

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



DIFFUSION DE L'EAU AU SEIN DE LA PELLICULE D'ALTÉRATION FORMÉE SUR LES VERRES NUCLÉAIRES.

Marie Collin | Stéphane Gin | Ian Bourg |
Patrick Jollivet | Maxime Fournier | Yves
Minet | Laurent Dupuy | Sebastien Kerisit



U.S. DEPARTMENT OF
ENERGY

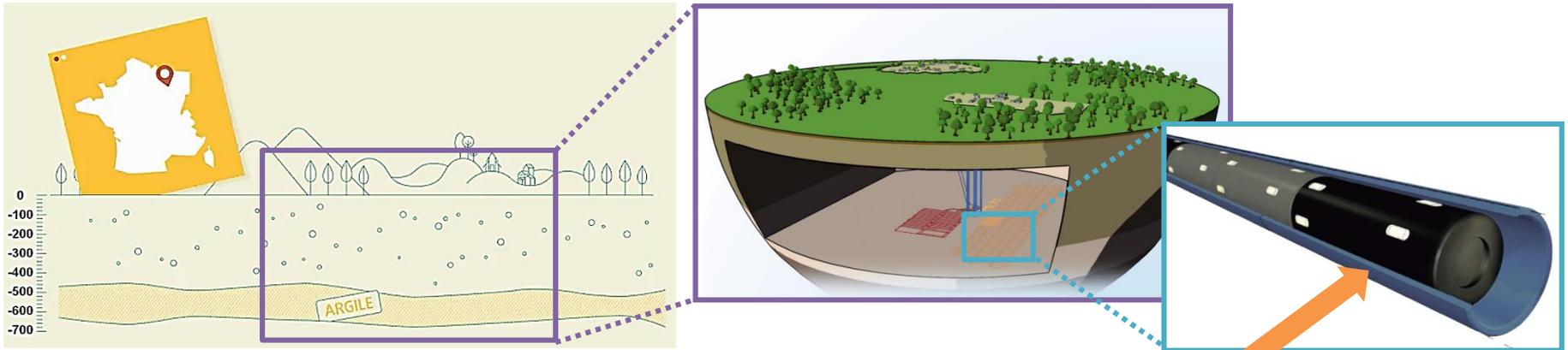
Office of
Science



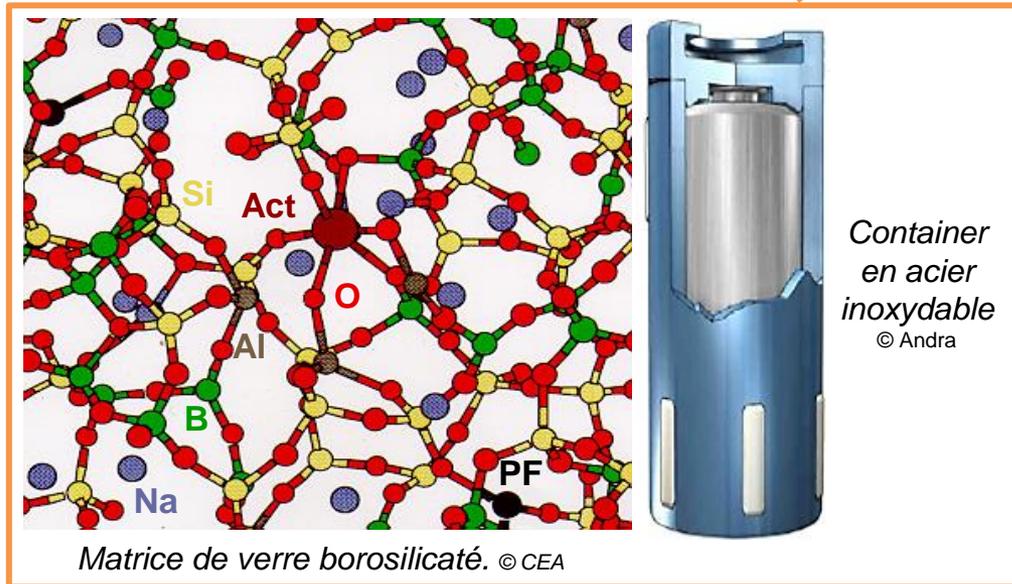
WASTEPD
Performance and Design

www.cea.fr

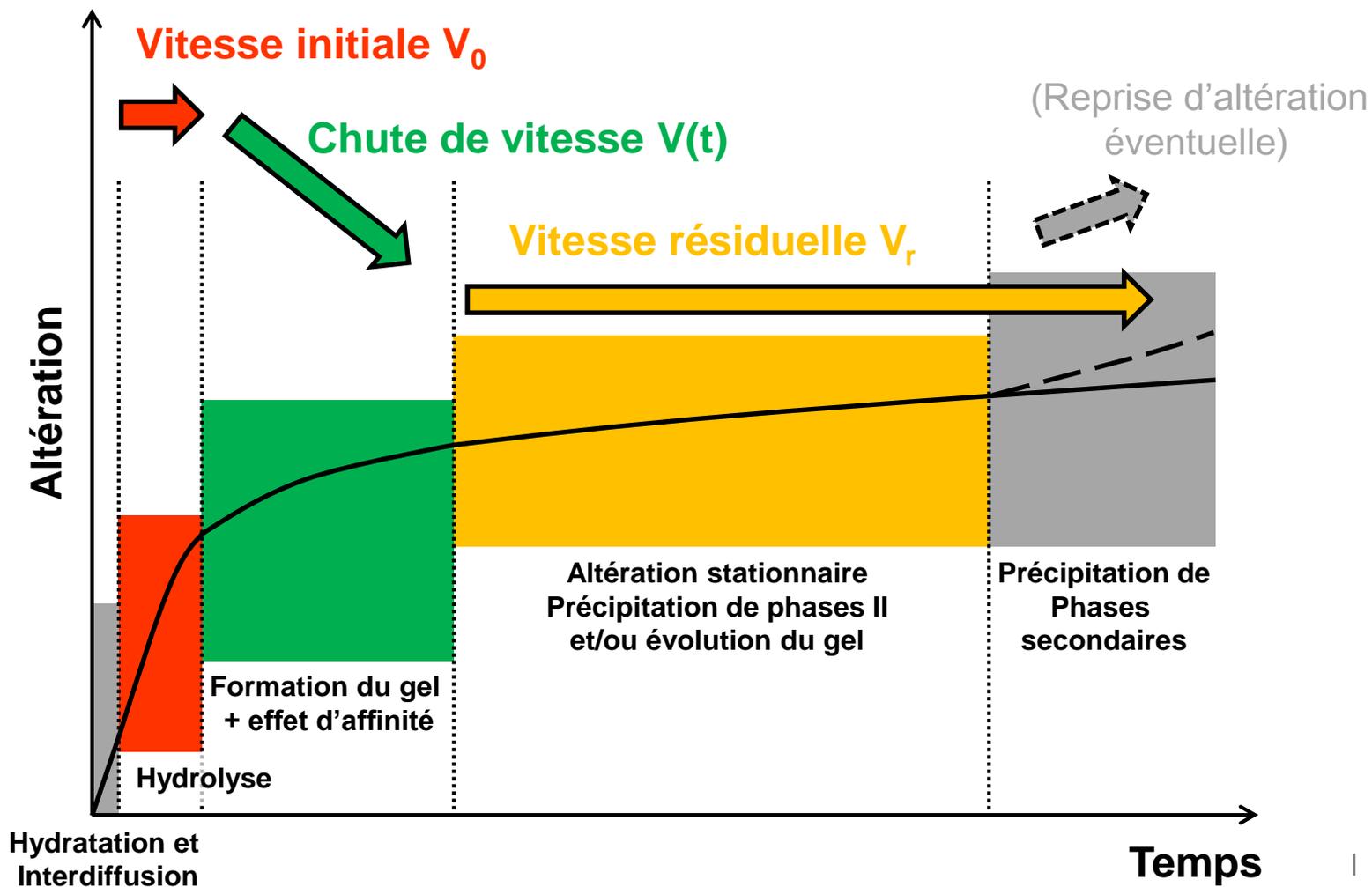
Projet CIGEO : Centre industriel de stockage géologique HA et MAVL



Situation géographique du centre de stockage de Bure



Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matrices de confinement
 → étude du comportement de verres borosilicatés en milieu aqueux



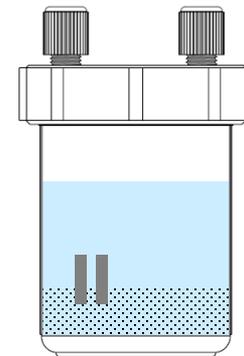
MATÉRIAU CONSIDÉRÉ : LE GEL

Composition du verre: International Simple glass.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂
Wt%	56.1	17.3	12.2	6.1	5.0	3.3
Mol%	60.1	16.0	12.6	3.8	5.7	1.7



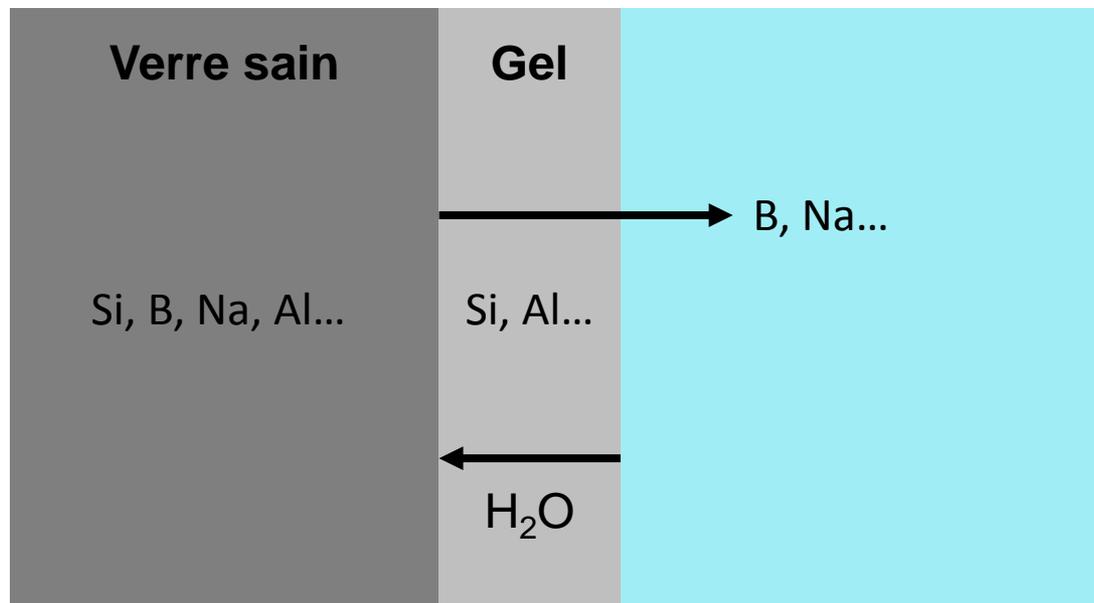
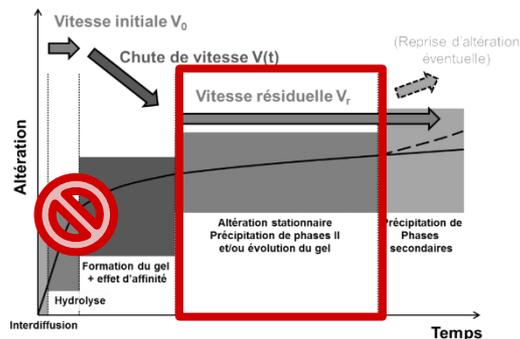
Composition simplifiée basée sur le SON68.



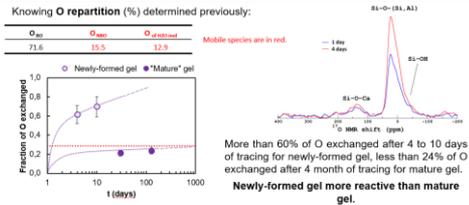
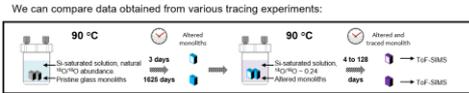
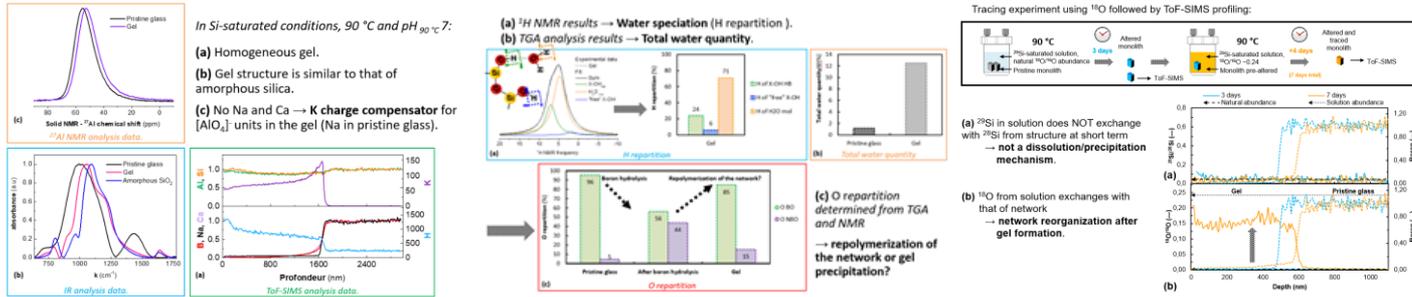
Solution de lixiviation: **pH 7, 90 °C, saturée en SiO₂.**



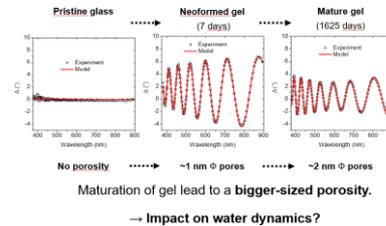
Formation de la pellicule de gel (pas d'hydrolyse du réseau silicaté).



MATÉRIAU CONSIDÉRÉ : LE GEL



Spectroscopic Ellipsometry experimental data were collected on pristine glass, newly-formed gel and mature gel:



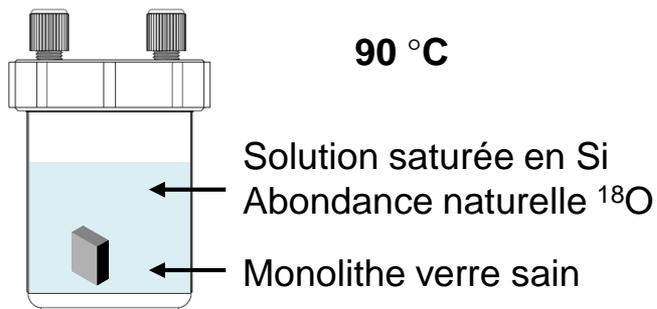
1. Kim, S. et al., Spectroscopic Ellipsometry Study of Thickness and Porosity of the Alteration Layer Formed on International Simple Glass Surface in Aqueous Corrosion Conditions, *npj Mater. Degrad.*, **2018**.

Gel caractérisé¹⁻⁴ :

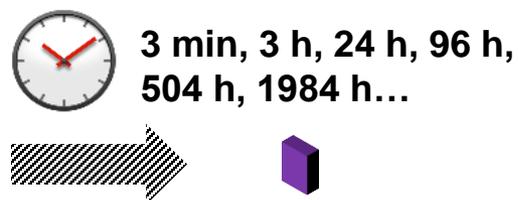
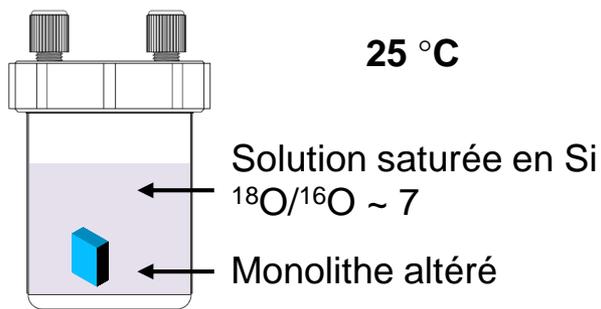
- Ne contient plus de B et de Na, moins de Ca, riche en Si.
- Degrés de polymérisation du réseau proche de celui du verre sain.
- Porosité avec taille moyenne de pore de 1 à 2 nm de diamètre.
- Réorganisation de la porosité au cours du temps → **impact sur la diffusion de l'eau ?**

1. M. Collin, M. Fournier, P. Frugier, T. Charpentier, M. Moskura, L. Deng, M. Ren, Jincheng Du, S. Gin – Structure of international simple glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions – NPJ MATERIALS DEGRADATION, 2 (2018)
 2. M. Collin, M. Fournier, S. Gin, T. Charpentier, M. Moskura – Impact of Alkali in Solution on Glass Alteration and Water Behavior in Nanoporous Altered Layer Paris – NPJ MATERIALS, 2 (2018)
 3. S. Gin, M. Collin, P. Jollivet, M. Fournier, Y. Minet, L. Dupuy, T. Mahadevan, J. Du, S. Kerisit – Dynamics of self-reorganization explains passivation of silicate glasses – NATURE COMMUNICATIONS (In press)
 4. D. Ngo, H. Liu, N. Sheth, R. J. L. Hallman, N. J. Podraza, M. Collin, S. Gin, S. H Kim – Spectroscopic Ellipsometry Study of Thickness and Porosity of the Alteration Layer formed at International Simple Glass (ISG) Surface in Aqueous Corrosion Conditions – NPJ MATERIALS DEGRADATION (In press)

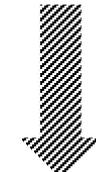
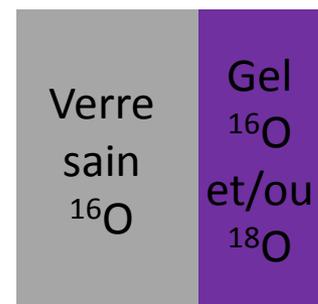
1. Formation du gel



2. Traçages isotopiques



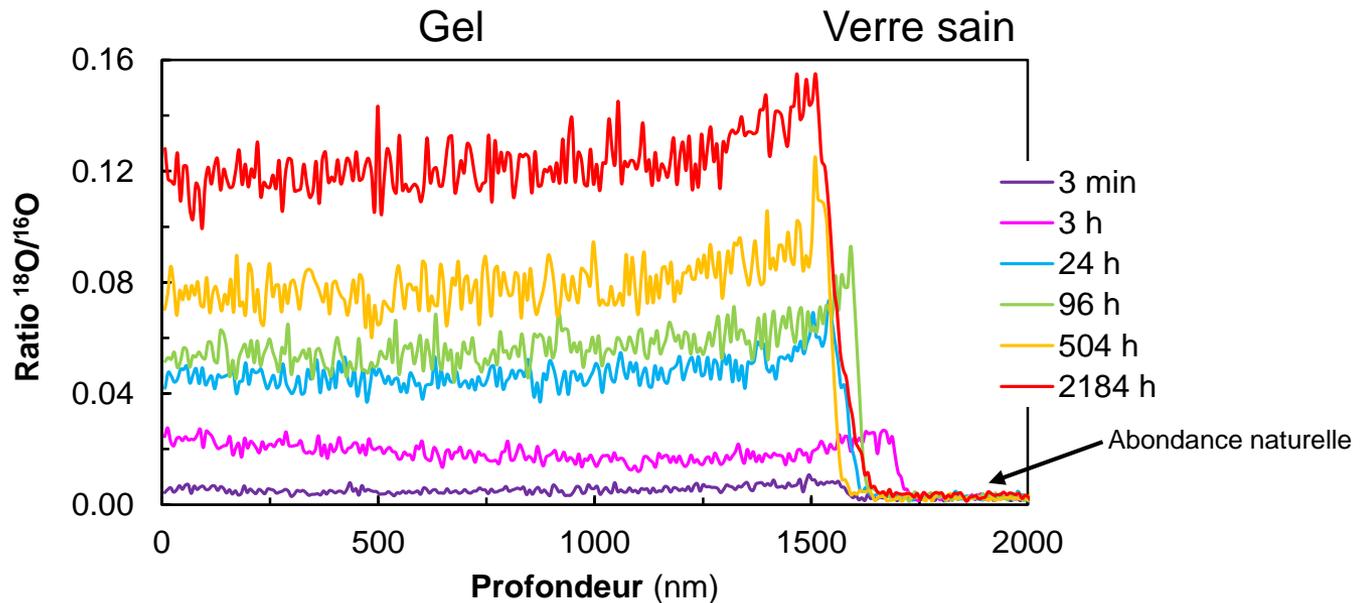
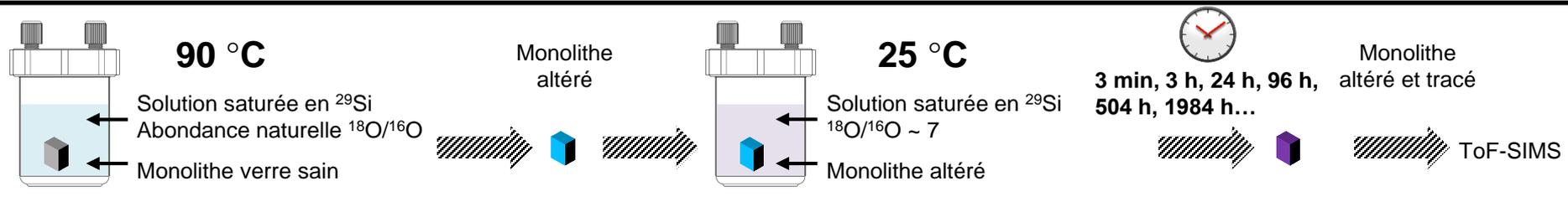
Monolithe altéré et tracé



ToF-SIMS pour
évaluer le ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

DYNAMIQUE DE L'EAU CONFINÉE : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

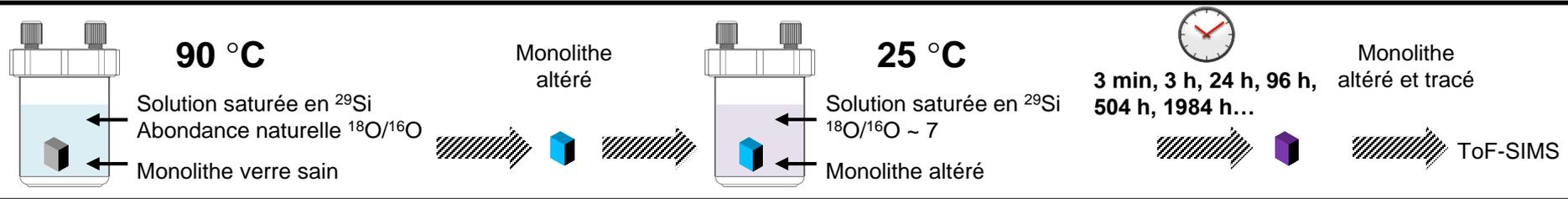
La dynamique est étudiée par des expériences de traçage :



- Profils plats → diffusion homogène.
- ^{18}O atteint l'interface avec le verre sain après 3 min de traçage → Présence de chemins préférentiels pour la **diffusion rapide de l'eau** jusqu'au verre sain.

DYNAMIQUE DE L'EAU CONFINÉE : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

La dynamique est étudiée par des expériences de traçage :



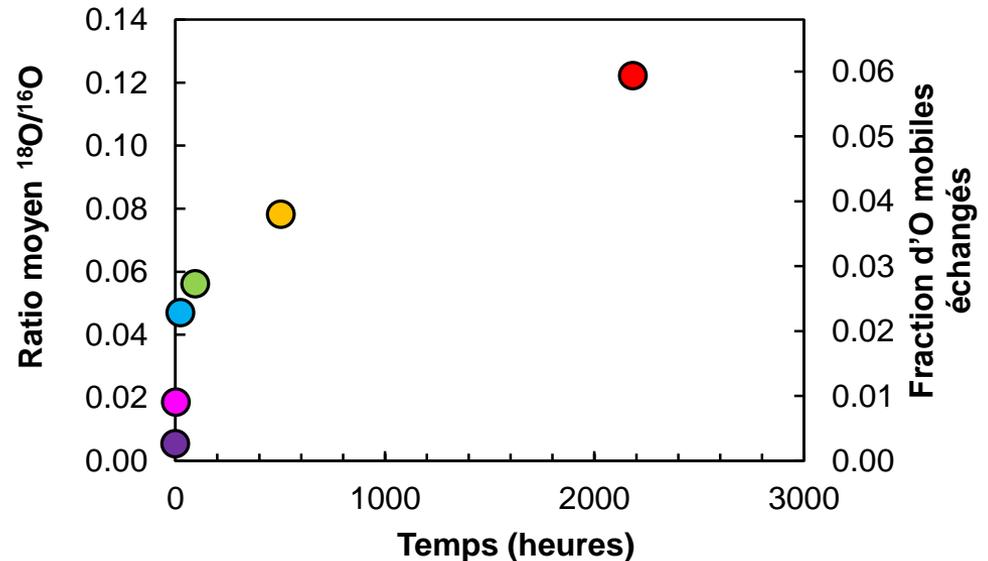
Calcul du ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ moyen à chaque échéance

Répartition des O dans le gel

O_{BO}	O_{NBO}	$\text{O}_{\text{H}_2\text{O mol}}$
71.6	15.5	12.9

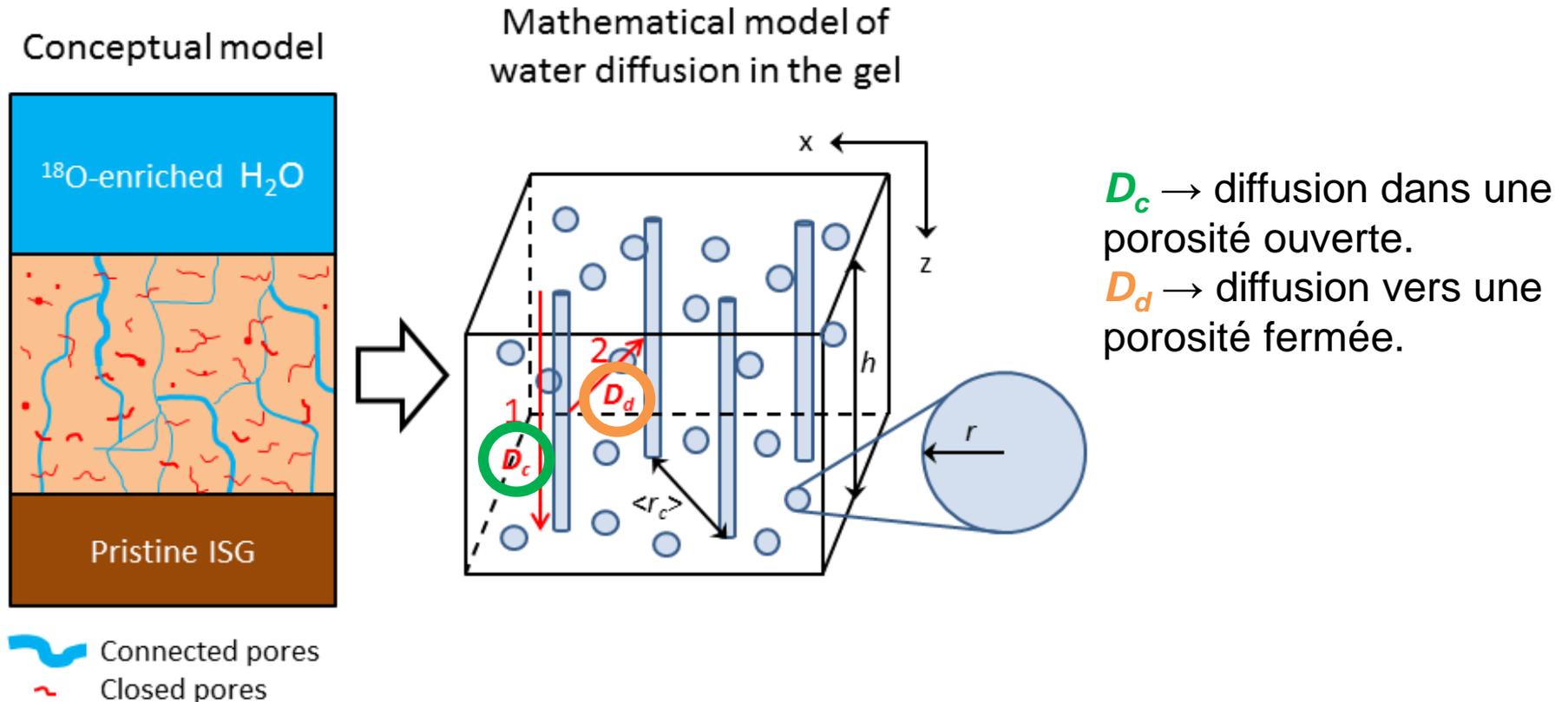
(Espèces mobiles en rouge)

Calcul de la fraction d'O mobiles échangés.



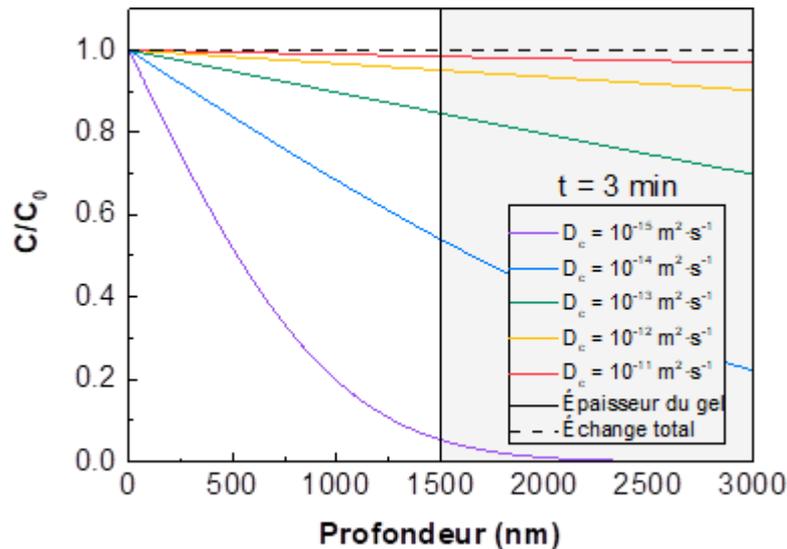
- Diffusion rapide de l'eau < 0,2% des O mobiles.
- L'échange des O mobiles restants est un processus lent à 25 °C : moins de 7% des O mobiles échangés après 3 mois.

Les données expérimentales sont implémentées dans un modèle mathématique¹ pour extraire des coefficients de diffusion :

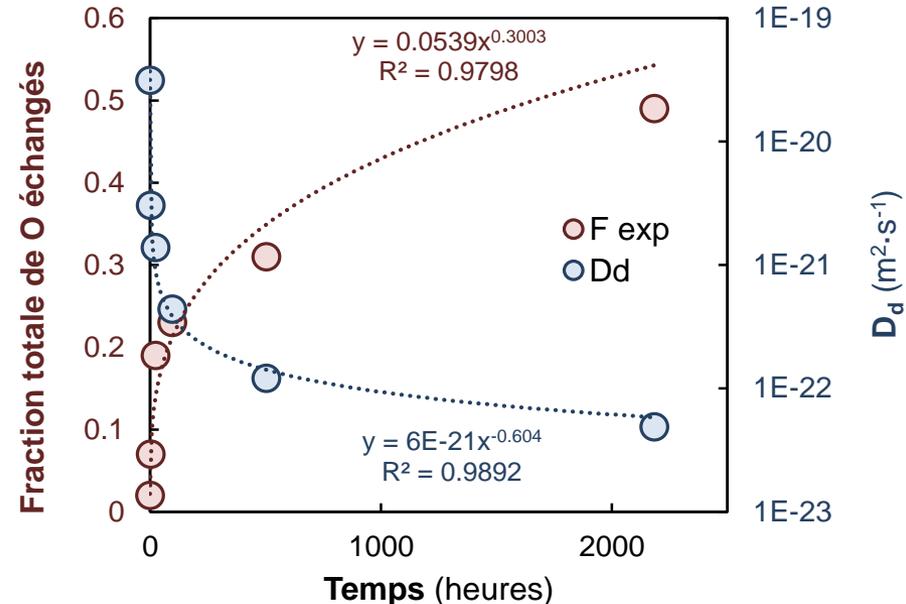


Représentation schématique du modèle mathématique considéré.

Les données expérimentales sont implémentées dans un modèle mathématique¹ pour extraire des coefficients de diffusion :



Calcul des valeurs de D_c à partir des données expérimentales.



Calcul des valeurs de D_d à partir des données expérimentales.

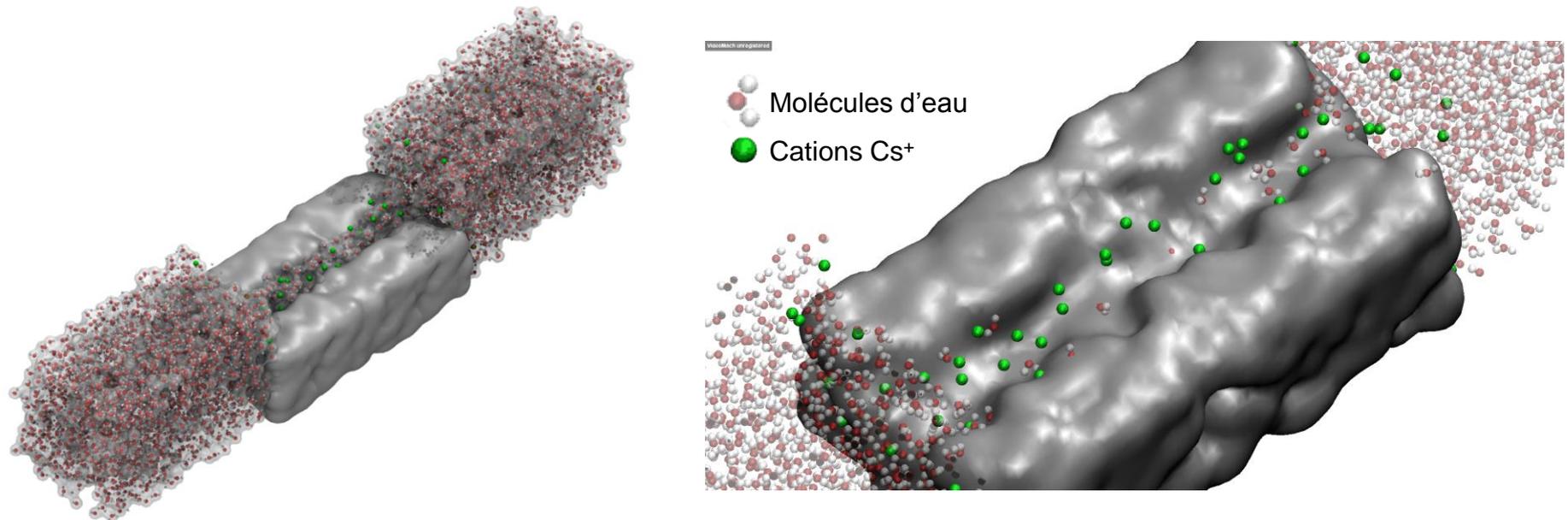
Deux coefficients de diffusion :

$D_c > 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \rightarrow$ 2 ordres de grandeur inférieurs à celui de la solution ($\sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

$D_d = 10^{-21} - 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \rightarrow$ 14 ordres de grandeur inférieurs \rightarrow diffusion réactive.

DYNAMIQUE DE L'EAU CONFINÉE : DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Analyse de la dynamique de l'eau nanoconfinée par simulation de DM → diffusion de l'eau dans un bloc de silice amorphe nanoporeux ($\Phi = 1$ nm):



Coefficient de diffusion de l'eau au sein du pore calculé par deux méthodes :

- En utilisant la solution analytique de la seconde loi de Fick¹ :

$$[O_w]_{\text{pore}} = \frac{[O_w]_{\text{bulk water}}}{l} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}$$

- En utilisant la relation d'Einstein :

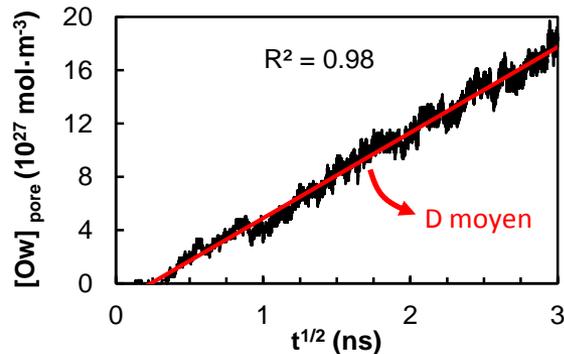
$$D = \frac{1}{2n} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{d\text{MSD}(\tau)}{d\tau}$$

1. Considérant les conditions aux limites $[O_w] = [O_w]_0$ pour $z = 0$, $d[O_w]/dz = 0$ pour de grand z , et la condition initiale $[O_w] = 0$ pour $z > 0$ à $t = 0$.

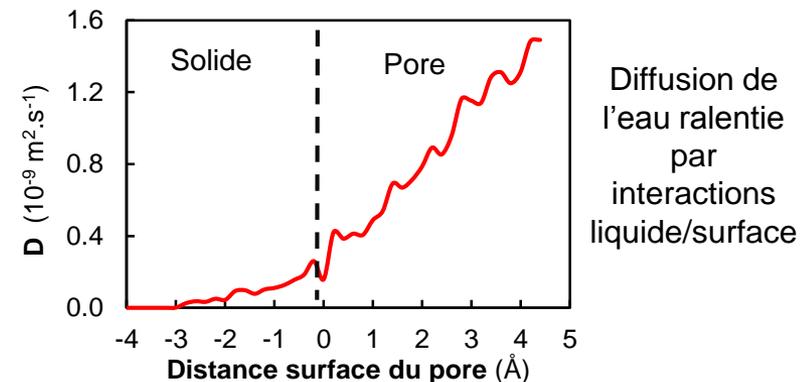
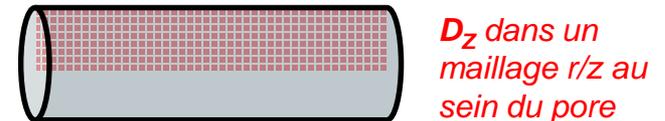
DYNAMIQUE DE L'EAU CONFINÉE : DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Analyse de la dynamique de l'eau nanoconfinée par simulation de DM → diffusion de l'eau dans un bloc de silice amorphe nanoporeux ($\Phi = 1$ nm):

Méthode 1 : Donne une valeur moyenne de diffusion dans le pore.



Méthode 2 : Donne des valeurs dans l'espace, possibilité de moyenner.



Coefficients moyens des deux méthodes sont cohérents : 0.05 à $0.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
~ 1 à 2 ordres de grandeur < à celui en solution, **proches de D_c**

Effet du nanoconfinement dans une porosité ouverte (DM) n'explique pas les très faibles coefficients de diffusion D_d : validation du modèle mathématique.

Deux types de porosités dans le gel :

- Ouverte avec $D_c > 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ MAIS $< 0,2 \%$ de la population d'O mobiles.
- Fermée avec $D_d < 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Gel formé en milieu saturé en Si, pH 7, sur verre ISG, autres compositions en autres milieux d'altération ?

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Marcoule | 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex
T. +33 (0)4 66 79 XX XX | F. +33 (0)4 66 79 XX XX

Direction de l'Energie Nucléaire
Département
DTCD/SECM/LCLT

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019