



HAL
open science

Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium

Céline Cailleteau

► **To cite this version:**

Céline Cailleteau. Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT : . pastel-00004828

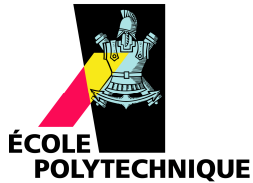
HAL Id: pastel-00004828

<https://pastel.hal.science/pastel-00004828>

Submitted on 21 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de :
Docteur de l'École polytechnique
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par Céline CAILLETEAU

**Influence de la morphologie du gel sur la
cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle
du calcium et du zirconium**

Thèse soutenue le 2 décembre devant le jury composé de :

- Georges CALAS	Président
- Olivier DIAT	Rapporteur
- Roland HELLMANN	Rapporteur
- Marc AERTSENS	Examineur
- Philippe BARBOUX	Examineur
- François DEVREUX	Directeur de Thèse
- Frédéric ANGELI	Invité
- Olivier SPALLA	Invité

Remerciements

Laxmi m'apportera probablement la prospérité mais ce qui est sûr et certain, c'est que depuis quatre ans, Ganesh veille sur moi...en tout cas, merci François.

François Devreux m'a encadrée durant ces trois années. Je tiens à le remercier pour sa grande disponibilité malgré les 2h40 de TGV qui séparent Paris et Avignon. Ses conseils avisés et ses suggestions pertinentes m'ont permis de mener à bien ces travaux de thèse.

Frédéric Angeli a eu la lourde tâche de me suivre au quotidien à Marcoule. Ses encouragements m'ont été d'un grand soutien. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Olivier Spalla m'a initiée à la diffusion des rayons X aux petits angles malgré les nombreux aléas techniques. Son intérêt pour le sujet et son enthousiasme m'ont été d'un grand réconfort durant ces trois années.

J'exprime toute ma reconnaissance à Olivier Diat et Roland Hellmann d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je remercie Marc Aerstens et Philippe Barboux d'avoir participé au jury ainsi que Georges Calas de l'avoir présidé.

Je tiens aussi à remercier Stéphane Gin, chef du Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme de m'avoir accueillie pendant trois ans (et merci pour la balade en Velib dans Paris) et François Ozanam, chef du laboratoire de Physique de la Matière Condensée, de m'avoir recueillie au cours des trois derniers mois précédant ma soutenance.

Mes remerciements vont ensuite à l'homme de l'ombre, Patrick Jollivet qui s'est intéressé à mes travaux et qui a eu la gentillesse de m'accompagner au LLB durant le week-end de Pâques. Par la même occasion, je remercie Jacques Jestin pour sa disponibilité et sa patience lors de ces expériences de diffusion de neutrons.

Merci à Thibault Charpentier qui m'a fait découvrir le temps d'une journée la RMN du solide. Je tiens aussi à remercier Wahid Sakaly du CP2M pour les clichés MET et Laurent Duffour de Biophy Research pour les profils ToF-SIMS.

Quelqu'un m'a dit que ce dernier exercice était surtout l'occasion de dire merci aux membres de son laboratoire alors : Un grand merci à Chantal et Florence qui ont comme particularité d'être de bonne humeur 24 heures sur 24 et d'être toujours prêtes pour un petit footing. Je tiens aussi à les remercier ainsi que Frédéric pour le pique-nique surprise organisé lors de mon départ. Merci à Nadine d'avoir résolu les nombreux problèmes administratifs durant la thèse et la post-thèse. Je remercie Pierre d'avoir pris de son temps pour répondre à mes nombreuses questions et je crois que je lui dois un gâteau pour une histoire d'alim' grillée. Frédéric m'a donné un très bon conseil pour gérer les présentations orales « prendre un verre de vin », très bon conseil, merci ;-). Je souhaite bon courage à Yves dans sa nouvelle maison. Ces

Remerciements

trois années passées à Marcoule n'auraient pas pu être aussi agréables sans la présence de mes deux vieux du Muppet-Show : Jean-Pierre (Pense à fixer une date pour un week-end dans le petit cabanon au bord du lac !!!) et Chouchou (Mon balibalan ? : Paroles encore des paroles...). Merci à Dominique pour sa bonhomie et à Géraldine pour sa disponibilité. Je tiens aussi à remercier Jean-Eric pour son aide et ses conseils et Nicole pour ses nombreuses paroles réconfortantes. Mes remerciements vont maintenant à Mehdi qui m'a été d'un grand soutien pour résoudre les problèmes d'informatique en tout genre. Je dis un grand merci aux thésards, post-docs et autres fourmis ouvrières : Tony, expert en Mozinor, Tutti frutti, youtube et en « c'est pas faux... », Aurélie et Laure, mes deux compagnes de piscine et de voiture, David qui m'a supportée durant la rédaction, Boris et p'tit Bruno à qui je souhaite bonne chance pour la dernière ligne droite, Delphine, Sylvain, Léo, Cyril et Guillaume. Et merci aux membres du PMC et plus particulièrement Alexis et Thomas qui ont été d'agréables collègues de bureau.

Maintenant, je tiens à remercier mes amis et les membres de ma famille qui m'ont hébergée de nombreuses fois, emmenée à « l'autre bout du monde » et qui ont écouté la plainte du phoque en Alaska : Dr Claire et Dr Agnès, Caroline, Fabien, Kro, Emilie, Olivier, Aurélien, Nicolas, Sébastien, Wolfram, Joëlle, Serge, Elodie, Stéphane, Audrey et Benoît. Un grand merci à mes parents, Bernard et Jocelyne ainsi qu'à mon frère Jérémy et sa compagne Isabelle qui m'ont soutenue au quotidien dans cette aventure et qui ont cru en moi.

Résumé

Cette étude s'inscrit dans la problématique du comportement à long terme des verres de confinement des déchets nucléaires. Lors de l'altération d'un verre par l'eau, une pellicule d'altération poreuse, hydratée et principalement amorphe (aussi appelée gel) se forme à sa surface. Ce gel, qui résulte du départ des éléments les plus solubles et de réactions d'hydrolyse et de recondensation du silicium, peut dans certaines conditions, limiter très fortement les échanges entre le verre et la solution. Notre hypothèse pour expliquer ce phénomène est la fermeture de la porosité du gel. Cette thèse présente une approche originale de l'altération des verres silicatés, décrite habituellement selon des considérations de thermodynamique chimique, et met en avant l'influence des transformations morphologiques du gel sur le ralentissement de la cinétique de dissolution.

Dans le cadre de nos expériences, la composition du verre nucléaire R7T7, étant trop complexe pour permettre d'isoler l'effet d'un de ses constituants sur la cinétique globale d'altération du matériau, nous avons eu recours à des compositions plus simples. En effet, les verres étudiés dans cette thèse sont du type $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2$. Ces constituants correspondent aux différentes catégories d'éléments présents dans les verres nucléaires, que l'on peut classer selon leur réactivité avec l'eau : solubles (B, Na), partiellement solubles (Si, Ca) et très peu solubles (Zr). Durant nos travaux, deux séries de verres ont été synthétisées en effectuant des substitutions par quantités croissantes de CaO à Na_2O d'une part, et de ZrO_2 à SiO_2 d'autre part.

Pour commencer, nous nous sommes intéressés aux effets spécifiques du calcium et du zirconium sur la cinétique d'altération. D'une part, nous avons observé que la substitution du calcium au sodium améliore la réticulation du réseau vitreux, aboutissant par extension à une diminution du degré final d'altération. D'autre part, en ce qui concerne le zirconium, nous avons constaté que sa présence limite l'hydrolyse du silicium situé dans son proche environnement et conduit à des vitesses initiales d'altération d'autant plus faibles que la teneur en zirconium dans le verre est élevée. En revanche, la présence de cet élément insoluble (Zr), ayant aussi pour effet de retarder la chute de la vitesse d'altération, conduit paradoxalement à une forte augmentation du degré d'altération.

Afin d'expliquer cet effet a priori surprenant, la morphologie des gels a été sondée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Ces expériences ont mis en évidence la réorganisation du réseau poreux du gel au cours de l'altération et montrent que cette réorganisation est limitée par l'augmentation de la teneur en zircone. Ceci suggère que c'est la restructuration du gel qui est à l'origine de la très forte chute de vitesse d'altération observée dans les verres à faible teneur en zircone.

Cette hypothèse a, par ailleurs, été confirmée à l'aide de plusieurs autres techniques

Résumé

expérimentales. Le suivi de la pénétration d'un colorant et de traceurs isotopiques dans le gel par spectrométrie de masse (technique TOF-SIMS) ainsi que l'expérience de diffusion de neutrons avec variation de contraste par échange de solvant (H_2O-D_2O) ont montré que la porosité se fermait dans le verre sans zircon, alors qu'elle restait ouverte dans les verres aux fortes teneurs en zircon.

Ces expériences, couplées avec des simulations de type Monte Carlo, ont permis d'établir clairement un lien entre la morphologie du gel et la cinétique d'altération pour cette série de verres simplifiés, simulant les compositions des verres d'intérêt nucléaire.

Abstract

This study is related to the question of the long-term behaviour of the high-level activity nuclear waste confinement glass. In contact with water, a hydrated amorphous silica layer, known as the “gel” is formed at the glass surface. This gel results from the departure of the most soluble elements and from the mechanisms of hydrolysis and recondensation of the silicate (siloxane ?) bonds. In certain conditions, the gel can limit the exchanges between the glass and the solution. Our hypothesis to explain this phenomenon is the closure of the gel pores. This thesis actually presents an original insight into silicate glass alteration, usually described by chemical thermodynamic considerations, and highlights the impact of morphologic transformations in the glass alteration layer on the slowing down of the leaching kinetics.

Since the composition of the actual nuclear waste glasses is too complex to isolate the influence of one specific element on the global leaching kinetics, it is preferable to use simpler glasses. Consequently, we studied five oxide based glasses $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2$. They correspond to the different categories of nuclear glass components, and can be classified according to their reactivity with water as soluble (B, Na), partially soluble (Si, Ca) and insoluble (Zr). Two series of glasses were synthesized by substituting CaO for Na₂O on the one hand and ZrO₂ for SiO₂ on the other hand.

In the first place, we looked into the calcium and zirconium specific impacts on the leaching kinetics. The substitution of sodium for calcium was found to improve the reticulation of the vitreous network, inducing a decrease in the final degree of corrosion. Concerning zirconium, we observed that it prevents the dissolution of nearby silicon, which leads to a decrease of the initial dissolution rate. However, the presence of this insoluble element delays the drop of the alteration rate and leads paradoxically to an increase in the alteration degree.

In order to explain this unexpected behaviour, the glass alteration layer morphology was investigated by small-angle X-ray scattering. These experiments highlighted the restructuring of porous network during the glass alteration process and showed that the restructuring is limited by the increase of the zirconia content. This suggests that the restructuring of the glass alteration layer is at the origin of the major drop in the alteration rate observed for the low zirconia content glasses.

Besides, this hypothesis has been demonstrated with various experimental techniques. Both time-of-flight secondary-ion mass spectroscopy (TOF-SIMS) that provides an evaluation of dye penetration into the gel pores and neutron scattering with index matching by exchange of H₂O-D₂O mixture showed that the porosity closed during the course of corrosion in the glass without zirconia, but remained open in the high zirconia-content glasses.

These experiments, associated to numerical simulations at mesoscopic scale by a Monte

Abstract

Carlo method, clearly establish a relationship between the gel morphology and alteration kinetics for these series of simplified glasses simulating the nuclear glass composition.

Table des matières

Introduction.....	15
Chapitre 1. Structure et altération des verres borosilicatés.....	21
1. Généralités sur la structure	21
2. Mécanismes élémentaires d'altération	23
3. Etudes structurales du gel.....	28
4. Modélisation de la cinétique d'altération	30
4.1. Fondements théoriques des modèles cinétiques	30
4.2. Modèle cinétique : Approche thermodynamique.....	31
4.3. Limite des modèles cinétiques.....	33
5. Conclusions de Chapitre	34
Chapitre 2. Préparation et caractérisation des verres	37
1. Description des verres étudiés	37
2. Préparation des poudres et des pastilles	38
3. Caractérisation physique	39
4. Etude structurale par RMN.....	39
5. Conclusions de Chapitre	42
Chapitre 3. Cinétiques d'altération.....	45
1. Protocoles expérimentaux.....	45
2. Influence du calcium sur la cinétique d'altération.....	49
2.1. Régime initial	50
2.2. Cinétique d'altération.....	53
3. Influence du zirconium sur la cinétique d'altération.....	55
3.1. Régime initial	56
3.2. Cinétique d'altération.....	58
4. Lien d'affinité entre le calcium et le zirconium.....	62
5. Conclusions de Chapitre	64

Chapitre 4. Evolution de la morphologie du gel au cours de l'altération.....	69
1. Principe de la technique de diffusion centrale de rayonnement.....	69
1.1. Principes généraux	69
1.2. Facteur de forme.....	72
2. Instrumentation et traitement des données.....	73
2.1. Instrumentation.....	73
2.2. Traitement des données	74
3. Etudes antérieures.....	78
4. Evolution de la morphologie du gel à pH 7.....	79
5. Morphologie du gel en fin d'altération à pH 8.....	82
6. Effet du pH sur la morphologie en milieu neutre et basique	83
7. Etude de la couche altérée en milieu acide.....	84
8. Conclusions de Chapitre	87
Chapitre 5. Mécanisme responsable du blocage de l'altération	91
1. Mesures des surfaces spécifiques : Comparaison BET-SAXS.....	91
2. Imprégnation de colorant et traçage isotopique par TOF-SIMS.....	92
2.1. Principe de la technique et traitement des résultats	93
2.2. Résultats.....	95
3. Diffusion des neutrons aux petits angles avec variation de contraste.....	103
3.1. Mode opératoire.....	104
3.2. Instrumentation et traitements des résultats	105
3.3. Résultats.....	107
4. Microscopie électronique à transmission (MET)	111
5. Conclusions de Chapitre	116
Chapitre 6. Modélisation Monte Carlo.....	121
1. Principes de la modélisation	122
1.1. Structure du verre.....	122
1.2. Réactivité des verres	123
1.3. Déroulement des simulations Monte-Carlo	125
2. Calcul du facteur de structure.....	126

Table des matières

2.1.	Principe.....	126
2.2.	Théorème de Babinet.....	126
2.3.	Limitation du calcul.....	127
3.	Evolution de la morphologie du gel du verre 0Zr.....	128
4.	Influence du zirconium.....	131
4.1.	Régime initial.....	131
4.2.	Cinétiques d'altération.....	132
4.3.	Morphologie du gel.....	134
5.	Conclusions de Chapitre.....	134
	Conclusion générale.....	139
	Annexe 1 : Composition du verre SON 68.....	145
	Annexe 2 : Calcul des fractions volumiques.....	147
	Liste des références.....	149
	Table des figures.....	159
	Table des tableaux.....	165
	Publications.....	167

Introduction

Introduction

L'énergie nucléaire s'est imposée en France à la suite des chocs pétroliers des années 70. Aujourd'hui, 78% de la production d'électricité est assuré par l'industrie nucléaire, ce qui permet d'atteindre un taux d'indépendance énergétique voisin de 50%. Le parc nucléaire français est constitué de réacteurs à eau pressurisée (REP) développant une puissance totale d'environ 63000 mégawatts avec 58 réacteurs répartis sur 19 sites auxquels s'ajoute le réacteur à neutrons rapides Phénix (230 mégawatts).

Contrairement aux centrales électriques qui consomment des combustibles fossiles, les centrales nucléaires n'émettent pas de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone, ni d'autres produits polluants tels que le dioxyde de soufre et l'oxyde d'azote. Cependant, un inconvénient de la filière nucléaire est la production des déchets radioactifs à vie longue.

Les déchets liés au nucléaire sont repartis en cinq catégories selon leur durée de vie et leur toxicité. Les déchets de faible et de moyenne activité à durée de vie courte (déchets A) et de très faible activité représentent 90% du volume total. Actuellement, ils sont stockés en surface dans les centres de stockage de l'Aube et de la Manche. Les 10 % restants sont des déchets de haute, moyenne et faible activité à vie longue. Les déchets de moyenne activité à vie longue (déchets B) sont enrobés dans du bitume ou du béton puis déposés dans un conteneur en acier inoxydable ou en béton. Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL) (déchets C) contenant les actinides mineurs et les produits de fission issus du traitement des combustibles usés sont actuellement vitrifiés sur le site de La Hague (historiquement, les premiers colis de verre furent élaborés à Marcoule). Le verre est coulé dans un conteneur étanche en acier inoxydable puis les colis de verre sont entreposés dans des puits ventilés. Les colis de verre R7T7 sont produits par les deux ateliers de vitrification R7 et T7 de l'usine Areva de La Hague. Environ 12 000 conteneurs de 400 kg de verre chacun ont été produits depuis le démarrage de ces deux ateliers en juin 1989 pour R7 et en 1992 pour T7. La vitrification présente l'avantage de réduire le volume des déchets d'un facteur 5 à 7. D'autre part, une grande quantité de déchets peut s'intégrer de manière homogène dans la structure du verre. Cette caractéristique découle du caractère amorphe du verre dont la structure a la capacité de se réarranger pour accueillir la majorité des éléments chimiques.

La loi du 30 décembre 1991, dite loi « Bataille » avait donné quinze ans aux chercheurs pour répondre à la question posée par la gestion définitive des déchets à vie longue. Trois axes de recherche avait été définis : « Séparation poussée et transmutation des déchets de haute activité à vie longue », « Entreposage en surface » et « Stockage réversible en couches géologiques profondes ».

Au terme de ces quinze années d'études, la faisabilité d'un stockage dans un milieu argileux a été démontrée. La loi du 28 juin 2006 fixe un programme de recherches

complémentaires et de réalisations industrielles, assorti d'un calendrier pour mettre en œuvre le stockage réversible en couche géologique profonde. En 2015, suite aux résultats des études et des recherches, une demande de stockage sera instruite, et sous réserve de cette autorisation, le centre sera mis en exploitation en 2025. La couche d'argilite du Callovo-Oxfordien d'une surface d'environ 200 km² située dans les départements de la Meuse et de la Haute-Marne présente les propriétés attendues (roche sédimentaire dure et peu perméable à l'eau) pour la conception d'un stockage en milieu argileux.

Plusieurs barrières de confinement limiteront la circulation de l'eau qui est à la fois le principal agent de détérioration du colis de verre et le vecteur de dissémination des radionucléides. La première est le verre, viennent ensuite le conteneur en acier inox où les colis de verre HAVL sont coulés (bien que ce dernier ne soit pas pris en considération dans l'analyse de sûreté), le surconteneur en fer puis la couche d'argilite. Selon les estimations, l'eau commencera à altérer les colis de verre HAVL au bout de 4000 ans, conduisant au relâchement des radionucléides solubles de leur matrice hôte. Le déplacement des éléments dissous est très lent et se fait essentiellement par diffusion et non par convection ou advection. De plus, l'argilite a la propriété de retenir de nombreux éléments chimiques (sorption, coprécipitation). Les éléments les plus mobiles n'atteindront probablement les limites de la couche qu'au bout d'une centaine de milliers d'années. A partir d'un million d'année, la radioactivité de quasiment tous les éléments sera très fortement atténuée.

Pour prédire le comportement des verres à long terme, des modèles phénoménologiques sont développés à partir de l'acquisition de données expérimentales obtenues en laboratoire. L'étude d'analogues naturels (verre basaltique, vieux de plusieurs millions d'années [Ewing, 1979]) ou archéologiques [Verney-Carron, 2007] permet de valider ces modèles.

Lors de l'altération des verres par l'eau, une pellicule d'altération poreuse, hydratée et principalement amorphe appelée « gel » se forme à sa surface. Ce gel résulte du départ des éléments les plus solubles et des réactions d'hydrolyse et recondensation du silicium. Certains modèles développés jusqu'à présent prédisent la cinétique d'altération à long terme selon des équilibres thermodynamiques verre-solution ou bien gel-solution et considèrent le gel comme un résidu de l'altération perméable à l'eau. Cependant, des désaccords subsistent entre les prédictions de ces modèles et les données expérimentales. Ceci suggère que le gel joue un rôle important dans le contrôle de la cinétique d'altération en limitant les échanges entre le verre et la solution. L'objectif majeur de cette thèse est donc d'apporter des éléments nouveaux pour illustrer de quelle manière l'évolution structurale et morphologique du gel influence la cinétique d'altération.

Le verre R7T7 contient environ une trentaine d'oxydes, parmi lesquels SiO₂, B₂O₃, Na₂O, ZrO₂, Al₂O₃ et CaO correspondent à environ 85 % de la composition molaire. Pour éviter la manipulation du verre R7T7 hautement radioactif qui nécessite l'utilisation d'une cellule blindée, les études d'altération sont réalisées sur un équivalent inactif : le verre SON68. Les travaux d'Advocat ont montré que le comportement à l'altération du verre SON68 est similaire à celui du verre R7T7 [Advocat, 2001]. La composition du verre SON68 sans platinoïdes est donnée en

annexe I. La composition du verre nucléaire est trop complexe pour isoler le rôle de chacun des oxydes. L'utilisation de verres de composition simplifiée où les rapports stoechiométriques sont identiques à ceux du verre nucléaire R7T7 (ou SON68), permet d'obtenir une bonne représentativité des principaux régimes d'altération du verre nucléaire [Trotignon, 1992, Jegou, 1998]. Une autre manière d'étudier l'influence d'un élément donné est de faire varier sa teneur dans le verre en le substituant à un autre élément. De plus, il est utile de travailler à pH contrôlé si l'on veut faire ressortir les effets de composition.

Cette démarche a été appliquée dans la thèse d'Aurélien Ledieu où l'influence des oxydes dits solubles (B_2O_3 , Na_2O) et de ceux dits insolubles (Al_2O_3 , ZrO_2) a été étudiée. Elle a permis de mettre en évidence des résultats originaux comme l'augmentation du degré d'altération avec la substitution d'un élément insoluble à la silice. Par ailleurs, la notion de percolation du réseau de bore a été introduite pour expliquer qu'au-delà d'une valeur seuil en oxyde de bore toutes les espèces solubles peuvent être facilement extraites. La démarche scientifique suivie dans cette thèse est similaire.

Deux séries de verres simplifiés de type SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - CaO - ZrO_2 ont été synthétisées en effectuant la substitution d'un oxyde alcalino-terreux (CaO) à un oxyde alcalin et d'un oxyde insoluble (ZrO_2) à la silice. Le calcium est généralement introduit pour améliorer la durabilité chimique [Smets, 1984] et des études ont montrées qu'il améliorait les propriétés de rétention du gel [Jegou 1998, Angeli 2001b]. Cependant, le rôle du calcium reste aujourd'hui pas très bien compris. Quant au zirconium, il est communément admis que l'introduction de cet élément dans les compositions verrières améliore la durabilité chimique. Toutefois, des simulations de type Monte Carlo prédisent que l'ajout d'un élément insoluble augmente le degré d'altération, ce qui a été partiellement confirmé expérimentalement [Spalla, 2004, Sicard, 2004, Ledieu, 2006]. La présence de calcium et de zirconium influence notablement la cinétique d'altération aqueuse mais ils conditionnent aussi la morphologie du gel. Pour comprendre le rôle d'un élément, il est donc nécessaire de corréliser la réactivité du verre aux transformations morphologiques qui se produisent au sein du gel.

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une technique particulièrement bien adaptée pour suivre la formation et l'évolution du réseau poreux sur des échelles mésoscopiques. Des techniques complémentaires ont été utilisées pour caractériser la morphologie des gels : l'adsorption de gaz, la spectrométrie de masse d'ions secondaires, la microscopie électronique et la diffusion de neutrons aux petits angles.

Cette thèse est divisée en six chapitres. Le premier rappelle brièvement des notions sur la structure des verres et sur les mécanismes d'altération ainsi que sur les différents modèles cinétiques développés depuis une trentaine d'années. Le second chapitre décrit les verres étudiés et le protocole de préparation des échantillons. Les trois chapitres suivants sont dédiés aux résultats expérimentaux. Le chapitre 3 présente les cinétiques d'altération des verres. Le chapitre 4 est consacré aux caractérisations des gels par diffusion des rayons X aux petits angles et décrit l'évolution de la morphologie des gels au cours de l'altération. Le chapitre 5 expose plusieurs

expériences originales couplant les diverses techniques de caractérisation précédemment citées. Son objectif est de mettre en évidence une corrélation directe entre cinétique d'altération et morphologie du gel. Dans le dernier chapitre, les cinétiques d'altération et les données de SAXS sont confrontées aux simulations Monte Carlo.

Chapitre 1

Structure et altération des verres borosilicatés

Chapitre 1. Structure et altération des verres borosilicatés

1. Généralités sur la structure

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. », [Zarzycki,1982]. Le verre est un état thermodynamiquement métastable, qui possède les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin. L'obtention d'un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement de manière à éviter le phénomène de cristallisation. Le passage du liquide surfondu au verre se fait à la température de transition vitreuse T_g qui dépend de la composition du verre et de la vitesse de refroidissement du liquide.

Suite à l'analyse cristallographique des silicates cristallins, un critère de vitrification a été proposé par Goldschmidt. Il repose sur le rapport des rayons ioniques du cation M et de l'oxygène O. Pour un oxyde simple de formule stoechiométrique M_mO_n où m et n sont des entiers, le rapport est compris entre 0.2 et 0.4, ce qui suggère une configuration tri- ou tétracoordonnée [Goldschmidt, 1926].

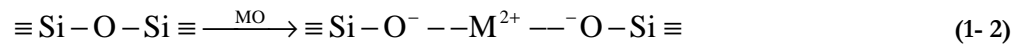
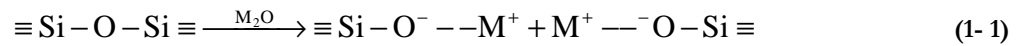
En confrontant les propriétés mécaniques des verres et des cristaux cristallins, Zachariasen établit les règles suivantes pour un verre d'oxyde simple M_mO_n [Zachariasen, 1932]:

- ✓ Le nombre d'atomes d'oxygène entourant le cation $M^{2n/m+}$ doit être 3 ou 4 (triangles MO_3 ou tétraèdres MO_4).
- ✓ Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations $M^{2n/m+}$.
- ✓ Les polyèdres (MO_3 et MO_4) peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arêtes ni de faces communes.
- ✓ Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Une répartition des oxydes en trois classes : formateurs, intermédiaires et modificateurs (tableau 1-1) a été proposée suivant leur nombre de coordination [Zachariasen, 1932], la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène [Stanworth, 1950] et la force de la liaison [Sun, 1947].

Seuls les *oxydes formateurs* sont capables de former un verre sans être associés à d'autres oxydes. Ces oxydes forment un enchaînement désordonné de polyèdres de coordinence 3 ou 4 reliés par leur sommet avec des atomes d'oxygène où la liaison M-O-M est une liaison iono-covalente. Dans les verres silicatés, le réseau est constitué de tétraèdres $[SiO_4]$, liés entre eux par des oxygènes dit pontants (Bridging Oxygen-BO) ($\equiv Si-O-Si \equiv$) (figure 1-1 (a)).

Les *oxydes modificateurs*, essentiellement des alcalins (M_2O) et des alcalino-terreux (MO), dépolymérisent la structure du réseau formateur en créant des oxygènes non-pontants (Non Bridging Oxygen-NBO) (figure 1-1(b)).



La liaison formée par l'ion modificateur et l'oxygène est une liaison ionique. L'oxyde modificateur peut jouer un autre rôle, celui de compensateur de charge au voisinage de cations formateurs comme par exemple les unités $[BO_4]^-$, $[ZrO_6]^{2-}$, $[AlO_4]^-$ sans provoquer de rupture dans le réseau [Dell, 1983, El-Damrawi, 1993, Galois, 1999].

Les *oxydes intermédiaires* ne peuvent pas former un verre lorsqu'ils sont seuls. Néanmoins, suivant la composition du verre, ils peuvent jouer soit un rôle de formateur de réseau lorsqu'ils sont associés à des oxydes modificateurs ou soit un rôle de modificateur.

<i>Formateurs</i>	<i>Modificateurs</i>	<i>Intermédiaires</i>
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Tableau 1-1: Classification des oxydes selon Zachariasen

D'après les interprétations structurales déduites des données EXAFS, Greaves [Greaves, 1985] décrit la structure d'un verre binaire Na₂O-SiO₂ comme deux sous réseaux : un réseau covalent constitué de tétraèdres de silicium fortement polymérisés et un deuxième faiblement polymérisé composé d'alcalins liés par des liaisons ioniques dessinant des canaux (figure 1-1 (c)).

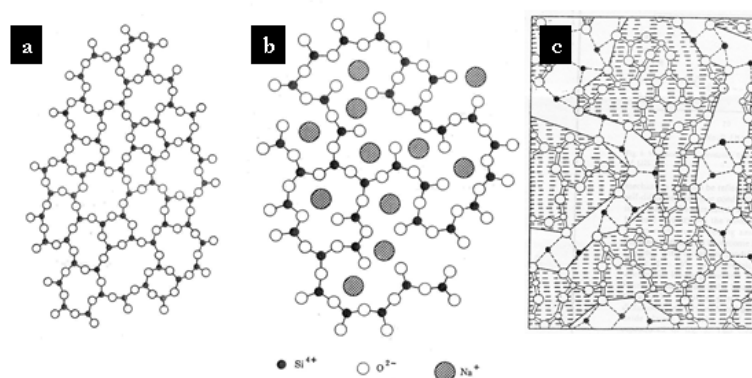


Figure 1-1 : Représentation schématique plane du réseau continu aléatoire (RCA) (a) totalement polymérisé et (b) désordonné par l'introduction d'ions sodium [Zarzycki, 1982], (c) RCA modifié par la présence des zones riches en modificateurs (atomes noirs) et en formateurs (zone hachurée) [Greaves, 1985].

Dans les verres borosilicatés, le bore peut se trouver en coordination 3 (B^{III}) ou 4 (B^{IV}). A partir de mesures de RMN de ^{11}B réalisées sur des verres ternaires de composition SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , [Yun, 1978, Xiao, 1981, Dell 1983], un modèle a été proposé pour déterminer les rapports N_3 et N_4 de bore B^{III} et B^{IV} . Ce modèle est basé sur les rapports $R=Na_2O/B_2O_3$ et $K=SiO_2/B_2O_3$ (% de moles d'oxydes). Pour $K>8$ correspondant à un verre pauvre en bore, la fraction N_4 augmente avec l'ajout d'oxyde de sodium puis se stabilise au-delà d'une valeur R_{max} . Pour $K<8$ correspondant à un verre riche en bore :

- Pour $R < 0.5$, la valeur N_4 est égale à R . Le sodium contribue majoritairement à la formation de B^{IV} et ne crée pas d'oxygènes non-pontants au voisinage du silicium.
- Pour $R = 0.5$, les fractions N_3 et N_4 valent 0.5. Dans ce cas, le modèle prévoit que la configuration prédominante est l'unité diborate ($Na_2O.2B_2O_3$)
- Pour $0.5 \leq R \leq 1/2+K/16 = R_{max}$, la valeur N_4 continue d'augmenter avec l'ajout de sodium jusqu'à ce que R ait atteint la valeur R_{max} . L'excès de sodium se combine avec les unités diborates pour former des unités reedmégnerite $1/2(Na_2O.B_2O_3.8SiO_2)$ où le bore en coordination 4 est entouré d'unités silicatées.
- Pour $R_{max} \leq R \leq 1/2+K/4$, la valeur N_4 a alors atteint son maximum et ne varie pas sur cette plage de composition. L'excès de sodium forme essentiellement des oxygènes non pontants au voisinage du silicium.
- Pour $1/2+K/4 \leq R$, la fraction N_4 chute linéairement avec l'augmentation du sodium. Une partie de l'excès d'oxyde de sodium se combine avec les unités diborates restantes pour former des unités pyroborates et l'autre partie se combine avec les unités reedmégnerites pour former des unités diborates et des unités silicatées Q^2 .

Bien que ce modèle soit assez satisfaisant pour prédire les rapports N_3 et N_4 , l'existence de ces unités structurales reste discutée [Bunker, 1990, Wang and Stebbins, 1998, Martens et Müller-Warmuth, 2000 ; Angeli, 2001a, Du and Stebbins, 2003a]. Des données structurales plus récentes (RMN ^{29}Si , ^{17}O et ^{23}Na et ^{11}B) suggèrent que les polyèdres de silicium et de bore sont plus ou moins distribués et connectés les uns aux autres de manière aléatoire.

2. Mécanismes élémentaires d'altération

L'altération des verres borosilicatés par l'eau peut se décomposer en plusieurs étapes comme le montre la figure1-2. Ces différentes phases peuvent durer plus ou moins longtemps selon la composition du verre et les conditions d'altération.

Plusieurs mécanismes interviennent dans la phase de vitesse initiale : l'hydratation, l'interdiffusion conduisant au relâchement préférentiel d'éléments modificateurs du réseau et l'hydrolyse du réseau vitreux. Suivant les conditions d'altération et la composition du verre, l'un ou l'autre de ces mécanismes pourra être prédominant.

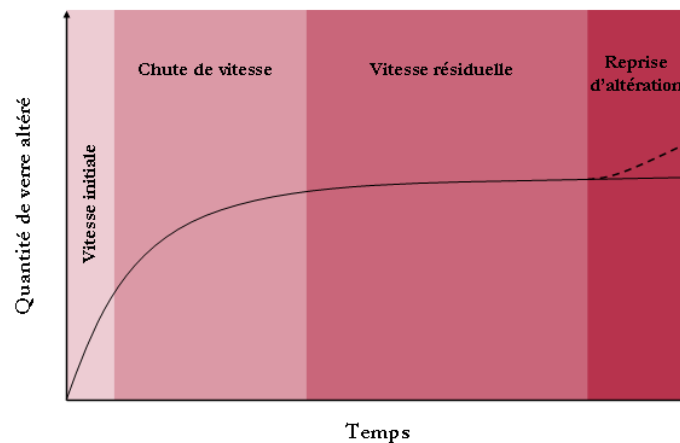


Figure 1-2 : Evolution de la quantité de verre altéré en fonction du temps.

L'échange ionique et l'hydrolyse sont liés à l'hydratation du réseau vitreux. La pénétration de l'eau dépend de la taille des anneaux formés par les tétraèdres de silice interconnectés (figure 1-3). Quand la structure comprend des vides supérieurs au diamètre cinétique d'une molécule d'eau (0.28 nm), l'eau diffuse rapidement à travers le réseau avec un coefficient de diffusion proche de sa valeur dans l'eau liquide, $D = 3.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Lorsque les vides sont inférieurs à la taille d'une molécule d'eau, comme c'est le cas pour ceux existants dans des structures de 6 tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ interconnectés, le coefficient de diffusion de l'eau est comparable à sa valeur dans un solide [Bunker, 1994]. Dans ce cas, la pénétration de l'eau à l'intérieur du verre se fera *via* des réactions d'hydrolyse et condensation [Robert, 1966].

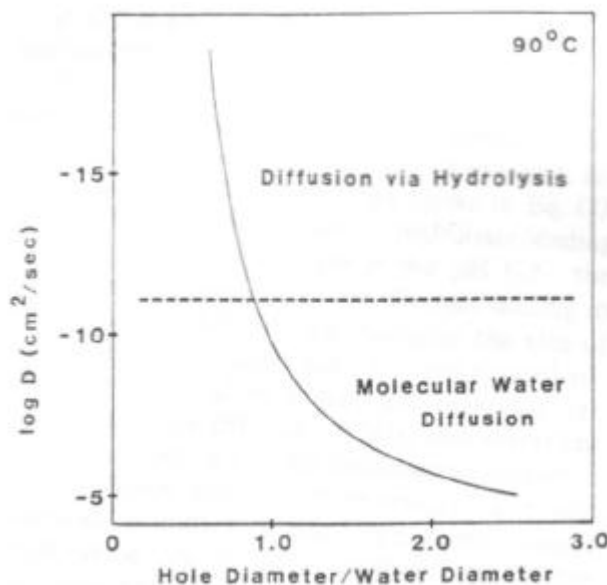
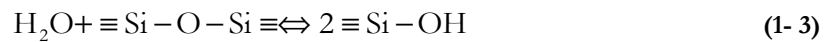


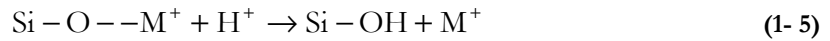
Figure 1-3: Coefficient de diffusion l'eau à 90°C à travers le réseau silicaté en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique d'une molécule d'eau [Bunker, 1994].

L'interdiffusion correspond à l'échange ionique entre les alcalins M^+ et les protons de la

solution aqueuse. La dissolution est dite sélective, les éléments constitutifs du verre sont relâchés proportionnellement à la racine carré du temps et de manière non stoechiométrique. Ce mécanisme est plus actif en pH acide. Il est décrit par :



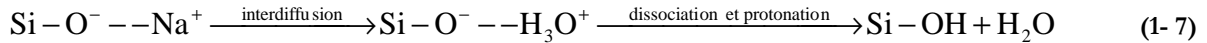
ou par :



Smets et Lommen proposent un mécanisme d'échange ionique impliquant un ion alcalin M^+ , un ion hydroxyle OH^- et l'eau moléculaire H_2O [Smets et Lommen, 1983] :



Le débat est toujours ouvert pour déterminer sous quelle forme, l'eau diffuse et s'échange dans le verre (H^+ , H_3O^+ , H_2O). Le rapport H/Na dans les verres altérés est rarement égal à 1. Une telle valeur traduirait un échange simple de type $\text{H}^+ \text{---Na}^+$, tandis qu'une valeur de 2 correspondrait à un échange $\text{H}_2\text{O} \text{---Na}^+$ et une valeur de 3 à un échange $\text{H}_3\text{O}^+ \text{---Na}^+$. Il est en général compris entre 1 et 3 [Lanford, 1979 ; Houser, 1980 ; Pederson, 1986 ; March, 1990], ce qui laisse penser que l'action de plusieurs types de molécules hydrogénées est possible. En effet, des calculs *ab initio* montrent que l'ion hydronium se dissocie en eau moléculaire H_2O et en un proton H^+ [Geneste, 2006] :



L'échange ionique conduit à une augmentation du pH de la solution, soit par consommation d'ions H^+ ou H_3O^+ , soit par production d'ions OH^- . Plusieurs modèles ont été développés pour décrire le mécanisme d'interdiffusion dans les verres [Boskey, 1968, Doremus 1975, Lanford 1979].

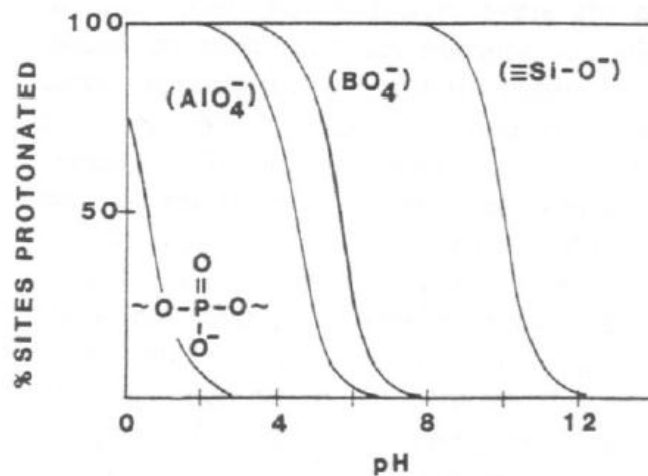


Figure 1-4 : Echange ionique sur différentes unités structurales en fonction du pH de la solution [Bunker, 1994].

Le mécanisme d'échange ionique ne se limite pas aux cations modificateurs, il s'applique

aussi aux cations compensateurs de charge. Le départ des cations compensateurs de charge dépend donc du pH de la solution mais aussi de la composition du verre (figure 1-4). A pH~8, les échanges ioniques sont quasiment inexistantes pour les unités structurales $[AlO_4]^-$ et $[BO_4]^-$ tandis que 100% des unités $[≡Si-O]$ sont protonées. A partir de pH 12, le mécanisme d'échange ionique devient négligeable.

Le bore bien que formateur du réseau peut être extrait préférentiellement du verre. Ce résultat s'explique par le caractère faible de la liaison iono-covalente B-O-X. Des études récentes sur des verres borosilicatés ont mis en évidence un relâchement du bore en racine carré du temps, caractéristique de la diffusion de cet élément dans le gel [Ferrand, 2006, Chave, 2007b]. Pour prendre en considération ces deux mécanismes, on parle donc de « diffusion réactive du bore » où le nom « diffusion » se réfère à la diffusion de cet élément dans le gel et l'adjectif « réactif » à l'hydrolyse de la liaison B-O-X à l'interface verre-gel.

L'hydrolyse du réseau silicaté conduit à une dépolymérisation par rupture des liaisons pontantes Si-O-Si. Les énergies d'activation de la réaction d'hydrolyse calculées par des méthodes *ab-initio* augmentent avec le nombre d'oxygènes non-pontants ($Q^1 > Q^2 > Q^3 > Q^4$), où Q^n renvoie au nombre n de liaisons siloxanes d'un site tétraédrique de silicium. Les énergies d'activation sont 71, 92, 138 et 205 kJ.mol⁻¹ respectivement pour SiQ¹, SiQ², SiQ³ et SiQ⁴ [Pelemenschikov, 2000]. Lors de cette réaction, le tétraèdre de silice passerait par un intermédiaire pentavalent. Ce réarrangement structural est favorisé par la présence d'oxygènes non-pontants [Bunker, 1994] (figure 1-5).

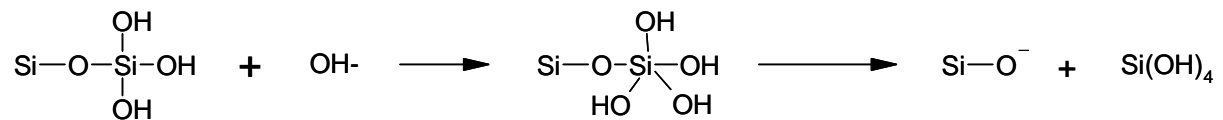


Figure 1-5 : Mécanisme d'hydrolyse [Bunker, 1994].

Comme la réaction d'hydrolyse est une attaque nucléophile d'un ion hydroxyle OH⁻ sur une liaison Si-O-Si, ce mécanisme est favorisé en milieu basique. Le calcul des énergies d'activation des réactions de rupture de la liaison siloxane dans différentes conditions de pH [Xiao et Lasaga, 1994, 1996] confirme cette idée (figure 1-6).

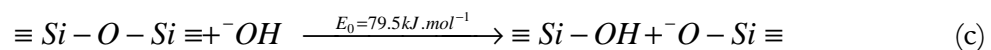
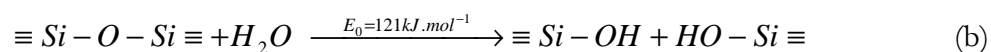
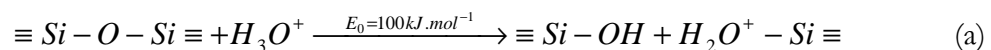
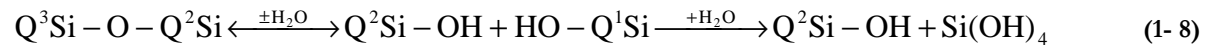


Figure 1-6 : Energies d'activation de la rupture de la liaison Si-O-Si dans trois conditions de pH, (a) acide, (b) neutre et (c) basique, [Xiao et Lasaga, 1994, 1996].

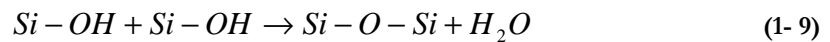
En comparant, les énergies d'activation d'hydrolyse de la liaison Si-O-Si, il apparaît que l'étape limitante est l'hydrolyse de la première liaison Si-O-Si. Cependant, Pelemenschikov constate que l'énergie d'activation de l'hydrolyse de la liaison Q³Si-O-Q²Si théorique est supérieure à celle

observée expérimentalement et est plus proche de la valeur d'hydrolyse de la dernière liaison [Pelemenschikov,2001]. Cet auteur propose un nouveau mécanisme de dissolution de la silice :



en supposant que la rupture la première liaison Si-O-Si est suivie par la réaction inverse très rapide de condensation des espèces Q^2Si-OH et $HO-Q^1Si$. Etant donné que la probabilité de dissociation de la liaison $Q^3Si-O-Q^2Si$ est faible à cause du mécanisme de recondensation des silanols, la concentration en espèce Q^1 est très faible ce qui explique une dissolution très lente de la silice. Cependant, des calculs *ab initio* récents montrent que les énergies d'activation proposées par Pelemenschikov sont surestimées et Criscenti [Criscenti, 2006] suggère que l'étape limitante dans la dissolution des silicates n'est pas l'hydrolyse de la liaison $Q^3Si-O-Si$ mais plutôt la rupture de la liaison $Q^2Si-O-Si$.

Au cours du régime de chute de vitesse, une pellicule hydratée et poreuse appelée gel se forme en surface. Ce gel résulte des mécanismes d'hydratation, d'interdiffusion et d'hydrolyse du réseau silicatée. De plus, des études de la structure des gels par spectroscopie Raman et résonance magnétique nucléaire des noyaux ^{29}Si , ^{17}O mettent en évidence une restructuration due à la recondensation *in situ* des siliciums hydrolysés et des silanols [Bunker 1988, Angeli, 2001, Ledieu 2004b, 2006].



De plus, l'étude isotopique d'échange isotopique entre le gel et une solution enrichie en ^{18}O et ^{29}Si montre que les signatures isotopiques du gel sont intermédiaires entre celles du verre non altéré et du lixiviat. Ces résultats de la thèse de Valle suggèrent aussi une réorganisation liée aux mécanismes d'hydrolyse-condensation du silicium [Valle, 2001].

La vitesse d'altération du verre SON 68 altéré dans des conditions faiblement renouvelées ou non renouvelées chute d'environ quatre ordres de grandeur par rapport à la vitesse initiale de dissolution v_0 . De nombreux auteurs décrivent la cinétique d'altération des verres nucléaires par des équilibres thermodynamiques verre-solution ou gel-solution [Grambow, 1985, Bourcier, 1990, De Combarieu, 2007a]. Ces modèles ont été remis en cause expérimentalement par Gin et Jégou [Gin, 2001b, Jegou, 1998] qui considèrent le gel comme une barrière diffusive limitant les échanges entre le verre et la solution.

Le ralentissement de la vitesse d'altération conduit au régime de vitesse résiduelle. L'entretien de cette vitesse résiduelle est régi par deux mécanismes principaux : la diffusion des éléments mobiles du verre vers la solution associée à la pénétration de l'eau au sein du verre et la précipitation de phases secondaires amorphes ou cristallisées de type phyllosilicates [Frugier, 2006]. Par ailleurs, les études de traçage isotopique de la solution et de la pellicule d'altération montrent que la signature isotopique des phyllosilicates est identique à tout instant à celle de la solution, ce qui est compatible avec un mécanisme de précipitation [Valle, 2001]. Récemment, Chave a établi une loi de diffusion pour le bore et le lithium en fonction du pH et de la température pour le verre SON68. Les coefficients de diffusion apparents des espèces aqueuses

au sein du gel sont de l'ordre de 10^{-21} à 10^{-24} $m^2.s^{-1}$ [Chave, 2007b]. Sous certaines conditions d'altération (températures de l'ordre $150^\circ C$ et pH supérieurs à 10,5), une reprise de l'altération a été observée [Caurel, 1988, Gin, 2001c]. Ce phénomène pourrait être dû à la formation d'une phase qui consomme de façon importante les éléments constitutifs du verre et du gel. En effet, on a observé dans ces conditions extrêmes l'apparition de nouvelles phases de zéolithes. Les vitesses dans ce régime de reprise restent cependant très inférieures à celles mesurées en régime de vitesse initiale.

3. Etudes structurales du gel

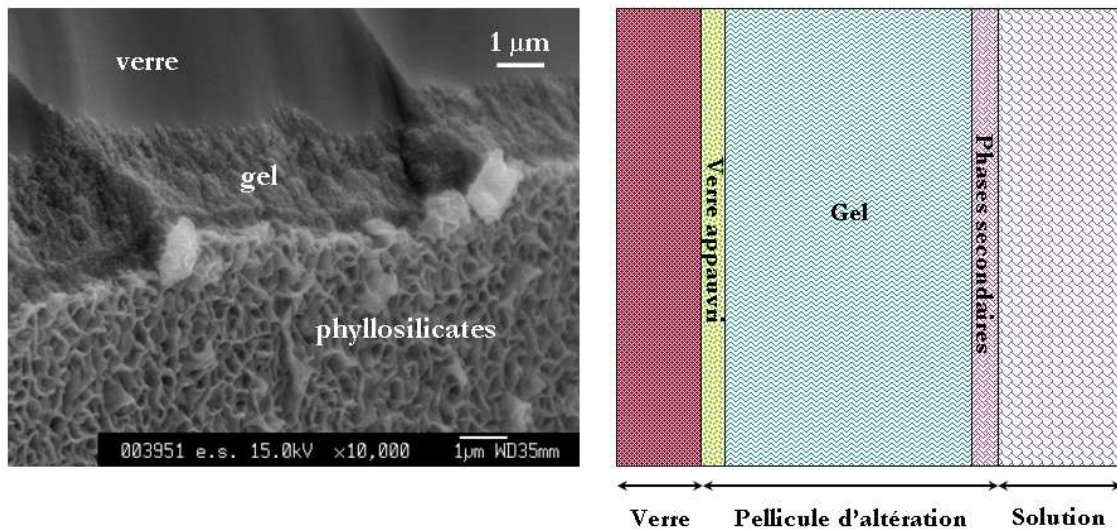


Figure 1-7 : Image MEB en semi profil de la pellicule d'altération du verre SON68 formée à $90^\circ C$ et représentation schématique d'une coupe de verre altéré.

L'altération du verre par l'eau mène à la formation d'une pellicule de surface (figure 1-7). On distingue très nettement par leurs textures le verre non altéré, le gel et les phases secondaires sur l'image de microscopie électronique. Le verre appauvri non visible sur l'image MEB situé à l'interface verre-gel serait dû au départ des éléments solubles. D'autre part, la texture du gel paraît granuleuse. Les études par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) indiquent l'existence d'une porosité de taille nanométrique. La texture du gel dépend du mode d'altération [Deruelle, 1997] mais aussi de la composition du verre sain [Spalla, 2004, Sicard, 2004].

La composition du gel du verre SON68 a été étudiée par SIMS, MEB-EDX. Ces analyses ont montré une forte rétention des éléments formateur (Si, Al, Fe, Zr). D'autres éléments comme le calcium sont aussi partiellement retenu. Une étude RMN réalisée sur des verres simples aluminoborosilicatés [Angeli, 2006] indique que le calcium retenu est affecté à la compensation de la charge des unités $[AlO_4]$. L'environnement du zirconium et du fer a été étudié par spectroscopie EXAFS [Galoisy, 1999, Pelegrin, 2000]. En eau pure et en absence de calcium, une précipitation du zirconium en cluster d'oxyhydroxydes est observée alors qu'en milieu chargé en espèces siliceuses, l'environnement du zirconium n'est pas modifié. Alors que pour le fer sa coordinence passe de 4 à 6 et il précipite sous forme d'un oxyhydroxyde désordonné et hydraté

ayant une structure proche de celle de la ferrihydrite.

Des études ont été réalisées pour sonder la morphologie des gels au cours de l'altération par SAXS [Deruelle, 1997, Sicard, 2004, Spalla, 2004] et par réflectométrie des rayons X à incidence rasantes (RRX) [Rebiscoul, 2004]. Cette dernière technique donne accès à la variation de densité massique en fonction de la profondeur et aux caractéristiques morphologiques de gel (surface spécifique, volume poreux et taille des pores). Les spectres de réflectométrie montrent une densification du gel du verre SON68 lors de la chute de la vitesse. Au bout de 21 jours, une zone fine et plus dense (1.9 g.cm^{-3}) que la couche supérieure (1.5 g.cm^{-3}) apparaîtrait proche de l'interface verre-gel. Une diminution de la surface spécifique de $148 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $99 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ est observée et parallèlement, la taille des pores augmente de 3.6 nm jusqu'à 8.0 nm . Au bout de 21 jours d'altération, la taille des pores n'évolue plus. Ces résultats suggèrent une réorganisation progressive du gel due aux mécanismes d'hydrolyse-condensation du silicium qui conduit au mûrissement des pores. Ils sont en accord avec les études morphologiques réalisées par SAXS [Sicard, 2004, Spalla, 2004]. Ces études seront présentées en détail dans le chapitre 4.

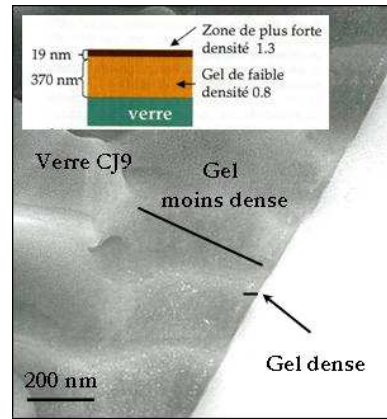


Figure 1-8: Observation MET de la pellicule d'altération du verre CJ9 développée après 62 jours d'altération avec un rapport S/V de 80 cm^{-1} et à pH9, [Rebiscoul, 2004].

D'autre part, D. Rebiscoul a sondé la morphologie d'un verre simplifié de type Si/B/Na/Ca/Zr (CJ9) dont la vitesse d'altération devient inférieure aux limites de détection. Les résultats de RRX indiquent la formation d'une zone dense d'environ 20 nm d'épaisseur en surface pour une épaisseur de gel totale de 380 nm . Les observations de microscopie électronique à transmission paraissent confirmer ces résultats (figure 1-8). Récemment, des profils TOF-SIMS réalisés sur des gels du verre CJ9 au préalable immergés dans une solution enrichie en ($\text{H}_4^{29}\text{SiO}_4$) ne montrent pas la pénétration de ce traceur dans le gel après blocage de l'altération contrairement à ceux réalisés avant blocage. Ce résultat semble indiquer un blocage des échanges entre le verre et la solution [Jollivet, 2008]. On peut aussi noter que des observations de microscopie électronique couplées avec des analyses chimiques élémentaire sur des feldspaths sodo-calcique (labradorite) altérés à pH 1 et à température ambiante ont conduit Hellmann à décrire l'interface entre la zone altérée et non altérée comme la zone limitant les échanges entre le minéral et la solution [Hellmann, 2003]. Il décrit la formation de la zone altérée via un processus de dissolution congruente et de reprécipitation des éléments les moins solubles à l'interface

solution-minéral.

4. Modélisation de la cinétique d'altération

4.1. Fondements théoriques des modèles cinétiques

De nombreux travaux utilisent la théorie de l'état de transition pour décrire la cinétique d'altération des verres et celle des minéraux. Eyring [Eyring, 1935] postule que toute réaction élémentaire passe par un état de transition ou complexe activé, correspondant au minimum d'énergie potentielle par lequel passent les réactifs pour donner les produits de réaction. Selon cette théorie, la réaction limitante est la décomposition irréversible du complexe activé.

Dans les années 80, Aagaard et Helgeson [Aagaard et Helgeson, 1982] ont proposé un modèle général basé sur les activités des complexes activés surfaciques. Ils postulent que le mécanisme global de dissolution peut se décomposer en une succession d'étapes élémentaires en série. L'expression générale de la vitesse de dissolution s'écrit :

$$v = k_+ \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,j}} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{\sigma RT}\right) \right) \quad (1-10)$$

où k_+ est la constante cinétique d'hydrolyse du minéral, a_i l'activité chimique du complexe activé de surface i , $\nu_{i,j}$ le coefficient stoechiométrique du réactif i correspondant à la réaction de formation du complexe activé j , σ l'ordre de la réaction vis-à-vis du complexe activé, R la constante des gaz parfaits, T la température et A l'affinité chimique de la réaction globale de dissolution et de précipitation.

$$A = -RT \ln Q / K \quad (1-11)$$

où K est la constante d'équilibre et Q le quotient de la réaction.

L'étape limitante de la dissolution correspond à la décomposition d'un des complexes activés nommé « complexe activé critique » qui peut changer au cours de la dissolution. Loin de l'équilibre, la vitesse est proportionnelle à la concentration du « complexe activé critique » :

$$v = v_0 = k_+ \prod_i a_i^{-\nu_{i,j}} \quad (1-12)$$

Wieland [Wieland, 1988] introduit la notion de précurseurs de surface P^* dans l'expression de la vitesse de dissolution loin de l'équilibre. La vitesse de dissolution s'écrit comme suit :

$$v = v_0 = k \{P^*\} \quad (1-13)$$

où $\{P^*\}$ représente l'activité du précurseur de surface. La concentration de P^* peut s'exprimer comme étant le produit de la concentration surfacique en site actif et la probabilité de trouver un site qui possède la bonne configuration pour former un précurseur.

Proche de l'équilibre, la vitesse est proportionnelle à l'affinité chimique de la réaction globale de dissolution et de précipitation. De plus, si toutes les étapes élémentaires de la série sont

à l'équilibre à l'exception d'une (l'étape limitante j), l'affinité globale est égale à l'affinité de la réaction élémentaire j et la vitesse à celle de l'étape limitante j [Aagaard et Hegelson, 1982].

[Lasaga, 1994] remet en cause l'hypothèse de Aagaard et Hegelson sur le contenu de la fonction d'affinité. Lasaga considère que la fonction d'affinité doit tenir compte de la réaction globale de dissolution et de précipitation sur l'ensemble des éléments du matériau. Cependant le produit des activités $\prod_i a_i^{n_i}$ du terme cinétique reste indissociable de l'étape élémentaire limitante. Lasaga [Lasaga, 1994] propose une loi générale dans laquelle le terme d'affinité contient tous les constituants du matériau :

$$v = k_0 S \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) a_{H^+}^{n_{H^+}} \prod_i a_i^{n_i} f(A) \quad (1-14)$$

où k_0 est la constante cinétique d'hydrolyse, E_a l'énergie d'activation de l'ensemble de la réaction, a_{H^+} l'activité des protons en solution, $f(A)$ la fonction affine associée à la réaction globale d'altération du matériau. Remarquons que cette loi utilise des paramètres globaux et évite toute notion d'étape élémentaire et toute description de mécanismes. La forme de la fonction d'affinité reste très discutée.

Les travaux de Paul [Paul, 1977] et Jantzen et Plodinec [Jantzen et Podinec, 1984] peut être aussi cités dans le cas des verres. Ils considèrent que l'affinité de la réaction globale de dissolution du solide peut s'écrire en fonction de l'énergie libre d'hydratation du verre :

$$\Delta G_{hydr}^0 = \sum_i x_i \Delta G_{hydr,i}^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (1-15)$$

où $\Delta G_{hydr,i}^0$ est l'énergie d'hydratation de l'oxyde ou du silicate i, x_i la fraction molaire de i dans le verre et $RT \sum_i x_i \ln x_i$ l'énergie de mélange des i phases (silicates et oxydes).

Ces approches générales sont à l'origine de nombreux modèles cinétiques qui représentent l'altération des verres borosilicatés selon des équilibres thermodynamiques verre-solution d'altération ou gel-solution d'altération.

4.2. Modèle cinétique : Approche thermodynamique.

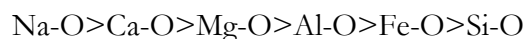
Les premiers modèles présentés décrivent un équilibre entre verre-solution [Grambow, 1985, Advocat, 1991, McGrail, 1997]. Grambow propose un modèle d'altération des verres reposant uniquement sur le pH de la solution et de l'activité de l'espèce aqueuse H_4SiO_4 . Le verre est représenté comme une solution solide de silicate et d'oxyde. Il considère l'hydrolyse de la liaison matrice—O—Si—(OH)₃ après adsorption d'eau₃ comme l'étape irréversible et limitante. La loi de vitesse s'écrit sous la forme suivante et décrit une cinétique du premier ordre :

$$v = v_0 \left(1 - \frac{a(H_4SiO_4)}{a(H_4SiO_4)_{sat}}\right) \quad (1-16)$$

où k_+ est la constante cinétique d'hydrolyse de la silice, $a(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ et $a(\text{H}_4\text{SiO}_4)_{\text{sat}}$ l'activité de l'acide orthosilicique en solution et à l'équilibre avec le verre et v_0 la vitesse initiale de dissolution. Une approche similaire est utilisée par McGrail [McGrail, 1997] pour modéliser la dissolution d'un verre Na-Ca-Al borosilicaté en système ouvert en introduisant l'activité de l'aluminium dans le terme d'affinité. Un des paradoxes de ce modèle est de considérer l'hydrolyse de la liaison matrice—O-Si-(OH)₃ comme l'étape limitante. En effet, des calculs *ab initio* récents indiquent que l'étape limitante est l'hydrolyse de la liaison Q₃Si-O-Si [Pelemenschikov, 2001] ou Q₂Si-O-Si [Criscenti, 2006].

Par la suite, la notion d'équilibre thermodynamique entre le verre et la solution a été remise en question par la simple constatation qu'il est impossible de former un verre à partir d'une solution aqueuse. D'autres auteurs proposent de décrire la vitesse d'altération à partir d'une fonction d'affinité de dissolution du gel. Ce gel, supposé être à l'équilibre thermodynamique avec la solution. Ce modèle développé par Bourcier [Bourcier, 1990] suppose que la vitesse d'altération est contrôlée par la dissolution du gel. La fonction d'affinité chimique est calculée à partir de la composition du gel, considérée comme une solution solide de composés amorphes et d'hydroxydes (SiO₂, Fe(OH)₃, Al(OH)₃, Ca(OH)₂ et Mg(OH)₂). Daux [Daux, 1997] se base sur les résultats de Bourcier pour modéliser la dissolution des verres basaltiques. Contrairement à Bourcier, la cinétique de dissolution est décrite par rapport au verre désalcalinisé, supposé être à l'équilibre thermodynamique avec la solution. Elle propose une fonction d'affinité qui incorpore l'aluminium et le fer en respectant la stoechiométrie initiale du verre. Techer [Techer, 2001] a appliqué ce modèle à la dissolution des verres basaltiques. Les prédictions réalisées sur l'altération en système ouvert et à l'équilibre sont en accord avec les mesures expérimentales. Cependant, les vitesses de dissolution pronostiquées pour des altérations en système fermé sont largement supérieures à celles mesurées expérimentalement.

Par ailleurs, de Combarieu [de Combarieu, 2007] s'est inspiré des travaux de Oelkers pour modéliser l'altération du verre nucléaire SON68. Oelkers et Gislason [Oelkers et Gislason, 2001] décrivent la dissolution en milieux acide et basique des verres basaltiques loin des conditions d'équilibre comme une succession de réactions conduisant à la destruction du réseau silicaté. L'enchaînement des étapes est déterminé suivant la stabilité de la liaison vis-à-vis de l'hydrolyse telle que l'on peut l'observer expérimentalement :



La dissolution du verre est décrite comme une succession de trois étapes : départ des éléments solubles (alcalin, alcalino-terreux et bore), hydrolyse des liaisons SiO-Al et SiO-Fe et dissociation du silicium de surface en acide orthosilicique conduisant à la destruction complète du réseau silicaté. Dans le cas du modèle de de Combarieu, l'étape limitante correspond à l'hydrolyse de la liaison SiO-Al et SiO-Fe conduisant à la formation du complexe activé de surface siliceux. Proche de l'équilibre, la vitesse de dissolution est contrôlée par la fonction d'affinité de la dissolution de la phase siliceuse.

Au début des années 90, quelques auteurs commencent à considérer le gel comme une

barrière diffusive. Delage [Delage, 1992] décrit la dissolution du verre nucléaire SON68 par un équilibre thermodynamique entre le verre et la solution mais en intégrant les propriétés diffusives du gel par l'intermédiaire du facteur de rétention f dans le gel.

$$f = 1 - NL(Si) / NL(B) \quad (1- 17)$$

La loi de vitesse de dissolution s'écrit donc :

$$v = v_0 \left(\frac{1 - C_{Si} / C^*}{1 + \frac{v_0 C_{slb} x}{DC^*}} \right) \quad (1- 18)$$

où C_{Si} et C^* sont les concentrations en silicium dans le lixiviat et à saturation, D le coefficient de diffusion apparent du silicium à travers le gel, x l'épaisseur de verre altéré et C_{slb} la concentration en silicium solubilisable définie par l'équation :

$$C_{slb} = (1 - f)C_0 \quad (1- 19)$$

où C_0 est la concentration en silicium dans le verre. Ce formalisme est à la base des modèles LIXIVER et PREDIVER utilisés dans les années 90 pour prédire le comportement à long terme des verres nucléaires. Par ailleurs, Grambow améliore son modèle [Grambow, 1985] en tenant compte de la diffusion des espèces siliceuses dans le gel et de l'eau dans le verre, qui peuvent être responsable d'une solubilité apparente et variable à l'interface gel-solution [Grambow, 2001].

En considérant les différents mécanismes liés à l'altération du verre nucléaire, Frugier propose le modèle GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer) [Frugier, 2008]. Une des nouveautés de ce modèle est de prendre en considération la formation de phases secondaires qui peuvent déstabiliser le gel et conduire au maintien d'une vitesse résiduelle voire à entraîner une reprise d'altération. Frugier considère que la diffusion de l'eau à travers l'interface réactive passivante (IRP) est une des étapes limitantes. L'IRP est un gel réorganisé formé lors de l'atteinte de la saturation dans lequel tous les éléments formateurs du gel (Si, Zr, Ca, Al) sont conservés. De plus, la stabilité de l'IRP dépend directement de la nature des phases secondaires et de la composition chimique de la solution.

4.3. Limite des modèles cinétiques

Les différentes approches thermodynamiques expliquent généralement bien la dissolution du verre loin de l'équilibre. Cependant, proche de l'équilibre, des auteurs [Jegou, 1998, Gin, 2001a, b, 2008, Linard, 2001a-b] mettent en défaut ces modèles et suggèrent que le relâchement des éléments du verre vers la solution est limité par le gel. En effet, un écart de 1 à 3 ordres de grandeur est constaté entre les vitesses prédites à partir d'une fonction d'affinité ($1 - \exp(-A/RT)$) et celles mesurées expérimentalement, ce qui indique que la chute de vitesse ne peut pas être expliquée juste par un phénomène de saturation de la solution [Jegou, 1998]. De plus, Linard [Linard, 2001b] a comparé la constante d'équilibre K déterminée à partir de l'énergie libre de formation d'un verre simple à 3 oxydes mesurée par calorimétrie [Linard, 2001a] au produit

ionique des activités Q mesurées après un an d'altération à fort progrès d'altération (rapport de la surface de verre sur volume de solution élevé) et permettant d'atteindre des vitesses d'altération quasiment nulles. Il constate que le terme $[1-\exp(-A/RT)]$ reste proche de 1 ce qui indique que la chute de vitesse ne peut pas être expliquée seulement par des considérations thermodynamiques simples.

Par ailleurs, lors de la remise en eau ultra-pure d'un échantillon de verre SON68 initialement altéré en conditions de saturation, une légère reprise de l'altération est constatée. Cette reprise, comparée à la cinétique de dissolution du verre sain dans les mêmes conditions chimiques ne peut s'interpréter qu'en considérant le caractère passivant du gel analogue à la rouille formée lors de la corrosion du fer et agissant comme une barrière diffusive [Gin, 2001b].

Les conclusions de Gin semblent en contradiction avec des résultats antérieurs [Chick, 1984]. Cependant, le gel étudié par Chick est formé en mode statique mais en milieu très dilué (S/V de 0.01cm^{-1}) correspondant à des conditions proches de la vitesse initiale. Il est donc logique que dans ce milieu le gel ne soit pas passivant. De manière générale, ces données montrent que les propriétés passivantes du gel ne peuvent pas être dissociées des conditions d'altération [Deruelle, 1997]. Ces résultats mettent clairement en évidence le fait que le gel n'est pas seulement un résidu de l'altération mais qu'il joue un rôle actif dans le contrôle de la cinétique d'altération.

5. Conclusions de Chapitre

Dans ce chapitre, nous avons rappelé succinctement quelques notions sur la structure des verres et présenté les mécanismes d'altération des verres par l'eau (hydratation, échange ionique, hydrolyse du réseau vitreux, condensation des silanols et d'espèces dissoutes et précipitation de phases secondaires). La combinaison de ces mécanismes conduit à la formation d'une pellicule d'altération appelée « gel » dont la composition et la morphologie dépendent fortement des conditions opératoires est au centre d'un débat. En effet, certains auteurs suggèrent que le gel constitue une barrière diffusive entre le verre et la solution. D'autres auteurs considèrent le gel comme un résidu de l'altération et attribuent la chute de vitesse à un équilibre thermodynamique verre-solution ou gel-solution. Tout au long de ce manuscrit, des nouvelles preuves seront apportées pour illustrer de quelle manière le gel influence et limite les échanges entre le verre et la solution.

Chapitre 2

Préparation et caractérisation des verres

Chapitre 2. Préparation et caractérisation des verres

Ce chapitre présente les verres utilisés au cours de cette étude. Les protocoles d'élaboration et de préparation des poudres sont décrits. Par ailleurs, la structure des verres a été sondée par résonance magnétique nucléaire du bore, ces résultats sont détaillés dans la dernière section.

1. Description des verres étudiés

Les verres de composition simplifiée où les rapports stœchiométriques du verre SON 68 sont conservés sont habituellement utilisés pour mieux comprendre le rôle des éléments sur le comportement du verre vis-à-vis de l'altération par l'eau [Trotignon 1992, Ricol, 1995, Deruelle, 1997, Jégou 1998, Angeli 2000, Ledieu 2004a]. L'influence des oxydes les plus solubles (B_2O_3 , Na_2O) ainsi que l'effet de la substitution partielle de l'alumine à la silice ont été étudiés dans le cadre de la thèse de Ledieu [Ledieu, 2004a]. Pour évaluer l'influence du calcium et du zirconium sur la cinétique d'altération, deux séries de verres ont été élaborées.

Verre	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2
0Ca	62.6	16.5	18.4	0.4	2.1
3Ca	62.6	16.4	15.8	3.1	2.1
6Ca	61.9	17.1	12.9	6.1	2.0
9Ca	62.4	16.7	9.8	9.1	2.0
0Zr	61.4	16.9	18.1	3.6	0.0
0Zr-bis	62.7	16.4	17.3	3.7	0.0
1Zr	60.4	16.8	18.2	3.6	1.0
2Zr	58.9	17.4	18.1	3.7	1.9
4Zr	56.5	17.5	18.3	3.8	3.9
4Zr-bis	58.9	16.4	17.3	3.7	3.7
6Zr	53.8	17.5	17.8	4.8	6.1
8Zr	51.3	17.7	18.9	3.9	8.2
8Zr-bis	54.3	16.2	18.0	3.9	7.6
8ZrCa	51.7	17.8	14.5	7.9	8.1

Tableau 2-1 : Compositions en pourcentages molaires des verres simplifiés étudiés.

La série Ca composée de quatre verres est préparée en substituant une mole de CaO à une mole de NaO selon la formule $(62SiO_2/17B_2O_3/(19-x)Na_2O/xCaO/2ZrO_2)$ avec $x = 0, 3, 6, 9$. Ces compositions sont définies par rapport à celle du verre CJ9 étudiée dans la thèse de Jégou [Jégou, 1998], qui est identique de notre verre 6Ca. Le comportement de ce verre est différent des

autres verres étudiés par Jégou. En effet, la vitesse d'altération devient quasiment nulle au bout de quelques jours d'expérience.

La série Zr constituée de six verres est préparée en substituant une mole de SiO_2 à une mole d'oxyde de ZrO_2 selon la formule $((61-x)\text{SiO}_2/17\text{B}_2\text{O}_3/18\text{Na}_2\text{O}/4\text{CaO}/x\text{ZrO}_2)$ avec $x = 0, 1, 2, 4, 6, 8$. La substitution d'unité $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ à une unité $[\text{SiO}_4]$ n'est pas isomorphe. Comme le zirconium est un élément formateur peu soluble du réseau, il paraît intéressant de le substituer au silicium. La composition du verre 8ZrCa est déterminée à partir de celle du verre 8Zr. Le calcium est substitué au sodium de telle façon que la fraction molaire de calcium soit égale à celle de zirconium. Comme toutes les poudres des verres 0Zr, 4Zr et 8Zr ont été utilisées au cours de la thèse, ces verres ont dus être re-élaborés pour réaliser les expériences de diffusion de neutrons, les verres des nouvelles synthèses sont désignés par 0Zr-bis, 4Zr-bis et 8Zr-bis.

Les compositions réelles mesurées par ICP-AES de ces verres sont données dans le tableau 2-1.

2. Préparation des poudres et des pastilles

Les verres présentés ci-dessus sont élaborés en creuset platine-or au four à effet Joule en mélangeant les quantités adéquates de silice, d'acide borique, de carbonate de sodium, et d'oxyde de calcium et de zircone. La température d'élaboration est de 1300°C avec un recuit à 600°C pour la série Zr et de 1350°C avec un recuit à 570°C pour la série Ca. Des barreaux de verre de section $25*25 \text{ mm}^2$ sont réalisés.

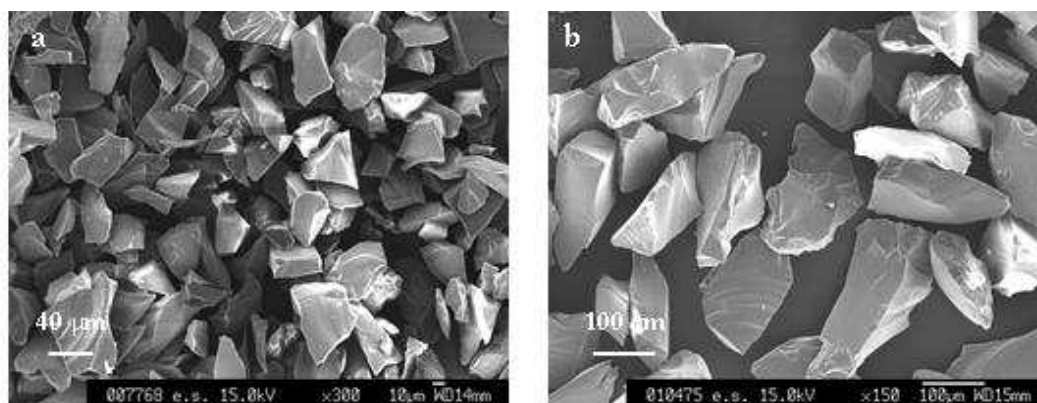


Figure 2-1 : Observations MEB des grains non altérés de granulométrie 20-40 μm (a) et 80-125 μm (b).

Des pastilles de $25*25*2\text{mm}^3$ sont découpées dans les barreaux. Elles sont ensuite polies de manière à obtenir une rugosité de surface inférieure à $1\mu\text{m}$. Les monolithes restants sont ensuite broyés dans un broyeur à boulets en carbure de tungstène, puis les poudres sont tamisées. Les fractions 20-40 μm et 80-125 μm sont récupérées, puis lavées dans l'acétone par sédimentation de façon à éliminer les fines particules. Des grains d'aspect rugueux sont observés par microscopie électronique à balayage (figure 2-1). Les analyses EDX ne montrent pas de variation de la composition.

3. Caractérisation physique

Les masses volumiques mesurées au pycnomètre à hélium à 25°C sont données dans le tableau 2-2. Les surfaces spécifiques des poudres sont déterminées par adsorption de gaz sur l'appareil ASAP2010. Avant de réaliser une mesure, il est nécessaire d'éliminer toutes les espèces adsorbées à la surface de l'échantillon en effectuant un pompage sous vide à 200°C pendant au moins quatre heures. L'utilisation du gaz krypton permet d'améliorer la précision de la mesure. Les surfaces spécifiques calculées selon la méthode BET sont présentées dans le tableau 2-3. La surface spécifique pour des grains sphériques de diamètre d et de densité ρ vaut:

$$S_{spé} = \frac{6}{\rho d} \quad (2-1)$$

soit 0.082 et 0.023 m².g⁻¹ en prenant des diamètres moyens de 28 μm et 100 μm pour les granulométries 20-40 μm et 80-125μm, respectivement, ce qui donne un facteur de forme d'environ 2. Ceci suggère que la forme des grains est légèrement allongée.

Verre	Masse Volumique à 25°C en g.cm ⁻³	Verre	Masse Volumique à 25°C en g.cm ⁻³
0Ca	2.568	0Zr	2.531
3Ca	2.567	1Zr	2.575
6Ca	2.557	2Zr	2.594
9Ca	2.526	4Zr	2.633
		6Zr	2.692
		8Zr	2.724
		8ZrCa	2.749

Tableau 2-2 : Masses volumiques des verres étudiés.

Verre	fraction 20-40μm	fraction 80-125μm	Verre	fraction 20-40μm	fraction 80-125μm
0Zr	0.133	0.0529	0Ca	0.133	0.0436
0Zr-bis	0.158	/	3Ca	0.166	0.0485
1Zr	0.167	0.0495	6Ca	0.147	0.0459
2Zr	0.157	0.0482	9Ca	0.163	0.0481
4Zr	0.149	0.0482	8ZrCa	0.175	/
4Zr-bis	0.161	/			
6Zr	0.135	0.0479			
8Zr	0.197	0.0476			
8Zr-bis	0.182	/			

Tableau 2-3 : Surfaces spécifiques en m².g⁻¹ des fractions 20-40μm et 80-125μm.

4. Etude structurale par RMN

Les verres ont été caractérisés par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

(RMN) haute-résolution solide. Les spectres de RMN des noyaux ^{11}B ont été obtenus sur un spectromètre Bruker Avance II 500 MHz équipé d'une sonde MAS de 4 mm. Le verre est introduit dans la sonde MAS sous forme de poudre dans un rotor dont la fréquence de rotation est de 12.5 kHz. Les spectres sont référencés par rapport à une solution d'acide borique 1M.

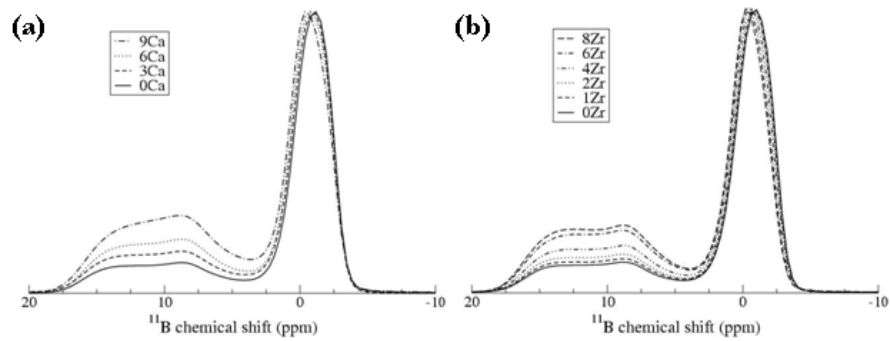


Figure 2-2 : Spectres RMN ^{11}B MAS des verres de la série Ca (a) et de la série Zr (b).

La figure 2-2 présente les spectres RMN MAS ^{11}B des séries Ca et Zr. La raie fine est attribuée aux unités $[\text{BO}_4]$. La position de la raie est sensible aux seconds voisins du bore : Le déplacement chimique d'un bore entouré seulement de silicium se trouve généralement autour de -2, -3 ppm, puis il augmente 2 à 3 ppm avec la substitution d'un atome de bore à un atome de silicium. Cette raie fine est généralement attribuée pour ce type de composition à la superposition de deux sites, l'un de type reedmégnerite ($\text{BO}_4(0\text{B}, 4\text{Si})$) et l'autre de type ($\text{BO}_4(1\text{B}, 3\text{Si})$) [Du and Stebbins, 2003a].

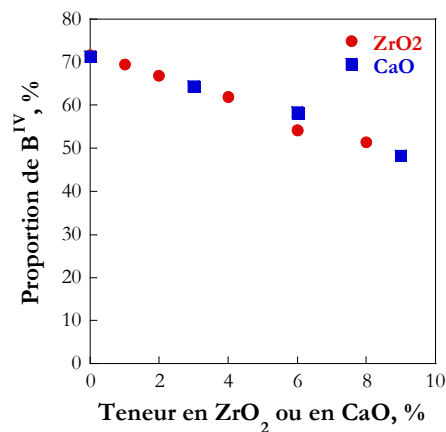


Figure 2-3 : Evolution de la proportion de B^{IV} en fonction de la teneur en CaO (■) et ZrO_2 (●).

La raie la plus large correspond au bore en coordinence 3 qui résulte de la présence de deux sites : le premier autour de 17-18 ppm est attribué au bore entouré de liaisons pontantes dans des anneaux boroxols ($\text{BO}_3_{\text{ring}}$) et le second autour de 13-14 ppm correspond au bore possédant des liaisons non pontantes ($\text{BO}_3_{\text{non-ring}}$) [Du and Stebbins, 2003b]. Dans ce travail, seule la quantification globale des proportions de B^{III} et B^{IV} sera donnée.

Les proportions de bore de B^{III} et de B^{IV} sont quantifiées à partir des aires des raies des spectres MAS. La figure 2-3 présente l'évolution des proportions de B^{IV} en fonction de la teneur en CaO et en ZrO₂. On observe une diminution de la proportion de B^{IV} avec l'augmentation de la teneur en zircone et en oxyde de calcium. La décroissance avec la présence de zircone peut-être due à un transfert des cations compensateur des unités [BO₄]⁻ vers les unités [ZrO₆]²⁻. La diminution du pourcentage de B^{IV} avec la substitution du calcium au sodium indique que le bore est préférentiellement compensé par du sodium dans ces compositions de verres borosilicatés.

Le modèle de Dell et Bray relie les proportions de B^{III} et de B^{IV} aux rapports $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ et $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ pour des verres ternaires borosilicatés sodiques [Yun, 1978, Xiao, 1981, Dell, 1983]. La figure 2-4 présente la variation du pourcentage de B^{IV} en fonction de différents rapports R redéfinis pour tenir compte de la présence de calcium et de zirconium dans nos verres. En considérant le modèle de Dell et Bray (figure 2-4 (a)), une bonne corrélation est obtenue pour la série Ca mais pas pour les autres verres. Ceci indique que le bore est préférentiellement compensé par du sodium dans le cas de la série Ca. Au contraire, la figure 2-4(b) met en évidence une relation entre le pourcentage de B^{IV} et le rapport R redéfini comme $R = (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} - \text{ZrO}_2)/\text{B}_2\text{O}_3$ pour la série Zr, mais pas pour la série Ca. Finalement, la meilleure corrélation pour l'ensemble de nos verres est obtenue en prenant $R = (\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2)/\text{B}_2\text{O}_3$ (figure 2-4 (c)). Dans ce cas, il y a une proportionnalité entre les pourcentages de B^{IV} et R pour les deux séries. Ce résultat suggère que les unités [BO₄]⁻ et [ZrO₆]²⁻ sont préférentiellement compensées par le sodium pour ces compositions de verres borosilicatés. L'affinité du sodium pour les unités [BO₄]⁻ a déjà été constatée dans des verres aluminoborosilicatés [Yamashita, 2003, Quintas, 2007].

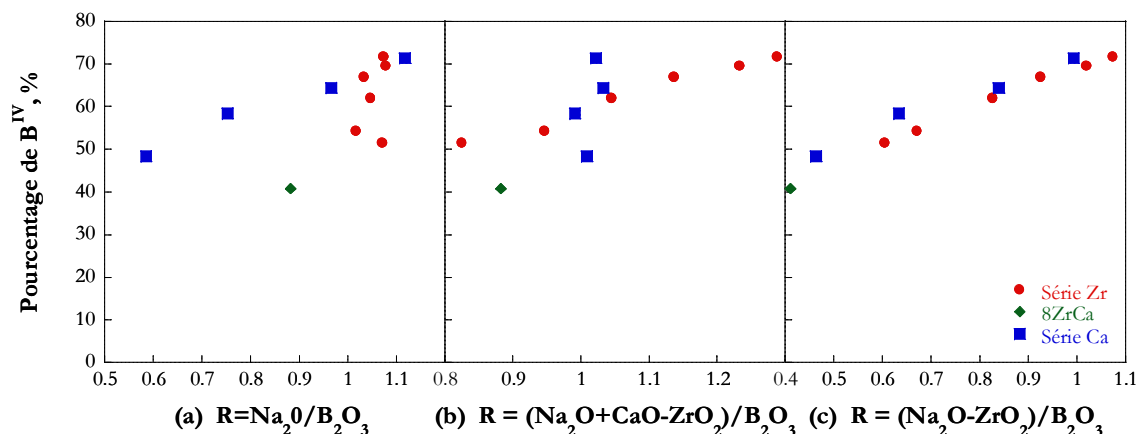


Figure 2-4 : Evolution du pourcentage de B^{IV} en fonction de différents rapports de R : $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ (a), $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} - \text{ZrO}_2)/\text{B}_2\text{O}_3$ (b) et $(\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2)/\text{B}_2\text{O}_3$ (c).

D'après la figure 2-5 (a) où on a représenté la variation du rapport $(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)/\text{Na}_2\text{O}$ en fonction du pourcentage de B^{IV}, la quantité de sodium est suffisante pour compenser les unités [BO₄]⁻ et [ZrO₆]²⁻ pour tous les verres sauf 9Ca et 8ZrCa pour lesquels la quantité de calcium compensateur doit-être au minimum de 1.5% pour 9Ca et de 3% pour 8ZrCa.

Le nombre de liaisons non-pontantes par tétraèdre de silicium (NBO/Si) est déterminé à

partir de l'équation :

$$\frac{NBO}{Si} = \frac{2 * (Na_2O + CaO - N_4 * B_2O_3 - ZrO_2)}{SiO_2} \quad (2-2)$$

La figure 2-5(b) présente l'évolution en fonction de la teneur en CaO (série Ca et 8ZrCa) et de celle ZrO₂ (série Zr et 8ZrCa) du nombre de liaisons non-pontantes. Le nombre de NBO/Si calculé est compris entre 0,15 et 0,35 montrant que le réseau silicaté est essentiellement composé d'espèces Q³ et Q⁴. La substitution du zirconium au silicium diminue légèrement le nombre de NBO/Si, indiquant une légère augmentation de la polymérisation du réseau silicaté. Pour la série Ca, on constate une augmentation du nombre de NBO/Si avec la concentration en CaO, montrant une faible dépolymérisation du réseau.

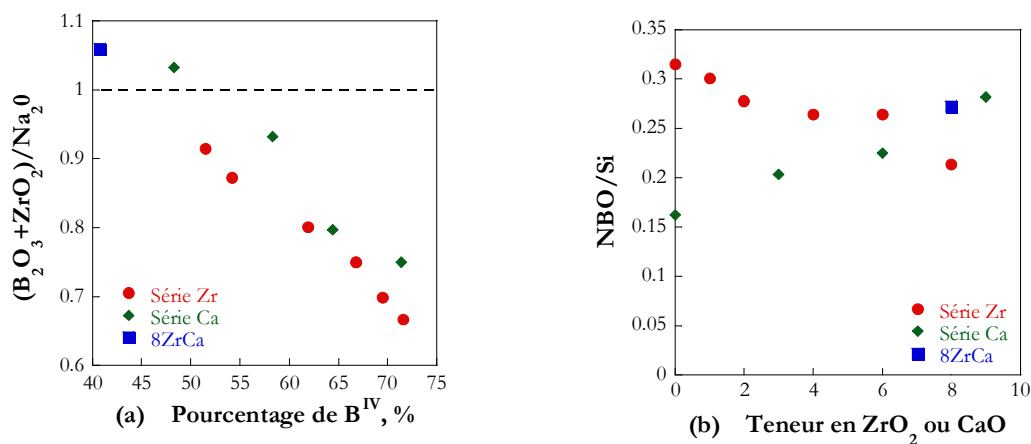


Figure 2-5 : (a) Evolution du rapport $(B_2O_3+ZrO_2)/Na_2O$ en fonction du pourcentage de B^{IV}. (b) Evolution du nombre de liaisons non-pontantes par tétraèdre $[SiO_4]$ en fonction de la teneur en ZrO₂ (Série Zr et 8ZrCa) et en CaO (Série Ca et 8ZrCa).

5. Conclusions de Chapitre

Nous avons présenté dans une première partie les verres étudiés au cours de cette thèse et décrit le protocole de préparation des poudres et des pastilles. Les caractérisations physiques des poudres (masse volumique, surface spécifique) seront utilisées par ailleurs pour dimensionner les altérations et traiter ces résultats (*cf.* Chapitre 3).

Les caractérisations des verres par RMN MAS du bore ¹¹B mettent en évidence une diminution des proportions de B^{IV} avec la substitution du zirconium au silicium et du calcium au sodium. Ces données nous ont permis de mettre en évidence une corrélation entre la composition chimique et les proportions de B^{IV} en définissant le rapport R de trois manières différentes. Une bonne corrélation a été obtenue pour $R = (Na_2O - ZrO_2)/B_2O_3$. Les cations Na⁺ seraient affectés majoritairement à la compensation des unités $[ZrO_6]^{2-}$ et $[BO_4]^-$ sauf pour les verres 8ZrCa et 9Ca où la quantité de sodium est légèrement insuffisante pour compenser l'ensemble des tétraèdres de bore et des octaèdres de zirconium.

Chapitre 3

Cinétiques d'altération

Chapitre 3. Cinétiques d'altération

Ce chapitre est dédié aux expériences d'altération dont l'objectif est d'étudier l'influence du calcium et du zirconium. Nous présenterons d'abord les protocoles expérimentaux, puis les altérations des verres des séries Ca et Zr.

1. Protocoles expérimentaux

Les poudres de verre sont altérées en mode statique dans un réacteur fermé en téflon (Savillex®) à 90°C et pour deux valeurs de pH. Pour séparer l'effet de la composition du verre de celui du pH de la solution, les altérations ont été réalisées en milieu tamponné à pH 6.85 et à pH 8.0 (mesurés à 90°C) avec une solution TRIS-HNO₃ (tris-hydroxyméthyl-aminométhane) à 0.2M. Pour simplifier, nous parlerons d'altération à pH 7 au lieu de 6.85. Le pouvoir tampon est maximal à pH 7. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, une variation du pH est possible. Quelques microlitres d'acide nitrique à 1M sont ajoutés aux expériences à pH 8 lors des prélèvements pour éviter une dérive vers les pH basiques. Par ailleurs, ces expériences sont effectuées sous agitation pour homogénéiser la solution lors des ajouts d'acide nitrique.

Pour accélérer la cinétique, les expériences sont réalisées à 90°C et sur des poudres de verre fortement divisées de manière à augmenter la surface réactive. Le rapport S/V défini comme le rapport entre la surface S (cm²) de verre sur le volume V (cm³) de solution est un des paramètres de contrôle de l'altération. Le régime de vitesse initiale peut être étudié à faible S/V pour maintenir des conditions éloignées de la saturation en silice (une faible surface de verre pour un grand volume de solution). Les S/V intermédiaires permettent de caractériser le régime de chute de vitesse. Enfin, les très forts S/V , pour lesquels la saturation est très vite atteinte, donnent accès au régime de vitesse résiduelle. Notre étude se limite aux deux premiers régimes. Les vitesses initiales à pH 7 et 8 sont extraites d'altérations réalisées sous agitation avec un rapport S/V de 0.1 cm⁻¹ en utilisant des poudres de granulométrie 80-125 µm. Les cinétiques complètes sont obtenues avec un rapport S/V de 30 cm⁻¹ sur des poudres de granulométrie 20-40 µm à pH 7 pour les verres de la série Ca. Celles des verres de la série Zr sont réalisées avec un rapport de S/V de 15 cm⁻¹ en utilisant des poudres de granulométrie 20-40 µm sans agitation à pH 7 et avec agitation à pH 8. L'utilisation de poudres de faible granulométrie ayant une plus grande surface spécifique permet donc d'obtenir plus facilement des rapports S/V élevés.

Des prélèvements sont réalisés pour suivre le déroulement de l'altération et contrôler le pH. Des ajouts de solution sont effectués pour compenser l'évaporation. En revanche, les prélèvements ne sont pas compensés. Quatre techniques d'analyse sont utilisées pour mesurer les concentrations des éléments en solution. L'ICP-AES et ICP-MS, coûteuses et dont les résultats sont obtenus avec des délais importants, sont réservées pour des mesures de contrôle en fin d'expérience. Les trois autres techniques d'analyse disponibles au laboratoire (colorimétrie,

électrophorèse capillaire et photomètre de flamme) sont utilisées pour le suivi des cinétiques d'altération.

- Spectrométrie d'émission de masse avec excitation par un plasma : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy et Mass Spectrometry (ICP-AES et ICP-MS)

L'ICP-AES et l'ICP-MS sont des techniques d'analyse multi élémentaires. Les analyses sont réalisées aux laboratoires d'analyses du CEA-Marcoule et au laboratoire central du CNRS de Solaize. La précision de la mesure est de l'ordre de 5%. Cependant, dès que l'on se rapproche des faibles concentrations (de l'ordre de 0.1 mg.L^{-1}) la précision de la mesure atteint 10 à 20%.

- Titration colorimétrique de complexes en solution

Le complexe formé à partir de l'élément à analyser et d'un réactif spécifique est dosé en utilisant un spectromètre Varian® Cary 50 scan UV-visible. La loi de Beer-Lambert permet accéder à la concentration de l'élément. Les éléments dosés par cette technique sont le silicium, le bore et le calcium. La précision de la mesure est également de l'ordre de 5%.

- Electrophorèse capillaire

Le dosage du bore et du sodium peut-être réalisé par électrophorèse capillaire (Waters Capillary Ion Analyzer). Le principe de la mesure repose sur la différence de mobilité des ions. La solution est injectée à l'extrémité d'un capillaire de silice rempli d'électrolyte. Une différence de potentiel est ensuite appliquée à l'extrémité du capillaire. Sous l'effet du champ électrique, les ions migrent plus ou moins vite suivant leur taille et leur charge. La précision de la mesure est de l'ordre de 5%.

- Photomètre de flamme

Cette technique est réservée aux dosages des ions alcalins et alcalino-terreux. Le dosage du sodium a été effectué à l'aide du photomètre de flamme JENWAY PFP7. La mesure consiste à nébuliser une solution aqueuse de manière à ioniser le cation. L'ionisation d'un atome va entraîner l'émission d'un photon à une longueur d'onde spécifique lors du retour à l'état fondamental. La mesure de concentration est réalisable seulement quand l'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration, c'est-à-dire pour des faibles concentrations.

La figure 3-1 donne un exemple d'évolution des concentrations en solution au cours du temps, lors de l'altération du verre 0Zr à pH 7 avec un S/V de 15 cm^{-1} . Les derniers points d'analyse correspondent aux mesures ICP (symboles vides). L'accord entre les techniques utilisées au laboratoire et l'ICP est satisfaisant.

Si l'on suppose que la cinétique étudiée est du premier ordre, l'équation du flux des espèces en solution s'écrit :

$$\frac{1}{V} \frac{dC(X)(t)}{dt} = K_{diss} S - K_{cond} S C(X)(t) \quad (3-1)$$

où $C(X)$ est la concentration de l'espèce X en solution (mg.L^{-1}), K_{cond} (m.j^{-1}) et K_{diss} ($\text{mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) les

constantes de condensation et de dissociation de cette espèce, S la surface de verre (m^2) et V le volume de solution (L). L'évolution de la concentration en solution d'un élément X suit une cinétique du premier ordre :

$$C(t) = C^{\max} (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (3-2)$$

Dans cette expression, C^{\max} est la concentration finale de l'espèce X en solution et τ la constante de temps associée à cette espèce.

$$C^{\max} = \frac{K_{diss}}{K_{cond}} \quad (3-3)$$

$$\tau = \frac{V}{K_{cond}S} \quad (3-4)$$

Lorsque cela est possible, l'évolution de la concentration est ajustée par une cinétique du premier ordre. Remarquons que ce modèle ne repose sur aucune base théorique sauf dans le cas du silicium. En effet, l'équation du premier ordre traduit l'équilibre entre dissolution et condensation. Or cet équilibre n'existe pas pour les éléments comme le bore, le sodium ou le calcium car les concentrations maximales observées sont très inférieures aux solubilités de ces éléments ou de leurs complexes. Cependant, l'utilisation de cette loi cinétique nous permet d'extraire deux données caractéristiques de l'altération : la concentration finale et la constante de temps.

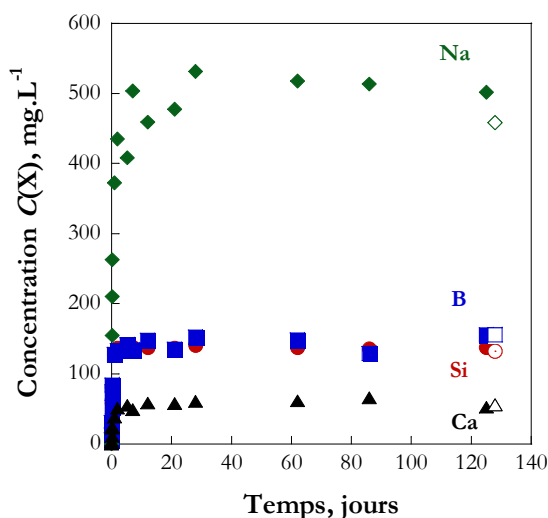


Figure 3-1 : Evolution des concentrations en Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) en fonction du temps pour le verre 0Zr altéré à pH7 avec un S/V de 15 cm^{-1} . Les symboles vides correspondent aux analyses ICP.

La concentration finale en silicium est de l'ordre de $130\text{-}140 \text{ mg.L}^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à la solubilité de la silice amorphe (185 mg.L^{-1} à 90°C) et nettement plus élevée que celle du verre SON68 (27 mg.L^{-1}) (figure 3-2).

A partir des concentrations mesurées, on peut calculer la fraction de verre lixivié, la perte de masse normalisée et l'épaisseur équivalente de verre altéré. La fraction lixiviée $LF(X)$ est le

rapport entre la masse d'élément X passée en solution et la masse de l'élément X présente initialement dans le verre :

$$LF(X) = \frac{C(X)V}{w_X m} \quad (3-5)$$

où w_X est le pourcentage massique de l'élément X dans le verre et m la masse initiale de verre (mg). Le calcul de la fraction lixiviée peut-être amélioré en prenant en considération la variation de volume entre les deux prises aux temps t et $t-1$:

$$LF(X)(t) = \frac{C(X)(t)V_{av_PE}(t) - C(X)(t-1)V_{ap_PE}(t-1)}{w_X m} + LF(X)(t-1) \quad (3-6)$$

où $V_{av_PE}(t)$ est le volume de solution *avant* la prise d'essai à l'instant t et $V_{ap_PE}(t-1)$ celui *après* la prise d'essai à l'instant $t-1$.

Les pertes de masse normalisées $NL(X)$ représentent la masse d'élément X passée en solution par unité de surface. Cette quantité permet de tenir compte du rapport S/V . La perte normalisée est donnée par :

$$NL(X) = \frac{C(X)V}{w_X m S_{spé}} = \frac{LF(X)}{S_{spé}} \quad (\text{g.m}^{-2}) \quad (3-7)$$

où $S_{spé}$ est la surface spécifique du verre non altéré (g.m^{-2}).

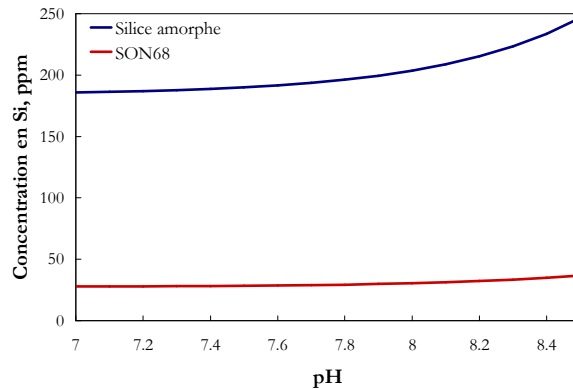


Figure 3-2: Evolution de la solubilité de la silice amorphe en fonction du pH à 90°C ($\log K_{90^\circ\text{C}}(\text{H}_4\text{SiOH}/\text{H}_3\text{SiOH}) = -8.97$ [Helgeson, 1972], $\log K_{90^\circ\text{C}}(\text{H}_3\text{SiOH}/\text{H}_2\text{SiOH}^2) = -10.70$ [Schwartzentruber, 1987], $\log K_{90^\circ\text{C}}(\text{SiO}_2/\text{H}_4\text{SiOH}) = -2.26$ pour la silice amorphe [Rimstidt, 1980] et -3.01 pour le SON 68 [Advocat, 1991]).

L'épaisseur équivalente (exprimée en nm) représente l'épaisseur altérée associée à l'élément X :

$$EE(X) = \frac{C(X)V}{w_X m S_{spé} \rho} = \frac{LF(X)}{S_{spé} \rho} = \frac{NL(X)}{\rho} \quad (\text{nm}) \quad (3-8)$$

où ρ est la masse volumique du verre non altéré. La vitesse à $t = 0$ $V(X)$ pour un élément X est

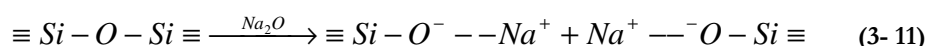
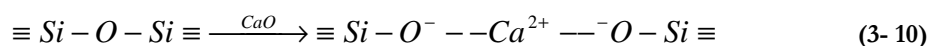
donnée par la pente à l'origine de $NL(X)(t)$:

$$V(X)(t) = \frac{d(NL(X)(t))}{dt} \text{ (g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}\text{)} \quad (3-9)$$

Comme le bore est un élément soluble et non retenu par la pellicule d'altération, il est considéré comme un traceur de l'altération [Scheetz, 1985], ce qui signifie que $LF(B)$ peut être interprété comme le degré d'altération du verre.

2. Influence du calcium sur la cinétique d'altération

Le calcium et le sodium peuvent s'insérer dans la structure du verre en tant que modificateur de charge ou en tant que compensateur de charge. Contrairement à l'ion Na^+ , l'ion Ca^{2+} relie des oxygènes non-pontants par des liaisons ioniques.



De plus, l'ion Ca^{2+} est moins mobile que l'ion Na^+ [Smets, 1984]. On considère généralement que la substitution des cations alcalino-terreux aux alcalins augmente fortement la durabilité chimique [Rana, 1961, Paul, 1977].

Des verres de 3 à 7 oxydes de même stoechiométrie que le SON68 ont été altérés en eau pure [Jegou, 1998 ; Gin, 2001a] (figure 3-3). On constate que les pertes normalisées $NL(B)$ sont plus faibles pour les verres qui contiennent du calcium.

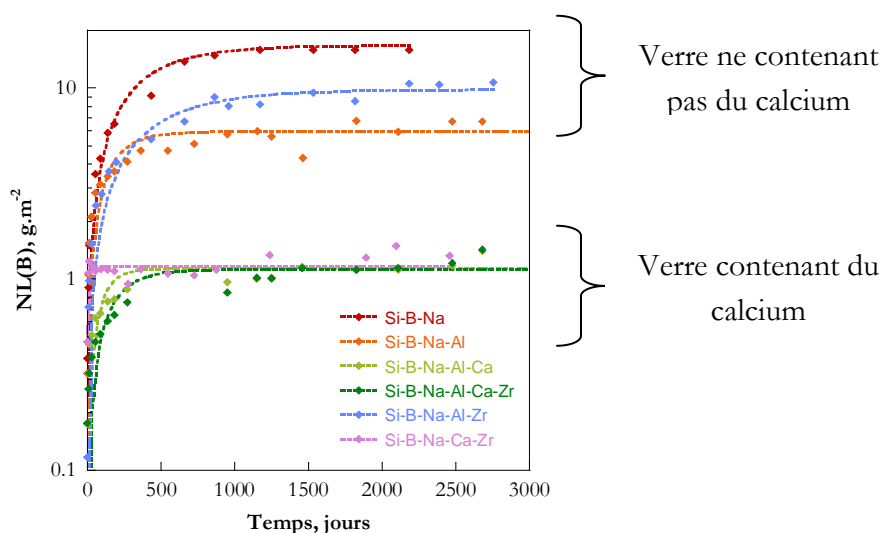


Figure 3-3 : Effet de la composition du verre sur la cinétique d'altération de verres simples de même stoechiométrie que celle du verre SON68, $S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$ et $T = 90^\circ\text{C}$ [Gin, 2001a].

L'effet de la présence du calcium dans la solution altérante a également été étudié. Lorsque le verre Si-B-Na-Al-Zr est altéré dans une solution contenant du calcium, le pourcentage de verre altéré tend à diminuer [Chave, 2007a]. Par ailleurs, lorsque l'échantillon pré-altéré en eau

pure est remis dans une solution contenant du calcium, on constate que le calcium de la solution est consommé par le gel. On peut supposer que le sodium, compensateur de charge des unités $[\text{AlO}_4]^-$ et $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ s'échange avec le calcium comme c'est le cas dans les verres contenant à la fois du sodium et du calcium [Angeli, 2006].

Le verre Si-B-Na-Ca-Zr présente la particularité d'avoir une vitesse d'altération nulle (non mesurable) après quelques jours d'altération (figure 3-3). Ce résultat est le point de départ de notre étude. Nous avons fait varier les proportions en sodium et calcium autour de la composition de ce verre ($62\text{SiO}_2/17\text{B}_2\text{O}_3/13\text{Na}_2\text{O}/6\text{CaO}/2\text{ZrO}_2$) afin d'évaluer l'influence de la substitution du calcium au sodium sur la cinétique d'altération. Dans cette partie, nous présentons d'abord les vitesses initiales puis les cinétiques complètes d'altération des quatre verres de la série Ca de composition $62\text{SiO}_2/17\text{B}_2\text{O}_3/(19-x)\text{Na}_2\text{O}/x\text{CaO}/2\text{ZrO}_2$ avec $x = 0, 3, 6, 9$.

2.1. Régime initial

Les altérations avec un rapport S/V de 0.1 cm^{-1} ont duré deux jours. La figure 3-4 présente l'évolution en fonction du temps des pertes normalisées du verre 0Ca altéré à pH 7 et à pH 8. La dissolution à pH 8 est congruente sauf pour le sodium. En revanche à pH 7, les dissolutions du bore et du silicium ne sont pas congruentes. Cette différence se retrouve aussi pour les autres verres de la série. L'incongruence entre le bore et le silicium sera discutée ultérieurement dans cette section.

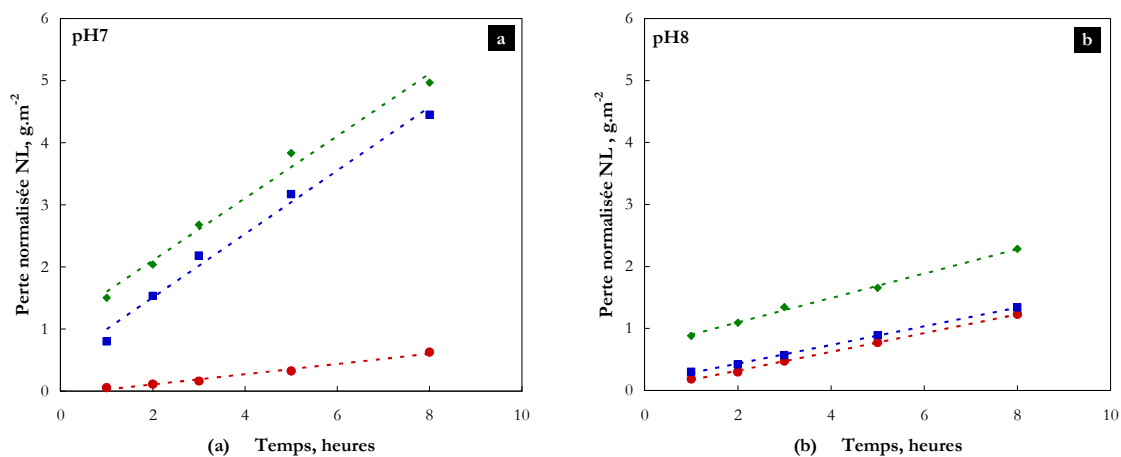


Figure 3-4 : Evolution en fonction du temps des pertes normalisées en Si (●), B (■), Na (◆) du verre 0Ca altéré à pH 7 (a) et à pH 8 (b).

Les vitesses de dissolution du silicium déduites par régression linéaire des pertes normalisées mesurées pendant les huit premières heures de l'altération sont présentées sur la figure 3-5. Les vitesses sont plus élevées à pH 8 qu'à pH 7. A pH 7, la vitesse de dissolution varie très peu en fonction de la composition chimique tandis qu'à pH 8, elle augmente avec la teneur en CaO. Ce résultat peut s'expliquer par la dépolymérisation du réseau. En effet, le nombre de liaisons non-pontantes par unité silicaté NBO/Si, calculé en tenant compte des rapports N_3/N_4 mesurés par RMN, augmente avec la teneur en calcium (figure 2-5(b)). Rappelons que ce calcul est effectué en supposant que tous les cations Ca^{2+} et Na^+ non affectés à la compensation des

unités $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ et $[\text{BO}_4]^-$ forment des liaisons non-pontantes.

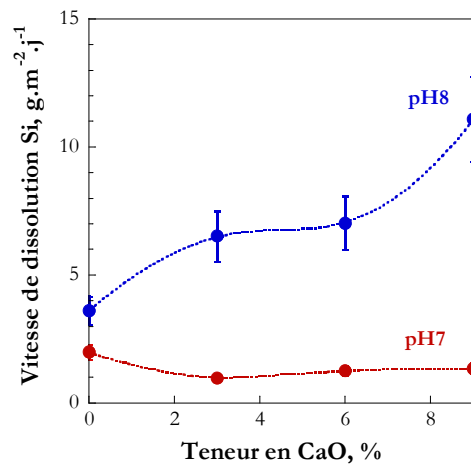


Figure 3-5 : Variation de la vitesse de dissolution en Si en fonction de la teneur en CaO à pH 7 (●) et à pH 8 (■). Les vitesses sont obtenues par régression linéaire des pertes normalisées sur les huit premières de d'altération.

Comme la concentration en zirconium dissous n'a pu être mesurée qu'à partir de huit heures d'altération, les fractions $LF(X)$ de chaque élément sont comparées à cette échéance (figure 3-6). On note que la fraction $LF(\text{Zr})$ est dans tous les cas extrêmement faible (de 20 à 100 fois inférieure à celle du silicium).

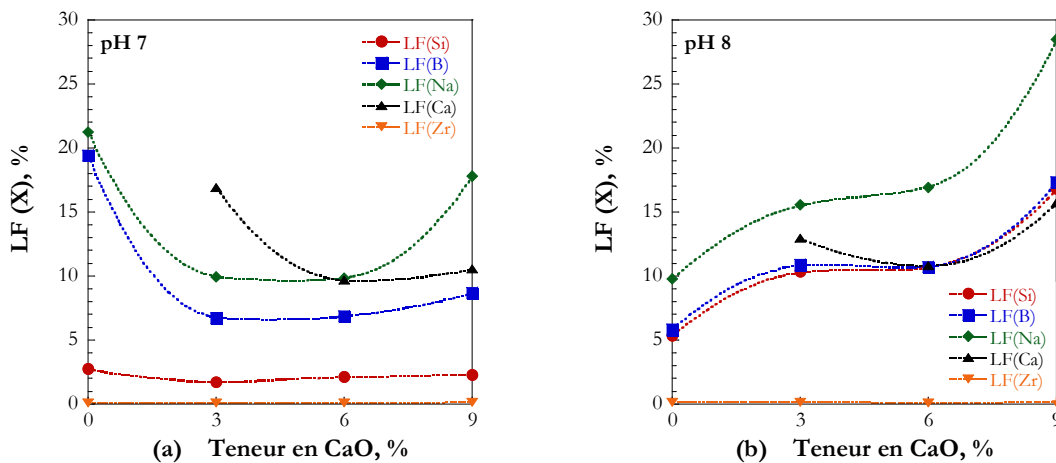


Figure 3-6 : Fractions lixiviées en Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) et Zr (▼) en fonction de la teneur en CaO à pH 7 (a) à pH 8 (b) après 8 heures d'altération.

A pH 8, les fractions lixiviées de bore et de silicium sont identiques et augmentent avec la teneur en oxyde en calcium. En revanche à pH 7, la fraction $LF(\text{B})$ est supérieure à celle du silicium. Ceci indique que la dissolution des éléments formateurs (unité silicatée et unité boratée) n'est pas congruente. D'autre part, la fraction $LF(\text{Si})$ ne varie quasiment pas avec la composition chimique tandis que les fractions lixiviées des autres éléments diminuent fortement dès que l'on introduit 3% de CaO.

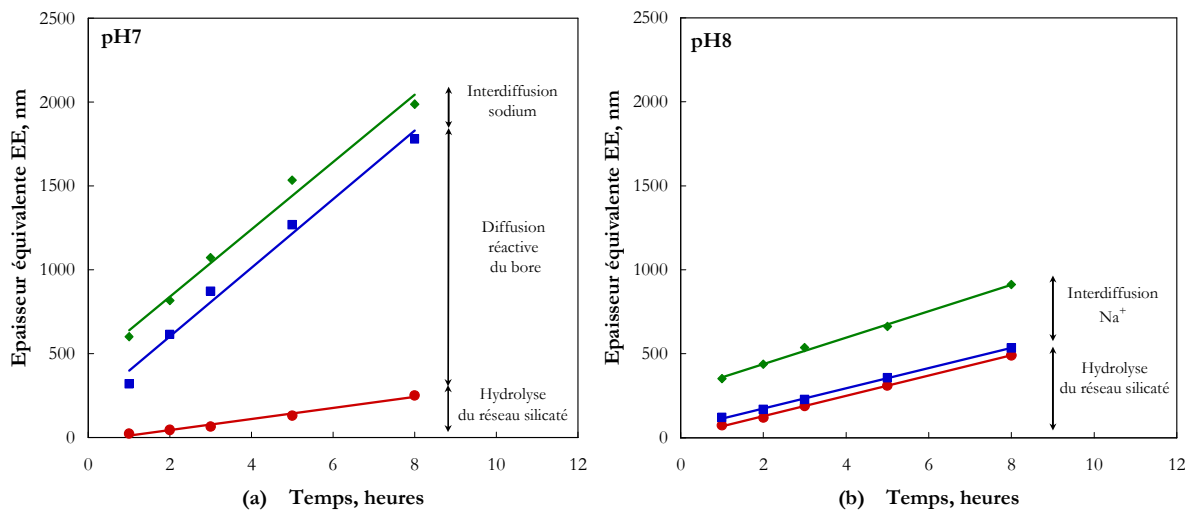


Figure 3-7 : Evolution en fonction du temps des épaisseurs équivalentes en Si (●), B (■), Na (◆) du verre 0Ca altéré à pH 7 (a) et à pH 8 (b).

Pour analyser ce mécanisme, il est utile de raisonner en termes d'épaisseurs équivalentes. Nous avons porté sur la figure 3-7 l'évolution en fonction du temps des épaisseurs équivalentes pour le verre 0Ca. A pH 8, seule la dissolution du sodium n'est pas congruente avec celle des autres éléments. Cet effet est bien connu et correspond à l'interdiffusion du sodium (échange H_3O^+/Na^+) aux premiers instants de l'altération. L'épaisseur de la zone d'interdiffusion correspond à l'ordonnée à l'origine (figure 3-7b); elle est d'environ 200-300 nm selon la teneur en oxyde de calcium.

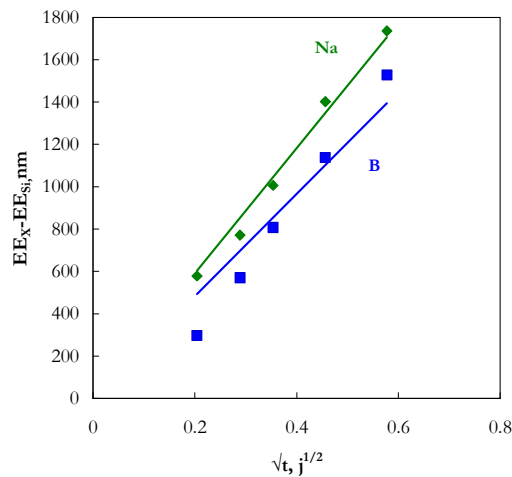


Figure 3-8 : Evolution de $EE_x - EE_{Si}$ en fonction de la racine carré du temps du verre 0Ca altéré à pH7 avec $x = B$ (■) ou Na (◆). Les ajustements sont réalisés avec l'équation (3-12).

On retrouve sur la figure 3-7(a) la dissolution incongruente du bore et du silicium à pH 7. On distingue trois mécanismes : l'interdiffusion du sodium, la diffusion réactive du bore et l'hydrolyse du silicium. L'épaisseur sur laquelle le bore et le sodium diffusent correspond à l'épaisseur de verre appauvri en bore ou en sodium, soit $EE(B, Na) - EE(Si)$. On peut déterminer les coefficients apparents de diffusion du bore et du sodium à l'aide de la solution de l'équation

de Fick pour un milieu semi-infini [Cranck, 1975] :

$$EE(B, Na) - EE(Si) = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3-12)$$

où D le coefficient de diffusion. L'ajustement des points expérimentaux par l'équation (3-12) (figure 3-8) est satisfaisant pour le sodium, mais l'est nettement moins pour le bore indiquant que la dissolution du bore n'est pas un simple mécanisme diffusif. En effet, ce modèle ne tient pas compte de l'hydrolyse des liaisons B-O-X à l'interface verre-solution mais seulement du mécanisme de transport à travers le verre appauvri en éléments solubles.

Les coefficients de diffusion apparents du bore et du sodium (figure 3-9) sont de l'ordre de 10^{-17} - 10^{-18} $m^2.s^{-1}$. La présence de calcium dans le verre entraîne une diminution de plus d'un ordre de grandeur du coefficient de diffusion du bore. Dans le chapitre 2, nous avons vu que le calcium semblait être préférentiellement affecté à la formation de liaisons non-pontantes. La diminution du coefficient de diffusion pourrait s'expliquer par la présence de liaisons ioniques non pontantes Si-O--Ca--O-Si qui s'opposeraient à la pénétration de l'eau.

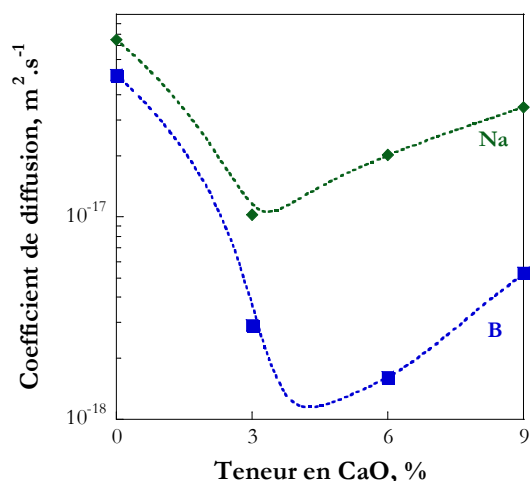


Figure 3-9 : Evolution en fonction de la composition des verres des coefficients de diffusion en bore et en sodium en fonction de la teneur en CaO à pH 7.

2.2. Cinétique d'altération

Les cinétiques d'altération des verres de la série Ca n'ont été réalisées qu'à pH 7 avec un S/V de 30 cm^{-1} . Les altérations ont duré 308 jours. Les valeurs du pH en fin d'altération sont 7.11 (0Ca), 6.97 (3Ca), 7.00 (6Ca) et 6.95 (9Ca).

La figure 3-10 donne l'évolution en fonction du temps des fractions lixiviées en silicium, bore, sodium et calcium. On constate que la vitesse d'altération du verre chute très rapidement conduisant à un blocage* de l'altération. La figure 3-11 présente la variation de la fraction lixiviée

* On parle de blocage de l'altération lorsque la vitesse d'altération est nulle ou quasi-nulle c'est-à-dire non mesurable.

finale en fonction de la teneur en oxyde de calcium. Les fractions lixiviées en bore et en sodium sont de l'ordre de 30 à 40%, alors que celle en silicium ne dépasse pas 2.5%, ce qui implique l'existence d'une pellicule d'altération dont l'épaisseur est de l'ordre de $EE(B)-EE(Si)$, soit 800-1200 nm. La présence de calcium entraîne une diminution du degré d'altération des verres. La fraction lixiviée en calcium est inférieure à celles en bore et en sodium. Cette différence est essentiellement due à la présence de zirconium. Nous discuterons ce résultat dans le paragraphe 4.

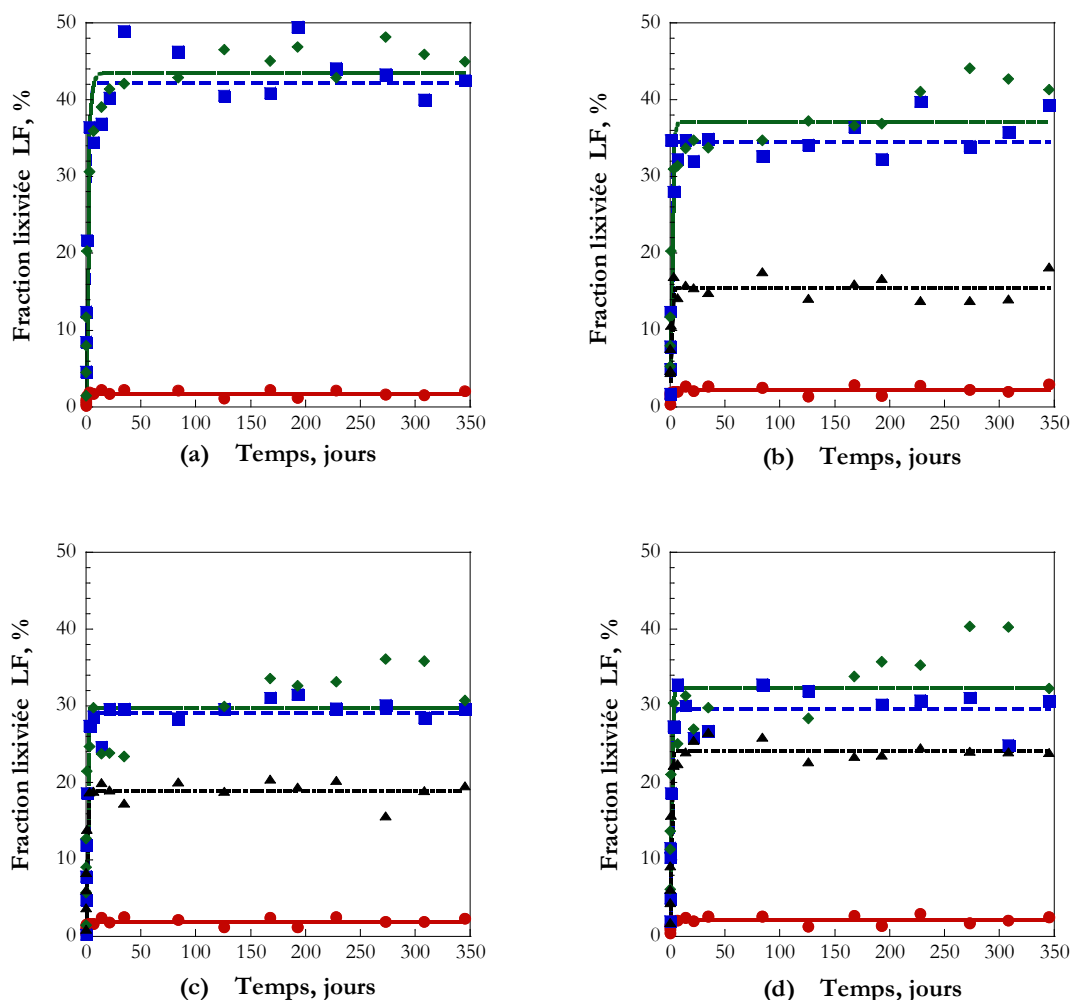


Figure 3-10 : Evolution des fractions lixiviées en Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) en fonction du temps. Les courbes sont obtenues par ajustement des cinétiques d'altération de chaque élément par l'équation 3.2. Les figures a, b, c et d correspondent respectivement aux verres 0Ca, 3Ca, 6Ca et 9Ca.

On constate aussi que les fractions lixiviées des éléments solubles varient de la même façon en fonction de la teneur en CaO en régime initial (figure 3-6(a)) et en fin d'altération (figure 3-11). Comme la vitesse d'hydrolyse du silicium est quasiment indépendante de la teneur en CaO, ceci semble indiquer que c'est le ralentissement de la lixiviation des éléments solubles induite par le calcium qui est responsable de la variation du degré d'altération final.

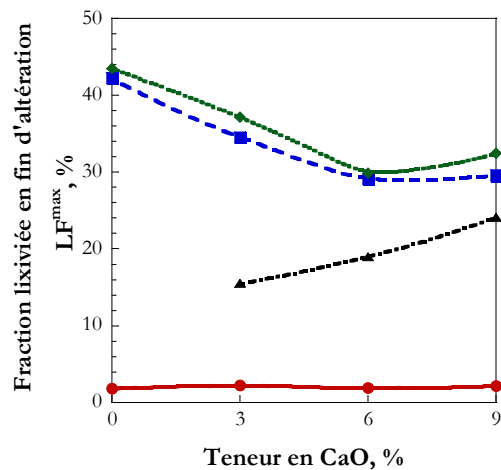


Figure 3-11 : Variation de la fraction lixiviée en fin d'altération Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) en fonction de la teneur en CaO.

3. Influence du zirconium sur la cinétique d'altération

Le zirconium est essentiellement utilisé par l'industrie nucléaire. La gaine entourant le combustible est un alliage à base de zirconium nommé zircaloy. Dans le verre R7T7, le pourcentage molaire de ZrO_2 est de 1.5%. Le zirconium est apporté par la fritte de verre et par le calcinat des déchets de haute activité. Le zircon ($ZrSiO_4$) est connu pour être un élément insoluble résistant aux conditions d'altérations les plus extrêmes. Les plus anciennes roches trouvées à ce jour sont les zircons de Narryer Gneiss Terrane (Yilgan Craton) en Australie occidentale avec un âge estimé à 4.404 milliards d'années [Wilde, 2001]. Par ailleurs, on observe 4 ordres de grandeur de différence entre la constante d'équilibre de dissolution du quartz et celle du zircon (figure 3-12). On peut donc penser que l'incorporation de zirconium dans les verres borosilicatés augmente l'insolubilité du verre.

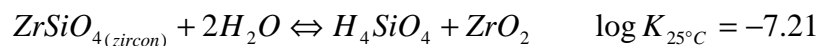
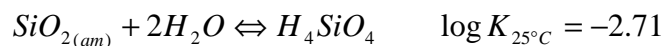
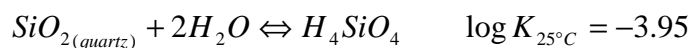


Figure 3-12 : Constante d'équilibre de la dissolution du quartz, silice amorphe et du zircon [Rimstidt, 1980] [Tromans, 2006].

Cependant, des simulations Monte-Carlo prédisent depuis assez longtemps que l'introduction d'éléments plus insolubles que le silicium doit paradoxalement conduire à une augmentation du degré d'altération du verre [Devreux 2001, 2004]. Plusieurs études ont partiellement confirmé cette prédiction. Les premiers travaux ont été effectués sur une série de verres où des proportions croissantes de ZrO_2 étaient ajoutées à un borosilicate de composition $70SiO_2/15B_2O_3/15Na_2O$. Ils ont mis en évidence un fort ralentissement de la cinétique et l'existence d'un maximum d'altération pour le verre contenant 2% de zircone [Lobonova, 2002, Sicard, 2004, Spalla, 2004]. Une deuxième étude a été réalisée en partant de la même composition

mais en substituant la zirconie à la silice au lieu de l'ajouter, ce qui permet de maintenir constante la proportion d'espèces solubles. Le maximum d'altération est alors déplacé à 5% de zirconie [Ledieu, 2004a, 2006]. Nous poursuivons ces travaux par l'étude d'une série de verres à cinq oxydes dont les compositions sont proches de celle du verre nucléaire.

Dans cette partie, nous présentons l'influence du zirconium considéré comme un bon exemple d'élément insoluble sur la cinétique d'altération. L'étude est effectuée sur les verres de la série Zr de composition $(61-x)\text{SiO}_2/17\text{B}_2\text{O}_3/18\text{Na}_2\text{O}/4\text{CaO}/x\text{ZrO}_2$ avec $x = 0, 1, 2, 4, 6, 8$ et sur le verre 8ZrCa de composition $53\text{SiO}_2/17\text{B}_2\text{O}_3/14\text{Na}_2\text{O}/8\text{CaO}/8\text{ZrO}_2$. Nous présentons d'abord les vitesses initiales de dissolution, puis ensuite les cinétiques d'altération.

3.1. Régime initial

Les vitesses de dissolution initiales sont déterminées en utilisant le protocole expérimental présenté dans la section 2.1. La figure 3-13 présente l'évolution de la vitesse de dissolution du silicium à pH 7 et à pH 8.

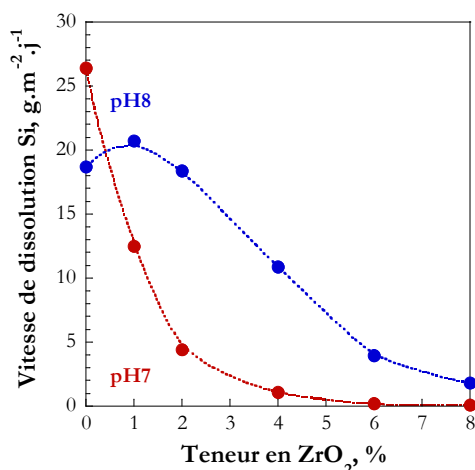


Figure 3-13 : Variation de la vitesse de dissolution en Si en fonction de la teneur en ZrO₂ à pH 7 (●) et à pH 8 (■).

Un premier constat est que la vitesse d'hydrolyse du silicium chute avec la teneur en zirconie quel que soit le pH de la solution d'altération. La vitesse est divisée par 400 à pH 7 et par 13 à pH 8 lorsque l'on passe du verre sans zirconie à celui contenant 8% de zirconie. Ceci est conforme à ce que l'on sait de l'effet du zirconium et s'explique par la difficulté à hydrolyser la liaison Si-O-Zr. Par ailleurs, l'augmentation de pH accélère la dissolution du réseau, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour la série Ca (figure 3-5). D'autre part, nous ne savons pas expliquer l'effet du pH inattendu pour le verre sans zirconie.

Les fractions lixiviées après 8 heures d'altération sont présentées sur la figure 3-14. A pH 8, les fractions $LF(\text{B})$ et $LF(\text{Si})$ sont égales indiquant que la dissolution est congruente, ce qui n'est pas le cas à pH 7, sauf pour le verre 0Zr. Cette différence avait déjà observée pour les verres de la série Ca qui contiennent 2% de zirconie. Les très faibles vitesses d'hydrolyse du silicium à pH 7 peuvent expliquer l'incongruence de dissolution du bore et du silicium. On peut noter que

la dissolution du silicium devient presque aussi lente que celle du zirconium aux fortes teneurs en zircone. (figure 3-14(a)).

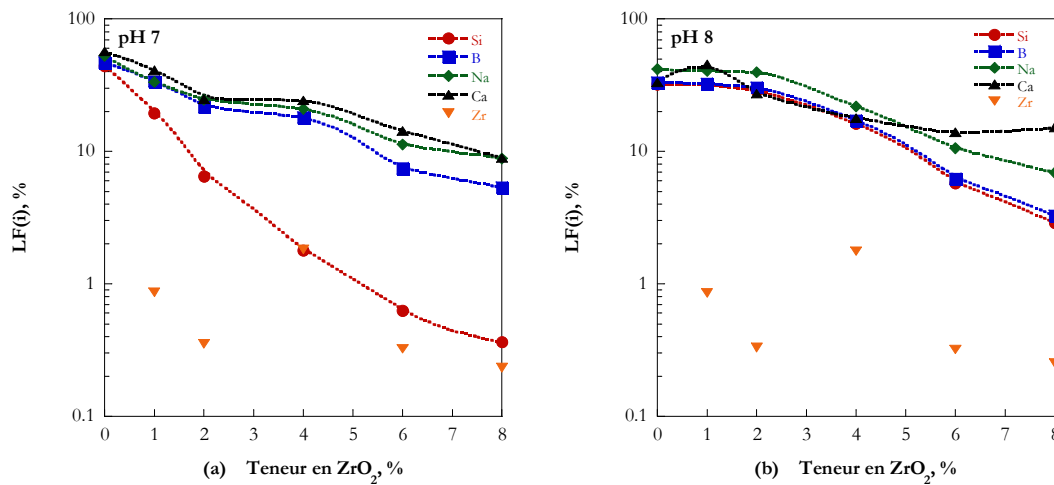


Figure 3-14 : Fractions lixiviées en Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) et Zr (▼) en fonction de la teneur en ZrO₂ à pH 7 (a) et à pH 8 (b) après 8 heures d'altération.

Les coefficients de diffusion du bore et du sodium à pH 7 (figure 3-15) ont été déterminés de la même façon que pour la série Ca (équation 3-12). On observe une augmentation des coefficients de diffusion dès l'introduction de 1% de zircone. Ensuite, ils varient relativement peu jusqu'à 4% de zircone où l'on constate une chute d'environ un ordre de grandeur. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante pour interpréter cette évolution non monotone.

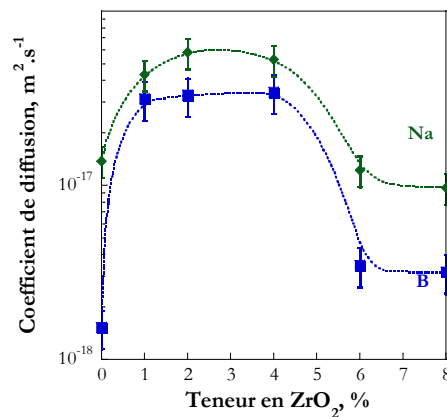


Figure 3-15 : Evolution en fonction de la teneur en zircone des coefficients de diffusion du bore et du sodium à pH 7.

On peut estimer le temps au bout duquel l'épaisseur de verre dissoute par hydrolyse est du même ordre que l'épaisseur de la zone d'interdiffusion [Boksay,1968] :

$$\tau = \frac{D}{v_{Si}^2} \quad (3-13)$$

où v_{Si} est la vitesse de dissolution du silicium. Les valeurs de τ sont présentées dans le tableau 3-1.

Verre	0Zr	1Zr	2Zr	4Zr	6Zr	8Zr
τ	105 s	2h45	1 jour	15.5 jours	5.3 jours	49 jours

Tableau 3-1 : Valeur de τ calculée avec l'équation (3-8) pour les verres de la série Zr altérés à pH 7.

Pour le verre sans zircon, ce temps est de 105 secondes. Dans ces conditions, le mécanisme de diffusion du bore est masqué par la dissolution du réseau vitreux, ce qui conduit à une dissolution congruente. L'augmentation du temps τ avec la teneur en zircon est essentiellement due à la diminution de la vitesse d'hydrolyse du silicium et explique l'apparition du mécanisme de diffusion réactive du bore.

3.2. Cinétique d'altération

Les cinétiques à pH7 et à pH8 ont été réalisées avec un S/V de 15 cm⁻¹. Seuls les verres 0Zr, 4Zr, 8Zr et 8ZrCa ont été altérés à pH 8. Le tableau 3-2 donne les temps d'altération et le pH à l'arrêt de l'altération à pH 7 et 8 des verres de la série Zr et du verre 8ZrCa.

pH de la solution	Verre	0Zr	1Zr	2Zr	4Zr	6Zr	8Zr	8ZrCa
pH7	Temps d'altération	125 j	173 j	173 j	132 j	413j	403j	330j
	pH	6.97	6.93	7.15	7.09	7.11	7.02	7.04
pH8	Temps d'altération	314 j			314j		314j	330j
	pH	7.96			7.91		7.90	7.93

Tableau 3-2 : Durée (en jours) des altérations et pH à l'arrêt de l'altération à pH 7 et 8.

Pour le silicium, les cinétiques conduisent toujours (sauf pour le verre 0Zr à pH 8) à un état stationnaire. Le tableau 3.3 donne les concentrations finales en silicium et les constantes de temps obtenues en ajustant les courbes expérimentales par l'équation (3-2). Les concentrations diminuent modérément de 133 à 87 mg.L⁻¹ à pH 7 et de 160 à 92 mg.L⁻¹ à pH 8 lorsque l'on passe du verre 0Zr au verre 8Zr. Les constantes de temps augmentent avec la teneur en zircon et diminuent avec le pH. Ces variations sont cependant nettement moins fortes que celles des vitesses de dissolution mesurées dans la section précédente et reportées dans le tableau 3-3.

		0Zr	1Zr	2Zr	4Zr	6Zr	8Zr	8ZrCa
pH 7	[Si] mg.L ⁻¹	133	141	140	118	100	87	86
	τ (j)	0.38	0.54	0.66	0.32	0.836	2.78	1.03
	ν_0 (g.m ⁻² .j ⁻¹)	26	12.5	4.4	1.1	0.19	0.09	/
pH 8	[Si] mg.L ⁻¹	160	/	/	156	/	92	76
	τ (j)	/	/	/	0.11	/	0.26	0.15
	ν_0 (g.m ⁻² .j ⁻¹)	18.7	/	/	10.9	/	1.80	/

Tableau 3-3 : Concentration finale en silicium et constante de temps associée à cette espèce à pH 7 et 8.

Les cinétiques d'altération à pH 7 et 8 sont présentées sur la figure 3-16. Le ralentissement de la cinétique avec la teneur en zircon est bien mis en évidence par le décalage des courbes par rapport à l'axe des temps. A pH 7, la vitesse chute fortement, conduisant à un blocage de l'altération pour les verres 0Zr, 1Zr et 2Zr. En revanche pour les verres 4Zr, 6Zr, 8Zr et 8ZrCa, l'altération semble de se poursuivre à cœur. A pH 8, la chute de vitesse est moins marquée que pour les altérations à pH 7. Cependant, la quantité de verre altéré est plus faible sauf pour le verre 0Zr pour lequel on n'observe pas d'arrêt de l'altération comme à pH 7.

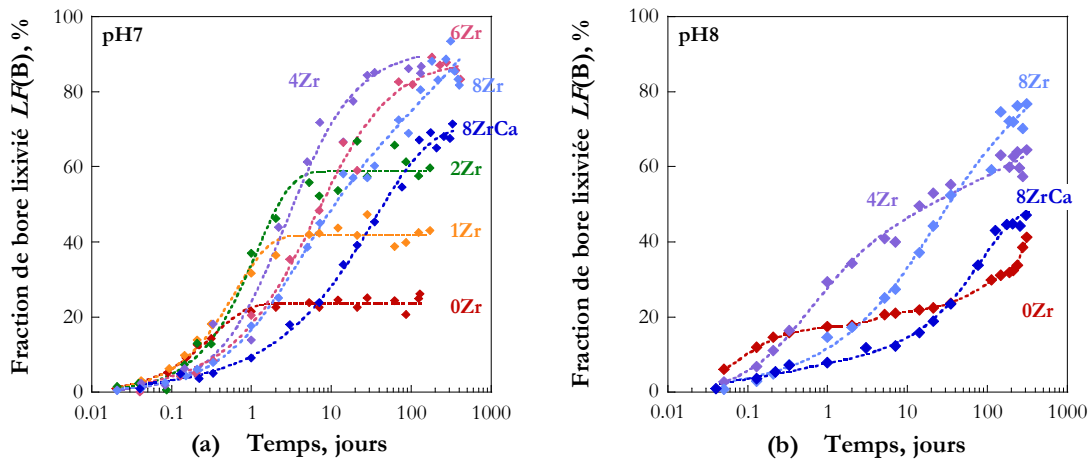


Figure 3-16 : Evolution de fraction de bore lixivié en fonction du temps pour les verres de la série Zr et le verre 8ZrCa à pH 7 (a) et à pH 8 (b).

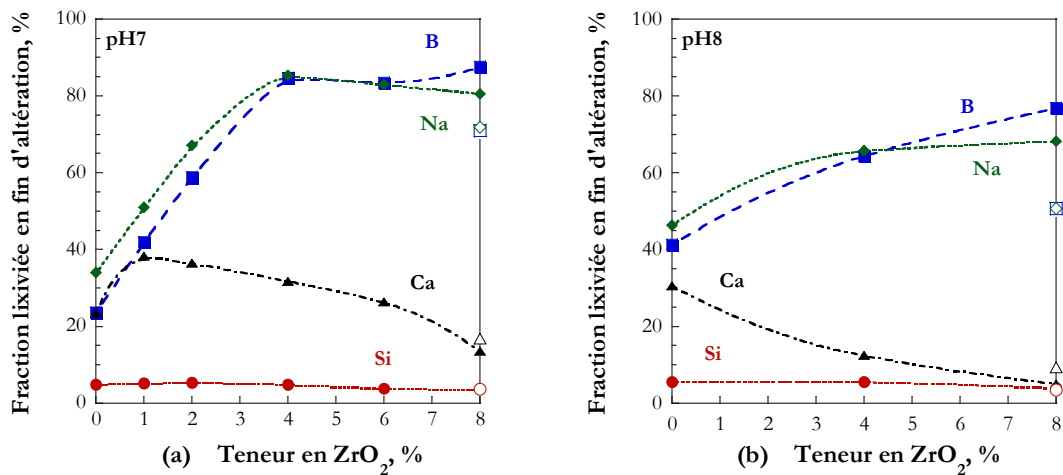


Figure 3-17 : Comparaison des fractions lixiviées en Si (●), B (■), Na (◆) et Ca (▲) en fin d'altération à pH 7 (a) et à pH 8 (b), les marqueurs vides correspondent au verre 8ZrCa.

La figure 3-17 donne la variation de la fraction lixiviée en bore en fin d'altération; elle montre que l'augmentation de la teneur en zircon conduit à une augmentation du degré d'altération du verre, aussi bien à pH 7 qu'à pH 8. Ce résultat contre-intuitif (l'introduction d'un élément insoluble augmente le degré d'altération) est en fait prédit depuis assez longtemps par des simulations numériques [Devreux, 2001, 2004, Ledieu, 2006, Arab, 2008]. L'explication de ce phénomène repose sur l'idée que c'est la restructuration de la pellicule d'altération qui est à

l'origine du blocage ou du quasi-blocage de l'altération observé sur certains verres. La présence d'éléments insolubles limite cette restructuration et conduit donc à des degrés d'altération plus importants. Nous montrerons dans les chapitres suivants que ces hypothèses sont largement confirmées par l'étude de la morphologie du gel par différentes techniques expérimentales.

On constate aussi que les fractions lixiviées de sodium et de bore sont voisines, mais nettement plus élevées que celle du calcium. Cette différence augmente avec la teneur en zircon. Nous reviendrons sur l'origine de ce phénomène dans la section suivante.

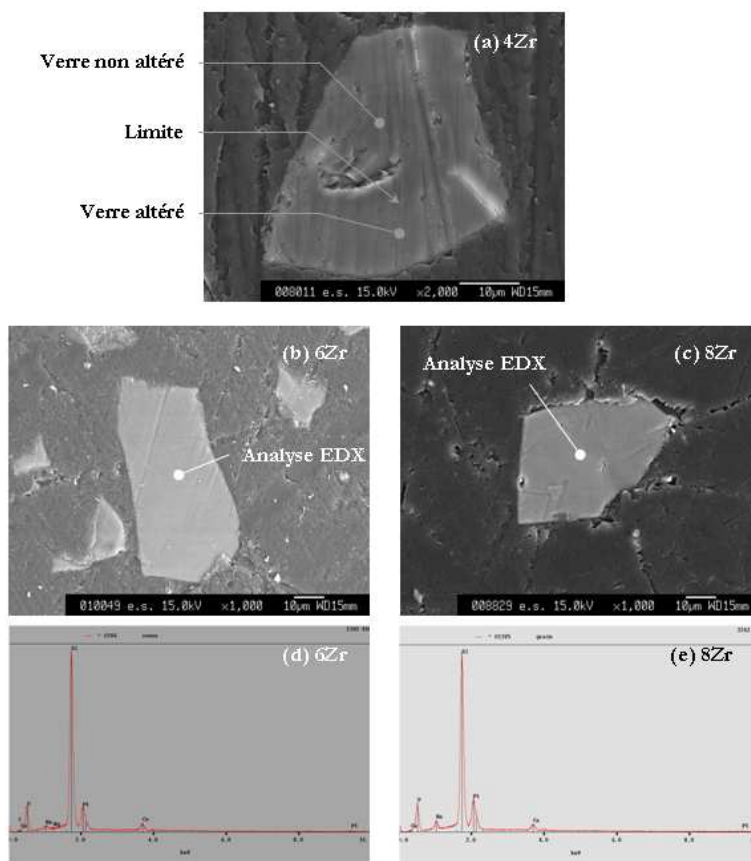


Figure 3-18 : Observations MEB des sections polies des grains de verres 4Zr (a), 6Zr (b) et 8Zr (c) en fin d'altération à pH 7. Spectres EDX du cœur des grains des verres 6Zr (d) et 8Zr(e).

Le verre 8ZrCa s'altère moins vite que le verre 8Zr, aussi bien à pH 7 qu'à pH 8. Tout comme pour les autres verres de la série Zr, on observe une diminution de la quantité de verre altéré avec l'augmentation du pH pour ce verre. En principe, la concentration en silicium en fin d'altération à pH 8 devrait être supérieure à celle mesurée à pH 7. Or ce n'est pas le cas, elle est de 86 mg.L^{-1} à pH 7 et de 76 mg.L^{-1} à pH 8. Ce résultat peut s'expliquer par un arrêt prématuré des expériences. Les altérations n'étaient probablement pas arrivées à terme après 330 jours.

Les fractions $LF(B)$ des verres 4Zr, 6Zr et 8Zr sont proches de 80% à pH 7. Cependant, la détermination des fractions lixiviées à partir des mesures de concentrations est entachée d'erreur à cause notamment des variations de volume de la solution. Il est donc légitime de se demander si cela correspond ou non à une altération à cœur des poudres. Pour répondre à cette question, des sections polies de poudre altérée ont été observées au microscope électronique à

balayage (MEB). D'après ces observations MEB (figure 3-18a), les grains de l'échantillon 4Zr sont constitués d'un cœur non altéré entouré d'une pellicule d'altération dont l'épaisseur varie de 5 à 10 μm . Ces deux zones ne sont pas visibles pour les échantillons 6Zr et 8Zr (figure 3-18b,c) pour lesquels une analyse EDX (figure 3-18d,e) effectuée au centre du grain révèle un appauvrissement en sodium, qui confirme que ces verres sont bien altérés à cœur.

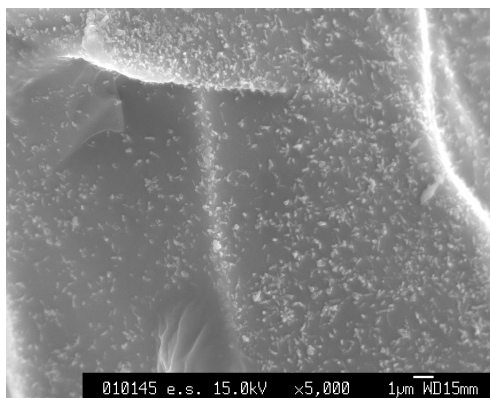


Figure 3-19 : Observation MEB de la surface d'un grain de verre 0Zr altéré à pH 8.

Les observations MEB permettent aussi d'expliquer l'existence d'une vitesse non nulle observée sur le verre 0Zr à pH 8 à fort progrès de réaction (figure 3-16 (b)). En effet, la figure 3-19 met en évidence la présence de précipités à la surface des grains. Comme la taille de ces précipités (100 nm) est inférieure à la résolution spatiale de l'analyse EDX ($1\mu\text{m}^3$), la composition chimique n'a pu être déterminée. Comme la fraction lixiviée $LF(\text{Ca})$ est inférieure à celle du bore (contrairement à ce qui se passe à pH 7 pour le verre 0Zr, figure 3-17), on peut penser que précipités de surface sont des composés à base de calcium, peut-être des silicates de calcium hydratés (CSH) ou bien de la calcite (CaCO_3). Des phases secondaires identifiées comme des CSH ont déjà été observées lors de l'altération d'un verre de type Si-B-Na-Ca et associées à une reprise d'altération (figure 3-20) [Frugier, communication personnelle]. Les observations MEB des échantillons 4Zr, 8Zr et 8ZrCa pour lesquels le calcium est piégé dans le gel comme compensateur du zirconium (voir section suivante) ne montrent pas la présence de tels précipités.

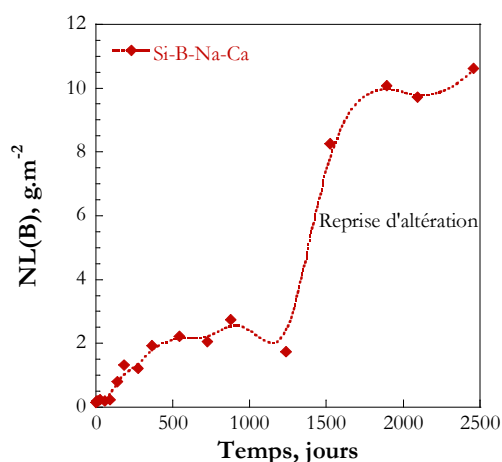


Figure 3-20 : Cinétique d'altération d'un verre Si-B-Na-Ca, $S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$ et $T = 90^\circ\text{C}$ [Gin, 2001a].

4. Lien d'affinité entre le calcium et le zirconium

Dans la section précédente, les résultats de lixiviation montrent que la fraction $LF(\text{Ca})$ est clairement inférieure à celle du bore. De plus, l'incongruence entre le bore et le calcium augmente avec la teneur en zircone dans le verre. Ce comportement paraît être en lien avec la présence du zirconium. Dans les verres silicatés [Farges, 1991] et les verres borosilicatés [Galoisy, 1999], la coordinence du zirconium est de 6. De plus, l'altération de verres simples de type Si/B/Na/Zr en mode statique ne modifie pas son environnement [Lobonova, 2002]. En supposant que le calcium compense préférentiellement le zirconium dans le gel, une fraction du calcium est donc retenue dans ce dernier. La fraction $LF(\text{Ca})$ peut-être recalculée en excluant la fraction de calcium qui sert à compenser le zirconium dans le gel :

$$LF(\text{Ca}) = \frac{C(\text{Ca})V}{w_{\text{Ca}}' * m} \quad (3-14)$$

où w_{Ca}' est la fraction massique de calcium qui n'est pas retenue par le zirconium :

$$w_{\text{Ca}}' = (x_{\text{Ca}} - rx_{\text{Zr}}) \left(\frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{Verre}}} \right) \quad (3-15)$$

Dans cette expression, x_{Ca} et x_{Zr} sont les fractions molaires en calcium et en zirconium, r la proportion de zirconium compensé par le calcium dans le gel et M_{Ca} et M_{verre} les masses molaires du calcium et du verre. Le terme « rx_{Zr} » représente la fraction molaire de calcium dédiée à la compensation du zirconium.

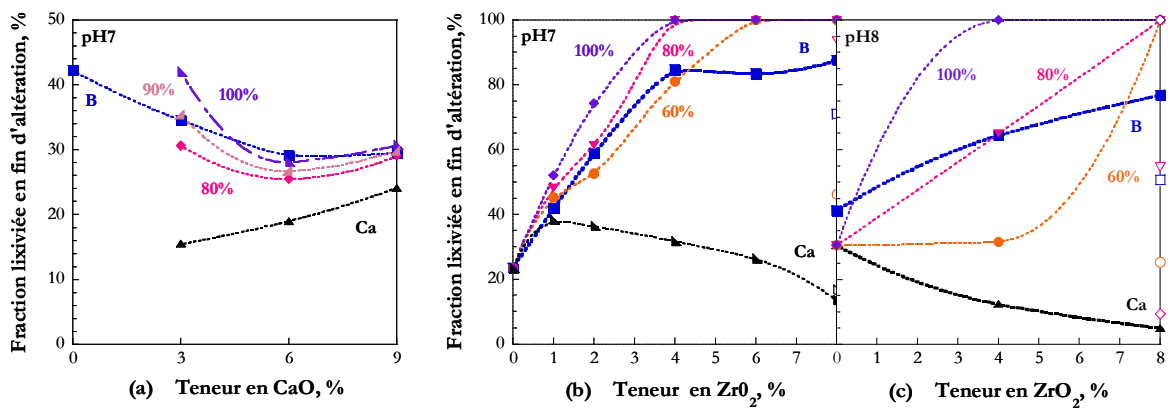


Figure 3-21 : (a) Variation de la fraction lixiviée en bore (■) et celle de la fraction lixiviée en calcium en fin d'altération avec $r = 0$ (▲), 0.8 (◆), 0.9 (◀) et 1 (▶) en fonction de la teneur en CaO. Variation de la fraction lixiviée en bore (■) et la fraction lixiviée en calcium en fin d'altération $r = 0$ (▲), 0.6 (●), 0.8 (▼) et 1 (◆) en fonction de la teneur en ZrO₂ à pH 7 (b) et à pH 8 (c). Les symboles vides correspondent au verre 8ZrCa.

Les fractions de calcium lixivié recalculées de cette manière sont comparées à celle du bore sur la figure 3-21 pour différentes valeurs de la fraction r de zirconium compensé par le calcium. La figure 3-21(a) concerne la série Ca altérée à pH 7 et les figures 3-21(b) et (c) la série Zr et le verre 8ZrCa altérée à pH 7 et à pH 8. En recalculant la fraction lixiviée, on voit que la

fraction $LF(\text{Ca})$ passe par un minimum pour une teneur en CaO de 6% (figure 3-21(a)) et suit la même variation que $LF(\text{B})$. Nous observons qu'en excluant une certaine proportion de calcium retenu pour compenser le zirconium, la fraction finale $LF(\text{Ca})$ se rapproche de celle du bore pour les verres de la série Zr, aussi bien à pH 7 qu'à pH 8 (figure 3-21 (b) et (c)). Ceci tend à montrer, d'une part que le calcium compense de manière privilégiée le zirconium dans le gel et d'autre part que le calcium non retenu est lixivié de la même manière que les autres éléments solubles, bore et sodium.

Gel	0Ca	3Ca	6Ca	9Ca
Si	96.5	93.8	93.2	93.3
B	0	0	0	0
Na	0	0	0	0
Ca	/	2.8	3.3	3.4
Zr	3.5	3.5	3.4	3.5
Ca/Zr (gel)	/	0.80	0.97	0.97
Ca/Zr (verre non altéré)	/	1.5	3.1	4.5

Tableau 3-4 : Compositions élémentaires (%molaire) des gels de la série Ca en fin d'altération.

Le même constat peut être fait en comparant le rapport Ca/Zr dans les verres et dans les gels. Le tableau 3-4 présente la composition des gels à l'arrêt de l'altération de la série Ca à pH 7 ainsi que le rapport Ca/Zr dans les verres et dans les gels.

Les gels sont essentiellement composés de silicium. Le rapport Ca/Zr est supérieur à 1 pour les verres non altérés. La totalité des unités $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ peut donc être compensée par des ions calcium. Or, il est intéressant de noter que les rapports Ca/Zr sont proches de 1 pour les gels des verres 3Ca, 6Ca et 9Ca. Ce résultat confirme l'hypothèse que le calcium est bien le compensateur préférentiel du zirconium dans le gel.

Altération	pH 7							pH 8			
	0Zr	1Zr	2Zr	4Zr	6Zr	8Zr	8ZrCa	0Zr	4Zr	8Zr	8ZrCa
Si	99.3	96.7	94.2	89.6	85.1	79.5	77.8	98.3	88.2	75.3	76.9
B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0	0	0	2.3	0	0	0	6.5	0
Ca	0.7	1.5	2.5	3.9	4.9	5.5	9.6	1.7	5.2	5.6	10.3
Zr	/	1.8	3.3	6.4	10.0	12.7	12.7	/	6.6	12.6	12.8
Ca/Zr (gel)	/	0.83	0.76	0.61	0.49	0.43	0.76	/	0.79	0.44	0.80
Ca/Zr (verre non altéré)	/	3.9	1.9	1.0	0.8	0.5	1.0	/	1.	0.5	1.0

Tableau 3-5 : Compositions élémentaires (% molaire) des gels de la série Zr et du verre 8ZrCa en fin d'altération à pH 7 et à pH 8.

Le tableau 3-5 donne les compositions élémentaires des gels en fin d'altération de la série Zr pour des altérations à pH 7 et 8 et les rapports Ca/Zr dans les verres et dans les gels. Le rapport Ca/Zr est initialement de 3.9 et 1.9 pour les verres 1Zr et 2Zr et il est légèrement inférieur à 1 dans les gels indiquant que dans le cas où la totalité des unités $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ peut-être complètement compensée par du sodium ou du calcium, le cation préférentiellement retenu dans le gel est le calcium. Ceci est confirmé par la faible variation du rapport Ca/Zr entre le verre et le gel pour les verres comme 8Zr, où la teneur en calcium est insuffisante pour compenser tout le zirconium. On constate alors qu'une partie du sodium est retenue dans le gel, probablement pour compenser les atomes de zirconium excédentaires. Or les caractérisations par RMN du ^{11}B montrent que le sodium pourrait être le compensateur préférentiel du zirconium dans les verres non altérés. Il semble donc que le sodium s'échange avec le calcium au cours de l'altération. On retrouve cet effet dans des verres aluminosilicatés où le sodium affecté à la compensation des unités $[\text{AlO}_4]^-$ est remplacé par le calcium dans le gel [Angeli, 2006].

5. Conclusions de Chapitre

Les expériences à faible S/V réalisées en milieu neutre et basique sur la série Zr montrent que la vitesse d'hydrolyse du silicium diminue avec l'augmentation de la teneur en zircone. Paradoxalement, les cinétiques mettent en évidence une augmentation du degré d'altération avec la substitution d'un élément insoluble (le zirconium) au silicium. Par ailleurs, l'augmentation du pH conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution du silicium, et une diminution du degré d'altération du verre. Ces résultats indiquent une relation antagoniste entre la vitesse d'hydrolyse et le degré d'altération à long terme.

L'augmentation continue du degré d'altération avec la teneur en zircone est en désaccord avec les résultats de Lobanova [Lobanova, 2002] et Ledieu [Ledieu, 2004a] qui observaient un maximum d'altération respectivement pour 2% et 5%. Cette différence pourrait s'expliquer par une teneur élevée en oxydes solubles de nos verres. Ils se trouvent de ce fait plus proches de la percolation du sous-réseau de bore, ce qui rend plus difficile le blocage de l'altération. De plus, les proportions d'oxydes solubles diminuaient avec la teneur en zircone dans la série de verres étudiés par Lobanova.

Les cinétiques effectuées à pH 7 sur la série Ca montrent une diminution du degré final d'altération avec la substitution du calcium au sodium, alors que la vitesse d'hydrolyse du silicium ne varie quasiment pas contrairement à la série Zr. Cependant, la présence de calcium freine la pénétration de l'eau et donc limite le départ des éléments solubles, probablement à cause d'une meilleure réticulation du réseau via les liaisons ioniques Si-O--Ca--O-Si. En revanche à pH 8, la vitesse d'hydrolyse du silicium augmente avec la teneur en calcium. Il aurait donc été intéressant de réaliser les cinétiques complètes à pH 8 pour savoir si cette augmentation conduit à une augmentation ou une diminution du degré final d'altération.

D'autre part, les données d'altération des verres contenant du zirconium mettent en évidence une forte rétention du calcium dans le gel, indiquant que ce dernier est susceptible d'être

le compensateur préférentiel des unités $[\text{ZrO}_6]^{2-}$. Or, les analyses RMN du ^{11}B du chapitre précédent montraient que le sodium peut compenser préférentiellement le zirconium dans le verre non altéré. Ceci indique que le sodium, serait remplacé par le calcium comme compensateur de charge du zirconium au cours de l'altération.

Le résultat le plus marquant de ce chapitre est le rôle paradoxal du zirconium dont la présence ralentit la cinétique de dissolution, mais augmente le degré d'altération. Dans les chapitres suivants, nous allons essayer d'expliquer cet effet en étudiant l'évolution morphologique de la pellicule d'altération.

Chapitre 4

Evolution de la morphologie des gels au cours de l'altération

Chapitre 4. Evolution de la morphologie du gel au cours de l'altération

1. Principe de la technique de diffusion centrale de rayonnement

1.1. Principes généraux

Les techniques de diffusion (rayons X, neutrons, lumière) fournissent des informations structurales et morphologiques à l'échelle nanométrique sur des solides, des liquides ou encore des gels contenant des hétérogénéités. L'expérience de diffusion de rayonnement consiste à étudier l'interaction d'une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ avec les atomes de l'échantillon. Suite à cette interaction, l'onde est diffusée dans toutes les directions de l'espace. L'onde diffusée est sphérique. L'interaction responsable de la diffusion est l'interaction photon-électron pour les rayons X et la lumière et l'interaction neutron-noyau pour les neutrons.

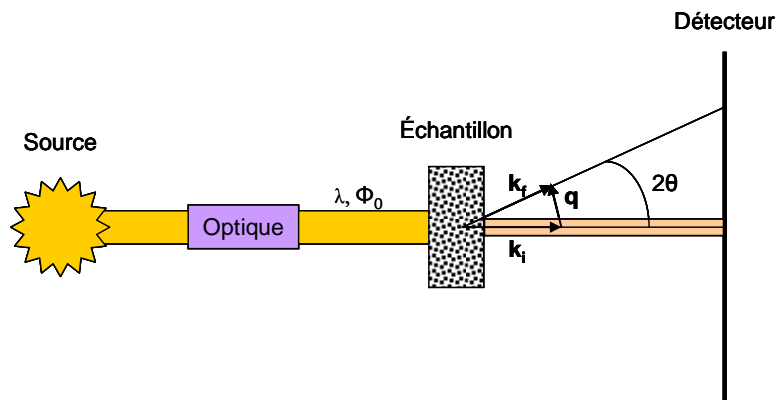


Figure 4-1: Vue schématique d'une expérience de diffusion.

La figure 4-1 présente le schéma de principe de l'expérience. L'intensité diffusée recueillie dans la direction 2θ est exprimée en fonction du vecteur de diffusion \mathbf{q} :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i \quad (4-1)$$

où \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_r correspondent respectivement aux vecteurs de diffusion de l'onde incidente et de l'onde diffusée. La diffusion étant élastique, les normes des vecteurs \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_r sont identiques et égales à $2\pi/\lambda$. La norme du vecteur \mathbf{q} est donc :

$$\|\mathbf{q}\| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (4-2)$$

L'intensité diffusée est liée à la structure du matériau et au type de rayonnement utilisé. Le pouvoir diffusant d'un élément de matériau est caractérisé par la densité de longueur de diffusion

$\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \rho_i(\mathbf{r})b_i \quad (4-3)$$

où $\rho_i(\mathbf{r})$ est la densité locale d'élément diffusant, et b_i la longueur de diffusion caractéristique de l'atome pour les neutrons et de l'électron pour les rayons X. La longueur de diffusion d'un électron est égale à la longueur de diffusion de Thomson ($b_e = 2.82.10^{-15}$ m).

L'amplitude totale diffusée s'écrit sous la forme d'une intégrale sur le volume de l'échantillon :

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4-4)$$

L'intensité diffusée par unité de volume s'obtient en multipliant l'amplitude diffusée par sa conjugué :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})}{V} = \frac{1}{V} \iint_{V_i V_j} \rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (4-5)$$

Pour simplifier l'expression, on introduit la fonction d'auto-corrélation de la densité de longueur de diffusion $G(\mathbf{r})$ [Debye, 1949] avec $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, qui traduit la probabilité d'avoir en deux points distants de \mathbf{r} , la même densité de longueur de diffusion :

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_{V_j} \rho(\mathbf{r}_j)\rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_j \quad (4-6)$$

On peut remplacer ρ par $\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$ où $\langle\rho\rangle$ est la densité moyenne de longueur de diffusion, car seules les fluctuations de densité de longueur diffusion contribuent à l'intensité diffusée :

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_{V_j} \Delta\rho(\mathbf{r}_j)\Delta\rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_j \quad (4-7)$$

Notons que :

$$\lim_{r \rightarrow 0} G(\mathbf{r}) = \langle \Delta\rho^2 \rangle, \quad (4-8)$$

où les crochets désignent à une moyenne spatiale. L'intensité diffusée est la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation de densité :

$$I(\mathbf{q}) = V \int_V G(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4-9)$$

Si le système est isotrope, on effectue l'intégrale sur les orientations de \mathbf{r} , et l'intensité qui ne dépend plus que du module de \mathbf{q} est alors donnée par la formule:

$$I(q) = \int_0^{4\pi} I(\mathbf{q}) = 4\pi \int_V r^2 G(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (4-10)$$

La fonction $G(r)$ est obtenue par transformée de Fourier inverse:

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (4-11)$$

On définit l'invariant Q à partir des équations (4-8) et (4-11) pour r égal à 0 :

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq = 2\pi^2 \langle \Delta\rho^2 \rangle \quad (4-12)$$

Les systèmes que nous étudions sont constitués de deux phases, solvant et gel, possédant des densités différentes (figure 4-2) : une phase 1 de densité ρ_1 et de fraction volumique ϕ (trou blanc) et une phase 2 de densité ρ_2 et de fraction volumique $1-\phi$ (fond violet). L'invariant Q s'écrit alors sous la forme :

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq = 2\pi^2 \phi(1-\phi)(\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (4-13)$$

Le résultat de l'équation (4-13) dépend seulement du contraste entre la phase 1 et la phase 2. Ceci signifie que deux structures complémentaires produisent la même intensité diffusée. Ce résultat est connu sous le nom de principe de Babinet.

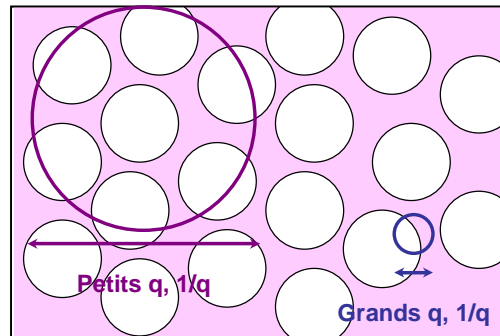


Figure 4-2 : Exemple d'un échantillon diphasique

Si l'on rapporte l'intensité non plus à l'unité de volume total, mais à l'unité de volume solide :

$$I_s = \frac{I}{1-\phi} \quad (4-14)$$

L'équation 4-13 devient :

$$Q' = \int_0^{\infty} I_s(q) q^2 dq = 2\pi^2 \phi(\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (4-15)$$

La taille de la fenêtre d'observation dans l'espace réel est inversement proportionnelle à la norme du vecteur q . On peut donc sonder selon la valeur de q , les corrélations de position entre les hétérogénéités du système (cercle violet sur la figure 4-2), la taille et la structure interne des

hétérogénéités individuelles, ou encore l'interface entre les deux milieux (cercle bleu). On décompose généralement l'intensité en un produit de deux termes, le facteur de structure qui décrit les corrélations entre les objets et le facteur de forme qui caractérise la structure de ces objets. Le facteur de structure est égal 1 dans le cas d'un système dilué.

1.2. Facteur de forme

1.2.1. Domaine de Guinier : rayon de giration

Considérons le cas de N particules homogènes de rayon de giration R_g dans un système dilué. Pour $q \ll 1/R_g$, l'intensité diffusée est donnée par :

$$I \propto \phi V_{part} \exp\left(-\frac{(qR_g)^2}{3}\right) \quad (4-16)$$

où ϕ est la fraction volumique de particules et V_{part} le volume d'une particule. En traçant $\ln(I)$ en fonction de q^2 , on peut extraire le rayon de giration, et donc la taille caractéristique des particules. Dans le cas d'une sphère de rayon R ou d'un bâton de longueur L , le rayon de giration est donné par :

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R^2 \text{ (sphère) et } R_g = \sqrt{\frac{L^2}{12}} \text{ (bâton)} \quad (4-17)$$

1.2.2. Domaine intermédiaire : structure interne de la particule

	Dimension	Loi de puissance
Bâton, filament ($R \ll L$)	$D = 1$	q^{-1}
Disque, fine plaquette	$D = 2$	q^{-2}
Polymère idéal ou gaussien	$\nu = 1/2$	q^{-2}
Polymère gonflé ou à volume exclu	$D = 1/\nu$	$q^{-5/3}$

Tableau 4-1 : Loi de puissance suivie par l'intensité diffusée par des structures simples

L'intensité diffusée par une structure fractale ou non de dimension D est donnée par la formule suivante [Teixeira, 1988]:

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (4-18)$$

Le tableau 4-1 illustre la relation (4-18) pour des objets simples [Schmidt, 1991, Auvray, 2007] Dans le cas de notre étude, la dimension fractale traduira le degré de ramification du réseau poreux du gel. Par ailleurs, Beaucage propose un modèle unifié où l'intensité diffusée est la somme de deux termes :

$$I(q) = G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{2}\right) + B(q^*)^{-D} \quad (4-19)$$

dans cette expression, le premier terme décrit un régime de Guinier et le second terme fractal de dimension D où la fonction de coupure q^* est caractéristique de la taille de l'objet diffusant [Beaucage, 1995].

1.2.3. Domaine de Porod : diffusion par l'interface

Aux grandes valeurs de q (cercle bleu sur la figure 4-2), l'intensité est diffusée par l'interface entre le milieu 1 et le milieu 2. L'intensité diffusée est donnée par la loi de Porod [Porod, 1951] :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 S}{q^4 V} \quad (4-20)$$

où S est la surface totale développée dans le volume V . Cette loi en q^{-4} permet donc de mesurer la surface spécifique de l'objet. Elle n'est valable que si les interfaces sont lisses et bien définis. Dans le cas d'objets de surface non lisse, on peut caractériser la rugosité par une dimension fractale de surface D_s comprise entre 2 et 3. L'intensité diffusée s'exprime alors sous la forme suivante [Bale et Schmidt, 1984] :

$$I(q) \propto q^{6-D_s} \quad (4-21)$$

L'exposant de la loi de puissance $6-D_s$ vaut donc 4 pour $D_s = 2$ correspondant à un objet aux contours lisses (on retrouve la loi de Porod) et 3 pour $D_s = 3$ dans le cas extrême d'un objet aux contours extrêmement rugueux.

2. Instrumentation et traitement des données

2.1. Instrumentation

Le LIONS (Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire) situé au CEA Saclay possède trois dispositifs expérimentaux. Deux des trois montages ont été utilisés pour caractériser les gels. Le premier montage SAXS (Small Angle X-ray Scattering) utilise une anode tournante en cuivre avec une longueur d'onde de 1.54 Å [Zemb, 2003] et couvre la gamme $1.5 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ avec un flux associé d'environ 10^7 photons/s. Deux types de détecteurs peuvent être installés : un détecteur à gaz ou une plaque photo. Le deuxième dispositif est un montage SAXS au molybdène (la longueur d'onde est de 0.709 Å) [Girard, 2008]. Il couvre la gamme $2.5 \cdot 10^{-2} - 2 \text{ \AA}^{-1}$ avec un flux de $1.5 \cdot 10^7$ photons/s et utilise une plaque photo comme détecteur. En termes de sensibilité, ce montage est le plus adapté à l'étude des gels. Malheureusement, l'anode tournante en molybdène n'a été (pour des raisons techniques) disponible que durant une partie du travail de thèse. Certaines analyses ont donc dû être réalisées avec le montage SAXS-Cu. Cependant, ce dernier montage présente l'avantage de descendre plus bas en gamme de q .

L'intérêt de la technique SAXS est de permettre de sonder la morphologie du gel *in situ*, sans séchage préalable de l'échantillon. Les échantillons humides sont encapsulés dans une cellule entre deux feuilles de Kapton™. L'épaisseur de la cellule e_s est optimisée en fonction de la source

de rayons X. Nous avons utilisé des épaisseurs de cellule de 2 mm pour le montage SAXS-Mo et de 0.2 mm pour le montage SAXS-Cu. La valeur du coefficient de transmission est reliée à l'épaisseur d'échantillon e_s par l'équation :

$$T = \exp(-\mu_s e_s) \quad (4-22)$$

où μ_s est le coefficient d'absorption qui dépend du matériau et de la longueur d'onde de la source. Les coefficients d'absorption du verre 0Zr sont de 9.1 cm^{-1} et de 78.2 cm^{-1} respectivement pour des longueurs d'onde de 0.709 \AA (anode Mo) et de 1.54 \AA (anode Cu), ce qui donne des coefficients de transmission de 0.68 pour le montage SAXS-Mo et de 0.20 pour le montage SAXS-Cu. Le nombre de photons collectés est proportionnel à la transmission mais aussi à l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas du montage au Cu, les échantillons sont mis en suspension dans une solution à 7.5 g.L^{-1} de Rhéozan® pour augmenter la transmission tout en gardant une épaisseur de cellule mesurable. Le mélange correspond à 12% massique de pâte de verre humide et 88% de solution de Rhéozan®. Le temps d'acquisition qui est de 1heure pour le montage SAXS-Mo, doit être doublé à cause de la dilution de l'échantillon.

Les réglages du montage sont réalisés à partir de standards comme le Lupolène™ et l'octadécanol. Le Lupolène™ (matériau semicristallin en polyéthylène haute densité produit par BASF) possédant à un pic d'intensité 6 cm^{-1} à 0.03 \AA^{-1} , est utilisé pour déterminer la constante de normalisation correspondant à l'efficacité du détecteur. L'octadécanol présentant un pic à 0.1525 \AA^{-1} sert à régler la distance entre le détecteur et l'échantillon. L'acquisition du signal de témoins (cellule vide, solution d'altération, solution de Rhéozan® et verre non altéré) est nécessaire pour le traitement quantitatif des profils de diffusion des échantillons.

2.2. Traitement des données

La méthode de traitement utilisée a été développée par Spalla [Spalla, 2003]. Soient N_0 le nombre de photons incidents et ΔN le nombre de photons reçus par unité de temps dans un angle solide $\Delta\Omega$ dans la direction 2θ , l'intensité brute diffusée par l'échantillon s'écrit :

$$I = \frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\Delta N}{N_0 T e_s \Delta\Omega} \quad (4-23)$$

où V est le volume de l'échantillon, $(d\Sigma/d\Omega)(\theta)$ la section efficace différentielle de diffusion, T le coefficient de transmission et e_s l'épaisseur de la cellule.

L'épaisseur effective de l'échantillon dans la cellule e_s est déduite de la mesure du coefficient de transmission par l'équation (4-22). L'épaisseur effective de l'échantillon est alors donnée par :

$$e_s = \frac{-\ln(T)}{\mu_s} \quad (4-24)$$

Le coefficient d'absorption μ_s est calculé comme la moyenne pondérée des contributions des différents constituants de l'échantillon :

$$\mu_s = (\mu_V / \rho_V) \rho_V \phi_V + (\mu_R / \rho_R) \rho_R \phi_R + (\mu_{sk} / \rho_{sk}) \rho_{sk} \phi_{sk} + (\mu_w / \rho_w) \rho_w \phi_w \quad (4- 25)$$

où (μ_V / ρ_V) , (μ_R / ρ_R) , (μ_{sk} / ρ_{sk}) , (μ_w / ρ_w) sont respectivement les coefficients d'absorption massiques ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) du verre, de la solution de Rhéozan, du squelette du gel et de l'eau et $\rho_V, \rho_R, \rho_{sk}, \rho_w$ et $\phi_V, \phi_R, \phi_{sk}, \phi_w$ sont les masses volumiques ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et les fractions volumiques du verre, de la solution de Rhéozan, du squelette du gel et de l'eau. Lors du traitement des spectres, les caractéristiques physiques du Rhéozan sont considérées identiques à celles de l'eau.

Pour obtenir l'intensité absolue I^{Abs} diffusée par l'échantillon, on doit soustraire la contribution de la cellule vide :

$$I^{Abs} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\frac{\Delta N}{N_0 T \Delta \Omega} - \frac{\Delta N_{cell}}{N_0 T_{cell} \Delta \Omega}}{e_s} \quad (4- 26)$$

où ΔN_{cell} et T_{cell} sont le signal et la transmission de la cellule vide.

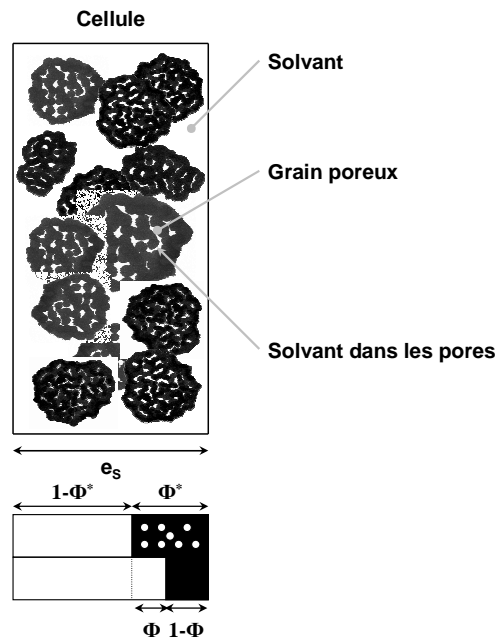


Figure 4-3: Configuration de l'échantillon entre deux feuilles de kapton [Spalla, 2003].

Après ce premier traitement, l'intensité diffusée par l'échantillon I^{Abs} apparaît comme une combinaison linéaire des intensités diffusées par le solide I_S , par l'eau I_W et par le Rhéozan I_R :

$$I^{Abs} = \phi_s I_S + \phi_w I_W + \phi_R I_R \quad (4- 27)$$

où ϕ_s est la fraction volumique de solide qui dépend de la compacité des grains et de leur porosité :

$$\phi_s = \phi^* (1 - \phi) \quad (4- 28)$$

La compacité ϕ^* est le rapport entre le volume des grains de poudres sur celui de la cellule et la

porosité ϕ est rapport entre volume des pores sur celui du volume des grains (figure 4-3).

L'intensité diffusée par unité de volume de solide se déduit l'équation (4-26) par soustraction des contributions de l'eau et du Rhéozan :

$$I_S = \frac{I_{Abs} - \phi_w I_w - \phi_R I_R}{\phi_s} \quad (4-29)$$

Les intensités I_w et I_R sont mesurées indépendamment. La détermination de la fraction volumique de solide est expliquée en annexe, ϕ_w et ϕ_R s'en déduisent, connaissant la composition du mélange (eau-Rhéozan).

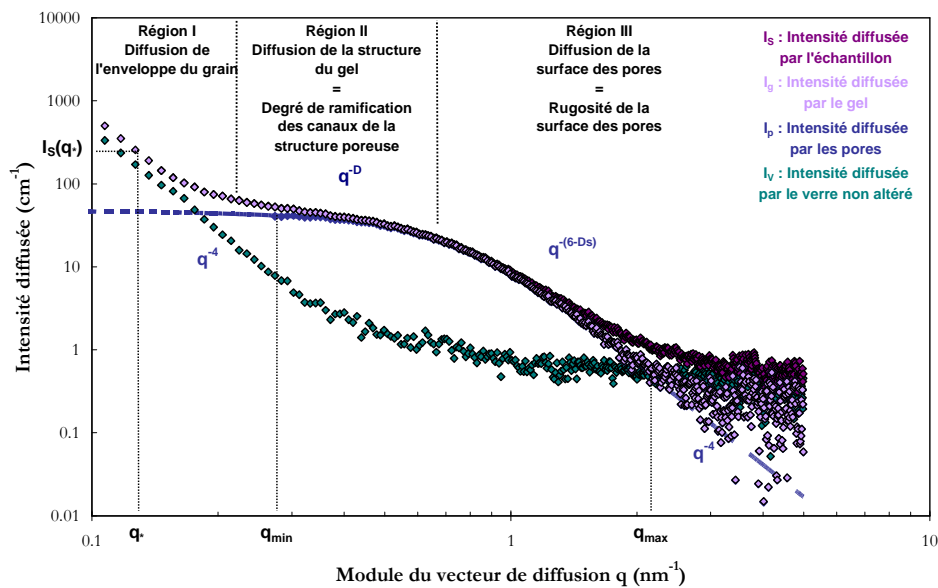


Figure 4-4: Profils de diffusion du solide I_s , du gel I_g , des pores I_p et du verre non altéré I_v .

Enfin, on soustrait le signal du verre non altéré aux grands q pour supprimer la contribution des fluctuations internes de densité électronique de la matrice solide, supposée identique dans le gel et dans le verre non altéré. On obtient ainsi l'intensité diffusée par le gel $I_g = I_s - I_v$. La figure 4-4 donne un exemple de variation des intensités I_g , I_v et I_s . Trois régimes de diffusion sont observables sur la courbe I_g :

- Un régime de Porod aux petits angles correspondant à la diffusion de l'enveloppe des grains (région I), l'intensité diffusée suit donc une loi de puissance en q^{-4} .
- Un régime intermédiaire lié à la diffusion de la structure poreuse (région II), l'intensité diffusée suit une loi de puissance en q^{-D} où D est la dimensionnalité de la structure qui traduit le degré de ramification des canaux du réseau poreux.
- Un deuxième régime de Porod aux grands angles correspondant à la diffusion par la surface des pores (région III); l'interface des pores pouvant être rugueuse, on introduit une dimension fractale de surface D_s . L'intensité diffusée suit alors une loi puissance en $q^{-(6-D_s)}$.

La contribution de l'enveloppe peut être soustraite afin d'isoler l'intensité diffusée par les pores I_p :

$$I_p = I_g - I_g(q_*) \frac{q_*^4}{q^4} \quad (4-30)$$

où q_* est une valeur de q située dans la zone de diffusion par l'enveloppe des grains. L'équation (4-15) est directement applicable à l'intensité diffusée I_p . La fraction volumique de pore ϕ se déduit de l'expression de l'invariant Q' :

$$Q' = \int_0^{\infty} I_p q^2 dq = 2\pi^2 \phi (\rho_{gel} - \rho_{solvant})^2 \quad (4-31)$$

où ρ_{gel} et $\rho_{solvant}$ sont les densités de longueur de diffusion respectivement du gel et du solvant. Comme l'intensité diffusée ne suit pas une loi de puissance en q^{-4} , le profil expérimental est prolongé par un terme en q^{-4} au-delà de q_{max} pour les grandes valeurs de q . L'intégrale de Iq^2 entre q_{max} et l'infini vaut donc :

$$\int_{q_{max}}^{\infty} I_p(q) q^2 dq = \int_{q_{max}}^{\infty} \frac{I_p(q) q^4}{q^2} dq = \frac{I_p(q_{max}) q_{max}^4}{q_{max}} \quad (4-32)$$

L'intensité étant considérée comme constante en dessous de q_{min} , on obtient finalement :

$$Q' = \int_0^{\infty} I_p q^2 dq = \int_0^{q_{min}} I_p q^2 dq + \int_{q_{min}}^{q_{max}} I_p q^2 dq + \int_{q_{max}}^{\infty} I_p q^2 dq \quad (4-33)$$

$$Q' = \frac{I_p(q_{min}) q_{min}^3}{3} + \sum_{q=q_{min}}^{q_{max}} I_p(q_i) q_i^2 (q_i - q_{i-1}) + \frac{I_p(q_{max}) q_{max}^4}{q_{max}} \quad (4-34)$$

La valeur de la surface poreuse s'obtient à partir de la loi de Porod (lorsque celle-ci est observée) aux grands angles. La surface poreuse par unité de volume Σ_p , définie comme le rapport entre la surface totale développée par les pores S_p et le volume de solide V_s , est donnée par l'équation suivante :

$$\Sigma_p (m^{-1}) = \frac{S_p}{V_s} = \frac{I_p(q_{max}) q_{max}^4}{2\pi (\rho_{gel} - \rho_{solvant})^2} \quad (4-35)$$

Les échantillons n'étant pas toujours altérés à cœur, les valeurs de la surface poreuse Σ_p et de la porosité ϕ doivent être rapportées à la fraction volumique de gel. Celle-ci est supposée égale à $LF(B)$ - $LF(Si)$ dans les verres sans zircon pour tenir compte de la contraction du gel [Ledieu, 2004b, Girard, 2008] et simplement à $LF(B)$ dans les verres avec zircon, la présence du zirconium empêchant la contraction du gel. La surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) est obtenue en divisant la surface volumique des pores Σ_p par la masse volumique du gel ($g.cm^{-3}$) qui est calculée à partir des masses volumiques de la silice ($2.32 g.cm^{-3}$) et de la zircon ($5.68 g.cm^{-3}$) en pondérant par les proportions massiques de silice et de zircon dans le gel. Il faut noter que la détermination de Σ_p

et de ϕ n'est possible que si le profil de diffusion par la surface des pores présente une loi en q^{-4} , ce qui implique une surface suffisamment lisse.

En supposant les pores sphériques, (ce qui clairement une approximation forte car cela ne tient pas compte de la connectivité du réseau poreux) la taille caractéristique des pores est donnée par le rapport de la porosité à la surface volumique :

$$d = \frac{6\phi}{\Sigma_p} \quad (4-36)$$

La surface par unité de volume des grains Σ_G définie comme le rapport entre la surface S_G et le volume V_G des grains de verre est donnée par :

$$\Sigma_G (m^{-1}) = \frac{S_G}{V_G} = \frac{I_g(q_*)q_*^4}{2\pi(1-\phi)(\rho_{gel} - \rho_{solvant})^2} \quad (4-37)$$

3. Etudes antérieures

Cette étude sur l'évolution de la morphologie du gel en fonction de la teneur en zirconium vient en complément de travaux antérieurs. Les premiers ont été réalisés sur des verres de composition $70SiO_2/15B_2O_3/15Na_2O/xZrO_2$ avec x variant de 0 à 10% [Spalla, 2004, Sicard, 2004]. L'altération de ces verres avait été réalisée en eau pure pendant quatre mois avec un S/V de 20 cm^{-1} . Les résultats des lixiviations ont été présentés brièvement dans le chapitre 3. L'acquisition des profils de diffusion a été effectuée soit à l'ESRF à Grenoble soit au CEA à Saclay. Ces études montrent que la morphologie des gels est modifiée par l'ajout de zirconium. Le volume poreux ainsi que la surface spécifique des gels augmentent. La surface spécifique passe de $32 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le verre sans zircone à $790 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le verre contenant 10% de zircone et la taille moyenne des pores diminue de 6.0 nm à 2.5 nm . Sicard a étudié l'évolution de la morphologie des gels à des échéances de temps allant de un jour à quatre mois. Elle a mis en évidence que dans tous les verres, un volume poreux et une surface spécifique très importants sont créés en début d'altération puis décroissent lentement au cours de l'altération. La diminution de la surface spécifique avec le temps indique une réorganisation du gel et un mûrissement des pores.

En utilisant le montage SAXS-Mo, Girard a pu étudier l'évolution de la morphologie du gel au tout début de l'altération pour des temps compris entre une heure et quatre jours. Les expériences ont été réalisées sur des verres de type (Si/B/Na/Ca/Zr) de même composition que les verres étudiés dans cette thèse, mais les altérations ont été effectuées à pH 9.2 (mesuré à 25°C) et à 90°C avec un S/V de 30 cm^{-1} . Un mûrissement rapide des pores est observé pour le verre sans zircone. Girard interprète l'augmentation très rapide de la taille des pores jusqu'à la valeur seuil de 4.0 nm comme une conséquence de la diffusion des pores vers la surface entraînant ainsi une contraction du gel. La taille des pores augmente légèrement jusqu'à atteindre la taille de 2.5 nm et de 1.0 nm respectivement pour les verres à 1% et 2% de zircone. Aucune augmentation n'est observée pour les verres à 4 et 8% de zircone pour lesquels le diamètre caractéristique des pores reste égal à 0.5 nm tout au long de l'altération. Tout comme Sicard, Girard a observé

qu'aux premiers temps de l'altération, le volume poreux augmente très vite dû au départ des éléments solubles comme le bore et le sodium mais aussi à cause de l'hydrolyse de silicium tant que la limite de solubilité de ce dernier n'est pas atteinte, et qu'ensuite la surface spécifique et le volume poreux diminuent sous l'effet de la réorganisation du gel. Ils concluent que la contraction du gel est limitée par l'ajout de zircone. Il faut cependant noter que le pouvoir stabilisateur du TRIS-HNO₃ utilisé pour tamponner la solution est très limité à pH 9. De ce fait, une dérive de pH plus ou moins importante a été constatée de 9.3 à 10 en fin d'altération selon la teneur en zircone (pH mesuré à 25°C). Comme la solubilité de silice augmente fortement dans cette zone de pH, les variations de comportement observées en fonction de la teneur en zircone peuvent être partiellement dues aux variations de pH de la solution. Les altérations ont donc été refaites au cours de ce travail en contrôlant mieux le pH et en travaillant à un pH plus bas (6.85 mesuré à 90°C) afin de ralentir la dynamique des mécanismes d'hydrolyse et de condensation du silicium et de mieux appréhender le lien entre la cinétique d'altération et la morphologie du gel, tout en s'affranchissant d'un effet de pH.

4. Evolution de la morphologie du gel à pH 7

Nous avons vu que la présence de zirconium augmente le degré d'altération des verres. Il est intéressant de corréliser ce résultat avec l'évolution de la morphologie du gel au cours de l'altération. Quatre échéances ont été choisies quatre aux temps courts et deux aux temps longs pour caractériser cette évolution. Celles aux temps courts sont définies par rapport à la constante de temps τ extraite des ajustements des cinétiques d'altération par une loi du premier ordre (*cf.* chapitre 3). Les échéances aux temps longs correspondent à 39 jours et à l'arrêt de l'altération. Quatre verres ont été étudiés, les verres 0Zr, 2Zr, 4Zr et 8Zr. Le tableau 4-2 présente les échéances caractérisées.

Verre	0Zr	2Zr	4Zr	8Zr
Echéance 1 : $\tau/4$	2h	6h	18h	1 jour
Echéance 2 : $\tau/2$	4h	14h	38h	2 jours
Echéance 3 : τ	8h	1 jour	3 jours	4 jours
Echéance 4 : 2τ	16h	2 jours	6 jours	8 jours
Echéance 5	39 jours	39 jours	39 jours	39 jours
Echéance 6	125 jours	173 jours	132 jours	403 jours

Tableau 4-2 : Récapitulatif des échantillons caractérisés par SAXS.

Les caractérisations ont été réalisées avec le montage SAXS-Mo. La figure 4-5 présente la variation de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion aux différentes échéances. Les profils de diffusion sont rapportés à la fraction volumique de gel. Notons que dès les premiers instants de l'altération, les profils de diffusion présentent un épaulement caractéristique de la porosité de la pellicule d'altération. L'augmentation avec le temps de l'intensité diffusée aux petites valeurs de q reflète le développement du gel au cours de l'altération.

On peut tenter d'interpréter qualitativement ces résultats en ajustant les courbes de

diffusion par des lois de puissance : $I(q) \sim q^{-x}$. Les variations de l'exposant x en fonction du temps et de la teneur en zircon sont rapportées sur la figure 4-6. Rappelons que les lois de puissance comprises entre q^{-1} et q^{-3} reflètent la dimensionnalité D de la structure [Teixeira, 1988], ce que l'on peut traduire dans notre cas par le degré de ramification du réseau poreux. Les variations comprises entre q^{-3} et q^{-4} correspondent, quant à elles, à la diffusion par des interfaces plus ou moins rugueuses, que l'on peut caractériser par une dimension fractale de surface $D_s = 6 - x$ [Bale and Schmidt, 1984]. Elles ne peuvent être observées que si la taille des pores est supérieure à celle de la fenêtre d'observation (de l'ordre de π/q)

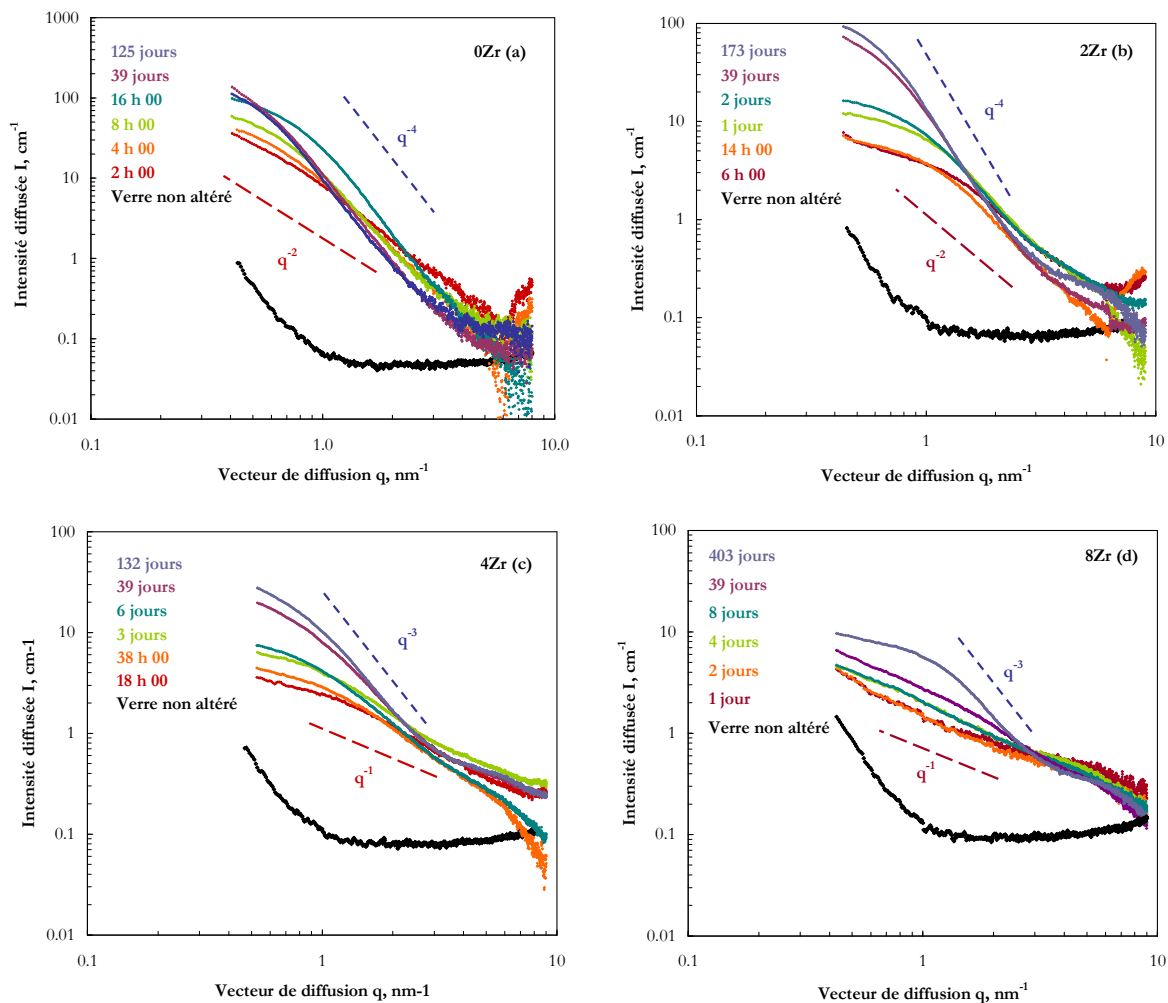


Figure 4-5: Intensité diffusée rapportée à la fraction volumique de gel en fonction du module de vecteur de diffusion à $t = 0$ et aux différentes échéances pour les verres 0Zr (a), 2Zr (b), 4Zr (c), 8Zr (d).

Aux temps courts, le réseau poreux présente une faible dimensionnalité, qui varie continûment de $D = 2$ pour 0Zr à $D = 1$ pour 8Zr. Ce réseau initial résulte du départ des éléments solubles et des précipités de l'hydrolyse du réseau silicaté. Puis, la valeur de l'exposant augmente, ce qui reflète l'évolution progressive du gel. Cette évolution, due à la dynamique d'hydrolyse et de recondensation du silicium, comprend plusieurs étapes partiellement concomitantes et difficiles à bien distinguer. Il y a d'abord une ramification de la structure poreuse dans la phase où l'hydrolyse est dominante, puis un mûrissement de cette structure après

saturation de la solution en silicium. Ce mûrissement se traduit par l'augmentation de la taille des pores, qui permet d'atteindre le régime de diffusion par les interfaces ($x > 3$) et le lissage de leur surface qui conduit éventuellement au régime de Porod ($x = 4$). On voit que cette évolution est d'autant plus lente et plus limitée que la teneur en zirconium est élevée.

Pour le verre sans zirconium $0Zr$, on observe le régime de Porod dès l'échéance 2τ , soit 16 heures. Ceci permet d'évaluer la surface spécifique, la porosité et le diamètre des pores en utilisant les expressions présentées dans la section 2-2-2. La surface spécifique diminue avec le temps : $202 \text{ m}^2/\text{g}$ à 16 h, $84 \text{ m}^2/\text{g}$ à 39 jours et $69 \text{ m}^2/\text{g}$ à l'arrêt de l'altération (125 jours). La porosité diminue également : 21.3% à 16 h, puis environ 10% à 39 et 125 jours, tandis que la taille caractéristique des pores augmente : 2.5 puis 3.6 et 4.2 nm. Ceci montre clairement que la structure évolue bien après le blocage de l'altération qui intervient autour du temps 2τ . La réduction d'un facteur 2 de la surface spécifique et de la porosité entre 16 h et 39 jours se voit très nettement sur la figure 4-5a où les courbes de diffusion aux temps longs passent sous la courbe à 16 h. Cette forte diminution, accompagnée d'une augmentation du diamètre des pores, suggère un mécanisme de coalescence des pores avec éventuellement une diffusion d'une partie de ceux-ci vers la surface, comme l'a proposé Girard.

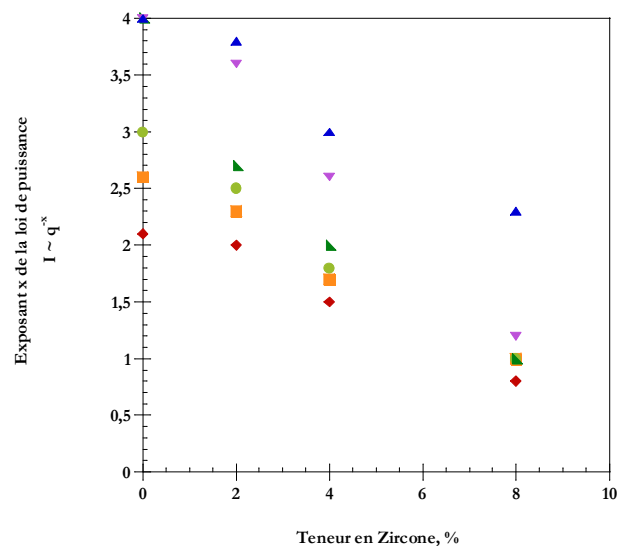


Figure 4-6 : Evolution en fonction de la teneur en zirconium des exposants de la loi de puissance aux différentes échéances de temps (◆) $\tau/4$, (■) $\tau/2$, (●) τ , (▲) 2τ , (▼) 39 jours et (▲) arrêt de l'altération.

Dans le verre $2Zr$, la taille des pores augmente suffisamment pour que l'on atteigne le régime de diffusion par les interfaces, mais celles-ci restent rugueuses. En fin d'altération, la dimension fractale de surface est égale à 2.2. Le verre $4Zr$ évolue jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 3 pour l'exposant, à la limite du régime de diffusion par les interfaces. Enfin, dans le cas du verre $8Zr$, le profil de diffusion suit une loi de puissance en q^{-1} sur une décade jusqu'à 39 jours d'altération. On peut supposer que l'altération débute dans des zones localement riches en éléments solubles d'où une structure poreuse filamentaire, présentant une anisotropie de direction. Ce n'est qu'aux temps très longs (entre 40 et 400 jours) que la structure évolue. On peut

noter que l'exposant 2.5 obtenu en fin d'altération est celui d'un réseau percolant de dimension 3 [Stauffer, 1978].

Ces résultats contrastent assez nettement avec ceux obtenus sur les mêmes verres à pH 9~10 par Girard, qui observe presque toujours la présence du régime de Porod. On peut penser que cette différence est due à l'élévation de pH qui favorise la dissolution du silicium et donc la restructuration du gel. Pour tester cette hypothèse, nous avons effectué des expériences à un pH intermédiaire.

5. Morphologie du gel en fin d'altération à pH 8

Dans cette section, nous présentons les résultats d'expériences de SAXS réalisées en fin d'altération sur les verres 0Zr, 4Zr et 8Zr altérés à pH 8. Les mesures ont été effectuées avec le montage au Cu qui permet d'observer une gamme plus étendue de vecteurs de diffusion que le montage au Mo utilisé à pH 7. La figure 4-7 présente les profils de diffusion pour les trois verres altérés et non altérés.

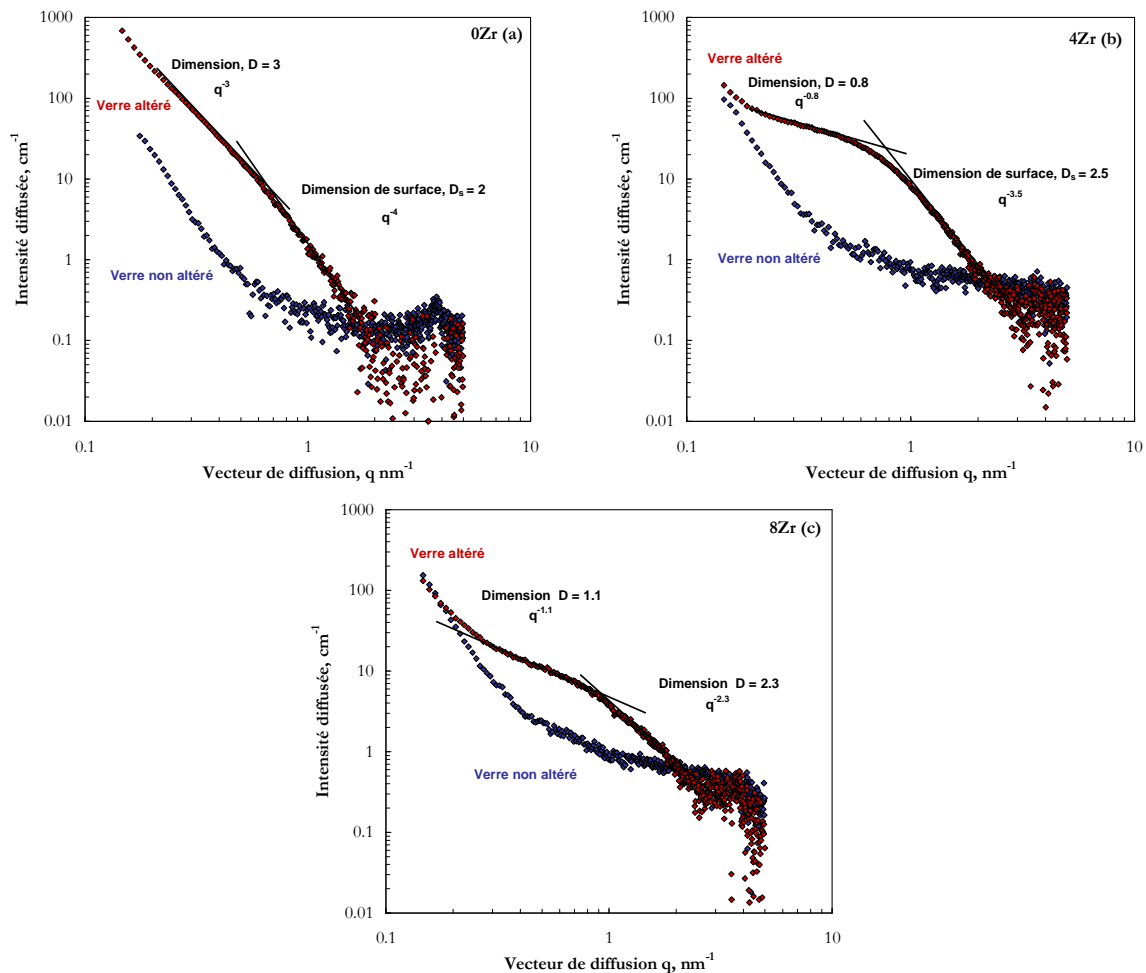


Figure 4-7: Profils de diffusion des verres 0Zr (a), 4Zr (b) et 8Zr (c) non altérés et altérés à pH 8.

L'extension du domaine de mesure vers les petites valeurs de q (0.15 nm^{-1} versus 0.5 nm^{-1}) permet d'observer dans les trois verres altérés la succession de deux régimes de diffusion. Dans le

cas des verres 0Zr et 4Zr, il s'agirait d'un régime de diffusion par la structure du réseau poreux aux petites valeurs de q , suivi d'un régime de diffusion par les interfaces aux grandes valeurs de q . Pour le verre 0Zr, la dimensionnalité de la structure suggère un réseau homogène de pores de dimension 3. Le régime de Porod observé aux grandes valeurs de q permet d'évaluer la surface spécifique, $21.0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, la porosité, 6.9%, et le diamètre des pores, 8.5 nm. Pour le verre 4Zr, on aurait un réseau de structure plutôt filamentaire ($D = 0.8$) présentant une surface rugueuse ($D_s = 2.5$).

Le cas de 8Zr est plus difficile à interpréter puisque les deux exposants sont inférieurs à 3. Il s'agirait donc d'une structure filamentaire à grande échelle ($\sim 6 \text{ nm}$), accompagnée d'une structure plus ramifiée à petite échelle ($\sim 2 \text{ nm}$). De manière simplifiée, le réseau poreux pourrait être vu comme un ensemble de canaux très faiblement connectés de taille caractéristique variant entre 3.5 nm et 10 nm et présentant une anisotropie de direction. En zoomant à l'intérieur d'un canal, on observerait un réseau poreux fortement ramifié naissant à la surface du canal et se propageant vers l'extérieur en gardant une extension latérale inférieure à la longueur du canal.

6. Effet du pH sur la morphologie en milieu neutre et basique

Les résultats obtenus à pH 7 et à pH 8 sont en bon accord dans la zone de module de vecteur de diffusion commune. Leur comparaison indique cependant une restructuration plus importante du gel à pH 8 qu'à pH 7.

Pour le verre 0Zr, on observe dans les deux cas le régime de Porod. Le tableau 4-3 donne les caractéristiques morphologiques de gel à trois pH différents. Il faut noter que les données de Girard correspondent à une altération de 3 jours. Il est donc difficile de comparer nos résultats et les siens de manière quantitative. La diminution de la surface spécifique et de la porosité, et l'augmentation de la taille des pores entre pH 7 et pH 8 sont en faveur d'un mûrissement plus important du gel. L'inversion de ces variations entre pH 8 et pH 9.7 est très probablement due à la différence de temps de maturation.

	pH 7-125 j	pH 8-330 j	pH 9.7-3j [Girard, 2008]
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	63.0	21.0	31.0
Fraction volumique de pore (%)	10.3	6.9	12.5
Diamètre des pores (nm)	4.2	8.5	4.0

Tableau 4-3 : Caractéristiques morphologiques du gel du verre 0Zr en fin d'altération.

Dans le verre 4Zr, l'exposant passe de 3 à 3.5 entre pH 7 et pH 8, donc de la limite du régime de diffusion par l'interface à une diffusion par une interface rugueuse de dimension 2.5, ce qui va également dans le sens d'une restructuration plus avancée. Ce phénomène n'est pas observé pour le verre 8Zr, pour lequel on obtient des exposants similaires en fin d'altération, 2.5

à pH 7 et 2.3 à pH 8. Il est intéressant de noter que pour ce verre, la structure filamentaire observée aux temps courts et à petite échelle à pH 7 se retrouve aux temps longs et à plus grande échelle à pH 8.

Comme nous l'avons déjà signalé, Girard a observé, quels que soient la teneur en zircone et le temps d'altération la présence d'un régime de Porod dont il a pu extraire des données quantitatives sur la morphologie des gels. Ceci indique une très forte accélération de la restructuration du gel lorsque l'on passe de pH 8 à pH 9~10, y compris pour les verres à forte teneur en zircone.

7. Etude de la couche altérée en milieu acide

Les expériences en milieu neutre et basique ont été complétées par des mesures sur des verres altérés en milieu acide et à température ambiante de manière à favoriser les mécanismes d'interdiffusion et à limiter l'hydrolyse du silicium. Les verres 0Zr, 2Zr, 4Zr et 8Zr ont été altérés pendant 28 jours à température ambiante dans une solution HNO_3 à 0.2M avec un S/V de 50 cm^{-1} . Les valeurs des fractions lixiviées finales sont données dans le tableau 4-4. Les verres 0Zr, 2Zr et 4Zr sont quasiment altérés à cœur avec une fraction lixiviée en silicium ne dépassant pas 1%. Le verre 8Zr n'est altéré qu'à 57% avec une fraction lixiviée en silicium de l'ordre de 1.3% et une fraction lixiviée en calcium de 81%, supérieure d'au moins 20% à celle du bore. En définitif, le réseau silicaté est seulement modifié par la création de liaison Si-OH lors de l'hydrolyse des unités boratées. La pellicule d'altération peut être considérée sur la base de ces bilans comme un verre appauvri en éléments solubles.

	0Zr	2Zr	4Zr	8Zr
LF(Si)	0.5%	0.6%	0.5%	1.3%
LF(B)	73.2%	83.2%	72.3%	56.7%
LF(Na)	75.0%	88.7%	74.7%	59.3%
LF(Ca)	80.3%	89.2%	75.1%	81.2%
LF(Zr)	/	0.0%	0.0%	0.2%

Tableau 4-4 : Fractions lixiviées en silicium, bore, sodium, calcium et zirconium des verres 0Zr, 2Zr, 4Zr et 8Zr altérés à pH1.

La figure 4-8 présente les courbes de diffusion des verres non altérés et des verres altérés à pH 1. L'intensité aux petites valeurs du vecteur de diffusion est due à la diffusion par l'enveloppe externe des grains de verre. Alors que les courbes des verres non altérés obéissent à une loi de Porod en q^{-4} , on observe un comportement différent pour les verres altérés : q^{-3} pour les verres 0Zr, 2Zr et 4Zr et $q^{-3.4}$ pour le verre 8Zr. Ceci indique que la surface externe des grains de verre altéré est rugueuse avec une dimension de surface D_s qui vaudrait 3 pour les verres 0Zr, 2Zr et 4Zr et 2.6 pour le verre 8Zr. C'est une première indication de l'absence de restructuration de la couche altérée. Aux valeurs de q plus élevées, les profils de diffusion ne présentent pas l'épaule caractéristique de la porosité du gel que l'on observe en milieux neutres ou faiblement basiques dès les premiers instants de l'altération (figure 4-5). Au lieu de cela, on

observe un quasi-plateau avec des valeurs d'intensités diffusées beaucoup plus faibles (1 cm^{-1} *versus* 10 à 100 cm^{-1}). Cette intensité résiduelle est due aux fluctuations de densité électronique dans la pellicule d'altération. Pour un liquide où les molécules subissent l'agitation brownienne, l'intensité est proportionnelle à la compressibilité χ_T (Pa^{-1}) du milieu et est donnée par l'expression suivante [Auvray, 2007] :

$$I(0) = (\rho b_e)^2 kT \chi_T \quad (4-38)$$

où ρ est la densité électronique de l'échantillon ($\text{e}^- \cdot \text{m}^{-3}$), b_e la longueur de diffusion d'un électron ($2.82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$), k la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température (K). L'équation (4-38) est valable pour des vecteurs de diffusion inférieurs à 6 nm^{-1} . Par exemple, sachant que la compressibilité de l'eau est $5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, l'intensité diffusée par l'eau vaut 0.016 cm^{-1} .

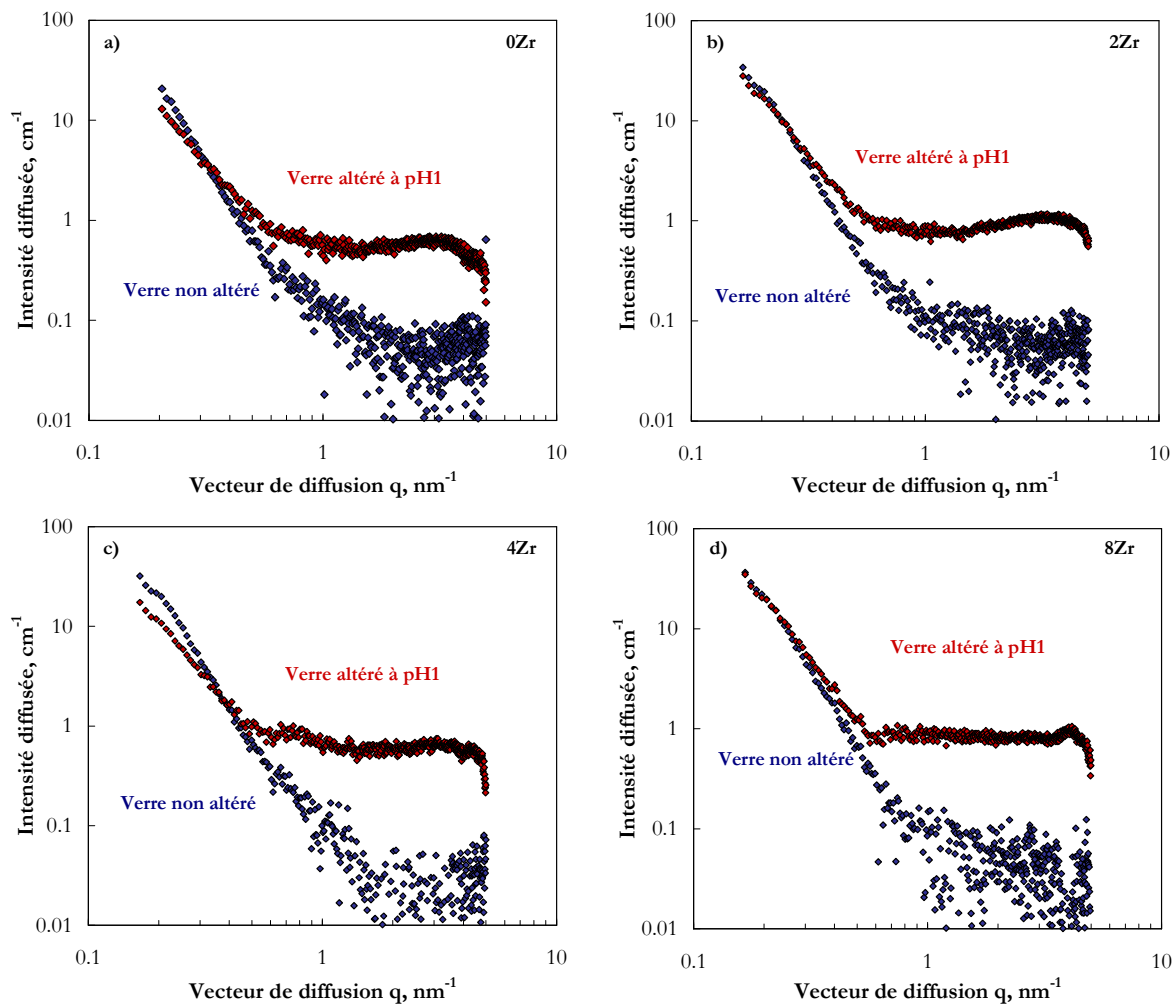


Figure 4-8: Profils de diffusion en fonction du module du vecteur de diffusion pour les verres 0Zr (a), 2Zr (b), 4Zr (c) et 8Zr (d) non altérés et altérés à pH 1.

Pour un verre (figé), on peut associer le plateau de diffusion aux grands q qui mesure les fluctuations de densité à très petites échelles, à une compressibilité « apparente ». La figure 4-8 où sont présentés les profils de diffusion pour les verres 0Zr, 2Zr, 4Zr et 8Zr non altérés et altérés montre une augmentation des fluctuations de densité électronique après altération. Cela peut

s'expliquer par le départ des éléments solubles qui crée des vides à travers la structure silicatée, ce qui conduit à une augmentation des fluctuations de densité. Ce résultat peut également être interprété en calculant la compressibilité « apparente » à l'aide de l'équation (4-38) ; la valeur de la constante χ_T est alors $8.6 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ pour le verre 0Zr non altéré et $1.3 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ pour le gel 0Zr. La variation d'un ordre de grandeur entre le gel et le verre suggère la présence de vides probablement liés au départ des éléments solubles.

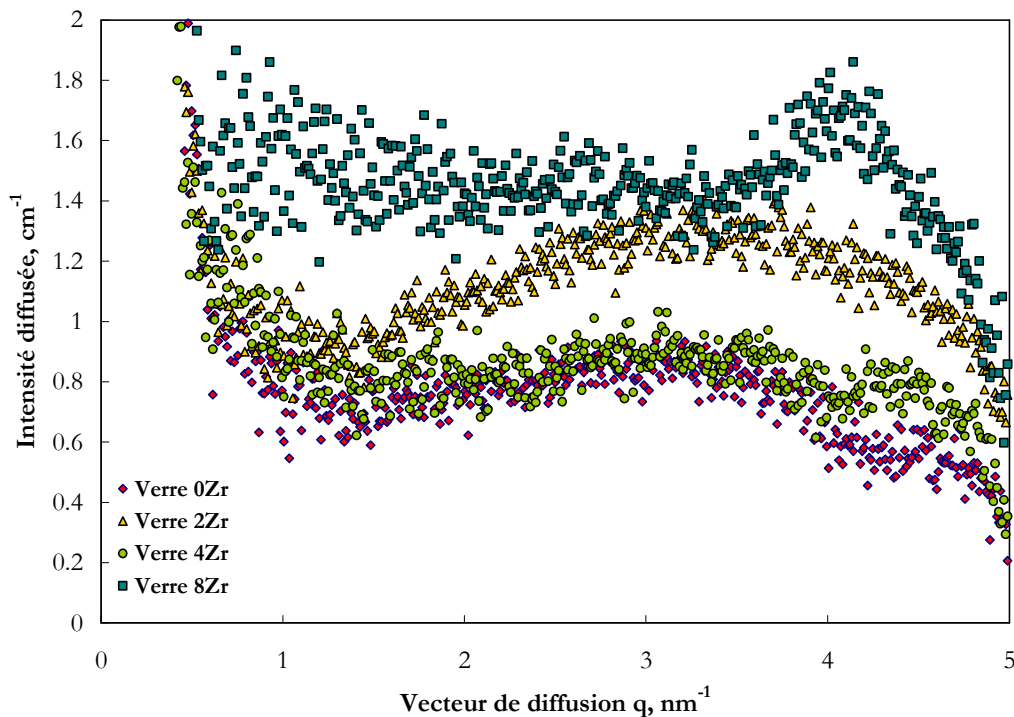


Figure 4-9 : Comparaison des profils de diffusion des verres 0Zr, 2Zr, 4Zr et 8Zr altérés à pH 1. Les profils de diffusion sont normalisés à la fraction de gel.

La figure 4-9 compare les courbes de diffusion des verres altérés à pH 1. Les profils de diffusion sont normalisés à la fraction volumique de gel. Le maximum peu prononcé qui apparaît dans l'intensité diffusée par les verres 0Zr, 2Zr et 4Zr autour de 3 nm^{-1} peut s'interpréter comme une corrélation de position qui correspondrait à la largeur des canaux créés par le départ des éléments solubles, soit $d \sim \pi/q = 1 \text{ nm}$, ce qui correspond à trois tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Le verre 8Zr présente un maximum plus prononcé à 4 nm^{-1} , soit une distance caractéristique un peu plus faible de 0.8 nm . En supposant que le réseau de silice de la pellicule d'altération est identique à celui du verre, ce résultat indiquerait que la structure du verre présente des zones localement riches en éléments solubles.

Les profils de diffusion observés sur les verres altérés en pH acide et à température ambiante sont donc nettement différents de ceux obtenus sur les verres altérés en milieu neutre ou basique à 90°C . Ils ne présentent pas une structure de gel avec une porosité développée. On observe simplement des fluctuations de densité électronique à petite échelle qui correspondent à la lixiviation des éléments solubles sans restructuration de la couche altérée, qui peut être simplement considérée comme un verre appauvri en éléments solubles.

8. Conclusions de Chapitre

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles effectuées sur les verres altérés en milieux neutre et basique indiquent clairement que la présence du zirconium limite très fortement la restructuration du gel. Inversement, l'augmentation du pH l'accélère. Ces résultats sont à mettre en relation avec ceux présentés au chapitre 3 qui montrent que la vitesse d'hydrolyse du silicium *diminue* avec la teneur en zircone et *augmente* avec le pH, alors que le degré d'altération final *augmente* avec la teneur en zircone et *diminue* avec le pH. C'est l'étude de la morphologie de la couche d'altération qui permet d'établir la chaîne de causalité permettant la compréhension de ces deux résultats *a priori* contradictoires : l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse du silicium accélère la restructuration du gel qui, à son tour, favorise le blocage de l'altération; autrement dit, plus un verre se dissout rapidement, plus il se restructure facilement et moins il s'altère.

Les profils de diffusion des altérations à pH 7 montrent l'apparition de porosité et un début de réorganisation du gel dès les premiers instants de l'altération. La présence de structures filamentaires dans les gels des verres chargés en zircone suggère l'existence de canaux contenant de manière préférentielle les éléments solubles et permettant la pénétration de l'eau au sein du verre. Ces canaux existent probablement aussi dans les verres peu chargés en zircone, mais l'hydrolyse plus facile du silicium donne immédiatement des structures plus ramifiées. Le réseau poreux se développe à partir de ces zones. Après saturation de la solution en silice, la pellicule d'altération se réorganise sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de recondensation du silicium. La taille des pores s'accroît et leur surface devient plus lisse. Cette évolution se poursuit bien après le blocage de l'altération dans les verres à faible teneur en zircone. Elle est très fortement inhibée dans les verres à forte teneur en zircone. L'augmentation du pH accélère la restructuration, modérément lorsque l'on passe de pH 7 à pH 8, beaucoup plus fortement lorsque l'on atteint la zone de pH 9 à 10.

Les profils de diffusion des altérations à pH 1 sont très différents. Ils mettent en évidence l'absence de porosité mésoscopique et des corrélations spatiales à l'échelle du nanomètre, soit trois tétraèdres SiO_4 . Corrélativement à cette absence de restructuration de la couche altérée, les verres sont altérés à cœur, alors que la fraction de silicium dissous est très faible (1%).

Nous avons donc établi dans ce chapitre une corrélation extrêmement forte entre la restructuration du gel et la cinétique d'altération; c'est la réorganisation du gel qui est à l'origine du blocage de l'altération observé dans les verres à faible teneur en zircone. Reste à préciser quel est le mécanisme exact de ce blocage.

Chapitre 5

Mécanisme responsable du blocage de l'altération

Chapitre 5. Mécanisme responsable du blocage de l'altération

Nous avons vu précédemment que le blocage de l'altération des verres à faible teneur en zirconie était fortement lié à la capacité du gel à se restructurer. Les expériences présentées dans ce chapitre révèlent que le mécanisme responsable de ce blocage est la fermeture de porosité. Pour mettre en évidence ce mécanisme, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre : l'adsorption de gaz, la spectrométrie de masses d'ions secondaires (TOF-SIMS), la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) et la microscopie électronique à transmission (MET).

1. Mesures des surfaces spécifiques : Comparaison BET-SAXS

Les mesures de surface spécifique réalisées par diffusion des rayons X tiennent compte de toute la porosité (ouverte et fermée) du gel. On les peut comparer à celles obtenues par adsorption de gaz qui sont relatives à la seule porosité ouverte. Le gaz utilisé est le krypton et les analyses sont réalisées avec un appareil Micrometrics ASAP2010.

Le tableau 5-1 donne les surfaces spécifiques des gels des verres de la série Zr mesurées en fin d'altération par diffusion des rayons X et par adsorption de gaz en utilisant la méthode BET. Les surfaces spécifiques sont rapportées à la fraction de gel. Seuls les gels 0Zr donnent des résultats quantitatifs par diffusion des rayons X. Les profils de diffusion des gels contenant du zirconium montrent que les interfaces des pores sont mal définies. Les surfaces spécifiques mesurées par adsorption de gaz n'ont donc de valeur qu'à l'échelle de la taille de la molécule de krypton.

La surface spécifique obtenue pour le verre 0Zr par adsorption de gaz ($2.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est inférieure de plus d'un ordre de grandeur à celle mesurée par SAXS ($63.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ce qui suggère l'existence de pores fermés non accessibles au krypton.

Techniques	0Zr	1Zr	2Zr	4Zr	8Zr
SAXS ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	63.1	/	/	/	/
BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	2.20	6.85	2.41	3.36	13.3

Tableau 5-1 : Surfaces spécifiques des gels des verres Zr altérés à pH7 mesurées par SAXS et par adsorption de gaz selon la méthode BET.

Un des inconvénients de la mesure par adsorption de gaz est que la surface spécifique mesurée n'est pas toujours représentative de la surface géométrique. De plus, le dégazage préalable à la mesure nécessite un pompage sous vide à plus de 100°C , susceptible de modifier la morphologie du gel et de provoquer un effondrement de la porosité. Un moyen de contrôler que la morphologie du gel n'est pas modifiée par le dégazage est de comparer les surface spécifiques

mesurées par SAXS sur un gel en condition *in situ*, c'est-à-dire non séché et sur le même gel séché sous vide et à différentes températures. Cette expérience a été effectuée sur le verre 0Zr altéré à pH 8 pendant 48 jours (figure 5-1). Les surfaces spécifiques mesurées sur les gels séchés sont identiques à celle mesurée *in situ*, ce qui montre qu'un séchage du gel sous vide jusqu'à 250°C ne fait pas s'effondrer la porosité.

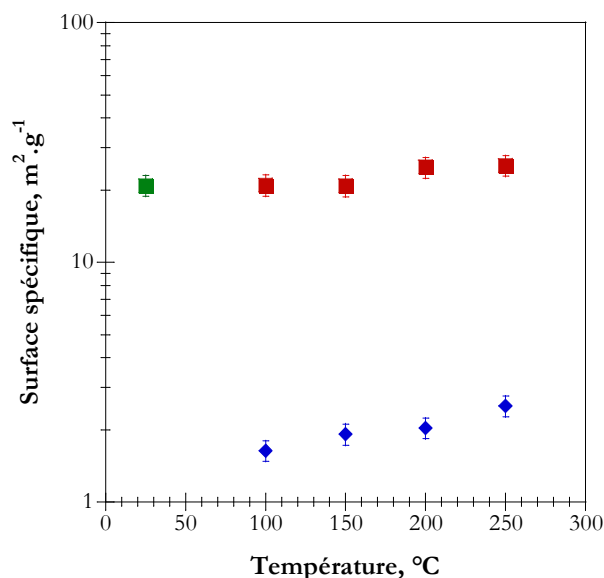


Figure 5-1 : Surfaces spécifiques mesurées par SAXS (■) et par adsorption de krypton (◆) en fonction de la température de séchage. Le point (■) correspond à la mesure SAXS sur le gel non séché.

Tout comme à pH7, un ordre de grandeur de différence est observé entre les mesures obtenues par SAXS et par adsorption de krypton, suggérant que l'altération à pH 8 conduit aussi à la fermeture de la porosité sur le verre 0Zr. Cependant, si ces expériences prouvent que le séchage n'entraîne pas un effondrement de la porosité, on ne peut pas tout à fait exclure qu'il conduise à une fermeture de porosité.

En résumé, les comparaisons des surfaces spécifiques mesurées par diffusion des rayons X et par adsorption de gaz semblent montrer l'existence de pores fermés dans le gel du verre 0Zr aussi bien à pH 7 qu'à pH 8. Ce résultat est d'autant plus intéressant que la cinétique d'altération du ce verre à pH 7 indique un blocage de l'altération. Il paraît donc être le bon candidat pour établir une corrélation entre fermeture de porosité et blocage de l'altération.

2. Imprégnation de colorant et traçage isotopique par TOF-SIMS

Cette technique a été utilisée d'une part pour suivre la pénétration d'éléments étrangers à l'intérieur du gel et d'autre part pour analyser la variation de composition chimique des gels en fonction de l'épaisseur. Les traceurs utilisés sont un colorant, le bleu de méthylène (BM), et des traceurs isotopiques, ^{29}Si et ^{39}K .

2.1. Principe de la technique et traitement des résultats

2.1.1. Principe de la technique

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaire (SIMS) couplée avec une résolution de masse par temps de vol (TOF) est une technique d'analyse physico-chimique de surface. Des ions secondaires émis sous l'impact d'un faisceau d'ions primaires Bi_3^+ (25 KeV) sont collectés et discriminés par leur temps de parcours dans l'analyseur. Un second faisceau d'ion O^+ (1-10 KeV) est utilisé pour l'abrasion en mode profilométrique. La résolution spatiale est de quelques nanomètres.

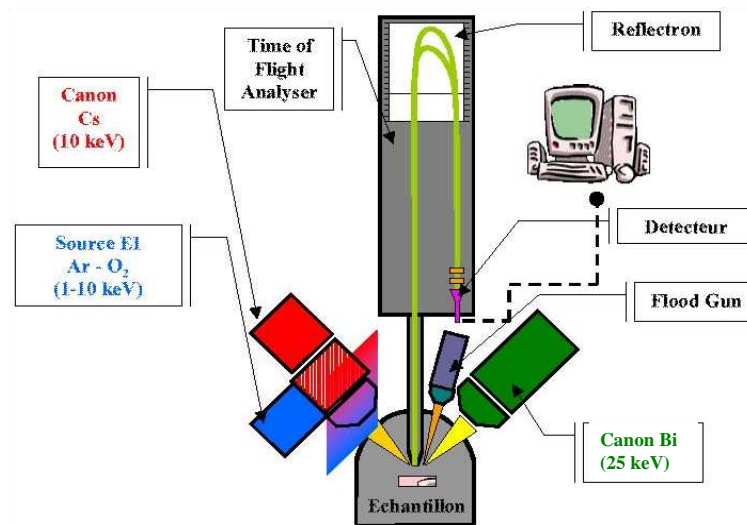


Figure 5-2 : Schéma de principe du TOF-SIMS (Biophy Research).

L'une des difficultés techniques est de déterminer la profondeur d'abrasion, nécessaire pour le traitement des résultats. Une analyse TOF-SIMS donne seulement le nombre de cycles d'abrasion et le temps d'abrasion. La vitesse d'abrasion V_{abrs} dépend des conditions d'analyse mais aussi des propriétés physiques du matériau :

$$V_{abrs} = K \frac{i \bar{M}}{\rho S} \quad (5-1)$$

où K est la constante d'appareillage, i l'intensité du faisceau d'abrasion, \bar{M} la masse moyenne du matériau abrasé, ρ sa densité et S la surface. En général, il est souhaitable de mesurer la profondeur d'abrasion à l'aide d'un profilomètre notamment lorsque la densité du matériau varie en fonction de la profondeur, ce qui est le cas pour la pellicule d'altération. Les profils ont été réalisés sur un appareil TOF V IONTOF par l'entreprise Biophy Research (Aix-Marseille).

2.1.2. Traitements des résultats.

L'émission ionique secondaire dépend de paramètres instrumentaux, de l'isotope ${}^m\text{X}$ étudié et de la matrice M . Son intensité est donnée par :

$$I({}^m\text{X}) = I_p f({}^m\text{X}) C({}^m\text{X}) S({}^m\text{X}(M)) \gamma({}^m\text{X}(M)) D({}^m\text{X}) \quad (5-2)$$

où I_p est l'intensité du courant d'ions primaires, $f(^mX)$ et $C(^mX)$ l'abondance isotopique et la concentration de l'élément mX , $S(^mX(M))$ et $\gamma(^mX(M))$ le taux de pulvérisation et le rendement d'ionisation de l'espèce mX dans la matrice M, et $D(^mX)$ l'efficacité de la détection.

Les intensités des isotopes mX sont normalisées par rapport à celle du silicium-30 afin de s'affranchir des variations d'intensité du courant primaire :

$$C(^mX) = I(^mX) / I(^{30}\text{Si}) \quad (5-3)$$

De plus, pour les éléments constitutifs du verre, l'intensité relative $C(X)$ est rapportée à sa valeur dans le verre sain :

$$S(^mX) = C(^mX)_{gel} / C(^mX)_{verre} \quad (5-4)$$

Ainsi une valeur $S(^mX) < 1$ signifie que le gel est appauvri en élément mX par rapport au verre, tandis qu'un $S(^mX) > 1$ correspond à un gel enrichi en élément mX .

L'analyse quantitative nécessite l'utilisation de standards de composition chimique et de texture voisine de celles de l'échantillon étudié. La méthode la plus couramment utilisée pour convertir les intensités ioniques en concentrations utilise les rendements relatifs (RSF = Relative Sensitivity Factor)[Lodding, 1985]:

$$\frac{x(^mX)}{x(^{30}\text{Si})} = RSF(^mX) \frac{I(^mX)}{I(^{30}\text{Si})} \quad (5-5)$$

où $x(^mX)$ et $x(^{30}\text{Si})$ sont les fractions molaires élémentaires de l'isotope mX et de ^{30}Si . Le facteur RSF de chaque isotope est calculé à partir des intensités mesurées dans le verre sain pour lequel les fractions molaires isotopiques sont connues. Le tableau 5-2 donne les facteurs RSF mesurés dans les différentes expériences que nous avons effectuées.

	Altération à pH 7						Altération pH 8		
	Imprégnation BM		Traçage isotopique				Imprégnation BM+traçage isotopique		
mX	0Zr-8h	0Zr-2m	0Zr-8h	0Zr-2m	4Zr-2m	8Zr-2m	0Zr-330j	4Zr-330j	8Zr-330j
^{11}B	2.27	2.70	2.24	3.15	1.89	1.97	2.06	2.03	2.16
^{23}Na	0.13	0.27	0.18	0.27	0.11	0.14	0.27	0.21	0.19
^{28}Si	0.95	0.99	0.96	0.98	0.93	0.94	0.95	0.92	0.93
^{40}Ca	0.10	0.11	0.11	0.13	0.06	0.07	0.08	0.07	0.06
^{90}Zr	/	/	/	/	0.45	0.47	/	0.42	0.49

Tableau 5-2 : Facteurs RSF calculés pour les différents verres.

Les facteurs RSF d'un élément varient légèrement selon la composition des verres et dépendent des conditions expérimentales d'analyse. Il est possible que le gel ne réagisse pas de la même manière que le verre sous le bombardement ionique, à cause de sa texture et de sa composition chimique différente. Néanmoins, ce traitement donne une estimation de la variation de la composition chimique du gel en fonction de sa profondeur. Le rapport $x(^mX)/x(^{30}\text{Si})$ dans le

gel est calculé à l'aide de l'équation (5-5) ce qui donne ensuite la fraction molaire $x(X)$ de l'élément X:

$$x(X) = \frac{\frac{x(^mX)/x(^{30}Si)}{f(^mX)}}{\sum_{^nY} \frac{x(^nY)/x(^{30}Si)}{f(^nY)}} \quad (5- 6)$$

La fraction molaire $x(X)$ peut varier en fonction de la profondeur à l'intérieur du gel; cette fraction peut être normalisée par rapport à sa valeur dans le verre sain pour quantifier l'enrichissement ou l'appauvrissement du gel en élément X :

$$\xi(X) = x(X)_{gel} / x(X)_{verre} \quad (5- 7)$$

2.2. Résultats

Des gels développés à pH 7 et 8 ont été étudiés par imprégnation d'un colorant (le bleu de méthylène) et par traçage isotopique (^{29}Si et ^{39}K) de la solution d'altération. Les expériences ont été réalisées sur des pastilles altérées en même temps que sur des poudres pour conserver le même S/V de 15 cm^{-1} . Deux modes opératoires légèrement différents ont été utilisés pour imprégner les pastilles altérées. Ces expériences sont réalisées dans le lixiviat pour éviter toute reprise d'altération.

Les pastilles altérées à pH 7 ont été plongées pendant 1 heure à température ambiante dans une solution composée de 10 mL de lixiviat et de 1 mL d'une solution de bleu de méthylène à $8.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En parallèle, un autre morceau de la pastille est plongé pendant 15 minutes dans une solution contenant 20 mL de lixiviat et le volume adéquat d'une solution à 88 mg.L^{-1} de ^{29}Si de manière à avoir un rapport $^{29}\text{Si}/\text{Si} = 0.0934$ au lieu du rapport naturel de 0.0437. Pour les pastilles altérées à pH 8, l'expérience consiste à plonger pendant 2 heures à température ambiante les pastilles altérées dans une solution composée de 5 mL de lixiviat, de 0.25 mL de bleu de méthylène à $2.16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et d'un volume adéquat de solution à 140 ppm en silicium-29 de manière à avoir un taux d'enrichissement de 2.

La solution de ^{29}Si a été préparée par fusion alcaline ($^{29}\text{SiO}_2 + \text{KOH}$ et $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à 600°C , puis dissolution du composé formé dans une solution d' HNO_3 . On a utilisé le coefficient de diffusion apparent du silicium ($D = 5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) mesuré par Valle [Valle, 2001] pour un verre SON 68 altéré en mode statique ($S/V = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $T = 90^\circ\text{C}$) pour estimer le temps minimum d'immersion de la pastille dans la solution de traçage [Valle, 2001]. En supposant que l'épaisseur du gel vaut $4 \mu\text{m}$, le temps de diffusion du silicium-29 à travers le gel est de 320 secondes soit environ 5 minutes.

2.2.1. Imprégnation par le bleu de méthylène

Les dimensions de la molécule de bleu de méthylène (BM) calculées avec le logiciel ChemSketch 3.5 sont $14.3 \cdot 6.1 \cdot 4 \text{ \AA}^3$ sans tenir compte du contre-ion chlorure [Pelekani, 2000]. Le

soufre sert de marqueur du bleu de méthylène dans les analyses TOF-SIMS.

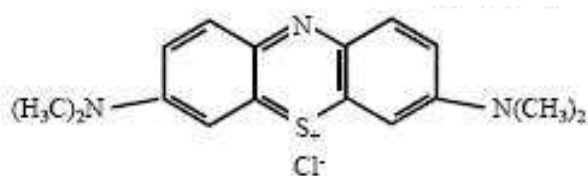


Figure 5-3 : Schéma de la molécule de bleu de méthylène.

La coloration des pastilles donne une indication qualitative de la pénétration du BM dans les pores du gel (figures 5-4 et 5-5). A titre de contrôle, des pastilles de verre non altérées ont été plongées dans une solution de bleu de méthylène pour vérifier que la molécule ne s'y adsorbe pas. Aucune coloration n'est effectivement observée.



Figure 5-4 : Imprégnation par une solution de bleu de méthylène des verres altérés à pH 7 aux temps courts et après deux mois d'altération.



Figure 5-5 : Imprégnation par une solution de bleu de méthylène après 330 jours d'altération à pH 8.

La figure 5-4 montre qu'à pH 7, la coloration est beaucoup plus intense aux temps courts qu'aux temps longs pour les verres 0Zr et 4Zr. En revanche, le verre 8Zr reste coloré après deux mois d'altération. La figure 5-5 montre les résultats pour ces trois verres après 330 jours d'altération à pH 8. C'est le verre 4Zr dont la coloration est la plus intense, le verre 0Zr n'étant pratiquement pas coloré. Ces résultats montrent que la pénétration du colorant est possible dans tous les gels aux temps courts et dans le gel du verre 8Zr aux temps longs. Elle est fortement inhibée pour le gel du verre 0Zr en fin d'altération. Ceci va dans le sens d'une porosité qui reste

ouverte dans le verre 8Zr et qui se ferme dans le verre 0Zr. Le cas du verre 4Zr semble plus complexe : porosité fermée à pH 7 et ouverte à pH 8.

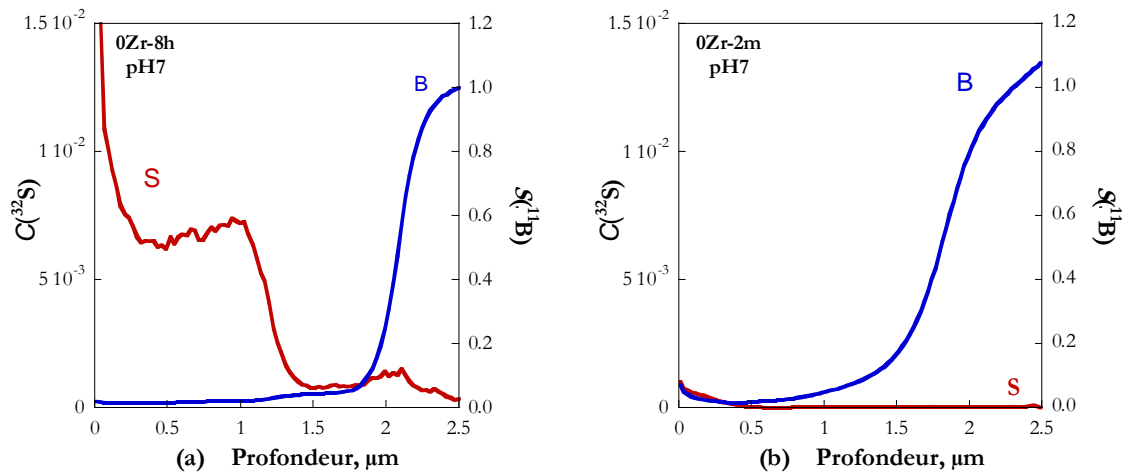


Figure 5-6 : Profils TOF-SIMS du bore et du soufre pour l'échantillon 0Zr après 8 heures (a) et 2 mois (b) d'altération à pH7. Le soufre sert de traceur pour le bleu de méthylène.

La figure 5-6 présente les profils du soufre et du bore pour les échantillons 0Zr après 8 heures et 2 mois d'altération. Le profil du bore permet de localiser l'interface gel-verre. L'épaisseur de gel apparaît un peu plus faible après deux mois qu'après 8 heures d'altération. Or, selon les données de lixiviation, la fraction $LF(B)$ est deux fois plus importante après deux mois (49%) qu'après 8 heures d'altération (21%). Cette diminution d'épaisseur pourrait s'expliquer par une dissolution partielle et une densification du gel qui interviennent aux temps longs et peuvent donner lieu à un important retrait (voir chapitre 6). On peut aussi noter que la zone de transition entre le gel et le verre est assez large en fin d'altération, alors qu'elle très étroite en début d'altération. Ceci est conforme à l'analyse des images de microscopie électronique qui sera présentée à la section 4 de ce chapitre.

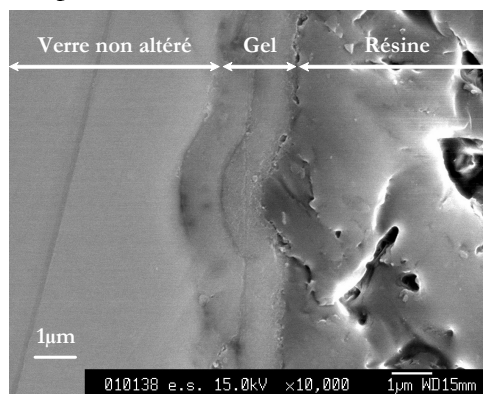


Figure 5-7 : Image MEB d'une section polie d'une pastille de verre 0Zr après 8 heures d'altération.

Le bleu de méthylène pénètre sur environ $1.2 \mu\text{m}$, ce qui correspond à la moitié de l'épaisseur du gel après 8 heures d'altération alors qu'il est arrêté à environ $0.2 \mu\text{m}$ de la surface du gel après deux mois d'altération. Ceci confirme que la porosité ouverte en début d'altération se referme lorsque le gel évolue. La pénétration partielle du colorant dans le gel à 8 heures pourrait s'expliquer par le volume de la molécule qui l'empêcherait d'entrer dans des pores de petite taille.

Des observations MEB de la pellicule d'altération ont mis en évidence l'existence de deux couches distinctes dans le gel du verre 0Zr altéré 8 heures (figure 5-7). L'épaisseur de la couche externe correspond à la profondeur de pénétration du bleu de méthylène à travers le gel.

La figure 5-8 présente le profil du soufre dans les gels 0Zr, 4Zr et 8Zr après 330 jours d'altération à pH 8. Le signal dans le gel 0Zr est très faible par rapport à celui des gels 4Zr et 8Zr. Le bleu de méthylène est arrêté en surface du gel 0Zr-330j et pénètre sur une épaisseur d'environ 1 µm dans le gel 4Zr et sur 0.3 µm dans le gel 8Zr. La pénétration partielle du colorant dans les gels 4Zr et 8Zr peut là aussi s'expliquer par la taille de la molécule qui doit se déplacer dans le réseau poreux avec sa sphère de solvation. Or, les expériences SAXS ont montré que la taille des pores diminuait avec la teneur en zircone.

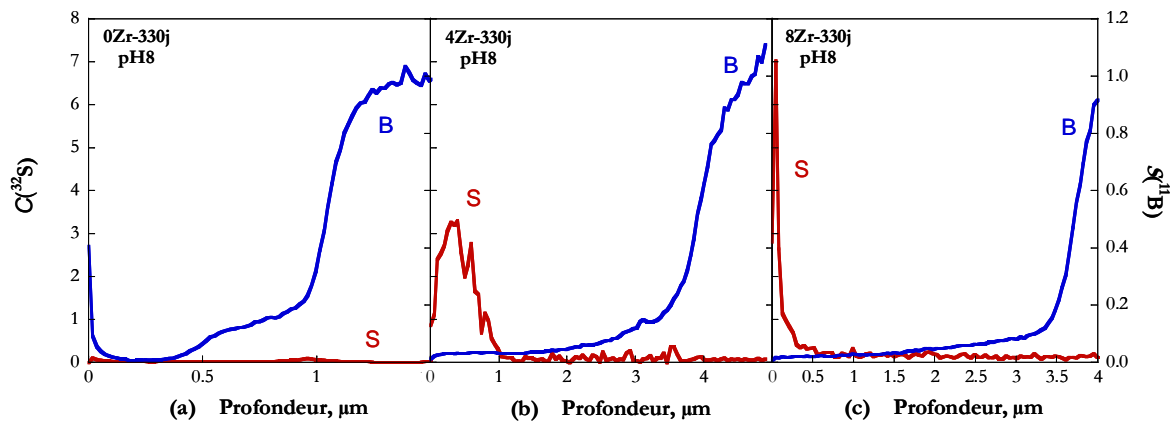
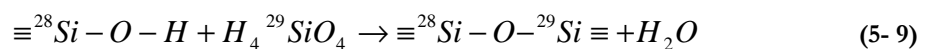
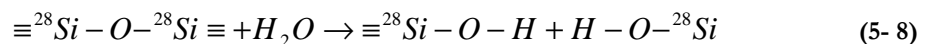


Figure 5-8 : Profils TOF-SIMS du bore et du soufre dans le gel du verre 0Zr (a), 4Zr (b) et 8Zr (c) après 330 jours d'altération à pH8.

2.2.2. Traçage isotopique de ^{29}Si

Le mécanisme d'incorporation du ^{29}Si dans le gel est décrit dans la thèse de Valle [Valle, 2001] par analogie avec la diffusion de l'eau lourde [Perderson, 1986].



L'hydrolyse des liaisons siloxanes du verre conduit à la formation de liaisons silanols majoritairement $\text{H}-\text{O}-^{28}\text{Si}$ (5-8), puis les espèces siliceuses dissoutes $\text{H}_4^{29}\text{SiO}_4$ réagissent sur des liaisons silanols et conduisent à la formation de liaisons mixtes $^{28}\text{Si}-\text{O}-^{29}\text{Si}$.

Les variations du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ dans le gel du verre 0Zr altéré à pH 7 sont présentées sur la figure 5-9. Le rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ est supérieur à 1 sur toute l'épaisseur du gel 0Zr-8h, ce qui montre que la solution enrichie pénètre jusqu'à l'interface gel-verre (figure 5-9 (a)). Dans le gel 0Zr-2m (figure 5-9 (b)), le silicium-29 ne pénètre que sur environ 150 nm, ce qui suggère que la fermeture de porosité est proche de l'interface solution-gel. Le pic d'enrichissement observé à l'interface gel-verre est probablement un artefact expérimental. Il peut s'expliquer par la formation d'hydrure $\text{Si}-\text{H}$ sous l'effet du bombardement ionique à l'interface gel-verre qui correspond à une zone fortement hydratée. Le signal du ^{28}Si est donc plus faible ce

qui conduit à une augmentation du rapport $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$. Le même effet est d'ailleurs observable sur la figure 5-9(a).

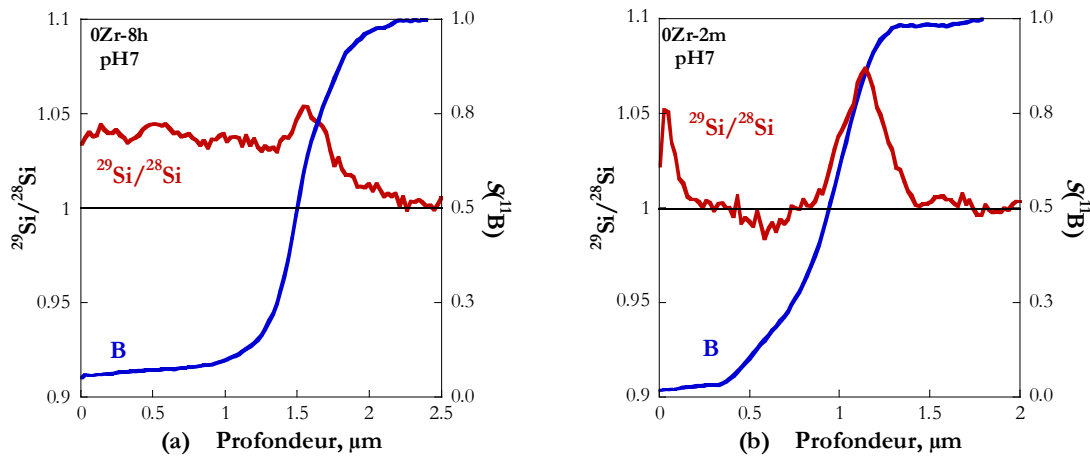


Figure 5-9 : Profils du bore (-) et du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ (-) dans les gels développés après 8 h 00 (a) et 2 mois (b) d'altération à pH7 du verre 0Zr.

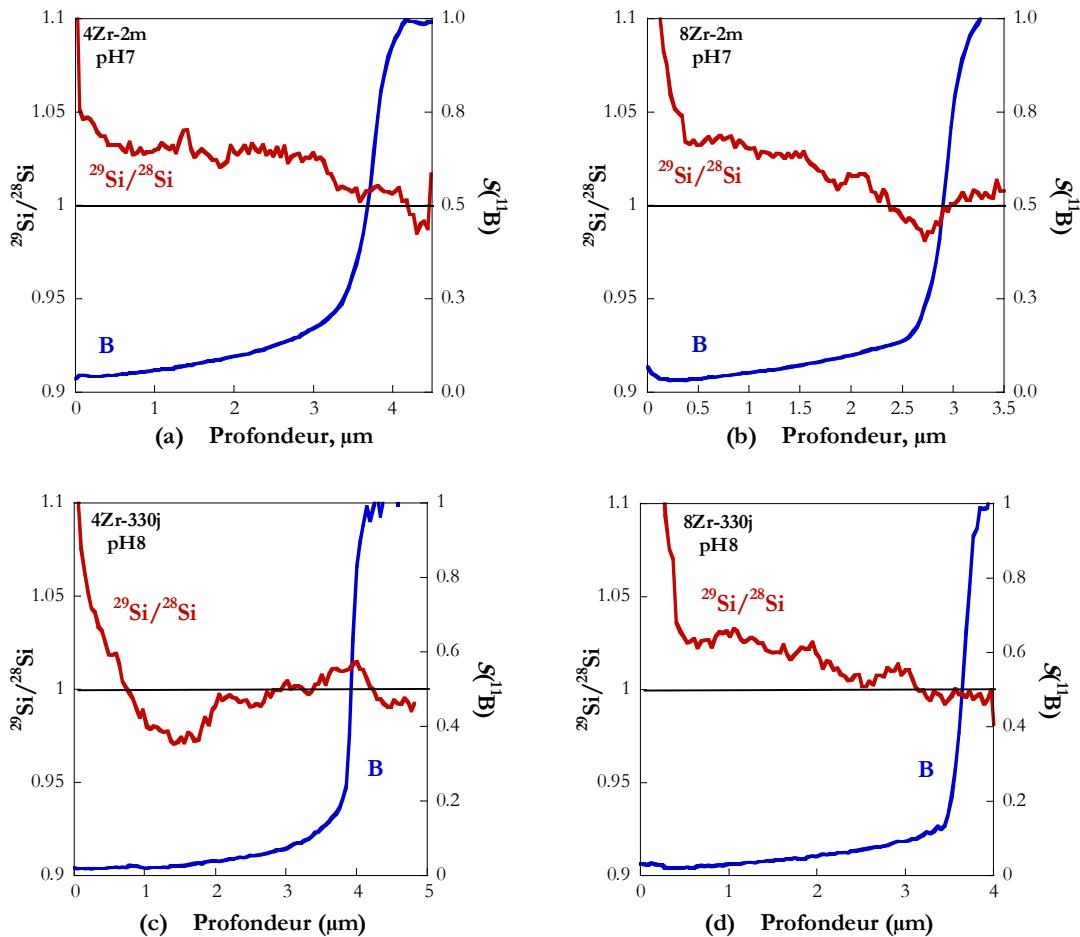


Figure 5-10 : Profils du bore (-) et du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ (-) dans les gels développés des verres 4Zr et 8Zr en fin d'altération à pH 7 (a et b) et à pH 8 (c et d).

La figure 5-10 présente les rapports isotopiques $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ dans les gels des verres 4Zr et 8Zr en fin d'altération à pH 7 et à pH 8. Il apparaît que la solution enrichie atteint l'interface gel-

verre dans tous les cas sauf pour le verre 4Zr à pH8, où elle ne pénètre quasiment pas dans le gel. Ce résultat est assez peu compréhensible, puisque toutes les autres expériences (bleu de méthylène, traçage de ^{39}K) militent en faveur d'une porosité ouverte dans ce gel.

Sur l'ensemble des profils, on note que le taux d'enrichissement en silicium-29 est très faible, il varie entre 1.02 et 1.05 ce qui ne nous permet pas de valider entièrement nos conclusions.

2.2.3. Traçage isotopique de ^{39}K

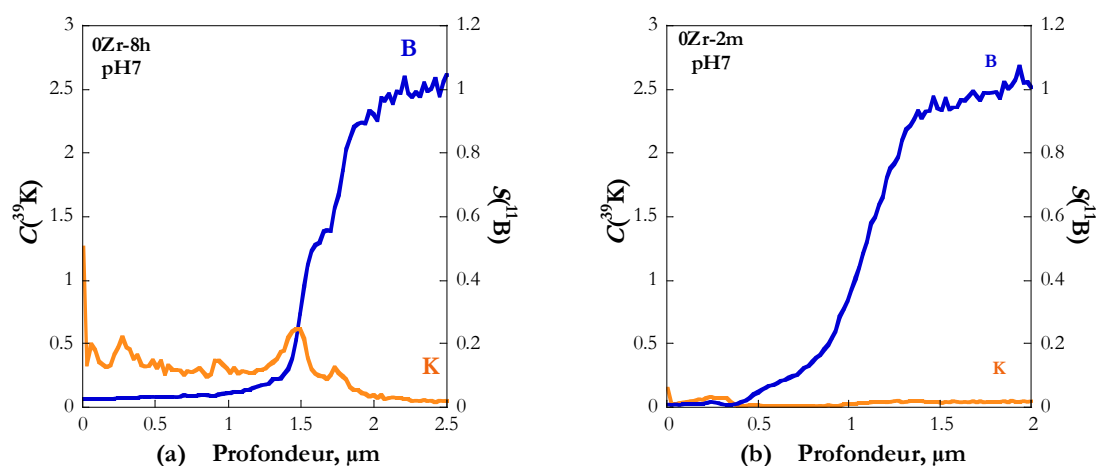


Figure 5-11 : Profils TOF-SIMS du bore et du potassium dans les gels développés après 8 heures (a) et 2 mois (b) d'altération à pH7 du verre 0Zr.

Le cation K^+ présent dans la solution enrichie en silicium-29 peut-être aussi utilisé comme traceur de la pénétration de la solution dans le gel puisqu'il n'y a pas de potassium dans la composition de nos verres. La figure 5-11 donne les profils du potassium dans le gel après 8 heures et 2 mois d'altération du verre 0Zr à pH 7. En accord avec les résultats précédents, le potassium-39 pénètre le gel en début, mais non en fin d'altération.

La figure 5-12 donne les profils du potassium dans les gels des verres 4Zr et 8Zr altérés à pH 7 et 8. On constate que le potassium diffuse jusqu'à l'interface verre-gel quel que soit le pH de la solution ce qui confirme que la porosité de ces gels reste ouverte. Par ailleurs, l'intensité du signal du potassium augmente très nettement par rapport à celui du gel du verre 0Zr. Ceci peut s'expliquer par l'accroissement des sites d'échange. En effet, le potassium s'incorpore dans le gel en s'échangeant avec le calcium ou le sodium dont la présence dans le gel est principalement liée à la compensation des unités $[\text{ZrO}_6]^{2-}$. Il est donc normal que le signal soit plus intense dans les verres contenant de la zircone.

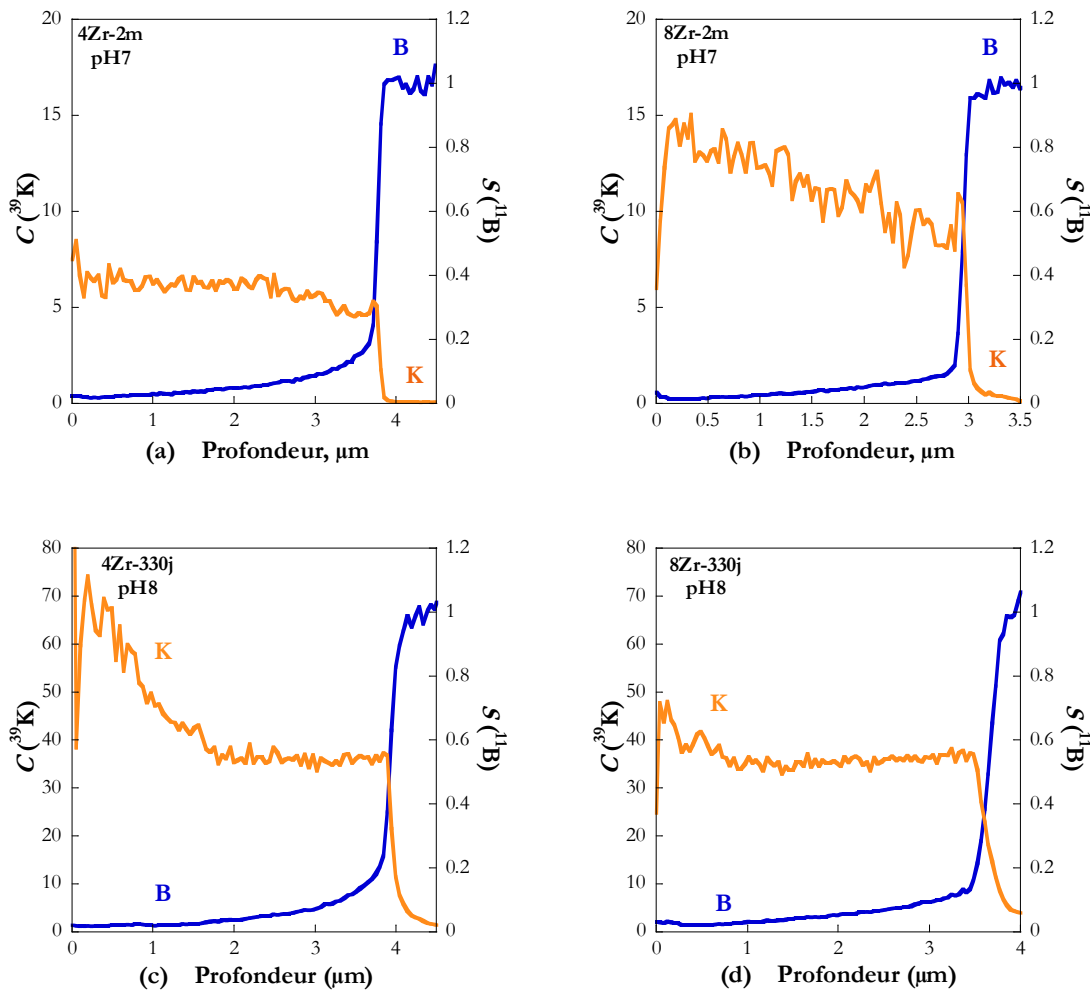


Figure 5-12 : Profils TOF-SIMS du bore et du potassium dans les gels des verres 4Zr et 8Zr en fin d'altération à pH 7 (a et b) et à pH 8 (c et d).

2.2.4. Composition des gels

Les expériences TOF-SIMS permettent aussi d'étudier la variation de la composition du gel en fonction de l'épaisseur. La figure 5-13 donne les résultats pour le verre 0Zr altéré 8 heures et 2 mois à pH 7 (a et b) et 330 jours à pH 8 (c). Les traits en pointillé correspondent à la composition moyenne calculée à partir des données d'altération. L'accord avec les profils TOF-SIMS est assez bon. Pour le gel 0Zr développé après 8 heures d'altération (figure 5-13 (a)), on observe que le gel est composé essentiellement de silice entre 0 et 1 μm alors que le bore, le calcium et le sodium sont légèrement retenus dans le gel entre 1 et 2 μm . Ces deux compositions différentes pourraient correspondre aux deux couches de gel observées par microscopie électronique (figure 5-7). D'autre part, alors que la transition gel-verre est très abrupte dans le gel à 8 heures, elle est beaucoup plus douce dans les gels en fin d'altération où elle s'étend sur environ la moitié de l'épaisseur du gel, soit 1 μm à pH 7 et 0,5 μm à pH 8. Ceci suggère que la diffusion des éléments mobiles vers la solution est freinée dans ces gels à porosité fermée.

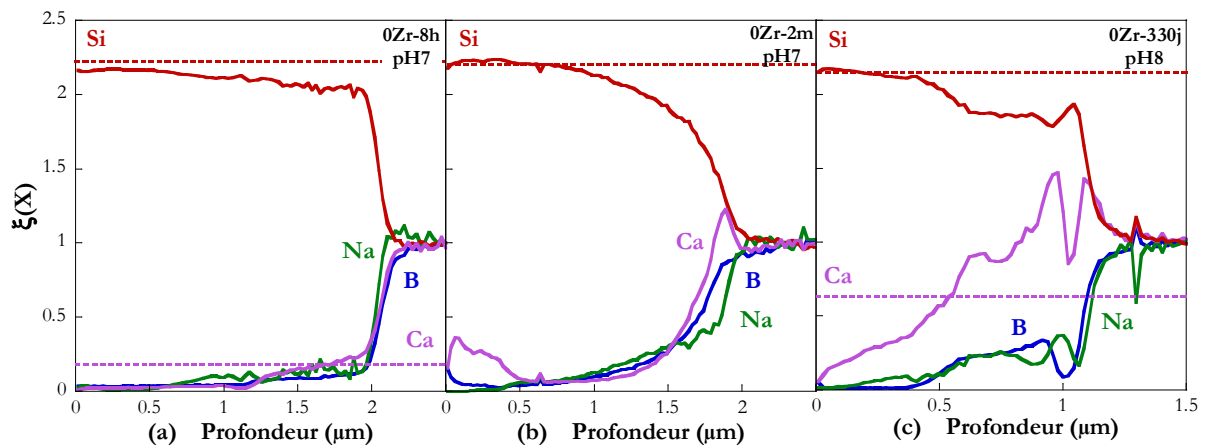


Figure 5-13 : Profils TOF SIMS de la composition des gels 0Zr-8h (a) et 0Zr-2m (b) développés à pH7, et 0Zr-330j à pH8 (c). Les traits en pointillé correspondent à la composition des gels calculée à partir des données d'altération.

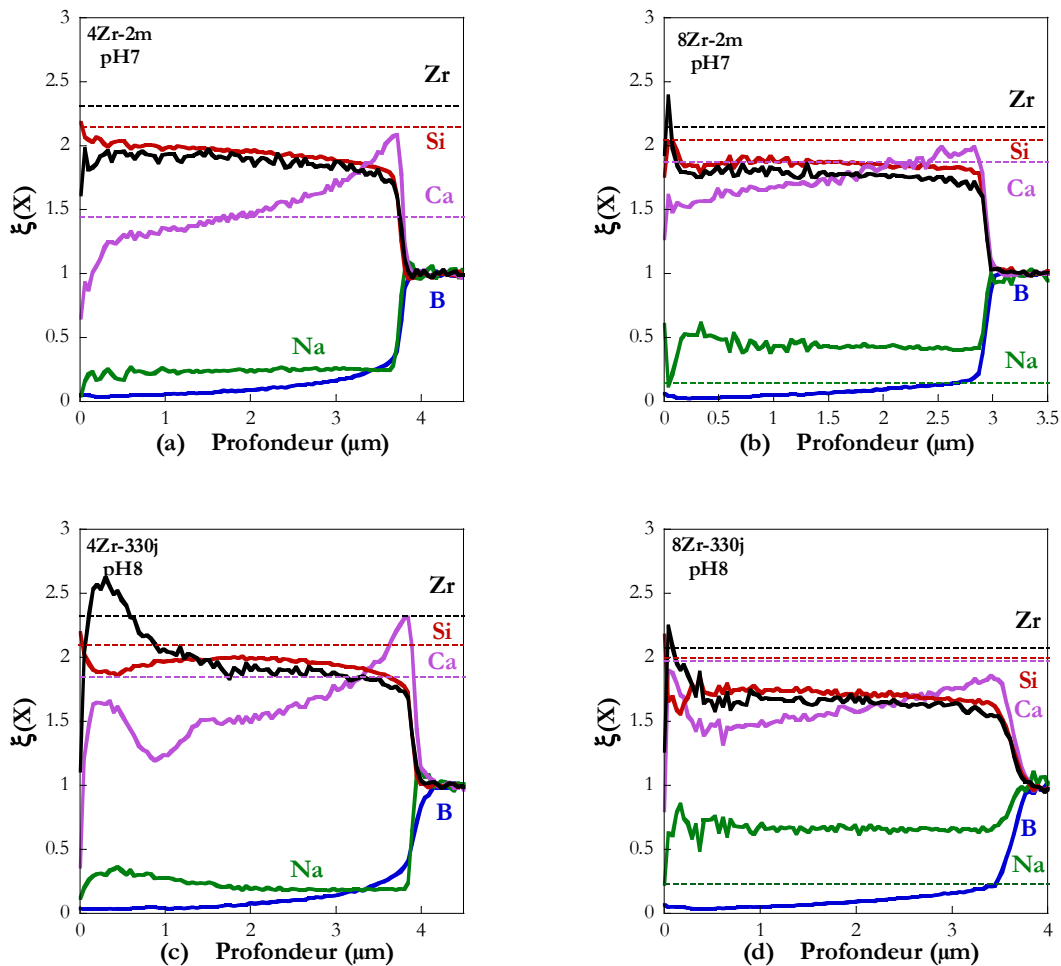


Figure 5-14 : Profils TOF-SIMS de la composition du gel des verres 4Zr et 8 Zr à pH 7 (a et b) et à pH 8 (c et d). Les traits en pointillé correspondent à la composition des gels calculée à partir des données d'altération.

Les profils de concentration dans les verres 4Zr et 8Zr (figure 5-14) sont relativement

plats et la transition gel-verre assez brutale. Ceci conforte l'idée que les variations lentes observées sur le gel 0Zr en fin d'altération sont liées à la fermeture de porosité dans ce verre. Les gels 4Zr et 8Zr contiennent du calcium, mais aussi du sodium, puisque la teneur du verre en calcium n'est pas suffisante pour compenser toutes les unités $[\text{ZrO}_6]^{2-}$. Pour les gels obtenus à pH 8, on constate une augmentation de la teneur en zirconium et une diminution de la teneur en silicium en surface du gel sur $1 \mu\text{m}$ et $0.3 \mu\text{m}$ respectivement pour les échantillons 4Zr et 8Zr. Ces épaisseurs correspondent exactement aux profondeurs de pénétration du bleu de méthylène dans ces gels (figure 5-8). Ceci pourrait donc être dû à un changement de morphologie des couches externes lié à la surconcentration en zirconium.

Pour conclure, les expériences d'imprégnation de colorant et de suivi de traceurs isotopiques, ainsi que les profils de concentration des éléments dans le gel suggèrent fortement que la porosité se ferme aux temps longs dans le verre 0Zr, tandis qu'elle reste ouverte dans les verres 4Zr et 8Zr. Cependant, ces expériences ont leurs limites et quelques incertitudes demeurent. En effet, la taille de la molécule de bleu de méthylène peut l'empêcher de pénétrer les plus petits pores, même si la porosité reste ouverte. On a vu aussi que l'enrichissement du gel en silicium-29 reste assez faible et peut présenter des artefacts. C'est finalement l'enrichissement en potassium qui fournit le support le plus solide à notre conclusion.

3. Diffusion des neutrons aux petits angles avec variation de contraste

Une expérience plus directe pour mettre en évidence cette fermeture de la porosité consiste à observer la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) par la structure poreuse en jouant sur le contraste neutronique.

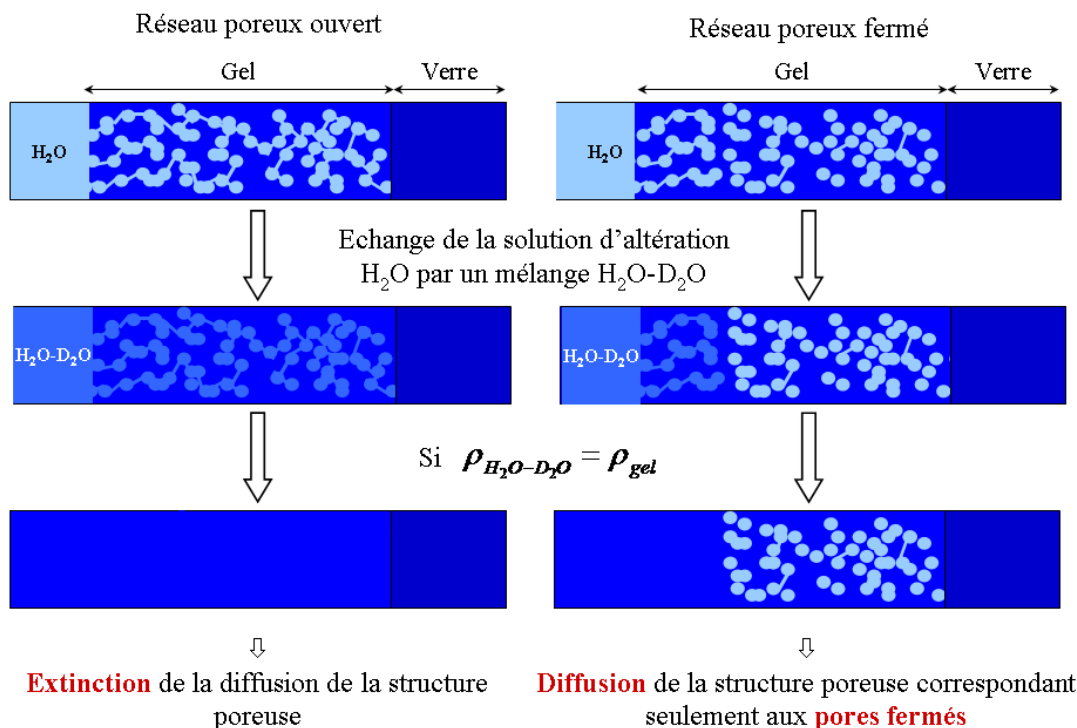


Figure 5-15 : Schéma de principe de l'expérience de diffusion de neutrons avec variation de contraste.

Cette technique consiste à remplacer la solution d'altération (100% H₂O) par différents mélanges H₂O-D₂O permettant ainsi de varier la section efficace de diffusion des neutrons par le solvant, et donc le contraste entre celui-ci et la structure poreuse constitutive du gel (figure 5-15). Trois densités de longueur de diffusion interviennent : celle de la structure poreuse, ρ_1 , celle du mélange H₂O-D₂O dans les pores ouverts, ρ_2 , et celle de l'eau légère, H₂O, restée emprisonnée dans les pores fermés, ρ_3 . L'intensité diffusée par ce système à trois composantes s'écrit :

$$I = [(\rho_2 - \rho_1)F_2(q) + (\rho_3 - \rho_1)F_3(q)]^2 \quad (5-10)$$

où $F_2(q)$ et $F_3(q)$ sont les fonctions de diffusion de la structure poreuse ouverte et fermée. En l'absence d'échange de solvant $\rho_2 = \rho_3 = \rho_{\text{H}_2\text{O}}$, l'intensité est celle de l'ensemble de la structure poreuse :

$$I = [(\rho_3 - \rho_1)(F_2(q) + F_3(q))]^2 \quad (5-11)$$

Lorsque la densité de longueur de diffusion du solvant est égale à celle du gel ($\rho_2 = \rho_1$), on annule le contraste pour la partie correspondant à la porosité ouverte et l'on n'observe plus que la porosité fermée :

$$I = [(\rho_3 - \rho_1)(F_3(q))]^2 \quad (5-12)$$

L'utilisation de plusieurs conditions de contraste, près et loin de l'extinction du signal, permet de quantifier la part de la porosité fermée dans la porosité totale. Le gel du verre 0Zr altéré 8 heures et 2 mois à pH 7 et ceux des verres 4Zr et 8Zr altérés 2 mois à pH 7 ont été caractérisés par cette technique.

3.1. Mode opératoire

L'expérience de variation de contraste consiste à déterminer le minimum d'intensité en effectuant plusieurs mesures avec différents mélanges H₂O-D₂O. Le mélange H₂O-D₂O susceptible d'éteindre le contraste de la structure poreuse peut-être déduit du calcul de la densité de longueur de diffusion dans les verres sains. Ensuite, on définit plusieurs mélanges de compositions variables autour de cette valeur théorique (tableau 5-3). Les expériences ont été réalisées avec 6 solutions pour différentes fractions volumique : (100-x) H₂O- x D₂O avec x = 0, 60, 65, 70, 75 et 100. Notons que pour éviter une éventuelle reprise d'altération lors de l'échange de solvant, le mélange H₂O-D₂O est préparé à partir de solution résultant d'altérations effectuées dans les mêmes conditions et de même durée que celles du gel étudié.

Le coefficient de diffusion de l'échange H₂O-D₂O mesuré par Scholze est de $2.10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, il faut donc environ 2h30 pour réaliser un échange sur une pellicule d'altération de 4 μm [Scholze, 1988]. Pour réaliser l'échange, la poudre est plongée dans le mélange H₂O-D₂O, puis le surnageant est enlevé. Cette opération est réalisée trois fois, les deux premières fois avec un échange de 15 min, la troisième avec un échange de plus de 30 min. Les cuves en quartz de 1 mm d'épaisseur sont ensuite remplies environ deux heures avant de commencer l'acquisition des spectres. Pendant ce temps, l'échange entre l'eau légère contenue dans la structure poreuse et le

mélange H₂O-D₂O se poursuit. Cela permet aussi la concentration des poudres au fond de la cuve, où le faisceau neutronique sera focalisé et limite la sédimentation ultérieure susceptible de faire varier la concentration de diffuseurs au cours de l'acquisition.

Verre	0Zr	4Zr	8Zr
Densité de longueur de diffusion (cm ⁻²)	4.20 10 ⁺¹⁰	4.24 10 ⁺¹⁰	4.26 10 ⁺¹⁰
Mélange d'extinction H ₂ O-D ₂ O (fractions volumiques)	31.3/68.7	30.7/69.3	30.5/69.5

Tableau 5-3 : Mélange d'extinction associée à la densité de longueur de diffusion des verres non altérés.

3.2. Instrumentation et traitements des résultats

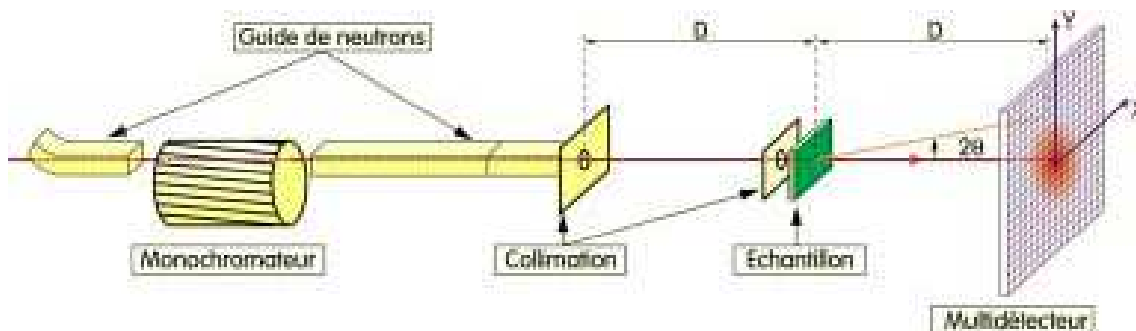


Figure 5-16 : Schéma d'un spectromètre de diffusion isotrope aux petits angles.

Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin de Saclay sur le spectromètre PACE dédié aux études de diffusion isotrope (figure 5-16). Trois configurations ont été utilisées et sont décrites dans le tableau 5-4. Le traitement du signal consiste à soustraire du signal brut ΔN , le nombre de neutrons recueillis dans un angle solide $\Delta\Omega$ dans la direction 2θ , les contributions parasites comme le bruit fond électronique, la diffusion multiple, inélastique et incohérente pour déterminer la diffusion cohérente. Le bruit de fond électronique et ambiant ΔN_{BDF} est soustrait seulement pour les petites valeurs du module du vecteur de diffusion q . Il est généralement assez faible et peut être négligé aux moyens et aux grands angles. On le mesure en plaçant dans le faisceau un échantillon fortement absorbant comme le cadmium. Le signal corrigé est divisé par l'épaisseur de l'échantillon e et par la transmission T :

$$I = \frac{\Delta N - \Delta N_{BDF}}{eT} \tag{5-13}$$

La contribution due à la cuve (I_{cu}) doit ensuite être soustraite. Les variations d'efficacité des détecteurs (inhomogénéités électroniques) sont corrigées en divisant l'intensité obtenue par celle d'un diffuseur incohérent de référence, en général un échantillon d'eau légère d'épaisseur 1 mm, I_{eau} . Les intensités absolues sont alors données par :

$$I^{abs} (cm^{-1}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I - I_{cv}}{I_{eau} - I_{cv}} < I^{abs} (H_2O) > \quad (5- 14)$$

où $<I^{abs}(H_2O)>$ est l'intensité absolue moyenne de l'eau légère dans la configuration considérée déterminée par rapport au faisceau direct. Elle est égale, dans le cas du spectromètre PACE à 0.898, 1.14 et 1.30 cm^{-1} respectivement pour les longueurs d'onde de 4.5 Å, 6 Å et 12 Å. Les profils de diffusion obtenus dans les trois configurations sont légèrement décalés en raison de la sédimentation des poudres dans la cellule au cours de l'expérience qui dure au total 24 heures. Le raccordement des profils est réalisé sur la dernière configuration utilisée. Pour limiter ce problème, on laisse sédimenter les poudres dans la cellule de mesure pendant deux heures avant le début de l'acquisition.

Configuration	Petits angles	Moyens angles	Grands angles
Longueur d'onde (Å)	12	6	4.5
Distance détecteur-échantillon (m)	4.7	3.0	1.0
Distance de collimation (m)	5.0	2.5	2.5
Gamme de q (Å ⁻¹)	$3.44 \cdot 10^{-3}$ - $3.67 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$ - $1.16 \cdot 10^{-1}$	$4.84 \cdot 10^{-2}$ - $3.67 \cdot 10^{-1}$

Tableau 5-4 : Configurations utilisées pour les trois gammes de q .

L'intensité absolue diffusée par l'échantillon I^{abs} est une combinaison linéaire des intensités diffusées par le gel I_s , par le mélange H₂O-D₂O I_m et par l'eau emprisonnée dans les pores I_w :

$$I^{abs} = \phi_s I_s + \phi_m I_m + \phi_w I_w \quad (5- 15)$$

où ϕ_s , ϕ_m et ϕ_w sont respectivement les fractions volumiques du solide, du mélange H₂O-D₂O et de H₂O. La figure 5-17 montre que l'intensité diffusée aux grands angles est dominée par la diffusion incohérente du solvant qui est indépendante de q . Cette contribution doit donc être soustraite pour obtenir la diffusion cohérente du gel. Or, sa détermination est difficile car on ne connaît pas les fractions volumiques d'eau et de mélange. Pour contourner cette difficulté, la correction a été effectuée par comparaison aux profils acquis par diffusion des rayons X. La contribution constante du solvant est ajustée de manière à obtenir, après soustraction, un profil de diffusion du solide ayant la même allure que celui mesuré par SAXS.

Enfin, pour obtenir l'intensité diffusée par unité de volume de solide I_s , on doit diviser le résultat par la fraction volumique de solide ϕ_s . Celle-ci est déterminée par pesée. On laisse sédimenter les poudres pendant deux heures dans un savilleux pour respecter la même procédure que dans les acquisitions, le surnageant est enlevé puis les poudres sédimentées sont pesées avant et après séchage à 120°C.

L'analyse quantitative des profils est effectuée de la même manière qu'en SAXS et permet d'obtenir des données quantitatives sur la morphologie du gel comme la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores. Ces estimations sont faites en supposant que la densité de longueur de diffusion du gel est égale à celle du verre.

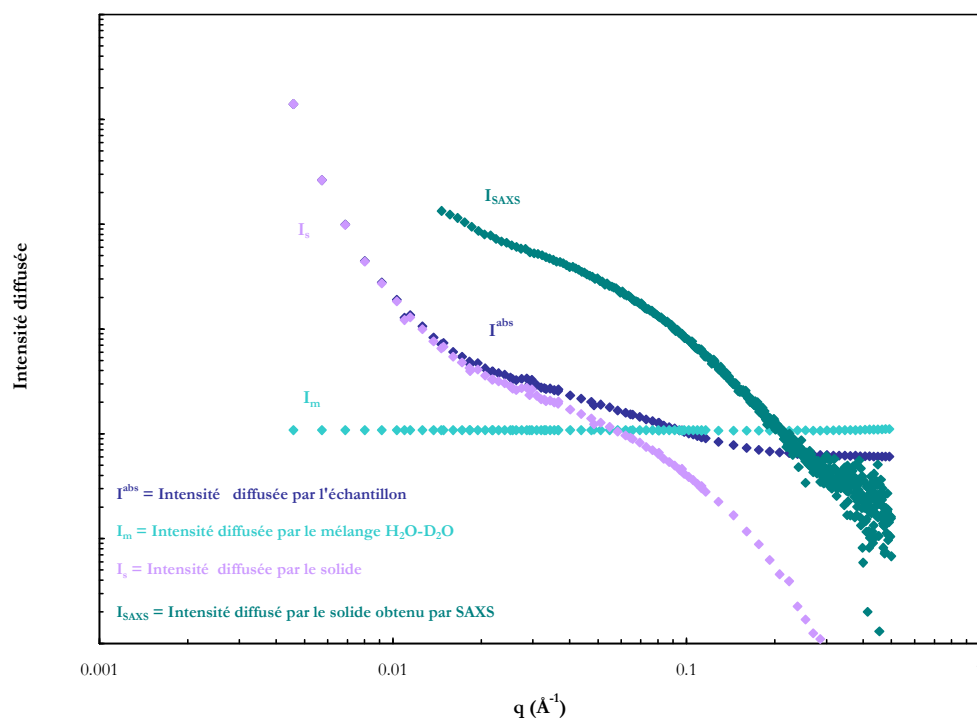


Figure 5-17 : Profils de diffusion de l'échantillon I^{abs} , du solide $I_s^{abs} = \phi_s I_s$, du solvant I_m et celui du solide déterminés par diffusion des rayons X I_{SAXS} .

3.3. Résultats

La figure 5-18 compare les courbes de diffusion obtenues sur les échantillons 0Zr avant et après le blocage de l'altération pour H_2O , D_2O et différents mélanges. La remontée du signal de diffusion aux petites valeurs de q est caractéristique de l'enveloppe des grains alors que l'épaulement aux q intermédiaires correspond à la diffusion par la structure poreuse. On constate que l'échange de solvant produit une extinction du signal en début d'altération. La faible intensité diffusée dans le domaine de q intermédiaires prouve que le solvant a bien pénétré la structure poreuse. L'optimum d'extinction est obtenu pour le mélange 40 H_2O -60 D_2O . Au contraire, en fin d'altération, une contribution résiduelle importante du signal de diffusion est observée aux q intermédiaires (figure 5-18 (b)) ce qui confirme de manière indiscutable la fermeture de la porosité aux temps longs dans ce verre.

Ce n'est pas le cas pour les verres 4Zr et 8Zr, pour lesquels on observe en fin d'altération une forte diminution du signal aux q intermédiaires (figure 5-19). L'optimum d'extinction est obtenu pour le mélange 30 H_2O -70 D_2O pour le verre 4Zr et 40 H_2O -60 D_2O pour le verre 8Zr.

L'intensité résiduelle observée aux petits angles pour le mélange d'extinction peut s'expliquer de deux manières différentes : soit le contraste entre le gel et le solvant est bien nul et l'intensité résiduelle est due au cœur non altéré, soit l'échange de solvant n'est pas total et la diffusion aux petits angles provient de l'eau légère non échangée. Pour résoudre cette question, le mélange d'extinction a été déterminé par variation de contraste pour les verres non altérés. Faute de temps, cette mesure a été réalisée seulement sur les verres 0Zr et 8Zr.

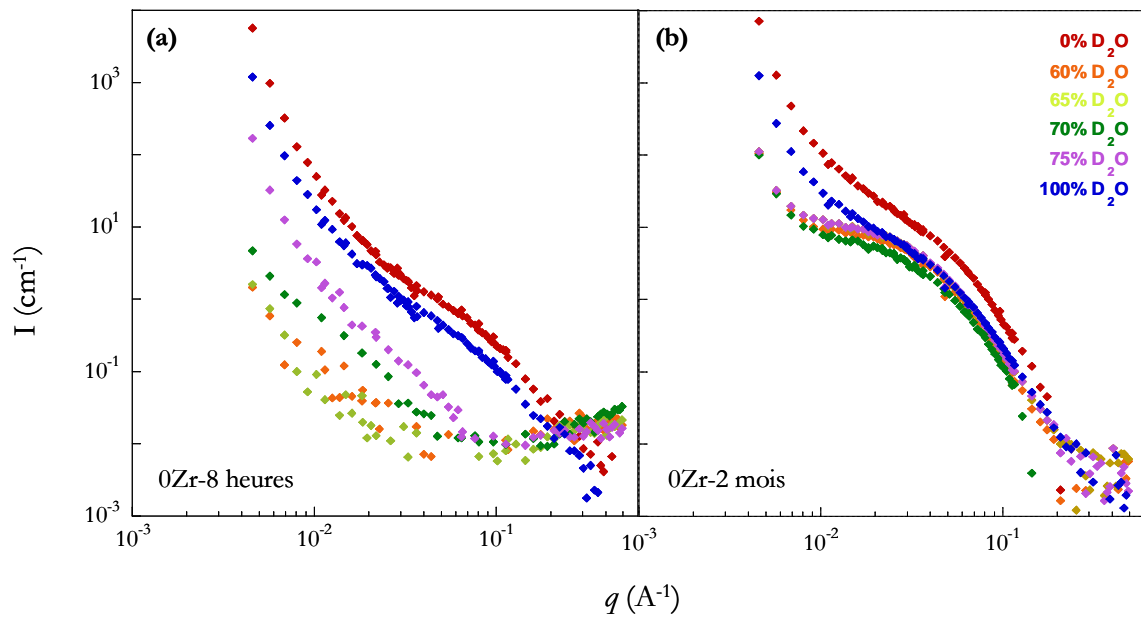


Figure 5-18 : Profils de diffusion du verre 0Zr après 8 heures d'altération (a) et après 2 mois d'altération (b) acquis dans différents mélanges H₂O-D₂O.

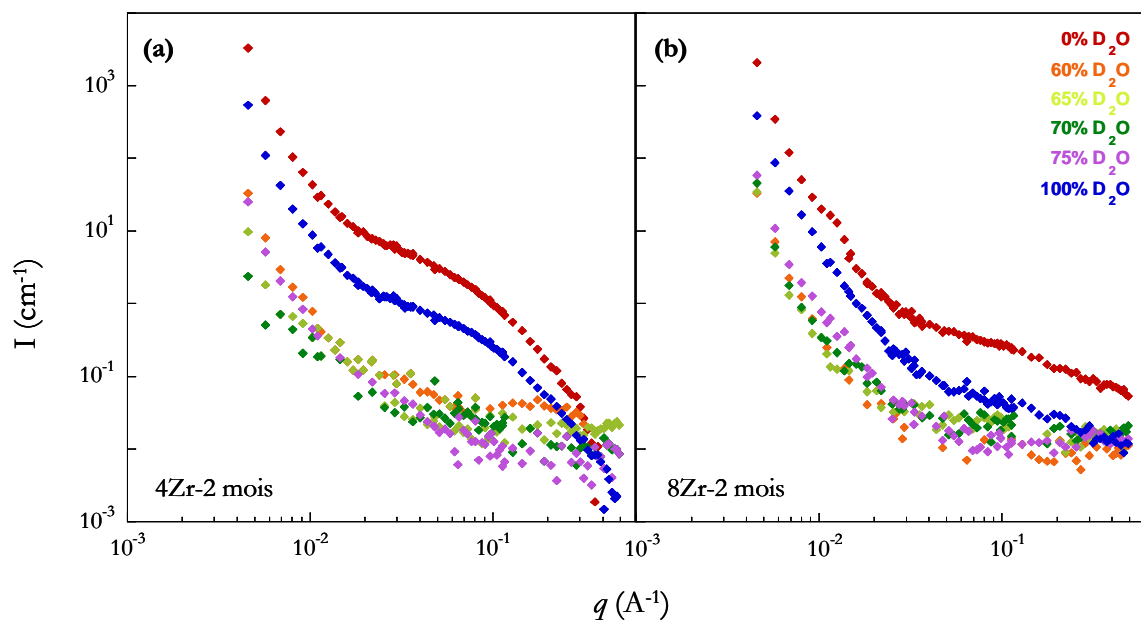


Figure 5-19 : Profils de diffusion des verres 4Zr (a) et 8Zr (b) après 2 mois d'altération acquis dans différents mélanges H₂O-D₂O.

La figure 5-20 où est représentée la variation de l'intensité diffusée à $q = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ en fonction du pourcentage d'eau lourde, montre que les mélanges d'extinction des verres non altérés sont 30.2H₂O-69.8D₂O et 29.4H₂O-70.6D₂O pour les verres 0Zr et 8Zr. Ces valeurs sont proches des mélanges calculés à partir des compositions (tableau 5-4). Les mélanges d'extinction des gels sont déterminés à l'aide de la figure 5-21. Une annulation du contraste est observée pour le verre 0Zr-8h pour un mélange 35.3H₂O-64.7D₂O mais pas pour les verres 0Zr-2m et 8Zr-2m.

Le minimum d'intensité diffusée est obtenu pour le mélange d'extinction 31.6H₂O-68.4D₂O et 32.4H₂O-67.6D₂O respectivement pour les verres altérés 0Zr-2m et 8Zr-2m. Les rapports H₂O-D₂O sont légèrement différents de ceux obtenus pour les verres non altérés. L'intensité résiduelle observée aux petits q pourrait donc provenir de la différence de contraste entre le verre et le gel. Cependant, on observe que le niveau de diffusion baisse de plus de 3 ordres de grandeurs et que l'intensité résiduelle à l'optimum d'extinction est très faible (autour de 1 cm⁻¹), ce qui signifie que la différence de contraste entre le verre et le gel reste faible.

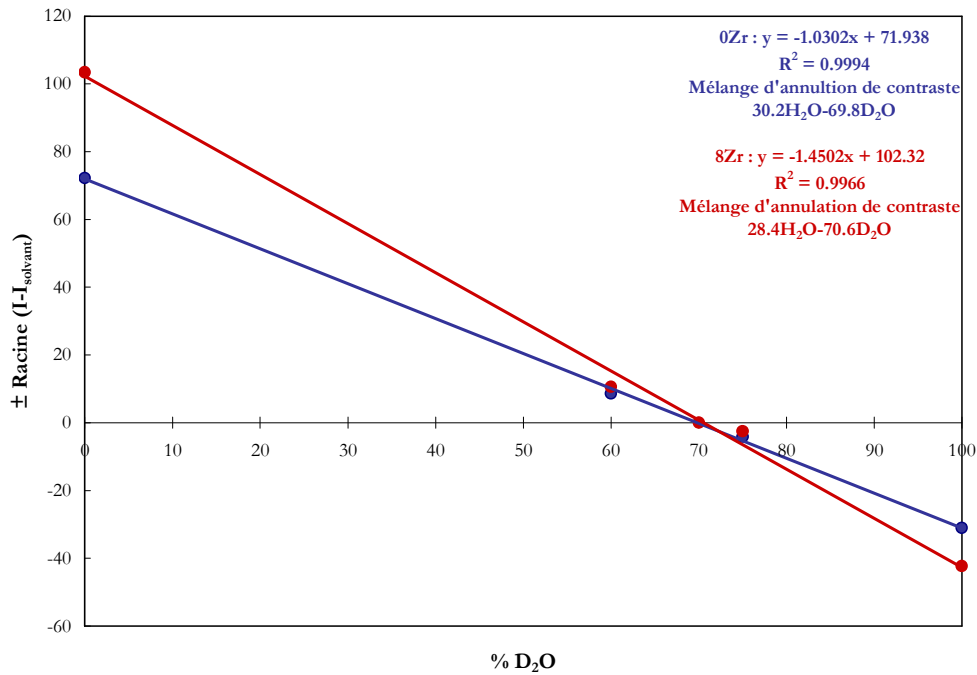


Figure 5-20 : Détermination du mélange d'annulation pour les verres non altérés à $q = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

La décroissance en q^4 de l'intensité observée dans la plage $9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA} < q < 3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}$ pour le gel 0Zr-2m (figure 18 (b)) dénote une présence d'un régime de Porod. Ceci permet d'évaluer la surface spécifique, la porosité et les tailles de pores en utilisant les formules présentées dans le chapitre 4 (section 2.2). Les caractéristiques de l'ensemble de la structure poreuse sont extraites du profil 0Zr-2m obtenu en eau légère. Ces données extraites sont comparées à celles déterminées par diffusion des rayons X dans le tableau 5-5. L'accord remarquable obtenu entre ces deux techniques est indépendant de l'ajustement du profil par rapport à celui du SAXS puisque c'est l'allure de la courbe et non le niveau d'intensité qui est ajusté. La surface spécifique du gel mesurée par SANS est $49.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et la fraction volumique de pores 8.6% avec une taille de pores de 45 \AA .

Par ailleurs, le signal observé aux q intermédiaires pour le mélange 30H₂O-70D₂O est dû uniquement à la porosité fermée. En faisant le rapport entre les fractions volumiques de pore ϕ extraites des profils de diffusion obtenus en eau légère et pour le mélange d'extinction, on peut conclure qu'environ 28% du volume reste fermé à l'échange de solvant. La zone de fermeture de porosité devrait donc se situer près de l'interface gel-verre si l'on admet que les fractions

volumiques de pores sont les mêmes dans la partie ouverte et dans la partie fermée. En l'absence d'information sur ce point, ces expériences ne permettent pas de localiser avec précision la position de la zone de densification.

En faisant le rapport entre les surfaces poreuses Σ (cm^{-1}) extraites des profils de diffusion obtenus en eau légère et pour le mélange d'extinction, on en déduit que la surface développée par les pores fermés correspond à 25% de la surface totale, suggérant que la taille des pores est légèrement plus grande dans la partie interne du gel (51 Å) que dans la partie externe (43 Å). Ceci semble indiquer une coalescence des pores de la partie interne et implique que le gel continue de se réorganiser après la fermeture de porosité.

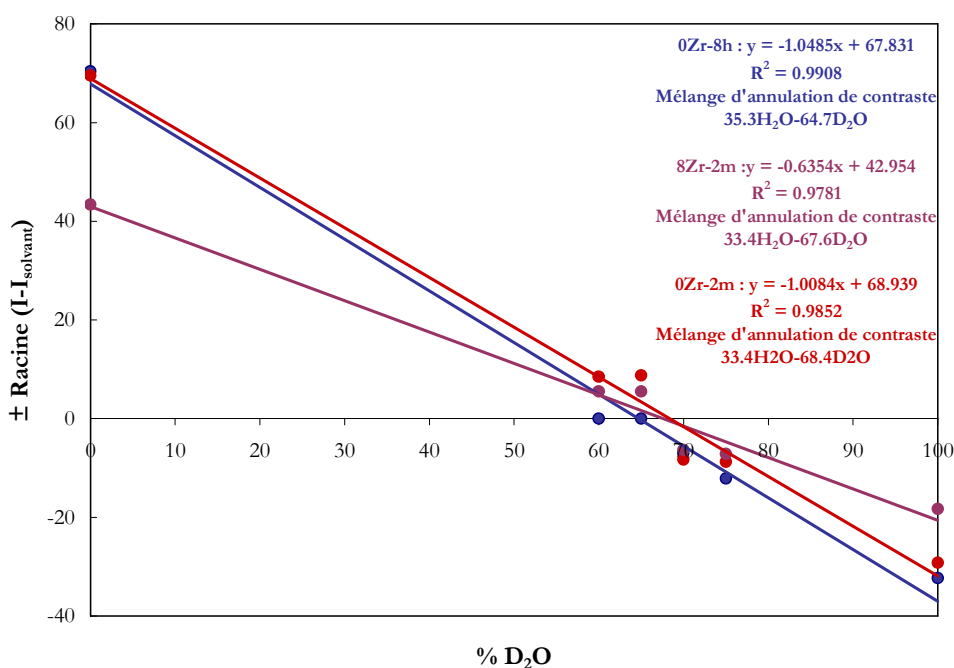


Figure 5-21 : Détermination du mélange d'annulation de contraste pour les verres 0Zr après 8h00 et 2 mois d'altération et 8Zr après 2 mois d'altération.

	SANS	SAXS
Surface spécifique	$49 \pm 8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$52 \pm 3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Fraction volumique de pores	$8.6 \pm 1.3 \%$	$9.9 \pm 0.5 \%$
Taille des pores	$45 \pm 7 \text{ \AA}$	$49 \pm 3 \text{ \AA}$

Tableau 5-5 : Caractéristiques morphologiques du gel 0Zr-2mois mesurées par SAXS et par SANS.

Une deuxième méthode a été utilisée pour déterminer la fraction volumique et la taille des pores. Elle consiste à ajuster les profils de diffusion avec le facteur de forme de la sphère dure :

$$P_{\text{Sphère}}(R) = \left(3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (5-16)$$

Pour tenir compte des variations de taille et de forme des pores, une fonction de distribution $f(R, R_0, \sigma)$ est introduite donnant la proportion de pores de rayon R , dans une distribution de rayon médian R_0 et l'écart-type σ . La fonction utilisée est une distribution log-normale:

$$f(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)\right)^2\right] \quad (5-17)$$

L'intensité diffusée s'écrit alors sous la forme :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \Delta\rho^2 \phi \frac{\int V_p^2 f(R, R_0, \sigma) P_{Sphère}(R) dR}{\int f(R, R_0, \sigma) V_p dR} \quad (5-18)$$

où V_p est le volume d'une particule sphérique de rayon R et ϕ la fraction volumique de pores.

A partir de l'ajustement des profils de diffusion, nous avons extrait la taille des pores $D=2R_0$, la fraction volumique ϕ et l'écart type σ . La fraction volumique de pore n'est pas rapportée au volume de gel mais au volume de solide (gel+verre sain).

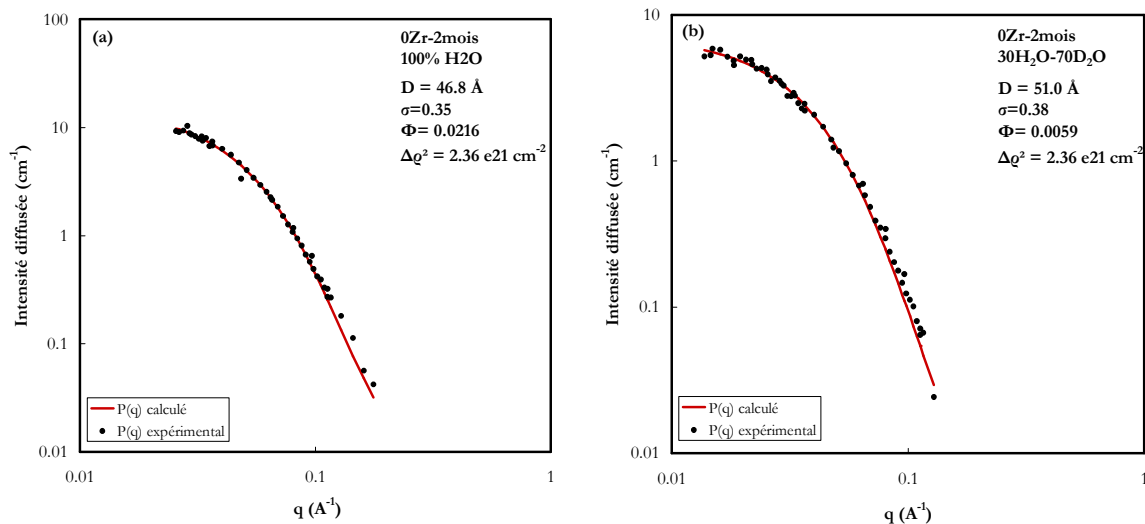


Figure 5-22 : Ajustement des profils SANS pour le verre 0Zr après 2 mois d'altération dans 100% H₂O (a) et dans 30H₂O-70D₂O (b) par une distribution log-normale de sphères.

La fraction de volume poreux fermé est obtenue en faisant le rapport entre les fractions volumiques de pores pour le mélange 30H₂O-70D₂O et pour la solution 100% H₂O; on trouve 27%, en accord avec l'estimation précédente. Les tailles de pores estimées par ce modèle concordent aussi, la taille moyenne est 47 Å pour l'ensemble du gel et 51 Å pour les pores fermés. Les écarts-type ($\sigma = 0.35$ et 0.38) montrent que les tailles de pores sont assez dispersées.

4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les morphologies des gels 0Zr après 8 heures et 2 mois à pH 7 et celle du gel 8Zr après 2 mois ont été observées sous un microscope électronique à transmission.

La préparation de la coupe mince de gel est une étape très importante. La découpe par FIB (Focused Ion Beam) est une méthode très récente qui permet de réaliser des coupes minces dont l'épaisseur est d'environ une centaine de nanomètres. Avant la découpe, la pastille est enrobée dans une résine époxyde afin de réaliser une section polie. Ensuite une lame d'environ $15\mu\text{m} \times 4\mu\text{m} \times 100\text{nm}$ est découpée à l'aide d'un faisceau focalisé d'ion gallium accéléré à 30 KeV (figure 5-23). L'appareil utilisé est un FIB Philips 200 TEM. La coupe mince est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous ; elle est maintenue sur cette grille par les simples forces d'attraction de surface entre la lame et le film de carbone.

Un avantage de cette méthode réside dans l'uniformité de la coupe entre 70 nm et 100 nm d'épaisseur. En contrepartie, la découpe peut induire une modification locale de la composition et de la morphologie qui peut aller jusqu'à 20 à 30 nm de profondeur par suite de l'implantation des ions gallium. Pour remédier à ce problème, une couche de platine est déposée en surface pour protéger l'échantillon (figure 5-23).

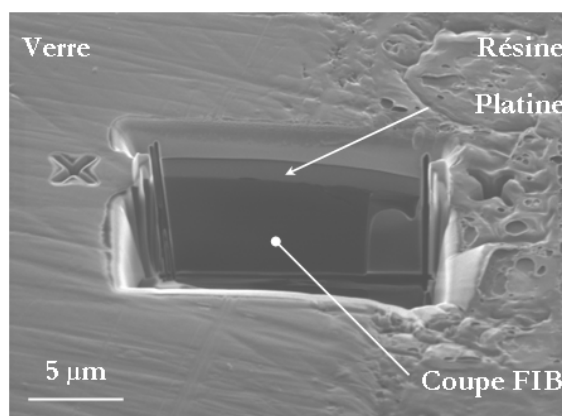


Figure 5-23 : Image de la lame obtenue par FIB.

Deux microscopes électroniques à transmission ont été utilisés : un microscope TECNAI G² équipé d'un spectromètre de dispersion des rayons X (EDX) pour l'imagerie conventionnelle et un microscope JEOL 2100F à émission de champs pour la haute résolution; ce microscope est également équipé d'un détecteur EDX, mais aussi d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (EELS) idéal pour l'analyse des éléments légers comme le bore. Les découpes et les observations MET ont été réalisées au CP2M à l'Université d'Aix-Marseille III.

La figure 5-24 présente les observations de microscopie électronique de l'échantillon 0Zr après 2 mois d'altération. La porosité est révélée par l'aspect granuleux. L'épaisseur totale du gel comprise entre 3 et 4 µm est deux fois supérieure à l'épaisseur déduite par TOF-SIMS. L'épaisseur déterminée à partir des données de lixiviation (1.9 µm) est plus en accord avec les résultats TOF-SIMS. Toutefois, la figure 5-24 (a) montre que l'épaisseur du gel est variable.

Une zone de gel non poreuse d'épaisseur 150 nm environ apparaît nettement près du bord externe (figure 5-24). On pourrait penser que cette zone dense est à l'origine de la fermeture de porosité mise en évidence par les trois expériences présentées précédemment. Cependant, sa

localisation n'est pas en accord avec les expériences de SANS qui donnent une fraction de pores fermés de 25% (sous l'hypothèse que les fractions volumiques poreuses soient les mêmes dans les zones fermée et ouverte du gel, *cf.* section 3-3). De plus, les analyses EDX indiquent un enrichissement en calcium dans cette zone dense. Ceci est en accord avec les profils TOF-SIMS réalisés sur le même échantillon qui montrent également un enrichissement en calcium près de la surface (figure 5-13) et suggèrent que la zone dense est peut être liée à la précipitation d'une phase de silicate de calcium. Par ailleurs, la fermeture de la porosité peut entraîner une modification locale de la chimie (augmentation du pH) qui pourrait conduire à la formation de précipité à base de calcium. D'autre part, ce résultat pourrait suggérer que la fermeture des pores soit due à la précipitation de calcium dans les pores. Cependant, la fermeture de la porosité ne peut pas être attribuée seulement au calcium puisque sur des verres sans calcium de type Si-B-Na, on observe un blocage de l'altération [Ledieu, 2004a]. Toutefois, toute analyse d'une image de microscopie est à prendre avec précaution. Il serait préférable de caractériser plusieurs coupes minces pour bien interpréter les observations de microscopie.

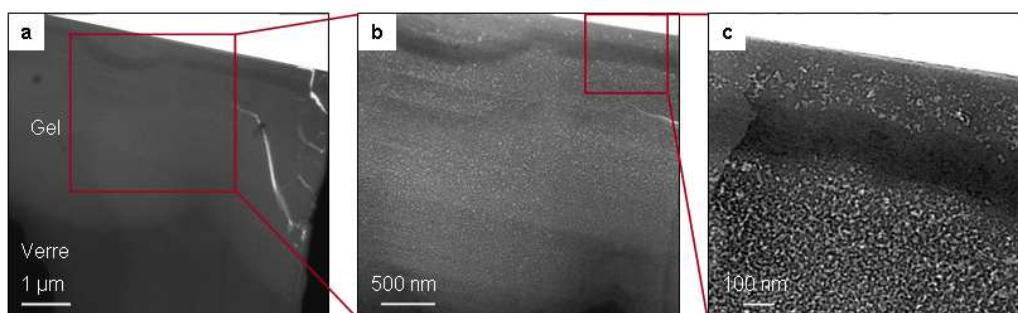


Figure 5-24 : Observations MET du gel du verre 0Zr développé après 2 mois d'altération à pH 7 à différents grossissements.

Un essai a également été fait pour observer le gel du verre 8Zr en fin d'altération. Cette tentative s'est avérée infructueuse probablement en raison de la trop petite taille des pores, inférieure à la résolution du microscope (2 nm).

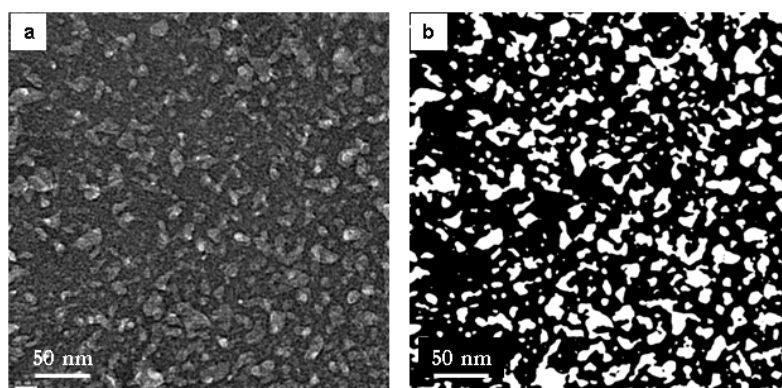


Figure 5-25 : Image MET haute résolution de la porosité du gel obtenu après 2 mois d'altération (a) Image MET seuillée à l'aide du logiciel de traitement d'image « Analysis » (b).

Les pores du gel 0Zr en fin d'altération sont visibles sur la figure 5-25 (a). Le logiciel de traitement d'image « Analysis » permet de réaliser un seuillage de l'image MET. Cette image binaire est utilisée pour déterminer la distribution de taille de pores (figure 5-25 (b)). Celle-ci varie entre 0 nm et 30 nm avec un maximum entre 1 et 5 nm (figure 5-27). Le SAXS donne une taille moyenne de pores de 4.2 nm ce qui est légèrement inférieur à la moyenne de la distribution obtenue par MET.

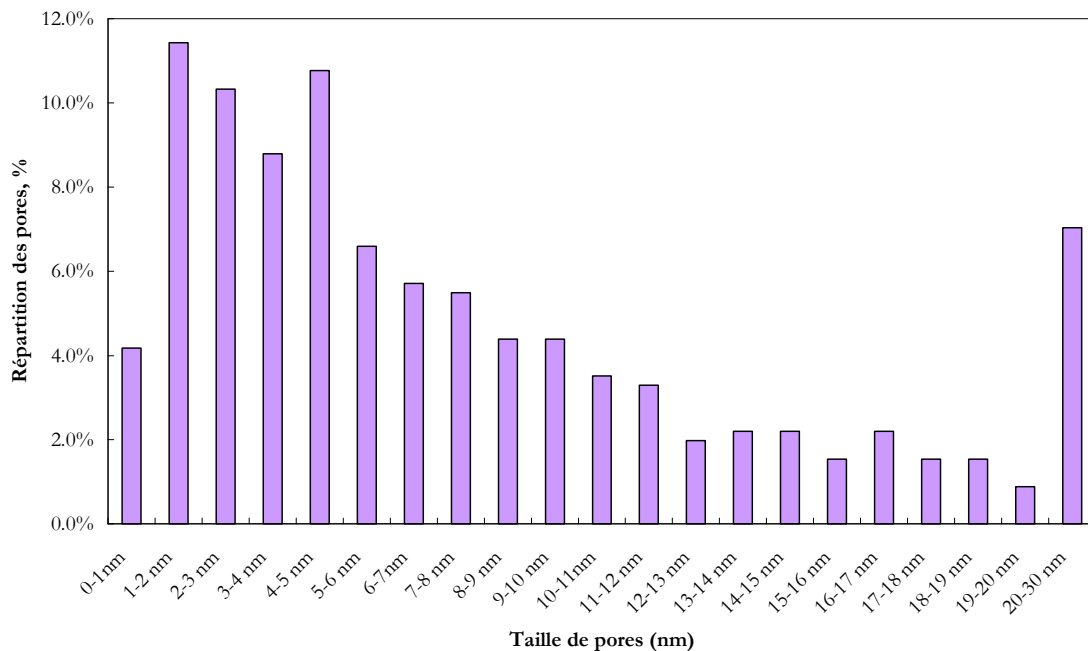


Figure 5-26 : Répartition des tailles de pores.

Il faut cependant noter que ce qui est analysé comme un gros pore peut être en réalité une superposition de plusieurs petits pores. Par ailleurs, la fenêtre d'observation est d'environ 300 nm * 300nm, ce qui n'est pas représentatif de l'ensemble des pores du gel. En effet, les tailles des pores varient en fonction de la profondeur. On observe une augmentation de la taille en allant du verre sain vers la solution.

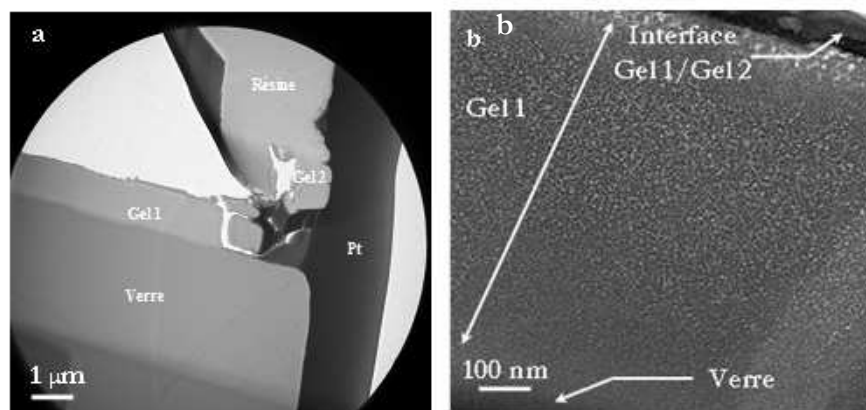


Figure 5-27 : Coupe mince du gel 0Zr après 8 heures d'altération.

La morphologie du gel 0Zr après 8 heures d'altération a également été caractérisée par microscopie électronique à transmission. Précédemment, nous avons vu que ce gel est composé de deux couches de composition chimique différente. Lors de la préparation de la coupe mince par FIB, la coupe s'est sectionnée en deux au niveau de la jonction entre les deux couches (figure 5-27(a)). Pour simplifier, nous parlerons de gel 1 pour la couche de gel en contact avec le verre et de gel 2 pour celle en contact avec la résine. La morphologie du gel 1 a été caractérisée mais pas celle du gel 2 à cause de l'infiltration de la résine.

La figure 5-27(b) présente le cliché de microscopie électronique à transmission du gel 1 après 8 heures d'altération. L'agencement de la morphologie de gel est assez similaire à celui du verre 0Zr altéré 2 mois. En suivant un axe allant du verre vers la solution, la taille des pores augmente ce qui peut s'interpréter par un plus grand mûrissement des zones les plus externes qui sont aussi les plus anciennes. Au niveau de la jonction entre le gel 1 et le gel 2, des pores d'environ 10 nm de diamètre sont visibles.

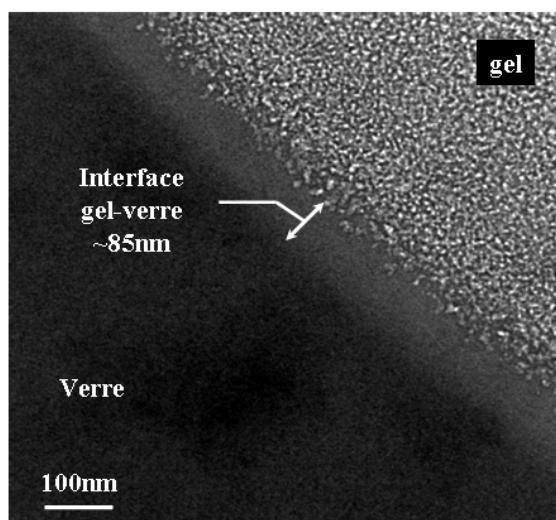


Figure 5-28 : Cliché MET de l'interface verre-gel du verre 0Zr en fin d'altération.

La figure 5-28 présente un cliché MET pris au niveau de l'interface verre-gel. On observe une zone très peu poreuse ou présentant une porosité inférieure à 2 nm dont l'épaisseur est d'environ 85 nm. Cette zone a été aussi observée sur les échantillons 8Zr-2m et 0Zr-8h. En général, le front d'interdiffusion correspondant à l'échange entre les alcalins et les protons de la solution est en avance sur le front de diffusion réactif du bore, cette zone pourrait correspondre à une zone de verre appauvri en sodium ou bore. Les analyses chimiques réalisées avec le détecteur EDX au niveau de cette interface ne montrent pas de variation de composition chimique. Cependant, les analyses concernant le sodium ne sont pas exploitables car la raie K (1072.1eV) du sodium est noyée sous les raies L_I (1297.7eV), L_{II} (1142.3eV) et L_{III} (1115.4eV) du Ga.

Un profil en ligne du bore sur environ 1 μm a été réalisé par EELS au niveau de l'interface verre-gel l'échantillon 0Zr-2m (figure 5-29(a)). Chaque point d'analyse est distant d'environ 25 nm. Une diminution de l'intensité du pic du bore est observée dans le gel.

L'extinction de ce pic s'effectue sur environ 250 nm ce qui est en accord avec une variation lente de la teneur en bore à l'interface verre-gel observée sur les profils TOF-SIMS (figure 5-13 (b)). Ce résultat montre que le relâchement des éléments mobiles est limité après fermeture des pores. En revanche, les profils réalisés sur les échantillons 0Zr-8h et 8Zr-2m (figure 5-29(b, c)) indiquent une transition abrupte à l'interface verre-gel ce qui est conforme aux observations TOF-SIMS (section 2.2.4) et semblent caractéristiques des gels à porosité ouverte. Chaque point d'analyse est distant d'environ 45 nm pour l'échantillon 8Zr-2m. Cette donnée n'a pas été mesurée pour 0Zr-8h mais on peut l'estimer entre 25 et 50 nm d'après les profils obtenus sur les échantillons 0Zr-2m et 8Zr-2m.

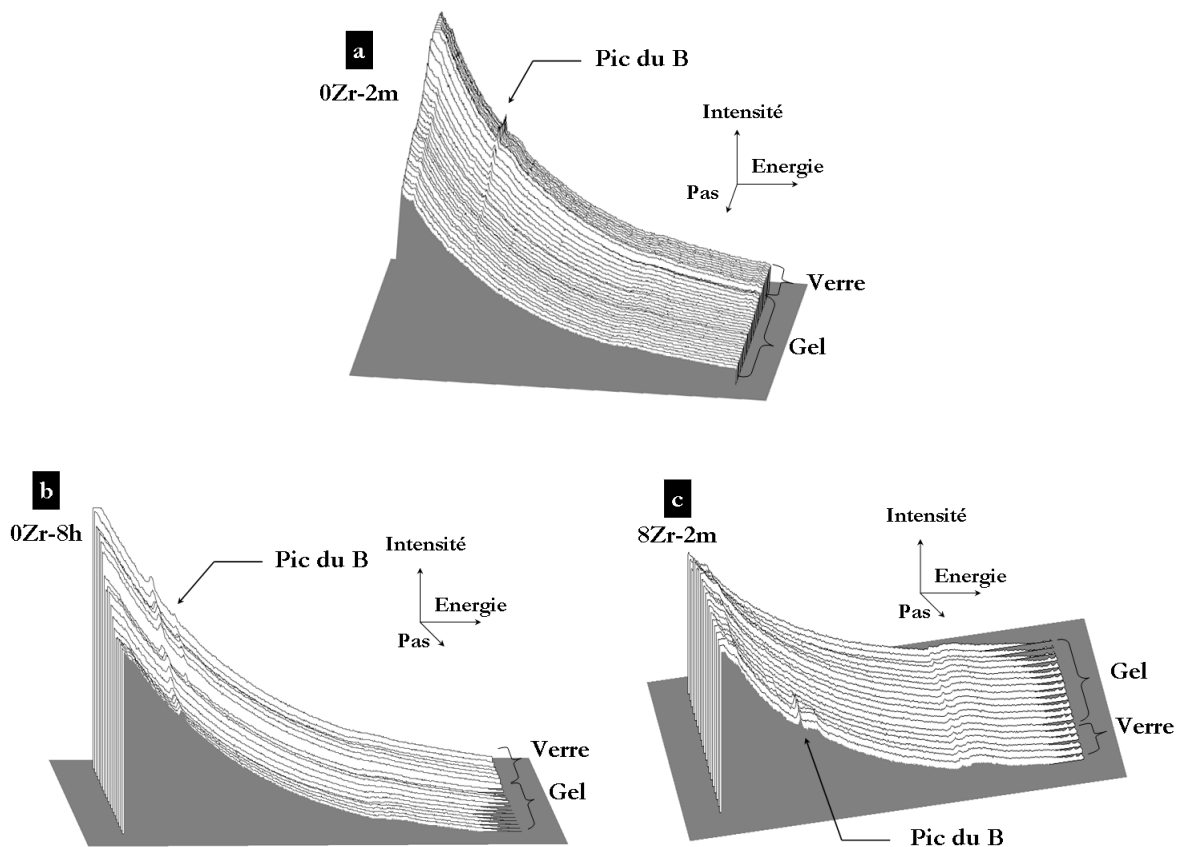


Figure 5-29 : Profils du bore réalisés par EELS à l'interface verre-gel sur les échantillons 0Zr-2m (a), 0Zr-8h (b) et 8Zr-2m (c).

5. Conclusions de Chapitre

Dans ce chapitre, nous avons mis en oeuvre plusieurs techniques pour élucider le mécanisme responsable du blocage de l'altération dans les verres à faible teneur en zircon. L'hypothèse que nous avons testée est celle d'une fermeture de porosité aux temps longs. Cette hypothèse paraît confirmée par les résultats que nous avons obtenus sur le verre 0Zr en fin d'altération : différence des surfaces spécifiques mesurées par adsorption de gaz et par SAXS, absence de pénétration du bleu de méthylène et de l'isotope ^{39}K , absence d'extinction dans les expériences d'échange de solvant en diffusion de neutrons. *A contrario*, aussi bien les expériences

d'imprégnation de colorant que celles d'échange de solution (^{39}K en TOF-SIMS et mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ en diffusion de neutrons) montrent que le gel du verre 0Zr est ouvert en début d'altération et que les gels des verres 4Zr et 8Zr le restent en fin d'altération.

De plus, les profils de concentrations des éléments solubles mesurés tant par TOF-SIMS (B, Na) que par EELS (B) sont différents dans les gels ouverts et dans les gels fermés. Dans les premiers on observe une disparition brutale de ces éléments à l'interface verre-gel. Dans les seconds, ils restent présents avec un profil décroissant lentement à l'intérieur du gel. Ceci suggère que ces éléments sortent sans difficulté des gels ouverts, alors qu'ils sont retenus dans les gels fermés.

Le rapprochement de ces résultats avec les cinétiques d'altération du chapitre 3 et les études d'évolution de la structure du gel du chapitre 4 nous permet d'établir une relation de causalité entre la morphologie de la couche altérée et la cinétique d'altération. Dans les verres à faible teneur en zircone, le gel se restructure facilement, ce qui conduit à une densification et à une fermeture de porosité et finalement à un blocage ou quasi-blocage de l'altération. Dans les autres, la présence d'un oxyde insoluble, en l'occurrence la zircone, inhibe la restructuration, empêchant la fermeture de la porosité et le blocage de l'altération. Dans le chapitre suivant, nous allons montrer que ces différences de comportement sont bien reproduites par des simulations Monte-Carlo de l'altération, tant en ce qui concerne les cinétiques que la morphologie du gel.

Chapitre 6

Modélisation Monte Carlo

Chapitre 6. Modélisation Monte Carlo

Les modélisations Monte Carlo sont des méthodes stochastiques, proposées par S. Ulam [Metropolis et Ulam, 1949] puis développées par N. Metropolis [Metropolis, 1953]. L'idée consiste à répéter un grand nombre de fois une expérience de manière à obtenir un échantillonnage représentatif de la grandeur à évaluer. Depuis une dizaine d'années, des modélisations de type Monte Carlo sont utilisées pour simuler l'altération des verres sur des échelles mésoscopiques. L'initiateur de ces études est M. Aertsens du (SCK-CEN, Belgique) [Aertsens, 1996, 2001]. F. Devreux a écrit un deuxième code de calcul (*Simuliver*), transposant à trois dimensions le modèle à deux dimensions de Santra [Santra, 1998]. Ensuite, des améliorations ont été apportées par Ledieu [Ledieu, 2004(a, c), 2006] puis par Arab [Arab, 2008].

Dans le premier modèle, la structure des verres est simulée par un réseau diamant et les atomes de silicium et de sodium sont distribués aléatoirement sur les nœuds du réseau. La liaison Si-O-Si est considérée comme la liaison la plus forte. Aertsens s'est basé sur les travaux de Grambow [Grambow, 1985] pour décrire la dissolution. Ce modèle prend en considération la dissolution et la condensation de la silice ainsi que l'échange ionique. L'avancée de l'eau dans le verre se fait en intervertissant les sites eau et sodium. Lorsque toutes les liaisons du silicium sont rompues c'est-à-dire lorsqu'il ne possède aucun voisin silicium, il peut diffuser dans le gel et aussi se reconnecter à un site silicium. Les deux paramètres d'entrée sont la force de liaison J et la densité de sodium dans le verre ρ . Les simulations reproduisent les différentes classes de dissolution proposées par Hench [Hench, 1978] en fonction de la composition du verre. Aux faibles teneurs en sodium, les modificateurs (sodium) ne sont pas reliés entre eux ce qui limite la diffusion de l'eau. Le relâchement du sodium devient possible seulement si le silicium est préalablement dissout. La dissolution du verre est donc lente et congruente. Lorsque la densité ρ est supérieure à 0.7, les sites du silicium ne sont plus connectés entre eux. La réactivité du silicium devient donc similaire à celle du sodium ce qui se traduit par une altération à cœur : rapide, stœchiométrique et congruente. Dans le régime intermédiaire, la dissolution incongruente conduit à la formation d'une couche poreuse et riche en silice.

Les simulations qui utilisent le code *Simuliver*, réalisées sur un verre $70\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O}$ ont montré qu'en l'absence d'oxydes plus insolubles que la silice, l'hydrolyse-condensation du silicium conduit au mûrissement de la structure poreuse se traduisant par une augmentation de la taille des pores et un lissage de leur surface. Ces mécanismes vont mener à une densification des couches externes, suivie d'une fermeture de la porosité et d'un retrait important. Ce changement morphologique conduit au blocage de l'altération. D'autre part, ce modèle a permis de reproduire quantitativement l'influence de la teneur en éléments solubles (bore, alcalins) sur la cinétique d'altération [Ledieu, 2004a]. En effet, l'influence des éléments solubles a été décrite en introduisant le concept de percolation. Selon la valeur du rapport B/Si,

l'altération est contrôlée soit par la dissolution du bore aux forts rapports B/Si ou soit par celle du silicium aux faibles rapports B/Si. L'introduction d'oxydes plus insolubles que la silice a pour effet de ralentir la cinétique, mais aussi de gêner la restructuration de la pellicule d'altération. De ce fait, les pores restent de petite taille et de surface rugueuse, la densification et le retrait disparaissent. La porosité ne se ferme que de manière intermittente, ce qui entraîne la poursuite de l'altération [Ledieu, 2006, Arab, 2008]. Il en résulte que la présence d'éléments très insolubles conduit paradoxalement à un degré d'altération plus important.

Dans les sections suivantes, nous allons présenter les résultats des simulations effectuées à l'aide du code *Simuliver*. L'objectif de ce chapitre est d'identifier les mécanismes responsables du blocage et de modéliser les résultats présentés dans les chapitres 3, 4 et 5 concernant les cinétiques d'altération et la morphologie du gel. L'originalité de ce travail par rapport aux travaux antérieurs est la modélisation des profils SAXS.

1. Principes de la modélisation

1.1. Structure du verre

Pour représenter la structure du verre, nous utilisons un réseau diamant qui peut-être construit à partir d'un maillage cubique. Un réseau ordonné tétraédrique est obtenu en retirant deux liaisons sur six d'un réseau cubique, soit alternativement les liaisons $\{+y, +z\}$ ou $\{-y, -z\}$, ce qui permet une indexation très simple des sites. En disposant un silicium à chaque nœud du réseau et un oxygène entre deux silicium, on obtient une structure topologiquement équivalente à celle de la cristobalite SiO_2 . Dans ce cas, tous les silicium sont en coordinence 4 et s'assemblent en anneaux à six tétraèdres. Le fait d'utiliser un réseau ordonné permet de traiter dans un temps raisonnable un grand nombre de sites (typiquement 10^8) sans affecter significativement les mécanismes réactionnels en jeu qui sont basés essentiellement sur l'ordre à courte distance.

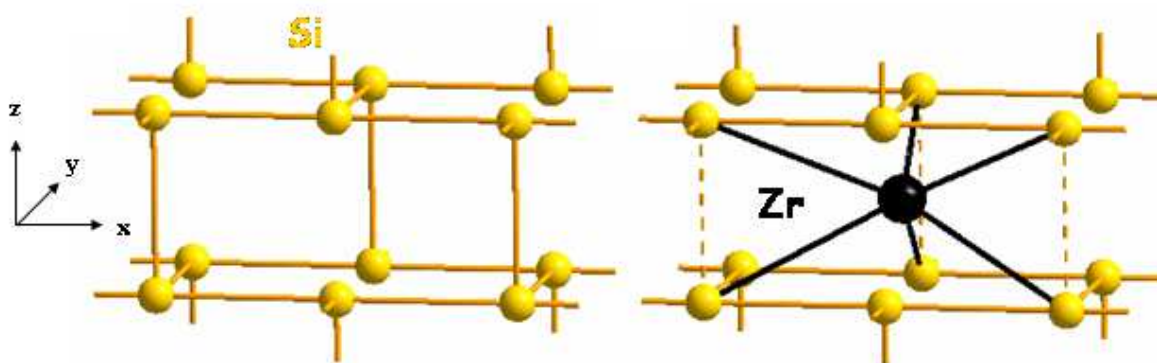


Figure 6-1 : Représentation d'un site retenu pour l'insertion du zirconium dans la structure du verre (a) avant insertion et (b) après insertion. Les oxygènes présents sur chaque liaison reliant deux cations ne sont pas représentés.

La construction du verre débute par une répartition aléatoire des éléments formateurs du réseau en coordinence tétraédrique tels que le silicium, le bore B^{IV} . Cependant, le modèle ne permet pas d'introduire des cations en coordinence 6 tels que le zirconium. En effet, le placement

d'un cation en coordinence 6 sur un nœud conduit à une perturbation des règles de connectivité et peut engendrer par exemple des silicium en coordinence 5. Ces cations sont donc placés à l'intérieur d'une cage de six tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ (figure 6-1). Il est nécessaire de rompre 3 liaisons Si-O-Si pour conserver l'environnement tétravalent des atomes voisins du zirconium.

Ensuite la connectivité des sites est réduite en rompant des liaisons ce qui permet d'introduire des bores B^{III} et des liaisons non-pontantes Si-O. Dans le modèle, les bores B^{III} sont introduits en rompant une liaison $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$. Les alcalins ou alcalino-terreux sont placés en position interstitielle comme compensateurs de charge des atomes B^{IV} , Zr^{VI} ou comme modificateur du réseau engendrant des liaisons non-pontantes Si-O. La structure du verre simulé est représentée sur la figure 6-2. Dans le modèle, chaque atome de Zr est associé soit à deux sodium ou un calcium tandis que le bore préférentiellement compensé par un sodium.

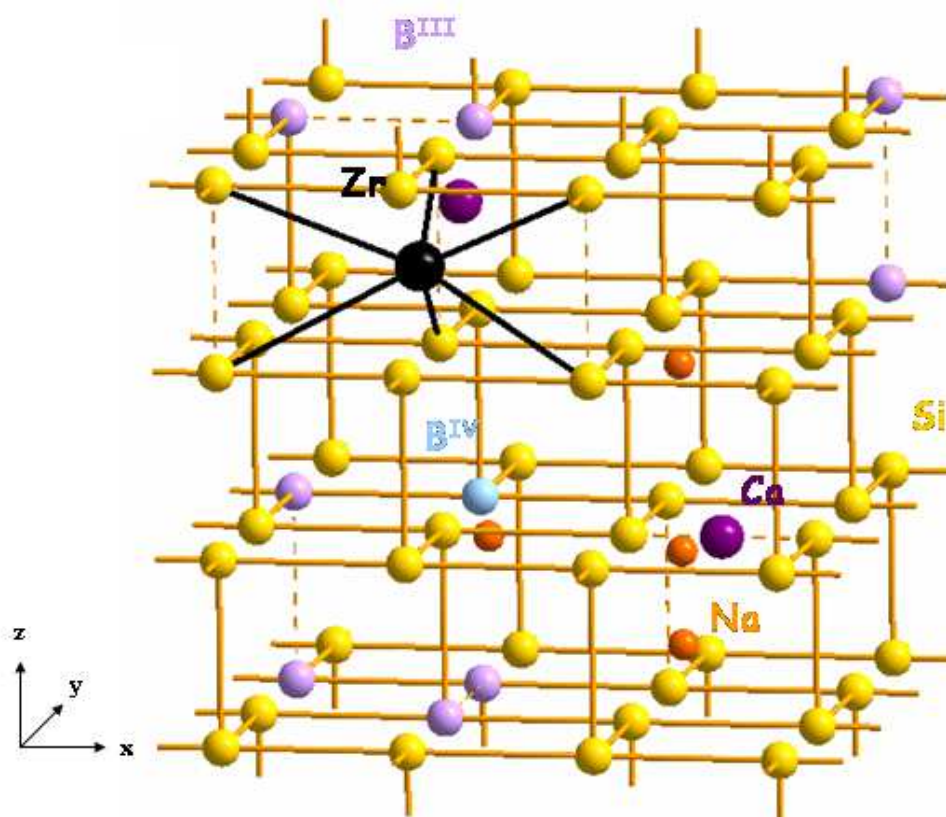


Figure 6-2 : Modèle pour la structure du verre. Le réseau de sites tétraédriques est obtenu en retirant deux des six liaisons du maillage cubique. Les atomes d'oxygènes ne sont pas représentés.

1.2. Réactivité des verres

La cinétique de lixiviation est caractérisée par des probabilités de dissolution et de condensation du silicium qui dépendent de la nature du cation et de son environnement. Les cations sont classés en trois catégories : les solubles (bore, sodium, calcium), les peu solubles (silicium) et les insolubles (zirconium). La probabilité de dissolution des cations solubles w_0 est de 1. Ces espèces sont donc dissoutes dès qu'ils sont au voisinage d'un site occupé par l'eau et leur probabilité de recondenser est nulle. L'atome de zirconium étant considéré comme un atome

insoluble, sa probabilité de dissolution est nulle. Cependant, si tous les atomes de sa première sphère (en réalité seconds voisins si l'on tient compte de l'oxygène) de coordination sont dissous, le zirconium se retrouve en solution. La probabilité du silicium dépend de sa connectivité. Trois probabilités de dissolution sont introduites pour le silicium w_1, w_2, w_3 associées respectivement à 1, 2 et 3 liaisons pontantes. Ces probabilités sont susceptibles d'être modifiées suivant la nature des premiers voisins. La probabilité de dissolution d'un atome de silicium ayant pour voisins i atomes de silicium, j atomes de bore, k atomes de zirconium et l atomes de calcium s'écrit :

$$w_{\text{Si}(i,j,k,l)} = f_{\text{Ca}}^l f_{\text{Zr}}^k f_{\text{B}}^j w_{(i+j+k+l)} \quad (6-1)$$

où $f_{\text{Ca}}, f_{\text{Zr}}, f_{\text{B}}$ sont les préfacteurs correctifs associés aux cations Ca, Zr et B et $w_{(i+j+k+l)}$ la probabilité de dissolution d'un silicium entouré de $(i+j+k+l)$ voisins Si avec $1 \leq i+j+k+l \leq 3$. Le préfacteur f_X est supérieur à 1 dans le cas où la liaison Si-O-X est plus facile à hydrolyser qu'une liaison Si-O-Si ($X = \text{B}, \text{Ca}$) et inférieure à 1 dans le cas contraire ($X = \text{Zr}$). Seul l'atome de Si est susceptible de se redéposer. La probabilité de redépôt d'un silicium dissous est proportionnelle à la concentration de silicium en solution, et est égale à :

$$w_c \times C_{\text{Si}} \quad (6-2)$$

où w_c est le paramètre qui caractérise la probabilité de se redéposer et C_{Si} la concentration du silicium en solution. La recondensation des atomes de Zr n'est pas prise en considération, actuellement. L'écriture du bilan de matière du silicium correspond à une loi cinétique du premier ordre :

$$V \frac{dC_{\text{Si}}}{dt} = \sum_{m \in S(t)} (w_m - w_c C_{\text{Si}}) \quad (6-3)$$

où C_{Si} est la concentration en silicium dans le volume V . Ce bilan décrit le flux de silicium dissous pour lequel chacun des sites m de l'interface $S(t)$ possède une probabilité de dissolution $w_{(m)}$ donnée par l'équation 6-1 et le flux de recondensation qui s'exprime comme la probabilité de déposer un silicium dissous sur chacun des sites m de $S(t)$. Contrairement à la loi cinétique classique, la surface $S(t)$ et la distribution de la spéciation des silicium de surface évolue avec le temps. L'équation (6-3) ne peut pas être résolue analytiquement. Cependant, il est possible de réaliser une étude asymptotique. En régime initial de vitesse, le flux de recondensation à l'interface est négligeable devant celui de dissolution. L'équation (6-3) s'écrit :

$$V \frac{dC_{\text{Si}}}{dt} = \sum_{m \in S(t)} w_m \quad (6-4)$$

Lors de l'atteinte du régime quasi-stationnaire à fort progrès de réaction, le flux de dissolution est égal à celui de recondensation, on peut donc déterminer la concentration à saturation :

$$C_{\text{Si}}^* = \frac{1}{N(t)} \frac{\sum_{m \in S(t)} w_m}{w_c} = \frac{\langle w_m \rangle_{m \in S(t)}}{w_c} \quad (6-5)$$

où $N(t)$ est le nombre de site m de l'interface $S(t)$. L'expression entre crochet correspond au flux de dissolution moyen à l'interface $S(t)$ à l'instant t . On remarque que cette valeur n'est pas la concentration à l'équilibre puisqu'elle varie avec la surface $S(t)$.

Au cours du calcul, le modèle génère une structure poreuse par départ des éléments solubles et partiellement solubles. Lorsque le silicium approche sa concentration à saturation, les mécanismes de dissolution-condensation des espèces silicatées induisent une restructuration de la structure poreuse. Une des différences avec le modèle d'Aertsens est que la diffusion des espèces et de l'eau dans le solide n'est pas prise en considération. La diffusion en phase solide est négligée et celle en phase liquide est supposée être infiniment rapide de sorte que les concentrations en solution sont uniformes.

1.3. Déroulement des simulations Monte-Carlo

Le verre est simulé par une boîte parallélépipédique de section carrée. L'altération se déroule selon l'axe z . Les paramètres d'entrée sont : la composition du verre, un jeu de paramètre caractéristique de la réactivité du verre, le rapport S/V , le mode d'altération (statique ou dynamique), les concentrations en solution à $t = 0$ et la longueur de l'échantillon EE_{\max} qui est définie en rapport avec des expériences sur des poudres de granulométrie fixée :

$$EE_{\max} = \frac{1}{\rho S_{\text{spé}}} \quad (6-6)$$

où ρ est sa masse volumique du verre ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et $S_{\text{spé}}$ sa surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Dès que le verre est construit, le programme démarre. Un pas de calcul est équivalent à une boucle de calcul qui se décompose en quatre étapes :

Dissolution : le programme teste chaque site de l'interface solide-solution. Les espèces sont dissoutes d'après les règles exposées précédemment. Un atome dissous est remplacé par de l'eau (W).

Redépôt : cette étape consiste à remplacer un site W contiguë à la surface solide par un Si préalablement dissous. La diffusion dans la solution étant supposée suffisamment rapide, il n'existe pas de gradient de concentration à l'intérieur du réseau de pores. Dès lors, il n'y a pas de discrimination des sites de redépôt.

Vérification de la connectivité des pores : les deux étapes précédentes vont générer une structure poreuse. Cette porosité peut localement se boucher et conduire à la formation de pores fermés que l'on nomme « lacs ». Seules les espèces dissoutes dans les pores ouverts passent en solution. Comme la saturation en espèces siliceuses est supposée atteinte dans les lacs, les atomes de silicium dissous sur les rives des lacs y sont redéposés dans le même pas de temps. Ceci induit une maturation des pores fermés.

Stockage des données : les concentrations en solution des espèces dissoutes et les données relatives à la morphologie et la composition du verre altéré sont sauvegardées périodiquement.

Toutes les simulations présentées ci-après ont été effectuées avec un seul jeu de paramètres : $\{w_1, w_2, w_3, w_c\} = \{10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10\}$, $\{f_{Zr}, f_{Ca}, f_B\} = \{0.1, 5.0, 5.0\}$, $EE_{max} = 2.6 \mu\text{m}$ et le rapport B^{IV}/B est fixé arbitrairement à 0.7. La section de la boîte de simulation est en général $128*128$.

2. Calcul du facteur de structure

2.1. Principe

L'expression du facteur de structure est donnée par :

$$I_{S,W}(q) = \frac{1}{N_S} \sum_{n_S=1}^{N_S} \frac{1}{N} \left\{ \left[\sum_{i=S,W} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 + \left[\sum_{i=S,W} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 \right\} \quad (6-7)$$

où N_S est le nombre d'échantillons et N le nombre total de site dans l'échantillon. Le calcul du facteur de structure peut-être effectué soit sur les sites W (eau) soit sur les sites S (solide). Comme la fraction volumique d'eau est inférieure à celle du solide, le calcul SAXS est généralement effectué sur les sites W dans une boîte parallélépipédique contenant une partie de la structure poreuse. Pour chaque valeur du module q , l'intensité $I(q)$ est calculée en effectuant une moyenne sur $N_S = 2000$ échantillons en choisissant de manière aléatoire l'orientation du vecteur \mathbf{q} . Le passage en unité réelle se fait de la manière suivante :

Données numériques	Données réelles	Variables
q	$q \text{ (nm}^{-1}\text{)} = q/a$	$a = 0.32 \text{ nm}$ (pas du réseau=Distance (Si-O-Si))
$I(q)$	$I(q) \text{ (m}^{-1}\text{)} = I(q) * a^3 * \Delta\rho^2$	$\Delta\rho = 1.039 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ (différence de longueur de diffusion entre le gel et l'eau)
Σ	$S_{spé} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} = \Sigma/ad$	$d = 2.4 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (masse volumique du gel)

Tableau 6-1 : Passage des données numériques aux unités réelles.

Pour comparer les profils de deux gels différents, ils sont normalisés par rapport à la fraction volumique de solide égal à $1-\phi$ où ϕ est la fraction volumique de pores :

$$\phi = \frac{N_W}{N_W + N_S} \quad (6-8)$$

dans cette expression N_W et N_S correspondent au nombre de site W et S dans l'échantillon.

2.2. Théorème de Babinet

Le théorème de Babinet prédit que les profils de diffusion de deux structures

complémentaires sont identiques. La figure 6-3 donne les profils de diffusion acquis sur les sites W ($I_W(q)$) et S ($I_S(q)$). On observe que dans le domaine de diffusion de la structure interne pour une gamme de q comprise entre 0.4 et 5 nm^{-1} , les profils de diffusion se superposent ce qui est conforme avec le théorème de Babinet. Ce n'est pas le cas aux petites valeurs de q . L'évolution des profils est identique mais décalée en ordonnée. En effet, l'intensité dépend du nombre de diffuseurs et d'après l'équation (6-4), les intensités à l'origine $I_S(0)$ et $I_W(0)$ sont égales à :

$$I_S(0) = \frac{N_S^2}{N} = N(1-\phi)^2 = N_S(1-\phi) \quad (6-9)$$

$$I_W(0) = \frac{N_W^2}{N} = N\phi^2 = N_W\phi \quad (6-10)$$

Le calcul ayant été réalisé avec ϕ égal à 0.370, $I_S(0)$ et $I_W(0)$ valent $3.4 \cdot 10^7$ et $1.2 \cdot 10^7$. Ces valeurs sont égales à celles données par la simulation sur la figure 6-3.

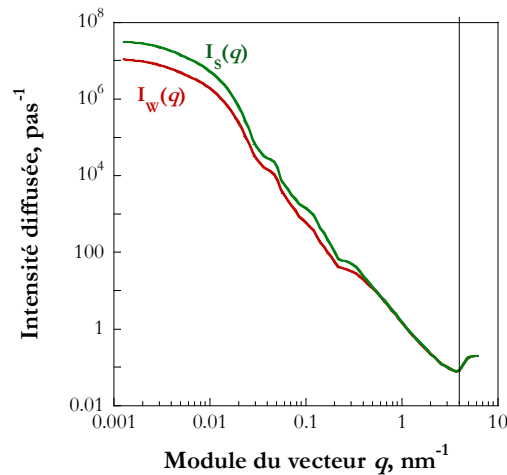


Figure 6-3 : Profils de diffusion I_S et I_W .

2.3. Limitation du calcul

La figure 6-4 présente le profil de diffusion obtenu pour deux tailles différentes d'échantillons $128 \times 128 \times 1225$ et $256 \times 256 \times 1317$ où les valeurs 1225 et 1317 correspondent à l'épaisseur moyenne des gels.

On constate qu'aux grandes valeurs de q , les profils se superposent dans la zone de diffusion de la structure poreuse ce qui n'est pas le cas aux petites valeurs de q . En effet, le profil de diffusion aux petites valeurs de q reflète les dimensions de l'échantillon et l'intensité à $q = 0$ est proportionnelle au nombre de centres diffusants ($N_{S_{256 \times 256}} > N_{S_{128 \times 128}}$). L'utilisation de boîte de grande taille présente l'avantage de décaler la diffusion causée par la boîte vers les petites valeurs de q de telle manière qu'elle interfère moins avec la diffusion due à la structure poreuse. Toutefois, la simulation d'altération sur des échantillons 256×256 devient rapidement onéreuse en temps de calcul lorsque la profondeur d'altération est importante. Les simulations sont donc réalisées sur des échantillons 128×128 pour limiter le temps de calcul.

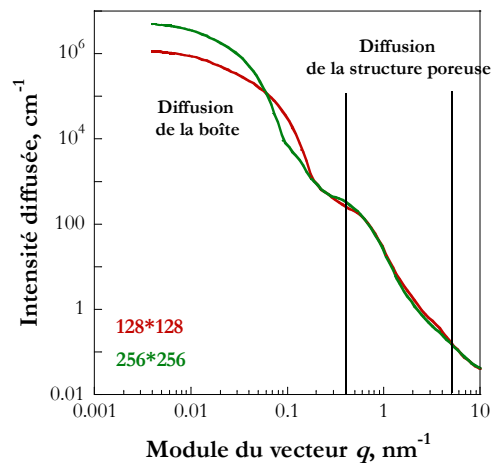


Figure 6-4 : Profils de diffusion obtenus pour des échantillons de section 128*128 et 256*256.

3. Evolution de la morphologie du gel du verre 0Zr

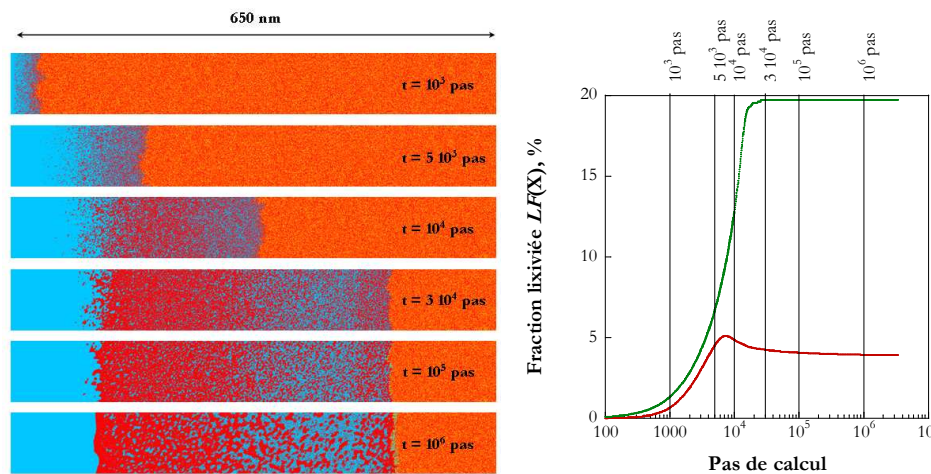


Figure 6-5 : Vues en coupe du verre 0Zr à différents temps d'altération ($S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$), $t = 10^3$, $t = 5 \cdot 10^3$, $t = 10^4$, $t = 3 \cdot 10^4$, $t = 10^5$, $t = 10^6$, la section de l'échantillon est 256*256. Les molécules d'eau sont représentées en bleu, les atomes de silicium et bore respectivement en rouge et en jaune.

La figure 6-5 montre en parallèle des vues en coupe du verre 0Zr à différents instants et l'évolution de la fraction $LF(B)$ et $LF(Si)$. L'altération est effectuée avec un rapport S/V de 15 cm^{-1} . Aux premiers instants de l'altération, le départ des espèces les plus solubles génère une structure poreuse ramifiée, dans laquelle l'eau s'infiltré pour poursuivre l'altération plus en profondeur. La saturation en silice est atteinte à $t = 7 \cdot 10^3$ correspondant au temps où le flux de recondensation du silicium devient égal à celui de dissolution. Le redépôt du silicium dissous conduit alors à une densification des couches externes du gel, accompagnée d'une fermeture de la porosité et d'un retrait important. Cette couche peu poreuse de surface empêche le départ des éléments solubles et la pénétration de l'eau et conduit au blocage de l'altération qui intervient à $t = 2 \cdot 10^4$. La densification des couches externes et l'augmentation de la taille des pores se poursuivent après le blocage.

La figure 6-6 (a) donne les profils de diffusion en unités réelles à $t = 10^4$ et 10^7 . Pour des valeurs de q comprises 0.4 et 3 nm^{-1} qui correspondent à la gamme de q étudiée expérimentalement, les profils se redressent quand le temps augmente. L'évolution en fonction du temps des exposants, extraits des ajustements par une loi de puissance $I \sim q^{-x}$, est rapportée sur la figure 6-6 (b). Rappelons qu'une loi puissance comprise entre q^{-1} et q^{-3} correspond à la diffusion par un réseau poreux de dimensionnalité D que nous interpréterons comme un indice du degré de ramification du réseau poreux. Les variations comprises entre q^{-3} et q^{-4} reflètent la diffusion par une interface plus ou moins rugueuse, que l'on peut caractériser par une dimension fractale de surface $D_s = 6 - x$. Les profils suivent des lois de puissance entre $q^{-2.3}$ et $q^{-2.6}$ avant le blocage de l'altération, ce qui est compatible avec l'exposant 2.5 qui correspond à celui d'un réseau percolant en dimension 3. Après le blocage, l'exposant augmente jusqu'à atteindre la valeur 4, caractéristique d'un régime de Porod à $t = 10^6$ (figure 6-6(b)). L'augmentation de l'exposant traduit la restructuration progressive du gel due aux mécanismes d'hydrolyse-condensation du silicium après le blocage de l'altération.

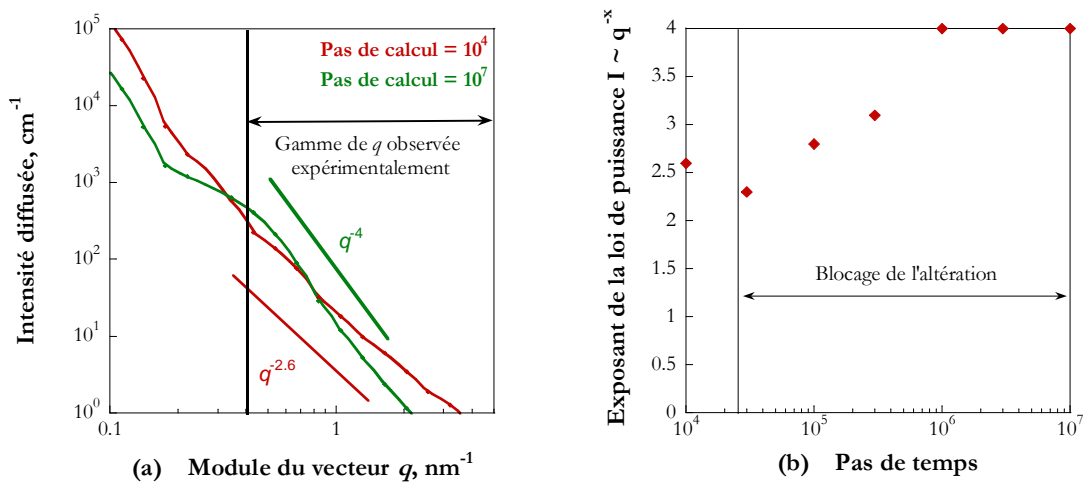


Figure 6-6 : (a) Profils de diffusion à $t = 10^4$ et 10^7 et (b) Evolution des exposants des lois de puissance en fonction du temps, la section de l'échantillon est 128*128.

La figure 6-7 présente les profils $I(q)$ et $S_{\text{spé}} \sim I(q)q^4$ dans la zone 0.1 et 5 nm^{-1} pour les temps longs où l'on observe le régime de Porod. On constate que l'épaule caractéristique de la diffusion des pores remonte vers les petites valeurs de q lorsque le temps augmente, ce qui indique une augmentation de la taille des pores. En traçant $I(q)q^4$, on observe le plateau de Porod pour des valeurs de q comprises entre 0.5 et 2 nm^{-1} . La surface spécifique diminue avec le temps (130, 100 et 70 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) alors que la porosité reste sensiblement constante ($\phi=0.33$). En utilisant la formule $6\phi/\Sigma$, la taille moyenne des pores peut être estimée. Elle est de 6.5 nm, 8.3 nm et 11 nm respectivement à $t = 10^6$, $3 \cdot 10^6$ et 10^7 . La diminution de la surface spécifique et l'augmentation de la taille des pores avec le temps traduisent le mûrissement des pores par un processus de coalescence après blocage de l'altération ce qui est conforme avec les vues en coupe des gels et aussi avec nos résultats expérimentaux.

La figure 6-8 compare l'évolution des exposants des lois de puissance suivies par les

profils simulés avec les résultats expérimentaux du chapitre 4. La conversion pas de calcul-temps réel est réalisée en ajustant la constante de temps τ extraite de la cinétique du bore simulée à celle obtenue expérimentalement. La correspondance est de 1 pas de calcul pour 2.3 s. On observe que l'augmentation de l'exposant et donc la réorganisation du gel est beaucoup plus lente dans les simulations que dans la réalité. Une raison possible de ce désaccord est que l'hydrolyse-recondensation s'effectue partiellement *in-situ* dans la réalité, alors qu'elle inclut toujours un passage dans la solution pour les données simulées. Cependant dans le cas des pores fermés, la solution est supposée saturée en espèces siliceuse. Dans ce cas, le silicium dissous est redéposé dans le même pas de temps.

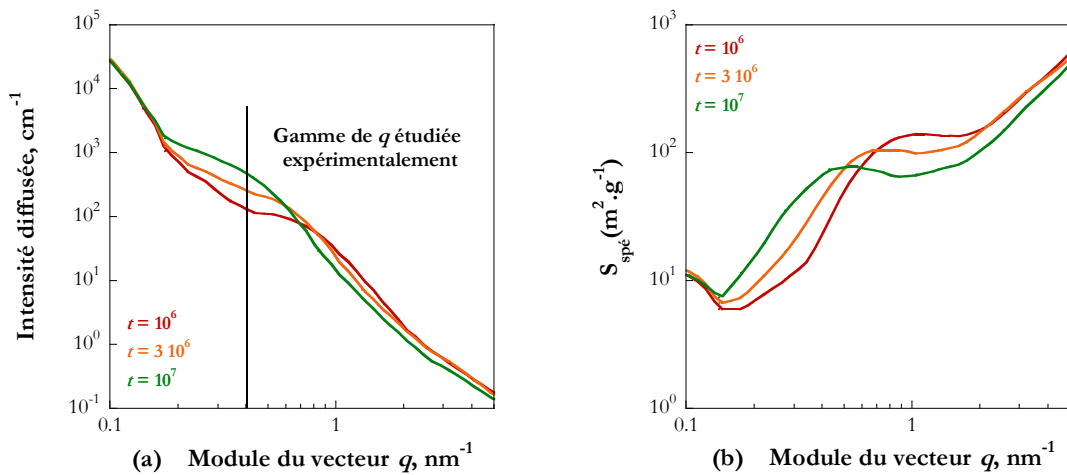


Figure 6-7 : Evolution des profils de diffusion $I(q)$ (a) et $S_{\text{spéc}} \sim I(q)q^4$ (b) pour $t = 10^5, 3 \cdot 10^5, 10^6, 3 \cdot 10^6$ et 10^7 , la section des échantillons est $128 \cdot 128$.

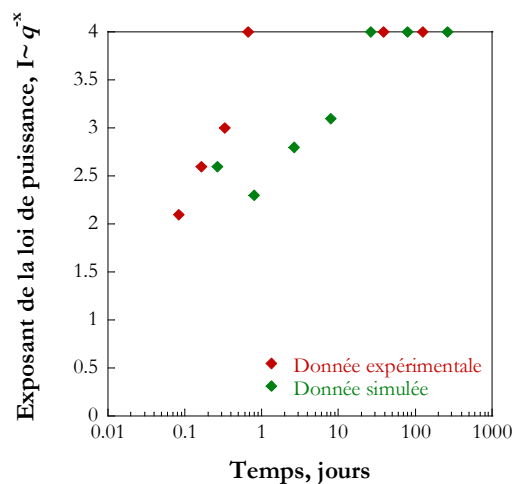


Figure 6-8 : Comparaison de l'évolution de l'exposant de la loi de puissance déterminé expérimentalement et à partir des profils simulés.

4. Influence du zirconium

4.1. Régime initial

La figure 6-9(a) présente l'évolution de la fraction lixiviée en silicium des verres de la série Zr en régime initial ($S/V = 0.1 \text{ cm}^{-1}$). La vitesse de dissolution du silicium est donnée par la pente à l'origine de $LF(\text{Si})(t)$ (figure 6-9(b)). On constate une diminution de cette vitesse avec la teneur en zircone. Ce résultat s'explique par l'augmentation des liaisons Si-O-Zr, qui sont supposées être plus difficilement hydrolysables que les liaisons Si-O-Si. Cette variation est qualitativement conforme aux résultats expérimentaux. Toutefois, en comparant les vitesses initiales simulées avec celles obtenues expérimentalement, on se rend compte que la diminution de la vitesse de dissolution avec la teneur en zircone est beaucoup moins marquée que celle observée expérimentalement.

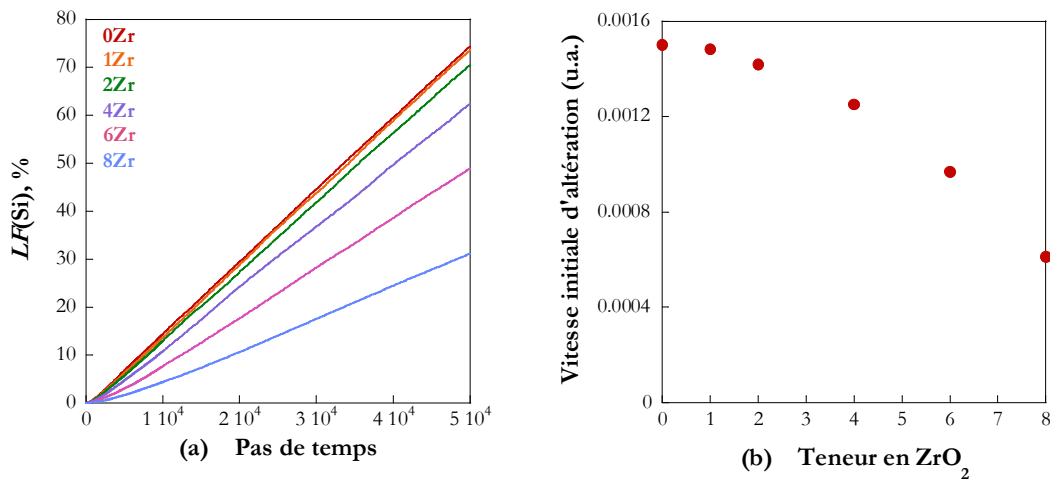


Figure 6-9 : Simulation du régime initial des verres de la série Zr : (a) Evolution de la fraction lixiviée en silicium en fonction du temps pour les verres de la série Zr, (b) Variation de la vitesse initiale d'altération en fonction de la teneur en zircone.

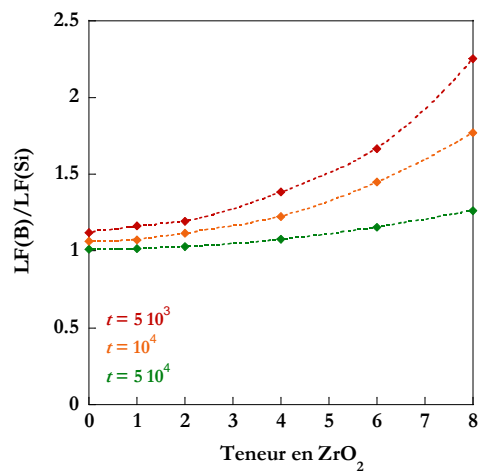


Figure 6-10 : Variation du rapport $LF(\text{B})/LF(\text{Si})$ en fonction de la teneur en zircone à $t = 5 \times 10^3$, $t = 10^4$ et $t = 5 \times 10^4$.

La variation du rapport $LF(B)/LF(Si)$ en fonction de la teneur en ZrO_2 des verres de la série Zr à $t = 5 \cdot 10^3$, 10^4 et $5 \cdot 10^4$ donne deux informations (figure 6-10). D'une part, l'incongruence de la dissolution du bore et silicium augmente avec la teneur en zircon et d'autre part, elle diminue avec le temps. La première observation s'explique encore par l'augmentation du nombre de liaisons Si-O-Zr qui fige le réseau silicaté et favorise la pénétration de l'eau. La réduction de l'incongruence avec le temps est due à une diminution de la connectivité des silicium suite au départ préférentiel des bores aux premiers instants de l'altération. Cette modification de l'environnement du silicium se traduit par l'augmentation de sa probabilité de dissolution. D'autre part, pour un silicium redéposé, on compte 14 silicium hydrolysés pour le verre 0Zr et seulement 1.7 pour le verre 8Zr à $t = 5 \cdot 10^4$. Ce résultat indique que très rapidement les verres aux fortes teneurs en zircon ne sont plus en régime de vitesse initiale.

4.2. Cinétiques d'altération.

La figure 6-11(a) présente l'évolution de la fraction lixiviée en bore pour les verres de la série Zr. La présence de zirconium conduit à un ralentissement des cinétiques d'altération. D'autre part, on constate un blocage de l'altération pour les verres contenant moins de 4% de zircon. Au-delà de cette valeur, l'altération se poursuit à cœur. Les simulations reproduisent assez bien l'augmentation du degré d'altération avec la teneur en zircon observée expérimentalement dans le chapitre 3.

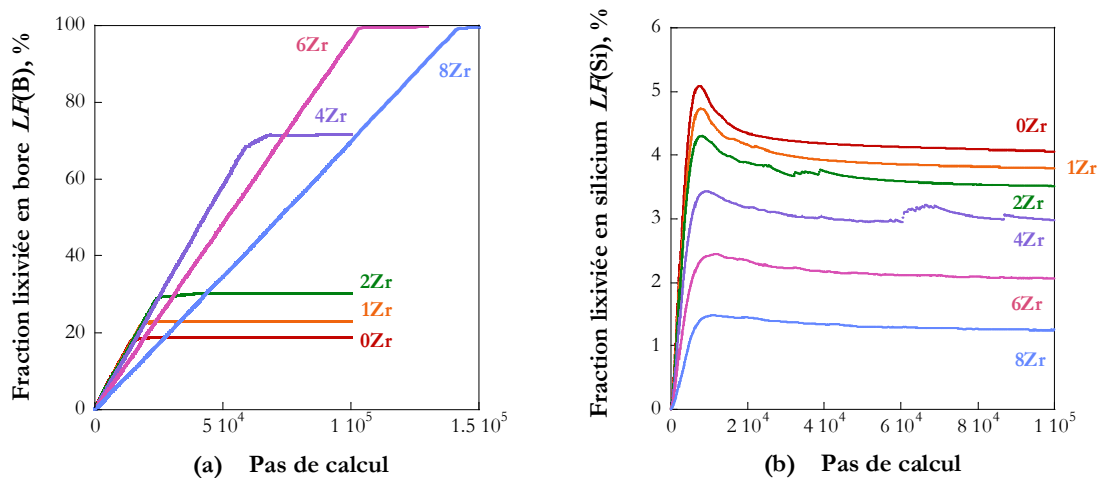


Figure 6-11 : Cinétiques d'altération des verres de la série Zr ($S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$) : Evolution de la fraction lixiviée en bore (a) et en silicium (b) en fonction du temps.

La fraction finale de silicium lixivié diminue avec la teneur en zircon, elle passe de 4.0% à 1.3 % respectivement pour les verres 0Zr et 8Zr (figure 6-11(b)). Cette variation suit la même tendance, mais est plus importante que celle observée expérimentalement. L'apparition d'une sursaturation passagère de la solution en silicium (figure 6-11(b)) au moment de la saturation est due à une modification de la connectivité des silicium au cours de l'altération [Ledieu, 2004a]. En début d'altération, le gel est constitué de silicium de faible connectivité alors qu'à fort progrès de réaction, on passe à un réseau plus connecté. Ceci se traduit par une diminution de la concentration d'équilibre C_{Si}^* (équation 6-5).

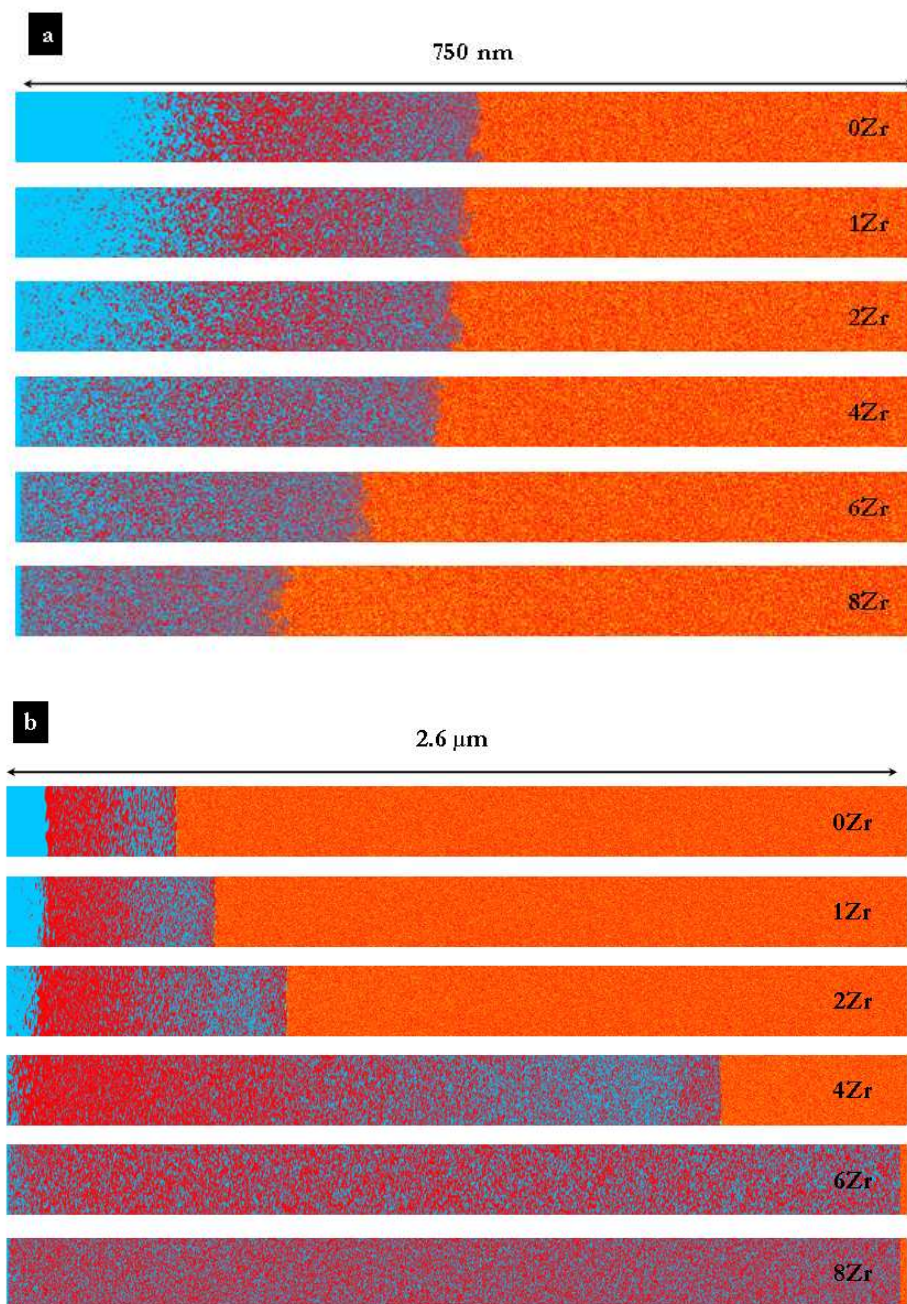


Figure 6-12 : Vues en coupe des verres de la série Zr (a) $t = 10^4$ (avant le blocage) et (b) $t = 3 \cdot 10^5$. Les molécules d'eau sont représentées en bleu, les atomes de silicium et bore respectivement en rouge et en jaune.

La figure 6-12 présente des vues en coupe des verres de la série Zr à deux temps de l'altération. En début d'altération, le départ des éléments solubles génère une structure poreuse peu dense constituée de silicium et de zirconium. Parallèlement, on observe la dissolution complète des premières couches pour les verres aux faibles teneurs en zircone. L'épaisseur de verre totalement dissous est d'autant plus faible que la teneur en zircone augmente (figure 6-12(a)). Ensuite, une densification des couches externes accompagnée d'un retrait due à l'hydrolyse-condensation du silicium provoque une fermeture de la porosité et conduit au blocage

de l'altération pour les verres à faible teneur en zircon. Cette densification et ce retrait ne sont pas observés pour les verres contenant plus de 4% de zircon. Ce résultat s'explique par la diminution de la solubilité des silicium proches d'un zirconium. En effet, cet élément insoluble conduit à la formation de clusters de silicium quasi-insolubles qui vont alors limiter la réorganisation du gel. La présence de zirconium diminue donc l'efficacité de la réorganisation du gel, ce qui retarde ou empêche le blocage et augmente le degré d'altération.

4.3. Morphologie du gel.

Les profils SAXS simulés ont été réalisés sur les échantillons 0Zr, 2Zr, 4Zr, 6Zr et 8Zr de section 128*128 à $t = 10^6$. La figure 6-13 présente les profils simulés des échantillons 0Zr, 4Zr et 8Zr. On constate un redressement de la pente des courbes avec la diminution de la teneur en zircon entre 0.4 nm^{-1} et 3 nm^{-1} . A $t = 10^6$, seul le profil de l'échantillon 0Zr atteint le régime de Porod de diffusion par la surface des pores. En revanche, pour les échantillons contenant de la zircon, les lois de puissance varient autour de q^{-2} et sont caractéristiques de la diffusion d'un réseau poreux de dimension voisine de 2. Avec l'augmentation de la teneur en zircon, les pores restent petits et la surface rugueuse. La décroissance de l'exposant avec l'augmentation de la teneur en zircon est liée au ralentissement ou le blocage de la réorganisation du gel dû à la présence de zirconium. Cette tendance est conforme à celle observée expérimentalement.

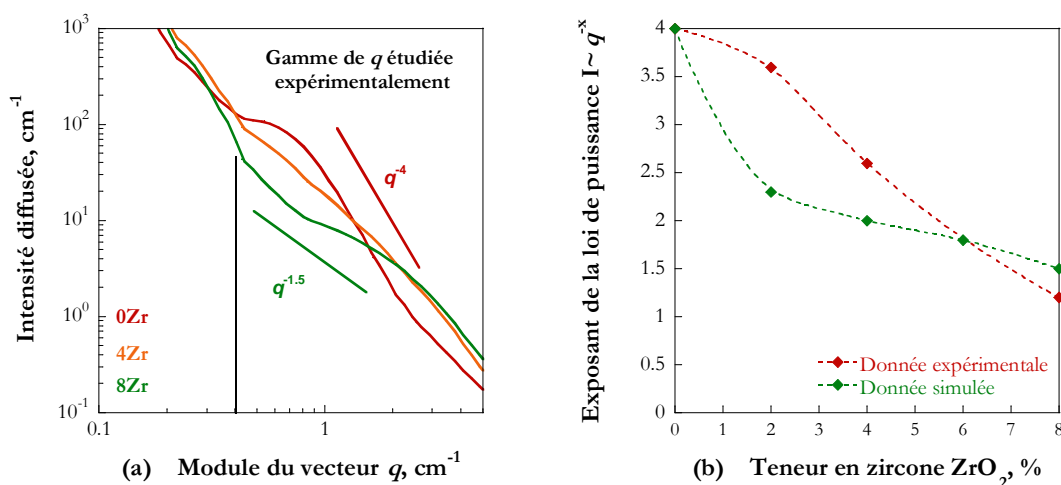


Figure 6-13 : (a) Profils de diffusion des échantillons 0Zr, 4Zr et 8Zr (b) Variation en fonction de la teneur en ZrO_2 de l'exposant de la loi de puissance $I \sim q^x$ donné par les profils expérimentaux à $t = 39$ jours et par les profils simulés à $t = 10^6$.

Nous avons vu qu'un pas de calcul correspondait à 2-3 secondes de temps réel. Il est donc judicieux de comparer les résultats simulés à $t = 10^6$ (23-34 jours) avec les résultats expérimentaux acquis à $t = 39$ jours (*cf.* Chapitre 4). L'allure générale des variations est la même mais la diminution de l'exposant expérimental est plus régulière.

5. Conclusions de Chapitre

Dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution de la morphologie des gels de

l'échantillon 0Zr par des profils SAXS simulés et à l'aide des vues en coupe de ce verre. Dans la gamme de q correspondant à celle étudiée expérimentalement, un redressement des profils de diffusion est observé et permet d'atteindre le régime de diffusion par la surface des pores. Ensuite, la maturation des pores se traduit par une diminution de la surface spécifique et l'augmentation de la taille des pores. Les simulations indiquent que la réorganisation du gel devient efficace surtout après le blocage de l'altération alors que dans la réalité, ce processus débute bien avant.

Les simulations de l'altération des verres de la série Zr reproduisent qualitativement les résultats expérimentaux mis en évidence, à savoir, le ralentissement de la cinétique et l'augmentation du degré d'altération avec la substitution d'un élément insoluble au silicium. Ces simulations expliquent de manière simple ce résultat. En effet, la présence d'un zirconium proche d'un silicium diminue sa probabilité de dissolution. Cette modification de la réactivité du silicium conduit à la formation de clusters de silicium quasi-insolubles. Cela va donc limiter la restructuration du gel et empêcher la densification des couches externes. Ceci se traduit aussi par des pores de plus petites tailles. Le ralentissement de la réorganisation entraîne donc une augmentation du degré d'altération. Ce résultat est confirmé par les profils SAXS simulés qui indiquent aussi une réorganisation du gel moins efficace avec l'augmentation de la teneur en zircone.

Ces simulations décrivent l'évolution de la morphologie du gel et confirment que la substitution d'un élément insoluble conduit paradoxalement à l'augmentation du degré d'altération en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux observés dans les chapitres 3-4-5. Cependant, les simulations ne reproduisent pas parfaitement les résultats expérimentaux. En effet, on constate que la variation de la vitesse d'hydrolyse du silicium en fonction de la teneur en zircone est nettement moins marquée que dans la réalité. De plus, comme nous l'avons signalé, le mûrissement des pores ne débute vraiment qu'après le blocage ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Pour améliorer l'accord entre simulations et expériences, une optimisation du jeu des paramètres d'entrée paraît nécessaire. Il serait aussi intéressant de prendre en considération un mécanisme de recondensation *in-situ* du silicium. Actuellement, un silicium hydrolysé peut se redéposer sur l'ensemble des sites accessibles. Une des améliorations possibles serait de forcer le silicium à se redéposer sur un site proche de sa position initiale en introduisant dans le modèle une diffusion de surface suivie d'une recondensation. Cette solution avait été introduite dans les premières versions du code *Simuliver*. Contrairement à ce qui a été présenté dans ce chapitre, ces simulations montraient plutôt une densification proche de l'interface verre-gel. Cependant, ce concept présente des inconvénients. D'un part, il est très coûteux en temps de calcul et d'autre part la gestion du calcul devient difficile lorsque l'on introduit du zirconium.

Conclusion générale

Conclusion générale

La modélisation du comportement à long terme des verres de confinement des déchets nucléaires passe par la compréhension des mécanismes d'altération. Cette thèse apporte de nouvelles preuves montrant un lien entre la cinétique d'altération et la morphologie des gels. Deux résultats majeurs provenant des simulations Monte Carlo sont le point de départ de ce travail : le blocage de l'altération dû à la fermeture de la porosité sous l'effet de la densification des couches externes du gel et l'augmentation du degré d'altération suite à l'introduction d'éléments insolubles dans la composition des verres. Pour mettre en évidence expérimentalement ces deux prédictions, deux séries de verres simples ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2$) ont été synthétisées en substituant un oxyde alcalino-terreux (CaO) à un oxyde alcalin et un oxyde insoluble (ZrO_2) à la silice. Les altérations ont été réalisées en milieu contrôlé afin de mettre en avant les effets de composition. L'influence de ces deux oxydes sur la cinétique d'altération a été évaluée en réalisant des expériences avec un rapport S/V (surface d'échantillon sur volume de solution) de 30 cm^{-1} et 15 cm^{-1} respectivement pour la série de verres Ca et pour la série de verres Zr.

Les cinétiques réalisées à pH 7 sur la série Ca indiquent une diminution du degré final d'altération avec la teneur en oxyde de calcium alors que la vitesse d'hydrolyse varie relativement peu quelque soit le verre de la série. Cette variation ne peut donc être imputée à la vitesse de dissolution du silicium. Ce résultat peut s'expliquer par une meilleure réticulation du réseau par rapport au sodium via des liaisons Si-O--Ca--O-Si. Cette pseudo-polymérisation du réseau silicaté va limiter la pénétration de l'eau dans le réseau vitreux, ce qui conduit à une diminution du degré d'altération.

En ce qui concerne la série de verres au zirconium, le degré final d'altération *augmente* avec la substitution de la zircone et *diminue* avec le pH. En revanche, la vitesse d'hydrolyse du silicium *diminue* avec la teneur en zircone et *augmente* avec le pH. Afin d'expliquer ces résultats *a priori* contradictoires, l'évolution de la morphologie du gel a été suivie par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Ces caractérisations ont mis en évidence une restructuration progressive de la pellicule d'altération dès les premiers instants de l'altération. En effet, le départ des éléments solubles conduit à la formation d'une structure poreuse plus ou moins ramifiée. Après saturation de la solution en silice, les mécanismes d'hydrolyse-condensation du silicium conduisent à la réorganisation du gel et ce processus se poursuit bien après le blocage pour les verres à faible teneur en zircone. Ceci se traduit par une augmentation de la taille des pores et le lissage de leur surface. Ces expériences fournissent un schéma explicatif à la contradiction mentionnée précédemment. La diminution de la vitesse d'hydrolyse (avec la substitution d'un insoluble au silicium ou la diminution du pH) accélère la restructuration du gel qui peut retarder le blocage de l'altération, voire conduire à une absence de blocage pour les verres les plus chargés en zircone.

Les simulations numériques expliquent le blocage de l'altération par une fermeture de la porosité résultant de la densification des zones externes du gel. Le couplage de plusieurs techniques de caractérisation nous a permis de valider cette hypothèse : comparaison des surfaces spécifiques mesurées par adsorption de gaz et par SAXS, suivi de la pénétration d'un colorant (bleu de méthylène) et de traceurs isotopiques par TOF-SIMS dans le gel, expérience de diffusion de neutrons avec variation de contraste par échange de solvant H_2O-D_2O . L'ensemble de ces expériences met en évidence l'existence de pores fermés après blocage sur le gel du verre 0Zr tandis que la porosité est ouverte avant le blocage et le reste pour les gels des verres 4Zr et 8Zr en fin d'altération. Par ailleurs, les observations MET montrent l'existence d'une zone dense d'environ 150 nm dans les couches externes du gel.

Les expériences TOF-SIMS et les analyses chimiques de pertes d'énergie d'électrons (EELS) en microscopie électronique à transmission donnent des informations intéressantes sur les compositions des gels qui permettent de distinguer nettement les gels ouverts et les gels fermés. Dans les gels ouverts (0Zr en début d'altération, 4Zr et 8Zr en fin d'altération), la frontière verre-gel est très abrupte alors que dans le gel fermé (0Zr en fin d'altération), on constate une décroissance lente de la teneur en bore au sein du gel. Ceci peut s'interpréter comme la signature d'une extraction rapide des éléments solubles dans les gels ouverts, alors que leur diffusion vers la solution est fortement freinée dans le gel fermé. De plus, les profils TOF-SIMS indiquent que l'épaisseur du gel est plus faible en fin d'altération pour le verre 0Zr, ce qui suggère l'existence d'un retrait lié à la densification du gel, conformément aux prédictions des simulations numériques.

Pour finir, un travail de modélisation a été réalisé pour compléter les interprétations des résultats expérimentaux. Les simulations des altérations des verres de la série Zr reproduisent qualitativement ces résultats. La nouveauté de ces travaux de modélisation est la simulation des profils SAXS. Nous avons simulé l'évolution des profils de diffusion des gels du verre 0Zr à différents temps d'altération et étudié la variation des profils des verres de la série Zr aux temps longs. Les évolutions constatées sont les mêmes que celles observées expérimentalement tant en fonction du temps qu'en fonction de la teneur en zircone. Cependant, ces simulations montrent que la réorganisation du gel devient efficace seulement après le blocage de l'altération alors qu'expérimentalement, la réorganisation du gel débute bien avant le blocage.

En termes de perspectives, des expériences complémentaires sont envisageables. Au cours de ces travaux, nous nous sommes plus focalisés sur la série des verres Zr que sur celle des verres Ca. Les cinétiques à pH 8 n'ont pas été réalisées pour les verres de la série Ca. Comme la vitesse de dissolution augmente avec la teneur en calcium, notre modèle explicatif prévoit une diminution du degré d'altération. Il serait intéressant de pouvoir confirmer ou infirmer cette prédiction. En parallèle, il serait utile de caractériser la morphologie de ces gels par SAXS.

En ce qui concerne la localisation de la fermeture de la porosité, les expériences de diffusion de neutrons militent plutôt pour une fermeture de porosité proche de l'interface verre-gel tandis que les observations MET et les profils TOF-SIMS du ^{39}K révèlent une zone non

poreuse en surface comme le prévoient les simulations Monte Carlo. Il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses. D'une part, l'interprétation d'un cliché MET est à prendre avec précaution puisque la coupe observée ne représente qu'une petite partie du gel. D'autre part, les analyses quantitatives des expériences de diffusion de neutrons reposent sur l'hypothèse raisonnable mais non vérifiée que les fractions volumiques de pores sont égales dans les zones de porosité ouverte et fermée.

Les analyses chimiques indiquent que la zone non poreuse observée par MET est enrichie en calcium ce qui laisse penser que le blocage de l'altération pourrait être dû à un bouchage des pores par précipitation du calcium. Pour lever ce doute, on peut envisager de caractériser la morphologie d'un gel de verre sans calcium de type Si-B-Na où l'on observe un blocage de l'altération. Par ailleurs, il serait aussi intéressant d'examiner les conditions d'altérations à l'échelle d'un pore. L'étude de la chimie en milieu confiné permettrait de déterminer les conditions chimiques requises pour densifier le gel.

Le verre nucléaire contenant environ 1.5% molaire de zircon, il serait intéressant de caractériser plus complètement le gel des verres 1Zr ou 2Zr par MET et de vérifier par une expérience de variation de contraste l'existence de la fermeture de porosité. Par ailleurs, on peut se poser la question de l'influence des autres oxydes mineurs, et notamment de ceux des radionucléides, sur la cinétique d'altération. Ont-ils un comportement de type Zr ou de type Ca ? L'étude de verres contenant des terres rares, simulants chimiques des transuraniens, pourrait apporter des éléments de réponse.

Cependant, on observe la précipitation de phases secondaires dans le verre nucléaire que nous n'avons pas pris en considération dans le cadre de cette thèse. Or, la formation de phases secondaires déstabilise la pellicule d'altération, ce qui conduit au maintien d'une vitesse résiduelle. Le coefficient apparent de diffusion relatif au relâchement des éléments solubles est estimé de l'ordre de 10^{-21} et 10^{-24} $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont celles de la diffusion en phase solide. Il serait intéressant d'évaluer directement ce coefficient par une expérience de diffusion de neutrons. En réalisant différents temps d'échange entre l'eau légère et le mélange d'extinction du contraste (par exemple 15j, 7j, 5j, 3j, 1j pour le verre 0Zr), on pourrait suivre l'extinction progressive de l'intensité diffusée par la structure poreuse fermée.

En ce qui concerne la modélisation, les simulations reproduisent bien les tendances observées expérimentalement, mais l'accord n'est pas quantitatif notamment en ce qui concerne les échelles de temps. Ainsi, la variation des vitesses d'hydrolyse du silicium avec la teneur en zircon est plus faible que la variation expérimentale. Par ailleurs, on observe que la dynamique de réorganisation du gel est plus lente que dans la réalité. Pour améliorer l'accord, il faut sans doute revoir la modélisation de la réactivité des atomes de silicium proche du zirconium. Pour accélérer numériquement la restructuration du gel, une amélioration possible serait d'autoriser le silicium à se redéposer sur un site proche de son site de dissolution en introduisant dans le modèle une diffusion de surface et une possibilité de recondensation *in situ*. D'autre part, comme nous l'avons vu, la vitesse d'hydrolyse du silicium et par conséquent la dynamique de

restructuration dépend fortement du pH, il serait donc intéressant d'intégrer l'effet du pH dans la modélisation de la réactivité.

En résumé, le couplage entre les résultats expérimentaux et ceux des simulations montre que la fermeture de porosité par densification du gel est responsable du blocage de l'altération. Le gel a donc la propriété de limiter les échanges entre le verre et la solution. Les considérations conventionnelles de thermodynamique et d'équilibre chimique sont donc insuffisantes pour décrire la cinétique d'altération. Il est nécessaire de prendre en considération les effets cinétiques liés à la présence de la pellicule d'altération qui dépendent fortement de la morphologie de celle-ci. Ces conclusions peuvent-être étendues à la dissolution des analogues naturels ou archéologiques du verre nucléaire, mais aussi peut-être aux minéraux silicatés. En effet, on observe la présence d'une couche de surface poreuse, hydratée et amorphe aussi bien sur des verres basaltiques [Lutze, 1985, Crovisier, 2003] et que sur des feldspaths sodo-calcique [Casey, 1989]. De plus, Casey met en évidence sur des feldspaths une recondensation des groupements silanols qui résultent des échanges ioniques et des réactions de dépolymérisation [Casey, 1989]. Ceci suggère une densification de la pellicule d'altération. On peut se demander si cette pellicule d'altération dont les mécanismes de formation paraissent similaires à ceux de nos gels ne contrôle pas aussi les échanges entre le minéral et la solution.

Annexes

Annexe 1 : Composition du verre SON 68

Elément chimique	% molaire élémentaire	Elément chimique	% molaire élémentaire
Si	15.81	Co	0.03
Al	2.01	Ag	~0
B	8.42	Cd	~0
Na	6.64	Sn	~0
Ca	1.5	Sb	~0
Fe	0.76	Te	0.03
Ni	0.21	Cs	0.21
Cr	0.14	Ba	0.08
P	0.08	La	0.12
Zr	0.45	Ce	0.12
Li	2.78	Pr	0.06
Zn	0.64	Nd	0.2
Sr	0.07	U	0.04
Y	0.04	Th	0.03
Mo	0.25	O	59.11
Mn	0.17		

Annexe 2 : Calcul des fractions volumiques

La mesure exacte des fractions volumiques de solide ϕ_s , d'eau ϕ_w et de Rhéozan ϕ_R est indispensable pour le traitement des diagrammes de diffusion. La masse résiduelle de verre non altéré m_i et la masse du squelette du gel m_{sk} peuvent être déduites des données de l'altération. La masse m_i est donnée par :

$$m_i = m_0(1 - LF^*) \quad (\text{A2-1})$$

où m_0 est la masse initiale de verre et $LF^* = \max\{LF(j)\}$ la plus grande des fractions lixiviées. LF^* est en général égale à $LF(\text{Na})$ ou à $LF(\text{B})$. La masse de chaque élément $m(j)$ dans le squelette est déduite de la fraction lixiviée de cet élément de la manière suivante :

$$m(j) = m_0(j)(LF^* - LF(j)) \quad (\text{A2-2})$$

où $m_0(j)$ est la masse initiale d'élément j dans le verre. En tenant compte des oxygènes entourant les cations, la masse du squelette est donnée par :

$$\begin{aligned} m_{sk} = & m(\text{Si}) \frac{M_w(\text{SiO}_2)}{M_w(\text{Si})} + m(\text{B}) \frac{M_w(\text{B}_2\text{O}_3)}{M_w(\text{B})} + m(\text{Na}) \frac{M_w(\text{Na}_2\text{O})}{M_w(\text{Na})} \\ & + m(\text{Ca}) \frac{M_w(\text{CaO})}{M_w(\text{Ca})} + m(\text{Zr}) \frac{M_w(\text{ZrO}_2)}{M_w(\text{Zr})} \end{aligned} \quad (\text{A2-3})$$

La masse totale de solide m_s se déduit des équations (A2-1) et (A2-3) :

$$m_s = m_i + m_{sk} \quad (\text{A2-4})$$

La fraction volumique de solide ϕ_s s'écrit donc :

$$\phi_s = \frac{\frac{m_i}{d_i} + \frac{m_{sk}}{d_{sk}}}{\frac{m_i}{d_i} + \frac{m_{sk}}{d_{sk}} + \frac{m_R}{d_R} + \frac{m_w}{d_w}} \quad (\text{A2-5})$$

où d_v , d_{sk} , d_R et d_w sont les densités du verre non altéré, du squelette du gel, du Rhéozan et de l'eau. La masse de Rhéozan m_R est pesée lors de la préparation de la cellule. La masse d'eau m_w est obtenue par pesée avant et après séchage de l'échantillon à plus de 100°C. Parallèlement, on en déduit les fractions volumiques de Rhéozan ϕ_R et d'eau ϕ_w

$$\phi_R = \frac{\frac{m_R}{d_R}}{\frac{m_i}{d_i} + \frac{m_{sk}}{d_{sk}} + \frac{m_R}{d_R} + \frac{m_W}{d_W}} \quad (\text{A2-6})$$

$$\phi_W = \frac{\frac{m_W}{d_W}}{\frac{m_i}{d_i} + \frac{m_{sk}}{d_{sk}} + \frac{m_R}{d_R} + \frac{m_W}{d_W}} \quad (\text{A2-7})$$

Liste des références

[Aagard and Helgeson, 1982] Aagaard P., Helgeson H.C., Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical considerations, *American Journal of Science*, 282 (1982) 237-285.

[Advocat, 1991] Advocat T., *Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique.* Thèse, 1991, Université Louis Pasteur, 230pp.

[Advocat, 2001] Advocat T., Jollivet P., Crovisier J.L., del Nero M, Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass, *Journal of Nuclear Materials*, 298 (2001) 55-62.

[Aertsens, 1996] Aertsens M., Van Iseghem P., Modelling glass dissolution with a Monte Carlo technique, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (Ed. Murphy W.M. and Knecht D.A.), 412 (1996) 271-278.

[Aertsens, 2001] Aertsens M., Ghaleb D., New techniques for modelling glass dissolution, *Journal of Nuclear Materials*, 298 (2001) 37-46.

[Angeli, 2000] Angeli F., *Structure et réactivité aqueuse des verres silicates : Apport de la résonance magnétique nucléaire haute-résolution.* Thèse, 2000, Université Paris 7, 332pp.

[Angeli, 2001a] Angeli F., Charpentier T., Gin S. and Petit J.C., O-17 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel, *Chemical Physics Letters*, 341 (2001) 23-28.

[Angeli, 2001b] Angeli F., Boscarino D., Gin S., Della Mea G., Boizot B. and Petit J.C., Influence of calcium on sodium aluminosilicate glass leaching behaviour, *Physics and Chemistry of Glasses*, 42 (2001) 279-286.

[Angeli, 2006] Angeli F., Gaillard M., Jollivet P. and Charpentier T., Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: A solid-state NMR investigation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (2006) 2577-2590.

[Arab, 2008], Arab M., Cailleteau C, Angeli F, Devreux F., Girard L. and Spalla O., Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: Experimental approach and Monte Carlo modelling, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 155-161.

[Auvray, 2007] Auvray L. et Brûlet A., Diffusion de neutrons aux petits angles appliqué aux études d'interfaces et de systèmes confinés, *Collection SFN*, 8 (2007) 179-205.

[Bale and Schmidt, 1984] Bale H. D. and Schmidt P. W., Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties, *Physical Review Letters*, 53 (1984)

596-599.

[Beaucage, 1995] Beaucage G., Approximations leading to a unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering, *Journal of Applied Crystallography*, 28 (1995) 717-728.

[Boskay, 1968] Boskay Z., Bouquet G. and Dobos S., Kinetics of formation of leached layers on glass surfaces, *Physics and Chemistry of Glasses*, (1968) 69-71.

[Bourcier, 1990] Bourcier W.L., Peiffer W., Knauss K. G., McKeegan K.D and Smith D.K., A kinetic model for borosilicate glass dissolution affinity of a surface alteration layer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (Ed. Oversby V.M. and Brown P.W.), 176 (1990) 209-216.

[Bunker, 1988] Bunker B.C., Tallant D.R., Headley T.J., Turner G.L. and Kirkpatrick R.J., The structure of leached sodium borosilicate glass, *Physics and Chemistry of Glasses*, 29 (1988) 106-121

[Bunker, 1990] Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J. and Turner G.L., Multinuclear nuclear-magnetic-resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structure, *Physics and Chemistry of Glasses*, 31 (1990) 30-41.

[Bunker, 1994] Bunker B.C., Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179, (1994), 300-308.

[Casey, 1989] Casey, H.W., Westrich, H. R., Arnold, G.W. & Banfield, J. F. The surface chemistry of dissolving labradorite feldspar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (1989) 821–832.

[Caurel, 1988] Caurel J. *Altération hydrothermale du verre R7T7: Cinétiques de dissolution du verre à 150 °C et à 250 °C, rôle des phases néoformées*, Thèse, 1988, Université de Poitiers, 71pp.

[Chave, 2007a] Chave T., *Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné. Compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle*, Thèse, 2007, Université de Montpellier II., 245pp.

[Chave, 2007b] Chave T., Frugier P., Ayrat A. and Gin S., Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution, *Journal of Nuclear Materials*, 362 (2007) 466-473.

[Chick, 1984] Chick L.A and Pederson L.R., The relationship between reaction layer thickness and leach rate for nuclear waste glasses, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (ed. Mc Vay G.L.), 26 (1984) 635-642.

[Crank, 1975] Crank J., *The mathematics of diffusion* (Second edition), 2005, Oxford university press.

[Criscenti, 2006] Criscenti J.L., Kubicki J.D. and Brantley S.L., Silicate glass and mineral dissolution: Calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a Q⁽³⁾ si by H₃O⁺ using ab initio methods, *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 198-206.

[Crovisier, 2003] Crovisier JL, Advocat T, Dussossoy JL, Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses), *Journal of Nuclear Materials*, 314 (2003) 91 - 109.

Liste des références

- [Daux, 1997] Daux V, Guy C, Advocat T, Crovisier JL, Stille P, Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90 degrees C: role of aqueous silicon and aluminium, *Chemical Geology*, 142 (1997) 109-126.
- [Debye, 1949] Debye P. and Bueche A., Scattering by an inhomogeneous solid, *Journal of Applied Physics*, 20 (1949) 518-525.
- [De Combarieu, 2007] *Altération du verre de confinement des déchets type R7T7 en condition de stockage géologique*, Thèse, 2007, Université Paris XI-Orsay, 165-176, 255pp.
- [Delage, 1992] Delage F., Ghaleb D., Dussossoy J. L., Chevallier O. and Vernaz E., A mechanistic model for understanding nuclear waste glass dissolution, *Journal of Nuclear Materials*, 190 (1992) 191-197
- [Dell, 1983] Dell W., Bray P. J., Xiao S. Z., ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O --- B_2O_3 --- SiO_2 glasses of high soda content, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 58 (1983) 1-16.
- [Deruelle, 1997] Deruelle O., Etude in-situ de la couche d'altération de verres, Thèse, 1997, Université Pierre et Marie Curie, 186 pp.
- [Devreux, 2001] Devreux F., Barboux P., Filoche M. and Sapoval B., A simplified model for glass dissolution in water, *Journal of materials of Science*, 6 (2001) 1331-1341.
- [Devreux, 2004] Devreux F, Ledieu A, Barboux P, Minet Y, Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 1343 (2004) 13-25.
- [Doremus, 1975] Doremus R. H., Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 19 (1975) 137-144.
- [Du and Stebbins, 2003a] Du L.S., Stebbins J.F., Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: A high-resolution B-11 and O-17 NMR study, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10063-10076.
- [Du and Stebbins, 2003b] Du LS, Stebbins JF, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 315 (2003) 239-255.
- [El-Damrawi, 1993] El-Damrawi G., Müller-Warmuth W., Doweidar H. and Gohar I.A., B-11, Si-29 and Al-27 Nuclear-Magnetic-Resonance studies of Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, 34 (1993) 52-57.
- [Ewing, 1979] Ewing R.C., Natural Glasses: analogues for radioactive waste forms., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, (ed. G. J. Mc Carty),1 (1979) 57-68.
- [Eyring, 1935] Eyring, H., The activated complex in chemical reactions, *Journal of chemical physics*, 3 (1935) 107-115.
- [Farges, 1991] Farges F., Ponader C.W. and Brown G.E., Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: I. Zirconium at trace levels, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (1991) 1563-1574.

- [Ferrand, 2006] Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B., Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modelling, *Journal of Nuclear Materials.*, 355 (2006) 54 - 67.
- [Frugier, 2006] Frugier P., Gin S., Lartigue J.L., Deloule E. (2006)., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Ghent (Belgique).
- [Frugier, 2008] Frugier P., Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B., Godon N., Lartigue J.E., Jollivet P., Ayrat A., De Windt L. and Santarini G., SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model, *Journal of Nuclear Materials.*, 380 (2008) 8-21.
- [Galoisy L., 1999], Galoisy L., Pelegrin E., Arrio M.A., Ildefonse P., Calas G., Ghaleb D., Fillet C., Pacaud F., Evidence for 6-Coordinated Zirconium in Inactive Nuclear Waste Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 2219-2224.
- [Geneste, 2006] Geneste G., Bouyer F. and Gin S., *Journal of Non-Crystalline of Solids*, Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles, 351 (2006) 3147-3152.
- [Gin, 2001a] Gin S. and Jégou C., Limiting mechanisms of borosilicate glass alteration kinetics: Effect of glass composition, *Water-Rock Interaction proceeding* (Ed. Cidu R.), 1 (2001) 279-282.
- [Gin, 2001b] Gin S., Protective effect of the alteration gel : A key mechanism in the long-term behaviour of nuclear waste glasses, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (Ed. Hart K.P. and Lumpkin G.R.), 663 (2001) 207-215.
- [Gin, 2001c] Gin S., Mestre J.P., SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5, *Journal of Nuclear Materials*, 295 (2001) 83-96.
- [Gin, 2008] Gin S., Jégou C., Frugier P. and Minet Y., Theoretical consideration on the application of Aagaard-Helgeson rate law to dissolution of silicate minerals and glasses, *Chemical Geology*, 255 (2008) 14-24.
- [Girard, 2008] Girard L., Arab M., Spalla O., Time resolved alteration process of oxide glasses, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 214-225.
- [Goldschmidt, 1926] Goldschmidt G.N., Skrifter Norske Videnskaps Akad. (Oslo), *I. Math. Naturwiss. Kl.* Nr8, 7, (1926), 156.
- [Grambow, 1985] Grambow B., A general rate equation for nuclear waste glass, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (Ed. Jantzen C.M., Stone J.A. and Ewing R.C.), 44 (1985) 14-27.
- [Grambow, 2001] Grambow B., Muller R., First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, *Journal of Nuclear Materials*, 298 (2001) 112-124.
- [Greaves, 1985] Greaves G.N., EXAFS and the structure of glass, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 71 (1985) 203-217.
- [Helgeson, 1972] Helgeson H.C., Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous

solutions: correction and clarification, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 (1972) 2405-2435.

[Hellmann, 2003] Hellmann R., Penisson J.-M., Hervig R. L., Thomassin J.-H. and Abrioux M.-F., An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation., *Phys. Chem. Minerals*, 30 (2003) 192-197.

[Hench, 1978] Hench L.L. and Clark D.E., Physical-Chemistry of glass surfaces, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 28 (1978) 83-105.

[Houser, 1980] Houser C.A., Herman J.S., Tsong I.S.T. and White W.B., Sodium-hydrogen interdiffusion in sodium silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 41 (1980) 89-98.

[Jantzen et Plodinec, 1984] Jantzen C.M. and Plodinec, Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 67 (1984) 207-223.

[Jégou, 1998], *Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieux aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique*, Thèse, 1998, Université Montpellier II, 352pp.

[Jollivet, 2008] Jollivet P., Angeli F., Cailleteau C., Devreux F., Gin S., Investigation of gel porosity clogging during glass leaching, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 354 (2008) 4952-4958.

[Lanford, 1979] Landford W.A., Davis K., Lamarche P., Laursen T. and Groleau R., Hydration of soda-lime glass, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 33 (1979) 249-266.

[Lasaga, 1994] Lasaga A.C., Soler J.M., Ganor J., Burch T.E., Nagy K.L., Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (1994) 2361-2386.

[Ledieu, 2004a] *Altération par l'eau des verres borosilicatés : Expériences, modélisation et simulations Monte Carlo*, Thèse, 2004, Ecole polytechnique, 176pp.

[Ledieu, 2004b] Ledieu A., Devreux F., Barboux P., Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 343 (2004) 3-12.

[Ledieu, 2004c] Ledieu A., Devreux F., Barboux P., Monte Carlo simulations of borosilicate glass corrosion: predictions for morphology and kinetics, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 345 (2004) 715-719.

[Ledieu, 2006] Ledieu A., Devreux F., Barboux P. and Minet Y., Contribution of Monte Carlo modeling to understanding the alteration of nuclear glasses by water, *Nuclear Science and Engineering*, 185 (2006) 285-300.

[Linard, 2001a] Linard Y., Yamashita I., Atake T, Rogez J., Richet P., Thermochemistry of nuclear waste glasses: an experimental determination, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 286 (2001) 200-209.

[Linard, 2001b] Linard Y., Advocat T., Jégou C., Richet P., Thermochemistry of nuclear waste glasses: application to weathering studies, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 289 (2001) 135-143.

- [Lobonova,2002], Lobonova M., Ledieu A., Barboux P. and Devreux F., Effect of ZrO₂ on the glass durability, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 713 (2002) 571-579.
- [Lodding, 1985] Lodding A., Odelius H., Clark D. E., Werme L. O., Element Profiling by Secondary Ion Mass Spectrometry of Surface Layers in Glasses, *Mikrochim. Acta* [Wien], Suppl.11 (1985) 145-161.
- [Lutze, 1985] Lutze W., Malow G., Ewing R.C., Jercinovic M.J., Keil K., Alteration of basalt glasses – Implications for modelling the long-term stability of nuclear waste glasses, *Nature*, 314 (1985) 252-255.
- [McGrail, 1997] McGrail B.P., Ebert W.L., Bakel A.J., Peeler D.K., Measurement of kinetic rate law parameters on a Na-Ca-Al borosilicate glass for low-activity waste, *Journal of Nuclear Materials*, 249 (1997) 175-189.
- [March, 1990] March P. and Rauch F., Leaching studies of sodalime silica glass using deuterium-enriched and O-18-enriched solutions, *Glasstechnische Berichte-Glass Science and Technology*, 63 (1990) 154-162.
- [Marstens and Müller-Warmuth, 2000] Martens R. and Müller-Warmuth W., Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions - an NMR study, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 265 (2000) 167-175.
- [Metropolis, 1953] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N. and Teller A. H., Equation of state calculation of state calculations by fast computing machines, *The Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 1087-1092.
- [Metropolis et Ulam, 1949] Metropolis N, Ulam S.M., A Monte Carlo Method, *Journal of American Statistical Association*, 44 (1949) 335-341.
- [Oelkers et Gislason, 2001] Oelkers E. H., Gislason S. R., The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25 degrees C and pH=3 and 11., *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 21 (2001) 3671-3681.
- [Paul, 1977] Paul A., Chemical durability of glasses – Thermodynamic approach, *Journal of Materials Science*, 12 (1977) 2246-2268.
- [Pederson, 1986] Pederson, Baer D.R., McVay G.L., Engelhard, Reaction of soda lime silicate glass in isotopically labelled water, *Journal of Non-Crystalline of Solids* 86 (1986) 369-380.
- [Pelegriin, 2000] Pelegriin E., *Etude comparée de la structure locale des produits d'altération du verre SON 68 et des gels naturels*, thèse, 2000, Université Paris VII. 175 pp.
- [Pelekani, 2000] Pelekani C., Snoeyink V. L., Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, 38 (2000) 1423-1436.
- [Pelmenschikov, 2000] Pelmeshikov A, Strandh H, Pettersson LGM, Leszczynski J, Lattice

resistance to hydrolysis of Si-O-Si bonds of silicate minerals: Ab initio calculations of a single water attack onto the (001) and (111) beta-cristobalite surfaces, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 5779-5783.

[Pelmenschikov, 2001] Pelmeshikov A, Leszczynski J, Pettersson LGM, Mechanism of dissolution of neutral silica surfaces: Including effect of self-healing, *Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 9528-9532.

[Porod, 1951] Porod G., Die rontgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen :1, *Kolloid-Z*, 124 (1951) 83-114.

[Porod, 1982] Porod G., in Small Angle X-rays Scattering, Glatter O. and Kratky O. (Editeurs), 1982, Academic Press, London, 17-49.

[Quintas, 2007]. Quintas A., Charpentier T., Majerus O., Caurant D., Dussossoy J.L., Vermaut P., Effect of changing the rare earth cation type on the structure and crystallisation behaviour of an aluminoborosilicate glass, *Applied Magnetic Resonance*, 32 (2007) 613-634.

[Rebiscoul, 2004] Rebiscoul D., *Etude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires*, these, 2004, Université Montpellier II, 288pp.

[Roberts, 1966] Robert G. J. and Robert J.P., An oxygen tracer investigation of diffusion of water in silica, *Physics and Chemistry of Glasses*, 7, (1966) 82-89.

[Rana, 1961] Rana M. A. and Douglas R.W., The reaction between glass and water. Part 2. Discussion of the results, *Physics and Chemistry of Glasses*, 2 (1961) 196-205.

[Ricol, 1995] Ricol S., *Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles*. Thèse, 1995, Université Pierre et Marie Curie.

[Rimstidt, 1980] Rimstidt J.D. and Barnes H.L., The kinetics of silica-water reactions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44 (1980) 1683-1699.

[Scheetz, 1985] Scheetz B.E.; Freeborn W.P.; Smith D.K.; Anderson C.; Zolensky M.; White W.B., The role of boron in monitoring the leaching of borosilicate glass waste forms, *Mat. Res. Symp. Proc.* (Ed. Jantzen C.M., Stone J.A. and Ewing R.C.), 44 (1985) 129-134.

[Santra, 1998] Santra S. B., Sapoval B., Barboux P., *Comptes rendus de l'académie des sciences, Série IIB*, 326 (1998) 129-134.

[Schmidt, 1991] Schmidt P. W., Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems, *Journal of Applied Crystallography*. 24 (1991) 414-435.

[Scholze, 1982] Scholze H., Chemical durability of glasses, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 52 (1982) 91-103.

[Schwartzentruber, 1987] Schwartzentruber J., Furst W. and Renon H., Dissolution of quartz into dilute alkaline solutions at 90°C: A kinetic study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (1987) 1867-1874.

- [Sicard, 2004] Sicard L., Spalla O, Barboux P, Ne F and Tache O., Study of the kinetics of glass alteration by small-angle X-ray scattering, *Journal of Physical Chemistry B*;108 (2004) 7702-7708.
- [Smets et Lommen, 1983] B. M. J. Smets B.M.J. and Lommen T.P.A., The role of molecular water in the leaching of glass, *Physics and Chemistry of Glasses*, 24 (1983) 34-36.
- [Smets, 1984] Smets B.M.J., Thollen M.G.W., Lommen T.P.A., The effect of divalent cations on the leaching kinetics of glass, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 65 (1984) 319-332.
- [Spalla, 2002] X-rays and Light, Lindner P and Zemb T. (Editeurs), (2002) 49-71.
- [Spalla, 2003] Spalla O., Lyonnard S. and Testard F., Analysis of the small-angle intensity scattered by a porous and granular medium, *Journal of Applied Crystallography*, 36 (2003) 338-347.
- [Spalla, 2004] Spalla O., Barboux P., Sicard L., Lyonnard S., Bley F., Influence of insoluble elements on the nanostructure of water altered glasses, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 347 (2004) 56-68.
- [Stanworth,1950] Stanworth J.E., Physical properties of glass, Clarendon Press (1950) Oxford.
- [Stauffer, 1978] Stauffer D. (1978) *Introduction to percolation theory*.
- [Sun, 1947] Sun K.H., Fundamental condition of glass formation, *J. Am. Cer. Soc.*, 30, (1947), 277-281.
- [Techer, 2001] Techer I., Advocat T., Lancelot J., Liotard J.M., Chemical Geology, Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film, *Chemical Geology*, 176 (2001) 235-263.
- [Teixeira, 1988] Teixeira J., Small-angle scattering by fractal systems, *Journal of Applied Crystallography*, 21 (1988) 781-785.
- [Tromans, 2006] Tromans D, Solubility of crystalline and metamict zircon: A thermodynamic analysis, *Journal of Nuclear Materials.*, 357 (2006) 221-233.
- [Trotignon, 1992] Trotignon L., Petit J.C., Mea G.D. and Dran J.C., *J. Nucl. Mat.*, 190 (1992) 228-246.
- [Valle, 2001] Valle N., *Tracage isotopique (²⁹Si et ¹⁸O) des mécanismes de l'altération du verre de confinement des déchets nucléaires : SON68*, Thèse, 2001, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [Verney-Carron, 2007] Verney-Carron A., Gin S., Libourel G., Use of natural and archeological analogs to validate long term behaviour of HLW glass in geological disposal conditions, In *Water Rock Interaction* (ed. T. D. Bullen and Y wang), 12 (2007) 659-662.
- [Wang and Stebbins, 1998] Wang S. and Stebbins, On the structure of borosilicate glasses: a triple-quantum magic-angle spinning O-17 nuclear magnetic resonance study, *Journal of Non-Crystalline of Solids* 231 (1998) 286-290.
- [Wieland, 1988] Wieland E., Wehrli B. and Stumm W., The coordination chemistry of weathering : III. A generalization on the dissolution rates of minerals, *Geochimica et Cosmochimica. Acta.*, 52

(1988) 1969-1981.

[Wilde, 2001], Wilde S. O., Valley JW, Peck WH, Graham CM, Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago, *Nature*, 409 (2001) 175-178.

[Xiao, 1981] Xiao S. Z., A discussion about the structural model of “nuclear magnetic resonance studies of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}---\text{B}_2\text{O}_3---\text{SiO}_2$ ”, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 45 (1981) 29-38.

[Xiao et Lasaga, 1994] Xiao Y. et Lasaga X., Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ catalysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (1994) 5379-5400.

[Xiao et Lasaga, 1996]. Xiao Y. et Lasaga X., Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH^- catalysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (1996) 2283-2295.

[Yun, 1978] Yun Y. H., Bray P. J., Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}---\text{B}_2\text{O}_3---\text{SiO}_2$, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 27 (1978) 363-380.

[Yamashita, 2003] Yamashita H, Inoue K, Nakajin T, Inoue H, Maekawa T, Nuclear magnetic resonance studies of $0.139\text{MO (or M}'_2\text{O) } 0.673\text{SiO}_2 (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 x\text{B}_2\text{O}_3$ (M=Mg, Ca, Sr and Ba, M'=Na and K) glasses, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 331 (2003) 128-136.

[Zachariasen, 1932] Zachariasen, W.H., The atomic arrangement in glass *J. Am. Chem. Soc.*, 29, (1932), 3841.

[Zarzicky, 1982] Zarzicky J., Les verres et l'état vitreux, 1982. Masson, Paris

[Zemb, 2003] Zemb T., Taché O. and Né F. and Spalla O., Improving sensitivity of a small angle X-ray scattering camera with pinhole collimation using separated optical elements, *Review of Scientific Instruments*, 74 (2003) 2456-2462.

Table des figures

Figure 1-1 : Représentation schématique plane du réseau continu aléatoire (RCA) (a) totalement polymérisé et (b) désordonné par l'introduction d'ions sodium [Zarzycki, 1982], (c) RCA modifié par la présence des zones riches en modificateurs (atomes noirs) et en formateurs (zone hachurée) [Greaves, 1985].....	22
Figure 1-2 : Evolution de la quantité de verre altéré en fonction du temps.....	24
Figure 1-3: Coefficient de diffusion l'eau à 90°C à travers le réseau silicaté en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique d'une molécule d'eau [Bunker, 1994].....	24
Figure 1-4 : Echange ionique sur différentes unités structurales en fonction du pH de la solution [Bunker, 1994].....	25
Figure 1-5 : Mécanisme d'hydrolyse [Bunker , 1994].....	26
Figure 1-6 : Energies d'activation de la rupture de la liaison Si-O-Si dans trois conditions de pH, (a) acide, (b) neutre et (c) basique, [Xiao et Lasaga, 1994, 1996].....	26
Figure 1-7 : Image MEB en semi profil de la pellicule d'altération du verre SON68 formée à 90°C et représentation schématique d'une coupe de verre altéré.....	28
Figure 1-8: Observation MET de la pellicule d'altération du verre CJ9 développée après 62 jours d'altération avec un rapport S/V de 80 cm ⁻¹ et à pH9, [Rebiscoul, 2004].....	29
Figure 2-1 : Observations MEB des grains non altérés de granulométrie 20-40 µm (a) et 80-125 µm (b).....	38
Figure 2-2 : Spectres RMN ¹¹ B MAS des verres de la série Ca (a) et de la série Zr (b).....	40
Figure 2-3 : Evolution de la proportion de B ^{IV} en fonction de la teneur en CaO (■) et ZrO ₂ (●).	40
Figure 2-4 : Evolution du pourcentage de B ^{IV} en fonction de différents rapports de R : Na ₂ O/B ₂ O ₃ (a), (Na ₂ O+CaO-ZrO ₂)/B ₂ O ₃ (b) et (Na ₂ O-ZrO ₂)/B ₂ O ₃ (c).....	41
Figure 2-5 : (a) Evolution du rapport (B ₂ O ₃ +ZrO ₂)/Na ₂ O en fonction du pourcentage de B ^{IV} . (b) Evolution du nombre de liaisons non-pontantes par tétraèdre [SiO ₄] en fonction de la teneur en ZrO ₂ (Série Zr et 8ZrCa) et en CaO (Série Ca et 8ZrCa).	42
Figure 3-1 : Evolution des concentrations en Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) en fonction du	

Table des figures

temps pour le verre 0Zr altéré à pH7 avec un S/V de 15 cm^{-1} . Les symboles vides correspondent aux analyses ICP.	47
Figure 3-2 : Evolution de la solubilité de la silice amorphe en fonction du pH à 90°C ($\log K_{90^\circ\text{C}}(\text{H}_4\text{SiOH}/\text{H}_3\text{SiOH}) = -8.97$ [Hegelson, 1972], $\log K_{90^\circ\text{C}}(\text{H}_3\text{SiOH}/\text{H}_2\text{SiOH}^2) = -10.70$ [Schwartzentruber, 1987], $\log K_{90^\circ\text{C}}(\text{SiO}_2/\text{H}_4\text{SiOH}) = -2.26$ pour la silice amorphe [Rimstidt, 1980] et -3.01 pour le SON 68 [Advocat, 1991].	48
Figure 3-3 : Effet de la composition du verre sur la cinétique d'altération de verres simples de même stoechiométrie que celle du verre SON68, $S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$ et $T = 90^\circ\text{C}$ [Gin, 2001a].	49
Figure 3-4 : Evolution en fonction du temps des pertes normalisées en Si (●), B (■), Na (◆) du verre 0Ca altéré à pH 7 (a) et à pH 8 (b).	50
Figure 3-5 : Variation de la vitesse de dissolution en Si en fonction de la teneur en CaO à pH 7 (●) et à pH 8 (■). Les vitesses sont obtenues par régression linéaire des pertes normalisées sur les huit premières de d'altération.	51
Figure 3-6 : Fractions lixiviées en Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) et Zr (▼) en fonction de la teneur en CaO à pH 7 (a) à pH 8 (b) après 8 heures d'altération.	51
Figure 3-7 : Evolution en fonction du temps des épaisseurs équivalentes en Si (●), B (■), Na (◆) du verre 0Ca altéré à pH 7 (a) et à pH 8 (b).	52
Figure 3-8 : Evolution de $EE_x - EE_{\text{Si}}$ en fonction de la racine carré du temps du verre 0Ca altéré à pH7 avec $x = \text{B}$ (■) ou Na (◆). Les ajustements sont réalisés avec l'équation (3-12).	52
Figure 3-9 : Evolution en fonction de la composition des verres des coefficients de diffusion en bore et en sodium en fonction de la teneur en CaO à pH 7.	53
Figure 3-10 : Evolution des fractions lixiviées en Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) en fonction du temps. Les courbes sont obtenues par ajustement des cinétiques d'altération de chaque élément par l'équation 3.2. Les figures a, b, c et d correspondent respectivement aux verres 0Ca, 3Ca, 6Ca et 9Ca.	54
Figure 3-11 : Variation de la fraction lixiviée en fin d'altération Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) en fonction de la teneur en CaO.	55
Figure 3-12 : Constante d'équilibre de la dissolution du quartz, silice amorphe et du zircon [Rimstidt, 1980] [Tromans, 2006].	55
Figure 3-13 : Variation de la vitesse de dissolution en Si en fonction de la teneur en ZrO_2 à pH 7 (●) et à pH 8 (■).	56
Figure 3-14 : Fractions lixiviées en Si (●), B (■), Na (◆), Ca (▲) et Zr (▼) en fonction de la teneur en ZrO_2 à pH 7 (a) et à pH 8 (b) après 8 heures d'altération.	57
Figure 3-15 : Evolution en fonction de la teneur en zircon des coefficients de diffusion du bore et du sodium à pH 7.	57

Table des figures

Figure 3-16 : Evolution de fraction de bore lixivié en fonction du temps pour les verres de la série Zr et le verre 8ZrCa à pH 7 (a) et à pH 8 (b).....	59
Figure 3-17 : Comparaison des fractions lixiviées en Si (●), B (■), Na (◆) et Ca (▲) en fin d'altération à pH 7 (a) et à pH 8 (b), les marqueurs vides correspondent au verre 8ZrCa.	59
Figure 3-18 : Observations MEB des sections polies des grains de verres 4Zr (a), 6Zr (b) et 8Zr (c) en fin d'altération à pH 7. Spectres EDX du cœur des grains des verres 6Zr (d) et 8Zr(e).....	60
Figure 3-19 : Observation MEB de la surface d'un grain de verre 0Zr altéré à pH 8.....	61
Figure 3-20 : Cinétique d'altération d'un verre Si-B-Na-Ca, S/V = 80 cm ⁻¹ et T = 90°C [Gin, 2001a].....	61
Figure 3-21 : (a) Variation de la fraction lixiviée en bore (■) et celle de la fraction lixiviée en calcium en fin d'altération avec r = 0 (▲), 0.8 (◆), 0.9 (▲) et 1 (▲) en fonction de la teneur en CaO. Variation de la fraction lixiviée en bore (■) et la fraction lixiviée en calcium en fin d'altération r = 0 (▲), 0.6 (●), 0.8 (▼) et 1 (◆) en fonction de la teneur en ZrO ₂ à pH 7 (b) et à pH 8 (c). Les symboles vides correspondent au verre 8ZrCa.....	62
Figure 4-1: Vue schématique d'une expérience de diffusion.	69
Figure 4-2 : Exemple d'un échantillon diphasique	71
Figure 4-3: Configuration de l'échantillon entre deux feuilles de kapton [Spalla, 2003].....	75
Figure 4-4: Profils de diffusion du solide I _s , du gel I _g , des pores I _p et du verre non altéré I _v	76
Figure 4-5: Intensité diffusée rapportée à la fraction volumique de gel en fonction du module de vecteur de diffusion à t = 0 et aux différentes échéances pour les verres 0Zr (a), 2Zr (b), 4Zr (c), 8Zr (d).....	80
Figure 4-6 : Evolution en fonction de la teneur en zircone des exposants de la loi de puissance aux différentes échéances de temps (◆) τ/4, (■) τ/2, (●) τ, (▲) 2τ, (▼) 39 jours et (▲) arrêt de l'altération.	81
Figure 4-7: Profils de diffusion des verres 0Zr (a), 4Zr (b) et 8Zr (c) non altérés et altérés à pH 8.	82
Figure 4-8: Profils de diffusion en fonction du module du vecteur de diffusion pour les verres 0Zr (a), 2Zr (b), 4Zr (c) et 8Zr (d) non altérés et altérés à pH 1.....	85
Figure 4-9 : Comparaison des profils de diffusion des verres 0Zr, 2Zr, 4Zr et 8Zr altérés à pH 1. Les profils de diffusion sont normalisés à la fraction de gel.....	86
Figure 5-1 : Surfaces spécifiques mesurées par SAXS (■) et par adsorption de krypton (◆) en fonction de la température de séchage. Le point (■) correspond à la mesure SAXS sur le gel non	

Table des figures

séché.....	92
Figure 5-2 : Schéma de principe du TOF-SIMS (Biophy Research).....	93
Figure 5-3 : Schéma de la molécule de bleu de méthylène.....	96
Figure 5-4 : Imprégnation par une solution de bleu de méthylène des verres altérés à pH 7 aux temps courts et après deux mois d'altération.....	96
Figure 5-5 : Imprégnation par une solution de bleu de méthylène après 330 jours d'altération à pH8.....	96
Figure 5-6 : Profils TOF-SIMS du bore et du soufre pour l'échantillon 0Zr après 8 heures (a) et 2 mois (b) d'altération à pH7. Le soufre sert de traceur pour le bleu de méthylène.....	97
Figure 5-7 : Image MEB d'une section polie d'une pastille de verre 0Zr après 8 heures d'altération.....	97
Figure 5-8 : Profils TOF-SIMS du bore et du soufre dans le gel du verre 0Zr (a), 4Zr (b) et 8Zr (c) après 330 jours d'altération à pH8.	98
Figure 5-9 : Profils du bore (-) et du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ (-) dans les gels développés après 8 h 00 (a) et 2 mois (b) d'altération à pH7 du verre 0Zr.....	99
Figure 5-10 : Profils du bore (-) et du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ (-) dans les gels développés des verres 4Zr et 8Zr en fin d'altération à pH 7 (a et b) et à pH 8 (c et d).	99
Figure 5-11 : Profils TOF-SIMS du bore et du potassium dans les gels développés après 8 heures (a) et 2 mois (b) d'altération à pH7 du verre 0Zr.	100
Figure 5-12 : Profils TOF-SIMS du bore et du potassium dans les gels des verres 4Zr et 8Zr en fin d'altération à pH 7 (a et b) et à pH 8 (c et d).	101
Figure 5-13 : Profils TOF SIMS de la composition des gels 0Zr-8h (a) et 0Zr-2m (b) développés à pH7, et 0Zr-330j à pH8 (c). Les traits en pointillé correspondent à la composition des gels calculée à partir des données d'altération.....	102
Figure 5-14 : Profils TOF-SIMS de la composition du gel des verres 4Zr et 8 Zr à pH 7 (a et b) et à pH 8 (c et d). Les traits en pointillé correspondent à la composition des gels calculée à partir des données d'altération.	102
Figure 5-15 : Schéma de principe de l'expérience de diffusion de neutrons avec variation de contraste.....	103
Figure 5-16 : Schéma d'un spectromètre de diffusion isotrope aux petits angles.....	105
Figure 5-17 : Profils de diffusion de l'échantillon I^{abs} , du solide $I_s^{abs} = \phi_s I_s$, du solvant I_m et celui du solide déterminés par diffusion des rayons X I_{SAXS}	107
Figure 5-18 : Profils de diffusion du verre 0Zr après 8 heures d'altération (a) et après 2 mois d'altération (b) acquis dans différents mélanges H ₂ O-D ₂ O.	108

Table des figures

Figure 5-19 : Profils de diffusion des verres 4Zr (a) et 8Zr (b) après 2 mois d'altération acquis dans différents mélanges H ₂ O-D ₂ O.	108
Figure 5-20 : Détermination du mélange d'annulation pour les verres non altérés à $q = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$	109
Figure 5-21 : Détermination du mélange d'annulation de contraste pour les verres 0Zr après 8h00 et 2 mois d'altération et 8Zr après 2 mois d'altération.	110
Figure 5-22 : Ajustement des profils SANS pour le verre 0Zr après 2 mois d'altération dans 100% H ₂ O (a) et dans 30H ₂ O-70D ₂ O (b) par une distribution log-normale de sphères.	111
Figure 5-23 : Image de la lame obtenue par FIB.	112
Figure 5-24 : Observations MET du gel du verre 0Zr développé après 2 mois d'altération à pH 7 à différents grossissements.....	113
Figure 5-25 : Image MET haute résolution de la porosité du gel obtenu après 2 mois d'altération (a) Image MET seuillée à l'aide du logiciel de traitement d'image « Analysis » (b).....	113
Figure 5-26 : Répartition des tailles de pores.	114
Figure 5-27 : Coupe mince du gel 0Zr après 8 heures d'altération.	114
Figure 5-28 : Cliché MET de l'interface verre-gel du verre 0Zr en fin d'altération.....	115
Figure 5-29 : Profils du bore réalisés par EELS à l'interface verre-gel sur les échantillons 0Zr-2m (a), 0Zr-8h (b) et 8Zr-2m (c).....	116
Figure 6-1 : Représentation d'un site retenu pour l'insertion du zirconium dans la structure du verre (a) avant insertion et (b) après insertion. Les oxygènes présents sur chaque liaison reliant deux cations ne sont pas représentés.....	122
Figure 6-2 : Modèle pour la structure du verre. Le réseau de sites tétraédriques est obtenu en retirant deux des six liaisons du maillage cubique. Les atomes d'oxygènes ne sont pas représentés.	123
Figure 6-3 : Profils de diffusion I_s et I_w	127
Figure 6-4 : Profils de diffusion obtenus pour des échantillons de section 128*128 et 256*256.	128
Figure 6-5 : Vues en coupe du verre 0Zr à différents temps d'altération ($S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$), $t = 10^3$, $t = 5 \cdot 10^3$, $t = 10^4$, $t = 3 \cdot 10^4$, $t = 10^5$, $t = 10^6$, la section de l'échantillon est 256*256. Les molécules d'eau sont représentées en bleu, les atomes de silicium et bore respectivement en rouge et en jaune.	128
Figure 6-6 : (a) Profils de diffusion à $t = 10^4$ et 10^7 et (b) Evolution des exposants des lois de puissance en fonction du temps, la section de l'échantillon est 128*128.....	129
Figure 6-7 : Evolution des profils de diffusion $I(q)$ (a) et $S_{spé} \sim I(q)q^4$ (b) pour $t = 10^5$, $3 \cdot 10^5$, 10^6 ,	

Table des figures

3 10^6 et 10^7 , la section des échantillons est $128*128$	130
Figure 6-8 : Comparaison de l'évolution de l'exposant de la loi de puissance déterminé expérimentalement et à partir des profils simulés.	130
Figure 6-9 : Simulation du régime initial des verres de la série Zr : (a) Evolution de la fraction lixiviée en silicium en fonction du temps pour les verres de la série Zr, (b) Variation de la vitesse initiale d'altération en fonction de la teneur en zirconne.....	131
Figure 6-10 : Variation du rapport $LF(B)/LF(Si)$ en fonction de la teneur en zirconne à $t = 5 \cdot 10^3$, $t = 10^4$ et $t = 5 \cdot 10^4$	131
Figure 6-11 : Cinétiques d'altération des verres de la série Zr ($S/V = 15 \text{ cm}^{-1}$) : Evolution de la fraction lixiviée en bore (a) et en silicium (b) en fonction du temps.	132
Figure 6-12 : Vues en coupe des verres de la série Zr (a) $t = 10^4$ (avant le blocage) et (b) $t = 3 \cdot 10^5$. Les molécules d'eau sont représentées en bleu, les atomes de silicium et bore respectivement en rouge et en jaune.....	133
Figure 6-13 : (a) Profils de diffusion des échantillons 0Zr, 4Zr et 8Zr (b) Variation en fonction de la teneur en ZrO_2 de l'exposant de la loi de puissance $I \sim q^{-x}$ donné par les profils expérimentaux à $t = 39$ jours et par les profils simulés à $t = 10^6$	134

Table des tableaux

Tableau 1-1: Classification des oxydes selon Zachariasen	22
Tableau 2-1 : Composition en pourcentages molaires des verres simplifiés étudiés. 37	
Tableau 2-2 : Masse volumique des verres étudiés.....	39
Tableau 2-3 : Surface spécifique en $m^2.g^{-1}$ des fractions 20-40 μm et 80-125 μm	39
Tableau 3-1 : Valeur de τ calculée avec l'équation (3-8) pour les verres de la série Zr altérés à pH 7.....	58
Tableau 3-2 : Durée (en jours) des altérations et pH à l'arrêt de l'altération à pH 7 et 8.....	58
Tableau 3-3 : Concentration finale en silicium et constante de temps associée à cette espèce à pH 7 et 8.....	58
Tableau 3-4 : Compositions élémentaires (%molaire) des gels de la série Ca en fin d'altération. ...	63
Tableau 3-5 : Compositions élémentaires (% molaire) des gels de la série Zr et du verre 8ZrCa en fin d'altération à pH 7 et à pH 8.	63
Tableau 4-1 : Loi de puissance suivie par l'intensité diffusée par des structures simples.....	72
Tableau 4-2 : Récapitulatif des échantillons caractérisés par SAXS.....	79
Tableau 4-3 : Caractéristiques morphologiques du gel du verre 0Zr en fin d'altération.....	83
Tableau 4-4 : Fractions lixiviées en silicium, bore, sodium, calcium et zirconium des verres 0Zr, 2Zr, 4Zr et 8Zr altérés à pH1.....	84
Tableau 5-1 : Surfaces spécifiques des gels des verres Zr altérés à pH7 mesurées par SAXS et par adsorption de gaz selon la méthode BET.....	91
Tableau 5-2 : Facteurs RSF calculés pour les différents verres.	94
Tableau 5-3 : Mélange d'extinction associée à la densité de longueur de diffusion des verres non altérés.....	105
Tableau 5-4 : Configurations utilisées pour les trois gammes de q	106
Tableau 5-5 : Caractéristiques morphologiques du gel 0Zr-2mois mesurées par SAXS et par	

Table des tableaux

SANS.....110

Tableau 6-1 : Passage des données numériques aux unités réelles.....126

Publications

Articles :

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

Arab M., Cailleteau C, Angeli F, Devreux F., Girard L. and Spalla O., Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: Experimental approach and Monte Carlo modelling, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 354 (2008) 155-161.

Jollivet P., Angeli F., Cailleteau C., Devreux F., Gin S., Investigation of gel porosity clogging during glass leaching, *Journal of Non-Crystalline of Solids*, 354 (2008) 4952-4958.

Comptes rendus de conference :

Cailleteau C., Angeli F., Devreux F., Spalla O. and Gin S., The role of zirconium in the glass aqueous alteration, Proceeding ICG 2007.

Devreux F., Cailleteau C., Barboux P., Corrosion of aluminosilicate glasses in weakly acidic conditions: Is there a threshold for biosolubility ?, Proceeding ICG 2007.

Arab M., Cailleteau C, Angeli F, Devreux F., Experimental Study and Monte Carlo Modeling of Calcium Borosilicate Glasses Leaching, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 985 (2007) 193-198.

Insight into silicate-glass corrosion mechanisms

CÉLINE CAILLETEAU¹, FRÉDÉRIC ANGELI¹, FRANÇOIS DEVREUX^{2*}, STÉPHANE GIN¹, JACQUES JESTIN³, PATRICK JOLLIVET¹ AND OLIVIER SPALLA⁴

¹CEA, DEN, Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

²Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique-CNRS, 91128 Palaiseau, France

³Laboratoire Léon Brillouin, CNRS-CEA, 91191 Gif-sur-Yvette, France

⁴CEA, DSM, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, 91191 Gif-sur-Yvette, France

*e-mail: francois.devreux@polytechnique.fr

Published online: 26 October 2008; doi:10.1038/nmat2301

The remarkable chemical durability of silicate glass makes it suitable for a wide range of applications. The slowdown of the aqueous glass corrosion kinetics that is frequently observed at long time is generally attributed to chemical affinity effects (saturation of the solution with respect to silica). Here, we demonstrate a new mechanism and highlight the impact of morphological transformations in the alteration layer on the leaching kinetics. A direct correlation between structure and reactivity is revealed by coupling the results of several structure-sensitive experiments with numerical simulations at mesoscopic scale. The sharp drop in the corrosion rate is shown to arise from densification of the outer layers of the alteration film, leading to pore closure. The presence of insoluble elements in the glass can inhibit the film restructuring responsible for this effect. This mechanism may be more broadly applicable to silicate minerals.

Silicate minerals and glasses are not only naturally abundant on the earth's surface but are also fundamental components of innumerable manufactured materials including glass, ceramics, gels, monocrystals and cement. The mechanisms occurring on the surface of silicate materials have been investigated in the earth sciences to model element mass balances in the earth's crust during their geochemical cycle^{1–3}, as well as in technological applications to enhance the durability of industrial glass products^{4–6}. Interactions with water are particularly important^{7–9}, especially for glass used as a containment matrix for radionuclides arising from spent-nuclear-fuel treatment^{10–12}. Their lifetime must exceed several tens of thousands of years to guarantee the safety of a geological repository. Although the behaviour of such materials can be estimated over very long periods by examining natural or archaeological analogues^{13,14}, it is indispensable to have a deep understanding of the key mechanisms to improve the robustness and the reliability of the predictive models.

The corrosion of silicates arises from several coupled mechanisms: hydration, hydrolysis of the ionic-covalent network and exchange between alkali or alkaline-earth ions and protons in solution^{15,16}. Depending on the materials and the leaching conditions, various secondary phases may precipitate from dissolved elements^{17–19}. In most cases, an amorphous film forms on the surface of the mineral or glasses, whose structure can be modified by *in situ* repolymerization of the silica network following the release of soluble elements^{15,16,20,21}. This amorphous, porous, hydrated layer is commonly referred to as a 'gel'. Its thickness varies significantly—from a few nanometres to macroscopic size—with the glass or mineral composition and with the leaching time and conditions. Its effect on the alteration kinetics is a debated question¹⁹. Some authors claim that it constitutes a barrier with respect to the diffusion of reactive

species between the pristine material and solution^{22–26}. Others deny this role and attribute the experimentally observed drop in the corrosion rate only to the solution saturation and inhibiting effects^{27–29}. To resolve this issue we must first identify the structural and morphological transformations occurring within the alteration film, then determine the manner in which they modify transfers between the pristine material and solution and affect the material durability.

The impact of the gel structural transformations on the diminishing corrosion rate was demonstrated directly by coupling several experimental techniques (gas adsorption isotherm, X-ray and neutron scattering, mass spectroscopy and electron microscopy) and numerical simulations at mesoscopic scale by a Monte Carlo method. Six glass compositions were investigated: $(61 - x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{ZrO}_2 \cdot 17\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO}$, where x ranged from 0 to 8 mol%. These glass compositions are hereafter designated $x\text{Zr}$. The composition was selected to approximate the proportions of the major oxides (with the exception of Al_2O_3) of the French reference nuclear glass³⁰. The actual glass contains only 2% zirconia, but here it is a surrogate for all the insoluble oxides, including those of most radionuclides. Substituting zirconia partially for a fraction of the silica enabled us to characterize the influence of insoluble oxides on the alteration kinetics and on the morphology of the altered layer. Moreover, these compositions comprise the three broad categories of oxides found in the glass: network formers (Si, Zr, B), network modifiers or charge compensators (Na, Ca). Leaching experiments were carried out on calibrated powders at 90 °C with a solution buffered to $\text{pH } 6.9 \pm 0.1$; buffering the solution mitigated the effect of pH variations that would otherwise have modified the alteration conditions when certain ions (Na^+ , $\text{B}(\text{OH})_3$, H_4BO_4^-) were released into solution. Two types of experiment were carried out to measure

Table 1 Initial dissolution rate r_0 and silica concentration at saturation C_{Si} versus ZrO_2 content x (90 °C at pH 6.9).

x (%)	0	1	2	4	6	8
r_0 ($g\ m^{-2}\ d^{-1}$)	37	15	5.1	1.30	0.19	0.091
C_{Si} ($mg\ l^{-1}$)	133	141	140	118	100	87

the initial dissolution rate and to characterize alteration under silica saturation conditions (refer to the Methods section). Table 1 shows that the initial dissolution rate, controlled by hydrolysis of the silicate network, dropped very significantly as the zirconia content increased in the glass, with only a relatively slight reduction in the silicon concentration at saturation. The concentrations of about $140\ mg\ l^{-1}$ obtained for the glasses with low zirconia content correspond to the solubility of amorphous silica at the experimental temperature and pH. The dissolved boron fraction is plotted versus time for the test glasses in Fig. 1. As boron is fully soluble under these experimental conditions, the dissolved boron fraction is an indicator of the degree of glass corrosion³¹. A major drop in the corrosion rate was observed after increasing time intervals and at increasingly high levels for the glass samples containing 0, 1 and 2% ZrO_2 . Conversely, corrosion continued after saturation of the solution with respect to silica, and was practically complete for the glasses with 4, 6 and 8% ZrO_2 . In these compositions zirconium is found at coordination number 6, inserted in the silicate network by Si–O–Zr bonds³²; it conserves a similar local structural environment in the gel³³. Our results show that substituting zirconium for silica considerably slows the glass dissolution kinetics, but ultimately leads to a much greater degree of corrosion. To account for these results the morphology of the alteration film was characterized by various techniques and simulated by a Monte Carlo method to obtain topological data on the evolution of the porous network, especially with regard to open or closed porosity.

A first approach was to observe the penetration of dye molecules into the gel. Altered glass monoliths were immersed for one hour in 10 ml of leaching solution containing 10^{-3} M methylene blue, then washed and dried. Their colouring provided a qualitative indication of the dye penetration into the gel pores. The photographic insets in Fig. 2 show that the sample without zirconia (0Zr) was highly coloured after 8 h of leaching (before corrosion was inhibited) but only slightly after two months of leaching alteration (after inhibition). Conversely, sample 8Zr remained coloured even at the end of the leaching period. Time-of-flight/secondary-ion mass spectroscopy (ToF-SIMS) provided a more quantitative evaluation of the dye penetration. This technique consists in sputtering the sample surface layer by layer and analysing the elemental concentration profiles by mass spectrometry. Sulphur was used as a marker for methylene blue. The results for sample 0Zr leached for 8 h and for two months are shown in Fig. 2. It is immediately apparent that the altered zone no longer contained any B, Na or Ca and that the total gel thickness was slightly smaller at the end of leaching than after 8 h. The latter point might seem surprising, because the final alteration degree was about twice the value obtained after 8 h (Fig. 1), but this apparent contradiction can be explained by partial gel dissolution and by densification of the gel resulting in its shrinkage (see below). The dye penetrated into the outer part of the gel at the beginning of leaching, but practically no longer at the end of the process. This confirms the visual observation and gives a first indication that the initially open porosity progressively closed as the gel developed. However, this is not fully conclusive, because the size of the dye molecules may prevent them from entering the smallest pores.

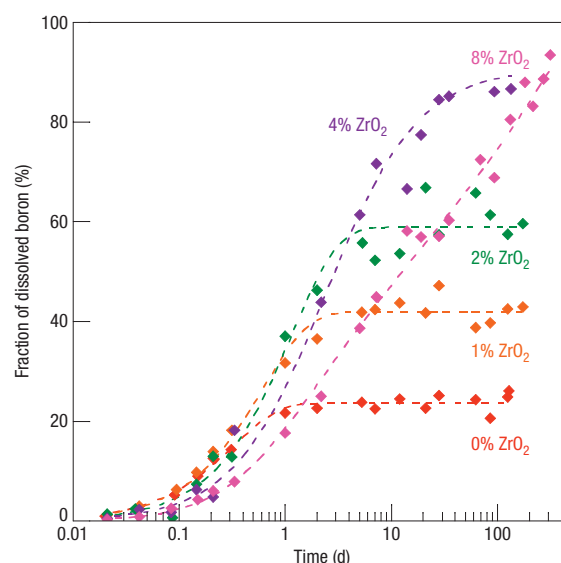


Figure 1 Glass alteration kinetics. Dissolved boron fraction versus time for glass samples 0Zr, 1Zr, 2Zr, 4Zr and 8Zr. The kinetics for sample 6Zr (not shown) were comparable to those of 8Zr, but more rapid. Dashed lines are visual guidelines. The data accuracy is $\pm 2.5\%$.

Another method consists in comparing the specific surface areas measured by small-angle X-ray scattering (SAXS) and by gas adsorption. These two techniques should give different results in the event of closed porosity, as the entire porous structure scatters X-rays, whereas gas adsorption is possible only in pores open to the bulk solution. The gel morphology after different leaching times was systematically investigated by SAXS. The evolution of the X-ray scattering curves indicates a structural reorganization of the gel during leaching (Fig. 3). The elementary mechanisms responsible for the reorganization are the hydrolysis of the siloxane bonds and the condensation of the silanol moieties^{15,16}. The initially filamentary structures became increasingly branched and the pore size increased. The reorganization was sufficient in glass 0Zr to reach at the longest leaching time the so-called Porod regime, where the scattering is controlled by the smooth surface of the pores³⁴. The Porod regime is characterized by a scattered intensity that varies as $\Sigma^* q^{-4}$, where Σ is the specific surface area and q the scattering-vector modulus (Fig. 3a). The measured surface area was $84 \pm 4\ m^2\ g^{-1}$ after 39 days of leaching and $63 \pm 3\ m^2\ g^{-1}$ after 125 days, indicating that the gel continued to undergo structural reorganization well after the rate drop. By comparison, the surface area determined from the krypton adsorption isotherm using the Brunauer–Emmett–Teller model³⁵ was only $2.2 \pm 0.3\ m^2\ g^{-1}$ after 125 days of leaching. As the gas adsorption experiment required previous outgassing by vacuum heat treatment that could have caused the gel porosity to collapse, we verified that the specific surface area measured by SAXS remained unchanged after this treatment. The difference between the surface areas measured by these two techniques is another indication of porosity closure in the glass without zirconia. The restructuring occurred much more slowly in the other glasses, for which the SAXS specific surface area cannot be determined, because the pores were neither large nor smooth enough to reach the q^{-4} Porod regime (Fig. 3b).

A much more powerful technique for characterizing closed porosity is neutron scattering with index matching³⁶. The leaching solution (100% H_2O) is replaced by a mixture of H_2O and D_2O with the same neutron scattering cross-section as the gel material.

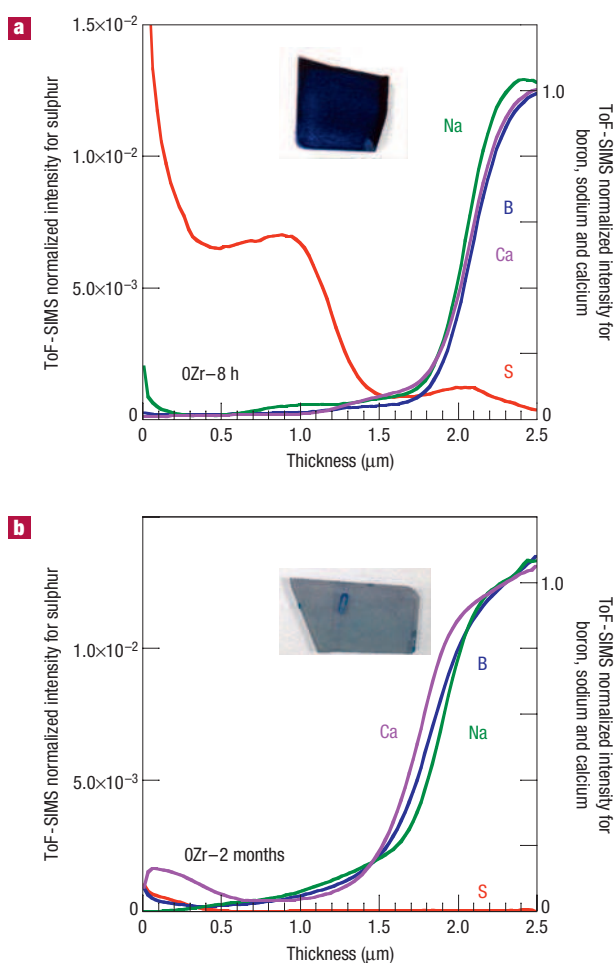


Figure 2 Dye penetration into the gel in sample OZr. **a,b**, ToF-SIMS concentration profiles for B, Na, Ca and S normalized to silicon after 8 h (**a**) and 2 months (**b**) of leaching. Sulphur was used as a tracer for methylene blue. The photographic insets show the dye-impregnated monoliths.

Under these conditions the contrast disappears when the mixture enters the open pores, but persists if closed porosity prevents any exchange. To prevent solvent exchange from initiating renewed alteration and modifying the gel, the H_2O - D_2O mixture was prepared from solutions obtained by previous leaching under the same conditions and for the same time as the test gel. Figure 4 shows scattering curves for H_2O , D_2O and several mixtures near the index-matching value for sample OZr at the beginning and end of alteration and for sample 4Zr at the end of alteration. The stronger signal observed for small q is due to scattering by the grain envelopes, whereas the porous structure is responsible for scattering at the intermediate range of q (0.01 – 0.1 \AA^{-1}). Solvent exchange resulted in extinction of the scattering signal between 0.01 and 0.1 \AA^{-1} with mixtures near 30% H_2O and 70% D_2O for sample OZr at the beginning of alteration and for sample 4Zr at the end of alteration, but not for sample OZr at the end of alteration. This clearly proves that the restructuring of the gel layer leads to the closure of the pores in the glass without zirconia, whereas this transformation is inhibited in the 4% ZrO_2 glass.

Finally, Fig. 5 shows scanning transmission electron microscopy images of sample OZr after leaching. The 100-nm-thick gel slice has

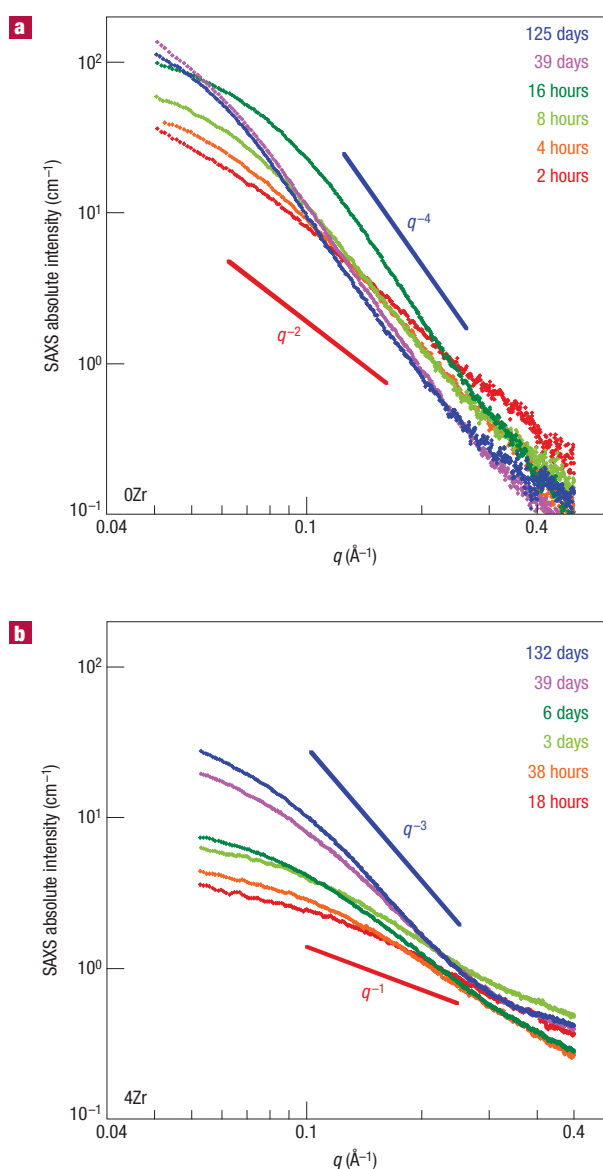


Figure 3 Small-angle X-ray scattering. **a,b** Scattered intensity versus scattering-vector modulus (q) after different alteration times for samples OZr (**a**) and 4Zr (**b**). The variations approximating to q^{-1} or q^{-2} observed for short durations are characteristic of scattering by linear or ramified structure, respectively. The q^{-4} behaviour observed for glass OZr for the longest durations indicates scattering by smooth pores of sufficient size.

been obtained by focused-ion-beam milling. The total gel thickness is 3–4 μm (Fig. 5a). A non-porous gel region 150 nm thick is clearly visible near the outer edge (Fig. 5b). The presence of this dense layer explains fairly well the pore closure demonstrated by the three experiments described above. The gel porosity is revealed by the granularity of the image with pore sizes ranging from 2 to 20 nm (Fig. 5c). Scanning transmission electron microscopy images revealed an increase of the mean pore size from the glass–gel edge towards the dense zone, indicating a more important pore ripening in the most aged zones of the gel. Moreover, an analysis of the electron energy losses shows that the boron concentration gently decreases from the glass–gel interface in sample OZr (over about 250 nm), whereas it shows a sharp transition to zero in sample

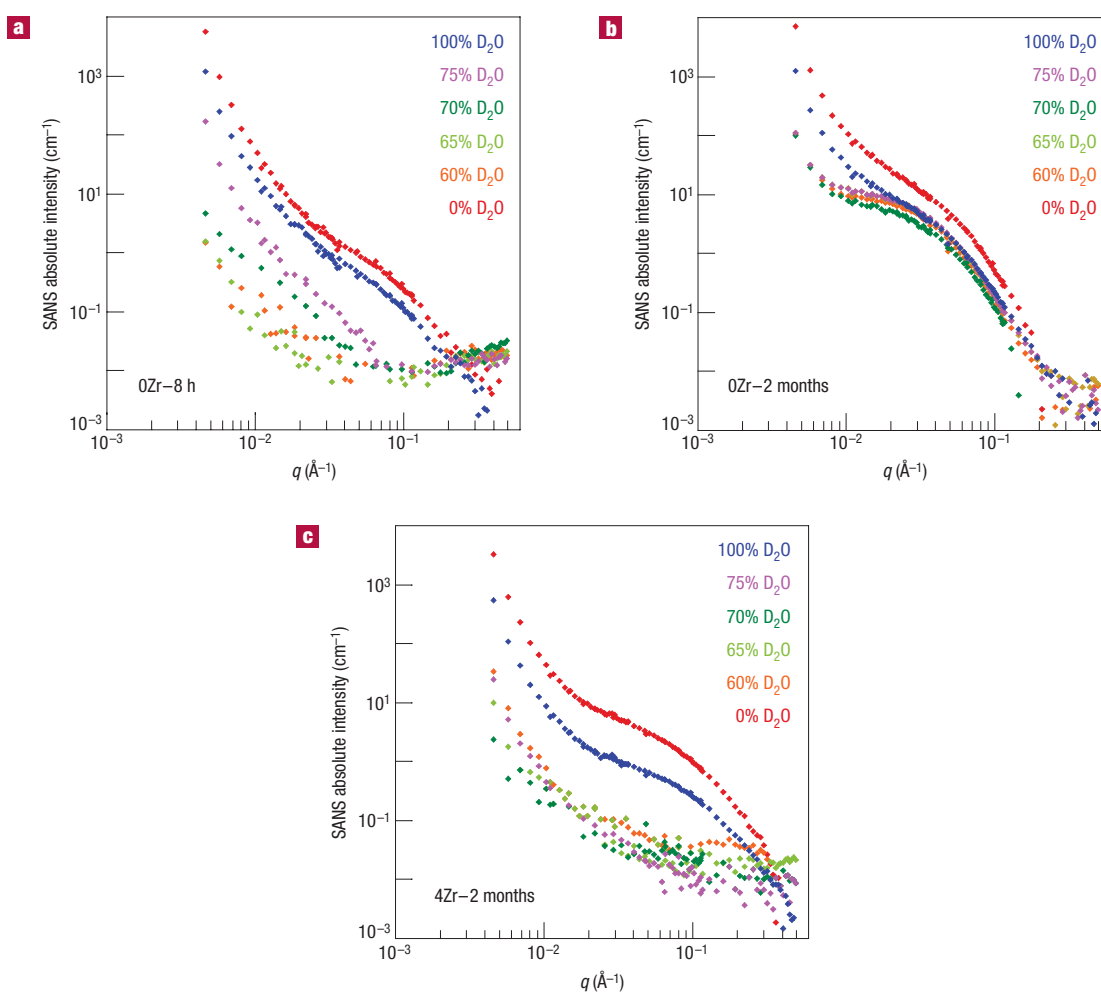


Figure 4 Neutron scattering with contrast variation. **a–c**, Scattered intensity versus scattering-vector modulus with different solution isotopic compositions for sample 0Zr after leaching for 8 h (**a**) and 2 months (**b**), and for sample 4Zr at the end of alteration (**c**). The resulting flat level of the scattering intensity at the high q values is of the order of magnitude of the experimental background.

8Zr (Supplementary Information, Fig. S1). This suggests that the porosity closure in sample 0Zr limits the transport of mobile species within the gel.

To interpret these results we developed a Monte Carlo simulation model of multi-element glass alteration³⁷. In this model the network-forming cations (Si, B) are randomly distributed at the nodes of a diamond lattice, the cations at coordination number 6 (Zr) are placed inside a cage of six SiO_4 tetrahedrons and the alkali or alkaline-earth ions at interstitial positions either as charge compensators (B^{IV} , Zr^{VI}) or as network modifiers generating non-bridging oxygen atoms. Considering a regular lattice enables us to take into account a very large number of atoms (about 100 million) without significantly affecting the mechanisms involved, which are based on the comparable short-range order of vitreous and crystalline systems. Dissolution kinetics are characterized by dissolution probabilities that depend on the nature of the cation and its environment. The release of soluble elements generates a porous structure that reorganizes driven by the dynamics of hydrolysis and recondensation of the silicate bonds. In the absence of any oxides less soluble than silica, this structural reorganization leads to increased pore size and smoothness that is consistent with X-ray scattering experiments (Fig. 3). Densification of the

outer gel layers is also observed together with pore closure and significant shrinkage. The morphology arising from this process is shown in Fig. 6. It shows the same characteristics as the electron microscope image: the presence of closed porosity and a densified outer gel layer. This structural change prevents the release of soluble elements and inhibits further corrosion. This model quantitatively reproduces the effect of the concentration of soluble elements (boron and alkali ions) on the alteration kinetics³⁸. The addition of oxides less soluble than silica slows the leaching kinetics, but also hinders the gel structural reorganization. As a result the pores remain small and rough; densification and shrinkage are no longer observed. The porosity closes only intermittently, resulting in continued alteration. The presence of very insoluble elements thus paradoxically leads to a greater degree of corrosion that is consistent with the experimental results shown in Fig. 1.

A cause-effect relationship between the altered layer morphology and the leaching kinetics has been established using complementary experimental techniques. Substituting an insoluble oxide (zirconia in this case) for a significant fraction of silica prevents the gel structural reorganization and, by inhibiting the pore closure mechanism, leads to a greater corrosion. The large drop in the leaching rate observed for some glass compositions

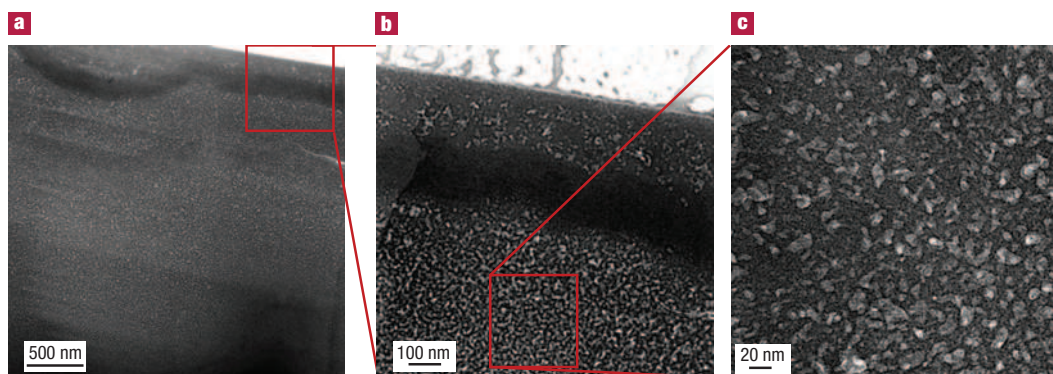


Figure 5 Scanning transmission electron microscopy of sample 0Zr at the end of alteration. **a**, The gel (top) is slightly lighter than the pristine glass (bottom); **b**, detail of the dark band corresponding to the densified zone of the outer gel layers; **c**, magnification of the pores.

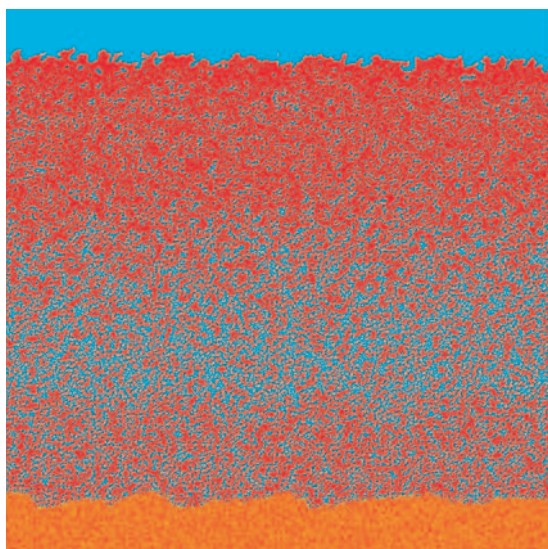


Figure 6 Monte Carlo simulation of the gel layer. A longitudinal cross-section of the gel obtained by simulation of the alteration of a glass with the same composition as 0Zr. The silicon atoms are shown in red, other elements in yellow. Water in blue.

is due to pore closure by gel densification, which transforms the glass from a state in which corrosion is controlled mainly by hydrolysis to a state in which it is controlled by the accessibility of the reaction interface to water. These findings point out that this mechanism has to be considered to investigate the alteration-rate-drop regime; the thermodynamic saturation calculated from experimental measurements of the Gibbs free energy of formation of sodium borosilicate glass showed that neither a global affinity³⁹ nor a first-order rate law on the basis of the silica alone⁴⁰ were able to account for the experimental rate drop⁴¹. The approach to the steady state is an intricate process that results from complex exchanges between the solution and the dynamically reorganizing heterogeneous gel structure. Under these conditions, it is unlikely that it can be simply described by an affinity law on the basis of a single (even if complicated) chemical equilibrium. The saturation of the solution with respect to silica is a prerequisite to the formation of a passivating layer but is not a criterion for the end of corrosion⁴². Regardless of the degree of reaction progress,

even under ‘saturation’ conditions, aqueous alteration of nuclear glasses continues to release glass constituent elements, even if only at extremely low values⁴³. The alteration film constitutes a diffusion barrier with (in the case of the French nuclear glass^{43,44}) an apparent diffusion coefficient of about 10^{-21} – 10^{-24} m² s⁻¹, very near the values found in solids. Such very low values could not be reached if the porosity were open, enabling percolation of the elements released from the glass into solution because the interdiffusion coefficients (for transfer by direct contact between the pristine glass and solution) are much higher^{16,45}.

Although the pore-closure mechanism identified here concerns borosilicate glasses, it could be extended to the dissolution of other natural or manufactured glasses or more broadly to silicate minerals on the basis of similarities in their macroscopic behaviour and certain microscopic features: morphological similarities have been observed with the alteration layer on basaltic glasses or feldspars with the presence of a porous, amorphous and hydrated interphase arising from local silica hydrolysis and condensation reactions^{14,46,47}. We may postulate the hypothesis that an alteration layer consisting mainly of silica, if sufficiently restructured, could limit the accessibility of the reaction interface to the reactive species. Conventional kinetic laws on the basis only of chemical thermodynamics^{48–50} cannot fully describe the alteration kinetics, especially over extended timescales. Structural transformations in the surface layer must then be taken into account, together with coupling between chemical reactions and species transport in the layer. The evolution of the porosity and its possible closure should be considered as a basic mechanism that can be affected by the environment in which the material is found. For example, the presence of crystallized secondary phases can consume elements in the gel and thereby inhibit its structural reorganization. All these phenomena must be considered to develop mechanistic models for predicting the alteration of glass and silicate minerals.

METHODS

Glass samples were prepared by melting a mixture of SiO₂, ZrO₂, H₃BO₃, Na₂CO₃ and CaO at 1,300 °C. After quenching at room temperature in graphite crucibles measuring 2.5 cm × 2.5 cm, the samples were annealed for 1 hour at 600 °C. The glass compositions were analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Monoliths 3 mm thick were cut from the glass blocks and polished to obtain a surface roughness of less than 1 μm. Calibrated powder samples were obtained by pulverizing the glass blocks and sieving the powder; the specific surface area measured by krypton adsorption according to the Brunauer–Emmett–Teller method was $1,500 \pm 200$ cm² g⁻¹ for the 20–40 μm fraction and 500 ± 30 cm² g⁻¹ for the 80–125 μm fraction. The initial

dissolution rates were measured with a glass-surface-area-to-solution-volume (SA/V) ratio of 10 m^{-1} (90 mg of powder from the 80–125 μm fraction in 450 ml of solution). The overall leaching kinetics were measured with an SA/V ratio of $1,500\text{ m}^{-1}$ (4 g of powder from the 20–40 μm fraction in 400 ml of solution). The monoliths used for ToF-SIMS and transmission electron microscopy experiments were leached together with powder to ensure the same SA/V as for the kinetics. The concentrations in solution were measured by colorimetry (Si, Ca) and by capillary electrophoresis (B, Na) and verified at the end of the experiment by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (Si, Zr, B, Na, Ca). ToF-SIMS profiles were obtained with a spectrometer using oxygen for abrasion and bismuth for analysis. The measured intensities for isotopes ^{11}B , ^{23}Na and ^{40}Ca were normalized with respect to ^{30}Si , then divided by the corresponding mean value in the unaltered glass using the following relation:

$$S_X = \frac{(I_X/I_{\text{Si}})_{\text{alteration layer}}}{(I_X/I_{\text{Si}})_{\text{pristine glass}}}$$

where I_X and S_X are the raw and normalized intensities of element X ($X = ^{11}\text{B}$, ^{23}Na , ^{40}Ca) and I_{Si} the raw intensity of isotope ^{30}Si . S_X thus quantifies the excess or deficit of element X with respect to its concentration in the pristine glass. The sulphur intensity was normalized only with respect to silicon-30. Neutron scattering experiments were carried out with the PACE diffractometer in the Leon Brillouin Laboratory (Saclay, France) and X-ray scattering experiments with a laboratory-built diffractometer.

Received 18 July 2008; accepted 24 September 2008; published 26 October 2008.

References

- Lasaga, A. C., Soler, J. M., Gabor, J., Burch, T. E. & Nagy, K. L. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2361–2386 (1994).
- Nugent, M. A., Brantley, S. L., Pantano, C. G. & Maurice, P. A. The influence of natural mineral coating on feldspar weathering. *Nature* **395**, 588–591 (1998).
- Kump, L., Brantley, S. L. & Arthur, M. A. Chemical weathering, atmospheric CO_2 and climate. *Earth Planet. Sci. Rev.* **28**, 611–667 (2000).
- Scholze, H. Durability investigation of siliceous man-made mineral fibers: A critical review. *Glastechnische Berichte Glass Sci. Tech.* **61**, 161–171 (1988).
- Filgueras, M. R., Latorre, G. & Hench, L. L. Solution effects on the surface reaction of bioactive glasses. *J. Biomed. Mater. Res.* **27**, 445–453 (1993).
- Pisciella, P., Crisucci, S., Karamanov, A. & Pelino, M. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. *Waste Management* **21**, 1–9 (2001).
- Hench, L. L. & Clark, D. E. Physical chemistry of glass surface. *J. Non-Cryst. Solids* **28**, 83–105 (1978).
- Scholze, H. Glass water interactions. *J. Non-Cryst. Solids* **102**, 1–10 (1988).
- Conrad, R. Chemical durability of oxide glasses in aqueous solutions: A review. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 728–735 (2008).
- Werne, L. O. *et al.* Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions. *J. Mater. Res.* **5**, 1130–1146 (1990).
- Abraitis, P. K. *et al.* The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity, and time in low temperature aqueous systems. *Appl. Geochem.* **15**, 1399–1416 (2000).
- Pierce, E. M. *et al.* Accelerated weathering of a high-level and pu-bearing lanthanide borosilicate waste glass in a can-in-canister configuration. *Appl. Geochem.* **22**, 1841–1859 (2007).
- Ewing, R. C. in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* Vol. 1 (ed. McCarthy, J. M.) 57–68 (1978).
- Lutze, W., Malow, G., Ewing, R. C., Jercinovic, M. J. & Keil, K. Alteration of basalt glasses: Implications for modelling the long-term stability of nuclear waste glasses. *Nature* **314**, 252–255 (1985).
- Casey, W. H. & Bunker, B. C. Mineral-water interface geochemistry. *Rev. Mineral.* **23**, 397–426 (1990).
- Bunker, B. C. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 300–308 (1994).
- Alekseyev, V. A., Medvedeva, L. S., Prisyagina, N. I., Meshalkin, S. S. & Balabin, A. I. Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1125–1142 (1997).
- Abraitis, P. K., McGrail, B. P., Trivedi, D. P., Livens, F. R. & Vaughan, D. J. Single-pass flow-through experiments on a simulated waste in alkaline media at 40 °C. *J. Nucl. Mater.* **280**, 196–205 (2000).
- Grambow, B. & Muller, R. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *J. Nucl. Mater.* **298**, 112–124 (2001).
- Casey, W. H., Westrich, H. R., Banfield, J. F., Ferruzzi, G. & Arnold, G. W. Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicate minerals. *Nature* **366**, 253–256 (1993).
- Tsomaia, N., Brantley, S. L., Hamilton, J. P., Pantano, C. G. & Mueller, K. T. NMR evidence for formation of octahedral and tetrahedral Al and repolymerisation of Si network during dissolution of aluminosilicate glass and crystal. *Am. Mineral.* **88**, 54–67 (2003).
- Grambow, B. *Uhlrig's Corrosion Handbook* 2nd edn 411–437 (Wiley, 2000).
- Barkatt, A., Macedo, P. B., Gibson, B. C. & Montrose, C. J. Modelling of waste performance and system release. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **44**, 3–13 (1985).
- Delage, F., Ghaleb, D. & Dusossoy, J. L. A mechanistic model for understanding nuclear waste glass dissolution. *J. Nucl. Mater.* **190**, 191–197 (1992).
- Xing, S. B., Buechele, A. C. & Pegg, I. L. Effect of surface layers on the dissolution of nuclear waste glasses. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **333**, 541–548 (1994).
- Gin, S., Ribet, I. & Couillard, M. Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: Importance of gel formation conditions. *J. Nucl. Mater.* **298**, 1–10 (2001).
- Chick, L. A. & Pederson, L. R. The relationship between layer thickness and leach rate for nuclear waste glasses. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **26**, 635–642 (1984).
- McGrail, B. P., Icenhower, J. P. & Cordova, E. A. Origins of discrepancies between kinetic rate law theory and experiments in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **713**, 537–546 (2002).
- Hodson, M. E. The influence of Fe-rich coatings on the dissolution of anorthite at pH 2.6. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3355–3363 (2003).
- Advocat, T., Jollivet, P., Crovisier, J. L. & Del Nero, M. Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. *J. Nucl. Mater.* **298**, 55–62 (2001).
- Scheetz, B. E. *et al.* The role of boron in monitoring the leaching of borosilicate glass waste forms. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **44**, 129–134 (1985).
- Galoisy, L., Pelegrin, E., Arrio, M. A., Ildefonse, P. & Calas, G. Evidence for 6-coordinated zirconium in inactive nuclear waste glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2219–2224 (1999).
- Angeli, F., Gaillard, M., Charpentier, T. & Jollivet, P. Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: Towards a quantitative approach by ^{17}O MQMAS NMR. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 3713–3722 (2008).
- Porod, G. in *Small Angle X-ray Scattering* (eds Glatter, O. & Kratky, O.) 17–52 (Academic, 1982).
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
- Calo, J. M. & Hall, P. J. The applications of small angle scattering techniques to porosity characteristics in carbons. *Carbon* **42**, 1299–1304 (2004).
- Devreux, F., Ledieu, A., Barbois, P. & Minet, Y. Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte Carlo simulations. *J. Non-Cryst. Solids* **343**, 13–25 (2004).
- Ledieu, A., Devreux, F., Barbois, P., Sicard, L. & Spalla, O. Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments. *J. Non-Cryst. Solids* **343**, 3–12 (2004).
- Bourcier, W. L., Pfeiffer, D. W., Knauss, K. G., McKeegan, K. D. & Smith, D. K. A kinetic model for borosilicate glass dissolution affinity of a surface alteration layer. In scientific basis for nuclear waste management. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **176**, 209–216 (1990).
- Grambow, B. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **44**, 15–27 (1985).
- Linaro, Y., Advocat, T., Jégou, C. & Richet, P. Thermochemistry of nuclear glasses: Application to weathering studies. *J. Non-Cryst. Solids* **289**, 135–143 (2001).
- Gin, S., Jégou, C., Frugier, P. & Minet, Y. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chem. Geol.* **255**, 14–24 (2008).
- Chave, T., Frugier, P., Ayral, A. & Gin, S. Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *J. Nucl. Mater.* **362**, 466–473 (2007).
- Ferrand, K., Abdelouas, A. & Grambow, B. Water diffusion in the simulated French nuclear waste SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling. *J. Nucl. Mater.* **355**, 54–67 (2006).
- Liu, Y. C., Wang, Q. & Lu, L. H. Water confined in nanopores: Its molecular distribution and diffusion at lower density. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 210–215 (2003).
- Crovisier, J. L., Advocat, T. & Dusossoy, J. L. Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *J. Nucl. Mater.* **321**, 91–109 (2003).
- Casey, W. H., Westrich, H. R., Arnold, G. W. & Banfield, J. F. The surface chemistry of dissolving labradorite feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 821–832 (1989).
- Aagaard, P. & Helgeson, H. C. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.* **282**, 237–285 (1982).
- Lasaga, A. C. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. *Rev. Mineral.* **31**, 23–86 (1995).
- Oelkers, E. H. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3703–3719 (2001).

Supplementary Information accompanies the paper at www.nature.com/naturematerials.

Acknowledgements

We acknowledge the help of Wahib Saikaly at CP2M (Marseille, France) for the scanning transmission electron microscopy experiments and the assistance of Laurent Dupuy at BiophyResearch (Marseille, France) for the ToF-SIMS experiments.

Author information

Reprints and permissions information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions>. Correspondence and requests for materials should be addressed to F.D.



Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: Experimental approach and Monte Carlo modeling

M. Arab^a, C. Cailleteau^a, F. Angeli^{a,*}, F. Devreux^b, L. Girard^c, O. Spalla^c

^a Commissariat à l'Énergie Atomique, DTCD/SECM/LCLT, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze cedex, France

^b Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS and École Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France

^c Commissariat à l'Énergie Atomique, DRECAM/SCMILIONS, 91191 Gif sur Yvette cedex, France

Available online 5 November 2007

Abstract

The alteration behavior of glass comprising five oxides $(61 - x)\text{SiO}_2 - 17\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - x\text{ZrO}_2$ was studied during static leach tests in a buffer solution at 90 °C and with a glass-surface-area-to-solution-volume (SA/V) ratio of 15 cm^{-1} . The morphological evolution of altered glasses investigated by small-angle X-ray scattering (SAXS) exhibits a strong dependence with the zirconium content in the glass. The experiments were compared with modeling results using Monte Carlo simulation. The model has been improved to simulate the alteration kinetics and alteration layer morphology, considering zirconium atoms at coordination number 6. The simulations exhibit very good agreement with experimental results, showing relations between the alteration rate and the restructuring altered layer. The model is used to interpret experimental observations by proposing a porosity closure mechanism in the altered layer to account for the diminishing alteration rate. For high zirconium concentrations, the simulation highlights the existence of percolation pathways responsible for a complete alteration of the glass. Zirconium has a hardening effect that limits the dissolution of neighboring atoms; this effect is favorable in terms of the glass alteration kinetics, but by inhibiting silicon recondensation it prevents complete closure of the porosity and the glass is completely altered.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 81.05.Kf; 82.45.Bb; 68.08.-p; 82.20.Wt

Keywords: Chemical durability; X-ray diffraction; Porosity; Monte Carlo simulations; Percolation; Alkali silicates; Borosilicates; Soda-lime-silica

1. Introduction

Borosilicate glasses alteration by water has been investigated for many years, particularly concerning nuclear waste conditioning [1–5]. The French R7T7 reference glass selected to stabilize fission product and minor actinides arising from spent fuel reprocessing contains a large number of chemical elements whose combined effects on the alteration kinetics are very complex. To determine the origins of the phenomena controlling the nuclear glass alteration kinetics, it is advantageous to study simplified glasses comprising the major glass constituents. Recent

studies [6–8] on sodium borosilicates have shown that the alteration kinetics of this type of glass is highly dependent on its chemical composition. The behavior of simple glasses comprising four oxides was studied [9,10] to obtain a better understanding of the alteration mechanisms. These works concerned alteration in pure water of glass specimens with a basic composition of $70\text{SiO}_2 - 15\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O}$ to which increasing quantities of ZrO_2 were added. The studies showed that above 2% of ZrO_2 , the leaching kinetics are considerably slowed down. It is nevertheless difficult to affirm that this effect is only related to the glass composition insofar as increasing the solution pH also affects the alteration kinetics.

In addition to the experimental work, Monte Carlo modeling methods have proved very useful for simulating

* Corresponding author.

E-mail address: frederic.angeli@cea.fr (F. Angeli).

glass alteration [11–15]. The model initially developed by Aertsens [11,12] took into account silicon diffusion in water, limiting its use to only small systems. Another model based only on hydrolysis and recondensation mechanisms was proposed by Devreux [14,15]: the glass is constructed on a lattice of tetrahedral sites (cristobalite). The network-forming atoms (Si, Al and B) are first randomly distributed over the network nodes in proportions corresponding to the simulated glass composition. Sodium atoms are then distributed in interstitial positions; they may be charge compensators (near aluminum atoms and tetracoordinate boron atoms) or network modifiers creating non-bridging bonds between two silicon atoms. The element reactivity is specified by dissolution probabilities that depend on the type and coordination number of each atom, and a condensation probability depending on the solution concentration and atom type. The model discriminates between soluble elements (Na and B), which are systematically dissolved and do not recondense, and sparingly soluble elements (Si and Al) with dissolution probabilities less than 1 and which can recondense at the glass/water interface. This model has been used to simulate the alteration kinetics and altered layer morphology of four-component glasses (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O and Al_2O_3) [8,14,15]. It also allows simulations on space and time scales similar to those of laboratory experiments, and thus provides results directly comparable with experimental findings.

Our work consisted in developing this model by adding new elements in the glass. Zirconium was added to the glass at coordination number 6 as classically observed in this type of composition [16] and calcium was placed in charge-compensating or network-modifying positions. The principal changes to the Monte Carlo simulation model are first discussed. The results of simulations obtained for a series of glasses with variable zirconium concentrations and comprising five oxides (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO and ZrO_2) are then compared with experimental leaching results with regard to their kinetics and to the morphology of the altered layers as analyzed by small-angle X-ray scattering (SAXS).

2. Monte Carlo modeling

2.1. Computer glass structure

The computer glass was prepared as described by Devreux et al. [14] with the addition of zirconium and calcium atoms. For this purpose, sites capable of containing a zirconium atom at coordination number 6 were identified and randomly populated in the proportions determined by the glass composition. The sites capable of accommodating a six-coordinate zirconium atom were the midpoints of the edges of the unit cell of the cubic lattice on which atoms were placed. In this configuration, three bonds between network formers had to be deleted to maintain the coordination number of each element. Each zirconium atom was associated with two positive charges (one cal-

cium or two sodium atoms) to ensure the electroneutrality of the system (Fig. 1).

Recent results suggest that the $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ groups are mainly compensated by calcium in the alteration layer [17]. We therefore decided to compensate the zirconium atoms preferentially by calcium atoms. The network-modifying cations were then added by identifying Si–Si pairs in the glass network and breaking the bond between two neighboring sites (creating non-bridging bonds). In the resulting glass all the elements have suitable coordination numbers, but are arranged on a tetrahedral lattice. The randomness induced by the spatial distribution of the elements on the lattice, by the site occupation and by the broken bonds gave an amorphous character to the glass.

2.2. Element reactivity

The reactivity of the different species with respect to water is based on their nature and connectivity, but also on the type of neighboring cations. The model assumes there is no diffusion within the solid (glass). Diffusion in the liquid (water) occurs at an infinite rate, implying uniform concentrations in solution. Elements at the glass/water interface can either be dissolved or/and redeposited. The glass constituent oxides are classified into three categories according to their solubility: soluble (boron, sodium and calcium), sparingly soluble (silicon) and insoluble (zirconium). The case of silicon, sodium and boron atoms has already been described [14]. The soluble oxides dissolve as soon as they have a water molecule in their neighborhood and are not subsequently redeposited. Zirconium atoms are considered to be insoluble and therefore they can be transferred from the glass into solution only if all the cations in the zirconium coordination sphere are dissolved. Con-

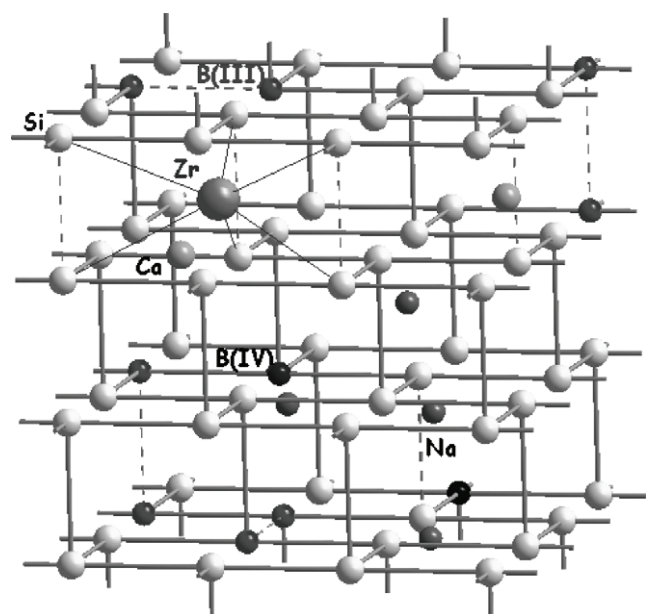


Fig. 1. Structure of the simulated glass (broken lines indicate broken bonds to maintain the element coordination numbers).

versely, zirconium and calcium affect their first-neighbor dissolution probabilities. The hardening effect of zirconium is taken into account by a multiplication factor f_{Zr} . As the factor is assigned a value of less than 1, the first cations neighbors of a zirconium atom are more difficult to dissolve. The same principle is used to account for the effect of calcium using the parameter f_{Ca} , but with a value greater than 1. The dissolution probability of a silicon atom is then determined by the following formula:

$$w_{Si}(i, j, k, l) = f_{Ca}^l \cdot f_{Zr}^k \cdot f_B^j \cdot w_{(i+j+k+l)}, \quad (1)$$

where $w_{Si(i,j,k,l)}$ is the dissolution probability of a silicon atom with i silicon atoms, j boron atoms, k zirconium atoms and l calcium atoms as neighbors; f_{Ca} , f_{Zr} , f_B are the multiplication factors used to take into account each type of neighboring cation; and $w_{(i,j,k,l)}$ is the dissolution probability of a silicon atom having only silicon atoms for neighbors.

3. Experimental procedure

3.1. Leaching

A series of five glasses with molar compositions $(61 - x)\text{SiO}_2 - 17\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - x\text{ZrO}_2$ ($x = 0, 1, 2, 4, 8$) were fabricated by mixing suitable quantities of silica, boric acid, sodium carbonate, calcium carbonate and zirconia. The oxide mixtures were melted in platinum–gold crucibles at 1300 °C for 3 h, then poured into graphite crucibles and annealed for 1 h at 600 °C. The resulting glass rods were then crushed, ground in a planetary ball mill, and sieved to separate different particle size fractions. The fractions between 20 μm and 40 μm were washed in acetone to eliminate the finest glass particles. The specific surface area of these glass powders was measured by BET method (based on adsorption isotherm of nitrogen). The glass powder alteration conditions were selected to allow direct comparison between the experimental results and the results of computer simulations: the experiment temperature was fixed; leaching was carried out in buffered media to limit the pH effects; and the alteration solution volume was determined by selecting a glass-surface-area-to-solution-volume (SA/V) ratio of 15 cm^{-1} to ensure reasonable leaching times. All these conditions made it possible to use constant reactivity parameters in the numerical simulations and to examine only the effects due to glass composition variations. The glass powder specimens were placed in sealed PTFE reactors in an oven at 90 °C and leached by an aqueous solution of tris-hydroxymethyl-aminomethane (pH buffer) and nitric acid with a pH of 8.2 at 25 °C for alteration periods that depend of the amount of Zr. The leaching solutions were analyzed by colorimetry using a Varian 50 spectrophotometer and by capillary electrophoresis. The same experimental procedure was applied to leach samples used in the SAXS experiments except a buffered solution at pH 9.2. This higher pH permitted to

perform SAXS observations in the early beginning of the leaching experiments by increasing alteration kinetics.

3.2. SAXS

To obtain information over a large range of heterogeneity sizes – from the size of the grain (μm) to the porosity of the altered layer (nm) – small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed with two complementary setups. The intensity was collected over a wide range of scattering vectors (q), from 0.01 to 2 \AA^{-1} . The first setup was a pinhole camera installed on a rotating molybdenum anode source followed by a multilayer mirror (Osmic Inc.) delivering a high-energy monochromatic beam ($E = 17 \text{ keV}$, $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$). The beam size was reduced to a 1.9 \times 2.0 mm rectangle at the detector position by two sets of slits. The distance from the source to the first and second slits, sample and detector were 300, 410, 470 and 940 mm, respectively. The scattering intensities were detected using an image plate as a 2D detector with scattering vectors ranging from 0.025 to 2 \AA^{-1} . The measured direct flux intensity was about $15 \times 10^6 \text{ photons s}^{-1}$. A vacuum chamber between the sample and the image plate reduced scattering in air. The sample acquisition time was about 1 h. The image was regrouped with FIT2D software (ESRF). The second setup was a classical pinhole camera mounted on a high flux rotating Cu anode providing photons with $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, with a gas detector. This setup extended the detection to lower q values, ranging from 0.01 to 0.35 \AA^{-1} . To obtain the final spectrum (absolute intensity versus scattering vectors) the background was subtracted, including the signal due to the empty cell. The experiments were also calibrated, requiring the measurement of different standards such as water, tetradecanol and Lupolen. The paste of wet glass powder (glass and buffer) was enclosed between two parallel Kapton sheets; the sample thickness, e , was 2 mm for the Mo source and 0.7 mm for the Cu source experiments.

4. Results and discussion

The alteration kinetics of the glass samples were monitored until the end of the rate drop regime or the complete leaching of glass. The leached silicon, boron and sodium fractions reached a plateau indicating that alteration had ceased or at least that the alteration rate had dropped to a very low value. Fig. 2 shows the leached boron fraction for the five glass samples. This behavior can be described by first-order kinetics [7] using the following relation except for the glass with 8 mol% ZrO_2 :

$$\text{LF}_i(t) = \text{LF}_i^* \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right), \quad (2)$$

where $\text{LF}_i(t)$ is the leached fraction of element i at time t , LF_i^* is the final leached fraction of element i and τ_i is the time constant for element i . Table 1 lists the parameter

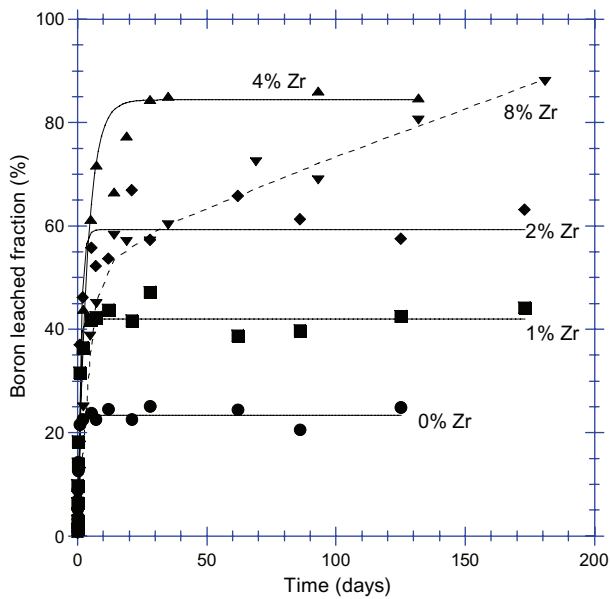


Fig. 2. Leached boron fraction determined experimentally versus time (the solid curves were obtained by fitting the parameters of Eq. (1) over the data points).

values of Eq. (2) obtained for the boron leached fraction of each glass. Nevertheless, Eq. (2) cannot be used to describe the glass alteration kinetics with 8% zirconium. It may also be noted that as the zirconium concentration increased in the glass, the time necessary to reach the plateau value was multiplied by 12 between the glass without zirconium and the glass containing 4% zirconium (Table 1). Increasing the zirconium concentration in the glass sharply diminished the initial alteration rate. However, a second mechanism was involved since the final leached fractions in the glasses containing zirconium exceeded those obtained for the glass without zirconium.

To better understand the behavior of this glass series – and especially the role of zirconium – leaching was simulated by Monte Carlo modeling. The leached boron fractions obtained for each glass are shown in Fig. 3. For zirconium oxide concentrations below 3%, the same behavior is observed on both the simulated and experimental curves (Fig. 2). Above 2% Zr there is no deceleration of the alteration kinetics in the simulations. As the Monte Carlo simulations were done with an arbitrary time unit it was necessary to establish a correspondence between the real time and the simulation time. This adjustment was made by comparing the experimental and the simulated leaching kinetic obtained for the glass containing no Zr. Assuming a computation time step equivalent to 1.2 s and using Eq. (2) to determine the characteristic time values, satisfactory agreement is obtained between the simulated and experimental results (Table 1). The simulations thus qualitatively reproduce the experimental observations, i.e. a reduction in the alteration rate as the zirconium concentration increases in the glass and an increase of the final leached boron fraction with respect to the zirconium glass content in the range 0–3%.

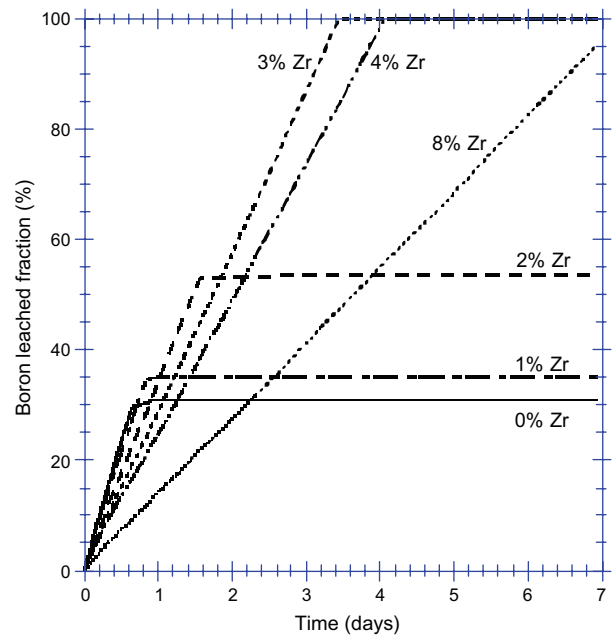


Fig. 3. Leached boron fraction versus time obtained by Monte Carlo simulation for $(61-x)\text{SiO}_2-17\text{B}_2\text{O}_3-18\text{Na}_2\text{O}-4\text{CaO}-x\text{ZrO}_2$ glass ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 8$; 1 day = 70000 computation time steps).

Table 1
 τ_B and LF^* values determined from experimental and modeled curves

ZrO ₂ content (mol%)	τ_B exp (days)	τ_B mod (days)	LF^* exp (%)	LF^* mod (%)
0	0.31 ± 0.02	0.38 ± 0.02	23.4 ± 0.4	32.1 ± 0.6
1	0.62 ± 0.06	0.47 ± 0.03	42.0 ± 0.7	36.4 ± 0.6
2	1.2 ± 0.2	0.93 ± 0.07	59 ± 2	56.3 ± 1.2
4	3.7 ± 0.6	–	84 ± 3	–
8	–	–	–	–

Fig. 4 shows longitudinal cross-sections of simulated leached glass samples at 6 h and 48 h. At the beginning of the alteration process (Fig. 4(a)), dissolution of the soluble elements (B, Na and Ca) results in the appearance of a low-density layer of undissolved Si and Zr. At the same time, the first glass layers with relatively low Zr content are fully dissolved. The shrinkage diminishes as the Zr concentration increases. As the Si concentrations in solution increase, the alteration layer becomes increasingly dense (Fig. 4(b)). The dissolved Si recondenses on the surface of the altered layer, which then consists mainly of Zr and redeposited Si. The simulation accounts for a blocking of the alteration due to the porosity clogging; the glass constituent elements can no longer reach the leaching solution. This inhibition was not observed for Zr concentrations above 2% over the accessible simulation period. Above such concentrations, the Zr atoms cross-link the glass network and immobilize increasing numbers of Si atoms. They thus prevent any reorganization of the alteration layer; it becomes more difficult for the porosity to close, and percolation pathways exist between the leaching solution and the pristine glass surface. Fig. 5 shows the equivalent thick-

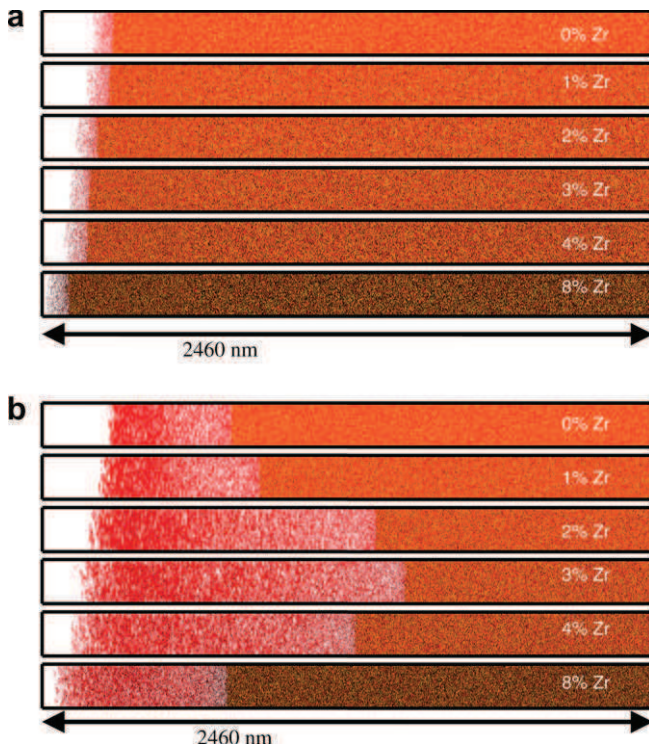


Fig. 4. Longitudinal cross-section of the glass at $t = 6$ h (a) and $t = 48$ h (b). Water molecules are shown in white, silicon atoms in red, boron atoms in yellow, zirconium atoms in black. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

nesses estimated from the boron and silicon released in solution and calculated from experimental and simulated results for $t = 2$ days. The orders of magnitude of the calculated and experimental equivalent thicknesses are consistent for both elements. The simulation accounts for the experimentally observed alteration maximum. The glass containing 3% Zr is the most altered of all the samples. The experimental results (Fig. 2) showed that the alteration rate of the 8% Zr glass diminished, but much less than for the other glasses under steady-state conditions. The trend is toward a lower alteration rate and a total leaching of the glass with the highest Zr content. However the alteration maximum position is strongly dependent on time. Using Monte Carlo modeling, a mechanism can be proposed to explain the displacement of this maximum. An increase of the Zr content in these glasses results in a strong decrease of the alteration rates (Table 1), so that the reorganization of the altered layer can occur most quickly for the glasses with lowest Zr content. This reorganization of the altered layer leads to a porosity clogging. The blocking of the alteration occurs first for the glass containing no Zr. Once the alteration of this glass without Zr is blocked, the glass containing 1% Zr became the most altered until its porosity clogging is observed. Then the maximum alteration is obtained for 2% Zr and so on.

The morphology of the alteration layer was studied through the specific surface area. The simulations were

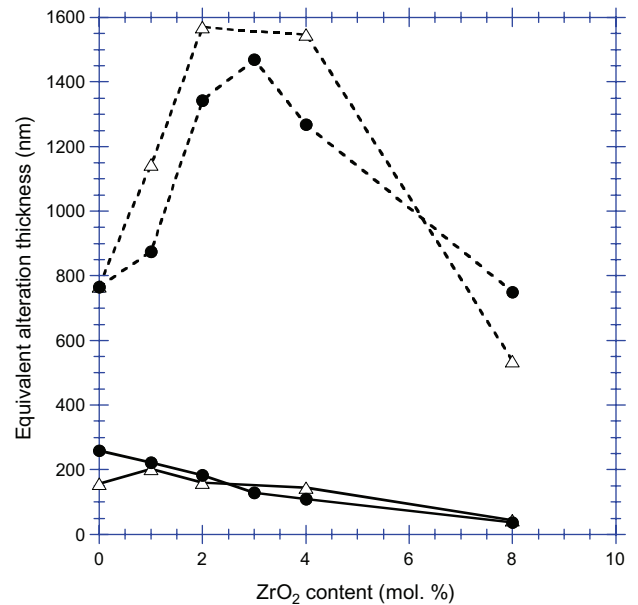


Fig. 5. Experimental (Δ) and calculated (\bullet) equivalent thicknesses versus zirconium concentration ($t = 2$ days). The thicknesses were determined from the quantity of boron (dashed lines) and from the quantity of silicon (solid lines) released into solution.

used to calculate the specific surface area of the alteration layer and to compare it with the value determined experimentally by small-angle X-ray scattering (SAXS). The specific surface area was computed considering that the mean area occupied by surface silicon is 0.14 nm^2 [18]. The alteration layer is assumed to consist only of Si and Zr in the same proportions as the initial glass. Fig. 6 shows the variations in the specific surface area of each altered glass versus time as determined by SAXS (Fig. 6(a)) and calculated using the Monte Carlo code (Fig. 6(b)). The experimental curves (Fig. 6(a)) show that the increase of the ZrO₂ content is responsible for a strong variation of specific surface area. One can note that the rise to the maximum specific surface area is delayed as the Zr concentration increases. The model reproduces the shape of the experimental curves – and notably the existence of a maximum. Nevertheless, the agreement between the simulated and experimental curves is only qualitative. Two phases in the specific surface area variation can be identified on the simulated curves. The area first increases as the soluble species (B, Na and Ca) and Si dissolve. The specific surface area then diminishes and reaches a steady-state value; this phase is attributable to recondensation of dissolved Si atoms and to the reorganization of the altered layer. The reduction in the specific surface area reflects the densification of the altered layer that eventually closes the porosity (i.e. the steady-state specific surface area). A shift in the time necessary to raise the maximum surface specific area is also slightly visible on the simulated curves (Fig. 6(b)).

These observations show that adding Zr to the glass increases the specific surface area of the alteration layer.

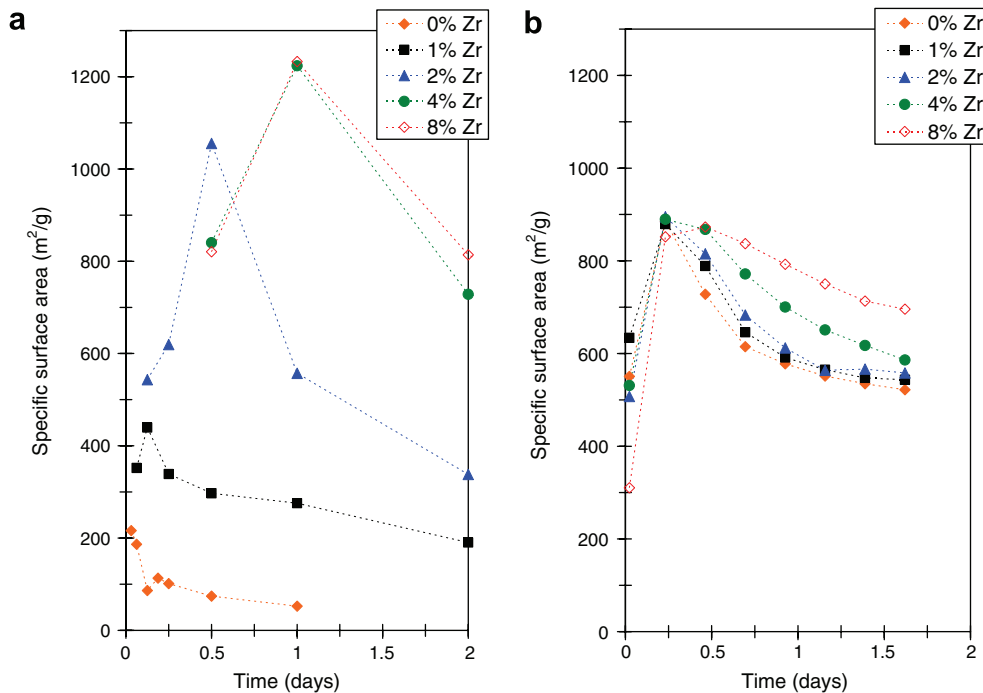


Fig. 6. Glass specific surface area versus time: (a) experimental curves calculated from SAXS measurements and (b) curves determined by simulation.

Moreover, increasing the Zr content of the glass delays the moment when recondensation of silicon atoms closes the porosity. For the compositions with the highest Zr concentrations, complete closure of the porosity does not occur and the glass is entirely altered. However, the simulations can only be compared qualitatively with the results obtained by SAXS. The deviation between the simulated and experimental curves is certainly attributable to the construction of the model itself. The gel restructuring does not appear to be suitably taken into account; the specific surface areas are significantly overestimated at low Zr concentrations. An improvement that could solve this problem might be to take into account the limited diffusion of dissolved Si (an infinite silicon diffusion rate in the liquid implies the same condensation probability over the entire glass/water interface); this would result in earlier closure of the porosity, limiting the pore surface area and thus diminishing the specific surface area.

5. Conclusion

The alteration behavior of glass comprising five oxides $(61 - x)\text{SiO}_2 - 17\text{B}_2\text{O}_3 - 18\text{Na}_2\text{O} - 4\text{CaO} - x\text{ZrO}_2$ was studied during static leach tests. The experimental results were used as data points for improving the Monte Carlo simulation code. Zirconium at coordination number 6 and calcium in a charge-compensating or network-modifying role were added in the calculation code. The new model is now capable of simulating the behavior of five-oxide glasses during aqueous leaching: alteration kinetics and alteration layer morphology (specific surface area variation over time).

The model can be used to interpret experimental observations by proposing a porosity closure mechanism in the altered layer to account for the diminishing alteration rate. For high zirconium concentrations, the simulation highlights the existence of percolation pathways responsible for a complete alteration of the glass. Zirconium has a hardening effect that limits the dissolution of neighboring atoms; this effect is favorable in terms of the glass alteration kinetics, but by inhibiting silicon recondensation it prevents complete closure of the porosity and the glass is completely altered.

References

- [1] W.L. Ebert, J.J. Mayer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 33 (1994) 27.
- [2] K. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Arima, *Prog. Nucl. Energy* 32 (1998) 501.
- [3] E. Vernaz, S. Gin, C. Jegou, *J. Nucl. Mater.* 298 (2001) 27.
- [4] B. Grambow, R. Muller, *J. Nucl. Mater.* 298 (2001) 112.
- [5] S. Gin, P. Frugier, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 757 (2002) 175.
- [6] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006) 2577.
- [7] A. Ledieu, F. Devreux, P. Barboux, L. Sicard, O. Spalla, *J. Non-Cryst. Solids* 343 (2004) 3.
- [8] A. Ledieu, F. Devreux, P. Barboux, *Phys. Chem. Glasses* 46 (2005) 12.
- [9] L. Sicard, O. Spalla, P. Barboux, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7702.
- [10] O. Spalla, P. Barboux, L. Sicard, S. Lyonnard, F. Bley, *J. Non-Cryst. Solids* 347 (2004) 56.
- [11] M. Aertsens, P. VanIseghem, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 412 (1996) 217.
- [12] M. Aertsens, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 556 (1999) 409.
- [13] M. Aertsens, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* 298 (2001) 37.
- [14] F. Devreux, A. Ledieu, P. Barboux, Y. Minet, *J. Non-Cryst. Solids* 343 (2004) 13.

- [15] A. Ledieu, F. Devreux, P. Barboux, Y. Minet, Nucl. Sci. Eng. 153 (2006) 285.
- [16] L. Galois, E. Pégégin, M.-A. Arrio, P. Ildefonse, G. Calas, D. Ghaleb, C. Fillet, F. Pacaud, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2219.
- [17] F. Angeli, M. Gaillard, T. Charpentier, P. Jollivet, J. Non-Cryst. Solids, submitted.
- [18] R. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Investigation of gel porosity clogging during glass leaching

Patrick Jollivet^{a,*}, Frédéric Angeli^a, Céline Cailleteau^a, François Devreux^b, P. Frugier^a, S. Gin^a^a Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), Laboratoire du Comportement à Long Terme, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France^b École Polytechnique, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, 91128 Palaiseau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 December 2007

Received in revised form 27 June 2008

Available online 6 September 2008

PACS:

61.43.Fs

68.49.Sf

68.35.Fx

Keywords:

Corrosion

Secondary ion mass spectroscopy

Borosilicates

ABSTRACT

A 5-oxide glass (62.5SiO₂, 16.6B₂O₃, 13.1Na₂O, 6.0CaO, 1.8ZrO₂) was leached at 90 °C at a high glass-surface-area-to-solution-volume ratio (SA/V = 80 cm⁻¹). Its dissolution rate diminished over time until it became unmeasurable. The alteration layer was characterized by ²⁹Si isotopic tracing in the leaching solution. ToF-SIMS elemental profiles showed that glass dissolution ceased due to clogging of the gel porosity at the gel/solution interface. One of the hypotheses proposed to account for the rate drop observed during borosilicate glass alteration is based on morphological changes in the alteration gel over time. Monte Carlo modeling of glass alteration, especially with simple glasses, indicates a clogging of the porosity on the external portion of the gel (near the solution/gel interface) after densification of the layer by silicon precipitation, but this phenomenon had never previously been directly observed experimentally. The initial results obtained by isotopic tracing provide new data that appears to confirm this hypothesis.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

France has opted to reprocess spent fuel from its nuclear power plants. The resulting wastes (fission products and minor actinides) are immobilized in a borosilicate matrix known as R7T7 glass. Radionuclides are released from the glass matrix when water comes into contact with the package. The long-term behavior of R7T7 glass has been investigated under various types of leaching conditions with a view to geological disposal [1], and the kinetics and mechanisms of glass alteration have been studied in aqueous media [2]. Leaching of nuclear glass begins by water diffusion into the glass, resulting in an interdiffusion process between protons supplied by the water and alkalis in the glass. As long as the solution remains sufficiently dilute the glass dissolution kinetics are controlled by hydrolysis of the covalent bonds of glass network-forming elements and the glass alteration rate remains constant at a maximum value known as the initial rate, r_0 . The rate then gradually diminishes by several orders of magnitude as the solution tends toward saturation, especially with respect to silicon.

Leaching of high-level waste containment glass forms an altered layer on the glass surface. This layer, called gel, includes a large number of radionuclides and exhibits diffusion barrier properties [3,4] that vary according to the leaching conditions and the glass composition [5]. Taking into account the high number of

chemical elements constituting the R7T7 glass, the leaching behavior of simplified glasses was studied [5] in the aim to understand the influence of a specific element (Al, Ca, Zr, REE) on the kinetics dissolution of glass. The glass composition was based on a ternary glass (SiO₂, B₂O₃, Na₂O) from which the specific elements were added to obtain more and more complex glasses made of 4-, 5-, 6- and 7-oxides. Leach tests on an R7T7 glass formulation simplified to only 5-oxides showed that the glass dissolution rate not only diminished over time but ultimately dropped to zero [6]. The onset of a zero glass alteration rate is classically attributed to the solution reaching saturation with respect to silicon, or more specifically silicic acid, H₄SiO₄ [7]. Recent work has shown that the morphology of the gel differs significantly according to the alteration conditions [8]. The structure could also directly affect the glass alteration kinetics. This effect was revealed by Monte Carlo simulations of simple glass alteration [9,10] showing that, under certain leaching conditions, the dissolution rate of 5-oxide glass samples dropped to zero following silicon recondensation that resulted in clogging of the gel porosity [11]. Exchanges between the pristine glass and the leaching solution were no longer possible and glass dissolution stopped. Previous experiments have been done using ²⁹Si tracing [12] to study the glass dissolution reactions and the silicon recondensation during gel forming. The ²⁹Si profiles measured by ionic microprobe (SIMS) had been used to determine the silicon distribution in two successive layers of altered glass. The isotopic analysis of altered glass layers showed that phyllosilicates were formed by precipitation while the gel was formed by

* Corresponding author.

E-mail address: patrick.jollivet@cea.fr (P. Jollivet).

hydrolysis/condensation reactions at the gel/pristine glass interface. Other experiments showed the silicon transfer from the solution to the gel under isotopic gradient. They were used to determine the silicon apparent diffusion coefficients in the pores of different gels.

Our objective here was to check clogging in the gel porosity experimentally by isotopic tracing of ^{29}Si in the leaching solution.

2. Experimental

2.1. Glass composition

The material used for this study was a 5-oxide glass (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO , ZrO_2), with the chemical composition indicated in Table 1. The elemental molar ratios were identical with those of the major elements in the R7T7 glass except for aluminum (this last element is not present in the studied glass). The glass was chemically analyzed by alkaline fusion ($\text{NaOH} + \text{KNO}_3$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) of glass powder, then recovered in HNO_3 for ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy) analysis. The glass was heated for 3 h at 1350°C in a platinum crucible and annealed for 1 h at 570°C in a graphite crucible. The

glass density determined using a hydrostatic balance was $2.547 \pm 0.005 \text{ g cm}^{-3}$.

2.2. Description of the experiments

Two leaching experiments were carried out in PTFE (PolyTetra-FluoroEthylene) reactors at a glass-surface-area-to-solution-volume (SA/V) ratio of 80 cm^{-1} in static mode at $90 \pm 1^\circ\text{C}$ for durations of 1 and 86 days. One reactor was used for the 1 day experiment and another one for that of 86 days. The evolution of elements solution concentration versus time was followed up by solution samplings of about 1 mL in the reactors. The purpose was to obtain experimental data before and after the inhibition of alteration. The operating conditions were those used by Gin and Jegou [6], which resulted in the cessation of glass alteration for long time, as shown in Fig. 1. The glass surface area was obtained with the powder size fraction between 100 and 125 μm . The specific surface area of the glass powder measured by krypton adsorption using the BET method was $566 \pm 28 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (the uncertainty on this value includes both the Kr adsorption measurement error and the uncertainty on the representativeness of the powder sample used for analysis). A $1 \times 1 \text{ cm}^2$ optically polished glass monolith (roughness $\leq 1 \mu\text{m}$) was placed on the powder for ToF-SIMS (time of flight-secondary ion mass spectrometry) measurement of the elemental profiles in the gel. Like this, a side of the monolith is in contact with the glass powder and the other one with the solution, as indicated in Fig. 2. The developed surface area of the glass monolith was negligible compared with that of the powder. To avoid any abrasion of the gel formed during glass alteration, the solutions were not stirred. The 1-day leaching experiment was initiated 1 day before the end of the 86-day experiment. The ultrapure water supplied to the leaching reactors was initially at a temperature of 90°C , and the pH values (± 0.05 unit) were measured at 90°C .

At the end of the 86-day leaching experiment, a 20 cm^3 leachate sample was taken and transferred to a PTFE reactor, together with 4 cm^3 of an 88 mg L^{-1} ^{29}Si solution (96.7% isotopic enrichment) at pH 9.2 at 20°C . The ^{29}Si solution was obtained by alkaline fusion of a mixture $^{29}\text{SiO}_2/\text{KOH}$ at 600°C for 45 min. After fusion, the mixture was dissolved in pure water and the pH of the solution was adjusted to 9.2 with nitric acid. The glass monoliths leached for 1 and 86 days were then placed in the tracing solution. Tracing was carried out at room temperature. The natural abundance of ^{29}Si is 4.67%; the ^{29}Si isotopic enrichment of the tracing solution was thus 2.1 (final ^{29}Si /initial ^{29}Si mass ratio). In first approximation, the diffusion time t_d is given by the relation $t_d \sim e^2/D$, where e is the gel thickness and D the silicon diffusion coefficient in the gel pores. Assuming a value of $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for D [12] and a gel thickness of $1 \mu\text{m}$, this leads to a t_d value of 20 s. So, if porosity is open, a few seconds were sufficient for ^{29}Si to penetrate to the pristine glass/gel interface, but the contact time between the glass monoliths and ^{29}Si tracing solution was extended to 15 min to ensure the tracer reached the pristine glass. The contact time was sufficient because with the thickest gel ($\sim 1 \mu\text{m}$), ^{29}Si reached the pristine glass. The first point of gel analyzed by ToF-SIMS corre-

Table 1
Molar composition of glass and gels

Oxide	Glass	Gel 1d	Gel 86d
SiO_2	62.5 ± 1.9	86.0 ± 2.6	87.4 ± 2.6
B_2O_3	16.6 ± 0.5	0.0 ± 0.5	0.0 ± 0.5
Na_2O	13.1 ± 0.4	0.0 ± 0.4	0.0 ± 0.4
CaO	6.0 ± 0.4	10.6 ± 0.7	9.7 ± 0.7
ZrO_2	1.8 ± 0.2	3.4 ± 0.3	2.9 ± 0.3

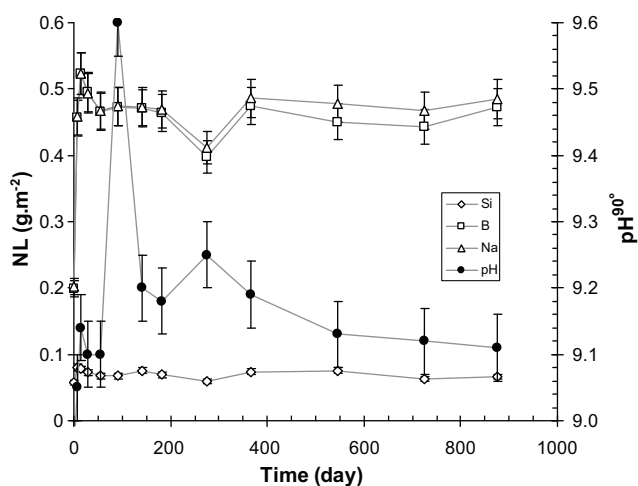


Fig. 1. Evolution versus time of pH and normalized mass losses for Si, B, Na for a previous experiment [6] at 90°C and 173 cm^{-1} .

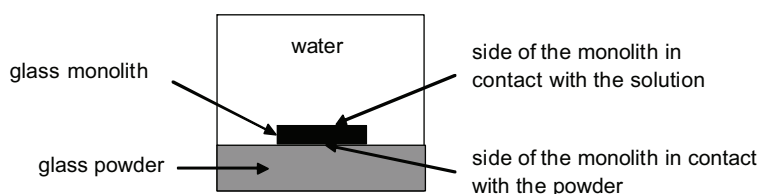


Fig. 2. Schema of glass monoliths leaching in presence of glass powder.

sponds to the isotopic ratio of the solution (from 2.0 to 2.1 according to the samples for a theoretical value of 2.1) and consequently, shows that a contact time of 15 min was enough for complete isotopic exchange. The glass monoliths were rinsed in ultrapure water before and after tracing.

2.3. Characterization

The Si, B, Na, Ca and Zr concentrations in solution were analyzed by ICP-AES after acidification of the samples with HNO₃ at pH ~1. The detection limits were respectively 50, 20, 200, 500 and 20 µg L⁻¹ for Si, B, Na, Ca, Zr. The background concentrations were lower than the detection limits. The uncertainties were 3% for Si, B, and Na, 7% for Ca, and 20% for Zr, which was near the quantification limit. The normalized mass losses (NL, in g m⁻²) for element *i* were calculated with allowance for the leaching solution volume variation due to the analysis samples according to the following relations:

$$NL(i)_{n-1} = \frac{1}{x_i \cdot SA} \cdot V_0 \cdot C_{j=1},$$

$$NL(i)_n = \frac{1}{x_i \cdot SA} \cdot \left[\left(V_0 - \sum_{j=1}^{j=n-1} V_j \right) \cdot C_{j=n} + \sum_{j=1}^{j=n-1} V_j \cdot C_j \right],$$

where C_j is the concentration (g m⁻³) of element *i* in solution for the *j*th sample; x_i is the mass fraction of element *i* in the glass; SA is the glass surface area (m²) in contact with solution; V_0 is the initial solution volume (m³) in the reactor; V_j is the volume (m³) of the *j*th sample.

The altered glass thickness EE(*i*) was calculated from NL(*i*) using the following formula:

$$EE(i) = \frac{NL(i)}{\rho_g},$$

where ρ_g is the glass density (g m⁻³).

The retention factor RF(*i*) of element *i* in the gel is expressed in terms of NL(B) according to the following relation:

$$RF(i) = 1 - \frac{NL(i)}{NL(B)}.$$

The uncertainties on NL(*i*), EE(*i*) and RF(*i*) have been calculated from the uncertainty propagation law. The associated uncertainty for NL(Si, B, Na) were ±6%, ±8% for NL(Ca) and ±20% for NL(Zr). The uncertainty for EE(B) were ±6% and those for RF(Si), RF(Ca) and RF(Zr) were respectively ±0.05, ±0.05 and ±0.01.

The glass alteration rate r (g m⁻² d⁻¹) is the time derivative of the NL variation ($r = dNL(i)/dt$). Boron and sodium are glass alteration tracers (not retained in the alteration layer).

The gel chemical composition was determined from the material balance based on the element concentrations analyzed in solution. The elemental profiles in the gel were measured by ToF-SIMS (apparatus TOF IV from IONTOF) on the altered glass monoliths that were in contact with the solution enriched in ²⁹Si. The profiles were obtained by alternating abrasion and analysis. Abrasion was carried out using a 3 keV primary Ar⁺ ion beam with a current of 50 nA on an area measuring 200 × 200 µm²; analysis was performed using a 25 keV Ga⁺ ion beam at 0.5 pA on an area measuring 60 × 60 µm². The surface charge was neutralized on the monoliths by a pulsed low-energy (<20 eV) electron flux. The depth calibration of the elemental profiles was determined by the final profilometer measurement of the crater depth. All the element intensity values *I* were normalized with respect to the signal for the ⁶⁹Ga⁺ ion to avoid possible matrix effects. To mitigate the effect of primary current variations, the intensity of each isotope was normalized with respect to the main isotope of the glass and

gels, i.e. ²⁸Si. The element profiles C/C_0 of an isotope ^{*m*}X are shown normalized with respect to the pristine glass according to the formula:

$$\frac{C}{C_0}({}^mX) = \frac{\left(\frac{{}^mX}{{}^{28}\text{Si}}\right)_{\text{gel}}}{\left(\frac{{}^mX}{{}^{28}\text{Si}}\right)_{\text{pristine glass}}}.$$

A ratio $C/C_0(X) < 1$ in the gel means that the gel was depleted in element *X* compared with the pristine glass, whereas a ratio $C/C_0(X) > 1$ indicates that the gel was enriched in element *X*. The detection limit for C/C_0 was 0.001 and the uncertainty on the intensity was ±0.05%. The analysis was performed for ²⁹Si to determine the penetration depth of an element from solution into the gel and for ¹¹B to discriminate between the gel and the pristine glass. The transition between the gel and the pristine glass must be determined in order to measure the altered glass thickness from the ¹¹B profiles. The transition was defined as corresponding to a value of 0.5 for the C/C_0 (¹¹B) ratio.

3. Monte Carlo modeling of glass alteration

The glass structure was constructed as described elsewhere [10,11] on a lattice of tetrahedral sites (cristobalite) with the addition of zirconium in octahedral sites. The network-forming atoms were first randomly distributed over the network in proportions corresponding to the simulated glass composition. Sodium and calcium atoms were then distributed in interstitial positions; they were either charge balancing cations or network modifiers creating nonbridging bonds between two silicon atoms. Each zirconium atom was associated with two positive charges (calcium or sodium ions) to ensure the electroneutrality of the system.

The reactivity of the different species with respect to water was based on their nature and connectivity, but also on the type of neighboring cations. The model assumed there was no diffusion within the solid (glass). Conversely, diffusion in the liquid (water) occurred at an infinite rate, implying uniform concentrations in solution. Elements at the glass/water interface could be dissolved and/or redeposited. Glass constituent oxides were classified into three categories according to their solubility: soluble (boron, sodium and calcium), sparingly soluble (silicon) and insoluble (zirconium). The soluble oxides dissolved as soon as they had a water molecule in their neighborhood, and were not subsequently redeposited. Zirconium atoms could be transferred from the glass into solution only if all the cations in the zirconium coordination sphere were dissolved.

4. Results

4.1. Leaching

In the 1-day leaching experiment (1d), the NL variation between 0 and 1 day was already nonlinear (Fig. 3). The initial rate r_0 of the glass at pH 9 is 11 g m⁻² d⁻¹ [5]; between 0 and 3 h the glass dissolution rate r corresponded to $r_0/10$. The mean alteration rate of the glass calculated from the boron and sodium release between 3 h and 1 day was only 0.29 g m⁻² d⁻¹. The significant rate drop with respect to r_0 can be attributed to the high silicon concentration in solution (258 mg L⁻¹) after 1 day. Nevertheless, this rate is high compared with the rate measured under silicon saturation conditions. Interdiffusion was still relatively significant – NL(Na) was higher than NL(B) – because of the high SA/V ratio for this experiment, although after 1 day the difference between NL(Na) and NL(B) was only 9%, compared with 34% after 3 h. In this experiment, interdiffusion was observed for about one day. The pH at 90° increased by about 0.1 unit between 3 h and 1 day and the Ca concentrations dropped from 12.7 ± 0.9 to 7.3 ± 0.5 mg L⁻¹.

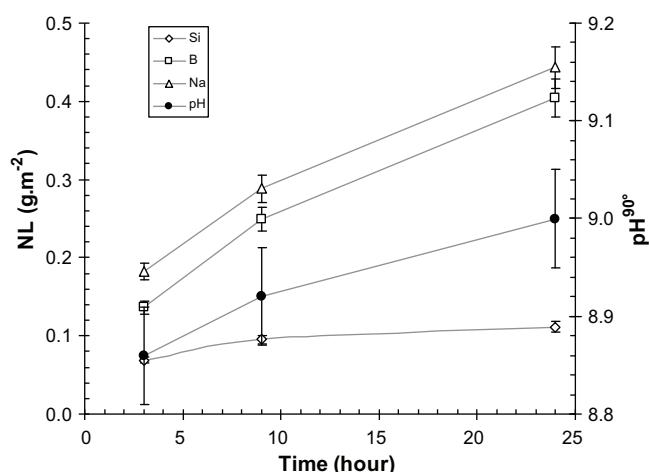


Fig. 3. Evolution versus time of pH and normalized mass losses for Si, B and Na during the experiment 1 day.

The equivalent altered glass thickness was 159 nm after 1 day (Table 2), which corresponds to 2.3% glass alteration, and a gel layer had already formed as indicated by the high silicon, calcium and zirconium retention factors (Table 2).

In the 86-day leaching experiment (86d), NL(B,Na) increased between 0 and 7 days, then the rate of increase very significantly diminished between 7 and 86 days (Fig. 4). Interdiffusion was no longer visible in this experiment, as NL(Na) and NL(B) were equal. Beyond 39 days, the glass no longer dissolved: the NL values after 86 days were identical to those measured at 39 days within the experimental uncertainty ($\pm 3\%$). This phenomenon was confirmed by the boron and sodium analyses. It is the same glass behavior as that observed for long leaching times in a previous experiment [6] for the SA/V ratio of 173 cm^{-1} (Fig. 1). The pH measured at 90°C remained constant at 9.1 from 7 to 86 days. The silicon concentrations in solution were also constant between 28 and 86 days at 335 mg L^{-1} . The Ca concentrations between 1 and 86 days ranged from 5 ± 0.4 to $7 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$. In both experiments, the calcium concentrations were low and led to NL(Ca) of about 0.02 g m^{-2} , that is why they have not been plotted in Figs. 3 and 4. As during the 1-day experiment, the zirconium concentrations were very low (about 0.1 mg L^{-1}). The mean glass alteration rate calculated from the NL(B) and NL(Na) values between 7 and 39 days was $0.0049 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, i.e. lower by a factor of 60 than the rate measured in the 1-day experiment. The altered glass thickness was 354 nm after 86 days (Table 2), corresponding to 5.1% altered glass, and the silicon retention factor in the gel increased to 84% after 86 days. Nevertheless, the compositions of the gels formed after 1 and 86 days were very similar (Table 1). Logically, after 1 day the glass alteration was identical for the 1-day and 86-day experiments (Table 2), indicating satisfactory repeatability.

4.2. Characterization of the monoliths

The glass monoliths were analyzed on both faces to compare silicon transport in the gels formed in contact with solution

(Fig. 5) and with the glass powder (Fig. 6) for the 1-day and 86-day experiments.

The ^{29}Si profiles present three different zones. The first corresponds to a Si-enriched phase, the second to the gel and the third to the pristine glass. The first zone is not observed for the side of monolith 86 days in contact with the solution. For this sample, the abrasion rate was higher than for the others (step of 9 nm instead of 1.5 nm). Moreover, there was a problem of charge draining with this sample during the analysis and that is why this profile (up to $\sim 500 \text{ nm}$) presented higher intensity variations with regard to the C/C_0 average than the other profiles. The nature of the first zone is not exactly known. It is likely either a silica precipitated phase or a gel strongly enriched with silicon. All samples present a high decrease of ^{29}Si intensity in the first zone (except for 86-day sample on solution face because of the higher abrasion rate) the thickness of which ranges from 20 to 60 nm. The ^{29}Si profile on the solution side in the 1-day experiment shows that silicon penetrated into the gel and reached the interface with the pristine glass, allowing free access between pristine glass and solution. In the 86-day experiment, ^{29}Si reached again the pristine glass although the glass alteration rate was no longer measurable. Note the differences in the ^{29}Si profiles for the 1-day and 86-day experiments for the zone corresponding to the gel. In the 1-day experiment, for the solution side (Fig. 5), the ^{29}Si concentration decreased in a linear manner between the first zone (Si-enriched phase) and the pristine glass, whereas for the 86-day experiment it remained virtually constant throughout the gel thickness with a value very close to that of the pristine glass at about 130 nm. Moreover, the altered glass thicknesses measured from the ^{11}B profiles were much greater than calculated from the boron and sodium concentrations in solution. The boron profiles indicated gel thicknesses of 330 and 950 nm after 1 and 86 days of leaching, respectively, compared with 159 and 354 nm calculated from the boron concentrations.

In the 1-day experiment the ^{29}Si profile in the gel on the glass powder side of the test monolith (Fig. 6) indicates that silicon

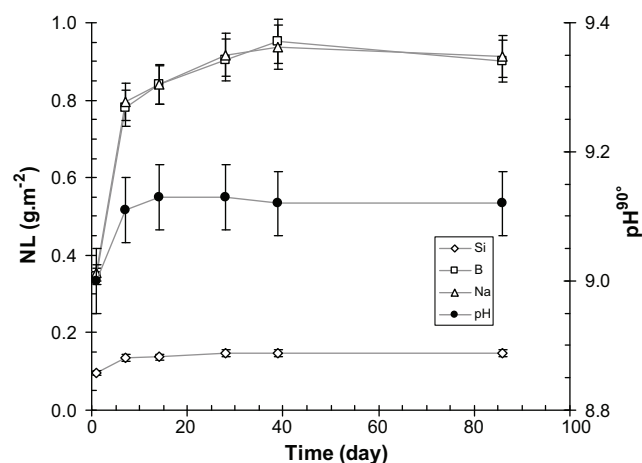


Fig. 4. Evolution versus time of pH and normalized mass losses for Si, B and Na during the experiment 86 days.

Table 2
Altered glass thicknesses and retention factors determined by solution analysis at 1 and 86 days

Exp	EE(B) _{1d} (nm)	EE(B) _{86d} (nm)	RF _{1d} Si	RF _{1d} Ca	RF _{1d} Zr	RF _{86d} Si	RF _{86d} Ca	RF _{86d} Zr
1d	159 ± 10	–	0.73 ± 0.05	0.94 ± 0.05	1.00 ± 0.01	–	–	–
86d	136 ± 8	354 ± 21	0.72 ± 0.05	0.94 ± 0.05	1.00 ± 0.01	0.84 ± 0.05	0.98 ± 0.05	1.00 ± 0.01

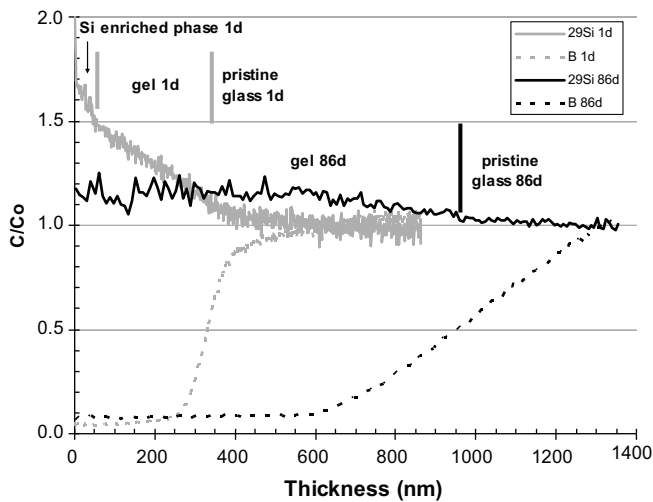


Fig. 5. Profiles of ^{29}Si and ^{11}B measured on the side of monolith in contact with the solution for the experiments 1d and 86d.

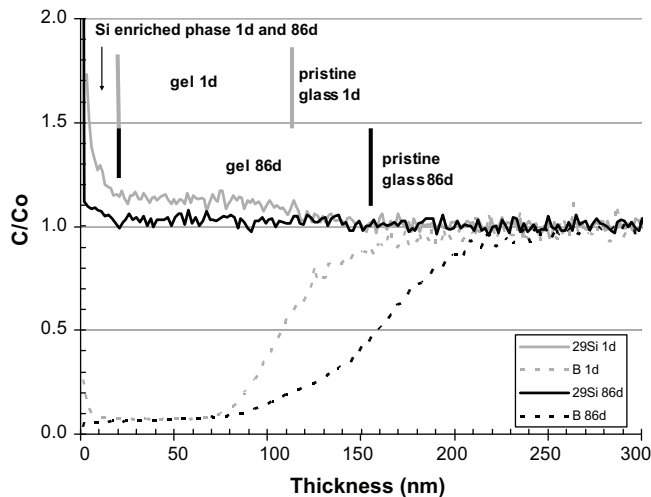


Fig. 6. Profiles of ^{29}Si and ^{11}B measured on the side of monolith in contact with the glass powder for the experiments 1d and 86d.

reached the gel/pristine glass interface with a practically flat slope. Conversely, in the 86-day experiment on the glass powder side, silicon did not penetrate into the gel since the $C/C_0(^{29}\text{Si})$ ratio was equal to 1 since the first 20 nm of the gel. The altered glass thickness measured on the ^{11}B profiles indicate values lower than those calculated from the boron concentrations in solution, contrary to what was observed for the gels on the monolith faces in contact with the leaching solution. The altered glass thicknesses were comparable for the 1-day and 86-day experiments at 105 and 160 nm, respectively.

5. Discussion

The ^{29}Si profiles in the gel formed in the 1-day experiment for the solution side decreased as a linear function of the thickness, whereas in the gel formed after 86 days on the solution side the profile was practically flat with a C/C_0 value very near 1 at 130 nm (Fig. 5). Assuming the gel constitutes a diffusion barrier with respect to ^{29}Si and that equilibrium conditions are reached instantaneously between solution and the gel, the ^{29}Si concentration variation in the gel is given by the following relation [13]:

$$C(x, t) = C^{\text{sol}} + (C^{\text{int}} - C^{\text{sol}}) \cdot \frac{x}{L} + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{C^{\text{int}} \cdot \cos(n\pi) - C^{\text{sol}}}{n} \times \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \times \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2} \cdot t\right),$$

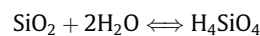
where $C(x, t)$ is the ^{29}Si concentration in the gel; C^{int} is the ^{29}Si concentration at the gel/pristine glass interface (natural abundance); C^{sol} is the ^{29}Si concentration at the gel/solution interface; L is the gel thickness; x is the depth in the gel ($x \leq L$); D is the ^{29}Si diffusion coefficient in the gel pores.

In our case, we have reactive diffusion because silicon is a gel network-forming element and consequently D represents an apparent diffusion coefficient. The silicon diffusion coefficient measured in interstitial water of the gel pores formed by leaching SON68 glass (inactive glass with the same composition as R7T7 glass, comprising about thirty elements) in static mode at 0.5 cm^{-1} at 90°C (glass dissolution rate of $1.7 \times 10^{-2} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) was $5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [12]. The exponential term becomes negligible after only a few seconds. Steady-state tracing conditions were thus reached almost immediately, and the ^{29}Si concentration variation in the gel was thus:

$$C = C^{\text{sol}} + (C^{\text{int}} - C^{\text{sol}}) \cdot \frac{x}{L}.$$

This relation shows that the ^{29}Si profiles in the gels should be linear, and this is indeed what was observed only for the 1-day experiment on the solution face. Conversely, the profiles on the glass powder side for 1-day experiment and on the solution side for the 86-day experiment indicate that ^{29}Si transport in these gels was not limited by diffusion. The C/C_0 ratios which tend towards 1 for a thickness of $\sim 130 \text{ nm}$ for the 86-day experiment on the solution face could correspond to the narrowing of the gel pores and consequently, would represent the beginning of clogging of porosity because if the pores radius decreases, the ratio between the volume and the surface of a pore also decreases, what leads to a lower ^{29}Si intensity. The differences between the profiles correspond to different transport properties. In fact, only the gel formed in contact of the solution for 1 day showed that the transport through the gel is limited by diffusion. These results are consistent with a previous study [14] that showed an evolution of the gel porosity and pores radius versus time leading to different textures for the gels.

The dissolution rate of borosilicate glass proposed by Grambow [15] is based on the silica hydrolysis reaction expressed by the following relation:



resulting in the expression for the glass dissolution rate [15]:

$$r = r_0 \left(1 - \frac{(\text{H}_4\text{SiO}_4)_{\text{int}}}{(\text{H}_4\text{SiO}_4)_{\text{sat}}}\right),$$

where $(\text{H}_4\text{SiO}_4)_{\text{int}}$ is the silicic acid activity at the reaction interface; $(\text{H}_4\text{SiO}_4)_{\text{sat}}$ is the silicic acid activity at saturation with respect to the glass.

Assuming that the saturation phase is amorphous silica, this leads to a $\text{H}_4\text{SiO}_4_{\text{sat}}$ value of 5.75 mM at 90°C [16]. In the 1-day experiment, the silicic acid activity was 4.17 mM, which would lead to a rate of $r_0/4$ instead of $r_0/10$ measured. In the 86-day experiment, after 28 days of leaching the silicon concentrations remained constant at $335 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ as did the pH, corresponding to a silicic acid activity of 4.60 mM and suggesting that the H_4SiO_4 saturation of solution was reached after 28 days. However, as the rate dropped to zero only after 39 days of leaching, the end of glass alteration cannot be related to saturation of the solution with respect to silicic acid. These two experiments show either that amorphous silica is not the phase controlling the glass dissolution or

that affinity is not the limiting mechanism. In the 1-day experiment, the ^{29}Si profiles on the glass powder and solution faces show that silicon penetrated into the gel and reached the pristine glass. In the 86-day experiment the profile on the solution face indicates that silicon diffused without difficulty to the pristine glass. As the glass dissolution rate was no longer measurable, this implies either clogging of the gel porosity at the gel/pristine glass interface, or the beginning of clogging of porosity at the gel/solution interface. Another hypothesis could be diffusion coefficient values in the gel equal to those measured in a solid (from 10^{-20} to $10^{-24} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) but these values can only be obtained at the reactive interface where water reacts with pristine glass. In this case, ^{29}Si should reach the gel/pristine glass interface but it is not what is observed.

The profile for the gel formed in contact with solution would suggest clogging of the porosity at the gel/pristine glass interface, whereas the gel on the glass powder face was clogged at the gel/solution interface. The two profiles for the 86-day experiment thus appear incoherent at first view because any clogging of porosity should occur at the same depth for two gels formed on a single glass specimen. However, the gel formed in contact with solution was six times thicker than the layer formed in contact with the glass powder, indicating a difference in the nature of the gels on each face of the monolith altered for 86 days (the same remark is also valid for the monolith altered for 1 day, but the difference in thickness was limited to a factor of 3 between the glass powder and solution faces). The gel compositions can be computed from profiles acquired for all the glass constituent elements (^{11}B , ^{23}Na , ^{28}Si , ^{40}Ca , ^{90}Zr) after correction for the ionization efficiency and natural isotopic abundance. In the 86-day experiment the gel formed in contact with solution contained 80 mol% SiO_2 while the gel formed in contact with glass powder contained 88%, confirming the difference in the nature of the two gels. The different profiles obtained for the two gels could thus be attributed to their different chemical compositions, with clogging of the gel porosity occurring in the gel with the highest silicon concentration. Given these results, it is likely that the onset of porosity clogging was observed near 130 nm in the gel formed in contact with solution. The silicon concentrations in the gels formed on the glass and solution faces in the 1-day experiment were 83% and 88%, respectively; this could account for the differences in the ^{29}Si profiles of the two gels. The profiles of the 1-day and 86-day experiments show that for closure of the gel porosity to occur, not only must the gel exhibit a high silicon concentration, but also the solution must be silicon-saturated (which was not the case for the 1-day experiment). The difference in the gel chemical compositions on opposite faces of the same monolith could be attributable to a local difference in the SA/V ratio. The glass powder thickness e in the reactor was about 4 mm. Assuming H_4SiO_4 was transferred from the glass powder to the leaching solution by diffusion, the diffusion time t for a mean distance of $e/2$ is $t \approx e^2/4D$, where D is the diffusion coefficient of silicic acid in water. Assuming a value of $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for D [17] the diffusion time is 11 min which can lead to a higher concentration inside the powder than in the solution. The glass monolith was placed directly on the powder, inhibiting the transport of chemical species from the glass powder into solution. The face in contact with the glass powder would therefore have been leached in contact with locally higher concentrations, especially for silicon, while the face in contact with the solution was altered with the silicon concentration analyzed in the reactor. This phenomenon is equivalent to leaching at a higher than average SA/V ratio for the powder face and lower than average for the solution face. Under these conditions the altered glass thickness should be less than the mean thickness determined from the boron concentration for the face in contact with glass powder, and greater on the face directly in contact with the solution. This is indeed what we observed on the boron profiles for the monoliths.

The ^{28}Si and ^{40}Ca profiles for the monolith used for the 86-day experiment (Fig. 7) show that the calcium and silicon concentrations were constant over the first 100 nm of the gel on the face in contact with solution. Conversely, on the face in contact with glass powder, the calcium concentration dropped and the silicon concentration increased significantly over the first 20 nm in which the clogging of the gel porosity probably occurred. Clogging of the gel porosity could thus occur by silicon precipitation on the gel surface when the solution becomes saturated with silicon. The clogging thickness would be very low, less or equal to 20 nm, according to the SIMS profiles.

When glass alteration was simulated at 80 cm^{-1} by a Monte Carlo method, the alteration front ceased to progress in the glass (Fig. 8). The resulting dense zone is clearly visible on the gel surface in the profiles obtained during alteration. The location of this zone at the gel/solution interface is consistent with the experimental observations. The equivalent thickness of the resulting gel (after the inhibition of further alteration) estimated from the boron released into solution was lower by about a factor of 2 than the value found experimentally. Simulations were also performed at different SA/V ratios between 20 cm^{-1} and 400 cm^{-1} . All the computations indicate the same glass behavior during leaching, i.e. glass alteration stops due to clogging of the gel porosity at the gel/solution interface. The calculations show that the higher the SA/V ratio, the smaller the altered glass thickness after closure of the porosity, as shown in Fig. 9.

These findings were used to determine the following empirical relation between the gel thickness l_c (in nm) after sealing and the SA/V ratio (cm^{-1}):

$$\text{SA}/V = \left(\frac{1430}{l_c} \right)^{2.0}$$

The gel thicknesses measured on the faces of the monolith altered for 86 days were 160 and 950 nm; according to the above relation this corresponds to SA/V ratios of 80 and 2 cm^{-1} . These values are merely indicative, but highlight the influence of the SA/V ratio on the altered glass thickness, which increases with the inverse square root of the SA/V ratio. This relation confirms that in our experiment the face in contact with the solution was leached at a lower SA/V ratio than the face in contact with the glass powder.

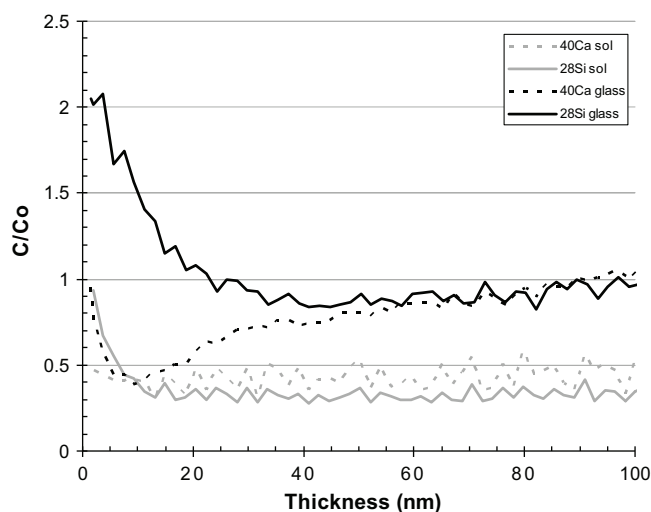


Fig. 7. Profiles of ^{28}Si and ^{40}Ca measured on solution side (sol) and glass powder side (glass) of the monolith of experiment 86d.

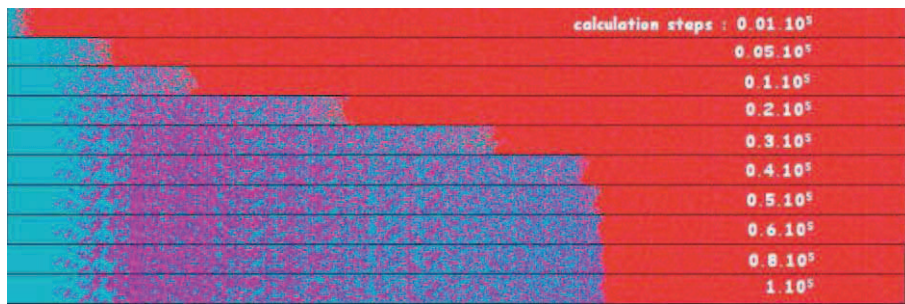


Fig. 8. Monte Carlo simulation of glass alteration ($SA/V = 80 \text{ cm}^{-1}$) with a representation of the longitudinal cross sections versus calculation time steps (indicated in blank for each section) of the altered glass (legend: H_2O , blue; Si, red; redeposited Si, violet; B, yellow; Zr, black). (For interpretation of the references in colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

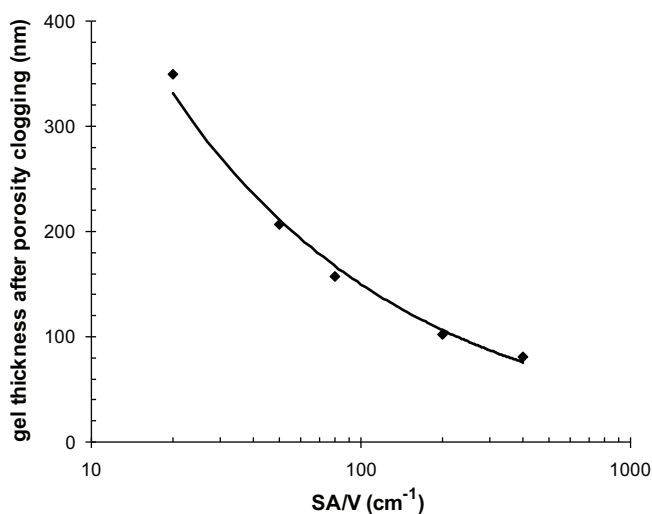


Fig. 9. Evolution of gel thickness after clogging versus SA/V ratio calculated with the glass alteration model based on the Monte Carlo method.

6. Conclusion

Prior leaching experiments with a 5-oxide glass (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO , ZrO_2) showed that under certain leaching conditions the glass dissolution rate dropped to zero after about one month. We investigated the cessation of leaching in this glass through leach tests at 90°C at a high glass-surface-area-to-solution-volume ratio ($SA/V = 80 \text{ cm}^{-1}$). After glass alteration stopped, the leaching solution was traced with ^{29}Si .

Obtaining a zero dissolution rate requires not only saturation of the solution with respect to silicic acid but also a very high silicon retention factor in the gel. The ^{29}Si profiles measured by ToF-SIMS along the thickness of the gel showed that the zero glass dissolution rate was due to clogging of the external gel porosity at the gel/solution interface.

Moreover, the two opposing faces of the monolith placed on the surface of the glass powder were not altered identically. The gel was much thinner on the face in contact with the glass powder than on the face directly in contact with solution. Monte Carlo simulations of glass alteration predict clogging of the glass porosity at the gel/solution interface, as observed experimentally. The simulations also indicate that the monolith face in contact with the glass powder was leached at an SA/V ratio higher than 80 cm^{-1} , while the SA/V ratio on the face directly in contact with solution was lower. The difference in the SA/V ratios – probably due to locally higher concentrations within the glass powder – accounts for the different altered glass thicknesses observed on the two faces of the test monoliths.

Acknowledgment

The authors are grateful to Laurent Dupuy (Biophy Research) for acquiring the ToF-SIMS elemental profiles on the glass monoliths.

References

- [1] P. Frugier, et al., MRS2005 Mat, Ghent, Belgium, 2005, p. 305.
- [2] T. Chave, P. Frugier, A. Ayrat, S. Gin, J. Nucl. Mater. 362 (2007) 466.
- [3] F. Delage, D. Ghaleb, J.L. Dussossoy, O. Chevalier, E. Vernaz, J. Nucl. Mater. 190 (1992) 191.
- [4] D. Rebiscol, P. Frugier, S. Gin, A. Ayrat, J. Nucl. Mater. 342 (1–3) (2005) 26.
- [5] C. Jegou, PhD thesis, University of Montpellier II, 1998.
- [6] S. Gin, C. Jegou, Water-Rock Interaction, Villasimius, Italy, 2001, p. 279.
- [7] B. Grambow, in: C.M. Jantsen, J.A. Stone, R.C. Ewing (Eds.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 44, 1985, p. 15.
- [8] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, Geochim. Cosmochim. Acta 70 (2006) 2577.
- [9] M. Aertsens, D. Ghaleb, J. Nucl. Mater. 298 (2001) 37.
- [10] F. Devreux, A. Ledieu, P. Barboux, Y. Minet, J. Non-Cryst. Solids 343 (2004) 13.
- [11] M. Arab, C. Cailleteau, F. Angeli, F. Devreux, L. Girard, O. Spalla, J. Non-Cryst. Solids 354 (2–9) (2008) 155.
- [12] N. Valle, PhD thesis, University of Nancy, 2000.
- [13] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, second ed., Clarendon, Oxford, 1975, p. 51.
- [14] L. Girard, M. Arab, O. Spalla, J. Colloid Interf. Sci. 319 (2008) 214.
- [15] B. Grambow, Waste Manage. II 20 (1986) 465.
- [16] H.C. Helgeson, Am. J. Sci. 267 (1969) 724.
- [17] C. Guy, J. Schott, Chem. Geol. 78 (1989) 181.

THE ROLE OF ZIRCONIUM IN THE GLASS AQUEOUS ALTERATION

C. Cailleteau, F. Angeli, S. Gin

*Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme, DEN/DTCD/SECM-CEA Valrhô, 30207 Bagnols
sur Cèze Cedex, France*

F. Devreux

Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau, France

O. Spalla

*Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire,
DSM/DRECAM/SCM-CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

Abstract: Zr-containing soda lime borosilicate glasses were prepared with the molar composition $(61-x)\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 4\text{CaO} - 18\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZrO}_2$ with $x = 0, 1, 2, 4, 8$. The dissolution of these glasses was studied by monitoring the leaching kinetics. The morphological evolution of the altered surface layer at the first steps of alteration was followed by small-angle X ray scattering (SAXS). The leaching kinetics and the morphological study of altered layer highlight the role of zirconium on the glass aqueous alteration. The alteration of Zr-containing glasses is much slower than for glasses without zirconium. However, the final degree of glass alteration as measured by the boron leached fraction is higher. The SAXS experiments show that the substitution of silicon by zirconium prevents the reorganization of the surface alteration layer.

Introduction

Understanding the water corrosion mechanisms of borosilicate glasses used as confinement matrices for the high-level activity nuclear waste is a requirement in order to predict their long-term behavior in geological disposal. Since actual glasses used for the confinement of nuclear waste contain about forty oxides, simple oxides glasses are usually studied to get a better understanding of the role of the different glass elements [1]. In contact with water, several mechanisms are responsible for the glass alteration [2]. First step corresponds to an interdiffusion mechanism, i.e., an ionic exchange between the protons of solution and the alkaline species contained in the glass [3] and the hydrolysis of ionic-covalent bonds of glass network in a congruent way [4]. Then, under static conditions (closed reactor), the alteration rate drops and the dissolution becomes incongruent. At this stage of alteration, a hydrated amorphous silica layer, known as the “gel” [5] forms at the surface due to the condensation of hydrolyzed silicon. For some glasses, the presence of this gel reduces significantly the release in solution of soluble glass elements (boron, sodium, calcium). This property strongly depends on the glass composition [6].

French inactive glass used as models for the confinement of high-level radioactive wastes contains 1.5% ZrO_2 . Zr is 6-coordinated in this glass [7]. During the alteration, the connectivity of Zr is not modified [8]. The zirconia is known to have a lower solubility than silica, which, at first sight, is expected to improve the chemical durability. Previous studies have been already carried out on glasses containing four or five oxides [9,10,11]. The presence of zirconium has been shown to slow down the leaching kinetics. For low zirconium content, the quantity of altered glass increases. This was explained as resulting from the delay in corrosion blocking caused by the slowing down of the altered layer restructuring. For high zirconium content, the presence of zirconium increases the durability by preventing the dissolution of neighboring atoms and the glass become practically insoluble. In parallel to the leaching kinetics, the morphology of

altered layer was studied by small-angle X-ray scattering (SAXS). The SAXS experiments have showed that during the first steps of alteration, the porous volume increases due to the dissolution of the glass network. Then, the ripening of the altered layer, especially the coalescence of pores due to the silicon dissolution-condensation mechanisms, leads to a decrease of the specific surface area. The zirconium modifies also the morphology of altered layer. The specific surface area increases and the pore size decreases with zirconium content. The zirconium also limits the shrinkage of altered layer. These previous studies were performed at high pH. The experiments reported in the present work have been performed at a lower pH in order to slow down the silicon dissolution-condensation dynamic and to get a better understanding of the relationship between the leaching kinetics and the layer morphology.

Experimental

Glass powder preparation

Five glasses were prepared by substituting increasing amounts of zirconia to silica. The glasses were synthesized by melting appropriate mixture of reagent grade SiO₂ (Sifracco), H₃BO₃ (Prolabo), Na₂CO₃ (Prolabo), CaO (Alfa Aesar) and ZrO₂ (Prolabo) at 1300°C in platinum-gold crucible. They were poured in square-shaped (25mm by 25mm) graphite crucible to be annealed at 600°C. Table 1 gives the molar composition as measured by ICP-AES. The glass rods were grounded using a planetary mill with tungsten balls and sieved to collect the size fraction 20 to 40 μm. The glass powders were washed with acetone to remove the fine particles. The specific surface areas of pristine glasses as measured by BET krypton adsorption were in the range 0.13-0.19 m².g⁻¹.

Glass leaching condition

The glass powders were altered at 90°C in closed Teflon containers. The mass of pristine glass ($m = 4$ g) and the volume of the solution ($V = 400$ ml) were chosen to achieve an initial glass surface area to solution volume ratio, SA/V , of 15 cm^{-1} . The alterations were performed at a fixed pH of 6.85 (measured at 90°C) by using tris-hydroxymethyl-aminomethane (TRIS) as buffering agent (0.2 mol.L^{-1}). The pH was in the range of 7.02 to 7.10 at the end of the alteration. The solution was sampled at different times to monitor the leaching kinetics. Silicon and calcium concentrations were measured by colorimetry. Sodium and boron concentrations were obtained by capillary electrophoresis. At the end of the kinetics, the concentrations were also measured by ICP-AES.

From the measured concentrations, one can obtain the leached fraction which is defined as the ratio between the mass of each element released in solution and the initial mass of this element in the glass:

$$LF(i) = \frac{C_i V}{w_i m} \quad (1)$$

where C_i (mg.L^{-1}) is the solution concentration of element i and w_i its mass fraction in the pristine glass.

Characterization of altered layer by SAXS

The small angle X-ray scattering setup has been described in detail elsewhere [11, 12]. X-ray source is a rotating molybdenum anode delivering high-energy monochromatic beam ($E=17.4$ KeV and $\lambda=0.709\text{nm}$) with flux intensity is about $12.10^6 \text{ counts.s}^{-1}$. This setup allows to cover the

range of scattering vector from 0.4 to 20 nm⁻¹.

Results and discussion

Leaching kinetics

Figure 1 displays the time evolution of the leached fraction of boron for the five glasses. Except for glass VZ8, the data can be fitted by the least squares method by the following expression:

$$LF(i,t) = LF^{max}(i) (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (2)$$

where $LF^{max}(i)$ is the final leached fraction and τ is the time constant of the kinetics, which characterizes the time to reach the steady-state. The glasses were altered during 125 days (VZ0), 173 days (VZ1), 173 days (VZ2), 132 days (VZ4) and 403 days (VZ8). The time evolution of $LF(\text{Na})$ is identical to that of $LF(\text{B})$. Since boron is completely soluble in the present experimental conditions, $LF(\text{B})$ can be used as a direct measurement of degree of alteration [13]. Its final value increases continuously with Zr content from 20% for VZ0 to 90% for VZ8. SEM observations of grain polished cross-sections of the altered glasses revealed the presence of an unaltered glass core and a gel crown (Figure 2), except for the VZ8 glass which appears as entirely altered. The gel thicknesses obtained from SEM observations coincide quite well with the value deduced from the final leached boron fraction.

The Si leaching kinetics data can be fitted by Eq. 2 for all the glasses. Figure 3 displays the leached fraction in silicon at the end of alteration. For the glasses with low Zr content (VZ0 to VZ2), $LF^{max}(\text{Si})$ is of the order of 5% corresponding to a concentration of 130-140 mg.L⁻¹. For the glass containing more than 2% of ZrO₂, $LF^{max}(\text{Si})$ decreases continuously down to 3.4 % corresponding to a concentration of 90 mg.L⁻¹ for VZ8. The Zr concentration in solution is very

weak (of the order of a few $\mu\text{g.L}^{-1}$). This shows that Zr-O-Si bonds are harder to hydrolyze than Si-O-Si bonds.

Figure 4 displays the variation of the time constant for silicon and boron as obtained from the fit of the kinetics by Eq. 2. For the VZ8 glass, the time constants have been calculated by considering the first 50 days. The time constants sharply increase with the zirconium content. Moreover, the time constant for boron is larger than the one for silicon and the difference increases with the Zr content. This means that the soluble elements are still released in solution after silicon has reached its equilibrium solubility and that the presence of Zr strongly decreases the kinetics. This causes a delay in the corrosion blocking that may explain the increase of the final degree of corrosion. The SAXS experiments reported in the next section will show that this is related to a morphological change of the altered layer.

Small Angle X ray scattering

For each glass, five SAXS experiments were carried out at different times in the course of the kinetics at times $t = \tau/4, \tau/2, \tau, 2\tau, 39$ days, and at the end of alteration, where τ is the boron time constant as obtained from the fit of the leaching kinetics by Eq. 2. Figure 5a displays the variation of the scattered intensity as a function of the scattering vector modulus for the VZ4 glass at different times. The increase with time of the scattered intensity reflects the growing of the porous network resulting from the progress of the glass alteration. To analyze these curves, one can tentatively fit the data by a power law: $I(q) \sim q^{-x}$. Figure 5b displays the variation of the exponent of the power law at the different times as a function of the Zr content. It appears to increase with the progress of the kinetics and to decrease with the Zr content.

For interpreting these results, one has to distinguish the scattering due to the structure of the

porous network from that due to the surface of the pores. The scattering by a structure having a (fractal) dimension D gives rise to power law $I(q) \sim q^{-D}$, whereas the scattering by a surface having a dimension D_s leads to $I(q) \sim q^{-6-D_s}$. Thus, exponents in the range 1 to 3 characterize the structure of the network (from linear to more or more ramified), and exponents from 3 to 4 the roughness of the pore surface, with the Porod law $I(q) \sim q^{-4}$ being the limit for smooth surface ($D_s=2$) [14,15].

The increase with time of the exponent thus reflects the progressive restructuring of the altered layer. At short times, one observes the low dimensional small-sized channels resulting from the departure of the soluble cations. Then, the porous network evolves towards larger structures due to the dissolution of silicon species. After silicon saturation, the silicon dissolution-condensation dynamics gives rise to a ripening of the altered layer, resulting in an increase of the pore sizes. Finally, for the glasses with low Zr content (VZ0 and VZ2), the pore sizes become large enough for reaching the surface scattering regime. The final surface remains rough for VZ2 ($D_s \sim 2.2$), whereas the Porod law is obtained for VZ0, allowing us to determine the specific surface area of the porous network, $\Sigma = 90 \text{ m}^2/\text{g}$. For the glasses with high Zr content, the surface scattering regime is not reached, even at long time. This shows that the presence of zirconium inhibits the restructuring of the altered layer and provides an explanation for the surprising increase of the final alteration degree with the zirconia content. These results contrast with those from experiments made on the same glasses altered at higher pH [11], where the Porod regime was always observed. The difference can be attributed to the fact that higher pHs increase the silicon dissolution rate and thus, speed up the restructuring of the altered layer.

Conclusion

The influence of zirconium on both leaching kinetics and altered layer morphology has been

studied for zirconium borosilicate glasses with varied compositions. The glasses have been altered in static conditions at constant temperature (90°C) and controlled pH (6.85 measured at 90°C). The zirconium slows down the initial alteration rate and delays the drop in alteration rate producing an increase of the final degree of alteration. Since zirconium oxide and hydroxide are much less soluble than silica, water cannot easily hydrolyze the Zr-O-Si bonds. Therefore, the presence of Zr prevents the dissolution of neighboring silicon. On the other hand, SAXS results show a decrease in the altered layer restructuring rate with the increase in the zirconium content. Indeed, the evolution from a porous network with rough ill-defined interfaces to smooth well-defined interfaces depends on the zirconium content. These experiments reveal a relationship between the drop in the alteration rate and the altered layer ability to reorganize. Interestingly, these results were predicted by Monte Carlo modeling, which simulates the alteration kinetics and the morphology of altered layer [16,17,18]. The modeling suggested that the clogging of porosity is responsible for the drop of the alteration rate. The simulations showed that the presence of an insoluble element prevents a complete closure of the porosity and partly inhibits the restructuring of the altered layer by limiting the dissolution of the neighboring atoms.

References

- [1] Jegou, C., Gin, S. & Larché, F., J. Nucl. Mat., 2000, 280, 216.
- [2] Hench, L.L. & Clark, D.E., J. of Non-Cryst. Solids, 1978, 28, 83.
- [3] Doremus, R.H., J. of Non-Cryst. Solids, 1975, 19, 137.
- [4] Noguès, J.L., PhD thesis, Université Montpellier II, 1984.
- [5] Gin, S., Mat. Res. Soc. Simp. Proc, 2000, 663, 207.
- [6] Gin, S. & Jégou, C., Water-Rock interaction proceeding, 2001, 1, 279.
- [7] Galois, L et al., J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(8), 2219.
- [8] Lobonova, M. et al, Mat. Res. Soc. Simp. Proc, 2002, 713, 571.
- [9] Ledieu, A., Devreux, F., Barboux ; P. & Minet, Y ; Nucl. Sci. Eng., 2006, 153, 285.
- [10] Spalla, O., Barboux, P., Sicard, L., Lyonnard, S. & Bley, F., J. of Non-Cryst. Solids, 2004, 347, 56.
- [11] Girard, L., Arab, M. & Spalla, O., submitted.
- [12] Spalla, O., Lyonnard, S.& Testard, F., J. Appl. Cryst.,2003, 36, 338.
- [13] Scheetz, B. E., Mat. Res. Symp. Proc., 1985, 44, 129.
- [14] Schaefer, D. W. & Keefer, K. D., Phys. Rev. Lett, 1986, 56, 2199.
- [15] Schmidt, P. W., J. Appl. Cryst., 1991, 24, 414.
- [16] Devreux, F., Barboux, P, Filoche, M. & Sapoval, B., J. Mat. Sci., 2001, 36, 1331.

[17] Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P. & Minet, Y., *J. Non Cryst. Solids*, 2004, 343, 13.

[18] Arab, M., Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Girard, L., & Spalla, O., submitted.

Glass	VZ0	VZ1	VZ2	VZ4	VZ8
SiO₂	61.4	60.4	58.9	56.5	51.3
B₂O₃	16.9	16.8	17.4	17.5	17.7
Na₂O	18.1	18.2	18.1	18.3	18.9
CaO	3.6	3.6	3.7	3.8	3.9
ZrO₂	0.0	1.0	1.9	3.9	8.2

Table 1. Molar composition of non-altered glasses

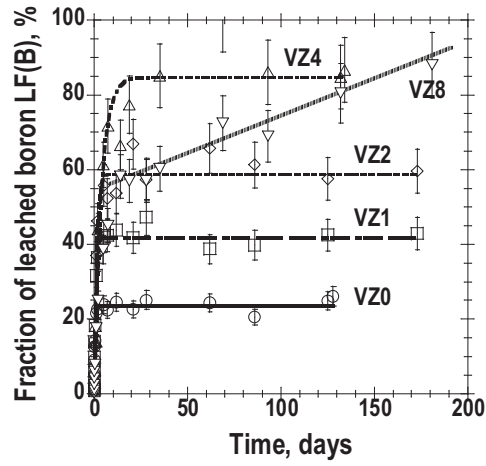


Fig. 1. Time evolution of leached fraction of boron for VZ0 glass (○), VZ1 glass (□), VZ2 glass (◇), VZ4 glass (△), VZ8 glass(▽)

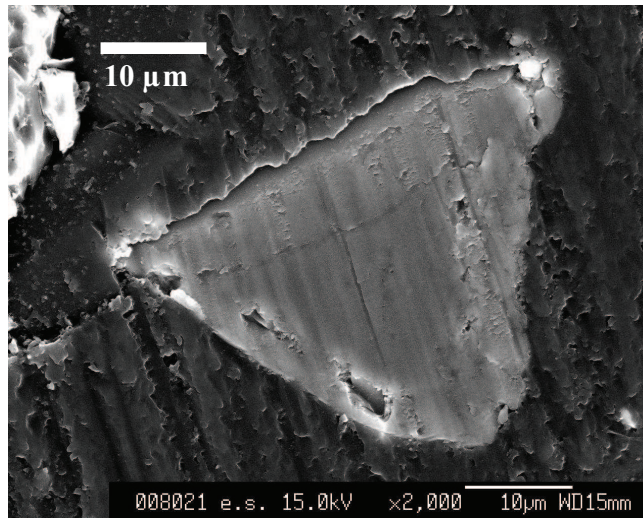


Fig. 2. SEM image of VZ2 glass grain polished cross-section at the end of alteration (173 days). An unaltered glass core and a gel crown are observed, SEM-SEI, x2000, JEOL JSM-6330.

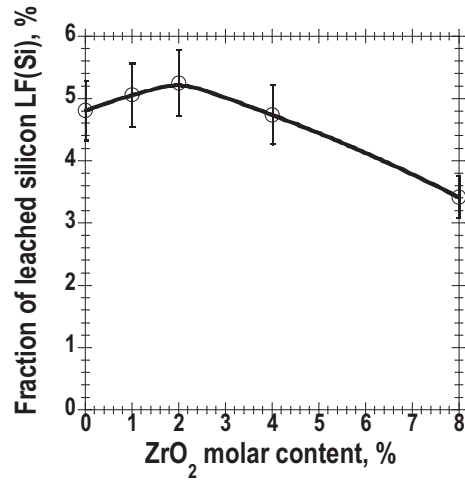


Fig. 3. Leached fraction in silicon at the end of alteration as a function of ZrO₂ content glass

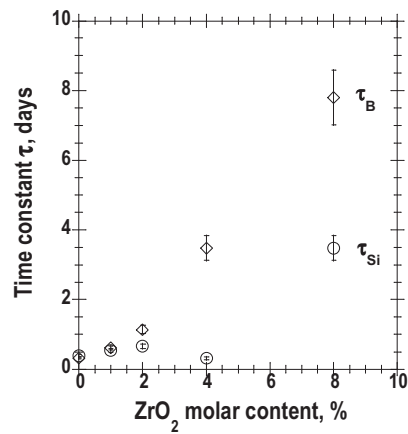


Fig. 4. Variation of time constants of the leaching kinetics τ for silicon (\circ) and boron (\diamond) as a function of the ZrO₂ glass content

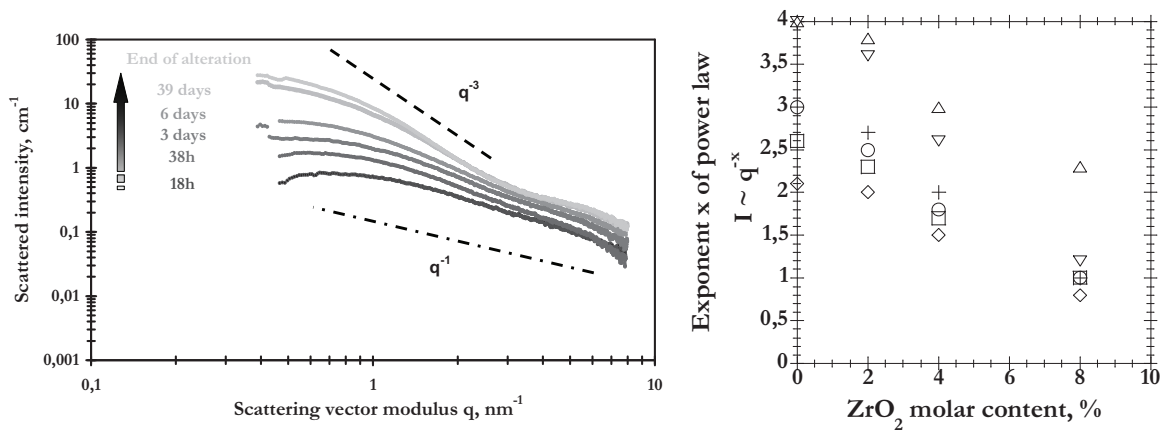


Fig. 5. a) SAXS absolute intensity versus scattering vector modulus for the glass VZ4 at different times (left). b) Variation of the exponent of the power law $I(q) \sim q^{-x}$ as a function of time $\tau/4$ (\diamond), $\tau/2$ (\square), τ (\circ), 2τ ($+$), 39 days (∇) and the end of alteration (\triangle) and ZrO₂ content glass (right).

Corrosion of aluminosilicate glasses in weakly acidic conditions: Is there a threshold for biosolubility ?

François Devreux, Céline Cailleteau, Philippe Barboix

Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, CNRS

91128 Palaiseau Cedex, France

Abstract: Series of aluminosilicate glasses have been synthesized with the nominal composition $(64-x) \text{SiO}_2 - x \text{Al}_2\text{O}_3 - 36 \text{Na}_2\text{O}$ with x varying from 9 to 19. They have been corroded in static conditions in a solution that mimics in a simplified manner the intracellular medium of the macrophage cells present in lung alveoli (37°C, pH 4.6, citric acid). The original and corroded glasses have been studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR. For the glasses with low alumina content, the network dissolves extremely slowly, but the release of sodium in excess is very fast. On the opposite, the glasses with high alumina content dissolve much more rapidly in a nearly congruent manner. The cross-over between the two behaviours occurs for $x = 14$, which corresponds to 35% of aluminium in the glass-former network. The sharp cross-over from slow to fast network dissolution is explained in terms of connectivity of the silica sub-network. Above a certain amount of alumina, the silicon sub-network is no more percolating and the glass disintegrates as colloids. The sharpness of the transition and the relatively low alumina content required for fast dissolution are related to a structural feature of the aluminosilicate glasses, namely the aluminium self-avoidance that decreases the connectivity of the silica sub-lattice.

Corresponding author: francois.devreux@polytechnique.fr

Introduction

The biosolubility of insulation glass fibers liable to be inhaled has to be an important concern in glass industry in order to avoid the repetition of the asbestos tragedy. Aluminosilicate glasses have recently attracted attention for the fabrication of insulation fibers, since it has been shown that glasses with high alumina content are more easily destroyed than the traditional stone wool fibers by the macrophage cells present in the alveoli of the lung [1]. This seems to be related to the low pH of the intracellular fluid of the phagolysosomes that makes aluminosilicates more soluble, and to the presence of organic acids that trap aluminium cations in solution through the formation of molecular complexes [2].

Presently, the biosolubility of the insulation fibers is controlled by exposing animals and making statistics on their expectation of life [3]. Thus, it would be interesting to dispose of scientific rules that can be used as guides for the fabrication of biosoluble fibers (for a recent review, see [4] and references therein). In the present paper, we study the dissolution of series of aluminosilicate glasses obtained by varying systematically the ratio alumina versus silica, with a view to determine whether it exists a definite threshold in the glass composition for the biosolubility of the fibers.

Experimental

Glass powder preparation

The nominal composition of the glasses is $(64-x) \text{SiO}_2 - x \text{Al}_2\text{O}_3 - 36 \text{Na}_2\text{O}$ with $x = 9, 11, 13, 15, 17$ and 19 . They are referred hereafter as Ax. The glasses were prepared by mixing appropriate amounts of silica, alumina and sodium carbonate. The fabrication involved an intermediate step at 1050°C for removing carbon dioxide and a final step at 1500°C for melting the glasses. The glasses were quenched by pouring onto a copper plate or by diving the platinum crucible in water when the viscosity was too high for pouring. Then, the glasses were ground into small pieces, mechanically milled in an agate mortar and screened to produce different size fractions. The fraction 80-120 μm was used in the leaching experiments. Table 1 gives the actual glass composition as measured by ICP-AES (Induced Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy), as well as the proportion of aluminium cations among the glass network formers, R_{Al} , and the number

of non-bridging oxygens per tetrahedron, R_{NBO} . The specific surface areas of the calibrated powders as measured by BET krypton adsorption are also given in Table 1.

Glass leaching conditions

The glasses have been corroded in conditions that mimic the physiological medium in a simplified manner. The temperature was fixed to 37°C and 0.5 mmol/l of tribasic ammonium citrate were introduced in the leaching solution, since it has been shown that the complexation of the dissolved aluminium cations by citric and other organic acids plays an important role in the dissolution of aluminosilicate fibers [2]. A constant pH value of 4.6, corresponding to the one of the macrophage intracellular fluid, was achieved by using an acetate buffered solution. The same solution preparation was used for the leaching of the six glasses, since it was observed that very slight pH deviations may induce strong variations in the dissolution rates. Ammonium salts were preferred to sodium salts with a view of monitoring the release of sodium in solution. 1 g of calibrated powder was cast into a bottle containing 450 ml of solution. Owing to the specific surface area of the powders (Table 1), this gives rise to an initial glass surface area to solution volume ratio, SA/V , of 1 cm⁻¹. This value was chosen for allowing us to observe the full kinetics up to the saturation within a reasonable period of time (from a few days to a few months depending on the dissolution rate).

The solutions were sampled at different times for analysis (typically 2 ml of solution). The intervals of sampling were adjusted to the progress of leaching. The sodium concentrations in solution were obtained by flame spectroscopy. The silicon concentrations were measured by colorimetric methods using a spectrophotometer. It was unfortunately not possible to measure the aluminium concentrations by colorimetry, probably because of the formation of an aluminium-citrate complex that inhibits the action of the colorant. This prevented us to obtain the full kinetics for the release of aluminium. However, a few points were obtained by performing ICP-AES analyses.

NMR

²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy measurements were performed at 93.84 and 73.54 MHz, respectively. The MAS rotation speed was 10 kHz. The pulse durations were 4 μs and 10 μs, and the repetition times 1 s and 100 s, for ²⁷Al and ²⁹Si respectively.

Results

Leaching kinetics

Fig. 1 displays the time evolution of the leached fractions of Si, Al and Na for the six glasses. The leached fraction is defined as $LF_i = (c_i V) / (f_i m)$, where c_i (g/L) is the measured concentration of the i cation in solution ($i = \text{Si, Al, Na}$), and f_i its mass fraction in the original glass. V is the solution volume (0.450 L) and m the initial mass of glass (1 g). Considering the leached fractions instead of the bare concentrations makes it possible to compare the leaching of the different cations in different glasses having different compositions. It should be remarked that the scale for the three cations is the same for the glasses A15, A17 and A19 (right side), whereas there is a factor 10 or 5 between Na on one hand, and Si and Al on the other hand, for the glasses A9, A11 and A13 (left side).

Several remarkable features can be extracted from the results: (i) the Si dissolution rate increases very rapidly with the aluminium content, (ii) Si and Al dissolve almost congruently, except in the glass A13, (iii) the initial dissolution of sodium is congruent with the one of the glass network formers for glasses with high alumina content (A15, A17 and A19), (iv) on the contrary, the extraction of sodium is very fast with respect to the network dissolution in glasses with low alumina content (A9, A11 and A13), and (v) there is an oversaturation of the solution in silicon for glasses A17 and A19.

²⁷Al and ²⁹Si NMR

Fig. 2 displays the ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectra of the glasses A11 and A17 before and after alteration. ²⁷Al NMR shows that aluminium is in tetrahedral coordination in the original glasses (chemical shift at 50 ppm). It remains in tetrahedral coordination in the altered A11, whereas part of the aluminium cations become octahedrally coordinated in the altered A17 (chemical shift at 0 ppm). This could be due to the precipitation of insoluble secondary phases, such as gibbsite or different types of clays. However, octahedral aluminium recently observed in the alteration of other aluminosilicate glasses was attributed to an *in-situ* transformation of the aluminium environment in the altered layer [5]. Moreover, the precipitation of secondary phases from dissolved species would be inhibited by the trapping of aluminium cation by citric acid. In both glasses, there is a small upfield shift of the 50 ppm line in corroded glasses.

The line shift is much more marked in ^{29}Si NMR. In glass A11, the whole line is shifted from -82 to -96 ppm. The same shift is observed in A17 but it concerns only 50% of the silicon atoms. The upfield shift of the ^{29}Si line reflects the recondensation of the network, which follows the departure of the sodium cations from the glasses. NMR spectra of the A9 and A13 glasses are similar to ones of A11, while those of A15 and A19 are similar to A17.

Discussion

There is clearly a parting of the glasses into two families, regarding both the dissolution kinetics and the structure of the altered glasses as revealed by NMR. Glasses A9 to A13 present an homogenous structural transformation as evidenced by NMR and by the fast release of about 80% of sodium. The 20% remaining sodium atoms are expected to play the role of charge-balancing cations for the AlO_4^- tetrahedrons. This transformation is followed by the slow dissolution of the network. On the contrary, the corrosion of glasses A15 to A19 begins as a fast congruent dissolution. However, sodium atoms continue to be extracted after silica saturation of the solution. As shown by NMR, a core of unaltered glass coexists with an altered surface layer. Interestingly, the release of sodium through this altered layer is much slower than through the unaltered A9 to A13 glass network.

The strong variation of the dissolution rate is actually the most interesting issue as far as the biosolubility is concerned. First, it should be noticed that it is not controlled by the degree of polymerisation of the network, since the dissolution rate increases as the number of non-bridging oxygens decreases (Table 1). Moreover, the fast extraction of the sodium cations from the weakly soluble glasses lead to a repolymerisation of the network as shown by the ^{29}Si NMR spectrum of glass A11 (Fig. 2). We suggest that the difference between glasses A15 to A19 (fast and congruent dissolution) and glasses A9 to A13 (slow and highly non congruent dissolution) is related to the connectivity of the silicon sub-lattice. When this sub-lattice becomes non percolating owing to the increase of alumina content, small clusters can be easily disconnected from the glass surface through the dissolution of the surrounding aluminium atoms. This is expected to lead to a disintegration of the glass as small colloids. This explanation is reinforced by the oversaturation of silicon observed in glasses A17 and A19 (Fig. 1). The silicon concentration first raises up to 80 mg/l for A17 and to 110 mg/l for A19 (which values are much higher than the silica solubility) before decreasing to more

usual values. The other glasses saturate more or less rapidly, but in a regular way, to 30 mg/l, which nearly corresponds to the equilibrium silica solubility in the present experimental conditions.

Percolation effects have been already invoked in the alteration of sodium borosilicate glasses [6-8], where the easily soluble boron cations play the same role as aluminium in the present case. The relevant parameter is the proportion of the soluble cations in the glass former network :

$$R_M = \frac{2 [M_2O_3]}{[SiO_2] + 2 [M_2O_3]}$$

where M can be either Al or B. As a matter of fact, there are two percolation transitions, one for the M sub-lattice at $R_M = p_c$, and an other one for the silicon sub-lattice at $R_M = 1 - p_c$. These transitions define three domains which present distinctive behaviours with respect to corrosion. At low M_2O_3 content ($R_M < p_c$), the clusters of directly connected M cations are finite in size, and thus the dissolution of M requires that of silica. In the intermediate domain ($p_c < R_M < 1 - p_c$), both sub-lattices are percolating and it is possible to remove selectively all the soluble cations without dissolving silica. Finally, at high M_2O_3 content ($R_M > 1 - p_c$), the silicon sub-lattice is no more percolating. The finite silica clusters can be separated from the glass as colloidal particles when the surrounding easily soluble cations are dissolved. In borosilicates, the first transition arises for $R_B \approx 0.40$ [7] and the second one was found around $R_B \approx 0.57$ [6]. Both results agree with a value of p_c of the order of 0.4. Interestingly, this value is close to the site percolation threshold for the diamond lattice ($p_c = 0.42$), which presents the best similarity with the glass network, since it has the same site coordination number of 4.

In the present case, the second transition seems to take place at a much lower aluminium content. The parting line between slow and fast dissolution, located between the glasses A13 and A15, leads to $R_{Al} \approx 0.35$ (instead of 0.57 for Boron). The difference may be explained by a structural feature of aluminosilicate glasses. As a matter of fact, in the standard percolation theory, the two species are supposed to be randomly distributed on the lattice sites. It is well-known that this is not true for the Si and Al cations in the aluminosilicate glasses. According to the Loewenstein's rule [9], there is an aluminium self-avoidance in these glasses. This is expected to increase the relative amount of Si atoms required for the percolation of the Si sub-lattice. In the case of perfect Al-avoidance, the proportion of Si-O-Si bondings is no more $1 - R_{Al}$, but $1 - 2R_{Al}$. Thus, the

percolation of the silicon sub-lattice is expected to disappear for $1-2R_{\text{Al}} < 0.42$, that is for $R_{\text{Al}} > 0.29$ (instead of 0.58 for random percolation). This is not too far from the experimental value, the difference being possibly explained by an incomplete Al-avoidance. Furthermore, the intermediate regime, where both sub-lattices are percolating, does not exist at all for perfect Al-avoidance, and should be quite limited in case of incomplete avoidance. It might correspond to glass A13, which is the alone glass to present non-congruent dissolution of Si and Al (Fig. 1). The almost absence of the intermediate regime may explain the sharp separation between soluble and insoluble glasses for aluminosilicates, whereas a soft transition is observed in borosilicates [6,7].

Conclusion

Aluminosilicate glasses have been leached in a solution that mimics the physiological medium of the lung. It turns out that the glasses present two distinct behaviours depending on their alumina content. Below a certain threshold (14% of alumina in our case), the dissolution is slow and highly non congruent. Above the threshold, it is fast and congruent. It is suggested that the threshold is related to the connectivity of the silica sub-network, which depends on the alumina/silica ratio and is decreased by the aluminium self-avoidance.

References

- [1] Guldberg M., Jensen S.L., Knudsen T., Steenberg T., Kamstrup O., *Reg. Toxicol. Pharmac.*, 2002, **35**, 217.
- [2] Steenberg T., Hjenner H.K., Jensen S.L., Guldberg M., Knudsen T., *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 2001, **74**, 97.
- [3] Hesterberg T.W., Miller W.C., McConnell E.E., Chevalier J., Hadley J.G., Bernstein D.M., Thevenaz P., Anderson R., *Fundam. Appl. Toxicol.*, 1993, **20**, 464.
- [4] Maxim L.D., Hadley J.G., Potter R.M., Niebo R., *Reg. Toxicol. Pharmac.*, 2006, **46**, 42.
- [5] Tsomaia N., Brantley S.L., Hamilton J.P., Pantano C.G., Mueller K.T., *Am. Mineral.*, 2003, **88**, 54.
- [6] Kinoshita M., Harada M., Sato Y., Hariguchi Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 783.
- [7] Ledieu A., Devreux F., Barboux P., Sicard L., Spalla O., *J. Non-Crist. Sol.*, 2004, **343**, 3.
- [8] Devreux F., Ledieu A., Barboux P., Minet Y., *J. Non-Crist. Sol.*, 2004, **343**, 13.
- [9] W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, 1954, **39**, 92.

Table 1

Name	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	R_{Al}	R_{NBO}	Σ (cm ² /g)
A9	54.8	8.70	36.5	0.24	0.77	368
A11	52.6	10.8	36.6	0.29	0.69	497
A13	52.0	12.6	35.5	0.33	0.59	497
A15	49.2	14.7	36.0	0.37	0.54	434
A17	46.0	16.0	38.0	0.41	0.57	429
A19	43.6	19.2	37.2	0.47	0.44	426

Table 1. Composition (mol.%) and specific surface area of the calibrated glass powders. R_{Al} is the proportion of aluminum in the glass former network, and R_{NBO} is the number of non-bridging oxygen per tetrahedron.

Figure 1

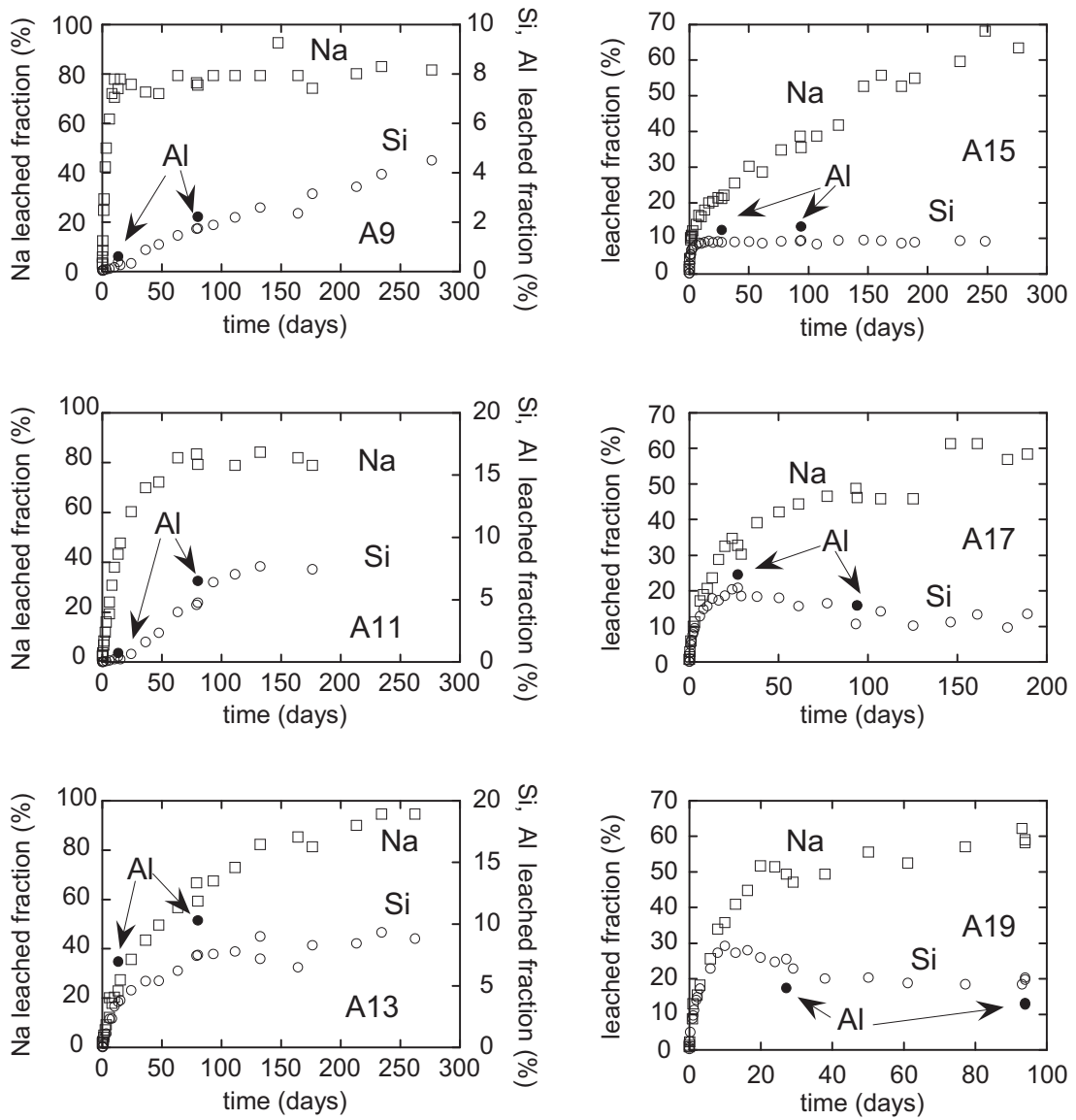


Fig. 1. Time evolution of the leached fractions of Si (open circle), Al (closed circle) and Na (open square) for the 6 glasses with increasing alumina content from 9% to 19%. Note that the time scale is different for glass A17 and A19, and that the Y-scale is not the same for Na (left) and Si and Al (right) for glasses A9 to A13.

Figure 2

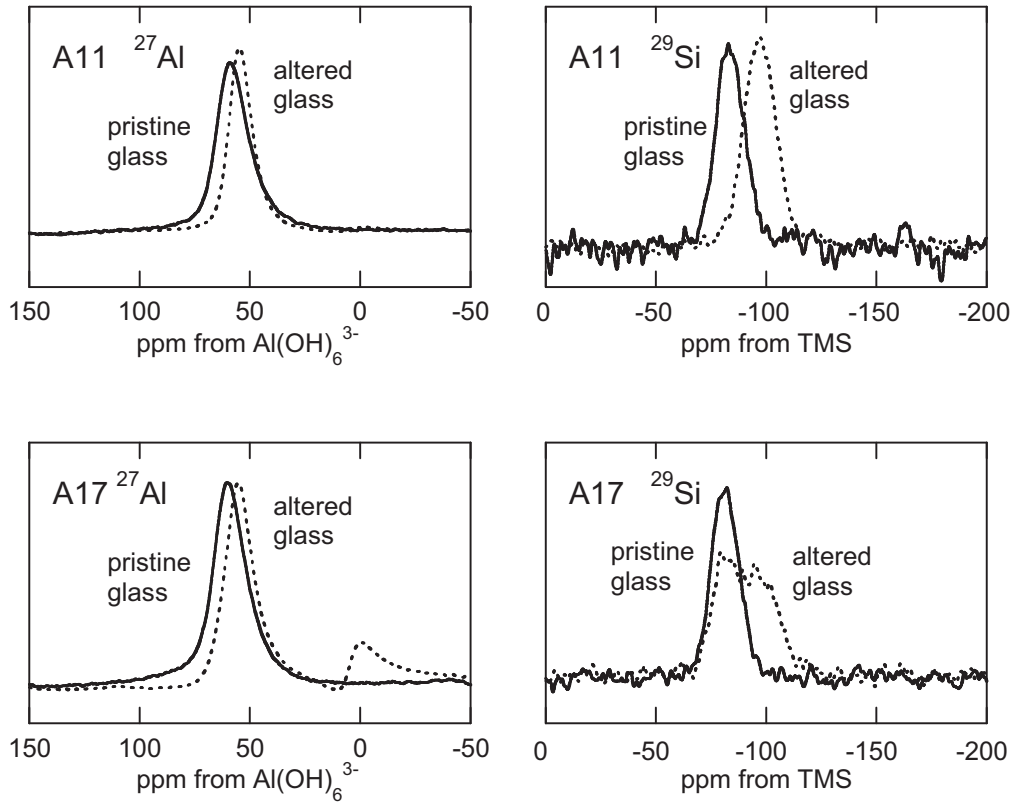


Fig. 2. ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectra of glasses A11 and A17 before (full line) and after (broken line) alteration.

Experimental Study and Monte Carlo Modeling of Calcium Borosilicate Glasses Leaching

Mehdi Arab¹, Celine Cailleteau¹, Frederic Angeli¹, and Francois Devreux²

¹CEA/DTCD/SECM/Laboratoire d'etudes du Comportement a Long Terme, CEA Centre Valrho, BP 17171, Bagnols-sur-ceze, 30207, France

²Laboratoire de Physique de la Matiere Condensee, CNRS & Ecole Polytechnique, Palaiseau Cedex, 91128, France

ABSTRACT

During aqueous alteration of glass an alteration layer appears on the glass surface. The properties of this alteration layer are of great importance for understanding and predicting the long-term behavior of high-level radioactive waste glasses. Numerical modeling can be very useful for understanding the impact of the glass composition on its aqueous reactivity and long-term properties but it is quite difficult to model these complex glasses. In order to identify the effect of the calcium content on glass alteration, seven oxide glass compositions (57SiO_2 $17\text{B}_2\text{O}_3$ $(22-x)\text{Na}_2\text{O}$ $x\text{CaO}$ 4ZrO_2 ; $0 < x < 11$) were investigated and a Monte Carlo model was developed to describe their leaching behavior. The specimens were altered at constant temperature ($T = 90^\circ\text{C}$) at a glass-surface-area-to-solution-volume (SA/V) ratio of 15 cm^{-1} in a buffered solution (pH 9.2). Under these conditions all the variations observed in the leaching behavior are attributable to composition effects. Increasing the calcium content in the glass appears to be responsible for a sharp drop in the final leached boron fraction. In parallel with this experimental work, a Monte Carlo model was developed to investigate the effect of calcium content on the leaching behavior especially on the initial stage of alteration. Monte Carlo simulations performed with this model are in good agreement with the experimental results. The dependence of the alteration rate on the calcium content can be described by a quadratic function: fitting the simulated points gives a minimum alteration rate at about 7.7 mol% calcium. This value is consistent with the figure of 8.2 mol% obtained from the experimental work. The model was also used to investigate the role of calcium in the glass structure and it pointed out that calcium act preferentially as a network modifier rather than a charge compensator in this kind of glasses.

INTRODUCTION

Monte Carlo modeling methods can be very useful for simulating glass alteration [1]. A model based only on hydrolysis and recondensation mechanisms was proposed by Devreux [2-4] in which the glass is constructed on a lattice of tetrahedral sites (cristobalite). The network-forming atoms (Si, Al, B) are first randomly distributed over the lattice points in proportions corresponding to the simulated glass composition. Sodium atoms are then distributed in the glass; they may be charge compensators (near aluminum atoms and tetracoordinated boron atoms) or network modifiers creating nonbridging bonds between two silicon atoms.

The element reactivity is specified by dissolution probabilities that depend on the type and coordination number of each atom, and by condensation probability depending on the atom type and concentration. This model has been used to simulate the alteration kinetics and the altered layer morphology of four-component glasses (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3) [2-4].

Our work consisted in developing this model by adding new elements in the glass. Zirconium was added at coordination number VI as classically observed in this type of composition [5] and calcium was placed in charge-compensating or network-modifying positions. The principal changes to the Monte Carlo simulation model are first discussed. The results of simulations obtained for a series of glasses with variable calcium concentrations and comprising five oxides (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO , ZrO_2) are then compared with experimental leaching results.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL OVERVIEW

Computer glass structure

The glass model was prepared as described by Devreux et al. [2] with the addition of zirconium and calcium atoms. Oxygen atoms are not explicitly taken into account in the model. In this model zirconium atoms are only considered with a coordination number of VI. Indeed, there is no evidence of the existence of ZrO_8 polyhedra in solid borosilicate glasses [5], as it is usually observed in silicate glass melts [6]. Zirconium atoms at coordination number VI are randomly distributed over hexavalent positions; the sites capable of accommodating a 6-coordinate zirconium atom while maintaining the first-neighbor coordination numbers are the midpoints of the edges of the basic unit cell of the cubic lattice on which atoms are distributed. Three bonds between network formers must be broken to maintain the coordination number of each element. Each zirconium atom is associated with two positive charges (calcium or sodium ions) to ensure the electroneutrality of the system (Figure 1).

The network-modifying cations (Na or Ca) are added by identifying Si-Si pairs in the glass network and breaking the bond between two neighboring sites (creating nonbridging bonds). All the elements in the resulting glass are at the appropriate coordination number.

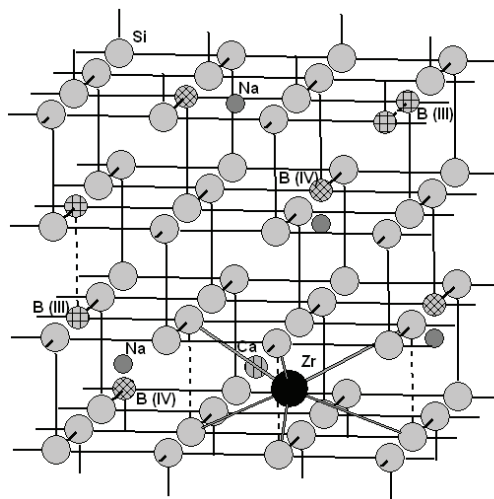


Figure 1. Computer glass structure (broken lines indicate broken bonds to maintain the element coordination numbers).

Element reactivity

The reactivity of the different atoms with respect to water is determined by their nature and connectivity, but also by the type of first neighbors. The model assumes there is no diffusion within the solid (glass). Conversely, diffusion in the liquid (water) occurs at an infinite rate, implying uniform concentrations in solution. Elements can either be dissolved or redeposited at the glass/water interface. Three categories of glass constituent oxides are discriminated according to their solubility: soluble (boron, sodium and calcium), sparingly soluble (silicon) and insoluble (zirconium). The case of silicon, sodium and boron atoms has already been described [2-4]. The soluble oxides dissolve as soon as they have a water molecule for neighbor and are not subsequently redeposited; it is therefore unnecessary to set a parameter to manage the dissolution of calcium oxide. No special parameters are used for the reactivity of zirconium atoms, considered insoluble and therefore not directly entering solution. Nevertheless, zirconium can be transferred from the glass into solution if all the neighboring atoms around a zirconium atom have been dissolved.

Conversely, both these elements affect the dissolution probabilities of their neighbors. The hardening effect of zirconium is taken into account by a multiplication factor f_{Zr} . The dissolution probability of silicon neighbors of a zirconium atom is multiplied by f_{Zr} . As the factor is assigned a value of less than 1, the first neighbors of a zirconium atom are more difficult to dissolve. The same method is used to account for the effect of calcium using the parameter f_{Ca} , with a value greater than 1. The dissolution probability of a silicon atom is determined by the following formula:

$$w_{Si(i,j,k,l)} = f_{Ca}^l \cdot f_{Zr}^k \cdot f_B^j \cdot w_{(i+j+k+l)} \quad (1)$$

where $w_{Si(i,j,k,l)}$ is the dissolution probability of a silicon atom with neighbors i silicon atoms, j boron atoms, k zirconium atoms and l calcium atoms; f_{Ca} , f_{Zr} , f_B are the multiplication factors used to take into account each type of first-neighbor atom, and $w_{(i,j,k,l)}$ is the dissolution probability of a silicon atom having only silicon atoms for neighbors. Moreover in case of Ca clusters (at least 2 Ca atoms creating non bridging oxygen carried by two adjacent Si atoms), these dissolution probability were increased by multiplying f_{Ca} by 2.

Leaching

A series of seven glasses with molar compositions $57SiO_2-17B_2O_3-(22-x)Na_2O-xCaO-4ZrO_2$ ($x = 0,1,2,4,8,9,11$) were fabricated by mixing silica, boric acid, sodium carbonate, calcium carbonate and zirconia. The oxide mixtures were melted for 3 hours in platinum-gold crucibles at $1300^\circ C$, then poured into graphite crucibles and annealed for 1 hour at $600^\circ C$. The resulting glass rods were then crushed, ground in a planetary ball mill, and sieved to separate different particle size fractions. The fractions between $20 \mu m$ and $40 \mu m$ were washed in acetone to silt out the finest particles. The glass powder alteration conditions were selected to allow direct comparison between the experimental results and computer simulations: the experiments were all carried out at $90^\circ C$ in a buffered leaching medium (aqueous solution of tris-hydroxymethyl-aminomethane at pH 9.2 at $25^\circ C$) to limit the pH variations; the leaching solution volume was determined by selecting a glass-surface-area-to-leaching-solution-volume (SA/V) ratio of 15 cm^{-1} in order to ensure a reasonable alteration time. All these conditions made it possible to use constant reactivity parameters in the numerical simulations and to examine only the effects due to glass composition variations. The alteration solutions were analyzed by ICP-AES spectroscopy using a Jobin Yvon JY 66 P spectrometer.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the leached boron fractions versus time. A rapid drop in the alteration rate was observed for all seven glass compositions tested, allowing the data points to be approximated by a first-order kinetic law (Figure 2a):

$$LF_B(t) = LF_B^* \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_B}} \right) \quad (2)$$

where LF_B^* is the final boron leached fraction and τ_B is a time constant.

Increasing the calcium content in the glass resulted in a lower final leached boron fraction LF^* . It may be noted that the reduction in the final leached fraction was nonlinear. This phenomenon occurred together with a variation in the initial alteration rate that can be estimated by fitting very first experimental points with a linear function. These parameters are indicated in Table I. This linear fit allows the evaluation of a dissolution rate taking into account not only the dissolution of the glass network but also the recondensation of dissolved species. It will allow us to make a direct comparison between the dissolution rate deduced from Monte Carlo modeling and the experimentally deduced rate. Increasing the calcium content in the glass resulted in a lower initial alteration rate up to about 8% calcium (figure 2b); at higher Ca concentrations the initial alteration rate was observed to rise again. For this type of glass there thus appears to be an optimum Ca concentration (8.2 mol. %) capable of ensuring the lowest possible initial alteration rate.

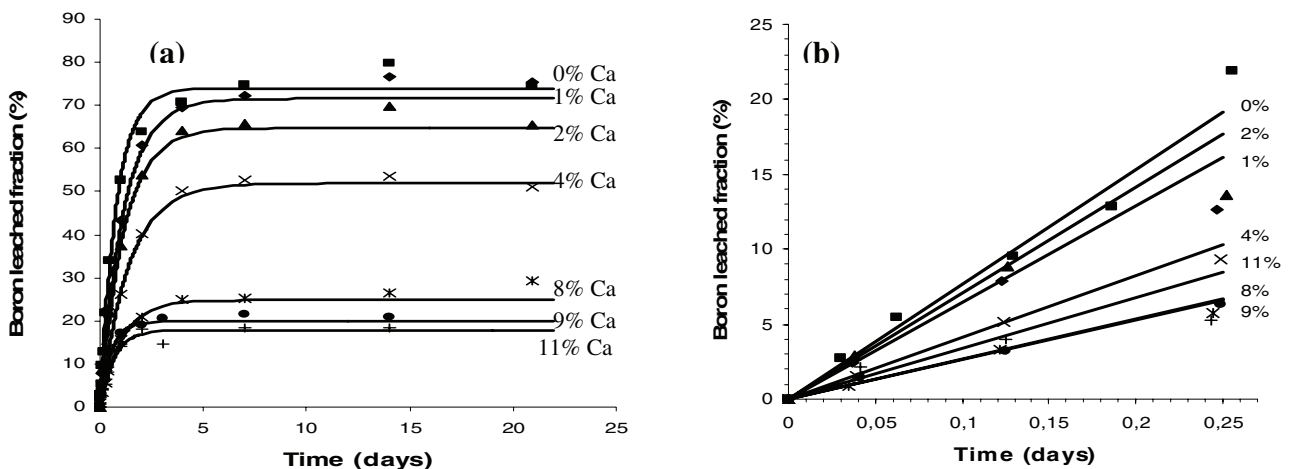


Figure 2. Leached boron fraction determined experimentally versus time. The solid curves in (a) were obtained by fitting the parameters of equation (1) over the data points and in (b) by fitting a linear function over the first experimental points (before 0.125 days).

The existence of an optimum concentration was revealed by Monte Carlo simulations of the alteration of this type of glass. Experiments were initially carried out on the first five compositions in this series, and the results were used to optimize a parameter set to simulate the alteration behavior of these glasses. We then simulated the alteration of this series of glass compositions for concentrations ranging from 0 to 12%. The simulations showed a variation in the initial alteration rate depending on the Ca concentration described by a quadratic equation.

Two additional glass compositions (9 and 11% Ca) were then altered experimentally to confirm this observation.

Table I. Initial alteration rates obtained by Monte Carlo simulations (arbitrary units) and parameter values inferred from the data points using equation (2) and a linear function.

CaO content (mol.%)	Slope mod (arb. units)	$\tau_B \text{ exp}$ (days)	$LF^* \text{ exp}$ (%)	Experimental slope (days ⁻¹)
0	7.05	0.78	73.9	0.77
1	6.32	1.13	71.5	0.64
2	6.45	1.15	64.7	0.71
3	5.77	–	–	–
4	5.25	1.39	51.9	0.41
6	5.17	–	–	–
8	4.95	1.05	24.8	0.27
9	5.00	0.53	19.8	0.26
10	5.21	–	–	–
11	5.37	0.67	17.8	0.34
12	5.60	–	–	–

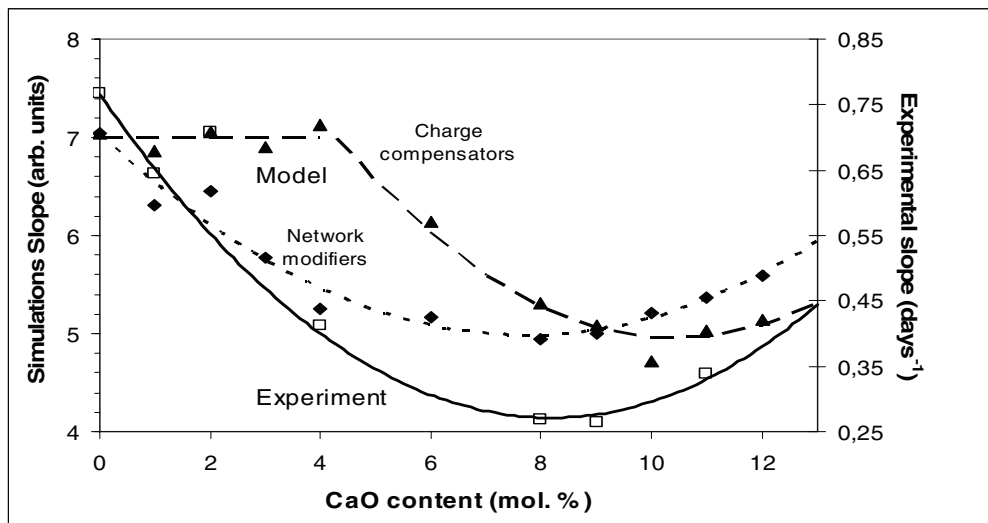


Figure 3. Experimental (\square) and simulated (\blacklozenge :Ca is used as network modifiers; \blacktriangle :Ca is used as charges compensators) initial alteration rates versus Ca content.

Figure 3 shows the initial alteration rates versus the Ca content in the glass obtained by simulation and inferred from the experiments. The Ca content corresponding to the minimum initial alteration rate was determined from the simulations to be 7.7 mol%. This is in excellent agreement with value of 8.2% determined from the experimental observations.

This behavior has already been observed on glass with more simple compositions and without boron [7-11]. Increasing the calcium content in the glass implies an increasing numbers of calcium atoms compensating nonbridging oxygen (NBO). Moreover silicon atoms belonging to Si-O-Ca-O-Si groups are more difficult to dissolve than those in Si-O-Na Na-O-Si groups so

that initial dissolution rate decrease; above 8% Ca in the glass, percolation pathways may form, making calcium-loaded glass easier to dissolve by creating easy access for water molecules. Moreover these Monte Carlo simulations are helpful to investigate the role of Ca atoms in the glass structure. Indeed figure 3 shows the influence of using Ca atoms as charge compensators or as network modifiers. If Ca atoms are placed in the structure to compensate the two positive charges held by zirconium atoms, no effect could be observed on the initial alteration rate until 4% Ca in the glass. Above 4% Ca content all Zr atoms are compensated by a calcium atom and the calcium excess is responsible for modifying the glass structure by forming NBO and then having an impact on the glass alteration by decreasing its dissolution rate. The optimal Ca content is then found around 10.4 mol. %. Decreasing the proportion of Ca atoms used as charge compensators in the structure resulted in a decrease of the optimal Ca content value until 7.7%. The experimental value of 8.2mol. % is perfectly reproduced by Monte Carlo modeling when 10% of Ca atoms are used as charge compensators. These results are confirmed by recent NMR experiments [12] showing the existence of preferential compensation mechanisms of sodium with respect to boron and zirconium rather than calcium in the glass.

CONCLUSIONS

The alteration behavior of glass comprising five oxides (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO , ZrO_2) was studied during static leach tests. The experimental results obtained on an initial series of five glass compositions shed some light on the beneficial effect of calcium on the aqueous alteration behavior of this type of glass: the higher the calcium content in the glass, the smaller the final leached boron fraction. These experimental results were used to develop a Monte Carlo code simulating glass alteration. The new model proved very useful for supplementing our experimental study. The model identified the existence of an optimum calcium concentration with respect to the initial alteration rate. This calcium concentration was confirmed by further experimental results on two additional glass compositions selected on the basis of the simulation findings. This model was also used to investigate the glass structure and showed preferential compensation mechanisms of sodium with respect to zirconium. Ca atoms are mainly (90%) network modifiers in these kind of glass.

REFERENCES

1. M. Aertsens and D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* **298**, 37 (2001).
2. F. Devreux, A. Ledieu, P. Barboux and Y. Minet, *J. Non Cryst. Solids* **343**, 13 (2004).
3. A. Ledieu, F. Devreux, P. Barboux and Y. Minet, *Nucl. Sci. Eng.* **153**, 285 (2006).
4. F. Devreux, A. Ledieu, P. Barboux and Y. Minet, *J. Non Cryst. Solids* **343**, 13 (2004).
5. L. Galois, E. P  legrin, M.-A. Arrio, P. Ildefonse, G. Calas, D. Ghaleb, C. Fillet and F. Pacaud, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2219 (1999).
6. F. Farges, C.W. Ponader, G.E. Brown, *Geochim. Cosmo. Acta*, **55**, 1563 (1991).
7. M.A. Rana and R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glass.* **2**, 196 (1961).
8. B.M.J. Smets, M.G.W. Tholen and T.P.A. Lommen, *J. Non Cryst. Solids* **65**, 319 (1984).
9. J.O. Isard and W. Müller, *Phys. Chem. Glass.* **27**, 55 (1986).
10. D.E. Clark, M.F. Dilmore, E.C. Ethridge and L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 62 (1976).
11. F. Angeli, D. Boscarino, S. Gin, G. Della Mea, B. Boizot and J.C. Petit, *Phys. Chem. Glass.* **42**, 279 (2001).
12. F. Angeli, M. Gaillard, T. Charpentier, P. Jollivet and C. Cailleteau, *J. Non Cryst. Solids*, submitted.