

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



www.cea.fr



Modélisation multi-échelle de l'altération des verres : Approches atomistiques et géochimiques

*GDR Verres
31 mars – 1^{er} avril 2014*

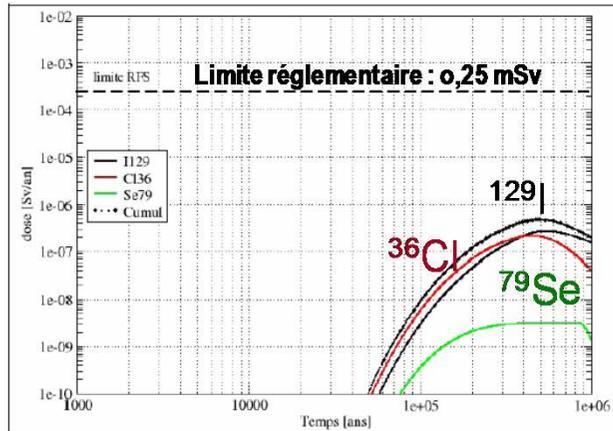
Yves MINET

GDR Verres – 31 mars – 1^{er} avril 2014

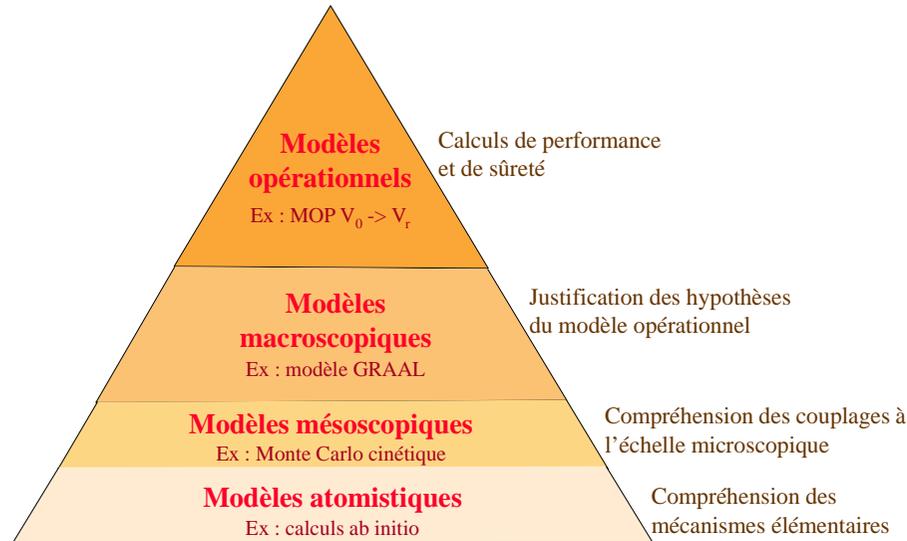
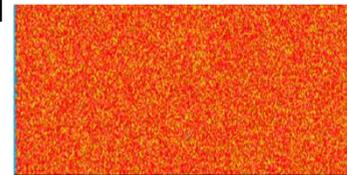
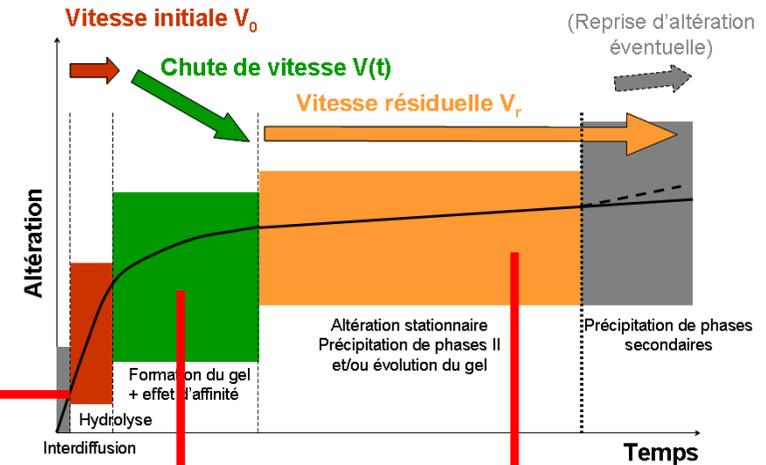
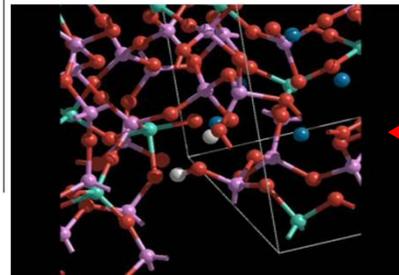
Altération par l'eau des matrices vitreuses

Approche multi-échelle – Modélisation et expériences

Calculs de relâchement



Modélisation *ab-initio* (200 atomes)
Mécanismes élémentaires d'altération (interdiffusion, hydrolyse)

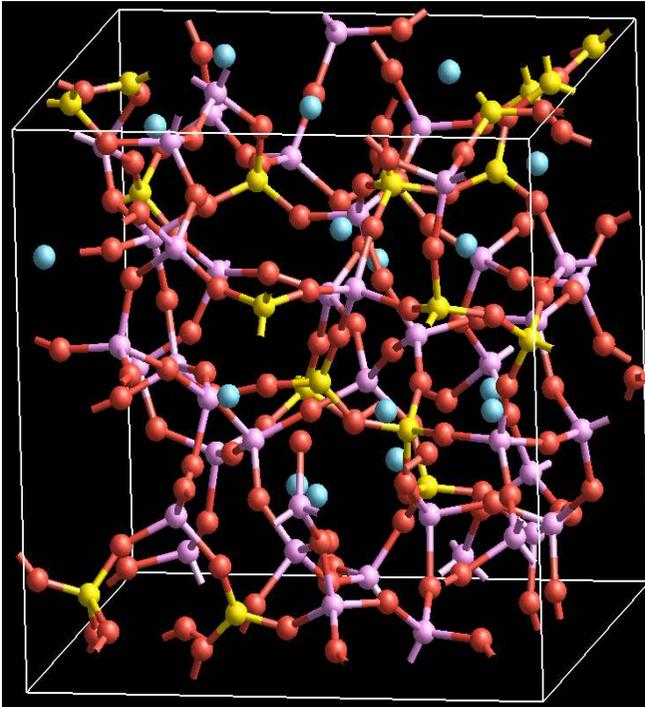
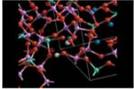


Simulation Monte Carlo (100 M atomes)
Formation de la couche d'altération (relations cinétique alt./ fermeture de porosité)

GRAAL (modélisation géochimique)
- Formation et instabilité thermo. d'une couche passivante
- Effet de la précipitation des phases secondaires (Ex.: applications sur R7T7 avec mat. d'environnement, sur un colis en stockage)

Simulations : *Ab initio* vs Monte-Carlo

Ab initio (DFT-GGA)



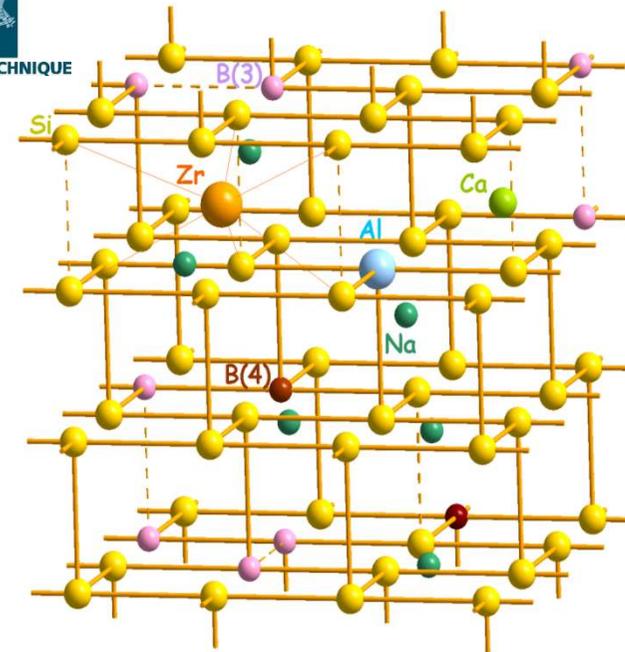
Ab initio: optimisation structurale

DM *ab initio* : identification des chemins de réaction de moindre énergie

Respect de l' état amorphe du verre

Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles, G. Geneste, F. Bouyer, S. Gin, (2006). *J. Noncrystalline Solids* **352**, (28-29), pp. 3147-3152

Monte Carlo cinétique



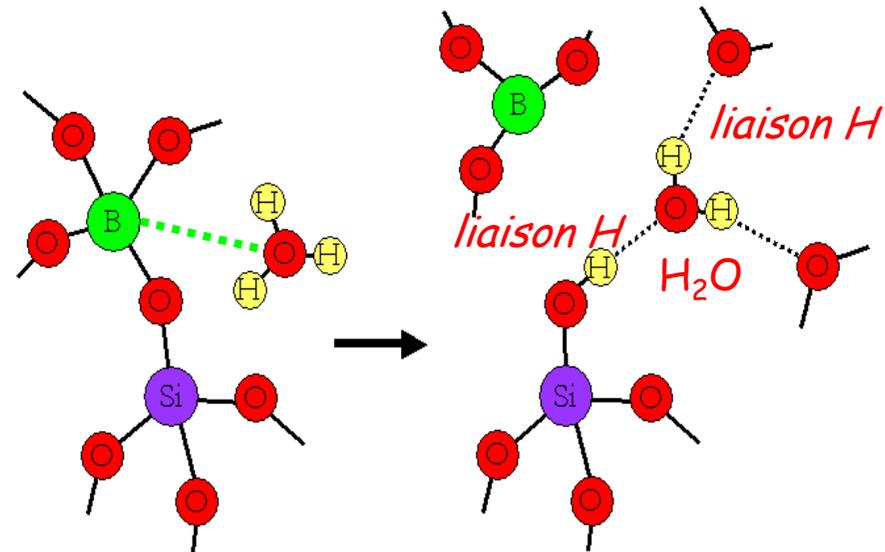
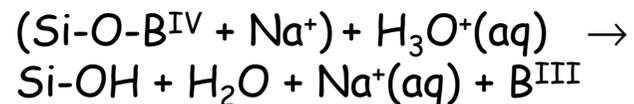
Distr. aléatoire des formateurs de réseau, modificateurs en positions interstitielles

Reactivité spécifiée par prob. de dissolution (dépend de la nature et de la connectivité)

Insight into silicate glass corrosion mechanisms, C. Cailleteau, F. Angeli, F. Devreux, S. Gin, J. Jestin, P. Jollivet, O. Spalla (2008). *Nature Materials* **7**, (12), pp. 978-983

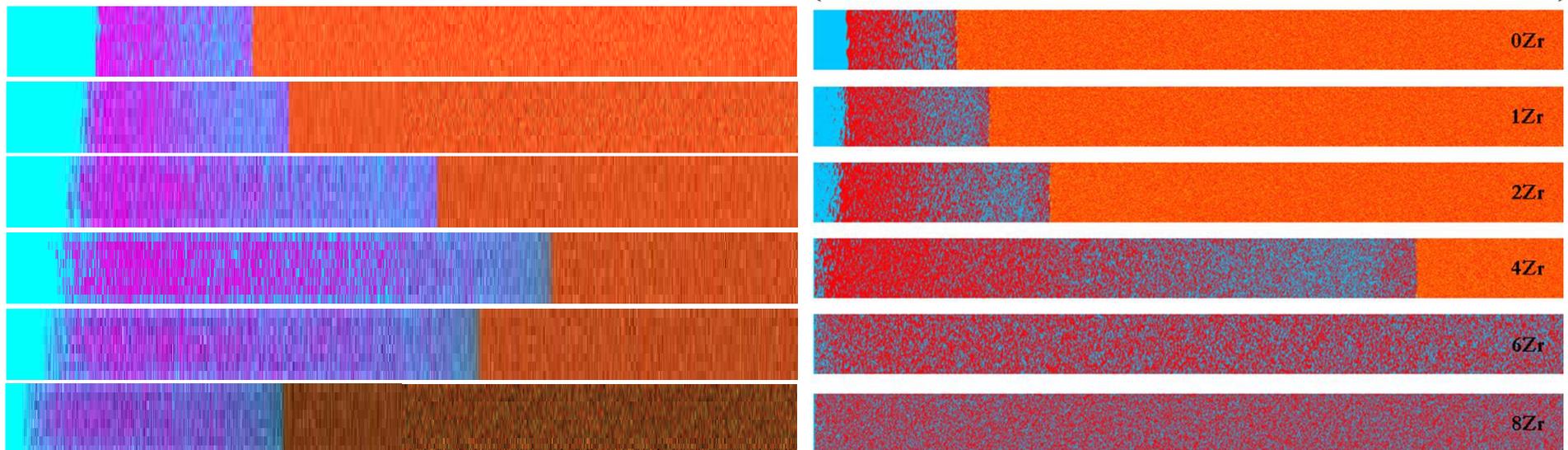
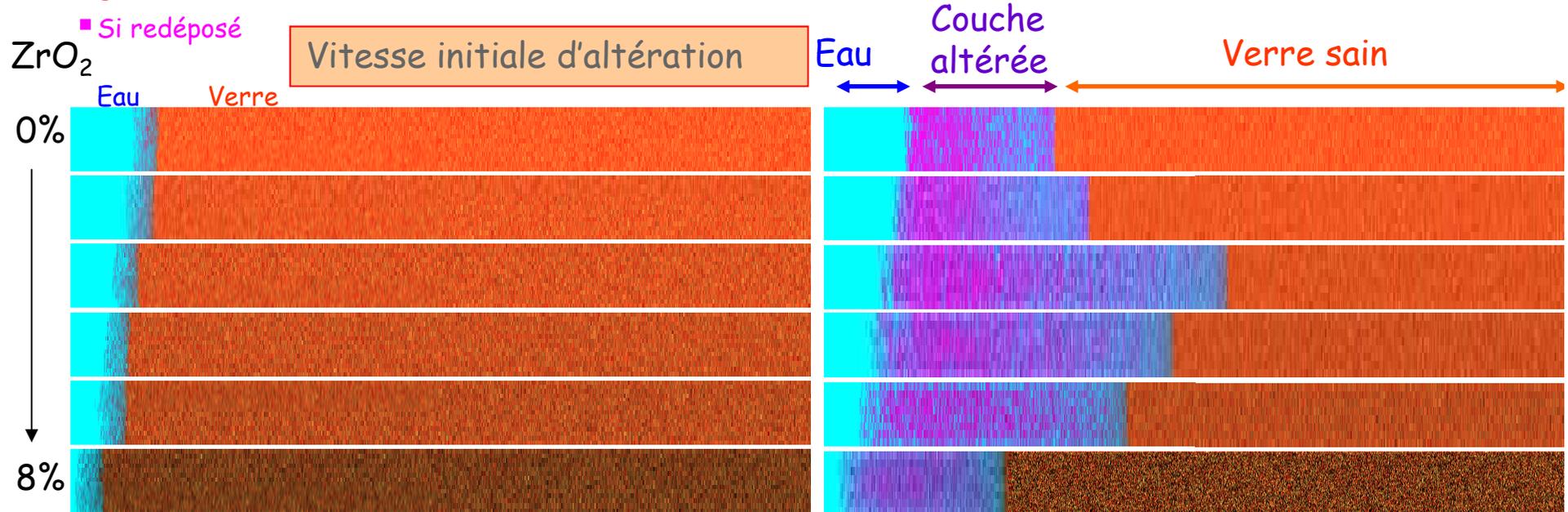
- ❑ Seulement un **petit nombre de sites** réactifs
-> eau rapidement maintenue sous forme moléculaire
(plus de dissociation) -> expérimentalement observé
- ❑ Hydrolyse -> **décroissance du désordre structurel**
(relaxation des contraintes)
- ❑ **Interdiffusion ≠ simple échange ionique**
(-> réactions d'hydrolyse)

Hydrolyse de la liaison Si-O-B^{IV} ->
modification de la connectivité du
réseau : B^{IV} -> B^{III}



Simulations Monte Carlo : Effet d'un élément insoluble pH8,5 – 90 C

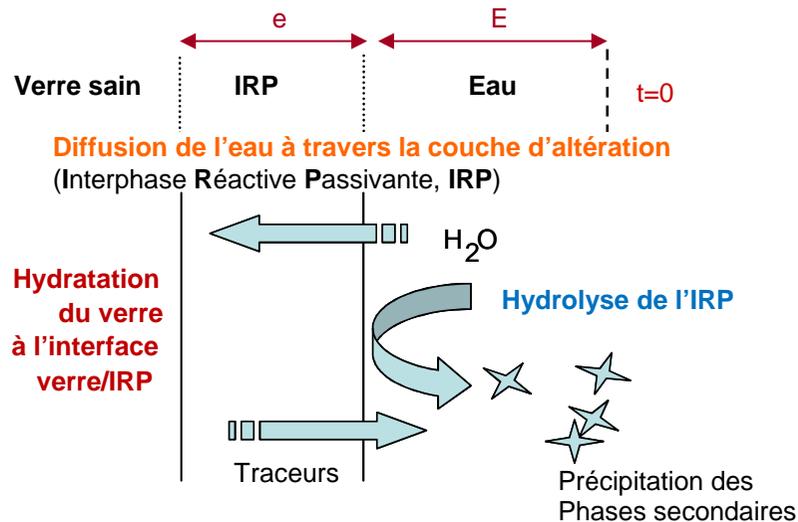
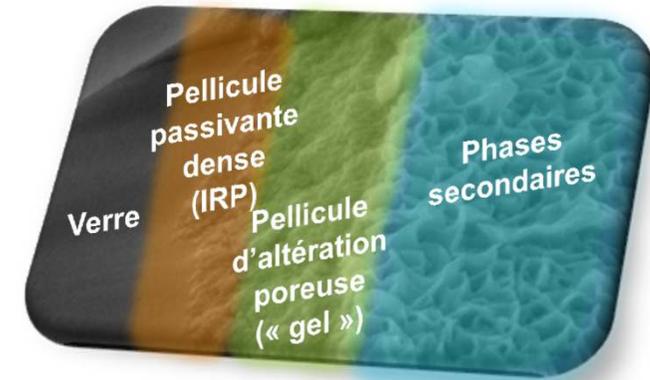
- H₂O
- Si
- Si redéposé
- B
- Zr



GRAAL : Glass Reactivity in Allowance for the Alteration Layer :
Couple le transport et la réactivité chimique

- diffusion dans et solubilité de la pellicule d'altération
- précipitation de phases secondaires

- Construit à partir de paramètres physico-chimiques élémentaires
- Validé au laboratoire + comparé analogues nat./archéo.
- Appliqué à différentes géométries et échelles de temps



Modélisation basée sur des paramètres physiques, déterminés expérimentalement :

- r_0 (vitesse d'hydrolyse de l'IRP)
- D_{IRP} (coefficient de diffusion)
- K_{IRP} (solubilité de l'IRP)
- K_{SiCa} , K_{SiAlCa} , ... (solubilités des pôles du gel)

SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model, P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J.-E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayrat, L. De Windt and G. Santarini (2008). J. Nucl. Mater. 380, (1-3), pp. 8-21

Code CHESS / HYTEC

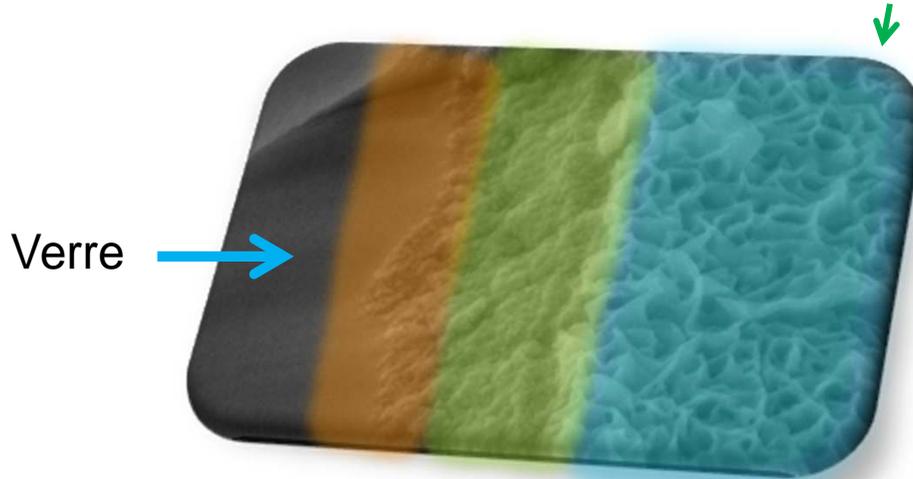
Mines-ParisTech

Modèle GRAAL

CEA



Phases secondaires cristallisées



Couche amorphe

IRP

Interphase
Réactive
Passivante

(Dense, passivant) épaisseur qq nm

Gel appauvri

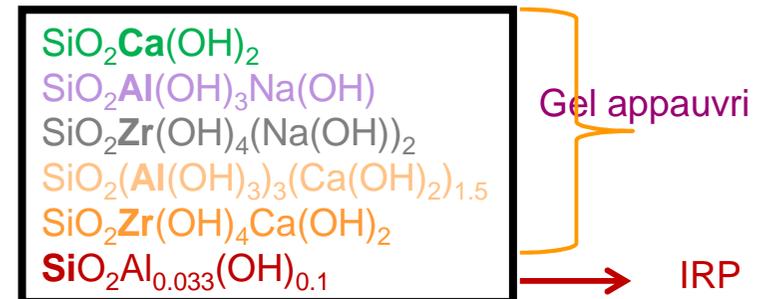
(poreux, non passivant)
Épaisseur qq μm

Equations de GRAAL : diffusion IRP (~nm)
Code HYTEC : transport en solution (bloc de verre, barrière).

	Phases secondaires cristallisées
Fe	Fe-silicate: $\text{Na}_{0.33}\text{Fe}_2\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Ni	Ni-silicate: $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Zn	Zn-silicate: $\text{Zn}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Mg	Mg-silicate: $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ Brucite: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Mg carbonates: MgCO_3
Ca	Ca carbonates: CaCO_3
Mo	Powellite: CaMoO_4
P	Hydroxylapatite: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

*Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms: Part 1. Experiments.
N. Rajmohan, P. Frugier, S. Gin, 2010, J. Chem. Geol. 279, p.106-119*

Couche amorphe = IRP + gel appauvri



Le modèle GRAAL : Equations

Variations d'épaisseur de l'IRP (x) fonction du coefficient de diffusion (D_{PRI}), de la vitesse initiale d'hydrolyse (r_0), du produit ionique de l'IRP (Q_{PRI}) et de la solubilité de l'IRP (K_{PRI}) :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_{PRI}}{x} - r_0 \left(1 - \frac{Q_{PRI}}{K_{PRI}} \right)$$

$$D_{PRI} = k' [OH^-]^{-n'} e^{\frac{-E_a'}{RT}}$$

$$r_0 = k [H^+]^{-n} e^{-E_a / RT}$$

1. IRP créée à partir du verre à une vitesse inversement proportionnelle à son épaisseur et proportionnelle au coefficient de diffusion D_{PRI} des ions solvatés (Na, B,...) vers la solution (loi de Fick appliquée avec approximation de gradient linéaire)
2. La théorie de l'état de transition s'applique pour modéliser la dissolution de l'IRP.
3. Le couplage chimie-transport se fait avec l'extérieur :
 - renouvellement de la solution, interaction autres solides (essais labo)
 - transport, dissolution et précipitation dans le verre et le milieu environnant

Le modèle GRAAL, c'est...

1. Un concept : la couche passivante
2. Une équation cinétique suffisamment simple pour être implémentée dans un code couplé chimie-transport
3. Une description chimique pour la couche amorphe (gel appauvri + IRP)
4. Un modèle lié aux bases de données qu'il utilise et aux choix des minéraux primaires et secondaires.

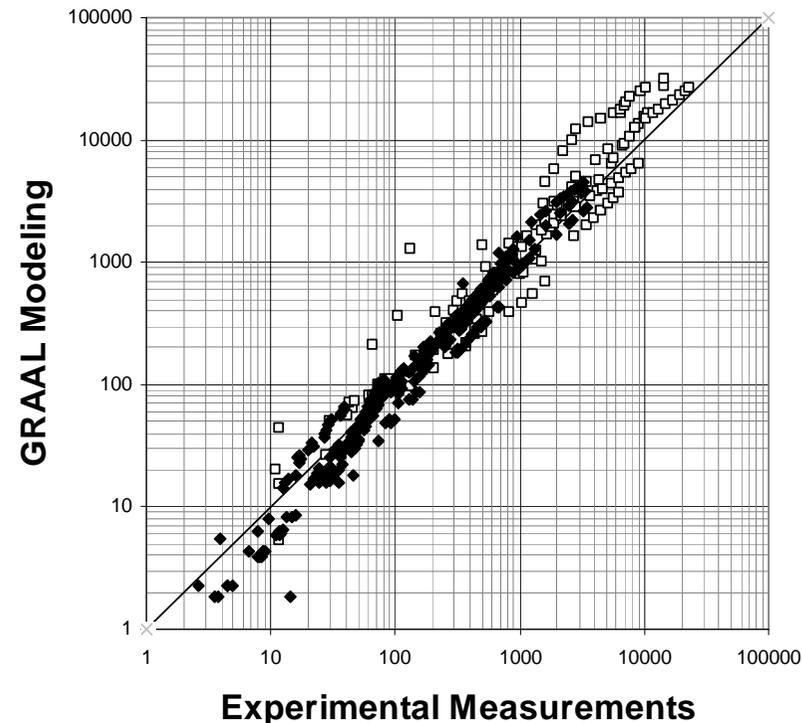
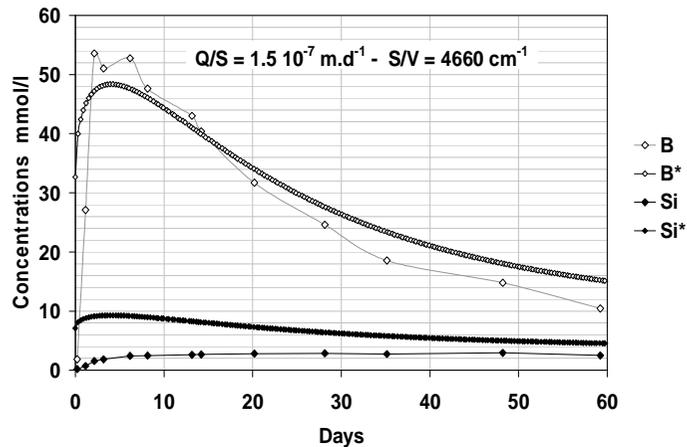
Application du modèle GRAAL : Effet du renouvellement de l'eau pure (S/V et Q/S)

Validation expérimentale : 31 essais, 350 mesures – 90°C

S/V (surf^{ce} verre/vol. solⁿ) = 0,5 – 5000 cm⁻¹

4 essais statiques

27 essais renouvelés Q/S (débit surfacique) = 10⁻⁷ – 10⁻¹ m/j

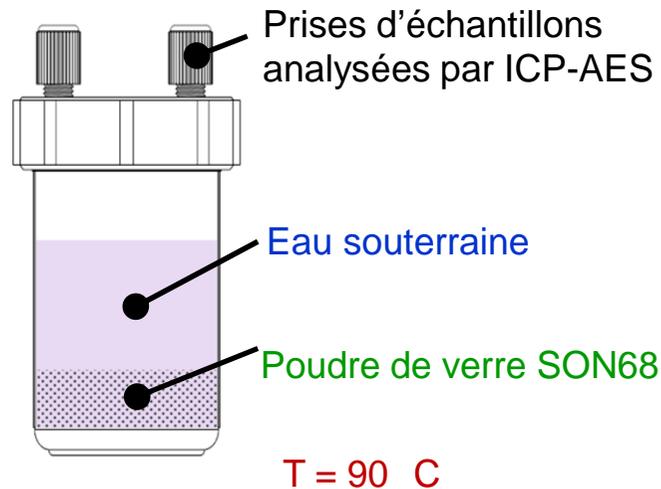


Mass of altered glass
based on total boron
release for each data
point (mg of glass)

Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water.
P. Frugier, T. Chave, S. Gin and J.-E. Lartigue (2009). *J. Nucl. Mater.* **392** (3), pp. 552-567

Analytic implementation of the GRAAL model: Application to a R7T7-type glass package in a geological disposal environment.
Y. Minet, B. Bonin, S. Gin and P. Frugier (2010). *J. Nucl. Mater.* **404** (3), pp. 178-202

Application du modèle GRAAL : Effet de composition de l'eau souterraine



Composition eau souterraine à 90 C, mg/l

Si	Na	K	Ca	Mg	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	pH _{90°C}
2.81	168	97.7	345	158	1241	173	96	6.01

SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	Others
45.1	13.9	10.1	2	4.9	4	1	17.3

Composition verre, % oxydes (massique)

S/V cm ⁻¹	Concentration Mg
3,3	Inchangée: [Mg] = 6,5 mmol/l
10	Inchangée: [Mg] = 6,5 mmol/l
3,3	[Mg] = 2,5 mmol/l
3,3	[Mg] = 20 mmol/l

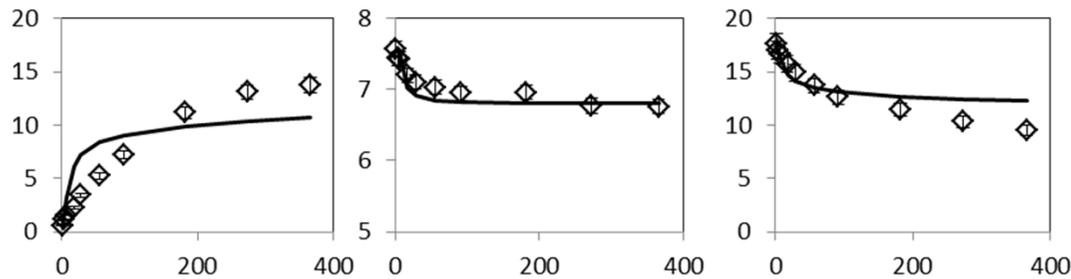
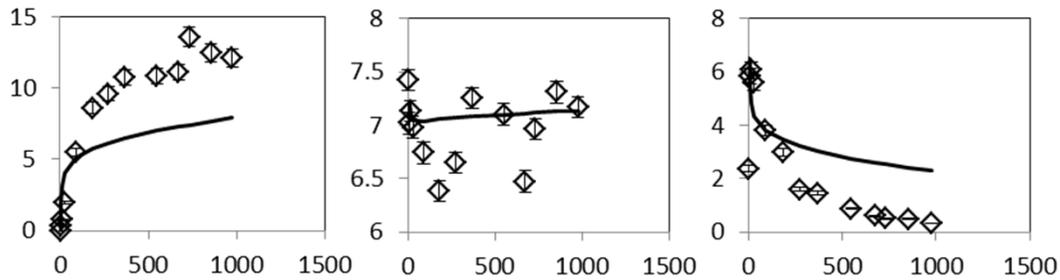
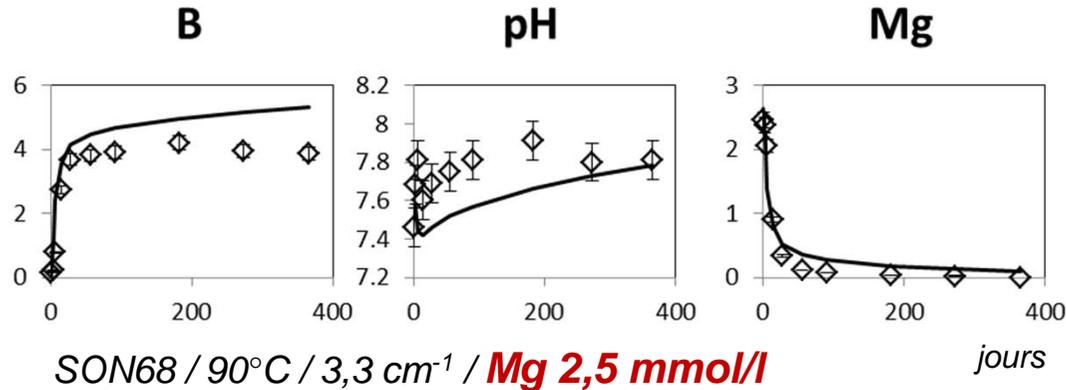
4 essais

2 paramètres

- concentration en **[Mg]**
- **S/V** (rapport surface de verre sur volume de solⁿ)

Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass, P. Jollivet, P. Frugier, G. Parisot, J.P. Mestre, E. Brackx, S. Gin, S. Schumacher (2012). J. Nucl. Mater. 420 (1-3), pp. 508-518.

Effet de la concentration initiale en Mg



- Précipⁿ Mg : consomme OH⁻
 - pH ↗ : favorise précipⁿ silicate de Mg.
- $$Q_{\text{Mg-silicate}} = \{\text{SiO}_{2(\text{aq})}\}^x \{\text{Mg}^{2+}\}^y \{\text{OH}^{-}\}^{2y}$$

Précipitation silicate Mg : pilote l'altération du verre (dans ce cas)

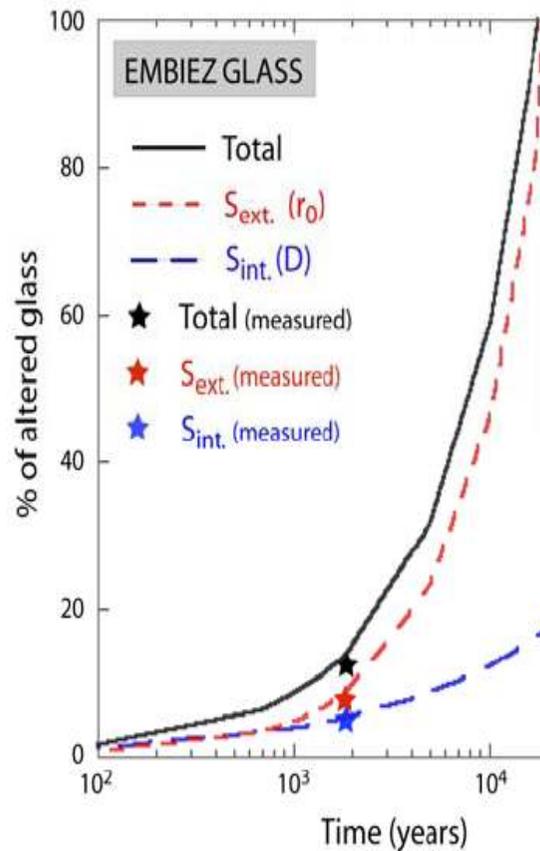
Le modèle GRAAL : Comparaison sur le long terme Apport des verres archéologiques (1800 ans)

- Expériences au laboratoire sur verres de même composition : même mécanismes d'altération que les verres borosilicatés
- 1800 ans : accord modèle / expérience

Caractérisation des fissures :

Epaisseur pellicules d'altération : proportionnelle taille fissures

Altération : 100-1000 fois plus faible dans les fissures qu'à la surface ext.



Long-term modeling of alteration-transport coupling: Application to a fractured Roman glass, A. Verney-Carron, S. Gin, P. Frugier and G. Libourel (2010). Geochimica et Cosmochimica Acta, 74 (8), pp. 2291-2315.

- Modélisation atomistique à différentes échelles →
 - Identification des mécanismes élémentaires d'altération
 - Interdiffusion eau/alcalins
 - Hydrolyse/recondensation
 - Evolution de la couche altérée
 - Validation :
 - Cinétique d'altération à différents progrès de réaction
 - Observation de la couche altérée à différentes échelles
- Modélisation géochimique →
 - Hypothèses quant aux mécanismes pilotes de l'altération
 - Formation /Evolution de l'Interphase Réactive Passivante
 - Précipitation de phases secondaires
 - Validation :
 - Essais de laboratoire à différents progrès de réaction
 - Analogues naturels et archéologiques (100 ans → 10 Ma)