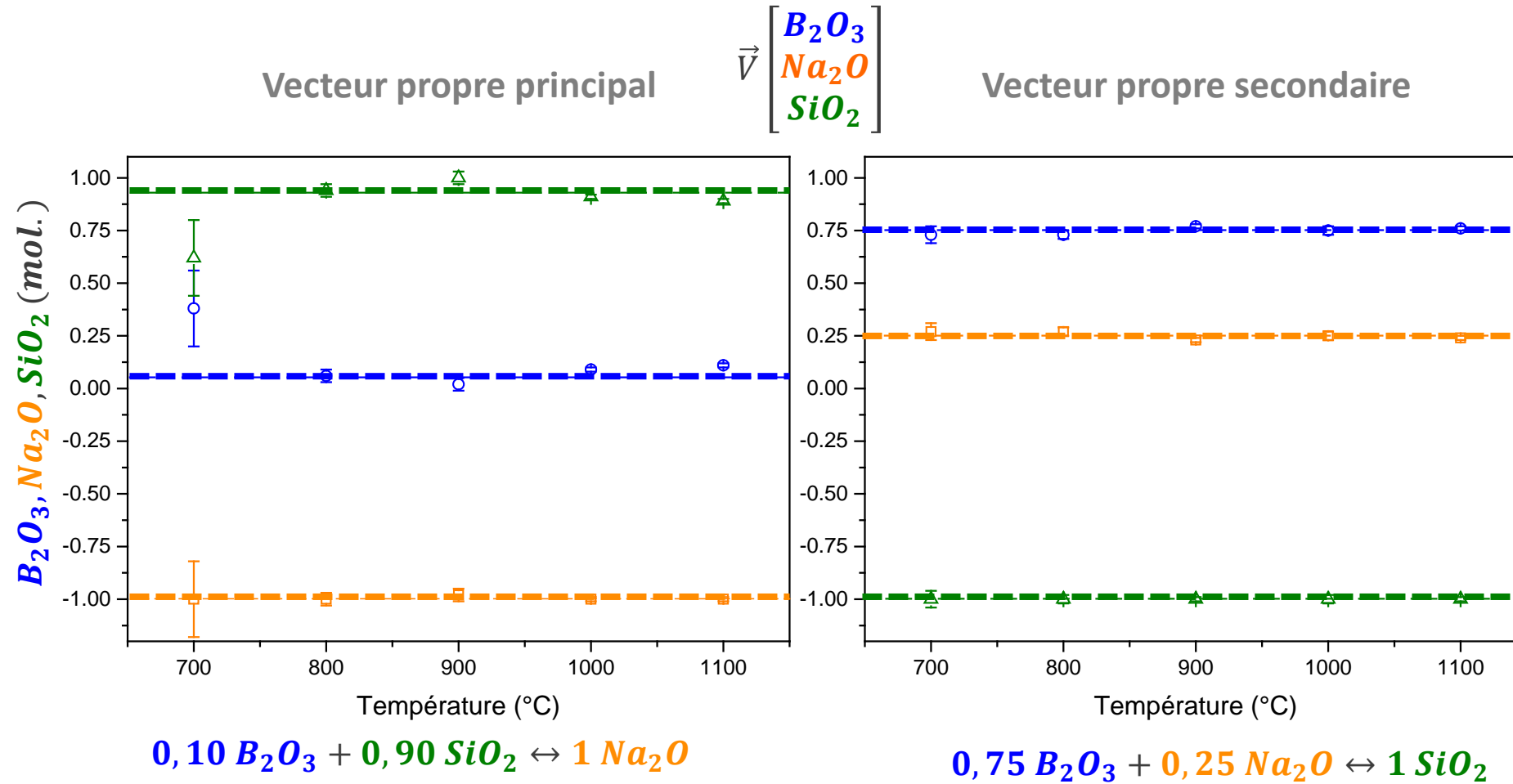


Allure des profils identique sur toute la gamme de températures

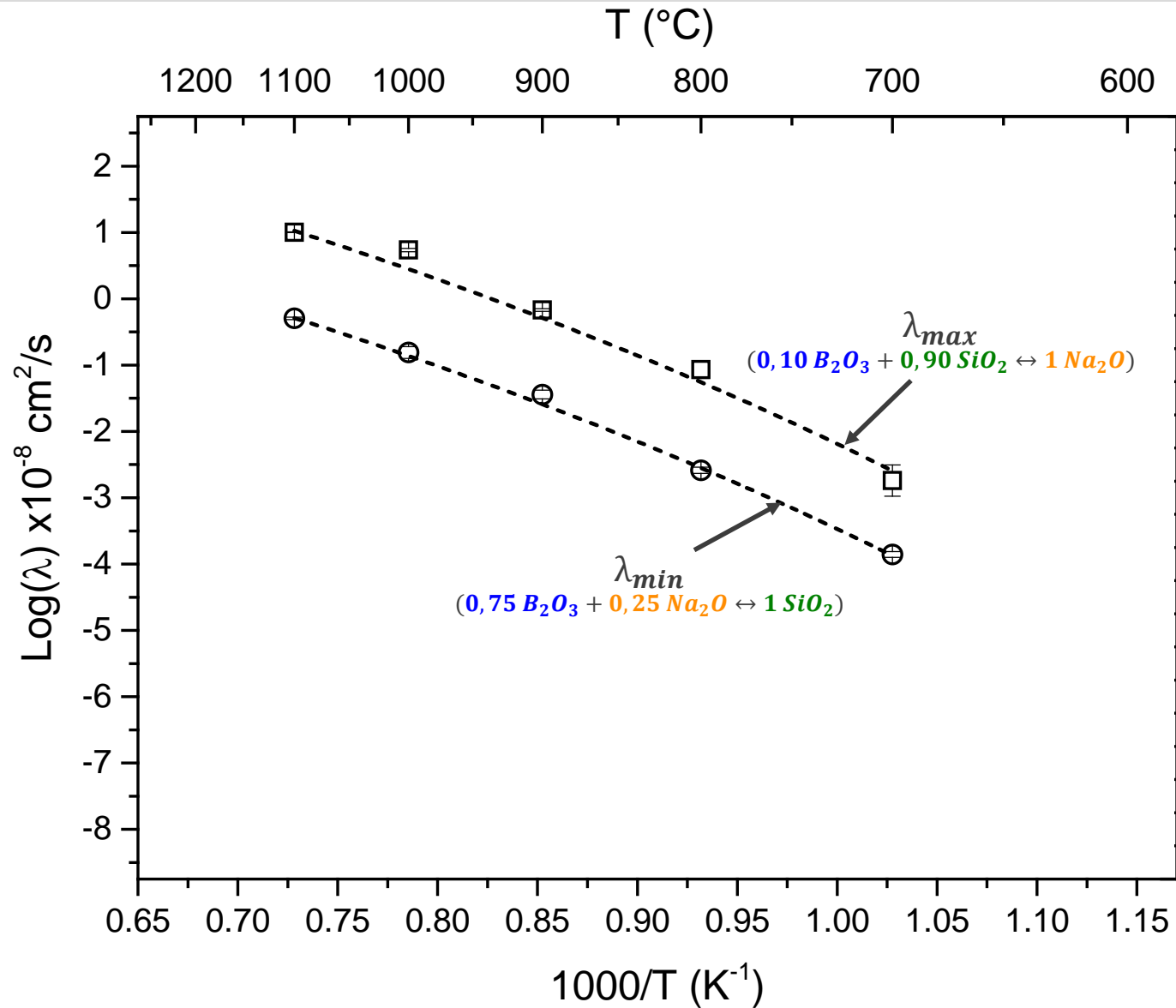


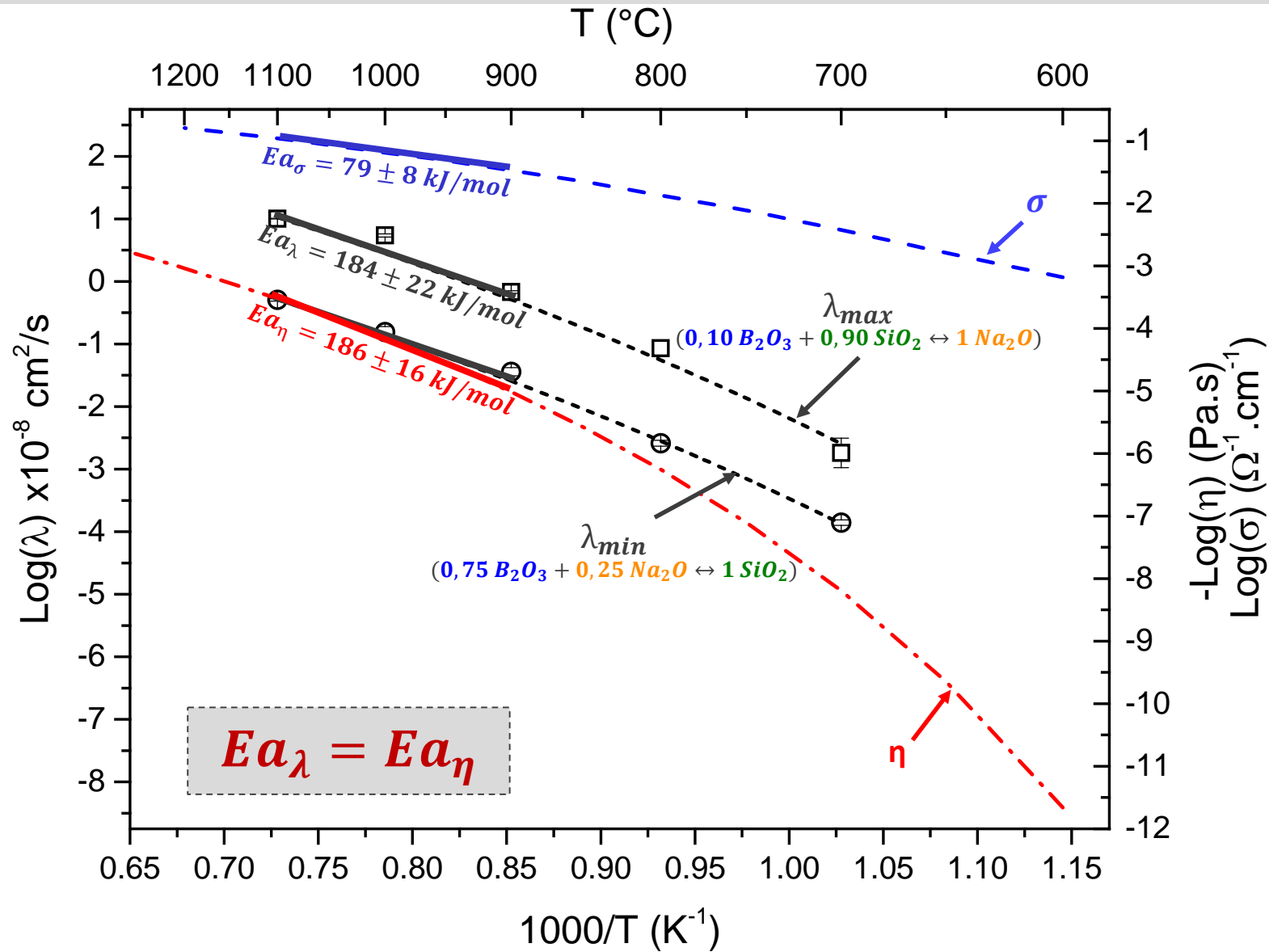
Profils
NanosIMS

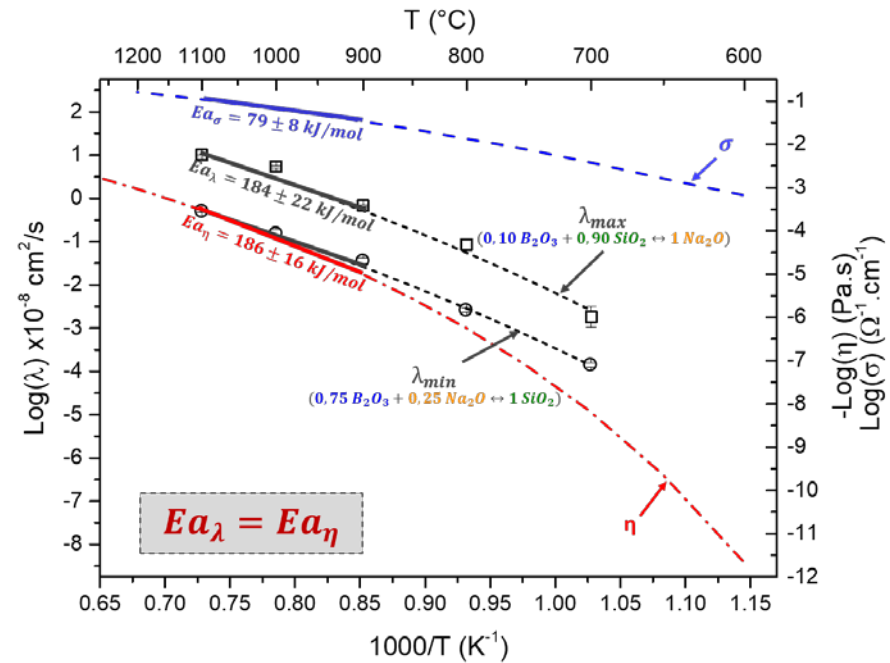
Profils
microsonde



Unicité des mécanismes de diffusion entre 700 °C et 1100 °C



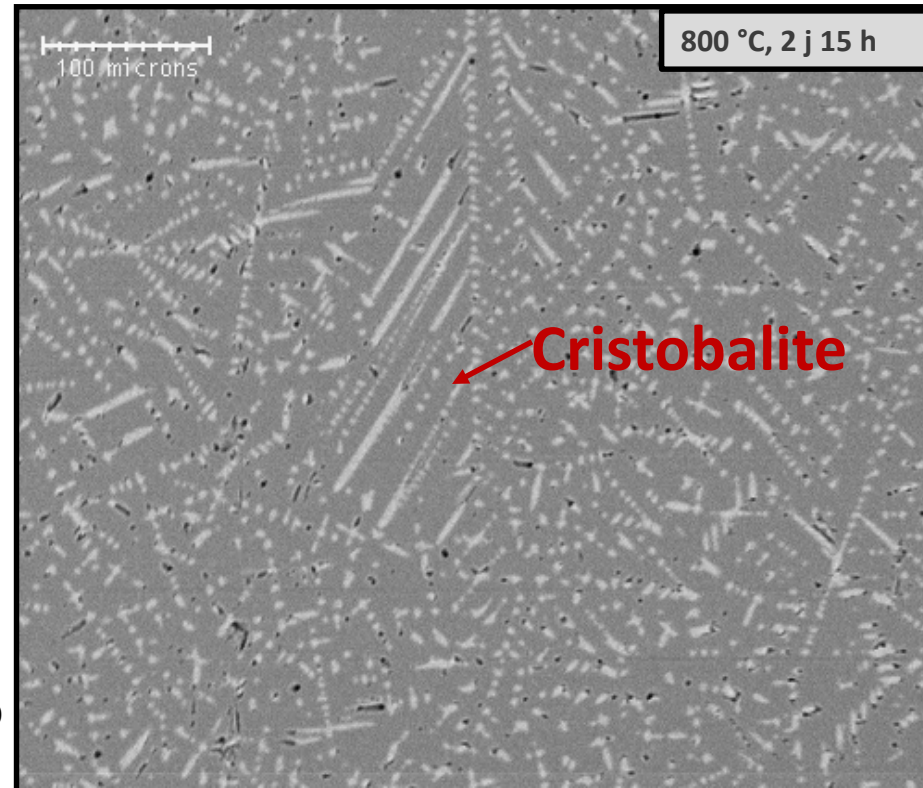
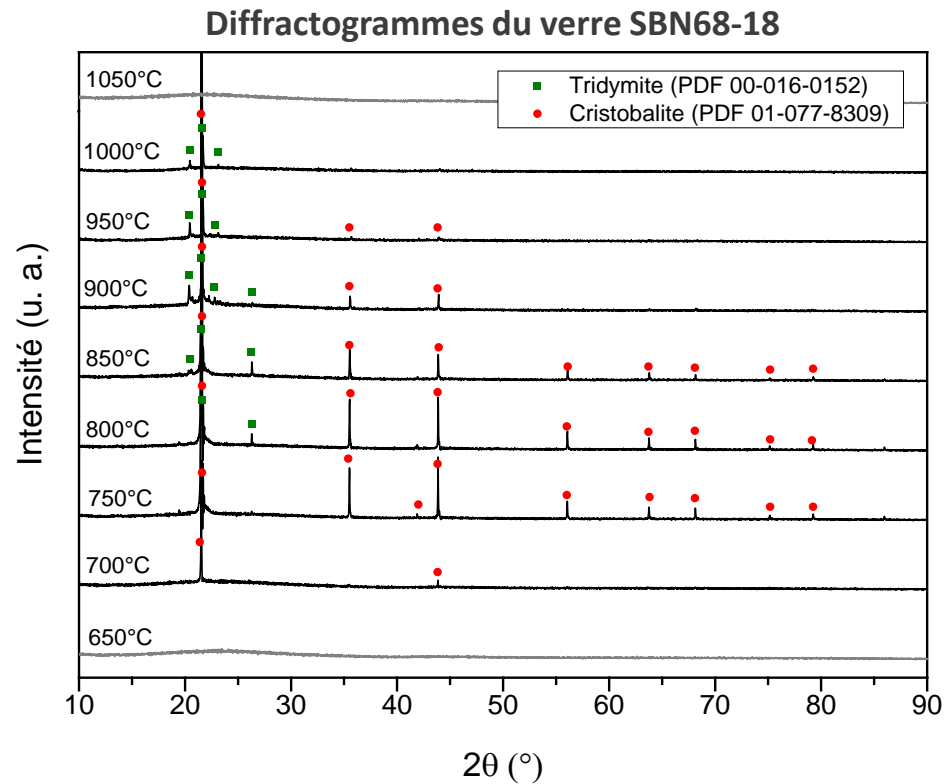




Energie d'activation des valeurs propres (cinétique de diffusion) proche de celle de la viscosité et découplé de celle de la conductivité ionique

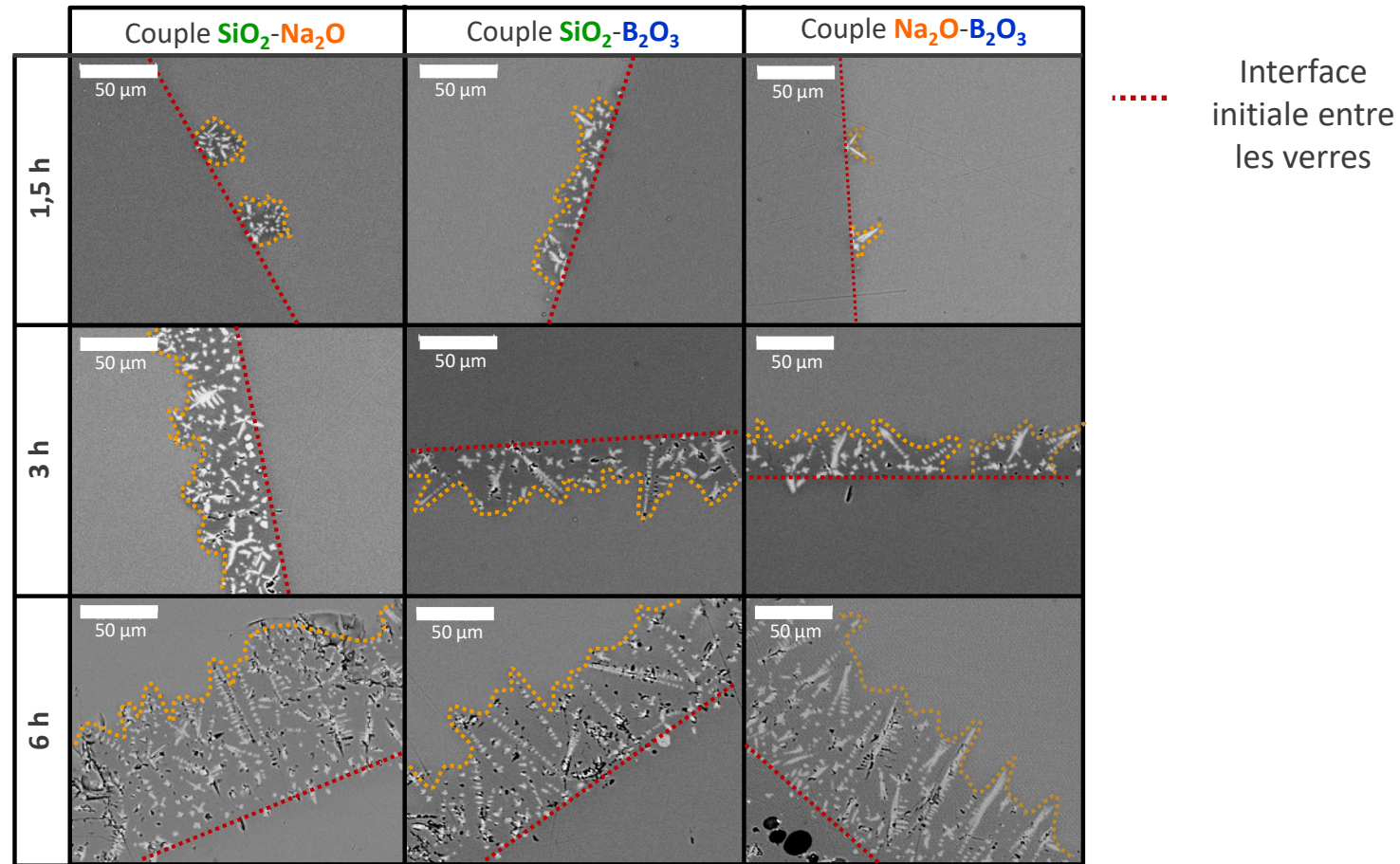
- ❖ Diffusion chimique et viscosité pilotées par la fréquence de rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-B
- ❖ Conductivité ionique à rapprocher de l'autodiffusion du sodium

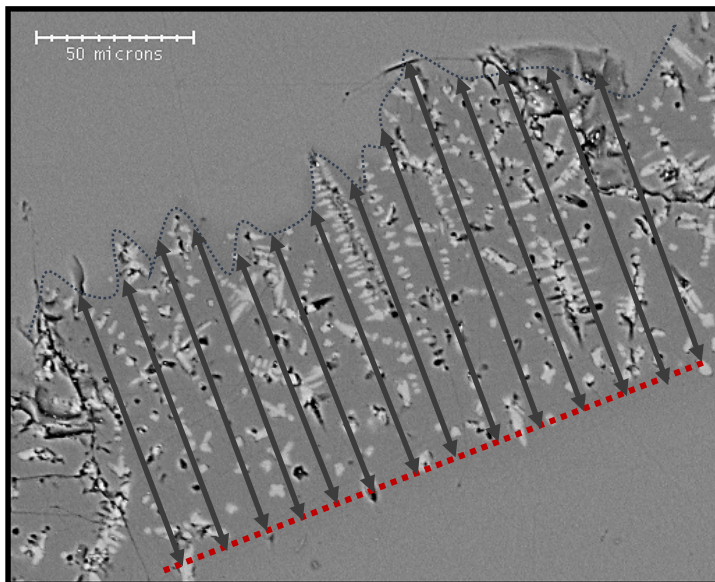
Comment la diffusion chimique intervient au cours du processus de cristallisation?

DRX *in-situ* en température (ICSM, Adel MESBAH et Bruno CORSO)

- ❖ Cristallisation de **cristobalite** (650 °C - 1050 °C) et de **tridymite** (800 °C - 1050 °C)
- ❖ Maximum de cristallisation entre 750 °C et 850 °C

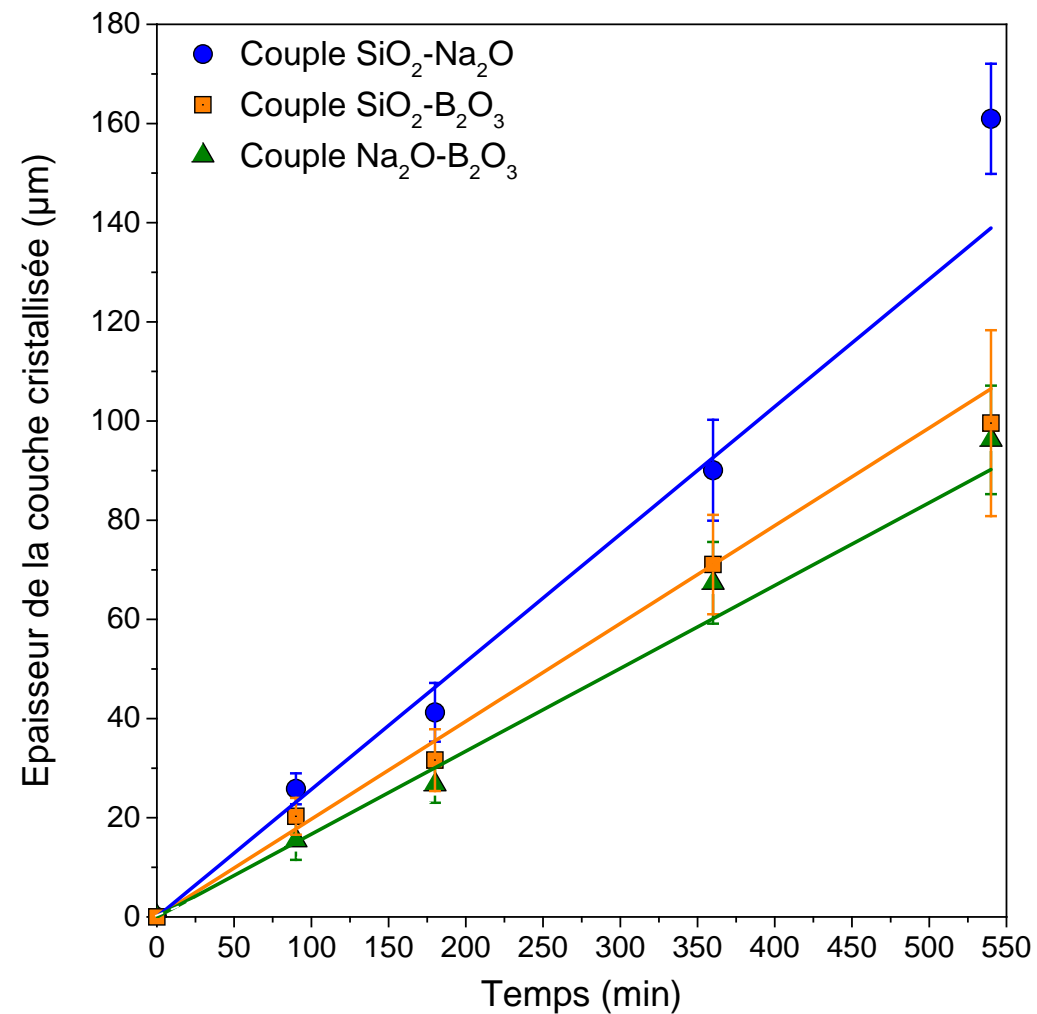
Suivi de l'évolution de la couche cristallisée à l'interface entre les verres des couples de diffusion à 800 °C





~100 mesures d'épaisseur de la couche cristallisée par échantillon

Evolution linéaire de l'épaisseur de la couche cristallisée

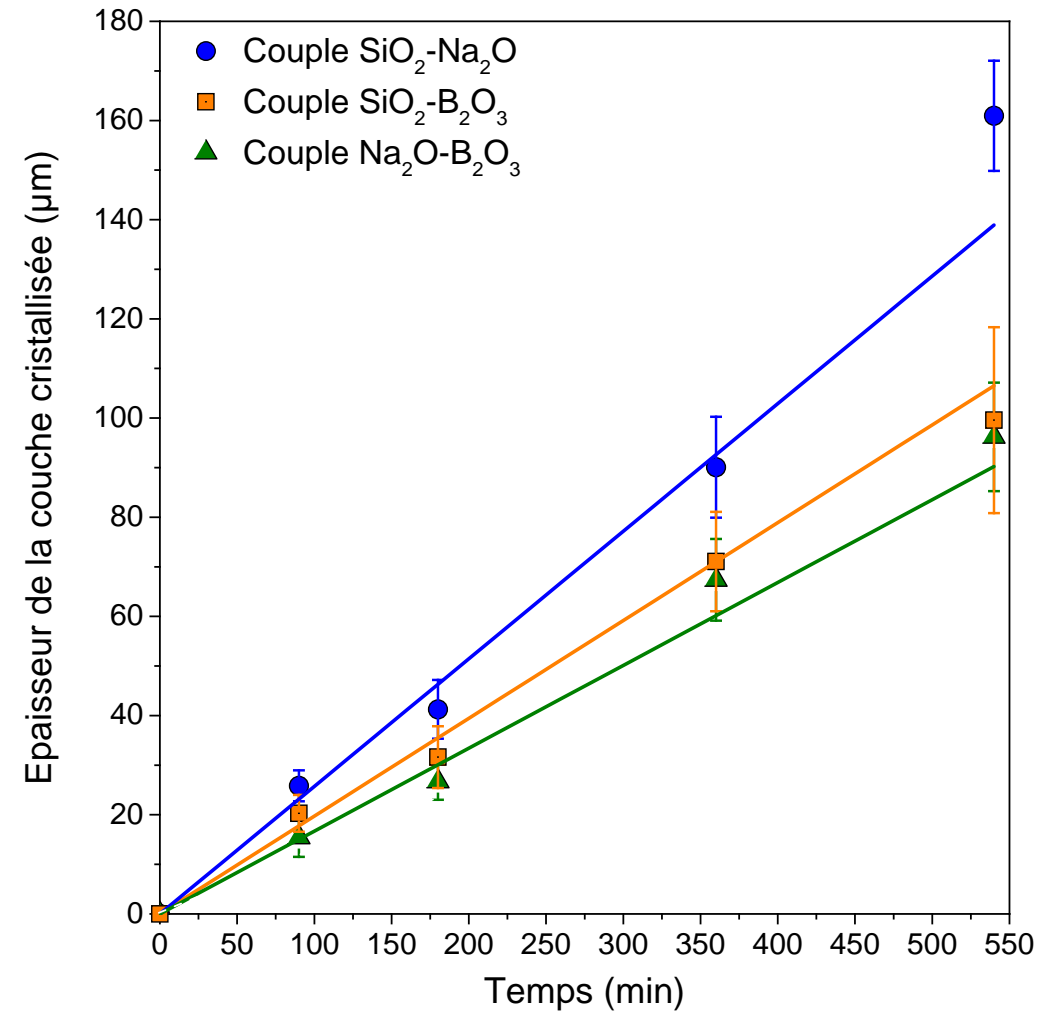


Vitesses de croissance, U	
Couple de diffusion	U (μm/min)
Couple SiO ₂ -Na ₂ O	$2,57 \times 10^{-1} \pm 0,05 \times 10^{-1}$
Couple SiO ₂ -B ₂ O ₃	$1,97 \times 10^{-1} \pm 0,13 \times 10^{-1}$
Couple B ₂ O ₃ -Na ₂ O	$1,67 \times 10^{-1} \pm 0,02 \times 10^{-1}$
SBN68-18	$2,37 \times 10^{-1} \pm 0,18 \times 10^{-1}$

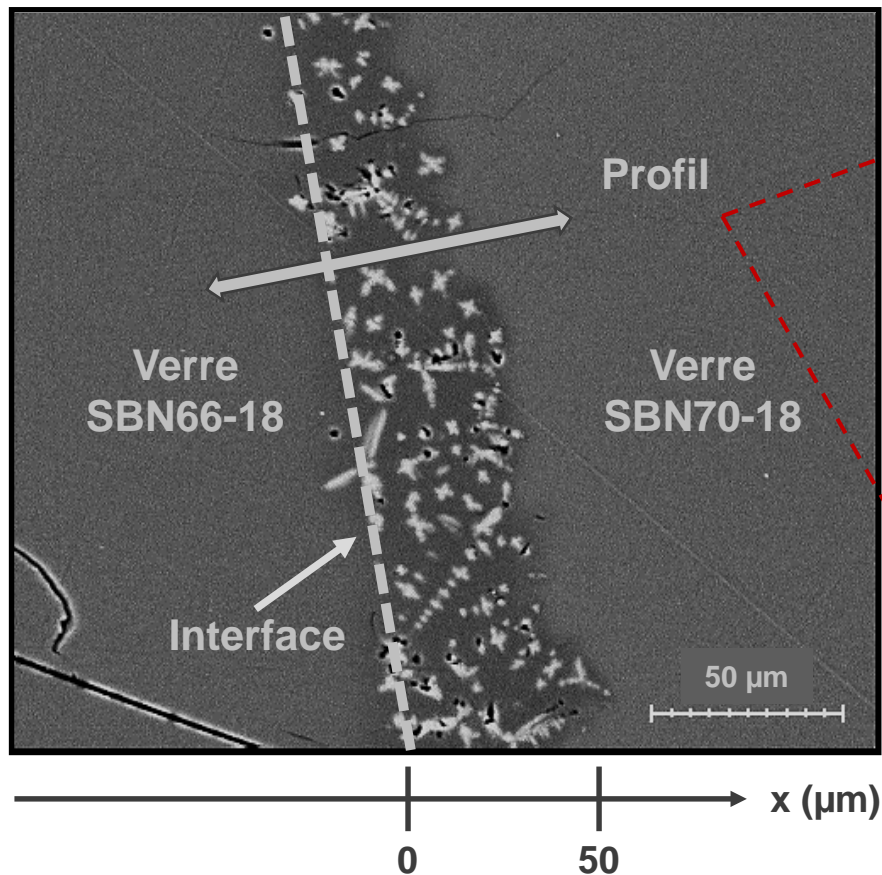
× 1,5

Faible dépendance des vitesses de croissance en fonction des gradients de concentration

Comment modéliser ces vitesses de croissance?

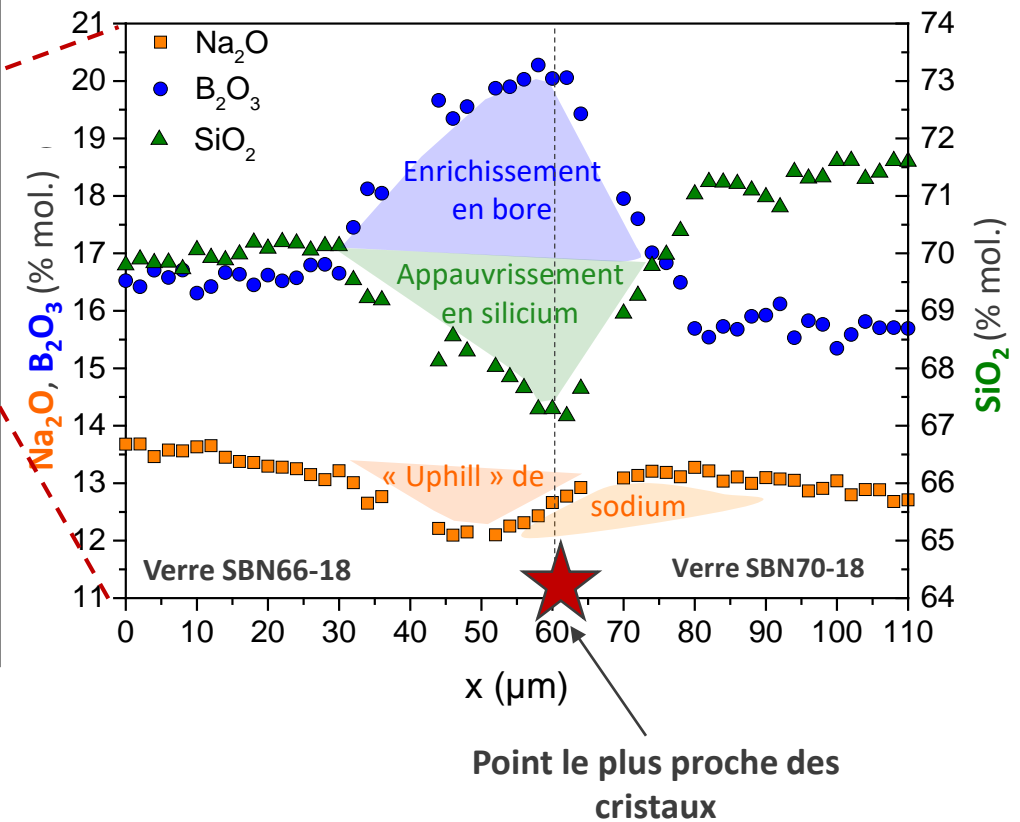


Couple de diffusion SiO_2 - Na_2O traité thermiquement à 800 °C pendant 3 heures



Couple SiO_2 - Na_2O

Profils NanoSIMS

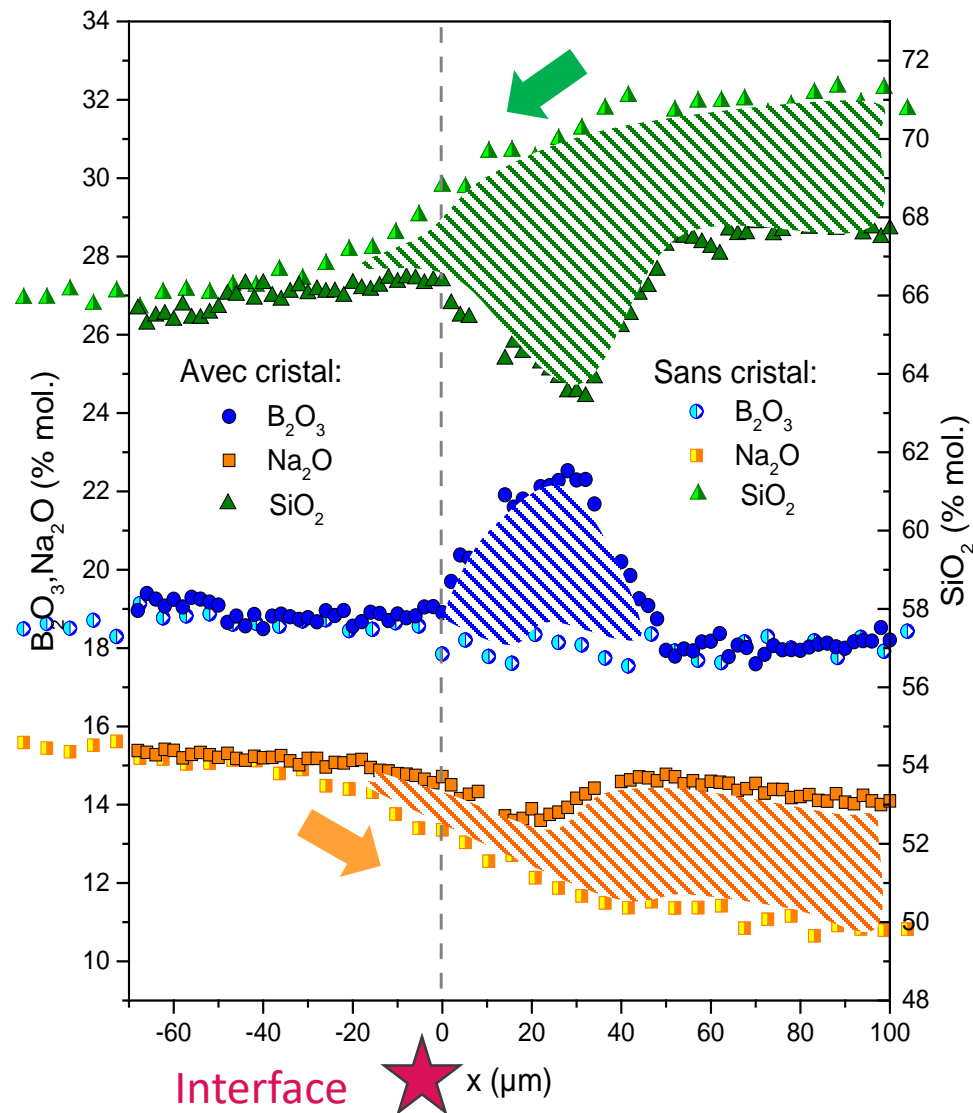


Couple $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

Direction dans
lesquelles diffusent

SiO_2 et
et
 Na_2O

en l'absence de
cristallisation



Profils dans zone cristallisée

=

Profils zone sans cristaux

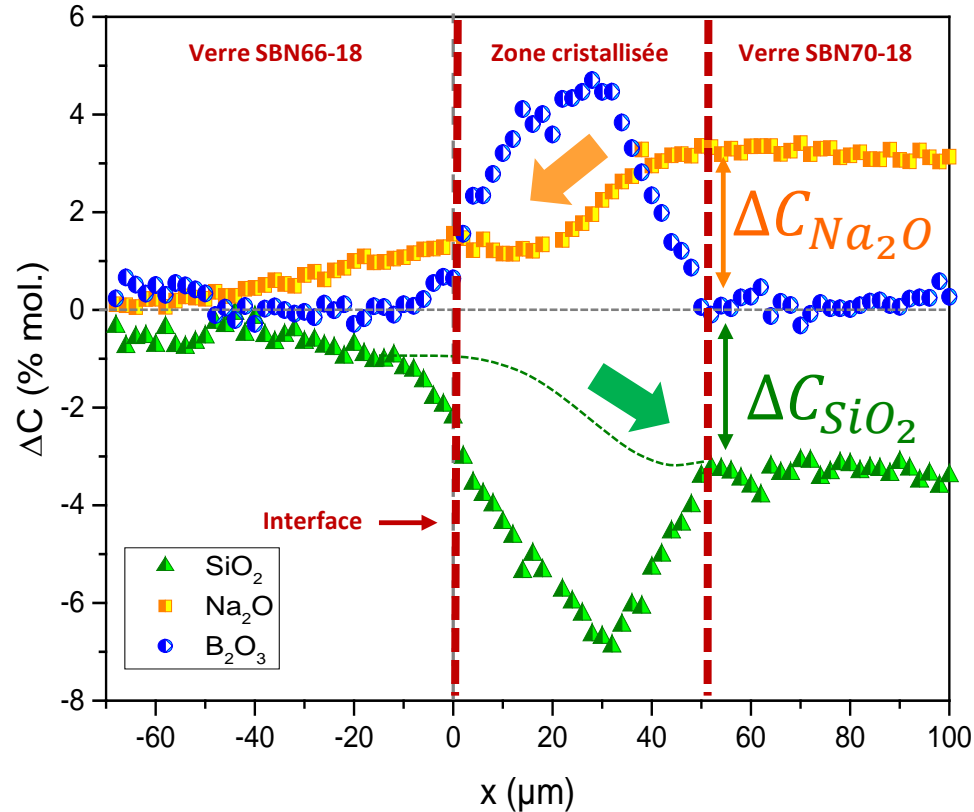
+

Effet de la cristallisation

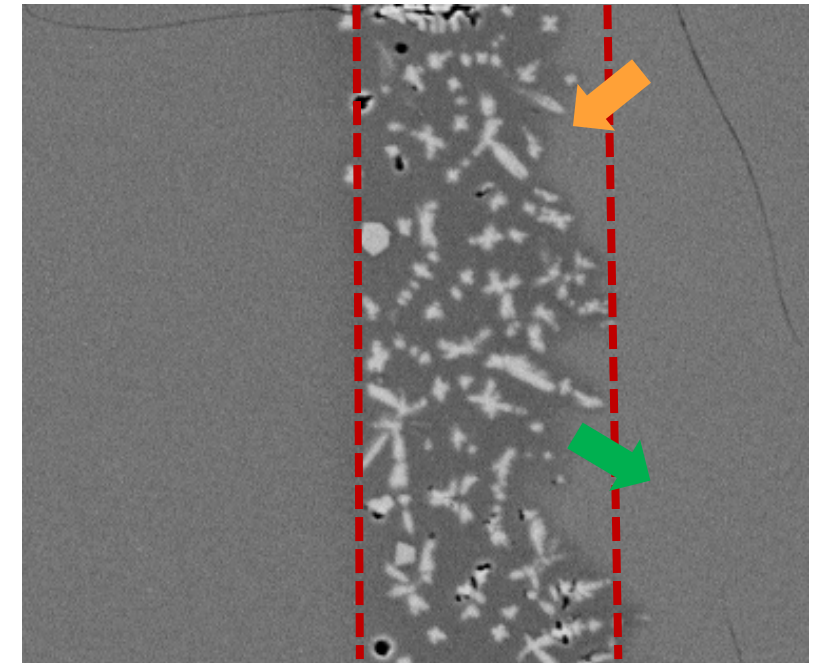
Effet de la cristallisation sur les gradients de concentration

« Profil avec cristal/Profil sans cristal »

Soustraction des profils NanoSIMS obtenus dans la zone cristallisée aux profils obtenus dans la zone homogène

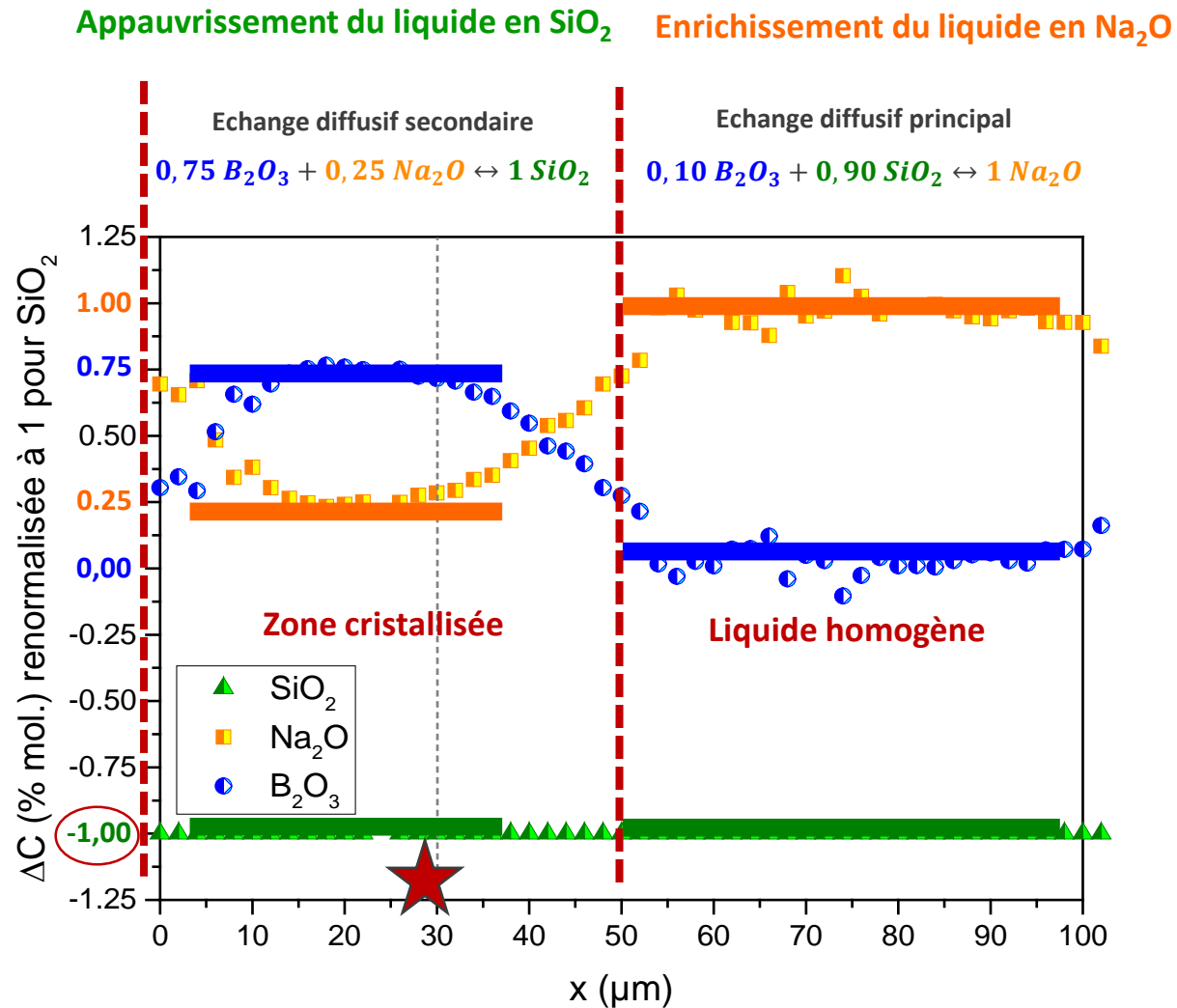


Zone cristallisée

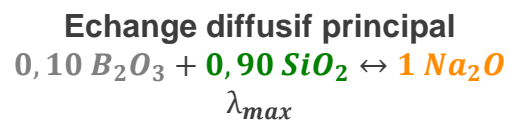
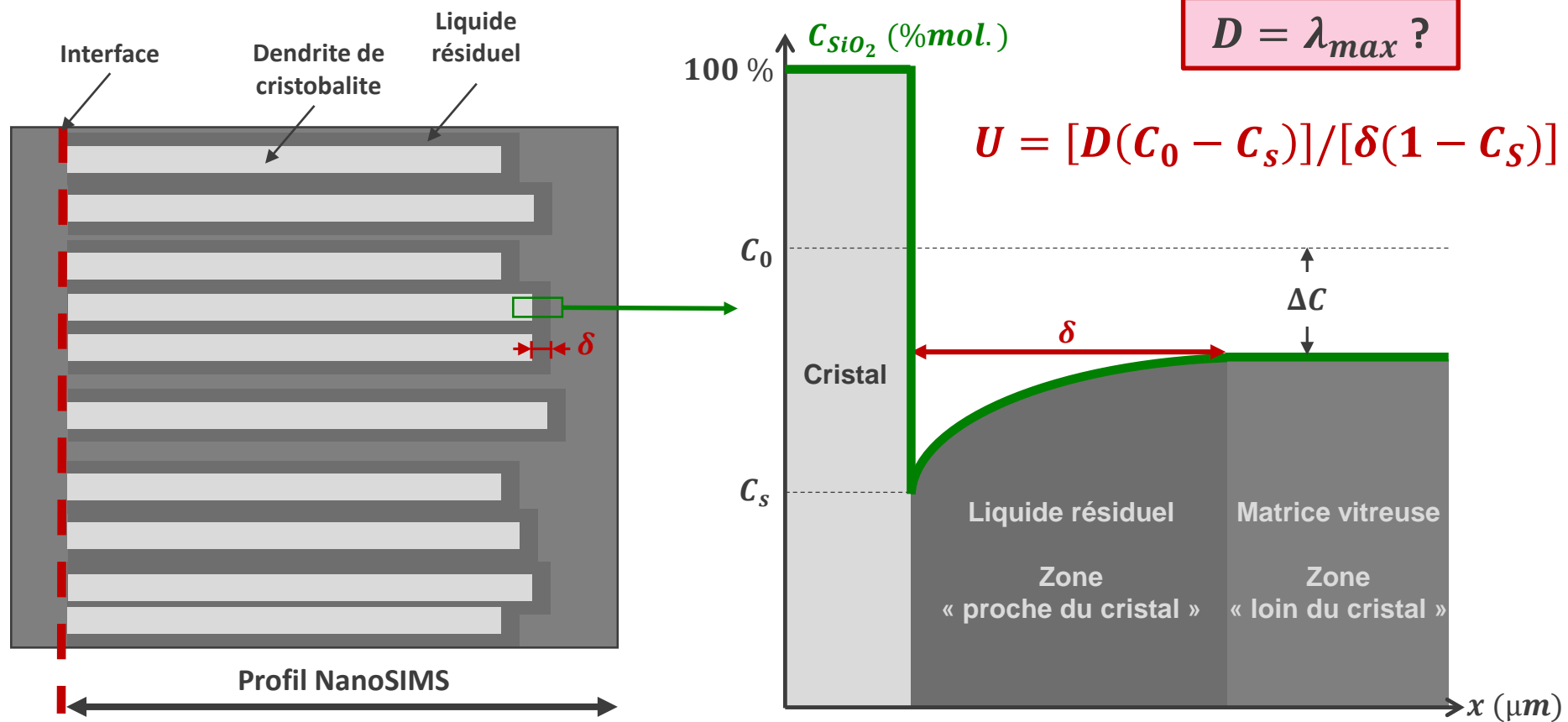


Création de deux gradients de concentration (SiO_2 , Na_2O) opposés aux gradients de concentration de départ

Profils renormalisés à 1 en SiO_2 comparés aux coefficients stœchiométriques des échanges diffusifs issus du vecteur propre principal du vecteur propre secondaire



L'évolution des concentrations est pilotée par les échanges diffusifs



δ : Epaisseur effective de l'interface entre le verre et le cristal

C_0 : Concentration initiale en SiO_2 dans le verre

C_s : Concentration à saturation en SiO_2

Loi : Christensen et al., Kinetics of dendritic precipitation of cristobalite from a potassium silicate melt

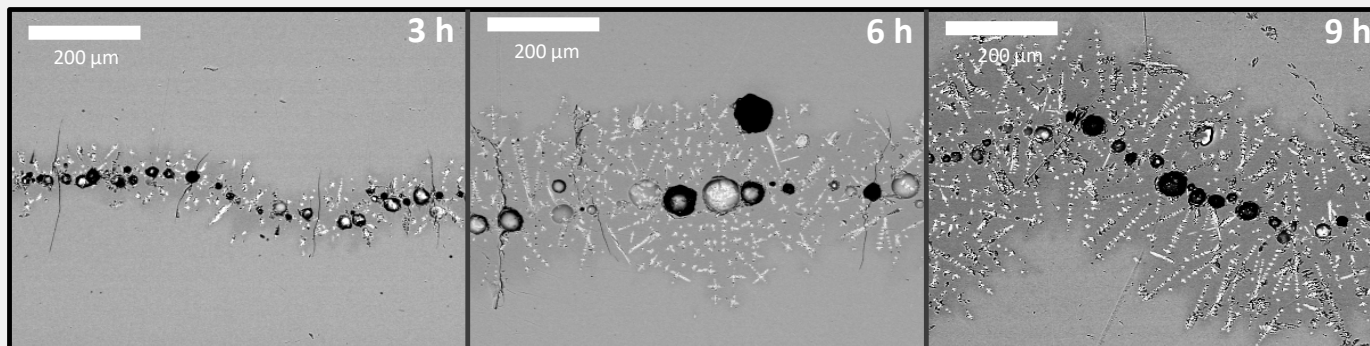
Application de la loi de Christensen, Cooper et Rawal à 900 °C :

$$U = [D(C_0 - C_S)] / [\delta(1 - C_S)] \quad (\delta \approx 11 \mu\text{m})$$

	Diffusion chimique	Eyring	Nernst-Einstein
D ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	$\lambda_{max} = 6,78 \times 10^{-1}$	$D_{Si,\eta} = 1,15 \times 10^{-4}$	$D_{Na,\sigma} = 6,20 \times 10^1$
U ($\mu\text{m}/\text{s}$)	$U_\lambda = 13,6 \times 10^{-3}$	$U_\eta = 2,32 \times 10^{-6}$	$U_\sigma = 1,25$

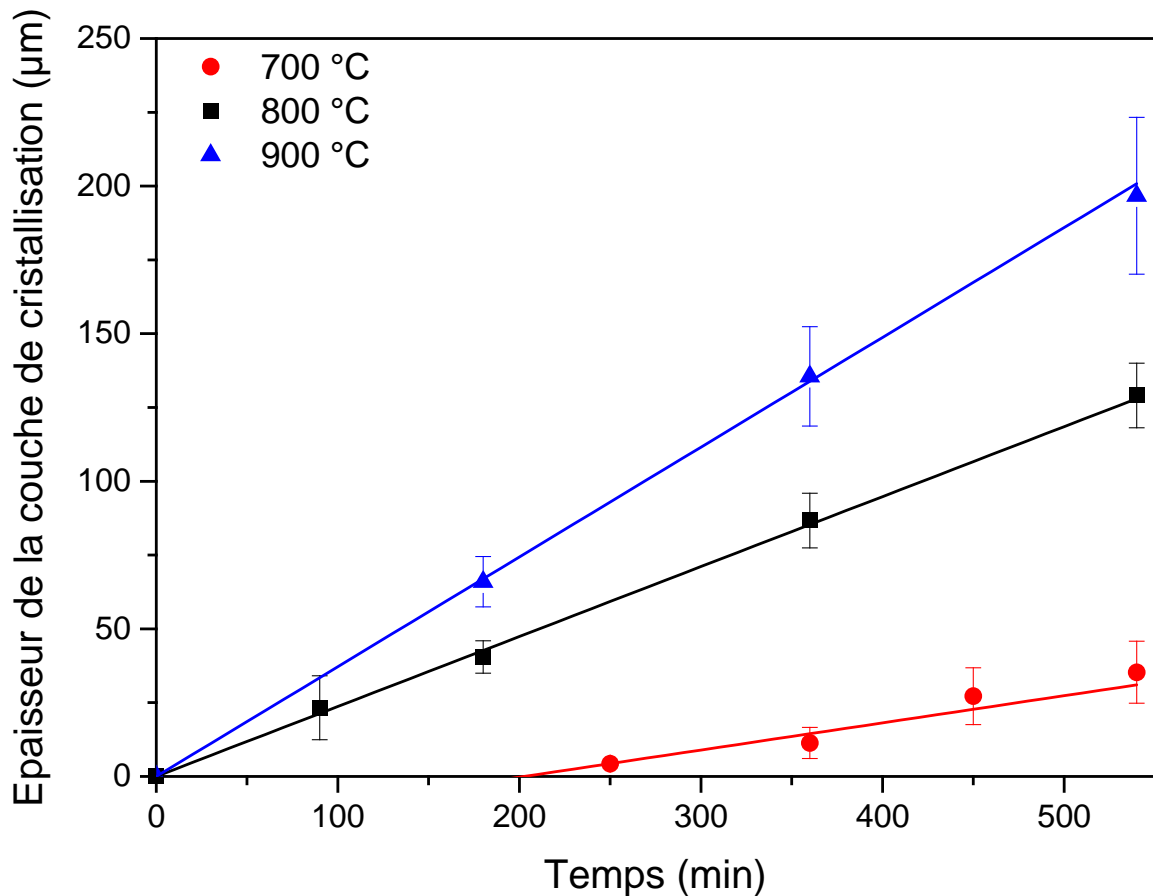
Vitesse de croissance déterminée à partir de l'épaisseur de la couche cristallisée :

$$U = 6,20 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{s}$$



Loi validée pour cet exemple

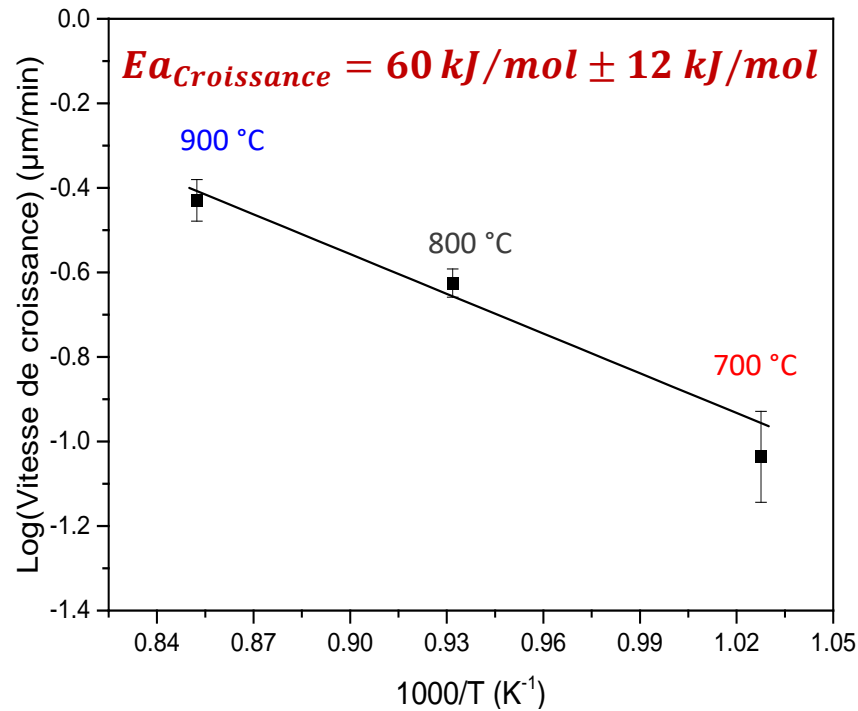
Evolution de la vitesse de croissance de la couche cristallisée, U, avec la température



T (°C)	U (μm/min)
700	$0,92 \times 10^{-1} \pm 0,45 \times 10^{-1}$
800	$2,37 \times 10^{-1} \pm 0,18 \times 10^{-1}$
900	$3,72 \times 10^{-1} \pm 0,42 \times 10^{-1}$

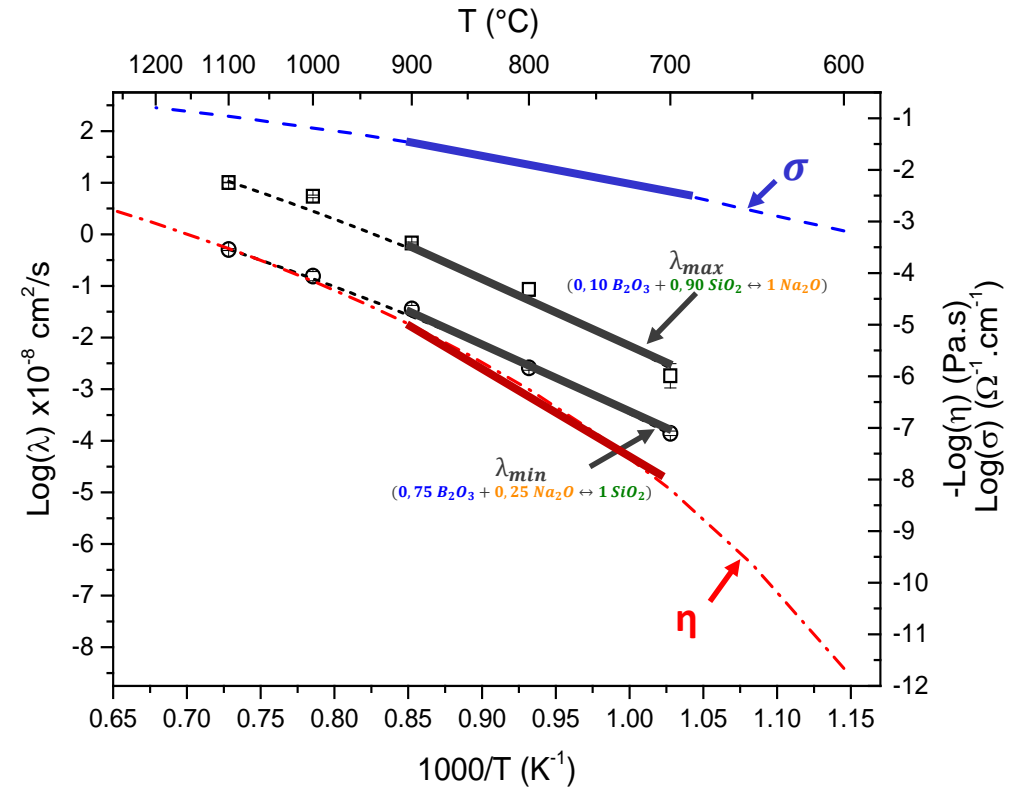
Temps d'incubation non nul à 700 °C (environ 200 minutes):

➤ En accord avec la littérature



$Ea_{\text{Croissance}}$ est l'énergie nécessaire pour faire migrer le sodium « loin » de l'interface verre/cristal

➤ En accord avec le profil NanoSIMS de Na_2O



Viscosité : $Ea_{\eta} \approx 343 \text{ kJ/mol}$

Diffusion : $Ea_{\lambda} \approx 273 \text{ kJ/mol}$

Conductivité : $Ea_{\sigma} \approx 85 \text{ kJ/mol}$

- ❖ **Identification des mécanismes à l'origine de l'homogénéisation du bain de verre en l'absence de convection**
 - **Identification des couplages diffusifs présents dans les systèmes (couplages $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$)**
 - **Proposition de mécanismes de diffusion (échanges diffusifs) à l'origine de l'homogénéisation du bain de verre**

- ❖ **Compréhension du rôle de la diffusion chimique au cours de la cristallisation**
 - **Mise en évidence du rôle de la diffusion chimique lors de la croissance cristalline**
 - **Etablissement d'un modèle de croissance dendritique prenant en compte les résultats de diffusion chimique (validation sur plusieurs exemples)**

MERCI POUR VOTRE ATTENTION