Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations Monte Carlo

Aurélien Ledieu

▶ **To cite this version:**

Aurélien Ledieu. Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations Monte Carlo. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2004. Français. NNT : . tel-00008627

HAL Id: tel-00008627

https://pastel.hal.science/tel-00008627

Submitted on 2 Mar 2005

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 Aurélien Ledieu

Altération par l'eau des verres borosilicatés :

Expériences, modélisation et simulations Monte Carlo.

Thèse soutenue le 04 octobre 2004 devant le jury composé de :

- Stéphane ROUX	Président
- Caroline MELLOT-DRAZNIEKS	Rapporteur
- Francis LARCHÉ	Rapporteur
- Pierre VAN ISEGHEM	Examinateur
- Yves MINET	Examinateur
- François DEVREUX	Directeur de thèse
- Philippe BARBOUX	Invité
- Stéphane GIN	Invité

Thèse présentée pour obtenir le grade de :

Docteur de l'École polytechnique

Spécialité : Sciences des Matériaux

par Aurélien Ledieu

Altération par l'eau des verres borosilicatés :

Expériences, modélisation et simulations Monte Carlo.

Thèse soutenue le 04 octobre 2004 devant le jury composé de :

- Stéphane ROUX	Président
- Caroline MELLOT-DRAZNIEKS	Rapporteur
- Francis LARCHÉ	Rapporteur
- Pierre VAN ISEGHEM	Examinateur
- Yves MINET	Examinateur
- François DEVREUX	Directeur de thèse
- Philippe BARBOUX	Invité
- Stéphane GIN	Invité

Résumé de la thèse

Cette thèse s'intéresse au comportement en présence d'eau de poudres de verres borosilicatés de composition variable. L'originalité de ces travaux réside dans la complémentarité entre expériences et simulations numériques. Ils s'inscrivent plus généralement dans la problématique du comportement à long terme des verres de confinement des déchets nucléaires.

Dans un premier temps, nous avons étudié des verres contenant uniquement un mélange d'oxydes de silicium, de bore et de sodium. Les cinétiques d'altération montrent que la vitesse et le degré final de l'altération dépendent de la teneur initiale en bore selon un mécanisme de percolation. Il a été observé qu'une pellicule se forme à la surface du verre et que, pour certaines compositions, celle-ci est responsable d'un arrêt de l'extraction des espèces solubles (bore et sodium). Ce « gel d'altération » est caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN) et diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).

D'autres éléments ont ensuite été ajouté à la composition borosilicatée initiale. Nous montrons ainsi que la présence d'oxydes de calcium, de zirconium et d'aluminium perturbe fortement la vitesse et le degré final d'altération et qu'il n'est plus possible d'interpréter le comportement de ces verres par la seule percolation du bore.

En parallèle, nous avons développé un modèle théorique simple, basé sur la dissolution-recondensation des espèces peu solubles, pour décrire l'altération par l'eau des verres borosilicatés. L'utilisation de simulations numériques de type Monte Carlo sur réseau teste les concepts de percolation du sous-réseau de bore, de réactivité locale des éléments peu solubles, ainsi que de mûrissement de la texture poreuse du gel. Ce modèle est validé explicitement sur les verres à trois oxydes (Si, B et Na) par confrontation directe avec les expériences. Il est ensuite étendu au cas des verres de composition plus complexe (verres au zirconium et à l'aluminium). Au moyen d'hypothèses simples, nous parvenons alors à interpréter qualitativement le comportement paradoxal de ces verres à quatre oxydes.

Ces travaux montrent principalement qu'il est possible d'expliquer le comportement en présence d'eau d'un verre de composition donnée par la compétition entre deux mécanismes primordiaux, qui sont l'extraction des éléments solubles et la reconstruction du gel d'altération.

Abstract

This work is concerned with the corrosion of borosilicate glasses with variable oxide contents. The originality of this study is the complementary use of experiments and numerical simulations. This study is expected to contribute to a better understanding of the corrosion of nuclear waste confinement glasses.

First, the corrosion of glasses containing only silicon, boron and sodium oxides has been studied. The kinetics of leaching show that the rate of leaching and the final degree of corrosion sharply depend on the boron content through a percolation mechanism. For some glass contents and some conditions of leaching, the layer which appears at the glass surface stops the release of soluble species (boron and sodium). This altered layer (also called the gel layer) has been characterized with nuclear magnetic resonance (NMR) and small angle X-ray scattering (SAXS) techniques.

Second, additional elements have been included in the glass composition. It appears that calcium, zirconium or aluminum oxides strongly modify the final degree of corrosion so that the percolation properties of the boron sub-network is no more a sufficient explanation to account for the behavior of these glasses.

Meanwhile, we have developped a theoretical model, based on the dissolution and the reprecipitation of the silicon. Kinetic Monte Carlo simulations have been used in order to test several concepts such as the boron percolation, the local reactivity of weakly soluble elements and the restructuring of the gel layer. This model has been fully validated by comparison with the results on the three oxide glasses. Then, it has been used as a comprehensive tool to investigate the paradoxical behavior of the aluminum and zirconium glasses : although these elements slow down the corrosion kinetics, they lead to a deeper final degree of corrosion.

The main contribution of this work is that the final degree of corrosion of borosilicate glasses results from the competition of two opposite mechanisms : the rapid extraction of the soluble species and the reconstruction of the passivating altered layer.

Merci - Danke - Thanks - Grazie - Gracias - Спосибо

Hergé, *Le lotus bleu*

Ma décision de faire une thèse a été prise en math sup'. Cette révélation, je la dois à mes professeurs de l'époque, et plus particulièrement à deux d'entre eux, Claude Lapeyre et Daniel Lazet, enseignant respectivement la chimie et les mathématiques.
Même lors de mon passage en école d'ingénieurs, rien ni personne n'a réussi à pervertir ce vœux pieux. Pire, certains de mes enseignants m'ont même encouragé à suivre cette voie. Parmi eux, Claudine Hermann a été une militante de la première heure. D'autres ont même réussi à me convaincre de plâtaliser trois ans de plus, après une brève incursion sur le campus de Jussieu.
C'est un peu grâce à (ou à cause de ?) tous ces enseignants passionnés que je suis arrivé jusqu'ici. Merci à tous ceux-là du fond du cœur.

Cette thèse de doctorat s'est donc déroulée au laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'École polytechnique. La thèse a été financée par la Direction de l'Énergie Nucléaire du Commissariat à l'Énergie Atomique. Mes travaux ont été attentivement suivis au Laboratoire d'études du Comportement à Long Terme du CEA de Marcoule.
Je remercie Michel Rosso, directeur de PMC, et Stéphane Gin, chef du LCLT, d'avoir fait en sorte que mon apprentissage du monde de la recherche se déroule dans d'excellentes conditions.
En remerciant Bernard Sapoval, l'initiateur à PMC de l'activité altération des verres, et Étienne Vernaz, conseiller scientifique au Département de Traitement et de Conditionnement des Déchets du CEA de Marcoule, j'espère atteindre toutes les personnes

qui ont rendu possible et fructueuse cette collaboration scientifique entre Marcoule et Palaiseau.

Je tiens maintenant à exprimer ma gratitude à Caroline Mellot-Draznieks et à Francis Larché qui m'ont fait l'honneur de rapporter mes travaux de thèse. Les autres examinateurs, Pierre Van Iseghem et Stéphane Roux, ne sont pas moins méritants par leurs remarques et leurs critiques. Qu'ils reçoivent aussi toute ma gratitude.

Mes travaux de thèse ont été activement et pédagogiquement encadrés à PMC par François Devreux et Philippe Barboux. L'enseignement que j'ai reçu dépasse largement le cadre scientifique et technique de la thèse. Leur rigueur, tranquille mais exigeante, et la confiance qu'ils m'ont d'emblée accordée m'ont mis sur la voie de la maturité scientifique. J'aime dire que c'est grâce à eux que j'ai compris qu'il est souvent plus difficile de bien formuler un problème que de résoudre les énigmes qu'il génère, si complexes qu'elles puissent être.

Je n'oublierai pas non plus mon encadrant préféré du CEA, Yves Minet, dont la prévenance et la disponibilité ont souvent anticipé mes besoins et mes interrogations.

Plusieurs autres personnes ont joué un rôle important dans mes aventures scientifiques.

Il s'agit tout d'abord de Lorette Sicard, dont les encouragements et les conseils m'ont beaucoup aidé et grandement motivé. Avec cela, je vais aussi regretter terriblement son merveilleux tiramisu.

À Marcoule, ce sont Pierre Frugier, mais aussi Nicole Godon, Isabelle Ribet, Jean-Marc Delaye, Dominique Ghaleb, Jean-Éric Lartigue et Patrick Jollivet, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à discuter et à réfléchir aux différentes interactions expérimentales ou numériques possibles. Évidemment, sans Diane Rebiscoul et Patrick Ganster, je ne me serais pas intégré si vite et si bien au CEA Marcoule. Notre immédiate complicité a toujours été un plus lorsqu'il s'est agit de travailler ensemble.

Les mesures de diffusion de rayons X présentées dans le manuscrit ont été intégralement effectuées au CEA de Saclay. Je remercie Olivier Spalla, chef du laboratoire des rayons X du Service de Chimie Moléculaire, de m'avoir très chaleureusement accueilli dans son équipe et de m'avoir formé à la technique du SAXS. Merci aussi à Olivier Taché et Antoine Thill d'avoir toujours trouvé du temps pour répondre à mes questions de béotien sur l'appareillage et son complexe interfaçage.

L'utilisation du four verrier du laboratoire des solides irradiés de l'École (LSI) m'a permis de rencontrer Bruno Boizot et ses illustres disciples, Euguénia, Nadège et Florent. La mise en commun des savoir-faire et des matériels m'a été plus que bénéfique. On devrait encourager plus encore ces interactions.

J'ai enfin beaucoup de plaisir à remercier Gilles Ohanessian et Gilles Frison du laboratoire des Mécanismes Réactionnels pour leurs précieux conseils en matière de calculs *ab initio*.

Reste maintenant à remercier tous ceux qui n'ont pas eu un impact direct sur mes travaux de thèse. Ils ont contribué à rendre plus qu'agréables, et donc très efficaces, ces trois ans de thèse.

En première ligne, il y a Valérie. Ah ! Valérie, pour toi, trois tomes de dithyrambes (pour lesquels je n'ai pas la place ici) ne suffiraient pas. Si tu me les demandes, je te les imprimerai. Promis !

Avec elle, bien sûr, ce sont tous les thésards et stagiaires de PMC, qui ne sont pas étrangers à la bonne humeur qui prévaut au labo. Merci aux bunnies (Mumu, Manue, Laurie, Dom', Ririsse et Vava) d'avoir supporté tant bien que mal mes délires surréalistes de la pause de midi. Longue vie aux soirées pyjama-raclette des boyz (Damien, Gabi, Driss, Jérôme, Matthieu, Michael, ...). Merci aussi à tous les autres thésards d'avoir toujours répondu présents quant il s'agissait d'organiser les popotes et les soirées (et particulièrement Anne, Thi-Anh et Anna). Merci enfin à Denis pour le trafic de vodka. À tous ceux-là et à ceux que j'ai oubliés, je souhaite beaucoup de bonnes choses pour la suite.

Les thésards et stagiaires de Marcoule ne sont pas en reste, loin de là. Benoît, Val', Odile et Fabrice, Claire(s), Clém, Isa, Virginie et tous les autres, merci de m'avoir hébergé tant de fois et merci encore plus pour tous ces fous rires.

À PMC, grâce à Mathis, Marcel, Jeannette, Jean-François et Julien (pour les spécialistes) et à Daniel et Yves L. (pour ceux qui m'ont pris pour un spécialiste ! ! !), j'ai sensiblement progressé et pris goût à l'informatique.

J'adresse un clin d'œil à mes nombreux et successifs voisins et voisines de bureau pour toutes mes facéties. Et plus particulièrement à Jean-Pierre, qui a du être certainement soulagé de me voir déménager récemment, réalisant qu'il avait échappé de peu à une conversion au monde des PC et de LaTeX.

Il y a aussi les ITA de PMC qui ont toujours répondu présent à l'appel. Leur rôle est essentiel à la bonne marche du labo et on ne leur rappelle pas assez. Merci à vous Anne, Anne-Marie et Anne-Marie, Annick, Annie, Ève, Jeanette, Mélanie, Christian, Didier, Frédéric, Khalid, Guillaume, Julien, Patrice et Philippe.

Enfin, juste un petit mot à ma supportrice numéro un. Supportrice est vraiment le mot juste, puisque ma Sophie a eu maintes fois l'occasion de me « supporter » dans les deux sens du verbe tout au long de ces trois ans de thèse. Pour reprendre un mot de François, il est vrai que la thèse, c'est comme un marathon. Le plus dur c'est les entraînements et les cinq derniers kilomètres. N'est-ce-pas Sophie ;-p ?

Table des matières

1 Contexte et état de l'art **5**
1.1 Les déchets du cycle nucléaire 5
1.2 Les verres nucléaires s'altèrent au contact de l'eau 7
1.2.1 Les différentes échelles d'étude de l'altération des verres nucléaires 7
1.2.2 La chute de vitesse d'altération du verre R7T7 8
1.2.3 Un gel « protecteur » ? 10
1.3 L'altération des verres silicatés 12
1.3.1 Les mécanismes fondamentaux 12
1.3.2 De la silice aux borosilicates alcalins 14
1.4 L'apport des simulations atomistiques 18
1.4.1 Simulations ab-initio 18
1.4.2 Dynamique moléculaire 19
1.4.3 Simulations Monte Carlo 20
1.5 Conclusion de chapitre 22

I Expériences et caractérisations **23**

2 Protocoles expérimentaux **25**
2.1 Description des verres 25
2.2 Préparation des verres 26
2.3 Altération des verres 27
2.4 Méthodes de caractérisation de la couche altérée 30
2.4.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire 30
2.4.2 Diffusion des rayons X aux petits angles 31
2.5 Conclusion de chapitre 32

3 Verres à trois oxydes équimolaires en bore et sodium **35**
3.1 Résultats des lixiviations 36
3.1.1 Altérations en solution tamponnée 36
3.1.2 Altérations en pH variable 39
3.2 Caractérisation de la couche altérée 42
3.2.1 RMN 42
3.2.2 SAXS 45
3.3 Localisation de la zone de fermeture de porosité 48
3.3.1 Séchage du gel d'altération 48
3.3.2 Expériences de remise en eau pure 51

3.3.3 Expérience d'échange de solvants . . . 56
3.4 Conclusion de chapitre . . . 59

4 Effet des modificateurs de réseau 61
4.1 Verres à trois oxydes non équimolaires . . . 61
4.1.1 Effet d'une teneur variable en oxyde de sodium à teneurs constantes en silicium et en bore . . . 62
4.1.2 Variation du rapport $[Na_2O]/[B_2O_3]$ à teneur constante en silice 65
4.2 Verres au calcium . . . 66
4.2.1 Influence d'une substitution croissante de sodium par du calcium à teneur fixe en silicium et en bore . . . 67
4.2.2 Influence de la substitution du sodium par du calcium sur des verres de dureté différente . . . 69
4.3 Conclusion de chapitre . . . 72

5 Effet des éléments durcisseurs 73
5.1 Verres au zirconium . . . 73
5.1.1 Verres au zirconium en substitution du silicium . . . 75
5.1.2 Études morphologiques sur les verres avec Zr en addition, d'après [Spalla et al., 2003a, Sicard et al., 2004] . . . 77
5.2 Verres à l'aluminium . . . 79
5.2.1 Altérations en solution tamponée de TRIS . . . 80
5.2.2 Altérations en présence d'EDTA . . . 83
5.2.3 Altérations en pH libre . . . 85
5.2.4 Analyse quantitative des données de lixiviation des verres 70/15/15 et 60/15/20/5 . . . 87
5.2.5 Morphologie du gel aluminosilicaté : étude SAXS . . . 88
5.3 Conclusion de chapitre . . . 90

II Simulations numériques 93

6 Modélisation de l'altération des verres borosilicatés 95
6.1 Structure du verre . . . 95
6.1.1 Un squelette de sites tétraédriques . . . 95
6.1.2 Positionnement des atomes . . . 97
6.1.3 Les approximations de cette description . . . 97
6.2 Réactivité du verre . . . 98
6.2.1 Les paramètres de dissolution-recondensation . . . 98
6.2.2 La réactivité du silicium obéit à une loi cinétique du premier ordre . . . 99
6.2.3 Discussion des hypothèses du modèle . . . 100
6.3 Déroulement des simulations Monte Carlo . . . 101
6.3.1 Mise en œuvre du modèle . . . 101
6.3.2 Le choix des algorithmes détermine la réactivité du verre . . . 103
6.4 Conclusion de chapitre . . . 104

7 Simulation de l'altération des verres ternaires 107
7.1 Un exemple de simulations . . . 107
7.1.1 Régime dynamique . . . 108
7.1.2 Régime statique . . . 112
7.2 Étude paramétrique du modèle . . . 117
7.2.1 Effet du paramètre de redépôt à paramètres de dissolution fixes 118
7.2.2 Effet de la hiérarchie des paramètres de dissolution à concentration à saturation fixe en silicium . . . 119
7.2.3 Variation de la cinétique du silicium par rapport à celle des espèces solubles . . . 121
7.3 Comparaisons avec les expériences . . . 123
7.3.1 Cinétiques d'altération . . . 123
7.3.2 Morphologie du gel d'altération . . . 125
7.4 Conclusion de chapitre . . . 127

8 Quelques extensions au modèle de base 129
8.1 Introduction d'un gradient de concentration en silicium dans le gel . . 130
8.1.1 Présentation du modèle . . . 130
8.1.2 Effet de l_d sur l'épaisseur de la couche altérée . . . 131
8.1.3 Effet de l_d sur la porosité . . . 132
8.1.4 Effet de l_d sur la surface spécifique . . . 133
8.1.5 Vers une comparaison avec des expériences . . . 134
8.2 Introduction d'un élément durcisseur tétracoordiné . . . 135
8.2.1 Présentation du modèle . . . 135
8.2.2 Prédictions du modèle . . . 136
8.2.3 Comparaison avec les expériences . . . 138
8.3 Effet d'un piégeage du silicium dissous . . . 140
8.3.1 Présentation du modèle . . . 140
8.3.2 Prédictions du modèle . . . 141
8.3.3 Ouverture vers les expériences . . . 143
8.4 Conclusion de chapitre . . . 145

9 Conclusion de la thèse 147
9.1 Conclusions sur les expériences . . . 147
9.2 Conclusions sur les simulations . . . 149
9.3 Les perspectives . . . 151

A Composition réelles des verres 153

B Analyse thermogravimétrique (ATG) 155

C De la porosité et des épaisseurs caractéristiques de l'altération 157

D Des calculs de chimie quantique pour déterminer les paramètres du modèle ? 159
D.1 Présentation de la démarche . . . 159
D.2 Résultats . . . 160

D.3 Conclusion 162

Introduction

La question majeure concernant les verres de confinement des déchets nucléaires est celle de leur durée de vie. En condition de stockage, l'eau apparaît comme le principal facteur de la dégradation des verres dans le temps d'une part et comme le vecteur de la dissémination des radioéléments d'autre part. On a donc intérêt à isoler ces verres nucléaires de toute source d'eau aussi longtemps que la radioactivité résiduelle des déchets est jugée dangereuse.

Dans ce contexte, un grand nombre d'études est consacré aux différentes étapes de l'action de l'eau sur les verres de confinement. Ces travaux de thèse contribuent plus particulièrement à comprendre l'effet de la composition initiale des verres ainsi que le rôle joué par la pellicule qui apparaît à la surface du verre lors de son altération. Ces paramètres ont été identifiés comme primordiaux pour qui veut estimer le comportement à long terme des verres nucléaires.

En réalité, l'altération des verres par l'eau couvre une problématique beaucoup plus large que celle des déchets nucléaires. On pense évidemment au cas des vitraux de cathédrale et à la difficulté de leur conservation. D'autres applications ont motivé et motivent encore la recherche fondamentale : durabilité des verres industriels, dégradation des verres biocompatibles, confinement de polluants, *etc.* Cependant, la complexité inhérente à la nature vitreuse ainsi que la diversité du matériau « verre » fait qu'en dépit des ressemblances, chacune de ces études est un travail original, qui contribue à l'amélioration des connaissances sur la physico-chimie des verres. Étant donné ce polymorphisme, il n'existe pas qu'un seul moyen de caractériser les propriétés du verre, ou plus modestement d'une famille de verre. En ce qui concerne l'altération par l'eau des verres de silice, on pourra trouver de nombreuses analogies, méthodologiques ou techniques, avec d'autres domaines du monde des matériaux ou de la matière condensée, comme la corrosion des métaux ou encore la science des procédés sol-gel.

Cette thèse se veut avant tout la preuve de la richesse et de l'intérêt de l'interdisciplinarité. Celle-ci intervient à plusieurs niveaux. Le cadre général de la science des matériaux rend possible la mise en présence de deux cultures scientifiques, physique et chimique, qui sont souvent habituées à se cotoyer sans pour autant interagir. Nous nous donc sommes efforcés de confronter les problématiques de chaque discipline, ce qui est riche d'enseignement et ouvre des perspectives de recherche originales.

Sur le plan des techniques et des outils, nous avons recherché la complémentarité entre les simulations numériques et les expériences, afin que les avancées de chacune profitent à l'autre. L'approche numérique est aussi un moyen de rapprocher la modélisation théorique et la phénoménologie expérimentale l'une de l'autre.

Enfin, la confrontation des intérêts industriels et de la curiosité scientifique est un excellent stimulant pour la recherche, par la mise en commun des enjeux de chacun.

L'objectif premier de cette thèse est de relier, tout autre paramètre étant fixé, le comportement du verre lors de son altération à sa composition initiale. Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier systématiquement certaines compositions de verres, qui dérivent de la composition des verres nucléaires : elles ont toutes en commun d'être des borosilicates de sodium. Après avoir étudié le rôle des oxydes de bore et de sodium dans la matrice silicatée, les oxydes de calcium, de zirconium et d'aluminium sont introduits tour à tour et on en caractérise les effets. Le choix de ces éléments n'est pas innocent : il s'agit évidemment d'autres composants, minoritaires cette fois, des verres nucléaires. Ils ont été choisis parce que chacun représente une classe différente d'éléments : comprendre leur rôle, c'est espérer prédire l'effet des éléments de la même catégorie.

Le comportement du verre durant son altération est non seulement caractérisé par les cinétiques d'altération, c'est-à-dire la vitesse et le degré de dégradation du verre, mais aussi par l'évolution morphologique de la pellicule d'altération qui se développe à sa surface. Notre étude s'intéresse à ces deux aspects de l'altération.

La méthode que nous suivons compare les prédictions des simulations numériques et les résultats des mesures expérimentales en accroissant progressivement les degrés de liberté du système. Les besoins de notre modélisation ont conduit à fixer le pH et la température de la solution. De même, les altérations ont été effectuées sur des poudres de verre plutôt que sur des monolithes. Choisir une température fixe et élevée ainsi que des poudres de verre est courant dans les travaux consacrés à ce problème, car ces deux paramètres permettent d'accélérer les cinétiques d'altération. En revanche, il est moins habituel d'imposer le pH de la solution, puisque dans les conditions réelles de confinement des verres nucléaires, on s'attend à ce que le pH varie avec les ions libérés lors de l'altération. Cette exigeance relève de la volonté de ne pas multiplier dans un premier temps le nombre de paramètres nécessaires à la description du système : à pH et à température fixes, la réactivité chimique du verre ne dépend plus que de sa composition. C'est seulement dans un deuxième temps, lorsque tous ces paramètres seront maîtrisés, que l'on pourra étendre le domaine de validité en étudiant d'autres conditions d'altération.

Cette thèse est divisée en deux parties où sont présentés séparément les résultats issus des caractérisations expérimentales et ceux des prédictions des simulations numériques. Ce découpage est avant tout d'ordre pratique, car il facilite la lisibilité du manuscrit. En revanche, il ne reflète ni l'interdépendance des méthodes utilisées ni le déroulement chronologique de ces travaux de thèse. Pour pallier ce défaut, de nombreuses passerelles sont proposées tout au long des discussions qui suivent l'exposé des résultats.

Un chapitre introductif décrit le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse et propose aussi une synthèse des connaissances scientifiques qu'il est important de se remémorer avant de se lancer plus en avant dans la lecture (chapitre 1).

Le premier chapitre de la partie expérimentale présente les compositions des verres que nous avons étudiés (ch. 2). Les protocoles d'altération et les techniques

de caractérisation y sont également décrits. Le chapitre suivant décrit l'altération des verres borosilicatés équimolaires en bore et en sodium (ch. 3). Cette gamme de composition est le point de départ de nos travaux. Des expériences originales permettent de caractériser la morphologie de la pellicule d'altération. Les résultats de ce chapitre sont largement comparés à ceux des simulations numériques de la deuxième partie. Le chapitre suivant s'intéresse à l'affaiblissement du verre que l'on attend lorsqu'est introduit un excès d'éléments modificateurs de réseau et compensateurs de charge, comme le sodium et le calcium (ch. 4). Enfin, le dernier chapitre de cette partie expérimentale discute de l'influence de deux éléments réputés accroître la durabilité des verres borosilicatés, en l'occurence le zirconium et l'aluminium (ch. 5). Les cinétiques d'altération, mais aussi la morphologie de plusieurs pellicules d'altération sont décrites.

Dans la partie concernant les simulations numériques, on présente d'abord la modélisation développée pour la description de l'altération des verres borosilicatés (ch. 6). Des hypothèses simples sur la structure du verre et la réactivité de chacun de ses constituants sont émises et discutées. Après avoir étudié l'effet des paramètres de réactivité du modèle, le chapitre 7 compare les prédictions des simulations avec les résultats du chapitre 3. Finalement, le dernier chapitre du manuscrit propose d'une part d'améliorer la description des verres à trois oxydes en intégrant des mécanismes jusqu'alors négligés (diffusion dans le liquide, piégeage du silicium dissous) et, d'autre part de comparer les prédictions du modèle numérique aux données expérimentales sur les éléments durcisseurs du chapitre 5.

Une fois la conclusion de ces travaux tirée, quelques perspectives concernant l'évolution du modèle et de nouveaux plans d'expériences sont proposés. Plusieurs annexes figurent en toute fin de manuscrit. Elles détaillent les caractéristiques des verres ou bien des résultats qui n'ont pas été jugés primordiaux pour la compréhension de cette thèse.

Chapitre 1

Contexte et état de l'art

Ce premier chapitre présente brièvement le contexte général de ces travaux de thèse, à savoir celui de la gestion des déchets issus du cycle électronucléaire. Il faut retenir que seuls les déchets de haute activité et à longue durée de vie sont intégrés dans des verres. La formulation de ces verres a été spécialement choisie pour accueillir ces déchets. D'ailleurs, ils ne sont pas qu'un simple enrobage, car les radioéléments sont intégrés à ces verres comme des constituants à part entière.

Ensuite, nous présentons la problématique des recherches sur l'altération des verres de confinement des déchets nucléaire. L'évolution de la vitesse d'altération des verres nucléaires et les différentes phases qui se forment à la surface du verre pendant l'altération retiendront particulièment notre attention.

Nous poursuivons ce chapitre en rappelant les mécanismes élémentaires qui interviennent dans l'altération des verres silicatés, de la silice aux borosilicates d'alcalins. Nous concluons avec un descriptif des méthodes numériques qui peuvent être utilisées pour la description des verres, de leur structure à leur réactivité en présence d'eau.

1.1 Les déchets du cycle nucléaire

L'énergie nucléaire ne produit pas de dioxyde de carbone, contrairement aux autres sources principales d'énergie que sont les hydrocarbures (pétrole, gaz naturel ou charbon). À ce titre, elle ne contribue pas au réchauffement climatique, puisqu'elle n'émet pas de gaz à effet de serre. Ainsi, l'Europe, avec ses 35 % d'électricité nucléaire, évite l'émission de gaz carbonique d'une quantité égale à celle du parc automobile européen (200 millions de véhicules). Pour des raisons essentiellement géostratégiques, la France a fait le choix d'investir massivement dans le nucléaire civil dès les années 1960, et aujourd'hui 75 % de l'électricité française est d'origine nucléaire. Le principal inconvénient de l'énergie nucléaire est la génération de déchets radioactifs, qu'il faut savoir maîtriser sur le long terme, c'est-à-dire tant que la radioactivité n'est pas passée en dessous d'un certain seuil [1]. Face à ces enjeux écologiques majeurs, dont le plus pressant est l'émission des gaz à effet de serre, les pays industrialisés prennent conscience de la nécessité de diversifier leurs sources

[1] La radioactivité décroît avec le temps de manière exponentielle.

d'énergie afin de concilier la demande croissante des populations et les problèmes liés à la pollution (en témoignent les récentes conventions de Rio de Janeiro ou de Kyoto). Évidemment, le problème de l'accès à l'énergie est d'autant plus complexe que les pays en cours d'industrialisation réclament de ces règles qu'elles ne les limitent pas dans leur développement. Pour en revenir aux besoins énergétiques des populations, il faut savoir qu'un Français consomme en moyenne 4.2 tonnes équivalent pétrole (tep) par an, un habitant des États-Unis d'Amérique 8.3 et un homme sur la terre 1.4. L'énergie nucléaire est une source d'énergie concentrée puisqu'un seul gramme de matière fissile suffit à produire 24 000 kWh, soit 2 tep.

En France, la quantité annuelle de déchets radioactifs produits par habitant est de 1 kg (les déchets industriels représentent 2500 kg, dont 100 kg de déchets toxiques, principalement des métaux lourds) [2]. Dans ce kilogramme, seuls 5 grammes sont des déchets de haute activité, c'est à dire qui proviennent des combustibles issus des centrales nucléaires (cendres de la combustion). Le reste des déchets radioactifs est d'origine diverse : cycle nucléaire hors combustible, mais aussi médecine, laboratoires de recherche, industrie agroalimentaire, *etc.*

Dans le cycle nucléaire, les déchets sont produits à toutes les étapes du cycle du combustible : extraction, enrichissement, exploitation des réacteurs, retraitement et démantèlement. Cependant tous ces déchets ne sont pas équivalents et peuvent être classés en trois catégories selon leur durée de vie et leur toxicité :

- les déchets de catégorie A sont caractérisés par une durée de vie courte (*i.e.* période de moins de trente ans) et sont de faible et moyenne radiotoxicité,
- les déchets de catégorie B : vie longue (plusieurs dizaines de milliers d'années) et faible ou moyenne radiotoxicité,
- et les déchets de catégorie C de vie longue et haute activité (dégagement de chaleur pendant plusieurs centaines d'années).

Au bout de 300 ans, 90 % des déchets radioactifs sont revenus à un taux de radioactivité comparable à celui de la radioactivité naturelle. La gestion de ces déchets dépend donc de leur dangerosité relative.

Les déchets de type A sont compactés dans des fûts de béton ou d'acier et stockés en surface (La Hague -Manche-, Soulaine -Aube-). Leur gestion est confiée à l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Les déchets à vie longue sont coulés dans du bitume ou du verre et leur devenir fait l'objet d'une loi votée en 1991 (dite loi « Bataille », du nom de son auteur), qui donne quinze ans à la recherche pour proposer une solution. L'une des options envisagée est le stockage en couches géologiques profondes (le laboratoire souterrain de Bure -Meuse- est en passe d'être finalisé et étudiera la faisabilité de cette voie). Les autres options consistent à raccourcir leur durée de vie par réaction de transmutation nucléaire ou bien à mettre au point des procédés d'entreposage réversible en subsurface. En attendant la décision prévue pour 2006, les déchets à vie longue sont entreposés à La Hague et à Marcoule.

[2] Les données numériques citées ici sont disponibles sur les sites internet de la Cogema et de l'Andra.

La réduction de volume et de l'activité des déchets solides et liquides est au premier rang des objectifs de recherche et de développement des acteurs de l'industrie nucléaire. Le verre, en raison de sa structure amorphe, est apparu comme un matériau idéal pour intégrer une large variété d'éléments très différents les uns des autres. Il faut toutefois remarquer que la possibilité d'un confinement en matrice cristalline de certains radionucléides à vie longue (actinides mineurs, iode, césium) est en cours d'étude. Les matériaux hôtes retenus sont les céramiques ou les vitro-céramiques (apatites, hollandites, zirconolites, monazites ou phosphate et diphosphate de thorium). Le choix de la composition borosilicatée pour les verres de confinement s'est rapidement imposé, d'une part parce que l'oxyde de silicium est chimiquement très résistant et d'autre part, parce que l'oxyde de bore réduit la température de fusion du verre et qu'une fois dissout en solution, il limite la dérive du pH en jouant le rôle de tampon.

Le devenir des déchets nucléaires de haute activité confinés dépend essentiellement de la capacité qu'offre leur matrice à les retenir. À long terme, l'eau est le principal risque de dégradation externe des colis de verre, mais est aussi et surtout le principal vecteur de la dissémination des radioéléments. Les colis de verre sont donc eux-même protégés par une enveloppe d'acier et placés dans des conditions qui limitent au maximum leur contact avec l'eau. Cela étant, la nécessité de prédire ce qui se passerait dans le cas où l'eau accèderait quand même au colis de verre motive les études sur la compréhension des mécanismes d'altération des verres par l'eau [3].

1.2 Les verres nucléaires s'altèrent au contact de l'eau

1.2.1 Les différentes échelles d'étude de l'altération des verres nucléaires

Les phénomènes qui interviennent dans l'altération des verres de confinement des déchets nucléaires sont très complexes. À chaque échelle d'espace et de temps, des questions se posent. De l'influence des fractures que l'on observe à la surface des colis de verre à l'effet des désintégrations des radionucléides sur la structure atomique du verre, en passant par l'effet de la barrière ouvragée et de l'environnement externe au colis, plusieurs mécanismes d'importance ont été identifiés et sont étudiés.

Si l'on se concentre sur les phénomènes relatifs à la seule dissolution du verre nucléaire en présence d'eau, c'est principalement à l'effet de la composition chimique du verre et des conditions d'altération qu'il faut penser. Le verre nucléaire français principal, le R7T7, est principalement composé des éléments suivants : O (59.1 % atomique), Si (15.8), B (8.4), Na (6.6), Li (2.8), Al (2.0), Ca (1.5), Fe (0.8), Zn (0.6) et Zr (0.5) [Trotignon et al., 1992] [4]. Les oxydes de silicium, bore, sodium et aluminium représentent ainsi près de 80 % de la masse totale du verre R7T7. Le

[3] Le lecteur intéressé par le problème de la gestion des déchets nucléaires trouvera réponses à un grand nombre de questions scientifiques et techniques dans le magazine *Clefs CEA* n°46, paru au printemps 2002

[4] En réalité, il s'agit d'une gamme de composition.

taux d'incorporation des oxydes de produits de fission et des actinides mineurs est de l'ordre de 15 % en masse. Les conditions d'altération possibles sont variables et un large éventail d'entre elles a pu être exploré. Il ressort que **les paramètres à contrôler** en premier lieu sont la température, le pH de la solution, le rapport S/V et le taux de renouvellement de la solution (cf. encadré).

La température des colis de verres nucléaires diminue avec le temps parallèlement à la décroissance de la radioactivité. Dans les premiers temps du stockage, la température du colis se situe vers 50 °C. Au laboratoire, élever légèrement la température (par exemple à 90°C) permet d'accélérer le vieillissement du verre sans pour autant privilégier des mécanismes qui n'apparaîtraient pas en conditions réelles (formation de certaines phases secondaires).
Le pH de la solution influe sur la réactivité des différentes espèces du verre ou de la chimie de la solution. L'altération d'un verre dans de l'eau distillée s'accompagne généralement d'une augmentation du pH, suite au largage des alcalins principalement, ce qui va modifier le comportement du verre.
Le rapport S/V est défini comme le rapport entre la surface de verre S (m^2) initialement en contact avec un volume V (m^3) de solution altérante. Augmenter le rapport S/V permet d'accélérer l'altération du verre tout en permettant aux espèces peu solubles de saturer rapidement la solution lixiviante : on accède ainsi aux temps longs de l'alération. À l'inverse, diminuer le S/V favorise l'étude des temps courts de l'altération. On peut encore influer sur les conditions d'altération en renouvelant périodiquement la solution (altération en débit ou conditions Soxhlet).

Afin de compléter les expériences menées en laboratoire qui ne sont pas complètement représentatives du scénario de stockage réel, et particulièrement en ce qui concerne le devenir à long terme du verre nucléaire, l'étude d'analogues naturels vieux de plusieurs millions d'années est effectuée (il s'agit de verres volcaniques). Ces verres basaltiques sont constitués de 50 % en masse de silice et sont riches en ions ferreux, aluminium et autres métaux alcalins et alcalino-terreux. Altérés par l'eau pendant de longues échéances temporelles, ils présentent à leur surface plusieurs phases chimiques (argiles et zéolites notamment), ainsi qu'un gel d'altération de composition variable, génériquement identifié sous le nom de *palagonite* [Crovisier et al., 2003].

D'autres études récentes s'intéressent au comportement du verre nucléaire, altéré en présence d'argiles [Lemmens, 2001, Gin et al., 2001a, Aertsens et al., 2003]. En effet, dans le cadre du stockage en couches géologiques profondes, l'argile fait partie des barrières qui ralentissent la diffusion de l'eau vers le colis de verre. On imagine aisément que l'eau qui arrivera inéluctablement au contact du verre sera chargée d'argiles (ainsi que d'autres résidus issus de la traversée des « barrières »). Les études sur le rôle des argiles ont montré que le silicium dissous depuis le verre diffuse 300 fois plus lentement lorsqu'il est mis en présence d'argile. Un phénomène de sorption du silicium dans l'argile expliquerait ce retard à la diffusion.

1.2.2 La chute de vitesse d'altération du verre R7T7

Nombre de travaux ont porté sur le verre R7T7 ou sur son équivalent inactif (SON68) dans lequel on a remplacé les radioéléments par des lanthanides. Les

recherches se sont principalement axées sur la mesure et la prédiction des vitesses d'altération du verre nucléaire (actif ou non) dans des conditions variables. Il ressort que la **vitesse de dissolution** du verre nucléaire altéré en conditions faiblement ou pas renouvellées chute de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à sa valeur initiale : à 90 °C, elle passe ainsi d'environ 1 $g/m^2/j$ en début d'altération [5] (nous la noterons v_0) à quelques 10^{-4} $g/m^2/j$ (noté v_∞) au bout d'un temps qui dépend du rapport S/V essentiellement. Si l'on remet le verre nucléaire en eau pure, la vitesse d'altération remonte jusqu'à atteindre un taux de l'ordre de $v_0/100$, valeur à laquelle la vitesse se maintient plus ou moins longtemps (selon le S/V) puis revient à la valeur de v_∞.

Les vitesses d'altération sont calculées à partir des cinétiques de dissolution du bore, qui est considéré comme un élément traceur de l'altération. En effet, le bore est un élément très soluble, et il demeure neutre face aux autres réactions physico-chimiques caractéristiques de la lixiviation, comme la repécipitation par exemple. Par suite, la mesure de sa concentration en solution renseigne sur le degré de corrosion du verre.

Plusieurs modélisations thermodynamiques permettent de simuler la dissolution du verre et de prédire les produits de la réaction d'altération du verre R7T7. Ces modélisations sont basées sur une description de l'altération issue d'une loi cinétique du premier ordre [Aagard and Helgeson, 1982]. Ces modèles basés sur des lois d'affinité reproduisent qualitativement les tendances observées, toutefois, on peut objecter que la plupart des paramètres relèvent plus de variables d'ajustement que de véritables grandeurs physiques. La raison est que la modélisation purement thermodynamique qui aboutit à cette loi est discutable puisqu'interviennent des phénomènes dont l'origine est essentiellement cinétique. D'autres études ont remis en cause les fondements physiques de cette loi [Jégou, 1998, Jégou et al., 2000]. En effet, la notion même de solubilité du verre est remise en question, étant donné que le verre n'est pas lui-même une phase au sens thermodynamique du terme. Par ailleurs, ces modélisations expliquent mal le comportement observé lors des expériences de remise en eau pure, qui ne peuvent être interprétées que si l'on prend en compte l'existence du **gel d'altération** (cf. fig. 1.1).

On appelle gel d'altération, la pellicule enrichie en éléments les plus insolubles du verre initial qui se développe à sa surface durant l'altération. Les mécanismes d'hydrolyse de la surface du verre et de recondensation des espèces dissoutes les moins solubles sont responsables de la formation de cette pellicule.

La formation de ce gel provient de la non-congruence des espèces qui se dissolvent. Cela implique ainsi que le gel est enrichi en espèces les moins solubles du verre. Valle a montré dans sa thèse que le gel n'est pas seulement un résidu de l'altération du verre, comme le supposent les modélisations précédentes, mais aussi un produit de la réaction [Valle, 2000]. La formation de ce gel empêche une description simple de l'altération puisqu'il s'oppose au relâchement simultané de toutes les espèces chimiques contenues dans le verre (on parle de dissolution non congruente).

[5] C'est-à-dire une progression de l'eau dans le verre d'environ 0.4 microns par jour.

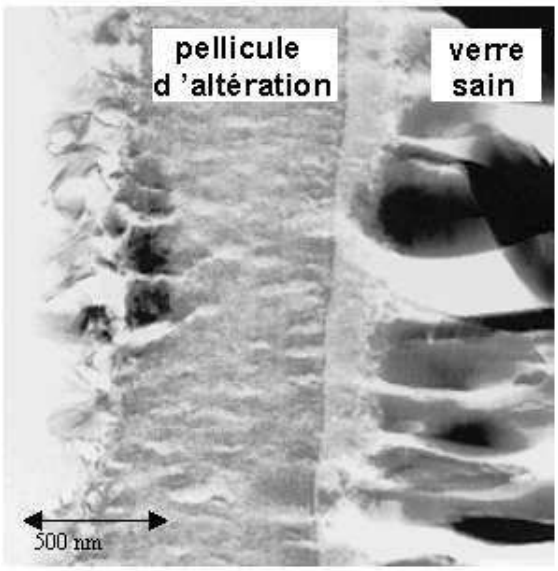

Fig. 1.1 – Cliché de microscopie électronique à transmission montrant qu'une pellicule d'altération se développe à la surface du verre nucléaire SON68 au cours de son altération (d'après Gin et *al.* [Gin et al., 2001b]). Le verre SON68 est un équivalent inactif du verre R7T7.

En outre, ce gel évolue lui-même avec le temps et n'est pas une phase proprement définie [Crovisier et al., 2003]. On suspecte aussi le gel de limiter le transport des ions dissous en solution.

D'autres études s'intéressent à l'effet de la diffusion du silicium au travers de cette pellicule d'altération. Le modèle développé par Grambow combine les effets de la diffusion de l'eau dans le verre, de l'échange ionique et de la dissolution du verre contrôlée par une loi d'affinité [Grambow and Muller, 2001, Grambow, 1985]. La rétroaction du gel sur l'altération est prise en compte indirectement par un facteur s'opposant au transfert de silicium du verre dans l'eau. Il est ainsi proposé que le gel impose des valeurs de saturation du silicium dissous en deçà de sa solubilité attendue pour ces conditions expérimentales. Cet effet de piégeage du silicium solubilisé est également prévu lorsque des phases secondaires précipitent en solution.

D'autres efforts sont menés pour proposer des modélisations cinétiques alternatives qui reproduiraient la chute de vitesse et l'effet de piège du gel d'altération, sans pour autant invoquer des lois d'affinités, qui sont de plus en plus discutées [Gin et al., 2001b, Vernaz et al., 2001]. Dans tous les cas, les phénomènes responsables de la chute de vitesse sur les verres nucléaires n'ont pas encore été clairement identifiés. Même si plusieurs modèles sont capables de reproduire un grand nombre de données expérimentales, les mécanismes physico-chimiques sous-jacents sont discutés.

1.2.3 Un gel « protecteur » ?

Deux points de vue se font face pour expliquer les causes du ralentissement de l'altération. Nous venons d'évoquer le fait que la réduction des activités des espèces

dissoutes (et notamment celle du silicium) pourrait conduire à cette diminution de la réactivité du verre. Un autre point de vue est développé ici, il concerne le rôle du gel d'altération. Le gel d'altération est vu comme une barrière passivante de l'altération. Lorsqu'il est suffisamment développé, le gel s'oppose à la diffusion vers le milieu extérieur des espèces solubilisées.

Les expériences ave renouvellement périodique de la solution d'altération montrent que le gel se dissout lui aussi lors de l'altération : il ne joue pas seulement un rôle de spectateur. Si ce gel contribue au ralentissement de l'altération des verres nucléaires, il convient aussi de caractériser sa résistance à l'attaque par l'eau. Dans sa thèse effectuée principalement sur le verre SON68 (l'équivalent inactif du verre R7T7), Rebiscoul montre que la résistance du gel est liée à son évolution morphologique (densification) ainsi qu'à sa composition [Rebiscoul, 2004]. En outre, il est montré que le séchage, entre autres perturbations pouvant affecter le gel, modifie sa morphologie (densité, épaisseur et texture poreuse) et ses propriétés mécaniques (fissures et adhérence au verre). Globalement, le gel semble protéger chimiquement et mécaniquement le verre. En revanche, les origines de la vitesse résiduelle d'altération semblent ne pas seulement résulter de la présence du gel. Rebiscoul préconise l'étude de l'évolution de la porosité du gel aux stades longs de l'altération. Ensuite, il y a nécessité de quantifier l'effet de la diffusion de l'eau à travers le gel : l'influence réelle de l'interdiffusion n'a jamais été évaluée. Enfin, il n'est pas exclu que l'évolution de la composition du gel aux temps longs joue aussi un rôle dans cette phase de vitesse résiduelle.

Quelques études modèrent l'enthousiasme accordé au caractère « protecteur » du gel. Notamment, l'existence de domaines de composition, avec des séparations de phases en silicium et en bore, est invoquée pour réexaminer l'effet bénéfique du gel sur les cinétiques de dissolution du verre [Mc Grail et al., 2002].

Dans ce contexte expérimental complexe et multi-paramètres, l'intérêt de construire des modèles a été reconnu pour tester la validité de tel ou tel mécanisme ainsi que sa contribution au comportement à long terme du verre nucléaire. Les modèles macroscopiques d'altération des verres nucléaires [Delage, 1992], et en particulier les codes Lixiver et Prediver [Delage et al., 1992], sont centrés autour de la concentration à saturation en silicium dissous. Celle-ci est reconnue comme le facteur de contrôle de l'altération. Les résultats de ces modèles se comparent généralement bien aux expériences sur la vitesse initiale d'altération, la valeur de la chute de vitesse qui suit, ainsi que l'état final du verre dans la limite thermodynamique. Dans certains cas, une prédiction des coefficients de diffusion du silicium dans le gel est même proposée [Delage et al., 1993, Jollivet et al., 1998]. Toutefois, il faut quand même remarquer que ces modèles sont implicitement ajustés pour reproduire un ensemble connu de résultats expérimentaux. Lorsque la concentration à saturation du silicium dissous est modifiée, suite à la formation de phases secondaires à la surface du verre ou à l'apparition du gel d'altération, on en revient vite aux limites de la phénoménologie.

Il est donc important de comprendre l'interaction du gel avec le verre ainsi qu'avec la solution lixiviante. La composition et sa morphologie varient avec le

temps, son influence précise n'est pas encore bien comprise. Est-il une barrière contre la diffusion des espèces dissoutes ou bien passive-t-il l'altération ? Ou encore le fruit de l'altération qui s'est arrêtée pour une autre raison ? Un moyen pour répondre à cette question est l'étude de l'altération de verres simplifiés [Trotignon et al., 1992, Deruelle et al., 2000, Jégou et al., 2000].

1.3 L'altération des verres silicatés

Cette section rappelle les notions de base concernant les mécanismes fondamentaux communs à l'altération des verres silicatés. Après un bref rappel sur les mécanismes en jeu dans les verres de silice, les principales tendances attendues sont dépeintes lorsque sont introduits d'autres oxydes, comme les alcalins ou l'oxyde de bore. La présentation du comportement des verres borosilicatés de composition plus complexe est faite au fur et à mesure des besoins dans les chapitres 4 et 5.

Nous insistons ici principalement sur la réactivité des verres silicatés. L'influence de la structure initiale de ces verres, notamment en présence d'autres éléments formateurs ou modificateurs de réseau [Zachariasen, 1932], sera abordée plus loin lorsque les mécanismes réactionnels de base ne seront pas suffisants pour expliquer un comportement singulier. Les pré-requis de base sont que la silice amorphe est un assemblage d'unités tétraédriques $[SiO_{4/2}]$ reliées entre elles par leur sommets. À l'échelle d'un silicium, ces unités forment de figures géométriques régulières et parfaitement définies par les distances inter-atomiques $Si-O$ et les angles $O\widehat{-Si-}O$. À moyenne distance (quelques nanomètres), l'assemblage des tétraèdres connectés n'est pas régulier, en raison d'une distribution des dièdres $Si-O-Si-O$. L'unité caractéristique est l'anneau. Il correspond au chemin le plus court à parcourir sur la structure pour partir d'une unité élémentaire $[SiO_{4/2}]$ et y revenir. S'il n'y avait pas de distribution d'angles dièdres, on n'obtiendrait que des anneaux de taille six (il s'agirait alors d'une des formes cristallines de la silice -quartz, trydimite ou cristobalite-). À plus longue distance, le verre est un matériau très désordonné et ses caractéristiques dépendent essentiellement de son histoire thermique et des conditions de fabrication. L'ajout d'autres cations perturbe cette structure déjà désordonnée en modifiant les angles et les distances inter-atomiques. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point.

1.3.1 Les mécanismes fondamentaux

Avant de synthétiser les principales connaissances sur l'altération des verres borosilicatés, nous allons rappeler ici les mécanismes généraux responsables de la corrosion des verres silicatés par l'eau [Bunker, 1994]. Il s'agit de :

- l'hydratation, qui correspond à la pénétration de l'eau moléculaire dans le verre,
- l'échange ionique, phase pendant laquelle les cations compensateurs de charge du verre (comme Na^+) sont remplacés par les protons de l'eau,
- et l'hydrolyse des liaisons cation-oxygène-cation du verre pour former des liaisons hydroxyles (cf. fig. 1.2).

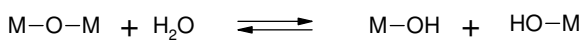

Fig. 1.2 – Hydrolyse et recondensation d'une liaison cation – oxygène – cation.

Le mode de pénétration de l'eau dans le verre dépend de l'espace inter-oxygènes du verre. La diffusion moléculaire de l'eau est d'autant plus probable que la taille des anneaux, dus aux tétraèdres de silice interconnectés, est grande ; dans le cas contraire, l'avancée de l'eau se fait plutôt par rupture des anneaux (hydrolyse des liaisons) (fig. 1.3).

Les verres silicatés sont constitués de cavités qui ne permettent pas facilement la progression de l'eau moléculaire (la distribution d'anneaux est centrée autour de 6 tétraèdres). En conséquence de quoi, c'est le mécanisme réversible d'hydrolyse–condensation qui s'impose lors de la dissolution du verre. La présence de gros cations dans le verre peut toutefois modifier cette tendance en déformant le réseau et en laissant plus de place à la progression de l'eau moléculaire.

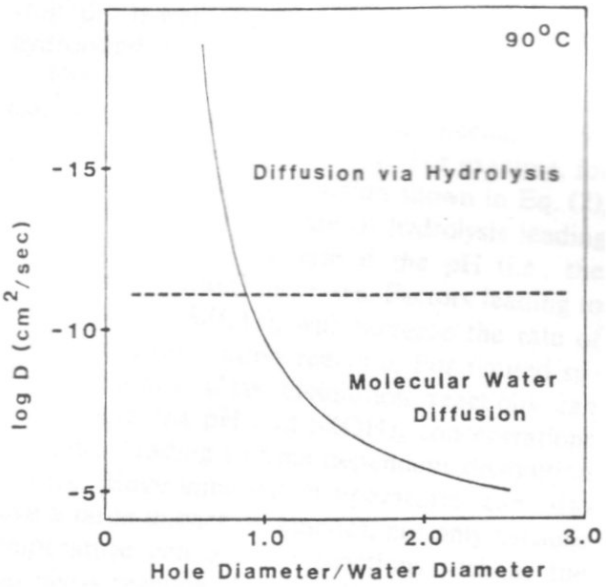

Fig. 1.3 – Coefficient de diffusion de l'eau à 90°C à travers des structures silicatées en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique de l'eau moléculaire. On rappelle que le diamètre cinétique de l'eau est de 0.28 nm. La ligne en pointillés donne approximativement la transition entre un régime de diffusion pure (hydratation) et une avancée de l'eau par des réactions d'hydrolyse. Cette transition se situe pour des anneaux à 6 tétraèdres de silice (d'après Bunker [Bunker, 1994]).

La facilité à hydrolyser le réseau de silice dépend en outre de la distribution des unités structurales et de la chimie de la solution (pH et température essentiellement). Comme l'hydrolyse de l'unité silicatée minimale $[SiO_{4/2}]$ passe par un état de transition pentacoordinné (cf. paragraphe 1.4.1), elle est d'autant plus facile que cette unité structurale est déconnectée du réseau covalent. En effet, plus on dénombre de liaisons hydroxyles $(Si - OH)$, plus il est aisé pour $[SiO_{4/2}]$ de se réarranger et de

se déformer localement jusqu'à obtenir l'état de transition. Bunker prédit ainsi la tendance suivante pour la réactivité d'un site silicaté : $Q^1 > Q^2 > Q^3 > Q^4$, où la notation Q^n renvoie au nombre n de liaisons siloxanes d'un site tétraédrique de silicium. Nous verrons plus loin que la sensibilité à l'hydrolyse d'un silicium dépend aussi de la nature de ses premiers voisins cationiques.

La dissolution sélective des cations compensateurs de charge présents dans les verres silicatés est attribuée au mécanisme d'échange ionique (cf. fig. 1.4).

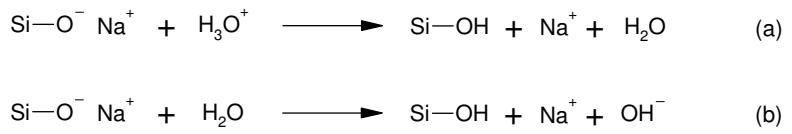

Fig. 1.4 – Échange ionique en pH acide (a) et neutre (b).

L'échange ionique, ou interdiffusion, est un phénomène important puisque les coefficients d'interdiffusion des cations alcalins sont de 100 à 1000 fois plus élevés que ceux caractéristiques de la diffusion dans le solide. La figure 1.4 montre comment l'échange ionique est la cause d'une augmentation du pH de la solution (en réalité la sortie des alcalins s'accompagne d'une augmentation de pH). La sortie du sodium favorise en outre la pénétration de l'eau moléculaire à l'intérieur du verre en libérant de larges cavités. Toutefois, Bunker fait remarquer que la fabrication des nucléophiles HO^- (qui favorise l'hydrolyse des liaisons $Si-O-Si$ [Iler, 1979]) s'accompagne d'une passivation du mécanisme d'échange ionique, qui se fait mal aux pH basiques (puisqu'il y a de moins en moins de protons à substituer à Na^+). L'interdiffusion est donc un phénomène rapide mais dont l'importance se limite aux pH « acides ». La zone de pH dans laquelle l'interdiffusion est significative dépend fortement de l'unité structurale du verre (fig. 1.5). Par exemple, à la température ambiante, $[\equiv Si-O^-]$ perd son Na^+ dès que le pH est en dessous de 12. Pour $[BO^-_{4/2}]$, c'est un pH de 8 ou moins qui est nécessaire, alors que pour $[AlO^-_{4/2}]$, il faut moins de pH 5. L'importance de l'interdiffusion par rapport aux autres mécanismes de l'altération dépend donc non seulement du pH mais aussi de la composition du verre. Plusieurs théories ont été proposées pour intégrer l'interdiffusion aux cinétiques d'altération des verres. Boksay *et al.* ont joué un rôle initiateur dans ce sens [Boksay et al., 1968].

1.3.2 De la silice aux borosilicates alcalins

Par rapport aux structures de verres que nous avons à décrire dans cette thèse, celle de la silice amorphe est finalement très simple. En effet, tous les oxygène sont pontants et tous les silicium sont en configuration Q^4. Seule intervient la distribution de taille des anneaux, caractéristique du désordre vitreux. La tension de surface des anneaux les plus petits (2, 3 ou 4 tétraèdres) les rend plus réactifs que ceux dont la dimension est plus grande. On peut observer la distribution d'anneaux par spectroscopies Raman ou Infra-Rouge. Il est connu que les anneaux à quatre, cinq ou six silicium sont majoritaires [Shelby, 1972]. En l'absence d'ouverture massive des anneaux de la silice (aux pH très basiques), l'hydratation est négligeable et la surface de contact avec l'eau est limitée. L'attaque aux pH inférieurs à 8.0 est donc

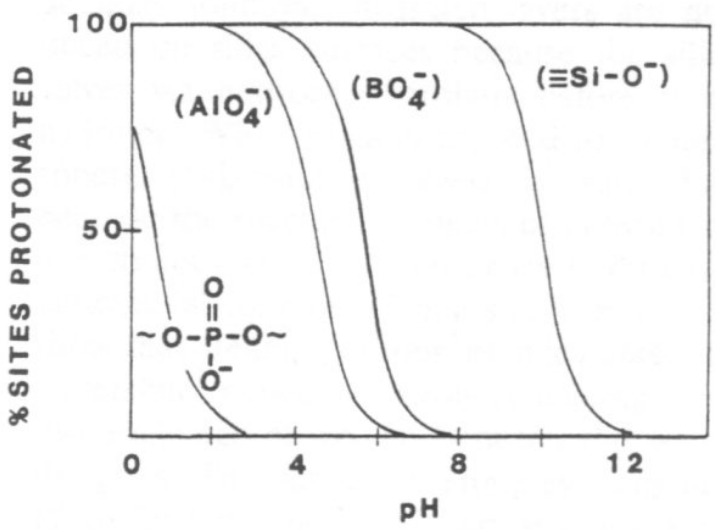

Fig. 1.5 – Échange ionique et acidité relative de plusieurs unités structurales contenues dans les verres silicatés en fonction du pH (d'après Bunker [Bunker, 1994]).

très faible et se limite aux premières couches atomiques, alors que l'augmentation du pH au delà de 9.0 accélère fortement la dissolution du verre et entraîne une forte augmentation de la solubilité (cf. fig. 1.6).

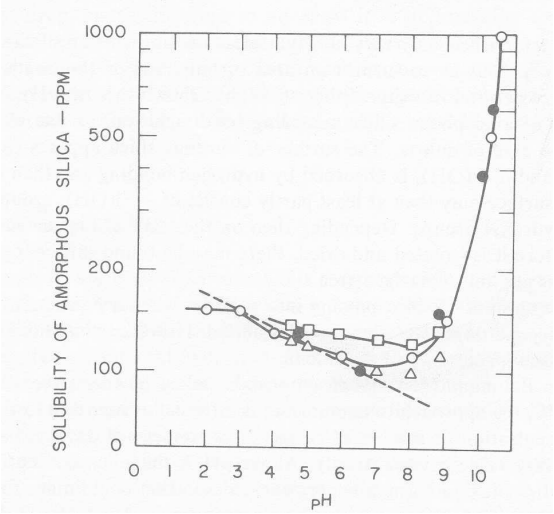

Fig. 1.6 – Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH à 25 °C (d'après Iler [Iler, 1979]). Les différents symboles indiquent la multiplicité des sources utilisées par l'auteur pour tracer la courbe.

L'introduction d'alcalins dans le verre de silice a l'avantage d'abaisser fortement la température de fusion du verre. En revanche, le verre devient beaucoup plus sensible à l'eau. En effet, des unités Q^3 et Q^2 apparaîssent dans le réseau silicaté, fragilisant de fait la structure du verre (on parle de dépolymérisation du réseau de silice). En outre, la nature des alcalins ou des alcalino-terreux influe sur l'altération du verre.

Ainsi, Bunker montre qu'à 60 °C, un verre 30 Li_2O/70 SiO_2 se dissout vingt fois plus lentement que 30 Na_2O/70 SiO_2, qui lui même se dissout six fois moins vite que 30 K_2O/70 SiO_2. Nous savons déjà que le départ des cations les plus gros crée des cavités de volume élevé qui facilitent la pénétration de l'eau. En réalité, c'est le rapport charge sur rayon ionique qu'il faut considérer. Outre l'influence de la taille, une densité de charge élevée (qui est maximale chez Li pour les alcalins et Ca pour les alcalino-terreux) favorise le regroupement des espèces Q^n selon la réaction $2Q^3 \rightarrow Q^2 + Q^4$ [Braver and White, 1975]. Cette association peut conduire à une séparation de phase, dans laquelle des domaines Q^2 sont entourés de régions Q^4 semblables à la silice. La réactivité du verre en est sensiblement modifiée.

Enfin, il faut préciser que le largage des alcalins est un phénomène irréversible en raison des réactions de restructuration de la pellicule altérée à la surface du verre. La couche de gel ne contient donc plus que du silicium de haute connectivité (puisque la faible connectivité de Si est due à la présence d'alcalins), et est complètement désalcalinisée.

Dans les silicates alcalins, la présence des modificateurs de réseau a pour principal effet de dépolymériser la silice, ce qui la rend plus sensible à l'attaque de l'eau (la vitesse d'altération croît avec la teneur en alcalins ou alcalino-terreux). L'introduction de bore dans la structure alcalino-silicatée va non seulement modifier la structure du verre, mais aussi sa réactivité (nous verrons cela en détail dans le chapitre 3 de ce manuscrit).

Smets et Lommen ont observé par spectrométrie de photoémission X (XPS) que l'addition de bore (c'est aussi le cas avec l'introduction de l'aluminium) consomme les sodium qui créaient précédemment des liaisons pendantes (on notera à partir de dorénavant NBO pour *non-bridging oxygens*) [Smets and Lommen, 1981a]. En effet, B et Al ont trois électrons de valence (ils appartiennent à la même colonne de la classification périodique de Mendeleiev) et s'insèrent en connectivité quatre dans les verres silicatés : les unités $[BO_{4/2}]$ ou $[AlO_{4/2}]$ sont chargées négativement et requièrent la compensation par une charge positive afin de respecter la neutralité électrique.

La structure des borosilicates de sodium a été explorée à l'aide de la RMN de ^{11}B (cf. fig. 1.7) [Yun and Bray, 1978]. Ces travaux permettent de proposer un modèle pour la répartition des compensateurs de charge en faisant intervenir différentes unités structurales du bore au sein du verre (unités diborate, metaborate et reedmergerite) en fonction des variations de la quantité $R = \frac{[Na_2O]}{[B_2O_3]}$. Il se résume comme suit :

- lorsque $R \leq 0.5$, les ions Na^+ sont d'abord attirés par le réseau de borates : le borosilicate de sodium vitreux peut-être vu comme un mélange binaire de borate de sodium dilué dans de la silice,
- lorsque $R > 0.5$, l'addition d'une molécule de Na_2O génère des entités $[BSi_4O_{10}]^-$ (reedmergerite), qui consomment le silicium et solubilisent le réseau boraté dans le réseau de silice (lorsque la teneur en sodium n'est pas suffisante, on observe la séparation des phases boratées et silicatées),
- la formation des unités reedmegerite se fait tant qu'il reste des silicium disponibles. Ensuite les sodium additionnels se répartissent dans le réseau boraté

pour former des métaborates (qui génère des bore-tricoordinés) et dans le réseau silicaté pour rompre des liaisons siloxanes (création de NBO).

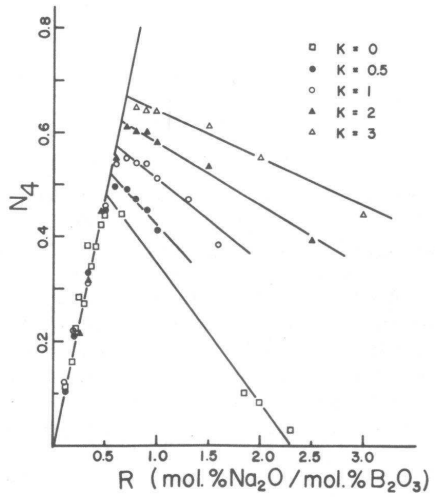

Fig. 1.7 – Variation de la fraction B^{IV}/B (N_4) en fonction du rapport $[Na_2O]/[B_2O_3]$ (R) obtenus pour différentes valeurs du rapport $[SiO_2]/[B_2O_3]$ (K) (d'après Yun [Yun and Bray, 1978]).

Dans d'autres études plus récentes, il a été montré qu'une analyse thermodynamique et statistique du mélange des sous-réseaux de bore et de silicium permet de retrouver la structure des verres borosilicatés [Vedishcheva et al., 2003]. Les travaux de RMN de Maertens et Müller-Warmuth confirment qu'aux faibles teneurs en bore l'hypothèse d'un mélange homogène du silicium et du bore suffit pour rendre compte des données expérimentales [Maertens and Müller-Warmuth, 2000].

Concernant la réactivité vis à vis de l'eau des borosilicates de sodium, une étude consacrée au rapport Si/B montre qu'il existe deux catégories de verres selon la valeur prise par ce rapport [Kinoshita et al., 1991]. Dans ces travaux effectués en pH acide, Kinoshita *et al.* s'intéressent plus particulièrement à la percolation du réseau de silice. En dessous de la valeur seuil de 0.75, la dissolution du verre n'est pas congruente, il se forme une couche de surface riche en silicium dont l'épaisseur varie en loi de puissance avec Si/B. Au dessus du seuil, la dissolution est congruente et varie linéairement avec Si/B. La transition entre ces deux régimes est expliquée au moyen du concept de percolation de site [Stauffer, 1978]. Nous confronterons cette idée de percolation, mais pour le réseau de bore cette fois, à nos résultats expérimentaux (ch. 3) et à la modélisation qui s'ensuit.

Les différents modèles pour relier la structure des borosilicates alcalins à leur réactivité seront oppsoés à nos résultats expérimentaux (ch. 3 et 4) et seront discutés plus amplement dans le premier chapitre dédié aux simulations numériques (ch. 6).

1.4 L'apport des simulations atomistiques

On peut chercher à comprendre plus finement l'effet de la structure d'un verre sur son comportement en présence d'eau. Plusieurs classes de simulations numériques peuvent s'appliquer à la description des verres [Aertsens and Ghaleb, 2001]. Leur point commun est de traiter la physique et la chimie du système à l'échelle de l'atome. En revanche, elles sont différentes quant à leur niveau de complexité, selon que l'on décrive de manière quasi-exacte un petit système atomique ou que l'on introduise des hypothèses (semi-) empiriques pour reproduire le comportement de grands systèmes.

1.4.1 Simulations ab-initio

Il s'agit ici de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, et de calculer l'énergie associée à une configuration du système. Comme cette équation n'est pas soluble analytiquement au delà du seul atome d'hydrogène, plusieurs simplifications sont utilisées afin de mettre en œuvre une méthode de résolution adaptée à la taille d'un cluster de quelques dizaines d'atomes (choix de la base de fonction d'onde, méthodes auto-cohérentes perturbatives ou variationnelles de calcul des énergies). On peut ainsi espérer trouver le chemin réactionnel d'une réaction chimique simple en passant d'une configuration atomique à une autre. Ces méthodes sont laborieuses, car pour passer d'un minimum d'énergie (réactifs) à un autre (produits de la réaction), il faut tester un grand nombre d'états de transition successifs, dont aucune théorie ne nous assure de leur unicité.

Quelques travaux intéressants méritent d'être mentionnés [Xiao and Lasaga, 1994, Xiao and Lasaga, 1996]. Il s'agit du calcul des énergies d'activation nécessaires à la rupture de la liaison $Si-O-Si$ dans trois conditions de pH. La figure 1.8 montre que la rupture des liaisons $Si-O-Si$ est favorisée en présence d'un bon nucléophile (pH basique) et en moindre proportion en présence d'un catalyseur acide. On retrouve ainsi la tendance décrite par Iler (cf. fig 1.6).

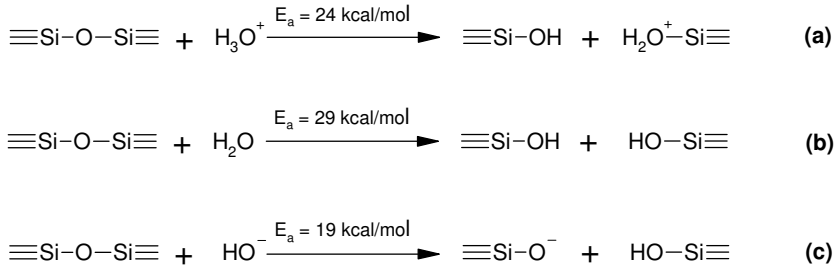

Fig. 1.8 – Énergies d'activation de la rupture de la liaison $Si-O-Si$ en présence d'eau à trois pH, acide (a), neutre (b) et basique (c), d'après Xiao et Lasaga [Xiao and Lasaga, 1994, Xiao and Lasaga, 1996].

En réalité, les réactions de rupture de liaison présentées sur la figure 1.8 se déroulent en plusieurs étapes, lors desquelles on passe par la formation d'un état de transition pentavalent, qui est l'étape la plus difficile, donc qui impose son énergie. Bien que fournissant très certainement des ordres de grandeur corrects, les valeurs

des énergies calculées sont difficilement extrapolables au cas des verres pour deux raisons principales : la taille non représentative des clusters utilisés et la non prise en compte de la solvatation de la surface.

Une autre étude montre comment les calculs *ab initio* permettent d'évaluer les énergies nécessaires à l'ouverture des anneaux de silice [West and Hench, 1994].

Il est évident que ces méthodes, malgré le développement de la puissance de calcul des ordinateurs, ne pourront pas prétendre au calcul de l'intégralité des processus d'hydrolyse à la surface d'un verre. Toutefois, leurs résultats sont ou pourraient être utilisés comme paramètres d'entrée pour d'autres types de simulations (les potentiels énergétiques pour la dynamique moléculaire, les énergies d'activation pour les simulations Monte Carlo ou encore les constantes d'équilibre pour les simulations géochimiques).

Il faut enfin noter que ces simulations ne proposent qu'une description thermodynamique du système (elles sont parfaitement adaptées pour décrire des énergies de liaisons) et qu'elles donnent peu d'informations quantitatives sur les effets cinétiques (temps d'approche et de résidence des différents réactifs).

1.4.2 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) calcule explicitement les trajectoires des atomes d'un système de taille nanométrique. Les équations classiques du mouvement sont utilisées pour ce faire [Verlet, 1967a]. C'est la méthode de choix pour prédire la structure d'un verre ou pour étudier la diffusion atomique. Seule la détermination des forces à chaque instant de l'évolution du système requiert du temps de calcul, surtout si l'on utilise une résolution *ab initio* des énergies de configuration (par exemple, la méthode Car et Parinello utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité pour calculer ces énergies [Car and Parrinello, 1985]). On peut cependant utiliser des potentiels semi-empiriques, obtenus par ajustement des paramètres de simulation sur des propriétés physiques mesurées par ailleurs (constantes élastiques, facteur de structure, etc.). Parmi les potentiels classiques les plus usités, on trouve celui de Born-Mayer-Huggins (BMH).

Des calculs ont été effectués sur des verres silicatés contenant jusqu'à six oxydes avec les potentiels BMH [Delaye et al., 1997, Gou et al., 2001, Ganster et al., 2004]. Ils sont obtenus par trempe d'un liquide surfondu, que l'on laisse se stabiliser thermiquement pendant quelques nanosecondes. On obtient ainsi un liquide gelé (on a bel et bien fabriqué un verre !). L'étude du facteur de structure donne les distances inter-atomiques et les distributions angulaires. Selon le choix des potentiels d'interactions, on peut travailler sur des systèmes de plusieurs centaines à quelques milliers d'atomes. La figure 1.9 montre la structure prédite par calcul de DM sur un verre borosilicaté. Il apparaît que la DM est un outil adapté à la description de la statistique d'anneaux et à la description de la connectivité des différents sites. Ces résultats sont à comparer avec les données expérimentales existantes et peuvent être utilisés comme paramètres d'entrée d'autres modélisations de la structure vitreuse (cf. ch. 6).

En outre, l'effet de l'irradiation et des cascades atomiques a été étudié avec succès par cette méthode. Enfin, il faut noter les efforts récents de modéliser l'hydratation

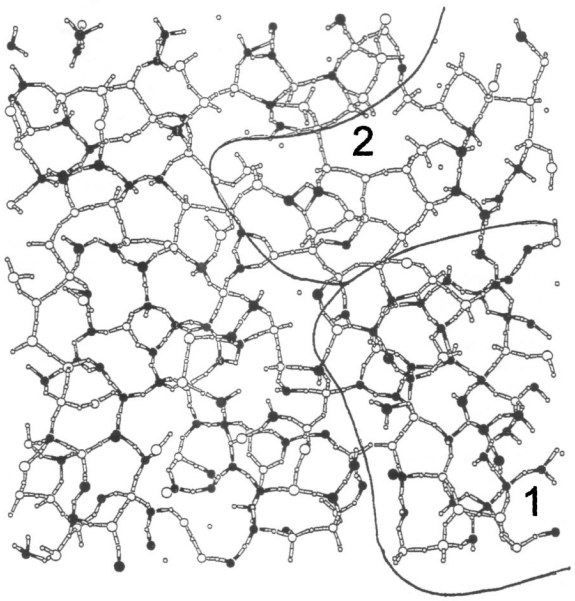

Fig. 1.9 – Coupe du verre 50 SiO_2/30 B_2O_3/18 Na_2O/2 ZrO_2. Seuls les atomes de bore (noir), silicium (blanc) et oxygène (gris) sont représentés. La zone 1 montre un enrichissement en bore, alors que la zone 2 est appauvrie en bore (d'après Delaye [Delaye et al., 1997]).

d'une surface d'un aluminosilicate de calcium [Ganster, 2004]. Ces travaux prometteurs pourraient aboutir à l'estimation des potentiels d'interaction entre la surface du verre et les molécules d'eau de la solution. Les problèmes liés au calcul des potentiels d'hydratation sont nombreux. À terme, on espère même modéliser la structure d'un gel complexe par cette voie.

Comme la dynamique moléculaire intègre l'équation du mouvement, c'est la seule méthode numérique qui prédit explicitement l'évolution d'un système en temps réel. Toutefois, le calcul des potentiels d'interaction limite d'une part l'extension du système (de 100 à 1000 atomes) et d'autre part les temps accessibles quant à son évolution (de la pico- à la nanoseconde). Elle donne accès principalement aux données structurales à courte et moyenne distance du verre et peut être utilisée pour étudier la diffusion atomique.

1.4.3 Simulations Monte Carlo

Les méthodes Monte Carlo (MC) sont des méthodes probabilistes et statistiques. Elles reposent sur l'algorithme de Metropolis [Metropolis et al., 1953]. L'idée est de répéter un processus stochastique un grand nombre de fois afin d'obtenir un échantillonnage représentatif de la grandeur à évaluer. Par rapport aux catégories de simulations précédentes, on se déplace de la physique quantique vers la physique statistique. Les méthodes MC sont particulièrement adaptées au calcul d'intégrales complexes ou à la résolution du problème dit du « marcheur aléatoire ». Les simulations Monte Carlo s'adaptent particulièrement bien à l'implémentation discrète

sur réseau. Il faut remarquer que contrairement aux simulations de dynamique moléculaire, les simulations Monte Carlo ne fournissent pas d'équivalence directe entre le temps numérique (qui correspond à une probabilité d'évolution d'un état vers un autre) et le temps réel.

Deux études sont à mentionner ici, car elles concernent directement la modélisation de l'altération des verres nucléaires. Il s'agit des travaux de M. Aertsens (SCK, Belgique) et ceux de F. Devreux et P. Barboux (École polytechnique). Les deux sont des simulations sur réseau, dans lesquelles les éléments chimiques sont aléatoirement distribués aux nœuds du réseau. Il est aussi supposé qu'un volume fini d'eau pénètre dans le verre par l'une de ses faces. Les deux modèles intègrent plusieurs espèces chimiques, que l'on peut nommer selon leur solubilité relative, Si pour les espèces peu solubles ou Na ou B pour les espèces solubles. Nous allons maintenant exposer les différences de chacun des modèle et en présenter les principaux résultats.

Aertsens est l'initiateur des études MC de l'altération des verres [Aertsens, 1997]. Dans ce modèle, le verre est bâti sur un réseau tétraédrique, la dissolution se fait par hydrolyse-recondensation des liaisons atomiques, et la diffusion dans le gel des atomes dissous est explicitement calculée. Ainsi, l'eau peut se substituer à un atome de sodium ou rompre des liaisons $Si-O-Si$. Lorsqu'un silicium a perdu toutes ses liaisons, il est considéré comme dissout et peut diffuser à proximité des sites solides transporté par le liquide. La diffusion est effective tant que le silicium est confiné dans le gel, c'est à dire qu'il peut potentiellement se reconnecter sur le réseau. Remarquons que la considération explicite de la diffusion limite fortement la taille du système étudié.

Ce faisant, Aertsens montre qu'aux faibles concentrations de sodium, la dissolution du verre est limitée par l'hydrolyse de la silice et la dissolution du verre est congruente. Aux fortes teneurs en sodium, l'extraction du sodium n'est plus limitée par la réactivité du silicium. Le verre est alors altéré à cœur et la silice passe en solution sous forme de colloïdes. Dans le régime intermédiaire, il y a compétition entre la dissolution de la silice et le passage des éléments solubles en solution. La dissolution est fortement non congruente, mais le verre ne se dissocie pas comme précédemment et l'on remplace finalement le verre initial par une phase riche en silice et fortement poreuse.

Dans le modèle développé par Devreux *et al.* le verre est construit sur un réseau cubique et les mécanismes d'hydrolyse-recondensation affectent cette fois non pas les liaisons atomiques, mais directement les atomes dans un environnement chimique bien défini (la probabilité de dissoudre un atome dépend du nombre et de la nature des liaisons dans lesquelles il est engagé) [Devreux and Barboux, 2001, Devreux et al., 2001]. Non content d'introduire des espèces solubles (Na ou B indifféremment) et moyennement solubles (Si), on peut aussi introduire des espèces quasiment insolubles (Zr). Contrairement au modèle d'Aertsens la diffusion du silicium n'est pas calculée, ce qui permet l'étude de systèmes plus étendus (quelques dizaines de millions de cations). Un système de taille plus conséquente fournit ainsi une idée de la morphologie du gel.

Le modèle proposé rend qualitativement compte de nombreux résultats expéri-

mentaux selon que l'on varie les paramètres internes (composition du verre) ou externes (conditions d'altération). Il montre que le blocage de l'altération provient de la formation d'un gel dense à la surface du verre, gel qui s'oppose à la sortie des espèces solubles. Ensuite, il ressort de ces études que la vitesse de dissolution et la profondeur d'altération varient très fortement en fonction de la composition du verre, résultat qui s'accorde aussi avec l'idée de percolation. La pellicule d'altération est complètement désalcalinisée et déboratée. Le mûrissement de la couche altérée est aussi mis en évidence : les pores prennent une forme compacte et leur taille se stabilise autour de quelques nanomètres. L'importance du retrait et de la porosité dépend de la composition du verre (et notamment de la présence ou non d'espèces très insolubles).

1.5 Conclusion de chapitre

L'étude de l'altération des verres de confinement des déchets nucléaires dépend d'un nombre important de paramètres, qui relèvent à la fois des études d'ingénierie et de recherche fondamentale. Des études sont effectuées à divers degrés de complexité et à différentes échelles. La synthèse des résultats obtenus permettra de proposer une interprétation de l'altération et devrait aboutir à une estimation du comportement à long terme des verres nucléaires.

Nous nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes physico-chimiques responsables du ralentissement de l'altération qui intervient une fois le verre en contact prolongé avec l'eau en milieu fermé. Dans certaines gammes de composition du verre et pour certaines conditions d'altération, la formation d'un gel d'altération dense et riche en espèces peu solubles permet d'obtenir ce ralentissement (voire un blocage) de l'altération. L'étude de la morphologie du gel est donc essentielle. Le concept de percolation se dégage des études cinétiques.

L'étude des verres de composition simplifiée et des gels qui se développent à leur surface est jugée utile pour préciser les mécanismes d'altération.

Cette thèse se propose ainsi de développer le modèle de simulations numériques introduit par Devreux afin de permettre une comparaison précise avec des faits expérimentaux bien choisis. L'effet de la structure initiale du verre devra aussi être prise en compte afin de vérifier si l'effet des compensateurs de charge et modificateurs de réseau (Na) peut être distingué de celui du bore, puisque ces deux espèces solubles ne sont pas *a priori* engagée dans les mêmes mécanismes de dissolution, malgré leurs taux de dissolution souvent identiques. Plusieurs séries d'expériences vont donc être proposées afin de décrire la morphologie du gel et l'effet de composition initiale. À ce jour, il n'existe pas de modèle qui prédise à la fois les cinétiques d'altération et la morphologie du gel qui se développe pendant l'altération.

Première partie

Expériences et caractérisations

« Une erreur peut devenir exacte selon que celui qui l'a commise s'est trompé ou non. »
Pierre Dac

Chapitre 2

Protocoles expérimentaux

Ce chapitre présente les verres utilisés tout au long de cette étude expérimentale. Ces verres ont en commun d'être des borosilicates de sodium. Certains sont enrichis d'un quatrième oxyde, de calcium, d'aluminium ou de zirconium. Nos travaux étudient de manière systématique ces compositions vitreuses.

Les protocoles de fabrication et d'altération sont ensuite détaillés. Il en est de même des principales techniques de caractérisation des verres avant et après altération. On s'est particulièrement attaché aux techniques qui permettent une analyse *in situ* et non destructive du système. L'environnement local des espèces du verre avant et après altération a été sondé par résonance magnétique nucléaire et la surface des grains de verre sains et altérés ainsi que la porosité des gels d'altération ont été déterminés par diffusion des rayons X aux petits angles.

2.1 Description des verres

Plusieurs séries de verres ont été préparées. Les compositions de verres sont données en mélange molaire des oxydes suivants $SiO_2/B_2O_3/Na_2O$ pour les verres à trois éléments et, $SiO_2/B_2O_3/Na_2O/X_mO_p$ pour les verres à quatre éléments :

- **série Ia :** 10 verres ternaires équimolaires en bore et en sodium. Leur composition respecte la formule générale $100 - 2x/x/x$, avec x variant entre 11 et 23.
- **série Ib :** 5 verres ternaires non équimolaires de type $100-x-y/x/y$ avec $x+y =$ 30 ou 36.
- **série Ic :** 4 verres ternaires non équimolaires de type $64/18/y$, où y varie de 12 à 24.
- **série IIa :** 5 verres au calcium de composition $64/18/18 - x/x$ avec x pris entre 2 et 18.
- **série IIb :** 4 verres au calcium choisis selon la formule : $100 - 2x/x/\frac{x}{2}/\frac{x}{2}$, avec $x = 15, 16, 20, 21$.
- **série III :** 4 verres au zirconium obtenus par substitution de zircone à la silice : $70 - x/15/15/x$, où x prend les valeurs $1, 2, 5, 10$.
- **série IVa :** 4 verres à l'aluminium répondant à la formule $70 - 2x/15/15 + x/x$, avec $x = 1, 2, 5, 10$.

- série IVb : 1 verre à l'aluminium non compensé en sodium de composition 60/15/15/5.

Il faut remarquer que, dans la classification proposée ci-dessus, certains verres appartiennent à plusieurs séries à la fois. C'est notamment le cas de deux verres de la série Ia, qui jouent un rôle particulier dans cet ensemble. Il s'agit des verres 70/15/15 et 64/18/18, dont la formule initiale a servi de référence au choix des compositions des verres plus complexes des séries Ib, Ic, II, III et IV. Les variations autour de ces verres de référence se font par substitution ou addition. On remplace ainsi un atome peu soluble (par exemple Si) par un autre atome peu soluble (Al, Zr), ou bien un atome soluble (Na) par un autre atome soluble (B ou Ca). Ces variations à partir des compositions équimolaires en bore et en sodium de référence ont pour but de tester des hypothèses concernant l'influence de la structure initiale du verre (série Ib et Ic, IIa) ou de la réactivité de tel ou tel élément (séries IIb, III, IV).

Par ailleurs, le lecteur attentif aura que remarqué certaines compositions de verres ne sont pas normalisées à 100 (séries Ic, IVb). Cette présentation lui permettra de retrouver la composition des verres références.

Dans toute la suite, les verres seront désignés par leur composition nominale, mais les calculs et les figures ont été obtenus en utilisant les compositions réelles.

On rappelle que les compositions sont données en mélange molaire d'oxydes selon l'ordre : oxydes de silicium, bore, sodium et, s'il y a un quatrième oxyde, il s'agit de celui de calcium, de zirconium ou d'aluminium.

2.2 Préparation des verres

Les verres ont été obtenus en mélangeant les quantités désirées de silice, d'alumine, de zircone, d'acide borique, de carbonate de sodium, et de carbonate de calcium.

Les séries I, III et IV ont été fondues dans des creusets en platine à 1350 $^{\circ}C$ pendant 4 heures, puis trempées sur une plaque de graphite. Les verres au calcium (série II) ont été fondus à 1500 $^{\circ}C$ et coulés sur une plaque de cuivre. Un dégazage préliminaire d'une heure a été effectué à 1000 $^{\circ}$C, afin de décarbonater le mélange de poudres.

Les compositions réelles, déterminées par spectrométrie d'absorption (ICP-AES), figurent en annexe. Il ressort de la comparaison des compositions nominales et réelles un déficit systématique en sodium (cela est particulièrement visible pour les verres de la série Ia). Cette perte provient de l'évaporation préférentielle de Na_2O lors de la fusion des poudres d'oxydes initiales. Cette évaporation du sodium affecte toutes les séries de verre, et varie avec les conditions thermiques d'obtention du verre. Par ailleurs, des analyses complémentaires ont montré qu'il ne reste pas de carbone dans le verre final, et que le processus de pulvérisation par concassage n'a pas contaminé les échantillons avec du fer (voir plus loin).

Après la trempe, il est apparu que les deux verres les plus riches en calcium de la série IIa sont d'apparence laiteuse. Ils présentent une séparation de phase et n'ont pas été altérés par la suite. Nous reviendrons au chapitre 4 sur les raisons de cette démixtion. Tous les autres verres étaient parfaitement transparents après la trempe.

Les monolithes de verre sont ensuite concassés sur une enclume en acier, broyés manuellement dans un mortier en agate, puis tamisés pour séparer les différentes granulométries. Les fractions $32-50\ \mu m$ et $80-125\ \mu m$ ont été utilisées pour les expériences de lixiviation. Les poudres tamisées sont lavées dans l'acétone afin de retirer par sédimentation les fractions les plus fines qui auraient collé à la surface des grains de verre. Une observation par microscopie optique des poudres tamisées et lavées montre que la distribution de taille des grains est d'autant plus uniforme que la granulométrie moyenne est importante (aux granulométries les plus petites, on observe un écart à la distribution gaussienne : les profils sont fortement enrichis en particules fines). Cette observation a une influence notamment sur la variabilité des mesures de surfaces spécifiques.

Les surfaces spécifiques des poudres de verre non altérées ont été déterminées par la mesure des isothermes d'adsorption du krypton selon la méthode BET, après un dégazage à 200°C pendant une nuit [Brunauer et al., 1938]. Ces surfaces spécifiques sont estimées à 0.20 ± 0.05 et $0.04\pm0.02\ m^2/g$ pour les fractions $32-50$ et $80-125\ \mu m$ respectivement. La caractérisation complète de ces poudres de verres avant leur altération est fournie en annexe.

2.3 Altération des verres

Les conditions d'altération ont été choisies afin d'être comparées directement aux simulations numériques présentées dans la deuxième partie du manuscrit. Ainsi, la température a été fixée. Il en est de même dans la plupart des cas pour le pH de la solution lixiviante. Ces deux restrictions permettent de travailler avec des paramètres de réactivité constants dans les simulations numériques présentées dans la deuxième partie du manuscrit. Par ailleurs, le choix d'altérer des poudres provient de la nécessité d'utiliser des échantillons avec de grandes surfaces initiales, afin d'obtenir des temps d'altération raisonnables tant pour les expériences que pour les simulations. Même si les conditions d'altération ont été choisies afin de faciliter la comparaison avec les simulations numériques, elles n'en demeurent pas moins très proches des conditions usuelles de la littérature sur l'altération des verres nucléaires.

Les poudres de verres sont altérées dans un réacteur clos en téflon (Savillex®) placé dans une étuve à la température constante de $90\ ^{\circ}C$. Le volume de la solution altérante est imposé par le choix du rapport S/V. Deux valeurs du rapport S/V ont été explorés : 1 et 20 cm^{-1}. Ils s'obtiennent respectivement en plongeant 1 g de poudre de la fraction $80-125\ \mu m$ dans 400 mL de solution et 1 g de $32-50\ \mu m$ dans 100 mL de solution. Pour la majorité des altérations, le pH est fixé à 8.5 à température ambiante par une solution aqueuse de tris-hydroxymethyl-aminomethane (TRIS) et d'acide chlorhydrique [R. C. Weast, 1968]. Quelques altérations ont été effectuées à d'autres valeurs de pH, ainsi que dans de l'eau distillée. Dans ce dernier cas, le pH varie librement avec la sortie des éléments du verre.

Les solutions d'altération sont agitées avant chaque prélèvement. L'instant de chaque prélèvement est choisi de manière à suivre l'ensemble de la cinétique d'altération. Chaque prélèvement (entre 1 et 2 mL selon l'avancement de l'altération) est compensé par le même volume de solution vierge. On compense de même l'évaporation

qui s'observe notamment entre deux prélèvements distants dans le temps. Les prélèvements sont ensuite dilués à chaud afin d'éviter que le refroidissement n'occasionne la formation de colloïdes de silice. Les volumes de solution prélevée restent faibles devant le volume total de solution, de manière à ce que les prélèvements perturbent le moins possible la cinétique d'altération.

Le silicium, le bore, l'aluminium et le calcium sont dosés par des méthodes colorimétriques à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Photolab WTW. Le silicium forme un complexe bleu de molybdène. Le bore est complexé par la curcumine aux faibles concentrations et par l'acide carminique aux fortes concentrations. Ces deux complexes sont rouge-violacés. L'aluminium se complexe en rouge vif avec le chromazurol S. Le calcium en rouge-orangé avec le calcospectral. Les réactifs colorimétriques sont fournis dans des kits commerciaux de dosage. Les protocoles généraux et les mécanismes intervenant dans ces titrages colorimétriques sont bien connus et ont été décrits par Charlot [Charlot, 1966]. Le titrage du sodium s'effectue quant à lui avec l'aide d'un photomètre de flamme. La reproductibilité de ces dosages est de l'ordre de $10 - 15$ %, probablement en raison de la sélectivité des réactifs (il peut y avoir des réactions parasites avec d'autres cations en solution) et des incertitudes intrinsèques aux multiples dilutions effectuées. Une fois les expériences de lixiviation stoppées, le pH de la solution est mesuré à la température ambiante. La solution est ensuite envoyée pour analyse spectrométrique au Service Central d'Analyse du CNRS (SCA) à Vernaison. Le zirconium n'est d'ailleurs dosé qu'à ce moment. Les concentrations mesurées à Vernaison sont en accord avec celles déterminées *in-situ* à la fin de l'altération, étant donné l'incertitude mentionnée ci-dessus.

Les concentrations mesurées sont utilisées pour le calcul de plusieurs quantités qui permettent d'étudier la congruence de la dissolution. La fraction lixiviée de l'élément X, que l'on note LF_X, correspond au rapport de la masse de X dissoute en solution sur sa masse présente dans le verre avant altération :

$$LF_X = \frac{c_X \times V}{f_X \times m} \tag{2.1}$$

dans cette expression, c_X est la concentration mesurée pour l'élément X (mg/L), V le volume de la solution lixiviante, f_X la fraction massique de X dans le verre avant altération et m la masse de verre utilisée pour cette expérience. Deux espèces qui présentent la même fraction lixiviée sont extraites de manière congruente. Une espèce qui est entièrement extraite du verre lors de l'altération conduit à une fraction lixiviée de 100 %.

Comme toutes les cinétiques observées font apparaître une saturation des concentrations après un certain temps, on peut ajuster l'évolution des fractions lixiviées de chaque élément selon une loi cinétique du premier ordre :

$$LF_X(t) = LF_X^{\infty}(1 - e^{-t/\tau_X}) \tag{2.2}$$

où LF_X^{∞} est la fraction lixiviée de l'élement X obtenue en fin d'altération et τ_X est le temps caractéristique de la cinétique de cet élément. Sa valeur s'obtient par ajustement de la relation du premier ordre sur les points mesurés au laboratoire

après avoir fixé LF_X^∞ à la valeur mesurée au SCA Vernaison. Le choix de cette expression ne repose pas sur des bases théoriques précises (sauf pour le silicium [Aagard and Helgeson, 1982]) [1], il s'agit juste d'un moyen commode d'extraire deux données représentatives de l'altération : la fraction lixiviée finale et le temps caractéristique de la cinétique. Nous remarquerons que cette loi n'est plus utilisable dans le cas où une dérive de LF_X^∞ est observée, par exemple dans le cas du régime résiduel d'altération du verre R7T7 ($r_\infty \neq 0$) ou dans le cas d'altérations effectuées avec un débit sortant de solution. Étant donné l'échelle de temps de nos altérations (au plus quelques mois), nos conditions opératoires (verres simplifiés, volume clos d'altération), et la précision de nos mesures de concentration, nos résultats font apparaître un blocage de l'altération. On ne peut toutefois pas exclure une lente dérive, non détectable à la précision de nos mesures. Nous reviendrons sur les causes de ce blocage dans le chapitre suivant.

On peut aussi introduire la notion d'épaisseur équivalente qui présente non seulement l'avantage de mettre en évidence si deux éléments ont une cinétique congruente ou non, mais aussi de ne pas dépendre de la granulométrie comme c'est le cas avec la fraction lixiviée. On peut alors comparer l'altération d'un même verre à deux S/V différents.

$$EE_X = \frac{c_X \times V}{f_X \times S \times d} = \frac{m \times LF_X}{S \times d} \tag{2.3}$$

où S est la surface initiale de l'échantillon de verre (m^2) et d sa densité (g/m^3). On reconnaît dans cette expression l'inverse de la surface spécifique du verre dans le rapport m/S, accessible par la mesure BET. Pour les verres de la série I, la densité est prise égale à 2.5. Elle a été mesurée par pycnométrie sur certaines poudres de verre non altéré, et ne varie pas sensiblement d'un verre à l'autre de la série. Pour les verres qui contiennent des éléments plus lourds (par exemple Zr), la densité est prise égale à 2.8 [Sicard et al., 2004]. Rappelons ici que la densité de la silice vaut 2.32. La densité d'un verre altéré ne contenant plus –ou presque plus– que de la silice se verra assigner cette dernière valeur. On aura aussi remarqué que le dernier terme de l'équation 2.3 permet de définir une épaisseur équivalente maximale pour chaque granulométrie de verre, puisque si l'on choisi $LF = 1$ (verre altéré à cœur), on trouve $EE = \frac{1}{\Sigma d}$.

En outre, le concept d'épaisseur équivalente est important, car la quantité $EE(B)^\infty - EE(Si)^\infty$ fournit une estimation de l'épaisseur finale du gel, si l'on admet que la concentration (nombre d'atomes par unité de volume) en silicium dans le gel est la même que celle dans le verre initial. En d'autres termes, il faut que le silicium dissous provienne entièrement de la partie du verre totalement dissoute. Nous discuterons à plusieurs reprises la validité de cette hypothèse. Indiquons seulement ici que nous la croyons valable pour les verres ternaires, mais pas pour les verres contenant des oxydes très insolubles (Zr, Al) pour lesquels le retrait est faible (cf. annexe C).

[1] Les concentrations en bore et en sodium n'étant pas supposées saturer d'elles-mêmes en solution, c'est le phénomène de blocage de l'altération qui permet de leur attribuer une valeur seuil et donc d'ajuster leur évolution avec une telle loi cinétique.

Une autre grandeur sera utilisée par la suite, il s'agit de la vitesse initiale d'altération v_0. Elle est donnée pour chacun des éléments et s'exprime en $g/m^2/j$. Lorsqu'il est fait allusion à v_0 de manière générique, on entend par là la vitesse du front d'altération, c'est à dire $v_0(B)$ puisque le bore est un élément traceur de l'altération. On a par dérivation de l'éq. 2.1 une relation simple entre τ, v_0, LF^∞ et Σ, la surface spécifique du verre avant altération :

$$v_0 = \frac{LF^\infty}{\tau\Sigma} \tag{2.4}$$

v_0 s'obtient simplement par un ajustement linéaire effectué sur les cinétiques aux temps courts de l'altération. Il faut objecter à la détermination de cette grandeur que dans le cas des cinétiques rapides, observées aux forts rapports S/V ou pour certaines compositions de verre, il n'est pas possible d'ajuster de manière fiable une droite sur un nombre très limité de points. Nous n'emploierons donc en toute confiance la notion de v_0 que dans le cas où τ_X est supérieur à une journée, ce qui laisse une demi-douzaine de prélèvements pour valider un régime linéaire. Comme dans le cas de la loi cinétique du premier ordre 2.2, ce régime linéaire de dissolution aux premiers instants de l'altération résulte d'une constatation expérimentale.

2.4 Méthodes de caractérisation de la couche altérée

En plus de s'intéresser aux cinétiques d'altérations de ces quatre séries de verre, des études morphologiques caractérisant la couche altérée ont été effectuées une fois les cinétiques d'altération terminées. Deux techniques ont été privilégiées : la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Elles présentent l'avantage de permettre de travailler avec des échantillons humides de verre altéré, ce qui autorise une observation *in situ* et non destructive du gel. En revanche, ces deux techniques nécessitent des échantillons concentrés : la caractérisation *in situ* du gel sera ainsi d'autant plus nette que la proportion de gel formé est importante par rapport au verre non altéré restant. On aura donc intérêt à privilégier des échantillons altérés en profondeur.

Ces deux techniques ont été ponctuellement comparées à d'autres méthodes de caractérisation du gel, par exemple la mesure des isothermes d'adsorption d'un gaz diffusant (BET), la mesure par calorimétrie différentielle (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG) ou encore diverses microscopies (MEB, MET). Nous ne détaillons pas ici la mise en œuvre de ces techniques, largement utilisées dans la communauté scientifique.

2.4.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La RMN caractérise l'environnement magnétique moyen d'un noyau atomique donné. Cette signature magnétique dépend des couplages que cet atome engage avec ses voisins proches. La mesure de RMN permet ainsi d'évaluer la distribution en nombre et en nature de l'environnement chimique d'un noyau donné.

Les spectres de RMN des noyaux ^1H, ^2D, ^{11}B, ^{23}Na, ^{27}Al et ^{29}Si ont été obtenus sur un spectromètre Brucker MSL 360. Le tableau 2.1 rassemble les différents paramètres utilisés pour les acquisitions. On s'est intéressé au signal liquide du proton et du deutérium (partie 3.3.3) et au signal solide des autres noyaux (Si, B, Na pour la partie 3.2.1 et Al dans la partie 5.2). Les poudres altérées n'ont pas été séchées afin de ne pas perturber la morphologie du gel d'altération. Les spectres du bore et du sodium ont été acquis en régime statique (pas de rotation de l'échantillon), alors que des conditions de rotation à l'angle magique (MAS) ont été utilisées pour le silicium et l'aluminium. La fréquence de rotation est de 4 kHz. Les références des déplacements chimiques pour les différents noyaux sont respectivement : H_2O, D_2O, Et_2BOF_3, $NaCl$, $AlNO_3$ et TMS.

Des mesures de temps de relaxation ont été effectuées sur ^{29}Si. La séquence dite de *saturation recovery* a été utilisée. De même sur ^1H, mais cette fois en utilisant la séquence d'*inversion recovery*.

Noyau	Fréquence de résonance (MHz)	durée des pulses (μs)	temps de répétition (s)	nombre d'accumulations
^1H	360	14	10	de 16 à 256
^2D	55.28	11	5	de 16 à 256
^{11}B	115.54	4	20	100
^{23}Na	95.26	2.5	100	100
^{27}Al	93.81	1	1	100
^{29}Si	71.54	4	300 ou 3600	de 20 à 100

Tab. 2.1 – Paramètres d'acquisition des spectres de RMN de différents noyaux sur spectromètre Brucker MSL 360.

2.4.2 Diffusion des rayons X aux petits angles

Le SAXS caractérise un matériau poreux sur plusieurs échelles de taille. Dans notre cas, le SAXS met en évidence les motifs micrométriques (dans notre cas, l'enveloppe des grains de verre) et nanométriques (pores des grains de verre altéré) des échantillons. Le profil de diffusion d'une assemblée de grains sphériques et lisses vérifie la loi de Porod : $I \propto q^{-4}$. On extrait du profil de diffusion les surfaces spécifiques micro- et nanométriques du matériau poreux. Sa porosité peut aussi être estimée.

Des mesures de SAXS et de USAXS (ultra-SAXS) ont été effectuées en collaboration avec O. Spalla et L. Sicard au CEA de Saclay sur deux lignes complémentaires. La technique, l'appareillage et la méthode rigoureuse d'analyse des données sont décrits ailleurs [Lambard et al., 1992, Zemb et al., 2003]. Dans les deux dispositifs, la source de rayons X est une anode tournante en cuivre, qui rayonne à la longueur d'onde de 1.54 $\dot{A}$. La ligne USAXS explore une gamme de vecteur de diffusion comprise entre 5 10^{-4} et 0.1 $\dot{A}^{-1}$. La ligne de SAXS couvre la plage $0.015 - 0.5$ $\dot{A}^{-1}$. La cellule utilisée pour la mesure est commune aux deux dispositifs.

L'échantillon de verre est placé dans une cellule cylindrique d'épaisseur 0.5

mm entre deux feuilles de Kapton® (film de polyimide). Le verre altéré n'est pas séché pour les mêmes raisons que celles évoquées précedemment. Afin d'éviter la sédimentation du verre dans la cellule, on ajoute une solution aqueuse diluée de gomme de xanthane à la poudre de verre. Le xanthane est un polysaccharide commercial qui, à la concentration utilisée (1 %), a une contribution négligeable sur la diffusion des rayons X. À la température ambiante et étant donné la concentration du xanthane dans la solution aqueuse, on peut considérer que sur la durée de l'acquisition, il n'y a pas de réaction entre le gel d'altération et la solution de xanthane.

L'intensité absolue diffusée par une poudre de verre dans une direction donnée se détermine selon :

$$I(\vec{q}) = \frac{C(\vec{q})}{\phi_v C_0 \Delta\Omega T e_s} \tag{2.5}$$

avec $C(\vec{q})$ le flux de photons de vecteur d'onde $\vec{q}$ mesuré sur le détecteur dans la direction qui s'appuie sur l'angle solide $\Delta\Omega$, C_0 le flux de photons du faisceau avant traversée de l'échantillon d'épaisseur e_s et de transmission T, et ϕ_v la fraction volumique de verre contenu dans la cellule. La fraction volumique est déterminée par pesages successifs de l'échantillon avant et après évaporation de la solution aqueuse de xanthane.

Les données présentées sont corrigées de la diffusion de l'eau et des feuilles de Kapton. Pour ce dispositif expérimental, l'intensité absolue diffusée par l'eau ne dépend pas de q et vaut 0.016 cm^{-1}. On mesure la diffusion des feuilles de Kapton en effectuant une accumulation sur un échantillon « blanc ».

2.5 Conclusion de chapitre

Nous avons présenté ici les verres étudiés au cours de cette thèse et décrit les protocoles de fabrication et de lixiviation de ceux-ci. Une annexe caractérise la composition chimique réelle de ces verres, qui seront identifiés dans la discussion par leur composition nominale.

On caractérise d'abord les poudres de verre non altérés. L'environnement moyen des cations du verre est obtenu par RMN. On mesure d'autre part les surfaces spécifiques des grains par SAXS et BET.

Ensuite, les verres sont altérés en volume clos jusqu'à ce que l'on obtienne la saturation des concentrations en espèces dissoutes. Deux rapports S/V sont étudiés : 1 et 20 cm^{-1}. Généralement le pH de la solution est fixé à 8.5, mais des études plus ponctuelles ont été effectuées avec d'autres valeurs de pH ou encore en pH libre. Le suivi des cinétiques d'altération est effectué, en effectuant le dosages des éléments présents en solution à différentes échéances. À cette occasion, on introduit les notions de fraction lixiviée finale, d'épaisseur équivalente, de temps caractéristique et de vitesse initiale d'altération. Ces grandeurs sont données pour chaque élément. Elles permettent d'apprécier en particulier le degré d'altération final d'un verre (estimé par rapport au comportement du bore) et le temps qui est mis pour que les concentrations en solution atteignent un régime stationnaire. Lorsque les concentration en solution saturent, on considère que l'altération est terminée. À ce moment, une fraction lixiviée en bore égale à 100 % signifie que le verre est altéré à cœur. Dans les autres cas, on doit invoquer le phénomène de blocage de l'altération, qui

est le responsable de l'arrêt de l'extraction des espèces solubles.

Enfin, les gels d'altérations sont analysés. Une place importante est accordée à la RMN et au SAXS, car ces techniques sont mises en œuvre sur les poudres humides de verre altéré : elles ne sont pas destructives par rapport à la structure du gel. On caractérise ainsi l'environnement chimique des éléments du gel (majoritairement le silicium) ainsi la morphologie du gel (surfaces spécifiques et porosité).

Chapitre 3

Verres à trois oxydes équimolaires en bore et sodium

L'étude des verres borosilicatés de composition équimolaire en oxydes de bore et de sodium est à la base de la comparaison quantitative entre expériences et simulations numériques (cf. section 1.4.3). L'effet de la teneur initiale en oxyde de bore (et donc en oxyde de sodium) a été exploré de manière systématique. Nous verrons comment ce paramètre permet de tester l'hypothèse d'une description en terme de percolation de l'altération, description dans laquelle on distingue les espèces les plus solubles (B et Na) des espèces les moins solubles (Si).

La nécessité de la comparaison avec les simulations Monte Carlo nous a poussé à tamponner le pH dans la majorité de ces altérations afin de fixer la réactivité des espèces chimiques, ainsi la concentration à saturation et les vitesses d'hydrolyse et de recondensation du silicium ne dépendent plus *a priori* que de la composition initiale des verres. Cependant, certaines altérations ont été effectuées dans des conditions qui ne se comparent pas directement avec les simulations numériques, comme celles effectuées en pH libre par exemple. Il était important de réaliser les altérations dans ces conditions afin de se rapprocher des conditions usuelles d'altération. Cela étant, la validation du modèle numérique sur les expériences à pH tamponné et l'exploration des différents paramètres des simulations permet quand même de proposer des mécanismes explicatifs sur les altérations dans des conditions non prévues dans le strict cadre du modèle, comme nous le verrons par la suite.

Une deuxième section de ce chapitre présente des résultats de RMN et de SAXS sur des gels de verres borosilicatés. On montre ainsi que le gel est constitué de silicium de haute connectivité et qu'il est poreux.

Dans un dernier temps, nous nous intéressons au problème de la zone de bouchage de porosité du gel. Il est en effet montré dans les deux premières sections du chapitre que la densification du gel et le bouchage des canaux de percolation des espèces solubles sont responsables du blocage de l'altération. Trois expériences originales se proposent ensuite d'étudier la résistance du gel par rapport à différentes perturbations (séchage et remise en solution non saturée en silicium) et de préciser la localisation et l'épaisseur de la zone de porosité fermée dans le gel.

3.1 Résultats des lixiviations

Dans tout ce chapitre, on étudie l'effet de la teneur en bore, x, dans les verres de composition $100-2x/x/x$, où $100-2x$ est la teneur molaire en silice et x la teneur en oxydes de bore et sodium. Ce faisant, seul le rapport Si/B varie. Il renseigne notamment sur la proportion d'espèces solubles parmi les espèces formatrices de réseau. Les altérations ont été effectuées soit à 1 cm^{-1}, soit à 20 cm^{-1}.

3.1.1 Altérations en solution tamponnée

La figure 3.1 présente l'évolution des fractions lixiviées en silicium, bore et sodium obtenues pour un S/V de 1 cm^{-1} sur quatre des dix verres de la série Ia. Les cinétiques d'altération sont ajustées selon des lois cinétiques du premier ordre afin d'extraire le degré final d'altération (fractions lixiviées ou épaisseurs équivalentes) et les constantes de temps des cinétiques (éq. 2.2). La discussion porte sur la variation de ces quantités en fonction de la teneur en bore. On aura remarqué que les échelles utilisées en abscisse et en ordonnée ne sont pas les mêmes pour les quatre verres. Les trois verres les plus riches en silicium, à savoir 78/11/11, 70/15/15 et 62/19/19, atteignent un régime stationnaire en ce qui concerne le passage des cations en solution. Dans le dernier verre (58/21/21), la saturation apparente des espèces solubles (B, Na) provient du fait que le verre est altéré à cœur. Ainsi, les fractions lixiviées finales et les temps caractéristiques nécessaires pour atteindre le régime stationnaire varient avec la composition initiale du verre. Plus le verre est riche en silice, plus le temps pour obtenir la saturation est long et moins le degré final d'altération est élevé. Le verre 58/21/21, quant à lui, perd la totalité de ses espèces solubles avec la cinétique la plus rapide des quatre présentées ici. La différence qui apparaît entre les fractions lixiviées des espèces solubles (B et Na) et des espèces moins solubles (Si) sur les figures 3.1-(b) à 3.1-(d) met en évidence l'apparition d'un gel enrichi en silicium, qui se développe à la surface des grains de verre.

La figure 3.2 donne les variations des fractions lixiviées finales en fonction de la concentration initiale en oxyde de bore pour deux rapports S/V de 1 et 20 cm^{-1}. Une variation analogue, quoique moins régulière, serait mise en évidence si l'on exprimait les fractions lixiviées en fonction de la teneur initiale en éléments solubles ($[B_2O_3]+[Na_2O]$) plutôt qu'en fonction de $[B_2O_3]$ seul. Les fractions lixiviées finales en silicium sont quasiment indépendantes de la composition initiale du verre, mais différent lorsque change le rapport S/V (cf. éq. 2.1). Les fractions lixiviées de bore et de sodium sont voisines, avec le sodium systématiquement un peu au dessus du bore. Les fractions lixiviées finales en espèces solubles varient fortement avec la composition initiale du verre. Pour des teneurs en oxyde de bore inférieures à 15 %, elles restent voisines à celle du silicium. Lorsque la teneur en oxyde de bore dépasse ce seuil, les fractions lixiviées en bore et en sodium augmentent rapidement jusqu'à ne plus varier du tout au delà de 20 %, puisque les élément solubles initialement contenus dans le verre sont intégralement passés en solution.

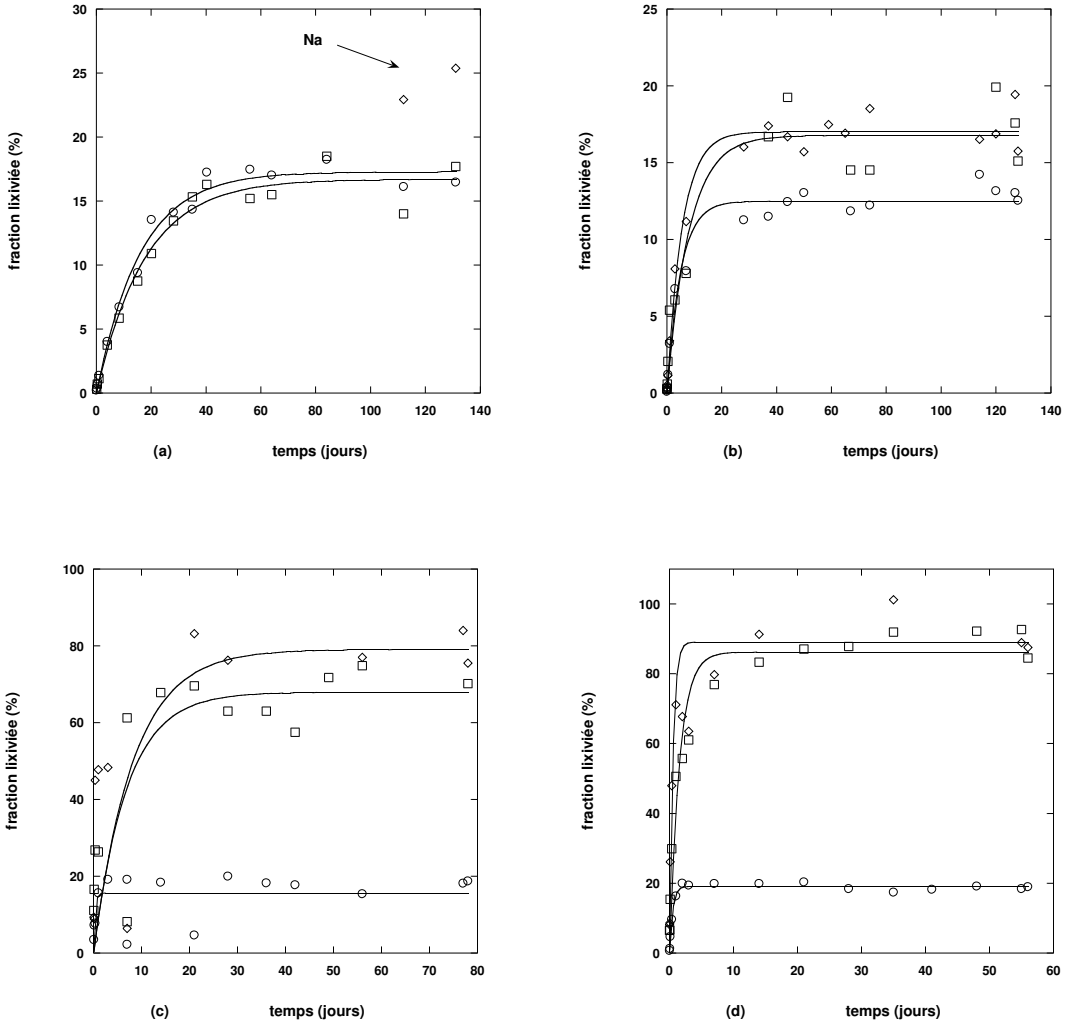

Fig. 3.1 – Cinétiques d'altération de quatre verres à teneur variable en espèces solubles pour un S/V de 1 cm^{-1}. Les fractions lixiviées sont données en fonction du temps pour Si (◯), B (□) et Na (◊). Les courbes en trait plein sont obtenues par ajustement des cinétiques de dissolution de chaque élément selon l'équation 2.2. Pour le premier verre, la fraction lixiviée en sodium est donnée uniquement à la fin de l'expérience. Les formules des verres sont les suivantes : 78/11/11 (a), 70/15/15 (b), 62/19/19 (c) et 58/21/21 (d).

En définitive, trois catégories de comportement se distinguent selon que :
- aucun gel ne se développe et l'altération reste faible (x <15 %),
- un gel apparaît et le verre est moyennement altéré (15 % < x < 20 %),
- un gel apparaît, mais le verre est altéré à cœur (x > 20 %).

Ce résultat montre que tous les gels ne sont pas « protecteurs » vis à vis de l'altération et qu'une altération limitée ne nécessite pas la présence d'un gel. Dans certains cas, il est même possible de sortir tous les éléments solubles alors que moins de 10 % du silicium a été dissous. De surcroît, on se convainc bien que le gel est un produit de l'altération. Nous réexaminerons à plusieurs reprises la validité de cette conclusion en faisant varier notamment la composition initiale du verre (ch. 4 et ch.

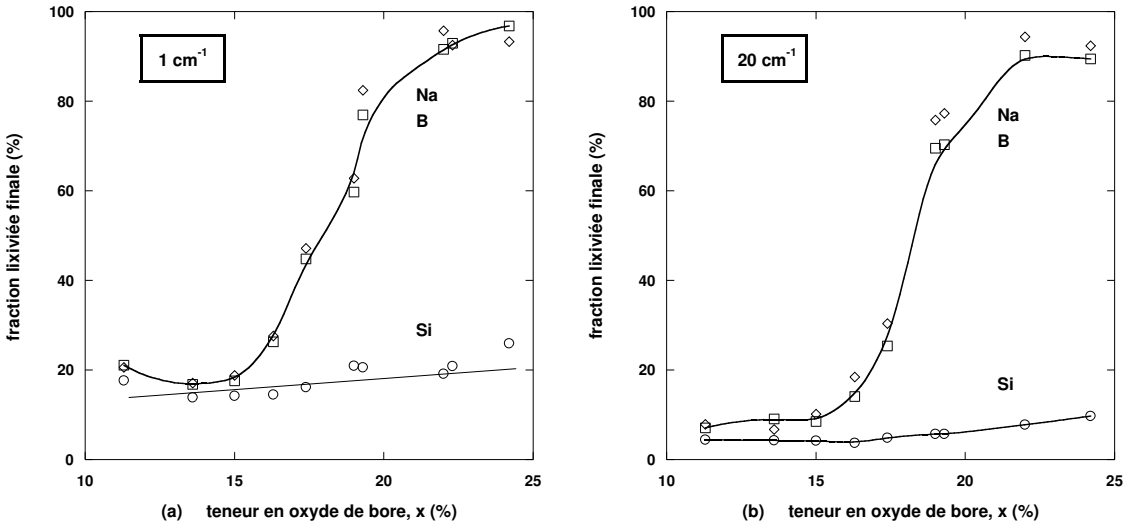

Fig. 3.2 – Variation de la fraction lixiviée finale en Si (◯), B (□) et Na (◊) pour différentes teneurs en oxyde de bore et pour deux valeurs du paramètre S/V : 1 cm^{-1} (a) et 20 cm^{-1} (b).

5) et les conditions d'altération (partie 3.1.2).

Les variations des temps nécessaires à la saturation des concentrations de chacun des cations du verre avec la teneur initiale en oxyde de bore apparaîssent sur la figure 3.3. Les résultats présentés concernent la série de verres Ia altérée à un S/V de 1 cm^{-1}. Signalons ici que l'évaluation de ces temps n'est pas très précise. D'une part, leur obtention repose sur l'ajustement de l'équation (2.2) sur des cinétiques assez bruitées (cf. fig. 3.1) : on ne peut au mieux qu'égaler l'incertitude initiale de $\pm$ 10 % des mesures de concentration. D'autre part, pour les cinétiques rapides, il est difficile d'estimer ces temps avec une marge d'erreur satisfaisante, car on dispose de trop peu de points aux temps courts : les temps qui sont données sont certainement surestimés. Cela étant, on observe une diminution des temps de deux ordres de grandeurs entre les verres les moins riches et les verres les plus riches en bore. Les altérations effectuées à 20 cm^{-1} présentent la même tendance, mais avec des cinétiques encore plus rapides. À la précision de ces mesures près, il ne se dégage pas de différence notable entre les temps caractéristiques des cinétiques des trois espèces qui se dissolvent.

Il ressort de ces résultats que l'altération est lente et presque congruente pour les verres contenant moins de 15 % molaire d'oxyde de bore ou d'oxyde de sodium. Au delà de cette teneur, l'altération n'est plus congruente et les espèces solubles sortent de plus en plus et de plus en plus vite. Enfin, les verres contenant plus de 20 % d'oxyde de bore (soit 40 % en terme de proportion atomique) ne résistent pas à la pénétration totale par l'eau. Tous les cations solubles passent en solution, alors qu'une partie seulement du silicium a été dissous. Ce comportement suggère un mécanisme de type percolation pour expliquer qu'au delà d'une certaine teneur en oxyde de bore toutes les espèces solubles sont extraites, et ce indépendamment

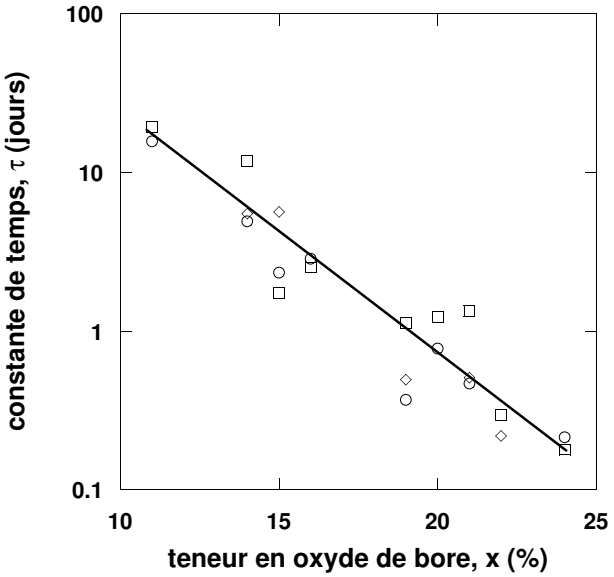

Fig. 3.3 – Variation des constantes de temps τ_{Si} (◯), τ_B (□) et τ_{Na} (◊) extraites de l'équation (2.1) en fonction de la teneur en oxyde de bore, x, pour la série de verres altérés à un S/V de 1 cm^{-1}.

du rapport S/V.

3.1.2 Altérations en pH variable

Deux études ont été effectuées afin de sonder l'effet du pH sur l'altération des verres de la série Ia. On a d'abord altéré dans de l'eau distillée les deux verres de référence de cette série (70/15/15 et 64/18/18). Le pH, neutre en début d'altération, évolue vers les pH basiques, suite au largage du sodium notamment. On étudie l'effet de cette dérive de l'alcalinité de la solution sur le comportement des verres. Ensuite, une autre étude a consisté à altérer le verre de référence le plus riche en espèces solubles (64/18/18) dans plusieurs solutions tamponnées de pH variable. Ces dernières données sont comparées à celles qui précèdent.

Il semble bon de rappeler ici que les valeurs des pH fournies sont mesurées avant ou après altération à la température ambiante. À 90 °C, il est attendu que le pH soit inférieur à sa valeur à 20 °C ([R. C. Weast, 1968]).

Altération en pH libre

Les deux verres de référence ont été altérés dans de l'eau distillée. Il s'agit d'eau ultra-purifiée, dont le pH est de 7.0 avant que ne commence l'altération. La comparaison entre verres altérés en solution tamponnée et en pH libre montre que les éléments sont dissous en proportion deux fois supérieures lorsque le pH peut librement varier (tableau 3.1). Le verre 64/18/18 qui n'était altéré qu'à 31 % en pH tamponné devient presque altéré à cœur en pH libre.

En réalité, l'augmentation importante du degré d'altération de ces verres s'explique par la dérive du pH et l'augmentation de la concentration à saturation de silicium dissous. Il est connu que la solubilité de la silice est constante jusqu'à pH

8.5 puis augmente au delà (fig. 1.6). La concentration en silicium dissous augmente exponentiellement une fois que le pH a franchi la valeur seuil de 9.0. Les données présentées ici s'accordent avec cette prédiction, ce qui est normal, puisque le gel d'altération en équilibre avec l'eau n'est rien d'autre autre que de la silice hydratée, comme on le constatera plus tard (cf. 3.2.1). L'augmentation importante de la solubilité du silicium s'accompagne d'une poursuite de l'extraction des éléments solubles.

verre	solution	c_{Si} (mg/L)	LF_{Si}	LF_B	LF_{Na}	pH final
70/15/15	TRIS	110	13	16	18	8.6
	pH libre	221	27	34	35	9.24
64/18/18	TRIS	135	15	31	32	8.6
	pH libre	312	39	84	82	9.51

Tab. 3.1 – Mesures en fin d'altération à 1 cm^{-1} pour les verres 70/15/15 et 64/18/18 mis dans de l'eau distillée et comparaison avec les résultats obtenus en solution tamponnée à pH 8.5.

On ne peut pas relier directement le pH final à la concentration en sodium dissous. En effet, l'existence de nombreux équilibres acido-basiques et autres polymérisations de l'acide silicique en solution contribuent à tamponner plus ou moins efficacement le pH et compliquent la prédiction du pH final.

Altération dans des solutions tamponnées à différents pH

Les pH explorés échantillonnent l'intervalle 7.0–10.0 de 0.5 en 0.5. Les solutions d'altération utilisent le TRIS comme agent tamponnant avec des proportions variables d'HCl pour ajuster le pH, à l'exception de la solution la plus basique pour laquelle c'est K_2CO_3 qui joue le rôle de tampon (HCl reste l'agent acidifiant). La quantification des différents réactifs nécessaires à l'obtention des solutions est tabulée dans la littérature [R. C. Weast, 1968].

La figure 3.4 montre que l'altération du verre n'est pas très sensible au pH tant qu'il est inférieur à 9.0. En revanche, au delà de cette valeur, le verre s'altère bien plus facilement. À pH 10.0, le verre est intégralement dissous (les grains de verre ont complètement « fondu » dans la solution). L'évolution de la concentration en silicium croît exponentiellement avec le pH, ce qui est en accord avec la littérature [Iler, 1979]. Si l'on s'intéresse à l'épaisseur du gel, avec la quantité $LF(B)^{\infty} - LF(Si)^{\infty}$, on remarque qu'elle est globalement constante entre pH 7.0 à pH 9.0 (à la précision de nos mesures), puis augmente rapidement ensuite. À pH 10.0, l'épaisseur de gel est évidemment nulle, puisque tout le verre a été dissout.

À tous les pH explorés, le bore et le sodium sont extraits de manière congruente. On peut donc considérer que la contribution du mécanisme d'interdiffusion est faible, même aux pH les plus bas de l'altération. C'est à l'augmentation de la solubilité de Si avec le pH qu'est entièrement imputable cet effet. Il est cependant rassurant de remarquer que jusqu'à pH 9.0, le verre n'est pas ou peu sensible aux variations du pH : une faible dérive du pH autour de 8.5 n'est pas cruciale sur le résultat final de l'altération. Enfin, nous remarquons que l'altération en pH libre s'inscrit parfaitement sur la courbe des variations des fractions lixiviées en fonction du pH

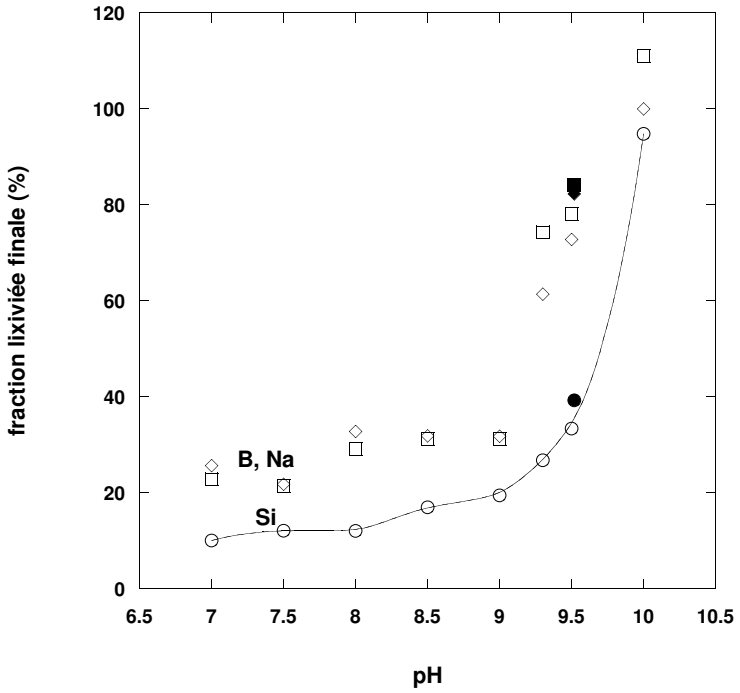

Fig. 3.4 – Variation des fractions lixiviées en Si (◯), B (□) et Na (◊) obtenues pour le verre 64/18/18 altéré à 1 cm^{-1} dans des solutions tamponnées de pH variable. Les symboles pleins renvoient aux résultats de l'altération en pH libre (cf. tab. 3.1).

tamponné : lorsque le pH varie librement, c'est sa valeur finale qui impose le degré d'altération du verre.

On conclut de cette étude sur l'effet du pH de la solution lixiviante que le degré d'altération du verre est imposé par le pH final. Comme le pH a surtout un effet sur la chimie du silicium, on peut envisager deux cas de figure pour modéliser les phénomènes d'altération en pH variable. On peut avoir soit une augmentation de la vitesse de dissolution du silicium soit une diminution de la vitesse de recondensation du silicium à la surface du verre. Ces deux hypothèses permettent l'une et l'autre d'expliquer l'augmentation de la concentration à saturation en silicium dissous. Par suite, on peut expliquer aux pH inférieurs à 9.0 que l'épaisseur de gel est peu sensible à l'augmentation du pH, car on compense la légère augmentation de la vitesse de dissolution de la silice par une augmentation de la vitesse de recondensation : la densification du gel est suffisamment efficace pour obtenir finalement une épaisseur de gel constante. Au delà de pH 9.0, la recondensation perd en efficacité devant l'augmentation de la vitesse de dissolution du silicium et l'on consomme plus de verre pour atteindre la saturation du silicium dissous : l'épaisseur de gel croît. La modélisation de cet effet de pH par les vitesses de dissolution et de recondensation du silicium valide qualitativement cette interprétation (cf. section 7.2.2).

En outre, il serait utile de disposer d'informations sur la densité de la couche de gel, et plus précisément de la zone de la fermeture de la porosité (localisation dans le gel et épaisseur). En effet, selon la configuration du gel, on peut imaginer plusieurs

cas de figure dans le cas où un verre pré-altéré devrait faire face à une modification de la chimie de la solution. Par exemple, la précipitation de phases secondaires peut entraîner une dérive du pH ou une modification de la concentration en silicium dissous et donc une reprise de l'altération ([Ribet and Gin, 2004]). On s'attend à ce qu'une couche épaisse de gel densifié résiste mieux à l'augmentation du pH qu'une couche dense mince. Si la zone dense se situe plutôt à la surface du gel, l'interface gel-eau est peu développée et l'on s'attend à une réactivité limitée du gel, étant donné que les flux d'hydrolyse et de recondensation sont proportionnels l'extension de l'interface eau–gel (cf. ch. 6). À l'inverse, une fermeture de porosité située en profondeur du gel, contribue à augmenter la réactivité du gel. Cette question importante quant au caractère « protecteur » du gel sera abordée dans la section 3.3.

3.2 Caractérisation de la couche altérée

3.2.1 RMN

La figure 3.5 présente les spectres de RMN du ^{11}B, du ^{23}Na et du ^{29}Si pour deux verres avant et après leur altération à 1 cm^{-1}. Les amplitudes des spectres avant et après altération sont quantitativement comparables au sein d'un même graphe pour le bore et le sodium, mais pas pour le silicium [1]. Nous commençons par analyser les données relatives aux spectres des espèces solubles (B et Na), ensuite, nous présentons les expériences de RMN du silicium.

Le spectre RMN de ^{11}B du verre 70/15/15 non altéré est plus large que celui du verre 56/22/22, ce qui indique une plus forte proportion de bore tricoordinnés (B^{III}). Nous retrouvons qualitativement ici le résultat de Yun sur la distribution entre espèces tri- et tetra-coordinnées du bore (cf. fig. 1.7) : plus le verre est riche en bore, plus il contient de bore tri-coordinnés (B^{III}). Les valeurs récemment founies par Maertens [Maertens and Müller-Warmuth, 2000] vont dans le même sens. Après altération, pour le verre 70/15/15, l'intensité des signaux solides de bore et de sodium est diminuée de 30 %. Ces valeurs sont en accord avec les analyses de solution (l'accord n'est toutefois pas quantitatif, car les spectres sont obtenus sur des échantillons humides : la masse de gel est mal déterminée). De surcroît, on observe que l'altération ne modifie pas la forme du spectre pour 70/15/15, ce qui montre que la distribution B^{III} et B^{IV} n'est pas affectée par la dissolution du bore et qu'il n'y a pas dissolution préférentielle d'un type de bore. Les spectres des espèces solubles du verre 56/22/22 montrent que la sortie de B et de Na est totale après altération, puisque ne subsiste que le signal liquide de ces noyaux. Ce résultat est en parfait accord avec les données issues des cinétiques d'altération. Le doublet du spectre de ^{11}B de 56/22/22 a été attribué aux deux espèces du bore co-existant en solution à ce pH : $B(OH)_4{}^-$ et $B(OH)_3$ [2].

[1] La raison est que les temps de répétition sont trop courts par rapports aux temps de relaxation du silicium (cf. tableaux 2.1 et 3.2) : la saturation du signal n'a pu être totalement évitée.

[2] Dans les conditions d'accumulation de la RMN, i.e. à à 25°C, le pK_a de l'acide borique est de 9.2

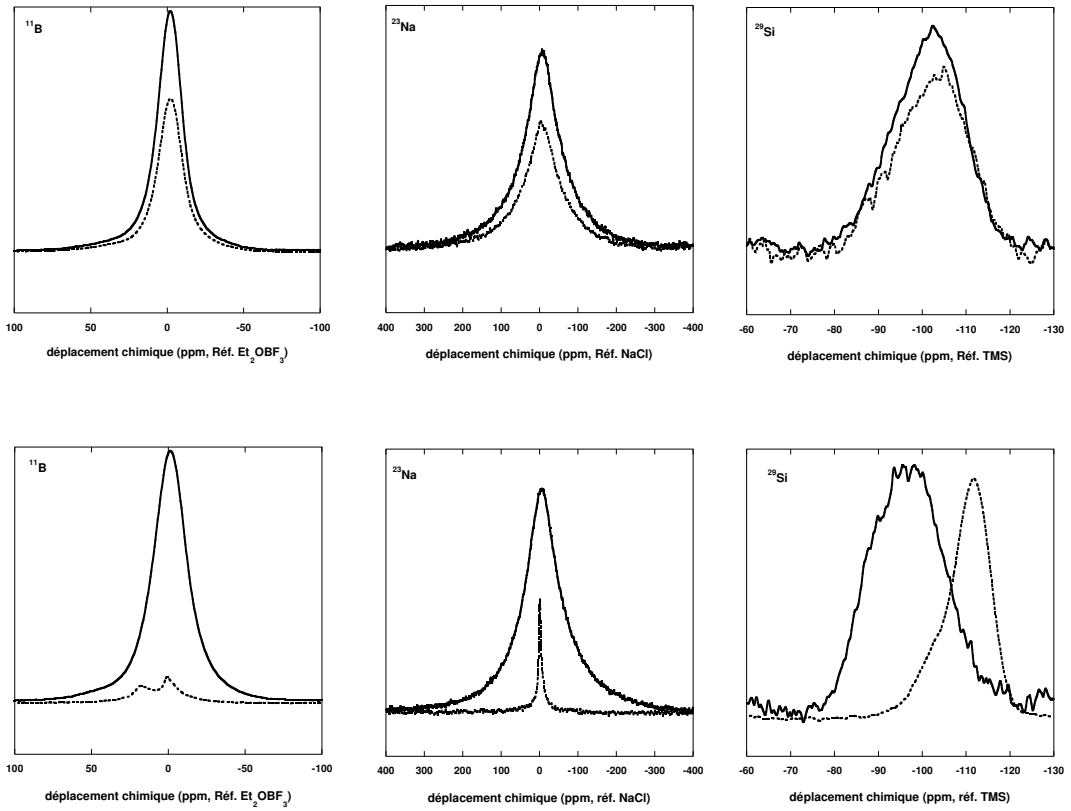

Fig. 3.5 – Spectres RMN des noyaux ^{11}B, ^{23}Na et ^{29}Si des verres 70/15/15 (haut) et 56/22/22 (bas) avant et après altération à 1 cm^{-1} (courbes respectivement pleines et en pointillés).

Dans les expériences de RMN de ^{29}Si, on observe un déplacement des massifs pour les deux verres. Pour le verre 70/15/15, le déplacement après altération est de moins de 2 ppm : il passe de 103 à 105 ppm. Cet effet est beaucoup plus marqué pour le verre 56/22/22. Avant altération, le spectre peut être représenté par une gaussienne de largeur à mi-hauteur de 8.7 ppm centrée sur -95.5 ppm. La largeur du massif reflète la large variété des environnements possibles pour Si. Après altération, le spectre du silicium s'est nettement déplacé vers les champs forts. Il peut être décomposé en deux gaussiennes, dont on détaille les caractéristiques dans le tableau 3.2. La première gaussienne compte pour 20 % du signal et est centrée sur -101.5 ppm. La seconde est centrée sur -111 ppm. Les deux gaussiennes ont une largeur à mi-hauteur de 4 ppm. Comme il n'y a aucun autre cation dans le gel que Si, on identifie formellement la raie centrée à 101.5 ppm comme celle des silicium S^3, c'est à dire avec une seule liaison silanol ($Si-OH$), et l'autre comme celle des S^4. La notation S^n introduite ici est à mettre en relation avec la notation Q^n que l'on retrouve habituellement dans la littérature de la RMN du silicium. Les deux notations comptent le nombre $(4-n)$ de liaisons $Si-OH$, mais à la différence de Q^n, la notation S^n insiste sur le fait que dans les gels d'altération observés ici, les silicium ne sont impliqués que dans des liaisons $Si-O-Si$. Cette réorganisation structurale du verre au moment de son altération a déjà été qualitativement observée par Bunker dans d'autres conditions [Bunker et al., 1987]. Ce dernier a proposé plus tard une

interprétation de cette reconstruction du gel en faisant intervenir les mécanismes d'hydrolyse-recondensation du silicium [Bunker, 1994], que nos mesures confirment de manière explicite et quantitative. L'hydrolyse-recondensation du silicium favorise donc les connectivités élevées.

	S^3	S^4
centre du pic (ppm)	-101.5	-111
largeur à mi-hauteur (ppm)	4	4
aires relatives des pics (%)	20	80
T1 (s)	70 ± 10	130 ± 20

Tab. 3.2 – Positions, largeurs à mi-hauteur et aires relatives des deux pics attribués aux silicium S^3 et S^4 du verre 56/22/22 altéré à 1 cm^{-1} (ce verre est altéré à cœur). Ces données sont issues de l'ajustement du massif de RMN par deux gaussiennes. Les temps de relaxation transverse ont aussi été mesurés pour chacunes des raies.

On a par ailleurs mesuré les temps de relaxation nucléaire de ^{29}Si par *saturation recovery* (tableau 3.2). Pour le verre non altéré, un temps de 5000 s ($\pm$ 1000 s) est mesuré. La précision de la mesure n'était pas suffisante pour différencier les contributions des différents composants du massif. En revanche pour le verre altéré, des temps de 70 s et 130 s sont mesurés respectivement pour les silicium S^3 et S^4. La forte diminution du temps de relaxation par rapport au verre altéré provient de la présence des protons à la surface du gel ($Si-OH$) et dans les pores (H_2O). En effet, les protons fournissent une source efficace de relaxation par couplage dipolaire avec le silicium. Évidemment la relaxation est plus rapide pour les silicium de type S^3 que pour ceux de type S^4, puisque S^3 est directement en contact avec les protons [3]. Toutefois, la proximité des temps de relaxation pour ces deux espèces montre que les silicium de volume (S^4) ne sont jamais très loin de la surface.

Nous savons donc maintenant que le gel d'altération des borosilicates de sodium est composé exclusivement de silice hydratée de haute connectivité (la RMN le montre pour les verres altérés à cœur et nous supposons qu'il en est de même pour les autres verres). Le gel qui remplace le verre dissous est de fait une phase silicatée dense, produite par la recondensation de la silice. Le départ irréversible des espèces solubles lors de l'altération lui confère une nature poreuse. Il apparaît enfin que les pores sont rapprochés les uns des autres (*i.e.* faible épaisseur de paroi). Il a aussi été montré que le départ du bore n'est pas sélectif quant à sa configuration B^{III} ou B^{IV}. Nous avons introduit dans cette section la notation S^n qui renvoie au nombre n de liaisons siloxanes portées par les silicium du gel. Cette notation sera largement utilisée dans la suite du manuscrit.

[3] Les espèces S^3 sont majoritairement des espèces de surface. Mais, il existe aussi des configurations pour lesquelles ces espèces sont internes. De même, les silicium S^4 sont essentiellement des espèces de volume, même s'il leur est possible d'exister en surface du gel.

3.2.2 SAXS

La figure 3.6 montre le profil de diffusion de trois poudres de verres avant et après altération en pH tamponné. Avant altération, les trois poudres de verre diffusent de la même manière. Dans toute la gamme du module q du vecteur de diffusion, elles suivent une loi de Porod caractérisant l'enveloppe des grains de verre, $I(q) \propto q^{-4}$. Après altération, un épaulement apparaît pour le verre 58/21/21 altéré à 1 et 20 cm^{-1} aux fortes valeurs de q, ce qui correspond à une diffusion supplémentaire à l'échelle nanométrique. L'analyse des courbes permet de caractériser le réseau de pores contenus dans le gel. L'apparition de la porosité provient de la sortie irréversible des espèces solubles. Cet effet est presque invisible pour le verre 70/15/15, car celui-ci est insuffisamment altéré (moins de 20 %). Les deux poudres de verre 58/21/21 sont altérées à 100 % (1 cm^{-1}) et 80 % (20 cm^{-1}) : on considèrera dans la suite qu'elles ne sont plus composées que de silice poreuse et d'eau.

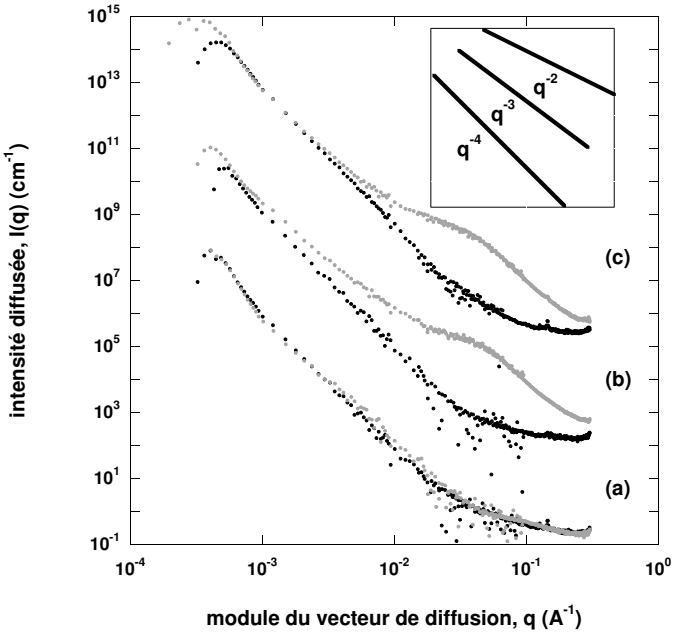

Fig. 3.6 – Variations de l'intensité absolue de SAXS en fonction de la norme du vecteur de diffusion pour les verres 70/15/15 (a) et 58/21/21 (b et c) avant (ronds noirs) et après altération (ronds gris). Les courbes (a) et (b) correspondent à un S/V de 1 cm^{-1} et (c) à un S/V de 20 cm^{-1}. Les courbes (b) et (c) sont respectivement décalées de 10^3 et 10^6 cm^{-1} de la courbe (a) pour des raisons de lisibilité.

Les données de SAXS sont analysées selon la méthode proposée par Spalla *et al.* [Spalla et al., 2003b]. On se place dans le cas où le grain de verre est homogène et qu'il n'y a qu'un seul type d'interface (ce qui suppose qu'il est soit totalement altéré soit strictement intact). Les équations ci-dessous permettent d'obtenir les surfaces spécifiques et la porosité à partir des courbes de diffusion :

$$I(q) \times q^4|_{\text{petit q}} = 2\pi d(1-\phi)^2 \Delta\rho^2 \Sigma_{ext} \tag{3.1a}$$

$$I(q) \times q^4|_{\text{grand q}} = 2\pi d \Delta\rho^2 \Sigma_{int} \tag{3.1b}$$

$$\int_0^\infty I^*(q) q^2 dq = 2\pi^2 \phi \Delta\rho^2 \tag{3.1c}$$

où d est la densité du verre, ϕ la porosité et $\Delta\rho$ le contraste de densité électronique entre le solide et le solvant. Σ_{ext} est la surface spécifique de l'enveloppe de la poudre des grains et Σ_{int} est celle du réseau de pores contenue dans les grains de verre altéré. $I^*(q)$ est l'intensité obtenue après avoir retiré la contribution de l'enveloppe des grains, que l'on obtient par extrapolation du profil à bas q. La donnée de d et de $\Delta\rho$ permet de calculer indépendemment la porosité et les surfaces spécifiques internes et externes.

Pour simplifier, nous avons considéré deux cas de figure. Soit le verre est insuffisamment ou pas du tout altéré, auquel cas ses caractéristiques sont celles du verre 70/15/15 avant altération : c'est à dire $d = 2.5\ g/cm^3$ et $\Delta\rho = \rho_{verre} - \rho_{H_2O} = 1.81\ 10^{15}\ m^{-2}$. Soit les échantillons sont altérés à cœur ou presque et l'on considère les données de la silice, $d = 2.32\ g/cm^3$, et $\Delta\rho = \rho_{silice} - \rho_{H_2O} = 0.88\ 10^{15}\ m^{-2}$. Ce choix se justifie dans le cas présent, car d'une part nous disposons de verres dont la composition est proche (on s'attend à une faible variation des densités [4]), et d'autre part, ces verres sont soit très altérés soit très peu altérés. Les situations où l'altération est intermédiaire nécessiteraient une description qui distinguerait la contribution de la couche de gel de celle de la couche de verre sain : les formules 3.1 ne s'appliqueraient plus. Ce n'est pas le cas ici.

verre	70/15/15	58/21/21	58/21/21
granulométrie (μm)	80-125	80-125	32-50
BET	0.037	0.047	0.33
SAXS	0.039	0.087	0.43

Tab. 3.3 – Surfaces spécifiques externes (m^2/g) des verres 70/15/15 et 58/21/21 mesurées par SAXS et BET sur les poudres non altérées.

Le tableau 3.3 donne les surfaces spécifiques des poudres non altérées déterminées par BET et SAXS. Les surfaces données par ces deux méthodes se comparent bien, sauf pour l'échantillon 58/21/21 dans la granulométrie $80-125\ \mu m$. Il faut remarquer que même avec le krypton comme gaz adsorbant, on est en limite de détection pour la mesure BET.

Le tableau 3.4 présente les données issues de l'analyse faite avec les équations 3.1 sur les profils de diffusion du verre 58/21/21 altéré à 1 et 20 cm^{-1}. L'échantillon altéré à 20 cm^{-1} présente des surfaces spécifiques et une porosité plus importantes que celui altéré à 1 cm^{-1}. Il faut remarquer que les surfaces externes ne sont pas

[4] Dans le cas de l'introduction de zirconium ou d'aluminium, les valeurs de d et de ρ_{verre} sont très fortement modifiées et cette simplification n'est plus valable.

déterminées avec une bonne précision, surtout pour l'échantillon altéré à 1 cm^{-1} pour lequel le régime de Porod à bas q n'est pas bien défini.

S/V cm^{-1}	1	20
Σ_{ext} (m^2/g)	0.3	0.8
Σ_{int} (m^2/g)	74	108
ϕ (%)	15	22

Tab. 3.4 – Surfaces spécifiques (m^2/g) et porosité extraites des mesures de SAXS du verre 58/21/21 altéré à 1 et 20 cm^{-1}.

La comparaison des tableaux 3.3 et 3.4 montre que l'altération a pour effet d'augmenter la surface spécifique de l'enveloppe des grains d'un facteur compris entre 2 et 3, puisque l'on passe de 0.09 à 0.3 m^2/g pour l'altération à faible S/V et de 0.43 à 0.8 m^2/g pour l'autre. Deux raisons expliquent cette observation. En premier lieu, il faut remarquer que le gel est plus léger que le verre initial, puisqu'il ne contient plus de bore et de sodium : cela augmente automatiquement la surface spécifique. À cela peuvent s'ajouter la formation probable de fractures (ou de piqûres) à la surface du verre altéré [Deruelle et al., 2000] ou encore l'apparition d'une rugosité de surface, prédite par les simulations numériques (cf. fig. 7.6). En théorie de la diffusion, la rugosité de surface s'accompagne d'un régime diffusant en $I \propto q^{-3}$. On retrouve cette tendance dans la zone de transition entre les régimes de diffusion micrométrique (bas q) et nanométrique (haut q).

Concernant le gel d'altération, on observe des valeurs importantes pour les surfaces spécifiques internes, voisines de 100 m^2/g. Elles sont caractéristiques de matériaux très poreux. L'apparition d'une porosité, de l'ordre de 20 % [5] pour les deux S/V, montre que la porosité ne résulte pas seulement de la sortie des espèces solubles (auquel cas on se serait attendu plutôt à une porosité plus importante, au moins de l'ordre de la proportion initiale de bore dans le verre, c'est à dire 42 %), mais aussi d'une forte reconstruction du gel suite au redépôt du silicium dissous [6]. Ce résultat est important, car cette densification du gel ne rend plus tout à fait licite l'identification de l'épaisseur de gel à la quantité $EE(B)^{\infty} - EE(Si)^{\infty}$. Il faudrait corriger cette grandeur d'un facteur de contraction du gel.

Enfin, on peut à partir des données précédentes estimer le diamètre moyen des pores ; on trouve 4 nm si l'on suppose que les pores sont de forme cylindrique et 6 nm pour des pores sphériques. Les pores sont plutôt de petite taille, ce qui explique probablement pourquoi il est difficile de mesurer les enthalpies de gel et de fusion de l'eau dans les pores au moyen des mesures de calorimétrie diffrentielle (DSC).

[5] Il s'agit d'une fraction volumique.

[6] Ceci repose sur l'identification des fractions volumiques et molaires, que l'on est obligé de faire pour comparer les résultats de SAXS aux prédictions des simulations.

La diffusion des rayons X aux petits angles fournit de précieux renseignements sur la morphologie de l'enveloppe des grains de verre ainsi que sur le gel d'altération. Pour des verres altérés à cœur, l'analyse SAXS est aisée. Nous montrons que l'altération a pour effet d'augmenter la surface spécifique de l'enveloppe externe du grain, vraisemblablement suite à l'apparition d'une rugosité de surface. Le gel, quant à lui, est un matériau poreux, composé de silice hydratée et développant une importante surface interne (typiquement 100 m^2/g). Il est montré aussi que l'interface des pores est lisse (loi de Porod à haut q), suite à la recondensation du silicium. On obtient alors des petits pores dont la dimension caractéristique est de 5 nm.

3.3 Localisation de la zone de fermeture de porosité

Cette section discute de la localisation de la zone de fermeture de la porosité. Comme nous l'avons vu précédemment, la localisation et l'épaisseur de cette zone dense du gel est capitale, car elle détermine dans quelle mesure il répond efficacement à une perturbation des conditions d'altération, par exemple dans quelle mesure le gel peut résister à une reprise de l'altération.

Trois expériences originales sont proposées. On s'intéresse d'abord à l'effet du séchage sur le gel. Le séchage est potentiellement responsable d'un effondrement de la structure poreuse. Aussi, utilisons-nous le SAXS pour évaluer dans quelle mesure il y a réorganisation texturale. Ensuite, nous avons mis plusieurs fois en solution non saturée en silicium un verre préalablement altéré. On observe un retard de la sortie des espèces solubles, retard que l'on attribue à la consommation d'une couche dense du gel. Ces expériences prouvent explicitement que le gel participe aux réactions d'hydrolyse et de condensation et qu'il n'est pas passif durant l'altération du verre. Une estimation de l'épaisseur de gel est proposée. Enfin, une tentative de caractérisation du volume poreux est effectuée. On altère un verre non percolant dans deux solutions tamponnées, respectivement de H_2O et D_2O. Les solutions lixiviantes sont échangées une fois le blocage de l'altération obtenu. La RMN du proton et du deutérium essaient d'estimer la quantité de solvant contenu dans pores (après échange des solutions, le solvant contenu dans les pores fermés est différent de celui de la solution extérieure).

Ces résultats serviront de base à la discussion et seront comparés aux prédictions des simulations numériques. Il sera montré au chapitre 8 que les simulations numériques prédisent une fermeture de porosité localisée à la surface du verre et un gradient de porosité dans le gel. Ces prédictions sont-elles crédibles au vu des expériences qui sont exposées ci-après ?

3.3.1 Séchage du gel d'altération

Nous avons déjà comparé les surfaces spécifiques externes mesurées par SAXS à celles issues de la méthode BET sur des verres non altérés. Pour des verres altérés, il faut remarquer d'abord que ces méthodes ne mesurent pas exactement la même grandeur puisque dans un cas il s'agit d'un gel humide (SAXS) et dans l'autre, d'un

gel sec (BET). Nous caractérisons ici par SAXS le gel séché et nous comparons les résultats de ces mesures aux données BET.

La mesure BET renseigne sur la surface accessible depuis l'extérieur du verre par une molécule de gaz de taille donnée : elle ne différencie pas les cavités trop étroites pour le gaz diffusant de celles qui sont bouchées. En effectuant une mesure de SAXS sur le gel séché, tel qu'il a été mesuré par BET, on espère accéder à une information sur la localisation de la zone de fermeture de la porosité.

L'échantillon de verre 58/21/21 altéré à 20 cm^{-1} et caractérisé par SAXS a été séché selon trois voies avant d'effectuer la mesure BET : séchage hypercritique (CO_2 et acétone), séchage à température ambiante (une semaine à 20 °C) et séchage à 60 °C (pendant une nuit). Le dégazage de début de mesure BET s'est effectué à 100 °C pendant une nuit.

Le tableau 3.5 donne le résultat des mesures BET du verre 58/21/21 avant altération et après altération à 20 cm^{-1} et séchage.

Avant altération	0.33
Après altération et séchage	1.04 (a) 0.42 (b) 0.57 (c)

Tab. 3.5 – Surfaces spécifiques externes (m^2/g) du verre 58/21/21 mesurées par BET dans différentes conditions de séchage : (a) séchage hypercritique au CO_2, (b) séchage à température ambiante pendant une semaine et (c) séchage une nuit en étuve à 60 °C.

La mesure BET montre l'augmentation de la surface spécifique avant et après altération (et séchage). Ensuite, le séchage à température ambiante est celui qui provoque la plus faible augmentation de la surface spécifique externe, alors que le séchage hypercritique génère la surface la plus élevée. Ce résultat est étonnant puisque l'on se serait attendu à ce que cette dernière voie de séchage soit la plus douce des trois. Le chauffage supplémentaire du gel à 100 °C, qui a eu lieu en début de cycle BET, contribue probablement à la dispersion des résultats. Si l'on prend la valeur moyenne de 0.7 ± 0.3 m^2/g, on trouve que l'altération et le séchage génère une augmentation d'un facteur environ 2-3 de la surface mesurée par BET. La comparaison avec les mesures de SAXS montre clairement que les mesures BET correspondent à la surface externe des grains et n'accèdent pas à leur surface poreuse interne (*vide infra*).

La figure 3.7 compare le profil de diffusion SAXS du même échantillon altéré, selon qu'il ait été séché ou pas [7]. Les variations de l'intensité diffusée par les deux échantillons sont globalement similaires. Les deux spectres se superposent à bas et haut q : les profils de diffusion suivent une loi de Porod aux petites valeurs de q (entre 10^{-3} et 10^{-2} $\dot{A}^{-1}$) ainsi qu'aux grandes (entre 10^{-1} et 1 $\dot{A}^{-1}$). De ce point de vue là, on peut affirmer que le séchage n'induit pas de modification majeure de la structure du gel (en terme d'effondrement des pores par exemple). Cependant, on peut remarquer que les spectres ne se superposent pas exactement au niveau de la transition

[7] L'échantillon séché est le même que celui utilisé pour la mesure BET (b).

entre les régimes de diffusion micrométrique (caractéristique de la surface des grains de verre) et nanométrique (caractéristique des pores). En effet, l'échantillon séché suit plus longtemps le régime de Porod micrométrique que l'échantillon humide qui entre dans la gamme intermédiaire de diffusion plus rapidement. En revanche, il apparaît que la taille moyenne des pores, que l'on peut estimer à partir de la localisation de l'épaulement précédant le régime de Porod micrométrique, n'est pas modifiée par le séchage. Cela qui n'est pas déraisonnable compte tenu de la faible taille des pores ($\approx 5\ nm$).

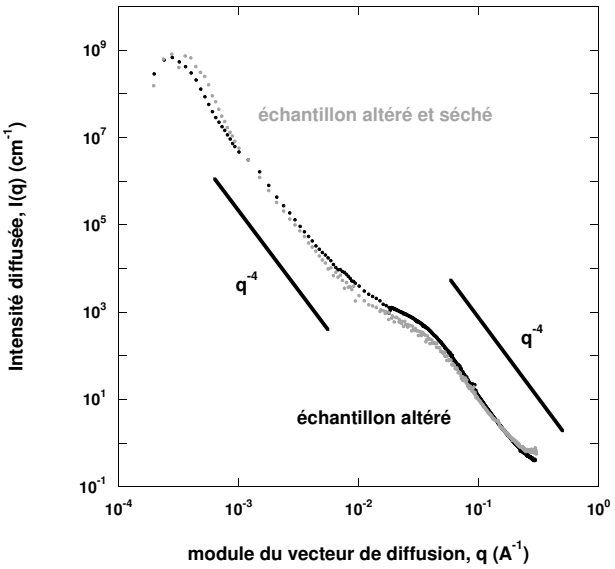

Fig. 3.7 – Variation de l'intensité absolue de SAXS en fonction de la norme du vecteur de diffusion pour le verre 58/21/21 altéré à 20 cm^{-1} jusqu'à la saturation des concentrations en solution puis séché à température ambiante (symboles gris) ou pas (symboles noirs). Les droites décroissent en q^{-4} : elles montrent les régimes de Porod à bas (diffusion micrométrique) et à haut q (diffusion nanométrique).

Nous savons maintenant qu'un effondrement majeur de la couche altérée est exclu. Le tableau 3.6 donne la variation des surfaces spéficiques externes SAXS pour le verre 58/21/21 à différentes étapes de son altération et de son séchage.

Avant altération	0.43
Après altération	0.85
Après altération et séchage	1.64

Tab. 3.6 – Surfaces spécifiques externes (m^2/g) du verre 58/21/21 mesurées par SAXS dans différentes conditions.

Le SAXS mesure une augmentation de la surface spécifique externe d'un facteur 2 après chaque étape. Cette augmentation de la surface de l'enveloppe avant et après séchage est *a priori* surprenante, car les courbes de diffusion à bas q sont confondues. En fait, elle s'explique avec l'augmentation du contraste de densité électronique de l'interface, dû à l'évaporation de l'eau intergranulaire de surface (cf. éq. 3.1). Même

si les mesure SAXS et BET (cf. tableau 3.5) diffèrent légèrement, les valeurs trouvées après séchage pour l'enveloppe des grains sont du même ordre de grandeur, environ 1 m^2/g, et prouvent que le BET ne mesure que la surface externe des grains de verre.

S'il est raisonnable de supposer que la surface externe du gel est déshydratée, nous ne savons pas comment le séchage a affecté l'intérieur du gel. Aussi, pour l'analyse des courbes SAXS, nous pouvons considérer deux cas extrèmes quant à la composition du gel séché. Soit la porosité interne n'est pas affectée par le séchage, ce qui suppose que de l'eau est encore présente dans les pores, soit l'intérieur du gel est complètement déséché. Ceci modifie la différence de densité électronique et affecte par conséquent la valeur de la surface interne. Dans le cas d'une interface eau-gel, on trouve une surface poreuse de 106 m^2/g. Le cas de l'interface entre la silice et l'air conduit à une valeur de 25 m^2/g. La RMN (cf. 3.3.3) et les analyses thermogravimétriques (cf. annexe B) effectuées sur une autre composition de verre montrent qu'un séchage à température ambiante ne débarasse pas le gel de toute son eau. Cette eau ne peut alors provenir que de l'intérieur du gel, c'est à dire de l'eau contenue dans les pores. Dans ces conditions, on peut privilégier une interface eau-gel et la surface spécifique de 106 m^2/g pour l'échantillon de gel séché. Cette valeur se compare bien avec la valeur obtenue avant séchage : 108 m^2/g (cf. tableau 3.4) et confirme quantitativement le fait qu'un séchage doux ne modifie pas la texture poreuse interne du gel.

La discussion porte maintenant sur la localisation de la zone de fermeture de porosité. Les courbes de SAXS ont montré que le séchage n'induit pas un effondrement majeur de la structure poreuse du verre, même s'il entraîne la création de quelques perturbations à la surface du verre (fractures). Le BET du verre altéré (et séché) montre que le krypton ne pénètre pas dans le gel, malgré les fractures, puisque la surface mesurée reste du même ordre de grandeur que la valeur de l'enveloppe mesurée par SAXS avant ou après séchage.

Cette série de caractérisation montre que les premières couches du gel sont suffisamment denses pour empêcher le krypton de pénétrer plus profondément. Si l'on admet que la structure de la surface séchée est approximativement la même qu'avant séchage (même après le dégazage BET à 100 °C), on peut raisonnablement penser que la fermeture de porosité se situe proche de la surface externe du gel dans ce verre altéré à 80 %.

3.3.2 Expériences de remise en eau pure

Cinq remises en eau pure successives ont été effectuée à partir du verre 64/18/18 préalablement altéré à 1 cm^{-1}. La pâte de verre altéré est extraite de sa solution d'altération, puis remise dans un volume fixe (400 mL) de solution non saturée en silicium et tamponnée à pH 8.5. C'est cette solution neuve que l'on appelle ici « eau pure ». Dès que les concentrations en solution saturent, l'altération est arrêtée et on réitère le processus autant de fois que nécessaire pour que le verre ne contienne plus d'espèces solubles. En suivant les cinétiques d'altération, cette série

n	$LF(Si)^{cum}$	$LF(B)^{cum}$	$LF(Na)^{cum}$
0	15	42	44
1	28	59	60
2	40	81	79
3	51	94	90
4	61	100	98
5	69	100	98

Tab. 3.7 – Variation des fractions lixiviées cumulées en espèces dissoutes (elles sont données en %) en fonction du nombre n de remises en eau pure. $n = 0$ correspond à l'altération initiale du verre 64/18/18 à 1 cm^{-1}.

d'expériences vise à repérer le moment à partir duquel les espèces solubles passent en solution. En considérant que, jusqu'à ce moment, seul le gel est consommé, il est possible d'estimer l'épaisseur de la zone dense de gel responsable de la fermeture de la porosité.

Le tableau 3.7 donne la variation des fractions lixiviées cumulées des espèces dissoutes en fonction du nombre de remises en eau pure. Ces fractions cumulées sont toutes calculées en prenant comme référence le verre initial. Après la cinquième remise en eau pure, le verre est altéré à cœur. On remarque aussi que, pour chaque colonne du tableau, l'écart entre deux fractions lixiviées successives diminue au fur et à mesure que l'on remet l'échantillon en eau pure. L'effet est plus flagrant pour les espèces solubles que pour le silicium.

On a analysé par SAXS la poudre de gel obtenue après la dernière des remises en eau pure (tableau 3.8). La surface spécifique externe des grains de verres avant altération est de 0.04 m^2/g. Après la dernière remise en eau pure, elle est 100 fois plus grande. Cette observation pose le problème de l'évaluation des rapports S/V au début de chaque remise en eau pure, puisque l'on ne peut négliger la forte augmentation de la surface externe des grains. Par ailleurs, on remarque que la surface spécifique interne et de la porosité du gel doublent par rapport à la morphologie du gel issu d'un autre verre, initialement plus riche en bore, et seulement altéré une fois (cf. section 3.2.2). Les remises en eau pure contribuent donc à développer fortement le caractère poreux du gel et la rugosité de surface des grains altérés.

Σ_{ext} (m^2/g)	4.0
Σ_{int} (m^2/g)	215
porosité (%)	27.5

Tab. 3.8 – Données issues de l'analyse SAXS du verre 64/18/18 altéré à 1 cm^{-1} puis remis cinq fois de suite en eau pure. Cet échantillon est altéré à cœur.

La figure 3.8 présente les cinétiques d'altération obtenues lors de cette série d'expériences.

La figure 3.8-(a) montre l'évolution des fractions lixiviées en bore avec le temps pour les différentes expériences (notons qu'on aurait exactement les mêmes courbes avec le sodium). Deux ensembles de points apparaîssent sur la figure. Le premier correspond à l'altération initiale du verre 64/18/18 ; le second, décalé sur la droite concerne les cinétiques des remises en eau pure. Le décalage en abscisses montre qu'il faut attendre une dizaine d'heures d'altération pour observer la sortie du bore dans le cas des remises en eau pure, alors qu'elle est immédiate pour la première altération. Le décalage en ordonnées des fractions lixiviées est à probablement à rapprocher de l'augmentation du rapport S/V initial entre deux remises en eau pure successives (cf. tab. 3.8). En effet, on a vu en début de chapitre qu'une augmentation de S/V conduit à diminuer les fractions lixiviées (cf. fig. 3.2).

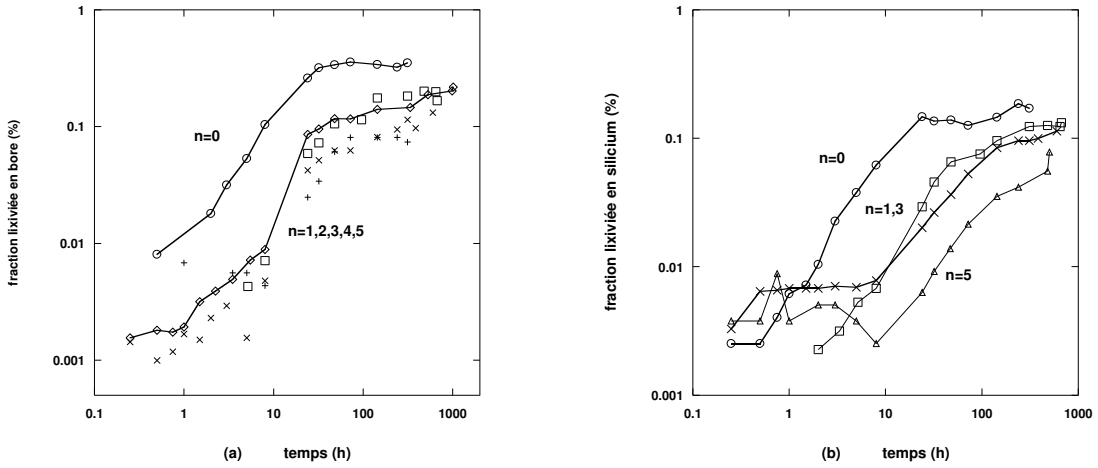

Fig. 3.8 – Cinétiques d'altération du verre 64/18/18 mis cinq fois de suite dans une solution non saturée en silicium et tamponnée à pH 8.5 après une altération préalable à 1 cm^{-1}. Les courbes sont exprimées en échelle log-log afin de mettre en valeur la dissolution des cations aux temps courts. La figure (a) correspond à l'évolution des fractions lixiviées en bore pour l'altération initiale du verre, $n = 0$ ($\bigcirc$), ainsi que les remises en eau pure successives : $n = 1$ ($\square$), $n = 2$ ($\Diamond$), $n = 3$ ($\times$) et $n = 4$ ($+$). La dernière remise en eau pure ($n = 5$) n'est pas présentée puisqu'il ne sort plus d'espèces solubles. La figure (b) donne l'évolution des fractions lixiviées en silicium pour $n = 0$ ($\bigcirc$), $n = 1$ ($\square$), $n = 3$ ($\times$) et $n = 5$ ($\triangle$) (les autres courbes ont été retirées pour des raisons de lisibilité). Les courbes tracées sur les deux graphes mettent en évidence les tendances.

La figure 3.8-(b) donne l'évolution des concentrations en silicium pour l'altération initiale, la première, la troisième et la dernière des remises en eau pure (les autres courbes ne sont pas montrées pour faciliter la lisibilité de la figure). On retrouve les décalages en abscisse et en ordonnée analogues à ceux de la figure 3.8-(a). Entre l'altération initiale et les suivantes, le silicium se dissous, bien que lentement. Il s'agit de la consommation du silicium du gel. On conclut que les silicium du gel sont moins fragiles que ceux du verre. On observe aussi que la consommation du silicium provenant du gel dure d'autant plus longtemps que l'échantillon subit de remises en eau pure. Par suite, soit le gel est plus épais, soit il est plus dense (donc plus difficile à dissoudre). Après environ dix heures de consommation du gel, la vitesse de

consommation du silicium des expériences de remise en eau pure devient parallèle à celle du verre initialement altéré. Cette accélération de la dissolution du silicium est simultanée à la reprise d'altération des espèces solubles : le verre sain n'est donc plus protégé par le gel et son altération reprend.

La figure 3.9 donne les variations des concentrations en silicium en fonction de celles en bore pour l'altération initiale et la quatrième remise en eau pure. Lors de l'altération du verre sain (fig. 3.9-(a)), la sortie du silicium est proportionnelle à celle du bore (un régime transitoire est observé aux faibles concentrations). Aucun plateau n'apparaît aux fortes concentrations : le blocage de l'altération est synchrone avec la saturation du silicium en solution. En ce qui concerne l'expérience de remise en eau pure (fig 3.9-(b)), trois zones apparaîssent sur la courbe. D'abord, il y a augmentation de la concentration en silicium à concentration constante en bore (celle-ci est presque nulle [8]). Ce domaine caractérise la consommation initiale du gel. Ensuite, c'est l'augmentation simultanée des concentrations en silicium et en bore : il y a reprise d'altération du verre. On peut comparer les coefficients directeurs des droites des figures (a) et (b). Ils sont respectivement de 2.6 et 2.7. Cela prouve que le bore qui est dissous dans la figure (b) provient effectivement du verre sain. On conclut aussi que lorsque le verre sain est accessible à l'eau, on peut négliger l'altération du gel. Enfin, un troisième domaine montre l'augmentation de la concentration de silicium à concentration en bore constante. La raison est simplement que le verre est alors altéré à cœur et que la solution n'est pas encore saturée en silicium. Dans les remises en eau pure qui précèdent, on n'observe pas cette dernière phase, car il reste encore du verre non altéré (et donc du bore à extraire). À ce moment, la droite $c_{Si} \propto 2.6 \times c_B$ s'arrête net comme sur la figure (a). Toutefois, dans le cas des trois premières remises en eau pure, la zone de consommation du silicium en l'absence de dissolution du bore (et de du sodium) n'apparaît pas aussi nettement que sur la figure 3.9-(b). La raison est probablement que la reprise d'altération a lieu plus tôt sur les grains les plus petits de la poudre. Tant que ceux-ci n'ont pas été altérés à cœur, ils perturbent la lisibilité des courbes $c_{Si} = f(c_B)$ aux faibles concentrations.

La figure 3.9-(b) montre qu'il faut atteindre une concentration de 20 mg/L de silicium avant d'observer la reprise d'altération du verre. Ce silicium provient exclusivement du gel. Si l'on suppose que le S/V au début de la quatrième remise en pure est de 10 cm^{-1} et que si l'on prend 2.3 g/m^3 pour la densité du gel [9], on est conduit à une épaisseur équivalente de gel de 0.01 μm. Gardons en mémoire que cette valeur est inversement proportionnelle au S/V, que l'on ne connaît pas précisément. Si l'on considère les valeurs initiales et finales du S/V (étant donné la surface spécifique externe des grains de verre, cf. tableau 3.8), on peut borner l'épaisseur de la couche dense de gel entre 0.001 et 0.1 μm.

Estimons maintenant l'épaisseur de gel totale au début de la quatrième remise en eau pure. À la fin de la troisième remise en eau pure, écrivons : $e_{gel} = EE_{max} \times (LF(B)^{cum} - LF(Si)^{cum})$. Il est probablement discutable d'appliquer cette formule au cas des remises en eau pure, étant donné les très fortes variations de

[8] On est à la limite de détection de cet élément par colorimétrie.

[9] Compte tenu de l'incertitude sur le S/V, nous avons négligé les variations de la porosité, qui sont nettement plus faibles.

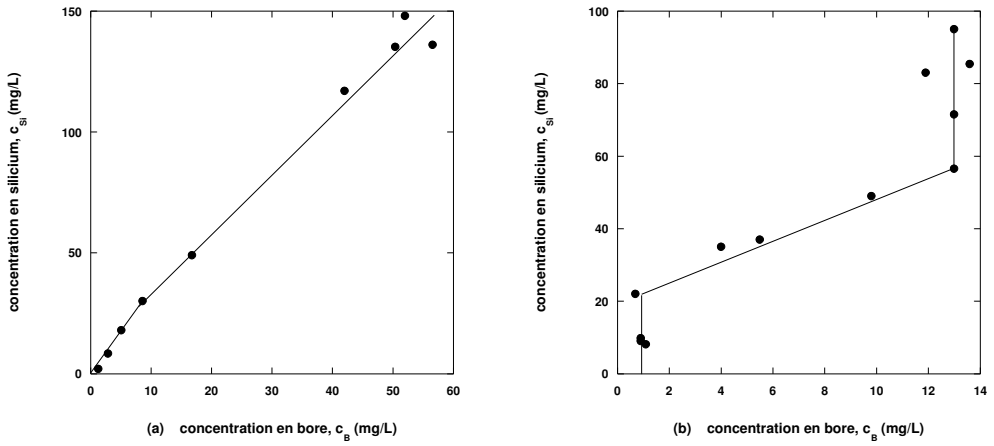

Fig. 3.9 – Variation de la concentration de silicium en fonction de celle en bore pour l'altération initiale (a) et la quatrième remise en eau pure (b).

la morphologie du gel et la méconnaissance des S/V intermédiaires. Cependant, cette expression a l'avantage de fournir simplement une valeur approximative pour l'épaisseur de gel. On est conduit à une épaisseur de 4.3 μm, étant donné que pour la granulométrie considérée, on a $EE_{max} = 10\ \mu m$. On conclut alors que l'épaisseur de la couche dense de gel, qui est responsable du retard à la reprise d'altération, est de deux ordres de grandeurs inférieure à l'épaisseur totale du gel.

On obtiendrait les mêmes ordres de grandeur pour les remises en eau pure précédentes, c'est à dire une épaisseur de couche dense de l'ordre de 1 % de l'épaisseur totale de gel. Cependant, l'estimation de la quantité de gel à consommer avant d'observer la reprise d'altération est beaucoup plus incertaine, en raison de la reprise d'altération qui est plus précoce sur les petits grains de verre de la pâte de gel.

n	0	1	2	3	4	5
$\frac{dc_{Si}}{dt}$	6.1	0.7	0.3	0.2	0.8	0.3

Tab. 3.9 – Évolution de la vitesse initiale d'extraction de Si ($mg/L/h$) en fonction du nombre n de fois où l'échantillon a été remis en eau pure. $n = 0$ correspond à l'altération initiale du verre.

Le tableau 3.9 donne les vitesses initiales de dissolution du silicium. Elles sont obtenues par une extrapolation linéaire sur les neuf premiers points de la cinétique, entre 0 et 10 heures d'altération. Pour l'altération initiale, la vitesse caractérise la consommation du silicium aux temps courts pour le verre sain. Les vitesses suivantes renseignent sur la consommation de la couche dense du gel. La dissolution du silicium de la couche dense du gel est dix fois plus lente que celle du silicium du verre sain. Les silicium S^3, composants majoritaires de la surface du gel, sont donc 10 fois moins réactifs que les silicium de la surface du verre sain (de connectivité plus faible, essentiellement S^1 et S^2).

De plus, on remarque que la vitesse de consommation du silicium du gel est peu sensible au nombre de remises en eau pure : la composition de la couche de gel

dense ne dépend donc probablement pas du nombre de remises en eau pure. Enfin, notons que l'estimation des vitesses de dissolution du gel en $\mu m/h$ nécessiterait la connaissance des rapports S/V intermédiaires.

Cette série d'expériences est riche de résultats qualitatifs. Toutefois, elle mériterait d'être recommencée à un S/V plus faible, afin de ralentir encore les cinétiques de dissolution et de fournir une meilleure statistique sur les mesures de concentrations initiales. La quantification des épaisseurs et des vitesses n'en sera que meilleure. D'autre part, il serait important de disposer des valeurs intermédiaires des rapports S/V, afin de quantifier rigoureusement les épaisseurs équivalentes au début de chaque remise en eau pure.

Cette série d'expériences conduit à plusieurs plusieurs résultats importants. D'abord, il est confirmé que le gel réagit avec la solution. Il se dissout beaucoup plus lentement que le verre sain, car il est constitué de silicium de haute connectivité. De plus, il faut consommer une partie du gel avant d'observer une reprise d'altération du verre. Il existe donc une zone plus dense de gel dont la consommation retarde la reprise d'altération. Ce résultat semble donc indiquer que le gel n'est pas homogène. On estime son épaisseur à 1 % de l'épaisseur totale du gel. Enfin, il est observé que la quantité d'espèces solubles extraites lors d'une remise en eau pure est inférieure à celle obtenue après altération initiale. Cela pose la question de savoir si, à rapport S/V constant, le blocage de l'altération est favorisé lorsqu'un gel préexiste.

3.3.3 Expérience d'échange de solvants

La motivation de cette expérience est la mise en évidence de l'eau enfermée dans les pores. Le verre 62/19/19 a été altéré dans des solutions de H_2O et de D_2O, tamponnées à pH 8.5 à un S/V de 20 cm^{-1}. Pour ce faire, on a placé 3 g de verre de la granulométrie 32-50 μm dans 300 mL de solvant. En fin d'altération, lorsque les concentrations en solution saturent, on échange les lixiviats. L'échange est effectué en retirant l'eau surnageante de la poudre de verre. Le volume de la poudre humide, séparée du reste de la solution lixiviante (un peu moins de 300 mL) est d'environ 3 mL. On met ensuite chaque pâte de gel dans l'autre lixiviat. On dispose ainsi de deux échantillons de verre en solution pour lesquels le solvant emprisonné à l'intérieur des pores fermés est différent de celui qui se trouve à l'extérieur du gel et dans les pores ouverts. La RMN du proton et du deutérium permet alors de caractériser la porosité fermée du gel.

L'échantillon altéré dans l'eau est noté HH, celui dans l'eau lourde, DD. Le tableau 3.10 donne les valeurs finales des altérations avant échange pour les échantillons HH et DD. On n'observe pas de différence notable entre les deux altérations.

Les gels d'altération HH et DD sont observés par RMN du proton et du deutérium. Pour la mesure de RMN, le lixiviat surnageant est éliminé du tube RMN jusqu'à obtenir une pâte. Les spectres proton et deutérium des pâtes de gel ne diffèrent pas alors notablement des spectres de leurs lixiviats respectifs. Il est donc clair qu'avant

solution	$LF^{\infty}(Si)$	$LF^{\infty}(B)$	$LF^{\infty}(Na)$
H_2O	3.9	43	51
D_2O	3.2	41	50

Tab. 3.10 – Fractions lixiviées finales (%) du verre 62/19/19 altéré à 20 cm^{-1} dans des solutions tamponnées d'eau et d'eau deutérée.

échange des solvants, le signal du solvant à l'intérieur du gel est masqué par celui de la solution externe.

L'échange des solutions se fait à température ambiante. Les solutions étant toutes deux saturées en silicium, on limite ainsi toute reprise d'altération. Les échantillons sont laissés au repos pendant une semaine afin que l'échange soit le plus efficace possible. Le facteur de dilution en volume est de 1/100 : la RMN du lixiviat n'est pas affectée par l'échange des solutions, qui libére au plus 1 % de deutérium dans l'eau (ou respectivement 1 % de proton dans l'eau lourde [10]).

L'échantillon altéré dans l'eau et mis ensuite dans l'eau lourde est noté HD ; son pendant est noté DH. On teste par ailleurs l'efficacité de l'échange en mouillant dans les mêmes conditions un verre peu altérable (78/11/11) dans une solution tamponnée de H_2O. L'échange a lieu après quelques minutes dans une solution de D_2O tamponnée. On a donc fabriqué une pâte de verre non altéré baignant dans une solution d'eau lourde tamponnée. À l'augmentation de la surface de l'enveloppe des grains près, on obtient ainsi un analogue non poreux de l'échantillon HD.

La RMN du deutérium ne s'étant pas révélée suffisamment sensible pour caractériser quantitativement le volume de D_2O contenu dans les pores, nos efforts se sont concentrés sur la RMN du proton de l'échantillon HD.

La figure 3.10 superpose les spectres ^1H des échantillons HH et HD accumulées dans les mêmes conditions (volume de matière dans le tube et paramètres RMN). Les massifs de HH et HD ont la même forme, preuve que l'eau qui reste dans l'échantillon HD ne diffère pas fondamentalement de l'eau libre (ce que confirmera plus loin la mesure des temps de relaxation T1). En revanche, les intensités des signaux sont différentes. L'aire du signal d'eau contenu dans HD vaut 1/21.3 celle de la solution HH. Cette valeur correspond à la fraction volumique d'eau contenue dans le volume résonant de l'échantillon RMN [11]. Pour le verre non altéré, servant de témoin à l'échange, on procède de même au calcul des intensités du signal proton. On trouve un rapport 1/55.4 entre l'aire du verre non altéré de référence baignant dans D_2O et celle du spectre du lixiviat H_2O (échantillon HH).

Après échange, le verre altéré contient donc 2.6 fois plus de protons que le verre non altéré de référence. Cette valeur est insuffisante pour conclure que le signal observé sur l'échantillon altéré met en évidence de l'eau contenue dans le réseau de pores fermés. En effet, nous savons que l'échantillon altéré développe une surface spécifique externe plus grande d'un facteur 2 à 3 qu'un échantillon non altéré (cf.

[10] Qui plus est, la pureté de l'eau lourde utilisée est de 1 pour 1000.

[11] Ce volume est le même pour tous nos échantillons.

tableaux 3.3 et 3.4) : la différence d'intensité pourrait simplement provenir de la quantité de protons piégés à la surface des grains.

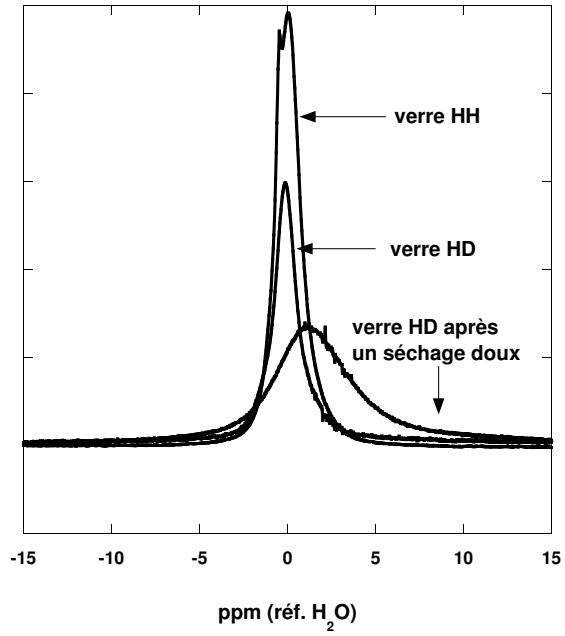

Fig. 3.10 – Spectres RMN ^{1}H des échantillons HH et HD (avant et après séchage). L'intensité du signal de HH a été réduite d'un facteur 16 pour ne pas écraser les deux autres signaux.

Nous avons vu dans la section 3.3.1 qu'un séchage doux n'affectait pas la porosité interne du gel. Par suite, l'échantillon HD a été séché à température ambiante pendant une semaine, afin de retirer le solvant intergranulaire. La poudre sèche a ensuite été caractérisée par RMN du proton (il s'agit du troisième signal apparaissant sur la figure 3.10). Un signal d'intensité comparable à celle de HD humide est obtenu, puisque l'on a un rapport 1/16.9 entre l'aire de l'échantillon HD séché et celle du signal de HH. On détecte plus d'eau dans l'échantillon HD après son séchage ! Ce résultat est surprenant, puisqu'ayant retiré le solvant intergranulaire, on s'attend à une augmentation plutôt qu'une diminution de ce rapport. On explique cette observation par l'augmentation de la densité de la poudre après son séchage. En définitive, il reste des protons dans l'échantillon HD séché, et ils ne sont pas contenus dans les interstices intergranulaires : il s'agit d'eau présente à l'intérieur du gel, dans les pores fermés. Compte tenu que le verre est altéré à 40 %, on est conduit à une fraction volumique de 15 % pour l'eau contenue dans l'échantillon séché. Cette valeur se compare aux valeurs de la porosité totale mesurée par SAXS, que l'on estime de l'ordre de 20 %. Ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur : il semble donc que le volume occupé par la porosité fermée représente une majorité du volume poreux total.

À titre de comparaison, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique (ATG) de l'échantillon HD séché après la mesure précédente (cf. annexe B). L'échantillon séché en surface contient effectivement encore de l'eau en volume. L'eau conte-

nue à l'intérieur du gel séché (pores fermés) contribue approximativement à une fraction volumique de l'ordre de 20 % dans le gel. On arrive à la même conclusion que précédemment.

Enfin, nous noterons que l'élargissement du signal de la poudre séchée est caractérisée par une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 2 kHz (5 ppm). Cette valeur correspond encore à un signal « liquide » du proton. La mesure des temps de relaxation des échantillons HH et HD humides conduit à 3.6 et 2.2 s respectivement. Sur l'échantillon HD sec, la mesure du $T1$ fournit un temps de relaxation de 1.2 s. Les valeurs de $T1$ données sur HD décroissent au fur et à mesure que l'on élimine l'eau de surface. Elles restent tout de même assez proches de celle du $T1$ de l'eau libre (3.6 s). Ces mesures confirment donc que le signal du proton mesuré sur HD est encore un signal de type liquide, même après l'étape de séchage. Nous concluons alors que le signal de H_2O détecté dans les pores fermés met en évidence de l'eau presque libre contenue dans des pores, dont la dimension est grande devant celle de la molécule d'eau.

Les résultats de RMN du proton ne permettent pas de conclure quantitativement quant au volume occupé par la porosité fermée dans le gel par rapport au volume poreux total. Toutefois la comparaison des mesures de RMN, d'ATG et de SAXS ne contredisent pas l'idée que la porosité fermée se situe à proximité de l'interface eau-gel. Il est mis en évidence que l'eau dans les pores a une signature proche de celle de l'eau liquide : les cavités poreuses sont grandes devant la taille caractéristique de la molécule d'eau. D'autre part, il est confirmé que le séchage n'altère par la porosité interne (et fermée ?) du gel.
La méthode proposée est assez délicate à mettre en œuvre et nécessiterait l'optimisation simultanée de tous les paramètres pour devenir quantitative (optimisation du degré d'altération du verre, homogénéité du champ magnétique dans le tube RMN, efficacité de l'échange, chimie du deuterium, *etc.*).
Des mesures de relaxométrie RMN pourraient être envisagées afin d'évaluer la mobilité de l'eau à la surface des pores et de discriminer ainsi les pores fermés des pores ouverts, puisqu'on s'attend à ce que la distance qu'un proton peut explorer soit inférieure dans des pores fermés à celle accessible dans les pores ouverts ou dans l'espace intergranulaire.

3.4 Conclusion de chapitre

Ce chapitre décrit l'altération de verres borosilicatés, pour lequels la teneur en oxyde de bore et de sodium est identique. Un seul paramètre de composition a été ainsi exploré, il s'agit de la teneur en oxyde de bore.

À pH fixe, et légèrement basique, le degré d'altération des verres, identifié à la proportion de bore dissous, ainsi que la vitesse d'altération des verres augmente avec la teneur en bore. Une classification est proposée selon que les verres sont altérés à cœur ou non, le seuil entre ces deux régimes se situe à 20 % d'oxyde de bore. Les verres de type percolant (*i.e.* au dessus du seuil) sont intégralement altérés de manière indépendante de la valeur du S/V initial. Le concept de percolation du réseau de bore est introduit pour expliquer ces observations.

Nous avons ensuite fait varier le pH de la solution d'altération. Les variations du caractère soluble du silicium avec le pH contrôlent l'altération. Par ailleurs, le mécanisme d'interdiffusion est négligeable dans toute gamme de pH explorée, de 7.0 à 10.0.

La pellicule -ou gel- qui se forme à la surface du verre pendant l'altération ne contient plus de bore et de sodium. Elle est formée de silicium de plus haute connectivité que dans le verre initial, en raison des mécanismes d'hydrolyse et de recondensation qui régissent la chimie du silicium. La réorganisation du gel est responsable de la fermeture de porosité, suite à l'obturation des canaux de percolation des espèces solubles. La restructuration du gel par le redépôt du silicium dissous ne compense pas totalement le départ irréversible des espèces solubles : le gel présente alors une importante surface spécifique, de l'ordre de 100 m^2/g. Les pores du gel sont de taille nanométrique ($\approx 5\ nm$).

Nous avons enfin caractérisé plusieurs propriétés du gel. D'abord, il a été mis en évidence que la texture du gel n'est pas sensiblement affectée par un séchage doux. La petite taille des pores du gel est probablement responsable de cette résistance à l'effondrement. En outre, il a été montré que le gel ne protège pas le verre de manière uniforme. En réalité, une sous-couche dense de gel, d'épaisseur limitée (estiméeà environ 1 % de l'épaisseur totale du gel), s'oppose à la reprise d'altération du verre lorsqu'on le remet dans une solution neuve d'altération. La vitesse de consommation du gel (ou du moins de sa partie dense) est au moins 10 fois plus faible que celle du verre. Cependant, il est clair que le gel réagit avec l'eau. Qui plus est, la préexistence du gel rend le blocage d'altération plus rapide à obtenir, et limite de fait la perte des espèces solubles. Enfin, nous avons tenté de préciser la localisation dans le gel de cette zone dense. Bien que nous n'ayons pas pu conclure formellement, il semble possible que cette zone se situe proche de l'interface entre le gel et l'eau, comme le prédisent les simulations numériques présentées dans la deuxième partie du manuscrit. Cette description du gel va dans le sens d'un matériau peu homogène.

Chapitre 4

Effet des modificateurs de réseau

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence d'une quantité variable d'éléments modificateurs de réseau dans les verres borosilicatés. Deux compensateurs sont utilisés, le sodium et le calcium. Chacun modélise une classe d'éléments chimiques, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels ils sont les représentants majoritaires dans les verres nucléaires. L'influence de tel ou tel élément modificateur sur les vitesses d'altération est assez bien connue (cf. ch. 1). Nous nous sommes plutôt intéressés à l'effet de ces éléments sur la structure initiale du verre et sur les conditions de formation du gel. En réalité, certains des résultats que nous avons obtenus notamment avec le sodium sont connus depuis longtemps [Adams and Evans, 1978], cependant le besoin de comparer directement les données expérimentales aux simulations a nécessité de recommencer ces études dans des conditions bien définies.

Notre principale hypothèse est que la composition initiale du verre a une influence déterminante sur sa lixiviation. Étant donné que le sodium et le calcium, en plus de compenser les défauts de charge, sont des éléments modificateurs de réseau, il semble pertinent de relier *a priori* le nombre de B^{IV} et de NBO du verre à sa cinétique d'altération, en faisant varier la teneur en compensateurs de charges. Si la littérature fournit les proportions B^{III}/B^{IV} pour un grand nombre de verres proches de nos compositions [Maertens and Müller-Warmuth, 2000], nous avons préféré effectuer par nous-même des mesures systématiques de RMN de ^{11}B afin de disposer de données exactes sur nos verres. Il ne reste alors qu'à relier l'effet des proportions en bore tétracoordinné et en NBO sur le comportement des verres.

Le passage en solution des compensateurs de charge tels que Na et Ca a pour conséquence l'augmentation du pH de la solution. Aussi, le choix de travailler exclusivement à pH fixe est capital dans ce cas, afin de ne pas masquer l'effet de la composition des verres.

4.1 Verres à trois oxydes non équimolaires

Cette partie est consacrée à l'étude de verres borosilicatés pour lesquels le rapport $[Na_2O]/[B_2O_3]$ n'est plus maintenu égal à 1 comme précédemment. Il s'agira de discuter de l'influence de la composition initiale du verre et particulièrement de la dépolymérisation du réseau covalent sur la lixiviation.

Le silicium se trouve naturellement en coordinence quatre dans la silice amorphe (réseau tridimensionnel de type diamant déformé), le bore en coordinence trois dans l'oxyde de bore (réseau triangulaire plan déformé). Cette différence de dimensionnalité entre les deux structures rend difficile la solubilisation de l'oxyde de bore dans la silice.

La miscibilité de ces deux structures, et l'obtention d'un verre borosilicaté homogène, est rendue possible par la propriété du bore de passer en coordinence quatre lorsqu'il est mis en présence d'un élément compensateur de charge, tel que le sodium. En effet, ce changement de coordinence s'accompagne d'un changement de charge de l'unité élémentaire de bore :

$$[BO_{3/2}] \rightarrow [BO_{4/2}]^-$$

On comprend donc le rôle des compensateurs de charge dans les verre borosilicatés. Ils contribuent à solubiliser le bore dans le réseau de silice grâce à la création d'espèces $[BO_{4/2}]^-$ (que l'on appellera dorénavant B^{IV}), et ainsi à éviter la séparation de phase.

Notons au passage que cette propriété de solubilité limitée de l'oxyde de bore dans la silice a inspiré le procédé *Vycor*. En forçant la séparation de phase des sous-réseaux de borate de sodium et de silice, il est possible après élimination du bore et du sodium par lessivage en milieu acide d'obtenir un verre de silice poreux, avec un contrôle précis de la distribution des pores.

Toutefois, la présence de sodium n'a pas que des effets favorables sur le squelette vitreux. Il s'avère que la transformation du bore trivalent en bore tétravalent n'est pas complète, même dans les verres où le rapport $[Na_2O]/[B_2O_3]$ est égal à un (on note R ce rapport dans la suite) (cf. fig. 1.7). Le sodium, lorsqu'il n'est pas utilisé pour former des B^{IV}, compense les oxygène non pontants qu'il crée en modifiant le réseau covalent. En général, il casse des liaisons siloxanes, qui sont les plus nombreuses (dans nos verres en tous cas). Le bore, quant à lui, supporte mal les NBO et préfère minimiser sa charge totale en redevenant B^{III} plutôt que de rester en coordinence quatre avec une NBO. D'autres défauts entraînant la dépolymérisation du réseau covalent existent, comme par exemple les oxygènes tri-coordinnés, mais ils sont en proportion largement négligeable devant les NBO induits par Na. On ne tiendra donc pas compte de leur influence et l'on considèrera que le sodium non affecté à la compensation des B^{IV} casse des liaisons $Si-O-Si$ ou des liaisons $Si-O-B$, de sorte que tous les défauts de structure sont contenus dans les espèces $Si-O^-Na^+$.

4.1.1 Effet d'une teneur variable en oxyde de sodium à teneurs constantes en silicium et en bore

Un verre référence de la série Ia (64/18/18) et l'ensemble des verres de la série Ic ont été altérés à 1 cm^{-1} en solution tamponnée de TRIS. Tous ces verres présentent une saturation des concentrations en espèces dissoutes. L'idée consiste ici à altérer un ensemble de verres qui, pour une même proportion initiale d'espèces formatrices de réseau (on a choisi ici $[SiO_2]/[B_2O_3] = K = 3.56$), ont une teneur variable

en élément modificateur de réseau, ici le sodium. Ainsi, on étudie l'influence des proportions initiales en B^{IV} et en NBO sur l'altérabilité du verre.

La composition étudiée dans cette partie obéit à la formule $64/18/x$, avec $x = \{12, 15, 18, 21, 24\}$. Elle concerne les verres de la série Ic et un verre de la série Ia.

Le tableau 4.1 donne les rapports B^{IV}/B et NBO/Si pour les verres de cette série. Le rapport B^{IV}/B est mesuré par RMN comme indiqué au chapitre 2. Le rapport NBO/Si est calculé à partir des sodium qui ne compensent pas B^{IV}. Le tableau 4.1 montre que B^{IV}/B sature à la valeur $R_{max} = 0.83$. Pour $R \geq 0.83$, la proportion de silicium dépolymérisé augmente. En dessous de R_{max}, on observe que $R = B^{IV}/B$: l'intégralité du sodium est affecté à la compensation des bore tétracoordinés. Les NBO n'apparaissent que pour $R > R_{max}$. Les données du tableau 4.1 sont en accord avec les connaissances générales sur la structure des borosilicates de sodium [Yun and Bray, 1978].

x	12	15	18	21	24
R	0.67	0.83	1	1.17	1.33
B^{IV}/B	0.69	0.83	0.83	0.84	0.83
NBO/Si	0.00	0.00	0.096	0.105	0.128

Tab. 4.1 – Variation avec la teneur en oxyde de sodium, x, du rapport $R = [Na_2O]/[B_2O_3]$ ainsi que des proportions en B^{IV} et NBO respectivement rapportées au nombre total de bore et de silicium pour les verres de formule $64/18/x$.

La figure 4.1-(a) donne les variations de la vitesse d'altération initiale, v_0, pour chacun des trois éléments en fonction du rapport R. v_0 est calculée par extrapolation linéaire aux temps courts de l'évolution de la quantité dissoute de chaque élément. L'extrapolation, faite sur les cinq premiers prélèvements (à 1, 2, 3, 5 et 8 heures d'altération), donne des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0.99. Jusqu'à $x = 18$, la vitesse de dissolution des trois espèces est identique et augmente légèrement. Au delà, le bore et le sodium sont dissous beaucoup plus rapidement que le silicium. On peut penser que la formation de NBO affaiblit la structure du verre et rend les espèces solubles plus accessibles à l'eau. La dépolymérisation du réseau de silice par la création de NBO génère des cavités plus grandes, propices à l'invasion de l'eau et à la sortie des espèces solubles. Il est fort probable que la taille moyenne des anneaux de silice augmente. Qui plus est, la congruence entre B et Na, qui s'observe quelque soit la valeur de R, montre bien que l'interdiffusion ne joue sans doute pas un grand rôle pour ces compositions de verre et dans ces conditions d'altération.

La figure 4.1-(b) montre les variations des fractions lixiviées finales en fonction de la teneur en oxyde de sodium, x. L'extraction des trois cations augmente avec R, avec un effet nettement plus marqué pour les espèces solubles que pour le silicium. Les espèces solubles sont extraites de manière congruente. Le pH mesuré à la fin de chacune des altérations étant compris dans la fourchette 8.58–8.63, on ne peut pas imputer l'augmentation de la solubilité en silicium à l'accroissement du pH, qui pourrait résulter d'une perte en sodium d'autant plus importante que R est élevé. Si l'effet de la dépolymérisation du réseau de silice, attendue pour $R > 0.83$, fournit

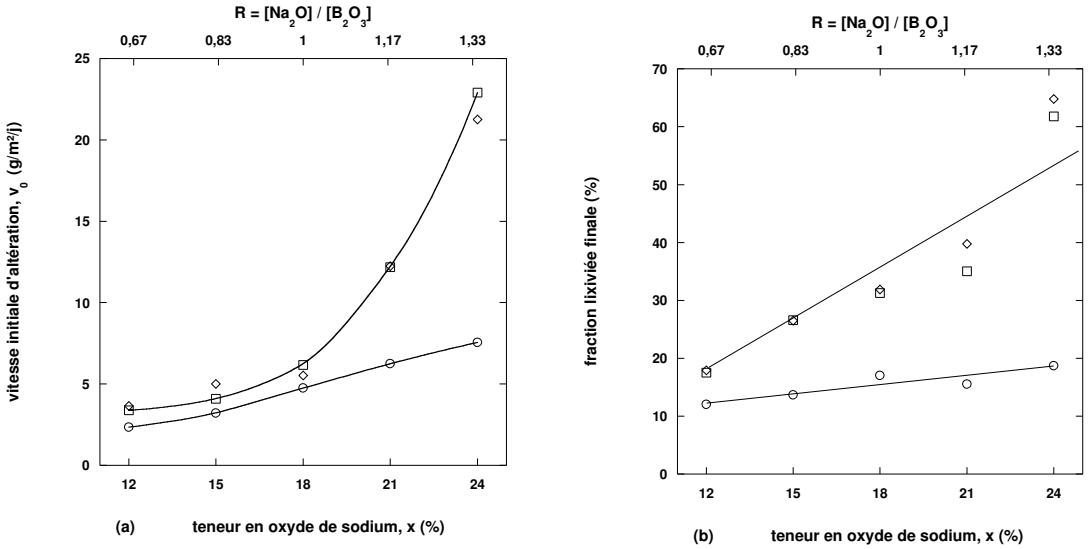

Fig. 4.1 – Variation de la vitesse initiale (a) et des fractions lixiviées (b) en Si (◯), B (□) et Na (◊) en fonction de la teneur en oxyde de sodium, x, ou du rapport R pour les verres de formule $64/18/x$ altérés à 1 cm^{-1} en pH tamponné à 8.5.

une explication directe de l'augmentation de la vitesse d'altération du verre, on comprend en revanche moins bien les causes de la variation en fonction de R des fractions lixiviées finales et en particulier de celles des espèces solubles.

Cette série d'expériences montre que la dépolymérisation du réseau covalent accélère la sortie des cations du verre. Une fois l'altération stoppée, ce sont les verres initialement les plus riches en sodium qui sont les plus altérés. On explique cet effet par la déformation du réseau de silice en présence de sodium : le réseau devient moins compact (la taille moyenne des anneaux de silice augmente). En outre, si l'on se concentre sur la chimie du silicium, deux informations apparaîssent. D'une part, le flux moyen de silicium dissous augmente avec la diminution de sa connectivité moyenne. D'autre part, il est intéressant de constater que la concentration de silicium varie avec la connectivité moyenne des silicium du verre avant altération. En effet, la concentration à saturation de silicium augmente continûment de 94 à 135 mg/L lorsque x varie de 12 à 24. Il faut y voir l'effet de la diminution de la connectivité moyenne du silicium avec la teneur en sodium du verre : les verres étudiés ayant une structure initiale différente, rien n'assure que les gels qui se forment à leur surface sont identiques (en terme de distribution des espèces Q^n). En tous cas, cela pose à nouveau le problème de la définition de la solubilité du silicium dans les verres borosilicatés.

On peut évoquer plusieurs pistes pour expliquer le comportement observé aux fortes teneurs en sodium. On peut invoquer la plus grande accessibilité des espèces solubles à l'eau, avec par exemple l'augmentation de la taille moyenne des anneaux de silice dans les verres excédentaires en sodium. On peut aussi se demander si les verres étudiés doivent encore être considérés comme des mélanges homogènes d'oxydes. On sait que ce n'est pas le cas aux faibles valeurs de R, lorsque l'on se rapproche de la zone de séparation de phase silicium-bore ; mais qu'en est-il aux

fortes valeurs de R ?

4.1.2 Variation du rapport $[Na_2O]/[B_2O_3]$ à teneur constante en silice

Cette section concerne deux séries de verres pour lesquels la quantité totale d'espèces solubles est constante. Les compositions éudiées, $70/30 - x/x$ ou $64/36 - x/x$, impliquent que pour chaque valeur de x les deux rapports R et K sont variables (dans la partie précédente K était maintenu constant). Les altérations ont été effectuées à 1 cm^{-1} et au pH tamponné de 8.5.

Les verres étudiés dans cette partie explorent des composition où le rapport R varie entre 0.5 et 2 pour deux valeurs du rapport K. Ces verres sont ceux de la série Ib et les deux verres de référence de la série Ia : on a les formules suivantes $70/30 - x/x$ et $64/36 - x/x$.

La figure 4.2 présente les variations des fractions lixiviées finales en Si, B et Na en fonction de la teneur initiale en sodium dans les deux séries de verres. Pour le verre le plus riche en silicium, le rapport R est égal à 1 pour $x = 15$; dans l'autre cas, c'est lorsque $x = 18$. Les figures (a) et (b) montrent que la quantité finale dissoute en Si dépend peu de x, malgré une légère tendance à la décroissance lorsque la teneur en sodium augmente. La figure (a) montre que la proportion d'espèces solubles passées en solution est minimale pour $R = 1$. Ce résultat a déjà été montré ailleurs [Adams and Evans, 1978]. À droite comme à gauche de cette valeur, le degré d'altération augmente. La figure (b) met en évidence la même tendance, mais de manière moins convaincante, car le point $x = 21$ n'est pas cohérent avec le reste des données.

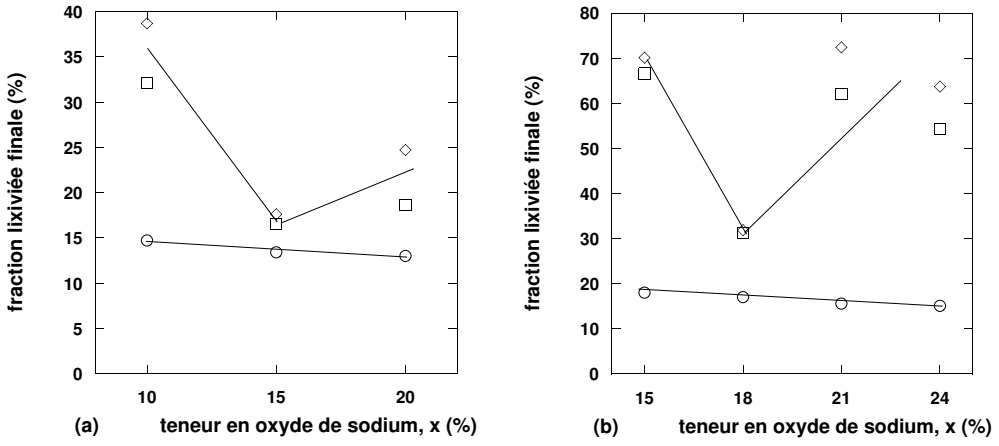

Fig. 4.2 – Variation des fractions lixiviées finales en Si (◯), B (□) et Na (◊) en fonction de la teneur initiale en oxyde de sodium, x, pour deux séries de verres altérés à 1 cm^{-1} en pH tamponné à 8.5. La figure (a) correspond à la série $70/30 - x/x$, la figure (b) correspond à la série $64/36 - x/x$.

Aux faibles teneurs en sodium, les valeurs de R et K diminuent par définition. On s'attend alors à une réduction de la proportion de NBO et à une augmentation

de la quantité de bore aux nœuds du réseau covalent. On peut expliquer le regain d'altération observé lorsque la teneur en sodium diminue par l'enrichissement du verre en bore (cf. ch. 3). À l'inverse, aux fortes teneurs en sodium, la teneur en bore diminue : le réseau covalent s'enrichit en silice. Toutefois, la proportion de NBO augmente du même coup, puisque $R¿1$. L'enrichissement en silicium relativement au bore rend les verres plus résistants à l'eau. À l'opposé, la dépolymérisation du réseau de silice facilite la pénétration de l'eau. Au vu des figures (a) et (b) aux fortes valeurs de x, il semble que l'effet dépolymérisant l'emporte sur celui de l'enrichissement en silicium. Ce phénomène avait déjà été observé ailleurs, mais pas interprété [Bunker et al., 1987].

Les résultats obtenus sur les verres équimolaires en bore et en sodium (chapitre 3) montrent qu'à rapport R fixe et égal à 1, la perte maximale en espèces solubles est atteinte aux faibles valeurs du rapport K, c'est à dire pour les verres les plus riches en bore. Les résultats sur les verres à rapport K fixe (et égal à 3.56) et à R variable (partie 4.1.1) montrent que plus un verre est riche en oxyde de sodium, plus il est fragile. Pour des verres à K et R variables, l'interprétation est plus compliquée, car les deux effets précédents se superposent. Il semble pour $R < 1$, c'est à dire lorsque le réseau covalent ne contient presque pas d'oxygène non liants et lorsque l'intégralité du sodium est associé à B pour créer des unités B^{IV}, l'altération est contrôlée par la diminution du rapport K. Aux fortes valeurs de R, c'est l'augmentation du nombre de NBO qui devient prépondérante devant l'augmentation de K pour expliquer que l'altération s'accentue avec R. L'origine physico-chimique de cet effet n'est pas clairement identifiée. Il serait intéressant de considérer la distribution des anneaux en silice des verres riches en sodium (la dynamique moléculaire pourrait être d'un grand secours). En revanche, il semble acquis que l'interdiffusion ne joue pas de rôle notable dans l'altération de ces composition de verres et dans les conditions d'altération explorées.

Remarquons que le modèle Monte Carlo initial [Devreux and Barboux, 2001, Devreux et al., 2001] permet de retrouver les résultats de la partie 4.1.1. En disposant les trois cations Si, B et Na aux nœuds du réseau, il est possible de montrer que l'augmentation de R à K fixe –ou l'inverse– conduit nécessairement à une augmentation de l'altération (par un effet de percolation soit du bore soit du sodium). En revanche, cette description ne prédit pas qu'à teneur fixe d'espèces solubles ($[B_2O_3] + [Na_2O] = constante$), le verre connaisse un minimum d'altération pour $R = 1$. Le bore et le sodium étant placés sur le réseau, on devrait avoir un plateau des fractions lixiviées finales. Considérer le sodium exclusivement aux nœuds du réseau, et de fait l'autoriser à jouer un rôle type percolation comme pour le bore, n'est donc pas satisfaisant au vu des résultats de cette section. Qui plus est, cette hypothèse contredit la classification de Zachariasen [Zachariasen, 1932]. Une représentation plus réaliste du sodium est nécessaire dans les simulations.

4.2 Verres au calcium

Le calcium est un élément de la famille des alcalino-terreux. À la différence du sodium, il porte deux charges positives lorsqu'il est sous forme ionique. Il est connu

pour être impliqué dans des liaisons iono-covalentes. Ce caractère mixte fait de lui non seulement un élément compensateur de charge au sens de Zachariasen, mais aussi un élément modificateur de réseau.

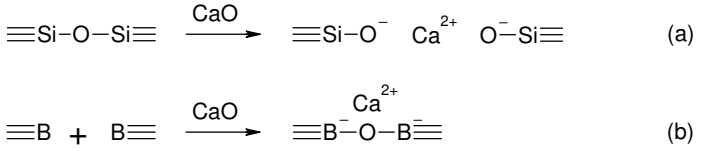

Fig. 4.3 – Influence du calcium sur les éléments formateurs de réseau.

La figure 4.3 montre comment le calcium s'insère dans le verre. Comme dans le cas du sodium, le calcium crée à la fois des B^{IV} et des NBO liés à Si. Reste à savoir en quelles proportions. En revanche, à la différence de Na, le calcium ne peut pas être utilisé pour stabiliser une liaison $Si - O - B^{IV}$, puisqu'il n'y a qu'une seule charge à compenser. L'importance de ce point sera discuté plus loin (tableau 4.2).

La chimie en solution du calcium est complexe. Celui-ci se complexe ou précipite facilement avec certains ions de la solution. Par exemple, sa forte affinité avec les carbonates présents en solution est connue depuis longtemps [Chave, 2003]. On sait que le calcium a un effet bénéfique sur l'altération des verres, notamment lorsqu'il est intégré aux compositions borosilicatées contenant Zr ou Al, ou bien simplement présent dans le lixiviat [Chave, 2003]. De surcroît, il est observé que le calcium accélère la vitesse initiale d'altération du verre et augmente la concentration à saturation du silicium, mais ses mécanismes d'action sur la formation du gel et la réduction de l'altération des verres demeurent mal compris.

4.2.1 Influence d'une substitution croissante de sodium par du calcium à teneur fixe en silicium et en bore

Les verres de la série IIa ainsi que le verre 64/18/18 ont été altérés à pH fixe au S/V de 1 cm^{-1}.

On étudie ici l'effet du paramètre x sur la composition $64/18/18 - x/x$. x représente la teneur initiale en oxyde de calcium et prend les valeurs suivantes : 0, 2, 6, 10. L'introduction d'un calcium remplaçant deux sodium, le choix de cette formule ne modifie pas *a priori* l'équilibre global des charges dans le verre.

Les verres avec $x = 14$ et $x = 18$ n'ont pas été altérés, car ils présentent une séparation de phase. Trois raisons peuvent être à l'origine de cette démixtion. D'abord, l'oxyde de calcium peut n'être que partiellement soluble dans les verres de cette composition et, au delà d'une quantité critique d'oxyde de calcium, des domaines où des phases calciques prédominent se forment. La diffraction des rayons X (DRX) n'a toutefois pas montré l'existence de phases cristallisées. Donc, si ces phases existent elles sont probablement amorphes. Ensuite, la substitution du sodium par le calcium peut favoriser la démixtion du sous-réseau de bore (cf. l'évolution du rapport B^{IV}/B dans le tableau 4.2). On peut effectivement penser que le calcium compense moins efficacement les B^{IV} que le sodium (cf. tableau 4.2). Enfin, une

dernière hypothèse, suggérée par Bunker [Bunker, 1994], est plausible : il s'agit du regroupement des espèces les moins connectées du silicium, qui génère une phase de silicium de faible connectivité entourés de silicium de forte connectivité selon le schéma : $2Q^3 \rightarrow Q^2 + Q^4$ (cf. chapitre 1). Cela est permis par le fort rapport charge sur rayon ionique de Ca par rapport à Na.

La mise en évidence de la séparation de phase pose donc le problème de savoir dans quelle mesure la substitution de Na par Ca modifie la structure du verre, alors même que l'équilibre des charges est inchangé. Le tableau 4.2 fournit la proportion de B^{IV} et de NBO pour les verres de la série IIIa. Le rapport B^{IV}/B a été évalué par RMN de ^{11}B, comme dans la partie 4.1.1. La proportion de NBO est déterminée en supposant que toutes les charges (Na^+ ou Ca^{2+}), qui ne servent pas à stabiliser les bore tetracoordinés, sont intégralement utilisées pour dépolymériser le silicium en créant des NBO. La substitution de Na par Ca diminue la proportion de B^{IV} dans le verre. Corrélativement, l'introduction de Ca contribue à rompre des liaisons $Si - O - Si$, alors que la charge totale dans le verre ne varie pas.

x	0	2	6	10
B^{IV}/B	0.83	0.80	0.72	0.64
NBO/Si	0.096	0.100	0.158	0.203

Tab. 4.2 – Variation avec la teneur en calcium, x, des proportions en B^{IV} et NBO respectivement rapportées au nombre total de bore et de silicium dans les verres de composition $64/18/18 - x/x$.

On vérifie sur les courbes des cinétiques d'altération que les constantes de temps sont de l'ordre de quelques heures pour les verres au calcium, alors qu'elles sont supérieures à la journée pour le verre sans calcium. Les vitesses d'altération aux temps courts n'ont pu être évaluées précisément en raison de la rapidité des cinétiques, et cela même aux faibles teneurs en calcium. On peut toutefois les estimer à quelques 10 $g/m^2/j$ pour Si et 25–30 $g/m^2/j$ pour les autres éléments. On retrouve des vitesses comparables à celles observées sur la figure 4.1-(a) pour le verre non équimolaire le plus riche en sodium, c'est à dire celui dont le réseau covalent est le plus dépolymérisé. Le verre de référence sans calcium donne quant à lui des vitesses initiales de l'ordre de 4 $g/m^2/j$ pour Si et 7 $g/m^2/j$ pour le bore et le sodium. La substitution de calcium au sodium induit ainsi une accélération des cinétiques d'altération d'un facteur 3.

La figure 4.4 présente l'effet de la variable x sur la fraction lixiviée finale dans les verres de composition $64/18/18 - x/x$. La présence de calcium dans le verre augmente légèrement la quantité de silicium dissous : on passe ainsi de 110 mg/L à des valeurs proches de 150 mg/L. La présence de calcium augmente notablement le degré d'altération des verres. Un maximum d'altération est atteint pour $x = 6$. Au delà de ce seuil, il y a une légère diminution des fractions lixiviées des espèces solubles. Le bore et le sodium sont extraits de manière congruente. Le calcium, bien qu'adoptant un comportement proche des autres espèces solubles (B et Na), semble être dissous en proportion légèrement moindre. Pour $x = 10$, la perte en calcium est beaucoup plus faible que pour le bore et le sodium. Doit-on considérer ce point comme une erreur de mesure ou met-il en évidence le fait que Ca est présent dans

le gel (dans les verres silicatés au sodium et au calcium, la dissolution du sodium et du calcium n'est pas congruente) ?

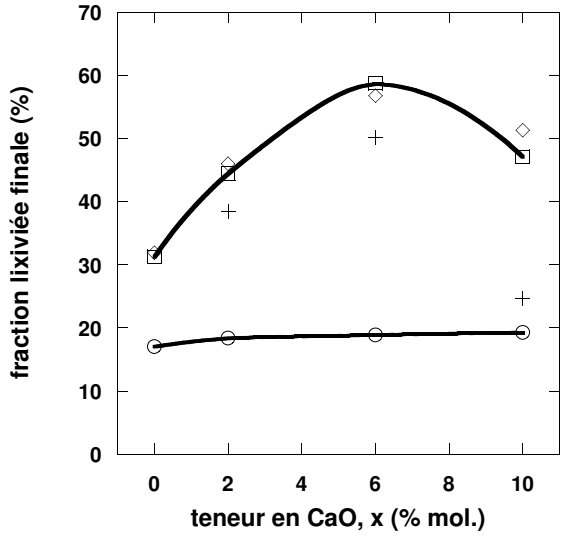

Fig. 4.4 – Variation en fonction de la teneur en oxyde de calcium, x, des fractions lixiviée finales en Si (◯), B (□), Na (◊) et Ca (+) des verres de composition $64/18/18-x/x$ altérés à 1 cm^{-1}.

Comme nous l'avons vu dans le cas des verres non équimolaires de la partie 4.1.1, l'augmentation des vitesses d'altération et l'augmentation de la solubilité en silicium dissous peut s'interpréter simplement par la fragilisation du réseau covalent (augmentation de la proportion en NBO et accroissement de l'accessibilité à l'eau des cavités dans le verre). Or dans le cas présent, nous avons maintenu constante la quantité totale de charges compensatrices ($[Na_2O] + [CaO] = constante$). Ceci prouve que la modification de la répartition des B^{IV} et NBO au profit des NBO joue un rôle. On ne comprend pas bien l'effet du calcium sur le degré final d'altération, et en particulier, pourquoi l'altération atteint un maximum pour $x = 6$ puis diminue ensuite. Peut-être cela résulte-t-il de l'augmentation de la taille des cavités inter-atomiques (comme pour le sodium), qui contribue à augmenter le degré final d'altération, ou encore de l'apparition de zones de composition inhomogène dans le verre ?

4.2.2 Influence de la substitution du sodium par du calcium sur des verres de dureté différente

Les verres de la série IIb et les verres de référence correspondant de la série Ia ont été altérés à 1 cm^{-1}. On étudie ici l'effet du calcium sur des verres de dureté variable, c'est à dire pour plusieurs rapports $K = \frac{[SiO_2]}{[B_2O_3]}$. Par rapport aux verres de la série Ia de composition $100-2x/x/x$, on a remplacé ici la moitié de l'oxyde de sodium par de l'oxyde de calcium. Ainsi, la charge totale des compensateurs dans les verres est conservée. Ce choix de composition garantit que le rapport B^{IV}/B est maintenu à peu près constant pour l'ensemble de verres, ainsi que le montre le

tableau 4.3. Bien sûr, en comparaison avec les verres équivalents sans calcium, la présence de calcium conduit à des proportions plus importantes en NBO et plus faible en B^{IV}, ce qui a déjà été montré dans la section précédente (cf. 4.2.1).

x	15	16	18	20	21
B^{IV}/B	0.63	0.66	0.64	0.73	0.68
NBO/Si	0.159	0.160	0.203	0.180	0.232

Tab. 4.3 – Variation avec la teneur en bore, x, des proportions en B^{IV} et NBO respectivement rapportées au nombre total de bore et de silicium pour les verres de la série IIb. La composition chimique des verres est : $100 - x/x/\frac{x}{2}/\frac{x}{2}$.

On étudie ici les verres au calcium de composition $100-2x/x/\frac{x}{2}/\frac{x}{2}$, où x est la teneur en oxyde de bore. Leur comportement est comparé à celui de leurs analogues sans calcium, de formule $100 - 2x/x/x$. La charge totale est constante dans ces deux séries de verre et on varie le rapport K, c'est à dire la proportion relative du bore soluble et du silicium peu soluble, en présence ou pas de calcium.

La figure 4.5 donne les variations des fractions lixiviées finales de chacun des éléments du verre en fonction de leur teneur en calcium. Comme dans le cas précédent, il est observé que la solubilité du silicium augmente légèrement, passant de 110 mg/L pour les verres à trois oxydes à 150 mg/L en présence de calcium. D'autre part, on note que les fractions lixiviées des espèces solubles se situent toutes autour de 50 % d'altération. De plus, l'extraction des espèces solubles (B et Na) est congruente. Les fractions lixiviées en calcium sont légèrement en dessous des valeurs trouvées pour B et Na.

Lorsque l'on compare ces résultats avec ceux obtenus pour les verres correspondant sans calcium (cf. fig. 3.2-(a)), on montre que les verres les plus « durs » (*i.e.* riches en silicium) sont plus altérés lorsqu'ils contiennent du calcium. À l'inverse, les verres les plus riches en bore sont moins altérés que leurs analogues sans calcium. La différence de comportement est minimale pour $x = 18$. Enfin, il faut remarquer que la présence de calcium accélère les cinétique d'altération, de la même manière que dans la section précédente.

Essayons maintenant de donner une image simple de ce qui se passe. Nous avons vu que la présence de calcium perturbe la distribution des bore tétracoordinés et des oxygènes non liants. Cette dépolymérisation du réseau s'obtient aussi avec le sodium, mais seulement lorsqu'il est en excès par rapport au bore. Nous avons donc choisi les compositions des verres de cette partie de manière à ce que l'effet du calcium soit fixe tandis que seule la dureté relative des verres varie avec le rapport Si/B. On peut ainsi expliquer que les verres les plus riches en silicium sont plus altérés en présence de calcium avec la même interprétation que pour les verres durs enrichis en sodium de la partie 4.1.2 : le calcium dépolymérise le réseau de silice et dilate les espaces inter-atomiques. Cela facilite l'échange des espèces solubles par l'eau. En revanche, l'explication ne tient plus pour les verres au calcium les plus riches en bore, pour lesquels le calcium réduit le degré d'altération. L'augmentation de

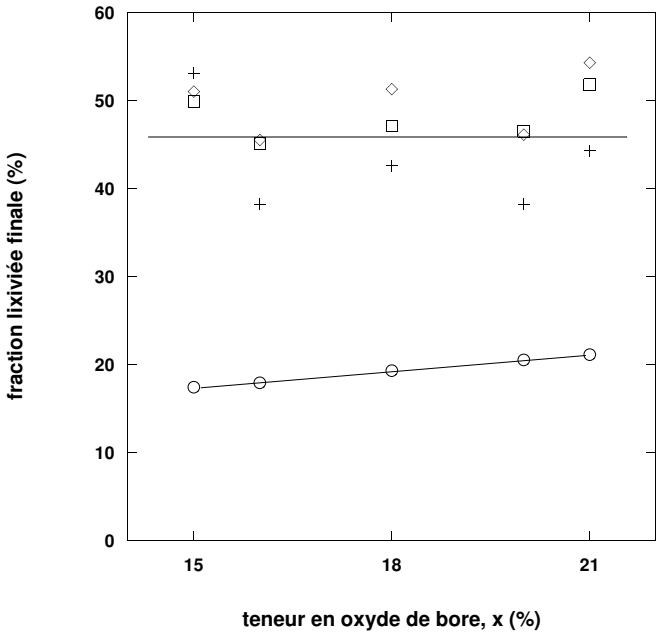

Fig. 4.5 – Variation en fonction de la teneur en oxyde de bore, x, des fractions lixiviées en Si (◯), B (□), Na (◊) et Ca (+) pour les verres de composition $100 - 2x/x/\frac{x}{2}/\frac{x}{2}$ altérés à 1 cm^{-1}.

la concentration en silicium pourrait entraîner un redépôt plus intense à la surface du gel et accelérer le blocage (cf. la deuxième partie du manuscrit). Cependant, l'augmentation de c^*_{Si} est trop faible pour être réellement significative. Il faut donc chercher d'autres hypothèses pour expliquer ce qui se passe pour les verres les plus riches en bore.

Il se peut que pour les fortes teneurs en calcium considérées ici on s'éloigne du mélange homogène d'oxydes, avec par exemple des zones enrichies en calcium ou en bore. Il serait intéressant de ce point de vue de tester le comportement à la lixiviation des verres démixés de la série IIb ou encore d'essayer de mettre en évidence la non homogénéité des verres au calcium par diffusion des rayons X. La modélisation de l'altération de verres de composition inhomogène serait alors un outil précieux pour comprendre ce qui se passe. D'autre part, il est possible que l'addition de calcium modifie la réactivité du bore et du silicium au moment de la lixiviation. Le fait que le calcium ne semble pas se dissoudre de façon totalement congruente avec le bore montre qu'il reste probablement du calcium dans le gel : le calcium a-t-il un seuil de solubilité ou est-il préférentiellement retenu par le réseau de silice ? Enfin, il est connu que le calcium forme avec le bore et le sodium des phases cristallines insolubles, comme la colemanite et l'ulexite. Il n'est donc pas strictement exclu qu'aux fortes teneurs de ces trois espèces, de telles phases commencent à précipiter, tamponnant de fait les concentrations en solution de bore, de sodium et de calcium, comme le montre la figure 4.5.

4.3 Conclusion de chapitre

Ce chapitre étudie le rôle de deux cations compensateurs de charge et modificateurs de réseau, à savoir Na et Ca. Ces éléments pilotent l'altération par la modification de la structure du réseau covalent, en accélèrant la dissolution du verre et en augmentant presque toujours son degré d'altération final.

L'importance de la structure initiale du verre en terme de distribution des espèces B^{IV} et NBO est ainsi mise en évidence. Un excès de sodium ou bien la présence de calcium contribue à fragiliser le réseau covalent, en introduisant des oxygènes non pontants et probablement en augmentant la taille moyenne des anneaux de silice. En conséquence, la pénétration de l'eau, ou réciproquement la sortie des espèces solubles, est facilitée.

Une distinction fondamentale doit être faite entre l'influence du sodium et celle du calcium. Pour les verres riches en silicium relativement au bore, la présence de calcium augmente fortement le degré d'altération final, même lorsqu'il est présent dans le verre à des teneurs modestes. Pour obtenir un résultat comparable avec un verre à trois oxydes, il faut augmenter fortement la teneur en sodium.

Pour les verres les plus riches en bore, le rôle du calcium n'est pas pleinement compris. Nous avons émis l'hypothèse d'une précipitation de phases secondaires riches en bore, calcium et sodium. La formation d'espèces insolubles complexes de borate de calcium dans la matrice de silice, contribuant à créer des domaines de composition non homogènes dans le verre, est une autre piste. Ces domaines pourraient être mis en évidence par une étude SAXS des densités électroniques des poudres non altérées.

L'interdiffusion, attendue pour les verres les plus riches en sodium, n'a pas été mise en évidence. On ne saurait dire si le calcium participe ou non à un tel mécanisme, les cinétiques d'altération étant trop rapides pour observer l'interdiffusion initiale. Un moyen d'observer ce phénomène pour ces deux espèces serait de diminuer la valeur du rapport S/V.

L'étude des gels d'altération étudiés dans ce chapitre est encore à faire. Notamment, il serait intéressant de savoir si les gels d'altération contiennent du calcium (les analyses de solution ne permettent pas de trancher nettement), et peut-être d'en savoir un peu plus sur la solubilité du calcium dans ces systèmes (est-il une espèce moins soluble que B et Na ou est-il impliqué dans des phases secondaires ?). Si le bore est réellement impliqué dans des phases secondaires calciques, on peut s'interroger sur la validité de son rôle de traceur de l'altération. En outre, on ne sait pas dire comment la morphologie du gel est modifiée par l'augmentation des vitesses d'altération aux fortes teneurs en sodium ou en présence de calcium. Altérer les verres plus vite signifie-t-il une densification plus importante du gel, en raison d'une maturation plus rapide ?

Enfin, ce chapitre confirme encore qu'il est impropre de parler d'une solubilité bien définie pour Si : la concentration à saturation du silicium dépendant non seulement du pH, mais aussi légèrement de la composition (et de la structure) initiale du verre, même lorsque le gel résiduel est un gel de silice hydraté.

Chapitre 5

Effet des éléments durcisseurs

Ce chapitre s'intéresse aux éléments dits « durcisseurs », c'est à dire qui sont réputés ralentir l'altération du verre. Deux cations formateurs de réseau sont substitués au silicium en proportions variables : le zirconium et l'aluminium.

L'étude que nous faisons sur les verres au zirconium complète deux études antérieures. Dans ces études, la zircone était ajoutée dans une composition borosilicatée de référence. Ici nous substituons le zirconium au silicium pour mieux isoler l'effet du zirconium sur les cinétiques d'altération. Nous nous plaçons dans les meilleures conditions pour une comparaison directe avec les résultats des simulations développées plus loin dans le manuscrit. De plus, nous présentons rapidement les résultats des études antérieures pour faciliter la comparaison des résultats.

Les travaux effectués sur les verres à l'aluminium sont plus originaux. En effet, le comportement inattendu de ces verres en pH tamponné, nous a poussé à mettre en œuvre des expériences afin d'identifier les phénomènes en jeu. Deux résultats ressortent principalement de cette série d'expériences. D'abord, la réactivité des verres à l'aluminium est fortement perturbée par la précipitation de phases secondaires. Ensuite, le comportement de ces verres dépend du pH de l'altération, ce qui n'est pas le cas de manière aussi nette pour le zirconium.

5.1 Verres au zirconium

La zircone est un des composés les plus insolubles que l'on connaisse, plus insoluble même que le quartz (ce qui justifie que l'on cherche à placer des lanthanides et des transuraniens dans des matrices céramiques à base de zircone). Dans les verres borosilicatés, la coordinence du zirconium est de six [Galoisy et al., 1999]. Il est connu qu'elle ne varie pas durant l'altération [Lobanova et al., 2001]. Cette forte connectivité implique qu'il faut rompre un plus grand nombre de liaisons avant de dissoudre le zirconium. L'encombrement stérique de la coordinence 6 dans le verre et la stabilité des liaisons $Zr-O-Si$ réduisent *de facto* l'effet de l'attaque de l'eau. Par conséquent, il est pertinent de supposer que le zirconium contenu dans les verres borosilicatés est un élément très difficile à dissoudre.

Plusieurs études ont été effectuées récemment au laboratoire sur l'altération des verres borosilicatés au zirconium. Dans ces études, la zircone est ajoutée en pro-

portion croissante à la composition de base 70/15/15. Le pH était soit tamponné [Lobanova et al., 2001], soit libre [Sicard et al., 2004, Spalla et al., 2003a]. Il a été montré d'une part que les verres s'altèrent beaucoup plus lentement en présence de zirconium et d'autre part que le degré d'altération des verres augmente notablement aux faibles teneurs en zircone. Un maximum d'altération est obtenu pour $[ZrO_2] \approx 2$ % (indépendemment du choix du pH initial). Aux plus fortes teneurs en zirconium, le degré d'altération final diminue jusqu'à devenir inférieur à celui du verre de référence sans zirconium, lorsque $[ZrO_2] > 10$ %. La figure 5.1 est tracée d'après les travaux de Sicard *et al* sur les verres de composition $70/15/15/x$ altérés à 1 cm^{-1} en pH libre. Elle illustre l'effet du zirconium sur le degré final d'altération du verre tel qu'il vient d'être décrit.

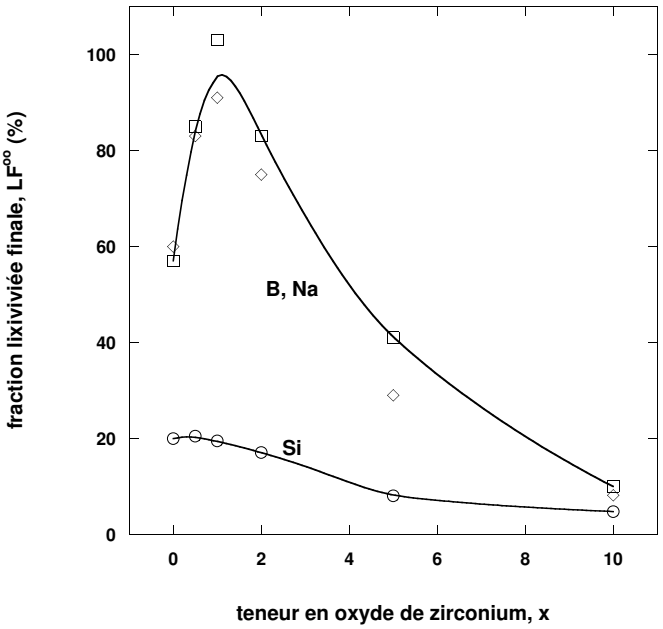

Fig. 5.1 – Variation des fractions lixiviées finales en Si (◯), B (□) et Na (◊) en fonction de la teneur x de zircone dans les verres de composition $70/15/15/x$ altérés en pH libre à 1 cm^{-1}. Ces données sont tirées des travaux de Sicard *et al.* [Sicard et al., 2004].

L'effet de la réduction de vitesse avec la teneur en zirconium provient de ce que les liaisons $Zr - O - Si$ sont beaucoup plus difficiles à dissoudre que les liaisons $Si - O - Si$. L'augmentation de l'altération aux faibles teneurs en zirconium s'explique par un ralentissement de la reconstruction du gel, qui est plus important que le ralentissement de la dissolution du verre. Le blocage intervient plus tard et le verre s'altère plus profondément. Lorsque la teneur en zirconium augmente, c'est le ralentissement de la vitesse d'altération qui l'emporte. Cet effet avait été prévu par des simulations sur réseau cubique [Devreux et al., 2001].

Aux faibles teneurs, le zirconium ralentit la reconstruction du gel : le degré d'altération augmente. Aux fortes teneurs, il rend le verre massivement plus insoluble : la vitesse d'altération et le degré d'altération diminuent avec la teneur en zirconium. Pour la composition $70/15/15/x$, le maximum d'altération est obtenu lorsque $x = 2$, x désignant ici la teneur en zircone.

Le choix d'additionner le zirconium à une composition fixe de verre affaiblit l'argumentation proposée précédemment. En effet, lorsque l'on fait varier la teneur en Zr, le rapport $(Si+Zr)/B$ varie. Ainsi, enrichir les verres en Zr les rend automatiquement plus « durs », puisque la proportion d'espèces covalentes solubles (B) diminue au bénéfice des espèces covalentes peu solubles (Si et Zr). En d'autres termes, on risque de minorer l'augmentation d'altération due à l'introduction de faibles teneurs d'éléments durcisseurs.

Nous nous proposons donc dans un premier temps de vérifier l'effet attribué au zirconium sur le degré final de corrosion du verre, en substituant cet élément au silicium plutôt qu'en l'ajoutant à une composition de référence. En outre, les altérations seront effectuées en pH tamponné de 8.5 afin de fixer la réactivité de toutes les espèces chimiques.

La deuxième section de cette partie présente les résultats de SAXS obtenus par Spalla *et al.* sur les verres de type $70/15/15/x$. Une caractérisation morphologique complète a été effectuée en fonction de la teneur en zircone, x. Ces résultats serviront de base à la discussion de l'effet du zirconium sur la morphologie des gels d'altération et sont destinés à être comparés avec les prédictions des simulations numériques du chapitre 8.

5.1.1 Verres au zirconium en substitution du silicium

Les verres de la série IV ont été altérés en présence de TRIS à 20 cm^{-1}. Les résultats sont comparés à ceux issus de l'altération de 70/15/15.

La formule générique des verres altérés dans cette partie est $70 - x/15/15/x$, avec x la quantité de zircone substituée à la silice selon les valeurs $\{0, 1, 2, 5, 10\}$.

La figure 5.2 donne les variations des temps caractéristiques de l'altération en fonction de la teneur en zircone, x. L'incertitude sur ces temps est au moins de 20 %. On observe un net ralentissement de l'altération avec l'augmentation de x. Pour 10 % de zircone, l'altération est ralentie de plus d'un facteur 10 par rapport au verre de référence. Notons que l'écart entre les constantes de temps des différentes espèces augmente avec x. Aucune tendance particulière n'apparaît dans ces écarts. Nous considèrerons donc que la dispersion de ces données provient d'une incertitude importante dans l'extraction des constantes cinétiques aux fortes teneurs en zircone.

La figure 5.3 donne la variation des fractions lixiviées finales en espèces dissoutes en fonction de la teneur en zircone, x. Il apparaît d'abord que la fraction lixiviée en silicium ne dépend pas de la teneur en zircone. Ensuite, à l'incertitude de la mesure près, les fractions lixiviées en bore et sodium sont congruentes. Elles augmentent de $x = 0$ jusqu'à $x = 5$. À cette teneur en zirconium, le verre est altéré à 25 % contre 10

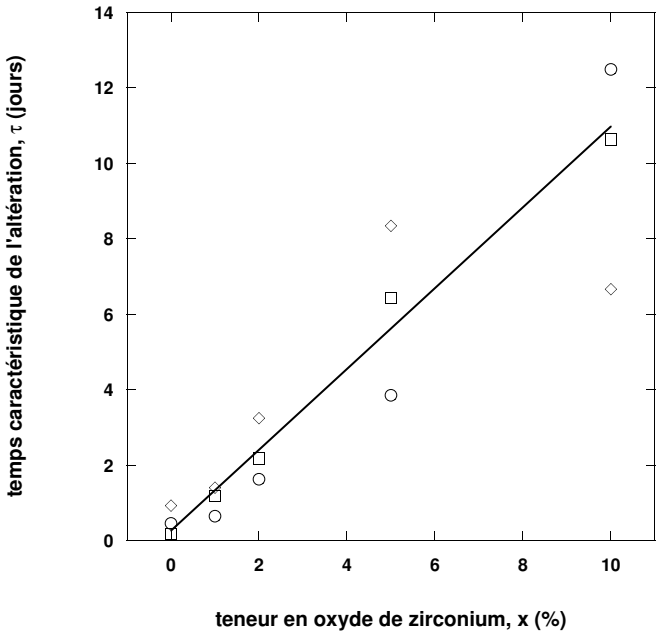

Fig. 5.2 – Variation des constantes de temps de Si (◯), B (□) et Na (◊) en fonction de la teneur en zircone, x, dans les verres de composition $70-x/15/15/x$ altérés à 20 cm^{-1}.

% en l'absence de Zr. Ensuite, le degré d'altération diminue au delà de cette valeur. À $x = 10$, le degré d'altération est presque revenu au niveau du verre de référence sans zirconium. Il est probable que l'on peut encore réduire le degré d'altération si l'on poursuit la substitution du silicium par le zirconium.

Le rôle de durcisseur du zirconium dans les verres borosilicatés est confirmé. Plus on introduit de Zr, plus la vitesse d'altération diminue. Cela signifie que les liaisons $Si-O-Zr$, dont la proportion augmente avec l'ajout de Zr, sont plus résistantes à l'hydrolyse que les liaisons $Si-O-Si$. On retrouve par ailleurs le résultat qu'une faible teneur de Zr augmente le degré d'altération des verres et qu'au delà d'une valeur seuil, l'altération est réduite. Cela confirme ainsi les résultats observés sur les verres de type $70/15/15/x$, qu'ils soient altérés en pH tamponné ou libre.

Une légère différence apparaît cependant avec les altérations effectuées sur les compositions en addition (cf. fig 5.1). Pour les verres de type $70/15/15/x$, les mesures de Lobanova *et al.* montrent que la fraction lixiviée finale en silicium diminue continûment avec x, ce qui n'est pas le cas sur la figure 5.3. Toutefois, les altérations (encore en cours) sur les verres en substitution à 1 cm^{-1} tendent à montrer que la fraction lixiviée finale de silicium diminue bien avec x. La différence observée ici résulte seulement d'un effet de S/V.

Remarquons ensuite que pour les verres de composition $70-x/15/15/x$ la valeur du maximum d'altération se situe vers $x = 5$, alors que dans les verres de composition $70/15/15/x$, le maximum d'altération était atteint pour $x = 2$. L'effet de l'augmentation d'altération due à la présence de zirconium est donc plus net lorsque l'on substitue cet élément au silicium que lorsqu'on l'ajoute. Dans ce dernier cas, cet effet est partiellement compensé par l'augmentation de l'ensemble des espèces insolubles, d'où un déplacement du maximum d'altération vers les faibles teneurs et

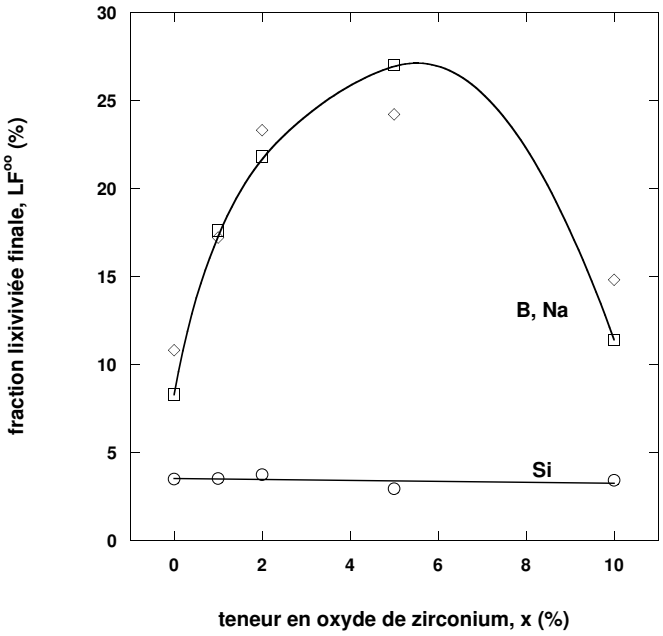

Fig. 5.3 – Variation des fractions lixiviées en silicium (◯), en bore (□) et sodium (◊) en fonction de la teneur en zircone, x, pour les verres de composition $70-x/15/15/x$. L'altération a été effectuée à 20 cm^{-1}.

une courbe plus étroite.

Pour conclure sur les cinétiques d'altérations, notons que la consommation des sodium du verre pour compenser la charge du zirconium n'a pas été évoquée (chaque zirconium nécessite deux sodium pour sa neutralité électrique). En effet, dans les deux séries de compositions, en addition ou en substitution, le zirconium consomme une partie des sodium jusque-là utilisés pour compenser les bore tétracoordinés et les oxygènes non liants. Il serait intéssant de quantifier l'effet de la consommation du sodium par les unités structurales $[ZrO_{6/2}]^{2-}$ sur l'altération finale. Étant donné les résultats du chapitre précédent, on s'attend à ce que la consommation des sodium associés aux NBO rendent le verre plus résistant à la pénétration de l'eau. Par suite, il est vraisemblable que l'augmentation des constantes de temps de l'altération sur la figure 5.2 incluent deux effets : celui directement dû au zirconium et celui de la diminution de la proportion de NBO. En revanche, on ne peut pas prévoir *a priori* l'effet de la consommation du sodium par le zirconium sur le degré final de l'altération. Enfin, notons que la consommation d'une partie des sodium associés aux B^{IV} augmente la proportion de B^{III}. Il est donc possible qu'un ajout important de zirconium sans compensateur de charge additionnel conduise à la séparation de phase.

5.1.2 Études morphologiques sur les verres avec Zr en addition, d'après [Spalla et al., 2003a, Sicard et al., 2004]

Cette section présente les résultats obtenus par SAXS sur des verres au zirconium par Spalla *et al.* [Spalla et al., 2003a, Sicard et al., 2004]. Il s'agit de verres

de composition $70/15/15/x$, altérés en pH libre à 20 cm^{-1} pendant quatre mois. À ce stade de l'altération, les verres présentent un comportement identique à celui observé sur la figure 5.1. La principale différence est le pH final de l'altération, qui varie de 9.0 à 9.7 en même temps que la teneur initiale en zirconium croît.

Spalla *et al.* ont développé dans le cadre de ces travaux un modèle d'analyse des courbes SAXS leur permettant d'extraire précisément les valeurs des surfaces spécifiques et les porosités, même lorsque les verres sont incomplètement altérés. Cependant, l'acquisition des profils de diffusion de verres incomplètement altérés a nécessité l'utilisation du faisceau BM2 de l'ESRF, dont le flux de photons est bien plus intense que les appareillages à anode tournante du CEA Saclay.

La figure 5.4 montre les variations des surfaces spécifiques de gel et sa porosité mesurées par SAXS une fois l'altération bloquée. Il apparaît que ces grandeurs augmentent fortement avec la teneur en zircone. La surface spécifique augmente de 32 m^2/g pour le verre sans Zr à presque 800 m^2/g pour le verre avec $x = 10$. La porosité, quant à elle, augmente de 10 % à plus de 50 % dans le même temps. Ce résultat est d'autant plus impressionnant que ces deux verres ont un degré d'altération comparable. Il confirme donc bien le fait que le zirconium rend la restructuration du gel plus difficile, puisque le silicium dissous rebouche moins efficacement les cavités laissées par le départ des espèces solubles (cf. la discussion de l'effet du redépôt du silicium sur la contraction du gel, section 3.2.2). Le zirconium, outre son effet notable sur les cinétiques d'altération, favorise donc des gels d'altération très poreux. Dans l'hypothèse de pores sphériques, on peut de plus estimer que leur diamètre moyen diminue de 5 à 2 nm lorsque la teneur en zirconium augmente.

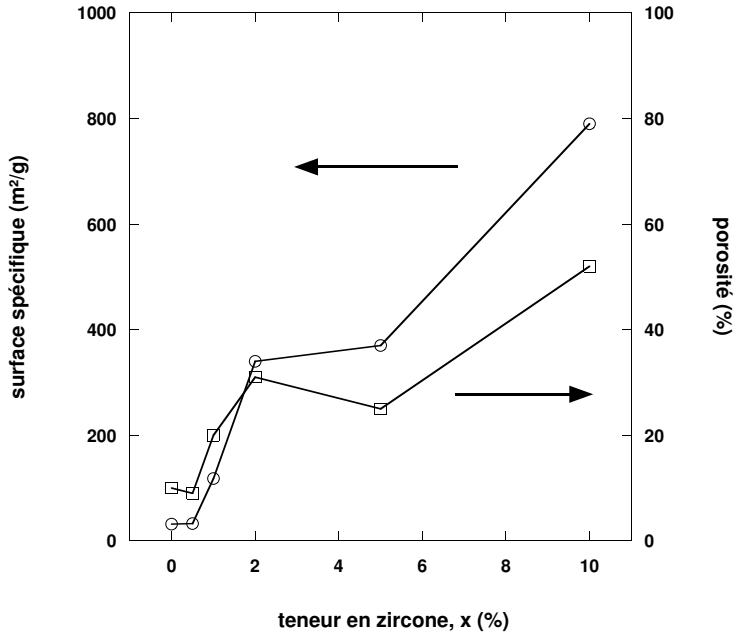

Fig. 5.4 – Variation des surfaces spécifiques (◯) et de la porosité (□) en fonction de la teneur en zircone, x, pour les verres de composition $70/15/15/x$ altérés à 20 cm^{-1} en pH libre, d'après [Spalla et al., 2003a].

Pour les verres où Zr est substitué à Si, on peut prédire que l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique de gel en fonction de la teneur en zirconium sera encore amplifiée. En effet, dans les verres en substitution, la proportion d'espèces solubles est constante, alors qu'elle diminue avec la teneur en zircone dans les verres en addition. Il suffit alors d'imaginer que la porosité résulte en première approximation du remplacement des espèces solubles par du vide (ou de l'eau), alors que le silicium et le zirconium ne sont pas (ou peu) dissous : on est conduit à une augmentation de la porosité avec Zr en substitution.

Enfin, il est mis en évidence par Sicard *et al.* que l'évolution avec le temps des surfaces spécifiques passe par un maximum qui se situe au moment du blocage de l'altération, puis diminue lentement au delà. Nos simulations numériques montrent qualitativement le même effet (cf. fig. 7.9), que l'on a attribué au mûrissement de la porosité du gel. Pour finir, notons que les résultats concernant l'évolution des surfaces et de la porosité en fonction de la teneur en durcisseur seront comparés à ceux des simulations numériques du chapitre 8.

Cette partie consacrée au rôle du zirconium dans l'altération des verres borosilicatés dégage les points suivants :
- le zirconium ralentit considérablement la vitesse d'altération du verre,
- sa concentration en solution reste très faible et sa connectivité ne varie pas durant l'altération,
- le degré d'altération final d'un verre dépend de sa teneur en zirconium selon une courbe en cloche. Le maximum d'altération étant observé pour $x = 2$ dans les verres $70/15/15/x$, et $x = 5$ pour les verres de type $70 - x/15/15/x$,
- le gel d'altération qui se développe en présence de zirconium est d'autant plus poreux qu'il est riche en Zr. Ce résultat confirme que le zirconium perturbe la réorganisation du gel,
- la réactivité du zirconium semble peu dépendre du pH de la solution (du moins entre 7.0 et 9.7, valeurs extrémales explorées par les altérations en pH libre). Bien sûr, la valeur finale du pH fixe les vitesses et les degrés d'altération, mais on retrouve systématiquement la courbe en cloche pour les degrés d'altération.

5.2 Verres à l'aluminium

Il est connu depuis longtemps que l'addition de petites quantités d'alumine dans la composition des verres a un effet bénéfique sur leur durabilité chimique. Dilmore *et al.* ont montré que l'incorporation d'aluminium ralentit la dissolution des alcalins et réduit l'altération des verres [Dilmore et al., 1978, Dilmore et al., 1979].

L'aluminium existe sous deux coordinences selon qu'il ait quatre ou six voisins. Dans les verres de silice, ce dernier est exclusivement sous forme tétracoordinnée. Les unités $[AlO_{4/2}]^-$ sont chargées négativement, ce qui impose la proximité d'un élément compensateur de charge. En effet, comme le bore, l'ion aluminium « nu » est trivalent.

Dans les verres silicatés, la solubilité de l'aluminium est liée à sa capacité à perdre son compensateur de charge avec les variations du pH, suite au mécanisme d'échange ionique (cf. fig. 1.5).

Dans les aluminoborosilicates de sodium, il est connu que l'introduction d'aluminium s'accompagne d'une consommation équimolaire du sodium disponible dans le verre, réduisant de fait la proportion de bore tétracoordinés et d'oxygènes non liants [El-Damrawi et al., 1992]. Smets et Lommen avaient déjà observé cet effet dans les aluminosilicates de sodium [Smets and Lommen, 1981a]. Angeli *et al.* ont étudié le gel d'altération par RMN 3Q-MAS de ^{17}O [Angeli et al., 2001b]. Il apparaît qu'après altération en pH libre, l'aluminium est présent dans le gel, et qu'il reste en coordinence quatre. Trotignon *et al.* comparent le comportement de deux verres, avec ou sans alumine, altérés à faible rapport S/V en pH libre [Trotignon et al., 1992]. Par rapport au verre sans aluminium, le verre avec aluminium présente un net ralentissement de son altération ainsi qu'une diminution de la concentration en silicium dissous. Van Iseghem *et al.* ont étudié le comportement à fort rapport S/V de verres à teneur variable en aluminium [Van Iseghem et al., 1992]. Ils montrent que, bien que les cinétiques soient modifiées par la présence d'aluminium, Al ne joue pas un rôle capital sur le résultat final de l'altération. Ce résultat ne contredit pas le fait qu'à longue échéance et aux pH basiques, la précipitation de phases secondaires aluminosilicatées perturbe fortement le comportement du verre [Ebert and Mazer, 1994]. Enfin, Jegou *et al.* comparent le comportement d'un verre avec aluminium à un autre contenant seulement les trois oxydes de base [Jegou et al., 2001]. Les expériences menées à faible S/V montrent un fort ralentissement de l'altération pour le verre contenant l'aluminium. En ce qui concerne les altérations effectuées à fort S/V, il s'avère que les taux d'altération des deux verres sont comparables après un an d'expérience.

Les points suivants se dégagent de cette bibliographie :
- l'aluminium est présent en coordinence quatre dans les verres borosilicatés ainsi que dans les gels d'altération,
- une partie des sodium est retenue dans le gel en compensation de l'aluminium,
- l'aluminium en consommant les compensateurs de charge, comme le sodium, réduit la proportion de NBO, mais augmente aussi la proportion de B^{III},
- l'aluminium ralentit fortement l'altération du verre aux premiers temps de l'altération. En revanche, en régime d'altération résiduelle, il n'est pas observé de différence notable avec les verres sans aluminium,
- aux pH les plus basiques, il précipite sous forme de phases secondaires, qui nuisent à la durabilité du gel.

5.2.1 Altérations en solution tamponée de TRIS

Les verres de la série IVa, le verre de la série IVb et le verre référence 70/15/15 ont été altérés à un pH tamponné de 8.5 et à un S/V de 1 cm^{-1}. Dans les verres de la série IVa, on a ajouté du sodium en quantité équimolaire à l'aluminium, afin de ne pas modifier la distribution des B^{IV} et des NBO par rapport au verre de référence sans aluminium. Un verre sans addition de sodium et avec 5 % d'alumine a aussi été synthétisé et altéré à titre de comparaison.

Notons aussi que, malgré l'ajout de sodium simultanément à celui de l'aluminium, le pH de la solution n'a pas varié en fin d'altération. Tous les verres présentent la

saturation des concentrations en espèces dissoutes.

La formule générique des verres altérés dans cette partie est $70-2x/15/15+x/x$, avec x, la quantité d'alumine substituée à la silice selon les valeurs $\{0, 1, 2, 5, 10\}$. L'effet du sodium ajouté en accompagnement de l'aluminium est testé sur une composition de verre supplémentaire, $60/15/15/5$.

La figure 5.5-(a) montre les variations des constantes de temps pour Si, B et Na dissous en fonction de la teneur en alumine dans le verre. La constante τ_{Al} n'apparaît pas, sa mesure étant trop entachée d'erreur. Pour des teneurs en alumine supérieures à 2 %, le ralentissement de l'altération est net. L'effet est toutefois plus marqué pour le silicium que pour les deux autres cations. On confirme ainsi l'effet durcisseur de l'aluminium sur l'altération des verres borosilicatés.

La figure 5.5-(b) présente les variations des fractions lixiviées finales en fonction de la teneur en alumine. Elle montre que la perte en espèces solubles augmente avec la teneur initiale en oxyde d'aluminium, et ce, particulièrement lorsque $x \geq 2$. Le verre contenant 10 % d'alumine a perdu l'intégralité de son bore, mais seulement 70 % du sodium initial est passé en solution. À 5 % d'alumine, le verre non compensé en sodium perd moins d'espèces solubles que son homologue avec sodium excédentaire, mais demeure toutefois largement plus altéré que le verre de référence sans aluminium ($x = 0$). La présence d'aluminium amplifie donc l'altération des verres borosilicatés (au moins à ce pH modérément basique). En outre, une chute spectaculaire de la concentration à saturation en silicium est observée pour tous les verres de la série IV. En effet, on passe de 110 mg/L ($\approx$ 20 % du silicium total) pour le verre $x = 0$ à moins de 30 mg/L ($\approx$ 4 % d'altération en silicium). Il faut aussi remarquer que l'aluminium est dissous en proportion identique au silicium. Les fractions lixiviées finales de Si et Al semblent ne pas dépendre de la teneur initiale en alumine.

On aura remarqué sur la figure 5.5-(b) que le sodium et le bore ne sont pas extraits de manière congruente. En supposant que l'intégralité des bore et que tous les sodium qui ne compensent pas l'aluminium sont extraits vers la solution, on s'attend à ce que le rapport des fractions lixiviées en sodium sur celles de bore égale la quantité $(Na-Al)/Na$, où Na et Al sont les teneurs en ces éléments dans le verre non altéré. La figure 5.6 montre que cette relation est bien vérifiée pour les verres de type $70-2x/15/15+x/x$. Le léger décalage initial de la droite d'ajustement entre les fractions lixiviées en sodium et bore a déjà été observé pour les verres de la série Ia. Elle relève certainement d'un retard de la perte en bore par rapport celle en sodium aux premiers instants de l'altération (en conséquence de l'interdiffusion) et met en évidence une mince couche désalcalinisée entre le gel et le verre [Ledieu et al., 2004].

La comparaison des verres 60/15/20/5 et 60/15/15/5 montre que l'ajout initial de sodium n'est pas la cause principale de l'augmentation du degré d'altération des verres, puisque le verre sans sodium additionnel est plus altéré que le verre de référence sans aluminium. En revanche, la présence de sodium additionnel amplifie cet effet. Si l'on compare la distribution des B^{IV} et NBO pour les verres contenant 5 % d'alumine au verre de référence sans aluminium (tableau 5.1), on se rend compte

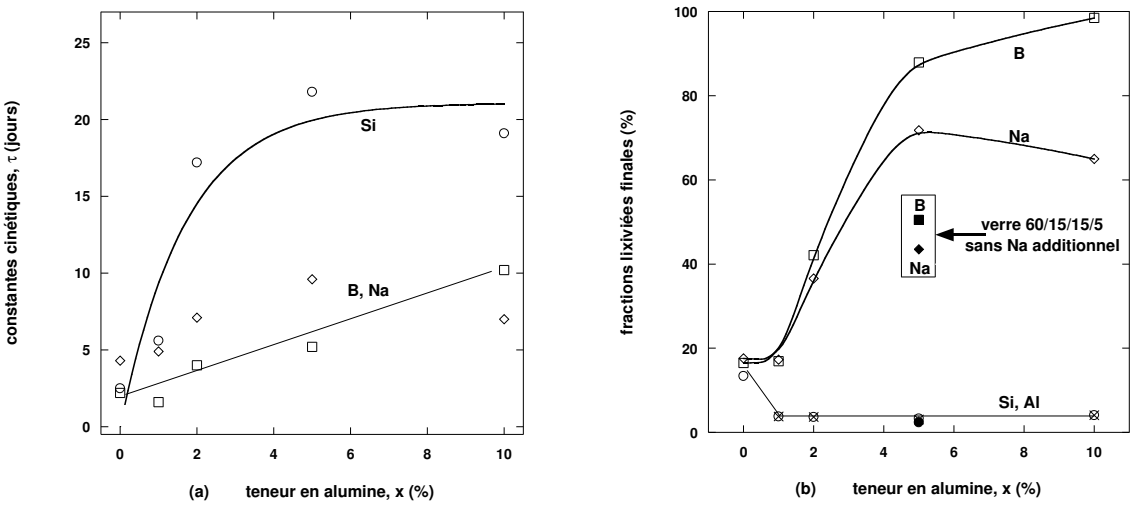

Fig. 5.5 – Variation des constantes cinétiques (a) et des fractions lixiviées finales (b) en fonction de la teneur en alumine, x, pour les verres de formule $70-2x/15/15+x/x$ altérés à pH constant à 1 cm^{-1}. La signalétique suivante est utilisée : Si (◯), B (□), Na (◊) et Al (×). Les verres respectent la formule $70 - 2x/15/15 + x/x$. Sur la figure (b), les symboles pleins sont associés au verre ne contenant pas de sodium additionnel ; sa formule est 60/15/15/5.

que l'ajout de sodium en compensation de l'aluminium favorise la dépolymérisation du réseau covalent (il contient 11 % de NBO). À l'inverse, le verre à l'aluminium sans sodium additionnel est moins altéré que le verre avec addition de sodium, puisque lui ne possède pas de NBO. Cela est en accord avec les résultats du chapitre précédent.

verre	B^{IV}/B	NBO/Si
70/15/15	0.85	0.06
60/15/20/5	0.79	0.11
60/15/15/5	0.69	0.00

Tab. 5.1 – Proportions de B^{IV} et de NBO pour le verre 70/15/15 de référence et deux verres contenant 5 % d'alumine en substitution de la silice. Ils diffèrent uniquement par leur teneur en sodium. La proportion en B^{IV} a été mesurée par RMN de ^{11}B et la proportion de NBO liés au silicium a été calculée comme au chapitre précédent.

On peut alors proposer deux hypothèses pour expliquer l'augmentation du degré d'altération avec une teneur croissante en alumine :

- L'aluminium est plus difficile à dissoudre que le silicium. En conséquence, le gel riche en silicium et en aluminium devient globalement moins soluble et plus difficile à se restructurer. Si la restructuration est moins efficace, l'altération est plus importante. C'est le même effet que celui attribué au zirconium (cf. section 5.1).
- La précipitation de phases secondaires à la surface du gel pourrait être la cause d'une consommation parasite en silicium. La formation de ces phases ralentirait la restructuration du gel, puisque la formation gel et la précipitation

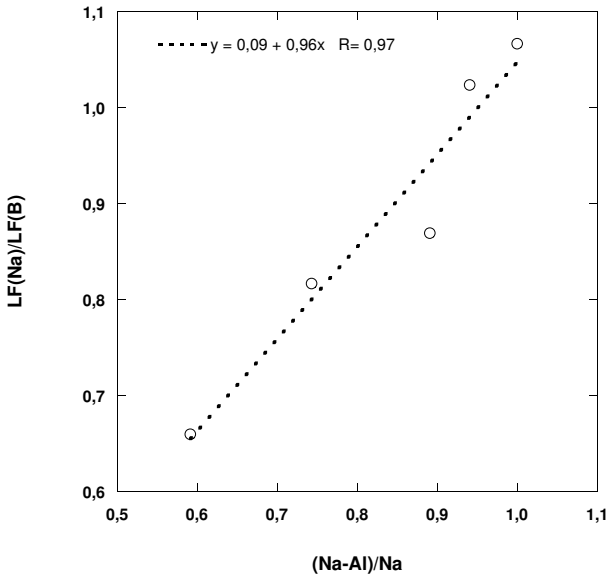

Fig. 5.6 – Variations de la quantité LF_{Na}/LF_B en fin d'altération en fonction de la proportion de sodium non associé à l'aluminium pour les verres de la série $70 - 2x/15/15 + x/x$. La droite en pointillés procède d'un ajustement linéaire. Son équation et le coefficient de corrélation de l'ajustement, R, sont aussi fournis.

> des phases aluminosilicatées seraient alors en concurrence pour la consommation du silicium dissous. L'altération sera alors plus marquée, car il faudra dissoudre plus de silicium pour la reconstruction du gel en vue du blocage de l'altération.

Ces deux hypothèses s'accordent avec les observations présentées par les figures précédentes. Les phases secondaires et le caractère « durcisseur » de l'aluminium ont tous deux un effet négatif sur la reconstruction du gel. L'hypothèse de la formation de phases secondaires est consistante avec la chute brusque et importante de la concentration à saturation de silicium. De même, les deux vont dans le sens d'un ralentissement de l'altération. Enfin, la différence entre les fractions lixiviées de bore et de sodium montre que l'aluminium reste en coordinence quatre dans le gel mais aussi dans les phases secondaires (aucun aluminium en coordinence six n'a été détecté par RMN de ^{27}Al).

5.2.2 Altérations en présence d'EDTA

Cette section étudie l'effet de la complexation de l'aluminium dissous. On empêche alors la formation des phases secondaires, mais aussi le redépôt de l'aluminium dans le gel. Le verre contenant 5 % d'alumine, 60/15/20/5, et le verre sans aluminium, 70/15/15, ont été altérés en présence d'un excès d'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA) dans une solution de TRIS. L'EDTA est connu pour être un bon agent complexant de l'aluminium en solution [Charlot, 1966]. Le verre de référence sans aluminium est utilisé afin de vérifier que l'EDTA ne perturbe pas le passage en solution des autres cations.

Nous avons préféré la forme acide de l'EDTA à l'acétate de sodium commercialement plus répandu afin de ne pas introduire une source supplémentaire de sodium en solution. La concentration d'EDTA est fixée à 10^{-2} mol/L, soit trois fois plus d'EDTA que d'aluminium disponible dans le verre 60/15/20/5. Le pH de la solution de TRIS et d'EDTA a été ajusté à 8.5 avec KOH et HCl.

Le tableau 5.2 rassemble les concentrations en aluminium et en silicium ainsi que les proportions lixiviées de silicium, de bore et de sodium mesurées en fin d'altération en présence et en absence d'EDTA.

Le verre sans aluminium mis en présence d'EDTA perd autant d'espèces solubles que s'il avait été altéré sans EDTA. Cependant, il faut noter la légère augmentation de la quantité de silicium dissous. Cette élévation de la concentration finale en silicium est à relier à la coloration jaune pâle de la solution. Le pH mesuré en fin d'altération est aussi plus élevé qu'habituellement (8.74 contre 8.60 ± 0.05). On explique ces observations par une réaction d'estérification entre les fonctions acides de l'EDTA et les fonctions alcool du TRIS. Cette réaction s'accompagne d'une baisse du pouvoir tampon de la solution (par consommation du TRIS) et donc de l'élévation du pH. Par suite, la concentration à saturation de silicium dissous s'adapte au pH final. Hormis la légère augmentation de la concentration à saturation du silicium, nous concluons au caractère passif de l'EDTA sur l'altération des verres borosilicatés sans aluminium.

verre	solution	c_{Al} (mg/L)	c_{Si} (mg/L)	LF_{Si} (%)	LF_B (%)	LF_{Na} (%)
70/15/15	TRIS	-	110	13	17	18
	EDTA	-	125	15	18	18
60/15/20/5	TRIS	3.4	22	3.3	88	72
	EDTA	0* ou 17**	71	10	51	50

Tab. 5.2 – Mesures en fin d'altération des concentrations et des fractions lixiviées pour les verres $x = 0$ et $x = 5$ altérés à 1 cm^{-1} dans des solutions de TRIS et d'ETDA tamponnées à pH 8.5. (* valeur mesurée par colorimétrie, ** analyse par ICP-AES de la même solution).

Pour le verre à l'aluminium altéré en présence d'EDTA, il apparaît que le lixiviat n'est pas coloré. Le pH final est de 8.6. La réaction entre l'EDTA et le TRIS n'a pas eu lieu dans ce cas. Signalons aussi que la méthode de colorimétrie utilisée au laboratoire ne détecte pas d'aluminium en solution (les concentrations mesurées sont en dessous du seuil de détection de 0.1 mg/L), alors que l'analyse des solutions faite en fin d'altération au SCA Vernaison montre que l'aluminium est présent en solution. Ceci signifie que l'EDTA joue bien son rôle de complexant de l'aluminium et que le complexe formé est plus fort que celui que formerait l'agent colorant. En annulant la concentration en solution d'aluminium libre, on conclut que l'EDTA empêche bien la formation de phases secondaires (et le redépôt de l'aluminium dans le gel).

Par rapport au même verre altéré en l'absence d'EDTA, le verre à l'aluminium montre une remontée de la concentration en silicium dissous et une diminution du degré d'altération du verre. La concentration en silicium dissous est de 71 mg/L. Elle ne revient donc pas à la valeur caractéristique de la saturation dans les verres

à trois oxydes (110 mg/L). Ce résultat est peut-être à attribuer à un effet « durcisseur » de l'aluminium comparable à celui observé pour les verres au zirconium. On peut cependant conclure que l'aluminium libre en solution est responsable de la forte chute des concentrations en silicium observées en l'absence d'EDTA. Le degré d'altération est réduit en présence d'EDTA, mais on ne revient cependant pas au niveau du verre de référence sans aluminium. Ceci montre que les phases secondaires contribuent bien à augmenter l'altération, mais n'en sont pas les seules responsables.

Cette série d'expériences dégage donc les points suivants :
- l'EDTA est un bon complexant de l'aluminium libre. Lorsque l'EDTA est en excès, la capture de l'aluminium dissous est totale et prioritaire devant les autres réactions qui engagent Al,
- l'EDTA en solution n'affecte pas directement l'altération d'un verre sans aluminium,
- l'aluminium libre cause la chute de solubilité du silicium, probablement en raison de la formation de phases secondaires qui précipitent à la surface du gel,
- l'absence de phases secondaires ne suffit pas à rendre les verres à l'aluminium aussi résistants à l'altération de l'eau que le verre de référence sans aluminium.

5.2.3 Altérations en pH libre

Les verres 70/15/15 et 60/15/20/5 ont été altérés dans de l'eau distillée, afin de permettre une comparaison de nos expériences avec les données de la littérature. La solution n'étant pas tamponnée, le pH peut varier librement, avec la libération du sodium notamment (cf. la section 3.1.2). Nous montrons ici l'effet de l'augmentation de la concentration à saturation en silicium sur le comportement du verre, selon qu'il contienne ou non de l'aluminium.

Les concentrations finales en silicium et en aluminium, les proportions lixiviées de bore et de sodium et le pH finals sont consignés dans le tableau 5.3. On retrouve ici les résultats de Van Iseghem qui montrent qu'à pH libre, l'aluminium a un rôle plutôt neutre sur l'altération [Van Iseghem et al., 1992] : les verres 70/15/15 et 60/15/20/5 ont des degrés comparables d'altération, malgré la plus faible concentration en silicium pour le verre à l'aluminium.

La comparaison des données des tableaux 5.2 et 5.3 montre que le verre 70/15/15 perd deux fois plus d'espèces solubles en pH libre qu'au pH tamponné de 8.5. C'est exactement le contraire pour le verre 60/15/20/5. À même résultat final en pH libre, les chemins pour y parvenir sont opposés !

verre	c_{Al} (mg/L)	c_{Si} (mg/L)	LF_{Si} (%)	LF_B(%)	LF_{Na} (%)	pH final
70/15/15	-	221	27	34	35	9.24
60/15/20/5	4.5	64	9.4	40	33	9.71

Tab. 5.3 – Mesures en fin d'altération à 1 cm^{-1} pour les verres 70/15/15 et 60/15/20/5 mis dans de l'eau distillée.

Nous proposons deux explications (non contradictoires) de ces résultats. La première repose sur une vue statique de la variation de l'épaisseur de gel avec le

pH. Il s'agit d'une simplification basée sur l'idée que l'altération du verre est simplement fixée par le pH final (cf. section 3.1.2). Cependant, il est clair que la formation du gel lors de l'altération est continue et obéit plutôt à des mécanismes dynamiques. La seconde explication concerne les différences de variation des énergies de liaisons avec le pH : on suppose que la réactivité des liaisons $Si-O-Si$ varie fortement avec le pH, alors que ce n'est pas le cas des liaisons $Si-O-Al$.

L'augmentation de la quantité de silicium dissous a des effets différents sur l'altération, selon l'épaisseur finale de gel formé par les deux verres en pH tamponné. Le verre sans aluminium développe une faible épaisseur de gel à pH 8.5 : $LF(B)^{\infty} - LF(Si)^{\infty} = 4$ %. L'augmentation du pH conduit alors à consommer plus de verre, puisque la seule consommation du gel ne suffit pas à saturer la solution en silicium. Pour le verre à l'aluminium, qui dispose d'un gel épais à pH 8.5 ($LF(B)^{\infty} - LF(Si)^{\infty} = 85$ %), l'augmentation du pH consomme surtout le silicium du gel. Si l'on admet que la consommation du gel compense l'augmentation de la « solubilité » du silicium, on comprend pourquoi le verre à l'aluminium n'a pas besoin de s'altérer plus profondément pour compenser l'augmentation du pH. La consommation du silicium du gel induit donc une diminution de l'épaisseur de gel. Pour expliquer qu'en plus les fractions lixiviées en espèces solubles diminuent, il faut remarquer que l'augmentation de la concentration en silicium dissous s'accompagne aussi d'un redépôt plus intense de la solution vers l'interface. Comme ce verre dispose déjà d'un gel préexistant (ce qui n'est, à la limite, pas le cas pour le verre 70/15/15), le redépôt plus intense conduit à une densification plus rapide du gel qu'à pH 8.5. On s'attend donc à un blocage plus rapide et ainsi à une altération moins profonde.

D'autre part, il faut remarquer que le verre à l'aluminium a trois types de liaisons « dures » : $Si-O-Si$, $Si-O-Al$ et $Al-O-Al$, alors que le verre de référence sans aluminium ne possède, lui, que des liaisons siloxanes. Supposons que l'augmentation du pH n'affecte que les liaisons siloxanes, puisque l'on a vu précédemment que l'augmentation du pH n'affecte pas sensiblement la réactivité de l'aluminium au delà de pH 5. La fragilité accrue des liaisons siloxanes fait que le verre sans aluminium s'altère plus. En ce qui concerne le verre à l'aluminium, et mis à part l'effet « phases secondaires », c'est l'effet durcisseur de l'aluminium qui augmente son degré d'altération : empêcher le silicium de se solubiliser a un effet négatif sur l'altération (en milieu fermé, bien entendu). L'augmentation de la solubilité du silicium avec le pH, par la forte hydrolyse des liaisons siloxanes du verre à l'aluminium, compense par conséquent l'effet durcisseur : on est conduit à une diminution du degré d'altération.

Il a déjà été observé qu'en pH libre les verres à l'aluminium ont un degré final d'altération proche de ceux sans aluminium [Van Iseghem et al., 1992, Jegou et al., 2001]. Ce résultat est retrouvé dans nos travaux. Nous interprétons ce comportement apparemment neutre des verres à l'aluminium en pH libre grâce à la comparaison avec les altérations effectuées en pH tamponné : les verres sans aluminium développent un gel important si le pH augmente, les verres avec aluminium montrent le comportement inverse.

5.2.4 Analyse quantitative des données de lixiviation des verres 70/15/15 et 60/15/20/5

Effectuons maintenant un bilan de matière à partir des résultats des trois sections précédentes. On suppose que le silicium et l'aluminium qui se trouvaient initialement dans le verre se retrouvent en solution, dans le gel ou enfin dans les phases secondaires. On peut écrire les équations suivantes, où l'on a remplacé directement les quantités d'espèces en solution, contenues dans le gel et dans les phases secondaires par leurs épaisseurs équivalentes (il suffit de normaliser les grandeurs extensives avec les densités et les surfaces de la phase considérée) :

$$x_{Si} EE_f = c^*_{Si} \frac{V}{S} + (1-\phi)(1-r)e_g + (1-s)e_{ps} \tag{5.1a}$$

$$x_{Al} EE_f = c^*_{Al} \frac{V}{S} + (1-\phi)r \times e_g + s \times e_{ps} \tag{5.1b}$$

où x_i représente la fraction molaire de l'élément i initialement présent dans le verre, EE_f est l'épaisseur finale d'altération (elle correspond à $LF(B)^\infty/(\Sigma d)$), e_g est l'épaisseur équivalente de la couche de gel et e_{ps} celles des phases secondaires. ϕ est la porosité du gel. Les quantités r et s représentent la proportion d'aluminium dans le gel et dans les phases secondaires respectivement. On a supposé que les entités $[SiO_{4/2}]$ et $[AlO^-_{4/2}Na^+]$ occupent le même volume et qu'elles sont les seuls constituants du gel et des phases secondaires. EE_f, x_i, S/V et c^*_i sont des données connues à partir des cinétiques d'altération ou des conditions expérimentales.

Dans le cas du verre sans aluminium, on a $r = s = 0$ et l'on obtient facilement la quantité $(1-\phi)e_g$ d'après les données expérimentales de c^*_{Si} et EE_f. Considérons maintenant le cas du verre avec 5 % d'alumine altéré en présence d'EDTA. On peut considérer que la quantité de phases secondaires est négligeable et l'on a donc $e_{ps} = 0$. On tire facilement r et $(1-\phi)e_g$ de la relation 5.1. La valeur trouvée pour r est 0.14, qui correspond exactement au rapport $[Al_2O_3]/([SiO_2] + [Al_2O_3])$ de ce verre avant altération. On conclut que le gel n'est ni enrichi ni appauvri en aluminium par rapport à la composition de verre sain.

Pour ce même verre altéré dans le TRIS ou en pH libre, on ne peut pas tirer de manière indépendante les paramètres r, s, e_{ps} et $(1-\phi)e_g$. Pour r, il est raisonnable de prendre la même valeur que celle obtenue dans l'expérience avec l'EDTA, c'est à dire $r = 0.14$. En testant différentes valeurs de s, comprises entre 0 et 1, on peut extraire les épaisseurs équivalentes en gel (corrigées de la porosité) et en phases secondaires. Le tableau 5.4 donne les résultats obtenus en choisissant une proportion d'aluminium dans les phases secondaires égale à 0.33, ce qui correspond à une stœchiométrie de 1 Al pour 2 Si. Les valeurs obtenues pour $(1-\phi)e_g$ et e_s dépendent relativement peu du choix de s, sauf lorsque s tend vers zéro : avec $s = 0.5$ (1 Al pour 1 Si) ou $s = 0.2$ (1 Al pour 4 Si), une différence de l'ordre de5 % est observée.

La comparaison des valeurs de e_{ps} et de $(1-\phi)e_g$ montre que la quantité de phases secondaires est faible devant celle de gel. Cela explique la difficulté à mettre en évidence ces phases secondaires par les techniques de DRX et de microscopies

Verre	solution	EE_f	$(1-\phi)e_g$	e_{ps}
70/15/15	TRIS	1.97	0.64	-
	EDTA	2.10	0.62	-
	pH libre	3.94	1.26	-
60/15/20/5	TRIS	8.01	5.53	0.03
	EDTA	6.55	3.96	-
	pH libre	3.64	2.06	0.15

Tab. 5.4 – Analyse de l'altération des verres 70/15/15 et 60/15/20/5. EE_f, e_g et e_{ps} sont respectivement les épaisseurs équivalentes totales, en gel et des phases secondaires. ϕ est la porosité du gel. Toutes ces longueurs sont exprimées en microns (μm).

électroniques. La seule possibilité d'obtenir un plus grand volume de phases secondaires dans le calcul nécessiterait de diminuer sensiblement les valeurs de r et de s.

Le tableau permet aussi de comparer e_g et EE_f. Il est possible de décomposer EE_f en deux termes représentant une épaisseur de gel et une épaisseur de retrait. Le retrait caractérise le fait que le gel est lui aussi consommé lors de l'altération. On remarque que le rapport entre $(1-\phi)e_g$ et EE_f donne la valeur 0.3 pour le verre 70/15/15 et une valeur approximativement égale à 0.6 pour le verre 60/15/20/5. Par suite, soit la porosité, soit le retrait (ou bien encore les deux à la fois) sont plus faibles pour le verre avec aluminium que pour le verre de référence. Si l'on fixe la porosité à 30 %, on trouve que le retrait est nul pour le verre à l'aluminium, alors qu'il représente environ 50 % de la quantité totale de verre altéré sans aluminium. Ce résultat est en accord avec les simulations numériques qui mettent en évidence une disparition du retrait lorsque l'on introduit un élément durcisseur dans le verre (cf. ch. 8). Il va aussi dans le sens de la conclusion de l'annexe B : on ne peut pas utiliser rigoureusement la quantité $LF(B)^\infty - LF(Si)^\infty$ pour estimer l'épaisseur du gel d'altération dans ce cas.

5.2.5 Morphologie du gel aluminosilicaté : étude SAXS

Le verre 60/15/20/5 a été altéré à 20 cm^{-1} en solution tamponnée de TRIS. Son degré d'altération final, mesuré par rapport au bore, est de 83 %. La poudre altérée et la poudre de verre sain correspondante ont été caractérisées par SAXS.

La figure 5.7 donne les profils de diffusion du verre avant et après altération. Le raccordement incomplet des profils à bas q (USAXS) et à haut q (SAXS) du verre non altéré est dû à une interruption accidentelle de l'acquisition USAXS. Cette coupure ne perturbe pas l'analyse, puisqu'elle intervient en plein milieu du régime de diffusion micrométrique : il n'y a pas de perte d'information quant à la détermination du régime de Porod à bas q.

On retrouve un régime diffusant de Porod entre 10^{-3} et 10^{-2} $\dot{A}^{-1}$, tant pour le verre avant altération que pour le verre après altération. Le calcul des surfaces spécifiques externes a été effectué en considérant des échantillons homogènes de

composition 60/15/20/5 pour le verre avant altération et 86/0/7/7 [1] pour le verre après altération. On est alors conduit aux valeurs suivantes : 0.098 et 0.18 m^2/g pour le verre respectivement avant et après altération. L'augmentation de la surface spécifique externe avec l'altération a déjà été expliquée pour les verres sans aluminium (cf. section 3.2.2)

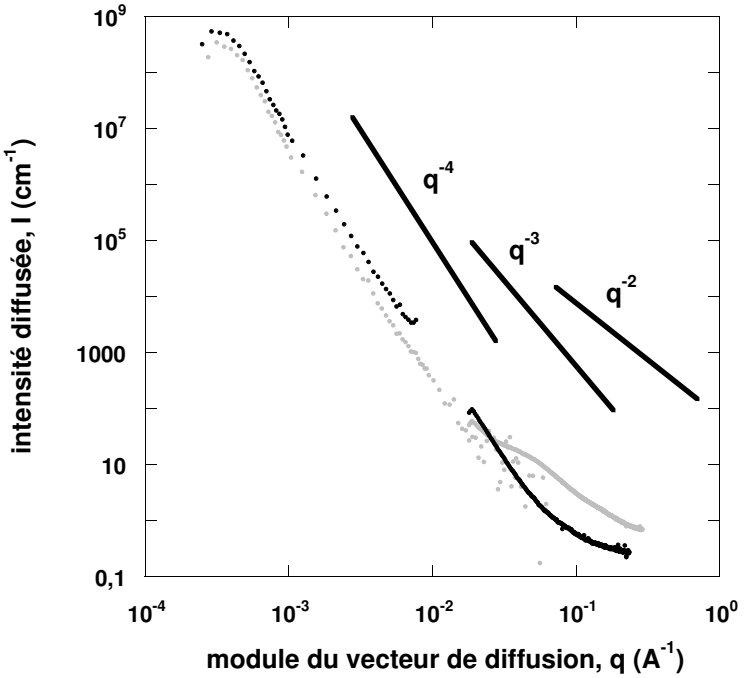

Fig. 5.7 – Variations de l'intensité absolue de SAXS en fonction de la norme du vecteur de diffusion, q, pour le verre 60/15/20/5 avant (symboles noirs) ou après altération (symboles gris). La granulométrie est $32 - 50\ \mu m$ ($S/V = 20\ cm^{-1}$).

La figure 5.7 met clairement en évidence un épaulement pour q compris entre 10^{-2} et $10^{-1}\ \dot{A}^{-1}$ pour l'échantillon altéré. En comparaison avec les profils de diffusion d'un verre altéré sans aluminium (cf. fig. 3.6), on peut dire que, dans le cas du verre altéré à l'aluminium, la zone de transition entre les régimes de diffusion de Porod aux échelles micro- et nanométriques est déplacée vers les hautes valeurs de q. Les pores du gel à l'aluminium sont donc plus petits (environ 2 nm) que ceux du gel sans aluminium (5 nm).

En revanche, on ne peut pas conclure quant à la présence d'un domaine de diffusion type Porod bien défini lorsque $q > 0.1\ \dot{A}^{-1}$. Le calcul des données relatives à la porosité du gel n'est pas présenté ici, car même en essayant de localiser grossièrement un régime de Porod à haut q, on obtient des valeurs aberrantes pour la surface spécifique interne et la porosité du gel.

Deux causes pourraient expliquer que l'on n'observe pas de régime de Porod à haut q pour le verre altéré : la diffusion parasite de phases secondaires nanométriques,

[1] On a supposé qu'après altération, il ne restait qu'une seule interface entre le gel et l'eau - ce qui est une approximation raisonnable compte tenu du degré d'altération- et que le gel avait le même rapport Si/Al que le verre initial.

présentes à la surface du gel ou bien dans les pores, et une distribution très étalée de la géométrie des pores. De plus, si un régime de Porod à haut q existe, mais qu'il est décalé vers les grandes valeurs de la norme du vecteur de diffusion (*i.e.* proche de 1 $\dot{A}^{-1}$), on s'attend à ce que la courbe de diffusion soit masquée par le début de celle de diffraction.

Nous avons alors recommencé l'altération de ce verre, mais cette fois en présence d'un excès d'EDTA afin d'empêcher la formation de phases secondaires. Cependant, nous avons vu qu'empêcher la formation de phases secondaires conduit à réduire le degré d'altération du verre. Ce nouvel échantillon est altéré seulement à 50 %. Les mesures effectuées au CEA de Saclay n'ont alors pas permis de mettre en évidence une transition bien définie entre les régime de diffusion micro- et nanométriques. L'utilisation du faisceau intense de l'ESRF aurait été bien utile pour répondre à la question de l'influence de la présence de phases secondaires sur la courbe de diffusion.

Les études sur la morphologie des gels contenant de l'aluminium est plus complexe que celles sur gels de silice ou gels de silice et de zircone. La caractérisation du réseau de pores est probablement perturbée par la présence de phases secondaires, qui diffusent aussi dans le régime nanométrique. En revanche, il est fortement probable que les pores des gels de verres à l'aluminium soient plus petits que ceux des gels de verres ternaires.

5.3 Conclusion de chapitre

Ce chapitre clôt la partie expérimentale du manuscrit avec l'étude de l'influence de deux éléments durcisseurs sur l'altération des verres borosilicatés : le zirconium et l'aluminium.

Les travaux effectués en substituant le zirconium au silicium complètent les études antérieures effectuées en additionnant Zr à une composition borosilicatée de référence. Le zirconium ralentit fortement l'altération lorqu'il est introduit dans le verre. Ce ralentissement des cinétiques s'accompagne d'un comportement singulier sur le degré final d'altération : aux faibles teneurs en zirconium, le verre s'altère plus profondément que sans zirconium, malgré la chute de vitesse. Aux plus fortes teneurs en zirconium, le degré d'altération du verre diminue et on peut obtenir un verre moins altéré que le verre de référence sans zirconium. De plus, la caractérisation de la morphologie des gels au zirconium, effectuée par des collaborateurs du CEA de Saclay, a aussi été présentée. Il est mis en évidence que le zirconium augmente fortement la porosité et la surface spécifique interne des gels. Bien entendu, le choix de la composition de verre et les conditions d'altérations peuvent modifier légèrement ces résultats, mais il n'en demeure pas moins que ceux-ci se retrouvent qualitativement dans toutes les lixiviations effectuées. Nous verrons alors dans le chapitre 8 comment l'ensemble des résultats obtenus sur des verres au zirconium se compare avec le modèle décrivant l'effet des éléments durcisseurs.

Les références bibliographiques sur la corrosion des verres à l'aluminium sont nombreuses. Elles sont le plus souvent effectuées en pH libre et mettent surtout en évidence que cet élément réduit la vitesse d'altération des verres et qu'il est présent dans les gels d'altération, retenant une partie des compensateurs de charge avec

lui. Notre étude revisite ces travaux et fournit une analyse complète des cinétiques d'altération en pH tamponné de 8.5 ainsi qu'en pH libre. Il est confirmé que l'aluminium ralentit l'altération des verres. Cependant, nous montrons qu'au pH fixe de 8.5 le degré final d'altération d'un verre augmente avec la teneur en aluminium. Contrairement au cas du zirconium, il ne semble pas exister de seuil de concentration au delà duquel l'altération diminuerait. Trois points concourent à cet effet : (i) l'aluminium joue vraisemblablement un effet durcisseur similaire à celui du zirconium, mais étant de coordinence inférieure à Zr, on s'attend à ce que la teneur seuil en alumine pour obtenir le maximum d'altération se déplace vers des valeurs plus élevées, (ii) il se forme des phases secondaires, mal définies, qui augmentent le degré d'altération du verre, (iii) les fortes valeurs du rapport Na/Al contribuent à une altération plus profonde. Par ailleurs, nous expliquons comment cet effet peut passer inaperçu en pH libre, et nous proposons deux interprétations complémentaires basées sur l'augmentation de la concentration à saturation du silicium avec le pH. Par suite, même si l'on peut considérer l'aluminium comme un élément durcisseur de l'altération, en raison de son effet sur la chute de vitesse, on doit tenir compte simultanément d'autres mécanismes pour prédire le comportement des verres dans lesquels il est introduit.

En définitive, nous retiendrons que l'influence des éléments durcisseurs peut être comprise de deux manières selon que l'on s'intéresse à la vitesse de l'altération ou bien à la profondeur finale d'altération. Dans le premier cas, l'effet des éléments durcisseurs est toujours favorable : ils ralentissent d'autant plus fortement l'altération que le verre en est riche. Cette constatation importe beaucoup en régime dynamique d'altération ou aux très faibles S/V. Puisque l'on sait que l'on va inéluctablement consommer tout le verre, il faut chercher à ce que cela se passe le plus lentement possible. En ce qui concerne le degré final de l'altération, on voit que l'effet de ces éléments dépend de leur teneur initiale dans le verre (et de leur capacité à s'associer dans des phases secondaires dans le cas de l'aluminium !). Dans les conditions réelles d'altération, il s'agit donc de trouver un compromis entre vitesse initiale et profondeur finale d'altération pour limiter la quantité totale de verre dissous.

Enfin, il faut s'attendre à un effet important des éléments durcisseurs sur la morphologie microscopique de la pellicule d'altération, avec notamment une diminution de la taille des pores par rapport aux verres ternaires et, au moins dans le cas du zirconium, une augmentation de la porosité et de la surface spécifique en fonction de la teneur en durcisseur. Ce dernier résultat confirme la perturbation (voire le ralentissement) de la reconstruction du gel par la présence d'élément durcisseur.

Deuxième partie

Simulations numériques

« Ces mystères nous échappent, feignons d'en être les organisateurs. »
Jean Cocteau, *Les mariés de la Tour Eiffel* (1921)

Chapitre 6

Modélisation de l'altération des verres borosilicatés

Le modèle qui est présenté dans ce chapitre reprend celui initialement développé par Devreux et al. [Devreux et al., 2001, Devreux and Barboux, 2001] en introduisant un plus grand réalisme dans la description du système « verre + eau ». L'objectif premier est de proposer une modélisation dont la mise en œuvre permettra de retrouver quantitativement les résultats présentés au chapitre 3, c'est à dire ceux qui concernent les cinétiques d'altération et la morphologie des gels de verres à trois oxydes. Ensuite, deux objectifs sont recherchés. Il s'agit d'abord de tester les prédictions du modèle par rapport aux expériences qui ne se prêtent pas directement à comparaison (pH variable, inclusion d'autres éléments, estimation du comportement à long terme du verre). Cela afin de nous permettre d'identifier les mécanismes non modélisés et dont la prise en compte est nécessaire pour affiner notre description de l'altération. D'autre part, il est nécessaire d'étendre la paramétrisation proposée pour les verres à trois oxydes au cas de verres de composition plus complexe en vue d'une prochaine comparaison quantitative. Ces deux objectifs se recouvrent partiellement, mais la démarche qui les sous-tend est différente. L'une s'intéresse à la compréhension des mécanismes, l'autre à la reproduction des observations expérimentales.

6.1 Structure du verre

La synthèse des règles de construction de la structure du verre et de positionnement des atomes exposées dans les deux sections qui suivent est présentée sur la figure 6.1. La structure du verre est simulée par une distribution aléatoire d'atomes et de liaisons sur un réseau cubique à trois dimensions.

6.1.1 Un squelette de sites tétraédriques

Afin de simplifier le traitement des données relatives à chaque atome du verre, une indexation régulière du réseau vitreux (!) a été retenue. On s'affranchit ainsi de la nécessité de mémoriser des coordonnées précises de chaque site atomique. Ceci permet de traiter un nombre très important d'atomes (de l'ordre de plusieurs

dizaines de millions) et ainsi d'atteindre des profondeurs d'altération comparables à celles des expériences. On peut calculer que 3300 couches atomiques superposées sont nécessaires pour atteindre une épaisseur de l'ordre du micron, en prenant 3 $\dot{A}$ comme grandeur caractéristique du pas du réseau (c'est l'ordre de grandeur de la distance minimale entre les deux silicium de la liaison $Si - O - Si$).

Nous avons choisi de construire un réseau diamant sur un maillage cubique. Pour ce faire, il suffit de retirer deux des six liaisons que chaque atome engage avec ses plus proches voisins sur le cube. En choisissant d'effacer alternativement les liaisons $\{+y, +z\}$ et $\{-y, -z\}$ de chaque site du cube, on obtient un réseau ordonné de sites tétraédriques. Supposons que l'on place uniquement des silicium aux nœuds du réseau et que des oxygène soient au milieu des liaisons, on obtient une structure topologiquement équivalente à celle de la cristobalite SiO_2. Tous les silicium sont alors tétracoordinés et s'assemblent en anneaux à six tétraèdres.

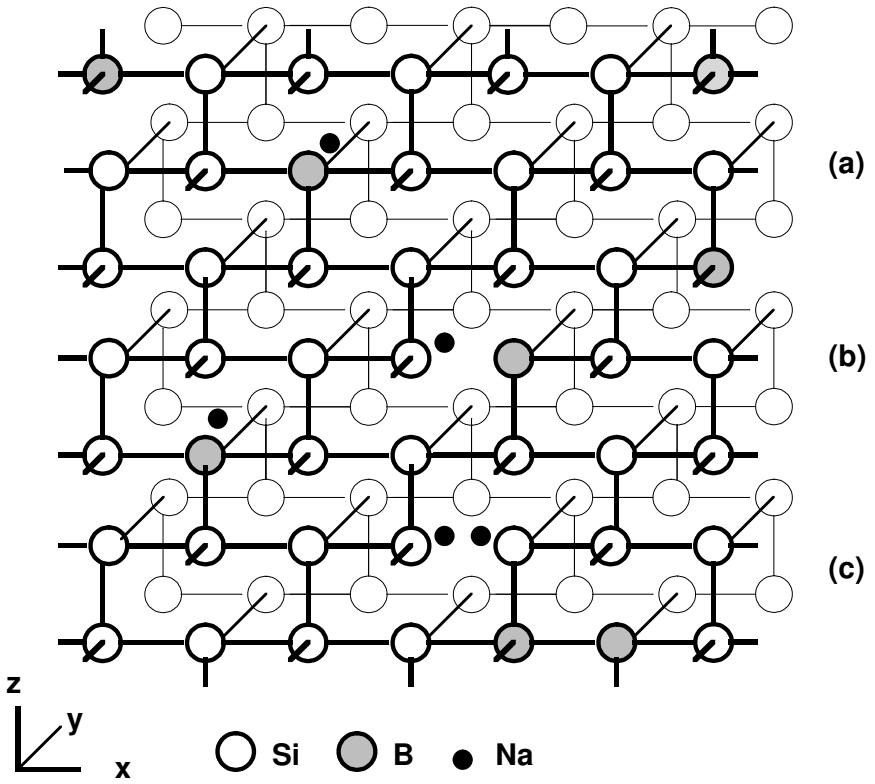

Fig. 6.1 – Modèle pour la structure du verre. Le réseau de sites tétraédriques est obtenu en retirant deux des six liaisons du maillage cubique. Il est topologiquement équivalent à un réseau diamant. Le silicium (ronds vides) et le bore (ronds gris) sont distribués aux noeuds du réseau en connectivité 4. Le sodium (ronds noirs) compense en position interstitielle les défauts de charge : (a) un bore tétracoordinné, (b) un silicium avec une liaison pendante en vis à vis d'un bore tricoordinné, (c) deux silicium en vis à vis, chacun ayant une liaison pendante.

6.1.2 Positionnement des atomes

Étant donné une composition initiale de verre, on distribue aléatoirement les éléments formateurs de réseau, tels que le bore et le silicium, aux nœuds du réseau de sites tétraédriques. On représente ainsi le squelette covalent des verres de borosilicate de sodium. Il est ensuite possible de réduire la connectivité des sites atomiques, en supprimant aléatoirement une des quatre liaisons, ce qui permet d'inclure des espèces comme les atomes de bore tricoordinés ou encore des liaisons pendantes $\equiv Si - O^-$. Les éléments compensateurs de charge, le sodium dans notre cas, sont placés en position interstitielle, à proximité de la charge à neutraliser. On compense ainsi les déficits de charge des bore tetra-coordinés (B^{IV}) ou des silicium avec des oxygène non pontants (NBO). Comme dans le cas de la cristobalite, cette représentation suppose par ailleurs qu'un oxygène est présent entre deux cations successifs.

Les proportions Si/B aux noeuds du réseau, ainsi que celles de bore tétracoordinés B^{IV}/B) et de silicium avec des liaisons pendantes NBO/Si sont des paramètres d'entrée du modèle. Le rapport B^{IV}/B a été fixé en accord avec de récentes données de spectrométrie RMN [Maertens and Müller-Warmuth, 2000]. Ce rapport aurait aussi pu être estimé à partir de simulations de dynamique moléculaire. Pour la gamme de composition vitreuse choisie, la valeur de ce rapport varie peu, entre 0.6 et 0.8. Dans le modèle, les B^{III} sont introduits en rompant uniquement des liaisons de type $B^{IV} - O - B^{IV}$. En n'intégrant pas la rupture de liaisons $Si - O - B^{IV}$ dans le modèle, nous surestimons donc la proportion réelle de B^{III} dans le verre. Comme il est expliqué dans la partie suivante, ce choix n'est pas déterminant, puisque nous modélisons la réactivité du bore indépendamment de sa connectivité : il n'est fait aucune distinction entre la réactivité des liaisons $Si - O - B^{IV}$ et $Si - O^- Na^+$ B^{III}. En pratique, seule la valeur du rapport NBO/Si joue donc un rôle.

D'autres cations peuvent être inclus dans ce modèle structural. Il est aisé d'introduire un autre élément tétracoordiné, par exemple l'aluminum. Il sera placé au noeud d'un site avec un sodium à proximité pour compenser le déficit de charge de l'unité $[AlO_{4/2}]^-$. En revanche, les cations hexacoordinés, tel que le zirconium, sont moins évidents à insérer dans le réseau. Bien que le maillage cubique facilite leur intégration (il suffit de restaurer les deux liaisons supprimées pour l'obtention du site tétraédrique), l'introduction de tels éléments perturbe les règles de connectivité et d'orientation des liaisons des atomes tétracoordinés environnants. Aucune solution simple n'a été apportée au fait que ces défauts peuvent se propager au reste du réseau.

6.1.3 Les approximations de cette description

Dans cette description, le désordre caractéristique des systèmes vitreux ne provient que de la distribution aléaloire des espèces chimiques aux nœuds du réseau. En revanche, le choix d'un réseau ordonné conduit à ignorer complètement le désordre structural à moyenne et longue distance caractéristique des verres. Cette simplification ne semble pas dramatique pour deux raisons : (i) l'environnement chimique de chaque cation formateur est conforme à sa coordinence naturelle (4 pour Si, 3 ou 4 pour B), (ii) nous faisons l'hypothèse que c'est l'environnement local d'un cation

qui fixe sa réactivité. En d'autres termes, le désordre à moyenne ou longue portée ne se ressent pas en première approximation sur la « chimie » des atomes. Enfin, il serait toujours possible d'introduire une distribution des probabilités de réactions de chaque site atomique (*vide infra*), distribution qui permettrait de rendre compte des différences de réactivité résultant du désordre structural (angles des liaisons, anneaux de tailles différentes ...).

6.2 Réactivité du verre

Toutes les réactions sont supposées se dérouler à l'interface entre l'eau et le solide. Les réactions chimiques élémentaires sont exprimées au travers de probabilités de dissolution et de recondensation. La formation ou la rupture des liaisons atomiques sont donc prises en charge globalement. Il est formellement possible de faire correspondre à ces probabilités des vitesses de réaction en considérant que l'intervalle entre deux pas de calcul successifs est la durée élémentaire de nos simulations.

6.2.1 Les paramètres de dissolution-recondensation

Dans les compositions vitreuses que nous étudions, la silice est largement majoritaire : on s'attend à ce qu'elle limite la dissolution de l'ensemble du système. De plus, compte tenu des solubilités des différentes espèces (cf. [R. C. Weast, 1968]), il a été considéré que l'élément cinétiquement déterminant pour l'altération était le silicium. Le bore et le sodium étant beaucoup plus solubles que le silicium, nous leur avons attribué des probabilités de dissolution identiques (on note w_0 cette probabilité). La valeur de w_0 a été fixée à 1, ce qui permet d'accélérer les calculs. Par conséquent, le bore et le sodium sont dissous à l'instant même où ils se présentent à l'interface. On obtient ainsi une correspondance entre le pas de temps élémentaire et l'inverse de la vitesse de dissolution des espèces solubles. Ensuite, pour respecter le caractère très soluble de ces espèces, il leur est interdit de se recondenser à l'interface une fois passées en solution. On a donc supposé que le volume de solution lixiviante était suffisamment grand pour empêcher la saturation en bore ou en sodium. Cette condition est toujours remplie dans les expériences effectuées au laboratoire (en l'absence de calcium en tous cas, cf. ch. 4).

Trois probabilités de dissolution sont introduites pour le silicium : w_1, w_2 et w_3. Elles sont associées aux silicium impliqués dans respectivement 1, 2 ou 3 liaisons siloxanes. Ces probabilités doivent être inférieures à 1 pour rendre compte du fait que le silicium est plus difficile à dissoudre que le bore et le sodium. Remarquons que l'on ne peut pas dissoudre des silicium avec 4 liaisons siloxanes, puisque dans notre modèle structural, ces espèces ne sont pas présentes à la surface du verre. De plus, nous ne tenons compte que des liaisons siloxanes pour décrire la réactivité des verres à trois oxydes. Ainsi, les liaisons covalentes $Si-O-B$ ne sont pas considérées comme des liaisons qui retiennent le silicium à l'interface. C'est pour cette raison que la coordination du bore n'a pas d'importance. Ce choix est cohérent avec l'hypothèse de dissoudre le bore dès lors qu'il apparaît à la surface. La reprécipitation du silicium

dissous [1] se fait avec une probabilité égale à $w_c \times c_{Si}$. En effet, la concentration du silicium, c_{Si}, lorsqu'elle est exprimée en fraction molaire, correspond à la probabilité de trouver un silicium dissous sur chaque site occupé par l'eau, et donc par exemple, sur un site de l'interfaces. Le paramètre w_c correspond par conséquent au taux de recondensation d'un silicium dissous et qui se trouverait à l'interface. Comme c_{Si} est très inférieur à 1, il est possible de choisir w_c plus grand que l'unité, tant que la probabilité de recondensation $w_c \times c_{Si}$ demeure inférieure à 1. Cela permet d'accélérer les calculs.

6.2.2 La réactivité du silicium obéit à une loi cinétique du premier ordre

La paramétrisation de la réactivité du silicium conduit à écrire une loi cinétique du premier ordre pour le passage du silicium en solution :

$$\frac{dN_{Si}}{dt} \equiv V\frac{dc_{Si}}{dt} = \sum_{i\in S(t)} (w_d(i) - w_c \times c_{Si}) \tag{6.1}$$

où N_{Si} est le nombre de silicium dissous dans le volume V de solution. L'expression sous la somme oppose deux flux de matière : un flux de dissolution pour lequel chacun des sites i de l'interface $S(t)$ dispose d'une probabilité $w_d(i)$ de se dissoudre (elle vaut w_1, w_2 ou w_3) et un flux de recondensation, qui s'exprime comme la probabilité de déposer un silicium dissous sur chacun des sites i de $S(t)$. Notons que la valeur de $S(t)$ avant altération ($t \leq 0$) est imposée par le choix du rapport S/V.

La principale différence entre l'équation (6.1) et une loi cinétique classique est que dans (6.1), la surface $S(t)$ et la distribution de la spéciation des silicium de surface évoluent avec le temps. On ne peut donc pas résoudre analytiquement l'équation (6.1). En revanche, une étude asymptotique est possible. En tout début d'altération, si le silicium qui passe en solution ne provient que du verre, c_{Si} est suffisamment faible pour que l'on néglige le flux de recondensation à l'interface. L'équation (6.1) devient :

$$\frac{dN_{Si}}{dt} = \sum_{i\in S(t)} w_d(i) \tag{6.2}$$

Cette formule montre que les variations du flux de dissolution aux premiers instants de l'altération en volume fini sont une bonne approximation d'une altération en volume infini (on parle alors de régime « dynamique » d'altération). On voit aussi qu'un faible rapport S/V favorise l'étude des temps courts d'altération.

L'équation (6.1) conduit aussi à proposer une concentration à saturation pour le silicium lorsqu'un régime quasi-stationnaire est atteint. Ce régime est d'autant plus rapide à atteindre que le S/V est fort :

$$c^*_{Si} = \frac{\langle w_d(i)\rangle_{i\in S(t)}}{w_c} \tag{6.3}$$

[1] Il s'agit en réalité d'une molécule d'acide silicique.

L'expression entre crochets correspond au flux moyen de dissolution sur l'interface $S(t)$ à l'instant t. Cette expression montre bien que c^*_{Si} n'est pas une concentration d'équilibre, puisque qu'elle peut évoluer selon l'état de la surface ($S(t)$ ne sature pas même aux temps longs de l'altération, comme nous le verrons plus loin). Cette dernière équation est très importante. Elle impose en effet une contrainte sur les paramètres du silicium, si l'on veut respecter la valeur expérimentale de la concentration du silicium à saturation. Ceci facilite leur ajustement, puisque nous n'avons plus que trois paramètres indépendants à déterminer.

Dans les simulations, les concentrations en solution sont exprimées en fraction molaire. On peut les convertir en mol/L en utilisant le volume molaire de l'eau ($55\ mol/L$) et en mg/L en multipliant ensuite par la masse molaire de l'élément considéré. Ainsi, une concentration à saturation de 150 mg/L de silicium dissous correspond à une fraction molaire de 10^{-4}.

6.2.3 Discussion des hypothèses du modèle

Ce modèle propose une description très simplifiée de la réactivité des verres borosilicatés par le seul intermédiaire des quatre paramètres caractérisant le silicium. Notre modèle se focalise donc sur la description des réactions entre le silicium et l'eau. Les observations expérimentales renforcent ce choix. Les cinétiques expérimentales montrent notamment que le bore et le sodium passent en solution de manière congruente (verres de la série Ia) : nous n'avons pas de raison de distinguer la réactivité de ces deux espèces. En revanche, des rôles différents au niveau de la structure du verre leurs ont été assignés.

En outre, le modèle ne tient pas compte de la spéciation des espèces en solution (polymérisation de l'acide silicique, existence de formes acido-basiques en solution [2]). Il se concentre sur la description de l'interface solide–liquide et suppose que tous les silicium qui sont dissous sont disponibles pour le redépôt et ce uniformément à l'interface.

En fait, il n'est pas très difficile d'augmenter le niveau de raffinement de ce modèle, que l'on peut qualifier d'ordre zéro. Par exemple, on peut aisément associer à Na et B des paramètres de dissolution différents. Pour le bore, qui est placé sur le réseau, des paramètres dépendant de son environnement sont envisageables. Cela devient essentiel dès lors que l'on s'intéresse à des verres riches en bore. On pourrait aussi, comme il a déjà été suggeré, introduire une distribution des probabilités de dissolution afin de tenir compte du désordre structural. Évidemment, plus on ajoute de nouveaux paramètres à ce modèle, plus il devient difficile d'en optimiser les valeurs. Il convient donc de s'assurer de la pertinence de chaque nouveau paramètre à introduire.

Enfin, deux hypothèses concernant la diffusion ont été faites. La diffusion dans le solide est complètement négligée, qu'il s'agisse de la diffusion des alcalins ou bien celle de l'eau. Ce phénomène est bien plus lent que tous les mécanismes chimiques de l'interface réactive. Dans le liquide (par liquide il faut entendre la solution lixiviante qui est présente dans la porosité du gel et à l'extérieur des grains), la diffusion est

[2] Le pH de l'altération est proche du pK_a de l'acide borique et du premier pK_a de l'acide silicique.

supposée infiniment rapide, de sorte qu'à chaque pas de calcul, les concentrations en espèces dissoutes sont les mêmes en tout point de la solution, à l'intérieur comme à l'extérieur du gel. Nous reviendrons plus loin sur cette hypothèse (cf. section 8.1). Cette simplification permet d'éviter le traitement explicite de la diffusion, qui est difficilement conciliable avec les simulations MC, car très gourmande en allocation de mémoire et en temps de calcul. Cependant, pour la prédiction du comportement à long terme des verres en condition d'altération statique ou quasi-statique, il serait nécessaire de réintégrer directement l'effet de la diffusion. Cela pourrait être réalisé en plusieurs étapes de simulations. On pourrait par exemple générer un gel à la surface du verre comme on le fait actuellement, puis regarder comment procède le mûrissement de blocs de gel de taille réduite sous l'effet de la diffusion.

6.3 Déroulement des simulations Monte Carlo

Les simulations Monte Carlo sont utilisées ici dans leur forme la plus simple, qui consiste à faire évoluer le système selon une logique stochastique. Cependant, les méthodes Monte Carlo relèvent de théories avancées en statistique, physique ou mathématique, et peuvent être développées de manière bien plus complexe que dans cette thèse. On pourra trouver quelques éléments de théorie dans la bibliographie [Kalos and Whitlock, 1986].

Le code de calcul qui met en œuvre le modèle précédent est écrit en langage C. Il se compile sous un environnement UNIX et fonctionne sur des ordinateurs de bureau monoprocesseurs (il n'est pas parallélisé). Les étapes qui limitent la vitesse de calcul sont la lecture et l'écriture des informations dans la matrice qui contient toutes les informations courantes sur l'état du verre. Une quantité importante de mémoire RAM est nécessaire si l'on veut atteindre des dimensions réalistes pour les verres numériques.

6.3.1 Mise en œuvre du modèle

Une boîte parallélépipédique à section carrée sert de base au modèle structural du verre présenté au paragraphe 6.1. L'aire de la section transverse (plan (xy) sur la figure 6.1) est fixée à $S = 64 \times 64$ sites. Des conditions périodiques sont appliquées à ses bords. Des simulations avec des sections plus importantes, respectivement 128×128 et 256×256, n'ont pas mis en évidence d'effets de taille finie. L'altération procède selon la direction de l'axe z. D'après la description faite dans la partie 6.1, cela revient à effectuer l'altération selon l'axe cristallographique [111] du réseau diamant. La profondeur selon z dépend de la mémoire vive disponible de l'ordinateur. Un verre constitué de 16384 plans de section S empilés dans la direction de l'axe z requiert l'utilisation de 500 Mega-octets (Mo) de mémoire. Le tableau résultant est alors constitué de quelques 67 millions de sites qui contiendront chacun diverses informations, comme l'identité de l'atome affecté sur ce site, ainsi que le nombre et la nature de ses voisins.

Au démarrage du programme, on choisit la composition du verre et les conditions d'altération (rapport S/V, concentrations en solution à $t = 0$), ainsi que les valeurs des probabilités de réaction du silicium et la proportion de B^{IV} et de NBO aux

nœuds du réseau.

Une fois le verre construit, le programme entame une boucle sans fin. À chaque fin de cycle, le temps est incrémenté d'une unité. Les différentes phases d'un cycle sont les suivantes :

Dissolution : la première phase explore site par site l'interface eau–gel. Les espèces chimiques sont dissoutes d'après les règles formulées en 6.2. Les cations dissous sont remplacés par de l'eau.

Redépôt : cette phase consiste à remplacer une partie des molécules d'eau de la surface par du Si préalablement dissous. Il y a équiprobabilité dans le choix des sites de redépôt (en raison de l'hypothèse de diffusion infinie dans le liquide et de non-discrimination des sites de redépôt).

Vérification de la connectivité des pores : les phases précédentes génèrent une structure poreuse pour le gel, en raison de l'extraction irréversible des éléments les plus solubles. Cette porosité peut localement se boucher suite au redépôt du silicium dissous. Il est donc nécessaire de ne faire passer en solution que les atomes dissous dans un pore relié à la solution extérieure. Dans les pores fermés, la dissolution du silicium est gérée comme si la solution à l'intérieur du pore était saturée : un silicium qui se dissous est redéposé ailleurs sur les parois du pore dans le même pas de calcul (c'est l'hypothèse de **maturation isovolumique** des pores fermés). L'identification de ces pores fermés nécessite la connaissance de la connectivité des pores du gel. On utilise l'algorithme proposé par Hoschen et Kopelman pour ce faire [Hoschen and Kopelman, 1976].

Stockage des données : les concentrations en solution, ainsi que les données caractéristiques du solide altéré (nombre de sites de surface, position du front d'altération, composition de la couche altérée, *etc.*) sont stockées dans des fichiers. La plupart peuvent être lus par un tableur, les autres visualisés au moyen de logiciels d'imagerie. La matrice représentant l'état courant du verre altéré est sauvée périodiquement afin de rendre possible une reprise d'altération sur un verre préaltéré dans des conditions différentes, ou encore de calculer le facteur de structure de l'échantillon à différents stades d'altération.

Le temps nécessaire à l'obtention d'un régime quasi-stationnaire dépend fortement du paramétrage, mais aussi de la composition du verre et du choix du S/V. Avec un processeur cadencé à 1 GHz, le temps nécessaire pour obtenir une couche altérée sur une profondeur de 1 μm à un S/V de 20 cm^{-1} est de l'ordre de la journée de calcul.

Le bruit numérique issu des simulations a deux origines. Il s'agit d'une part de la dispersion statistique des données. Les résultats présentés dans les chapitres suivants sont issus à chaque fois d'une seule simulation. On s'attend à une variabilité des données de l'ordre de 10 %, en supposant que l'on recommence à l'identique une simulation mais avec une initialisation différente du générateur de nombres pseudo-aléatoires. À ce propos, nous avons pris soin de vérifier que notre générateur de nombres pseudo-aléatoires était approprié, étant donné le grand nombre d'itérations qui sont effectuées. Il est du type générateur de Tausworthe, qui est bien caractérisé dans la littérature [Janke, 2002]. Sa période, $T = 2^{249}$, est largement suffisante pour que l'on n'observe pas de corrélation pendant un calcul. D'autre part, une autre

source importante de dispersion vient de la « lecture » des données. En plus d'être statistiquement bruitées, certaines grandeurs mesurées évoluent dans le temps de manière différente selon les compositions de verre (surfaces et spéciation des silicium notamment) : la comparaison de ces grandeurs à un instant donné n'est pas triviale. Nous avons choisi de prendre comme référence temporelle le moment du blocage de l'altération : la comparaison se fait à $t = t_{bloc}$ ou bien encore à $t = 10 \times t_{bloc}$. Pour compliquer encore un peu plus, certains verres (les plus riches en silicium) ne présentent pas une transition bien nette entre l'instant où les espèces solubles sortent encore en solution et celui où le blocage est définitif. Par suite, les données « finales » intègrent aussi une incertitude liée à la comparaison des altérations d'un verre à l'autre en raison de l'imprécision de la mesure du temps de blocage.

6.3.2 Le choix des algorithmes détermine la réactivité du verre

Il est important de noter que les résultats des altérations dépendent fortement du choix et de l'ordre relatif des algorithmes intervenant aux diverses étapes du processus de lixiviation. La difficulté de choisir une méthode plutôt qu'une autre vient du fait que l'on cherche à modéliser des phénomènes qui se passent continûment par un algorithme où le temps est discrétisé.

Par exemple, nous avons choisi de dissoudre –en fonction de leurs probabilités respectives– les cations qui apparaissent à l'interface au fur et à mesure de son parcours site à site. On parle de dissolution « pas à pas ». Or, on aurait tout aussi bien pu choisir de retirer d'abord les silicium fragiles de l'interface, puis d'enlever ensuite toutes les espèces solubles nouvellement découvertes. Appelons cette méthode la dissolution en « bloc ». La différence avec la méthode « pas à pas » est qu'il ne reste à la fin du pas de calcul en mode « bloc » aucun bore à l'interface. Pour les verres riches en silicium, les deux méthodes sont équivalentes, mais pour les verres riches en espèces solubles, le choix du mode de dissolution conduit à des résultats très différents, ainsi que l'illustre la figure 6.2. Celle-ci montre, à paramétrisation identique, l'effet sur la vitesse initiale d'altération du choix d'un processus « pas à pas » ou « en bloc » de la dissolution des atomes. Pour les verres les riches en bore, la méthode de dissolution en bloc conduit à des vitesses d'altération plus importantes que celle de dissolution pas à pas. La raison en est que l'extension de l'interface, qui est un paramètre principal du contrôle l'altération, croît beaucoup plus vite en mode bloc. Le choix d'une des deux méthodes plutôt que l'autre permet de modifier le rapport des vitesses de dissolution du silicium et du bore.

On peut de la même manière imaginer de faire diffuser un atome fraîchement dissout puis de le redéposer à proximité de son site de dissolution plutôt que de le redéposer de manière équiprobable sur n'importe quel site de l'interface comme il est effectué actuellement. C'est d'ailleurs un moyen de prendre en compte une forme de diffusion dans le liquide. Cette solution n'a pas été retenue, car elle est pénalisante en temps de calcul. Toutefois, il est intéressant de remarquer qu'elle conduit à une morphologie particulière du gel, où la zone de fermeture de porosité se situe proche de l'interface gel–verre.

Le choix de tel ou tel algorithme détermine donc *a priori* le comportement du

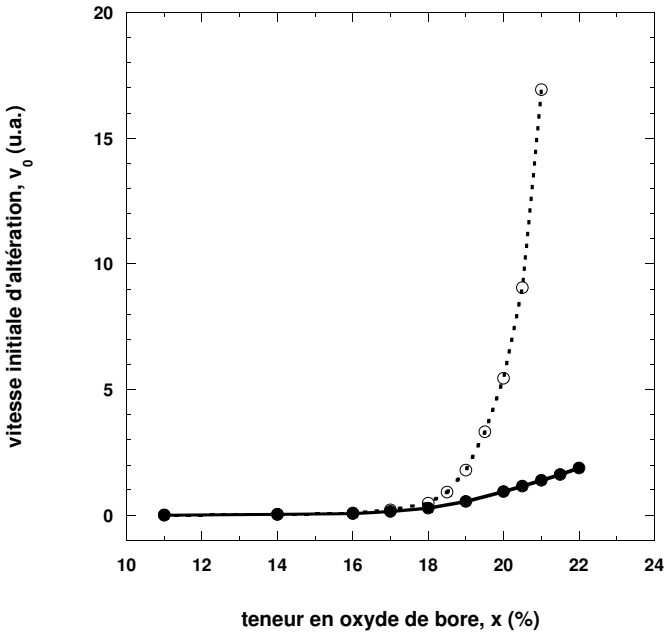

Fig. 6.2 – Influence du mode de dissolution sur la vitesse initiale de pénétration de l'eau dans le verre en fonction de la teneur en bore dans des verres de composition $100 - 2x/x/x$. Les paramètres MC utilisés pour ces deux séries de simulations sont les mêmes. v_0 s'exprime en nombre de plans de section S traversés par pas de calcul. L'effet de la dissolution de type exploration « pas à pas » de la surface apparaît en symboles pleins ; l'effet du mode de dissolution en « bloc » en symboles vides et pointillés.

verre lors de son altération. Les paramètres du modèle sont donc optimisés vis à vis des données expérimentales pour un algorithme donné, celui que nous avons choisi. À paramétrisation équivalente, un algorithme différent fournit des résultats généralement différents. Ce faisant, nous avons considéré le problème dans le sens inverse. Il faut plutôt considérer que pour un ensemble d'algorithmes fixé, il existe un jeu de paramètres qui optimise les observations expérimentales. La seule contrainte étant de s'assurer de la validité et de la stabilité des algorithmes choisis par rapport aux constatations expérimentales.

6.4 Conclusion de chapitre

Ce chapitre présente les principales hypothèses de notre description de la structure et de la réactivité des verres numériques. À chaque étape, les limites de cette description sont discutées. Le modèle dont il est question ici doit être considéré comme un modèle de base, destiné à être comparé aux résultats du chapitre 3. Des extensions seront apportées afin d'affiner la description et de revenir sur certaines hypothèses (cf. ch. 8).

Retenons que la structure du verre est celle d'un réseau diamant (sites tétraédriques et anneaux de taille 6). Lorsqu'il n'y a que du silicium aux nœuds du réseau, on modélise la structure de la cristobalite. Le verre est assimilable à un parallélepipède

à base carrée ; l'altération progresse dans la direction longitudinale qui correspond à l'axe cristallographique [111]. Des conditions périodiques sont appliquées aux bords de la section transverse. Les atomes sont aléatoirement distribués dans le verre, en fonction de la composition initiale, et placés dans leur coordinence chimique naturelle. Il est aussi possible d'introduire des liaisons pendantes (NBO), que l'on affecte au silicium. Dans cette représentation, les oxygène n'apparaissent pas explicitement, mais sont toujours placés entre deux cations voisins. La réactivité des espèces du verre dépend non seulement de leur nature (soluble pour B et Na, peu soluble pour Si), mais aussi de la nature et du nombre de leurs premiers voisins aux nœuds du réseau. L'unité de temps des simulations est le pas de calcul. Ce pas de calcul se comprend *a priori* comme le temps nécessaire pour dissoudre les espèces solubles. Nous reviendrons sur la correspondance entre pas de calcul et temps réel lors de la confrontation entre simulation et expérience (cf. section 7.3.1). D'autres données extraites des simulations sont directement comparables avec les données expérimentales (par exemple, les concentrations des espèces dissoutes et la profondeur d'altération).

Le déroulement d'une simulation a été présenté : une fois le verre construit, on dissous et recondense itérativement les espèces à l'interface. Les principales données de l'altération sont stockées périodiquement. Les ordres de grandeur caractéristiques d'une simulation, temps de calcul, mémoire nécessaire, estimation du bruit de fond numérique, *etc.* sont fournis.

Chapitre 7

Simulation de l'altération des verres ternaires

Ce chapitre ne concerne que les verres de formule $100 - 2x/x/x$, c'est à dire ceux étudiés au chapitre 3. Il s'articule en trois parties. Dans un premier temps, nous présentons, pour une composition de verre fixée, les résultats de l'altération selon qu'elle ait été effectuée en mode dynamique (volume infini de solution lixiviante) ou en mode statique (S/V=20 cm^{-1}). Les paramètres de réactivité du silicium sont alors fixes. Ensuite, nous étudions l'effet de ces paramètres sur le comportement des verres, dont la composition est variable avec la teneur en oxyde de bore, x. Enfin, nous avons ajusté ces paramètres pour reproduire les résultats des expériences du chapitre 3. Nous concluons sur les points forts et les limites du modèle.

7.1 Un exemple de simulations

Dans cette section, les paramètres de réactivité du silicium sont les suivants : $w_1 = 10^{-2}$, $w_2 = 10^{-3}$, $w_3 = 10^{-4}$, $w_d = 10$. Ils ont été choisis de manière à ce que les silicium les moins connectés soient les plus faciles à dissoudre. Ce point permet d'aboutir a une morphologie d'altération réaliste au regard des expériences [Devreux et al., 2001]. Il faudra en moyenne 100 pas de calcul pour dissoudre un silicium S^1, 1000 pour un silicium S^2 et encore 10 fois plus pour S^3. À titre de comparaison, un seul pas suffit à solubiliser un bore qui apparaîtrait à l'interface. En outre, l'équation 6.3 nous permet d'encadrer *a priori* la concentration à saturation du silicium : $10^{-5} < c^*_{Si} < 10^{-3}$(concentration molaire). La borne inférieure correspond au cas où l'interface est uniquement constituée de silicium de type S^3 et la borne supérieure de silicium de type S^1. Nous verrons que le choix de cette paramétrisation conduit à $c^*_{Si} = 10^{-4}$, soit 150 mg/L de silicium dissous, ce qui est la valeur expérimentalement mesurée en régime statique d'altération à 90 °C et à pH = 8.5.

Cette section est divisée en deux parties, la première s'intéresse au régime dynamique de l'altération, c'est à dire lorsque le volume de la solution lixiviante est infini. Par suite, seuls les paramètres de dissolution sont étudiés. La seconde partie s'intéresse au régime statique de l'altération, c'est à dire lorsque l'on réintroduit la possibilité pour le silicium dissous de se redépôser à la surface du verre. Dans

chacune des deux parties, nous détaillons d'abord la cinétique d'altération et la morphologie du gel de verre 70/15/15, puis nous présentons l'effet des paramètres sur le comportement de plusieurs compositions de verres dont la teneur en oxyde de bore, x, varie.

7.1.1 Régime dynamique

Le régime dynamique se caractérise par un volume de solution lixiviante infini. À la limite, ce régime d'altération est analogue à celui que l'on obtiendrait expérimentalement en renouvellant en permanence la solution d'alté-ration. Si la concentration en silicium est nulle dans le flux imposé par le milieu extérieur, nous pouvons négliger la recondensation du silicium dissous dans l'équation 6.1. On peut écrire :

$$\frac{dN_{diss}(Si)}{dt} = \Phi_{diss} \tag{7.1}$$

avec $\Phi_{diss} = \sum_{i \in S(t)} w_d(i)$, d'après l'équation 6.2. On voit donc que la quantité de silicium dissous ne peut que croître. Par suite, il en sera de même pour les concentrations en bore et sodium. C'est ce qu'illustre indirectement la figure 7.1, qui montre que le verre est consommé indéfiniment : les concentrations en espèces dissoutes ne saturent jamais (hypothèse du volume infini). On définit le front d'altération comme la position la plus avancée de l'eau au sein du verre. Sa progression en fonction du temps d'altération est linéaire. On voit aussi sur la figure 7.1 l'apparition d'une zone riche en silicium à la surface du verre. Pour simplifier, nous la désignerons par le terme « gel », mais il faut bien avoir à l'esprit qu'il ne s'agit pas du même gel qu'en régime statique (cf. plus loin), puisqu'il n'y a pas de recondensation dans ce régime d'altération.

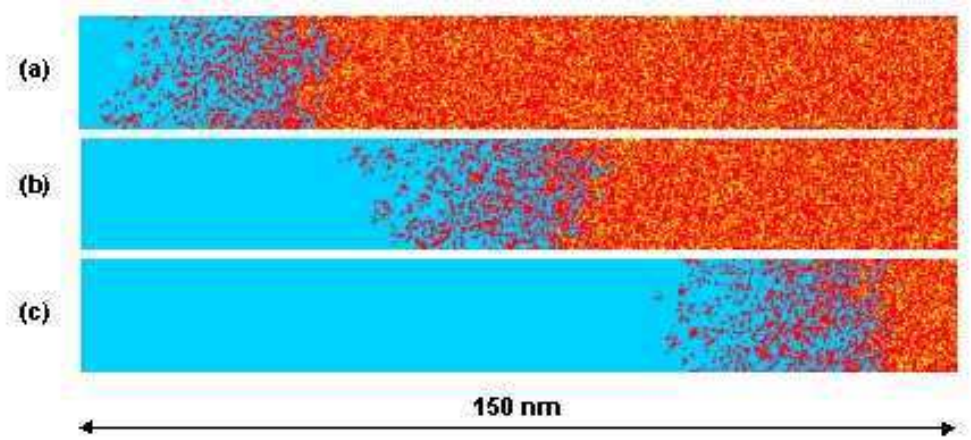

Fig. 7.1 – Verre 70/15/15 altéré en régime dynamique. La figure donne l'évolution d'une coupe de verre à différents moments de son altération : $t = 2000$ (a) ; $t = 4000$ (b) ; $t = 6000$ (c). Chaque pixel représente un site atomique. Le code de couleur est le suivant : silicium (rouge), bore (jaune) et eau (bleu). Le sodium n'est pas représenté.

En régime dynamique, Φ_{diss} devient rapidement constant (mais différent de 0, car l'interface n'est jamais composée de silicium S^4), aux fluctuations statistiques près. L'épaisseur de gel se stabilise et on peut alors parler de régime stationnaire (fig. 7.2-(a) [1]). On vérifie que les courbes de N_{diss} et de $\Phi_{diss} \times t$ se superposent, comme le prédit l'équation 7.1 après intégration (fig. 7.2-(b)). L'altération progresse à vitesse constante et l'épaisseur de gel ne varie plus : il se dissout autant de gel qu'il ne s'en forme par consommation du verre sain.

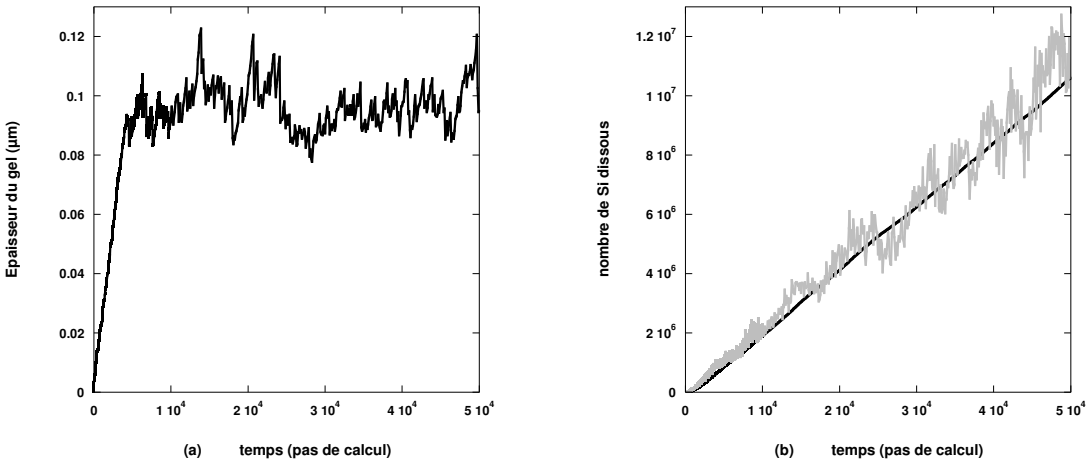

Fig. 7.2 – Verre 64/18/18 altéré en régime dynamique. La figure (a) donne l'évolution de l'épaisseur de gel en fonction du temps. La figure (b) fournit le nombre total d'atomes dissous (courbe noire) et le produit $\Phi_{diss} \times t$ (courbe grise).

Ce régime stationnaire de l'altération dynamique est atteint pour toutes les compositions de verre. La figure 7.3 donne la variation de l'épaisseur de gel et du flux de silicium dissous en fonction de la teneur initiale en oxyde de bore, x dans les verres de formule $100 - 2x/x/x$. Les deux courbes augmentent fortement avec x. On peut montrer qu'elles sont proportionnelles l'une à l'autre.

La réactivité d'un verre altéré en mode dynamique se déduit de Φ^{diss}, qui dépend seulement de la composition de l'interface et des paramètres de dissolution de Si. Dans toute la suite de la section, on se place dans le régime permanent de l'altération. On peut réécrire l'équation 7.1 sous la forme :

$$\Phi_{diss} = \sum_{i \in S(t)} \sum_{n=1,2,3} S^n(i) w_n \tag{7.2}$$

où $S(t)$ désigne le nombre d'atomes présents à l'interface gel–eau (il n'y a que du silicium en vertu des règles énoncées au chapitre précédent). $S^n(i)$ vaut 1 si le site i de $S(t)$ est en connectivité n et 0 sinon. On définit par suite la proportion de silicium en coordinence n, $\langle S^n \rangle$, selon :

[1] Remarquons que l'on peut estimer la dispersion statistique des données numériques avec l'évolution de E_{gel} en régime stationnaire. On retrouve l'incertitude de 10 % annoncée au chapitre précédent.

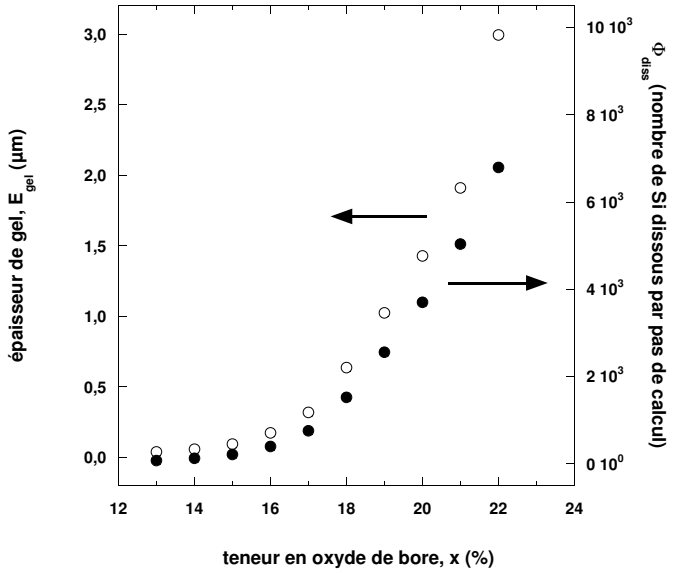

Fig. 7.3 – Variations de l'épaisseur de gel (○) et du nombre de silicium dissous par unité de temps (●) en fonction de la teneur x en oxyde de bore pour les verres de composition $100 - 2x/x/x$ altérés en régime dynamique. Ces données sont obtenus à partir du régime stationnaire.

$$\langle S^n \rangle = \frac{\sum_{i \in S(t)} S^n(i)}{\sum_{i \in S(t)} \sum_{m=1,2,3} S^m(i)} \tag{7.3}$$

La figure 7.4 donne les variations de la spéciation moyenne en silicium en fonction de la teneur initiale en bore pour le verre non altéré et pour le gel stationnaire. Nous savons que les silicium S^4 ne sont pas des espèces de surface, mais de volume. Nous avons cependant jugé instructif de les faire apparaître sur la figure, même s'ils n'interviennent pas dans les équations 7.2 et 7.5. Si l'on souhaite utiliser les données issues de cette figure dans l'équation 7.2, il faut préalablement effectuer une renormalisation sur les espèces S^1, S^2 et S^3 uniquement. Sur la figure 7.4-(a), la distribution des espèces S^n obéit à une loi binomiale de variable p_{Si}, qui est la teneur de silice dans le verre ($p_{Si} = 1 - \frac{2x}{100}$). En régime stationnaire (7.4-(b)), cette distribution se modifie. On observe une augmentation de la proportion des espèces les plus fragiles (S^1 et S^2) et une diminution des espèces les plus connectées, qui est particulièrement marquée pour S^4. La majorité des silicium du gel est sous forme S^2. Cependant, si l'on effectue le produit de $\langle S^n \rangle$ par w_n pour les espèces de surface, on constate que le produit $\langle S^1 \rangle w_1$ est de loin le plus important (pour la paramétrisation considérée ici). En définitive, en régime permanent, si les silicium S^2 sont majoritaires à la surface du gel, ce sont les silicium S^1 qui déterminent le flux de dissolution moyen du gel.

Nous venons de voir quelles configurations du silicium fixent la réactivité du gel stationnaire. Considérons maintenant la contribution de la surface du gel, $S(t)$, à la quantité totale de silicium dissous, Φ_{diss}. Le tableau 7.1 présente les variations

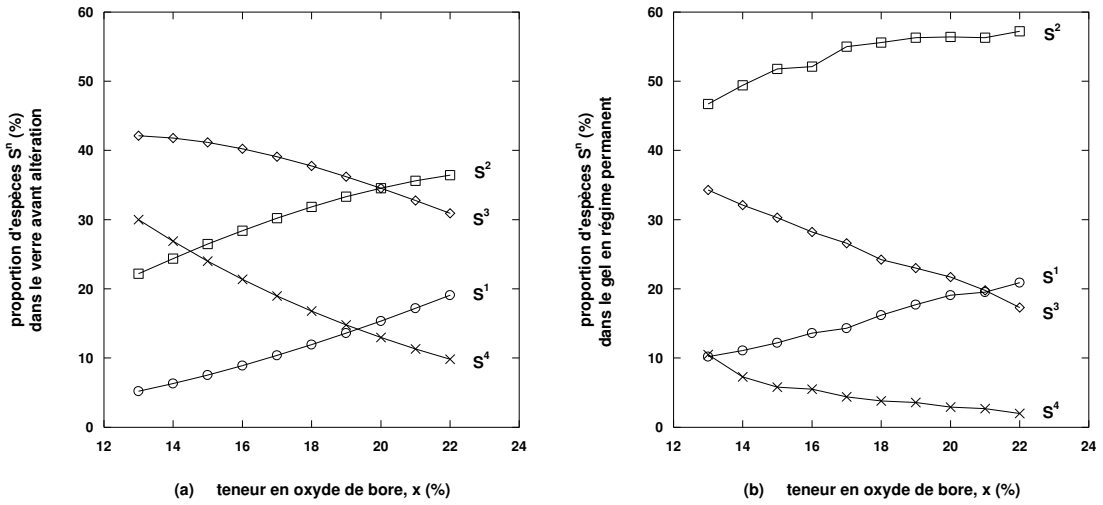

Fig. 7.4 – Variation de la connectivité $\langle S^n \rangle$ du silicium dans le verre non altéré ($\circ$) et dans le gel stationnaire du régime dynamique ($\bullet$) en fonction de la teneur x en oxyde de bore pour les verres de composition $100 - 2x/x/x$.

du flux de dissolution moyen calculé à surface constante ainsi que les variations de la surface en fonction de la teneur initiale en oxyde de bore. L'extension de la surface est donnée en nombre d'atomes. En comparant la denière ligne du tableau, qui est le produit des deux premières, aux valeurs du flux données sur la figure 7.4, on montre que l'on obtient une bonne estimation du flux de dissolution en régime stationnaire par le calcul du produit $\langle S^n w_n \rangle \times S(t)$. En réalité, le calcul exact du flux de dissolution nécessiterait d'effectuer la double sommation de l'équation 7.2 sans en séparer les deux termes comme fait ici. Nous rappelons que la figure 7.3 donne les valeurs exactes de Φ_{diss}. Le tableau 7.1 montre qu'à surface constante le flux moyen à surface augmente seulement d'un facteur 2 lorsque la teneur en oxyde de bore, x, passe de 13 à 22 ; dans le même temps, la surface croît d'un facteur supérieur à 20. La forte augmentation de la surface est due au départ irréversible des espèces les plus solubles, c'est à dire le bore, le sodium et les silicium les moins connectés. L'équation 7.2 montre *in fine* que la vitesse de consommation du gel, et donc l'avancée du front d'altération, est contrôlée principalement par l'extension de la surface qui se développe entre le gel et l'eau. Ceci résulte du choix des paramètres de réactivité du silicium. Avec un autre jeu de paramètres, par exemple, pour lequel les silicium S^2 seraient plus aisés à dissoudre, il serait possible de réduire l'importance de la contribution de la surface.

$[B_2O_3]$ (x)	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$10^5 \times \langle S^n w_n \rangle$	152	164	177	191	201	220	236	250	253	268
$S(t)$ ($\times 10^5$ atomes)	0.7	1.0	1.6	2.6	4.3	6.5	11.2	14.5	16.9	19.7
$S(t) \times \langle S^n w_n \rangle$	106	164	283	497	864	1430	2643	3625	4276	5280

Tab. 7.1 – Variation du flux de dissolution à surface constante (prise égale à 10^5 atomes) et de la surface en fonction de x pour les verres de composition $100-2x/x/x$ altérés en mode dynamique.

Il a été montré qu'une fois un régime permanent atteint, l'altération progresse à volume de gel constant, du moins tant qu'il reste du verre sain à consommer. Plus la pellicule d'altération est étendue, plus la surface qui se forme pendant le régime transitoire est importante, et plus l'altération progresse vite. Enfin, il a été mis en évidence que le développement de la surface est intimement lié à la proportion initiale des espèces solubles dans le verre. L'idée de percolation dynamique [2] se dessine...

[a]En régime dynamique, le paramètre w_1 impose la vitesse d'altération. Ce résultat est valable aussi en régime statique, mais aux temps courts de l'altération seulement. Une fois le régime stationnaire atteint, la pellicule d'altération est composée en majorité de silicium en connectivité 2.

[a]Cette conclusion est certes dépendante de la paramétrisation choisie. Mais, comme nous le verrons par la suite, cette paramétrisation n'a pas été choisie au hasard...

7.1.2 Régime statique

Nous avons simulé l'altération du verre 70/15/15 en conditions statiques à 20 cm^{-1}. La paramétrisation pour le silicium est la même que dans la partie précédente.

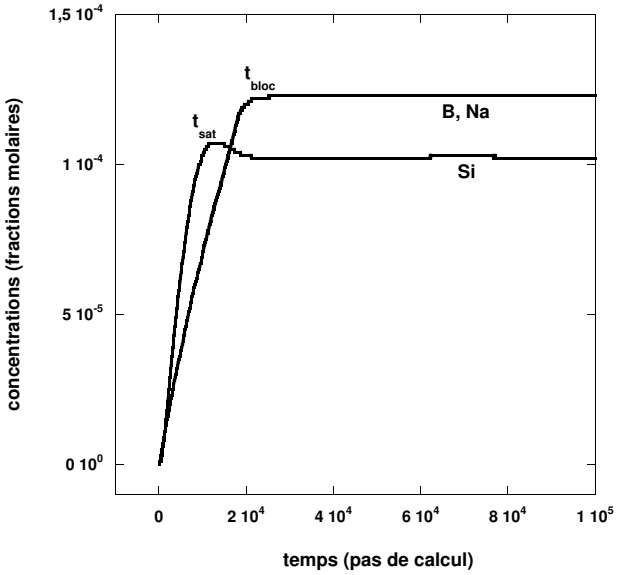

Fig. 7.5 – Évolution des concentrations, exprimées en fractions molaires, de Si, B et Na pour le verre 70/15/15 altéré à 20 cm^{-1}.

La figure 7.5 donne l'évolution des concentrations de Si, B et Na. Elles sont exprimées en fractions molaires. Les courbes de dissolution de B et Na sont confondues. Cela n'est pas surprenant, puisque notre modèle ne différencie pas la réactivité des deux espèces. Les concentrations en solution des trois cations atteignent des valeurs de saturation. Pour le silicium, cet effet est explicitement prévu par l'équation 6.3.

[2]Par percolation dynamique, il faut comprendre qu'il n'y a pas seulement deux types d'espèces aux nœuds d'un réseau fixe, des infiniment solubles et des strictement insolubles : ici, le réseau évolue en raison des mécanismes d'hydrolyse et de recondensation du silicium.

D'ailleurs, les paramètres w_n et w_c ont été choisis afin que c^*_{Si} atteigne la concentration molaire de 10^{-4}, ce qui correspond à 150 mg/L de silicium dissous. À l'inverse, la saturation des concentrations de B et de Na n'est pas incluse *a priori* dans notre modèle, puisque ces atomes n'ont pas le droit de se redéposer à l'interface. La saturation des courbes de concentrations permet de définir les temps de saturation de la concentration de silicium (t_{sat}) et de blocage de l'altération (t_{bloc}).

Sur la courbe de concentration du silicium, l'épaulement situé au moment de t_{sat} est lié à la modification de la distribution des espèces S^n du gel. On passe du gel constitué de silicium de basse connectivité (comme dans la section précédente) à des espèces de plus haute connectivité, ce que nous allons voir prochainement. La conséquence est immédiate d'après l'équation 7.2 : le flux de dissolution du silicium passe d'une valeur qui jusqu'alors était comparable à celle obtenue en régime dynamique d'altération à une valeur largement plus faible, proche de zéro. L'épaulement résulte alors de cette transition, en vertu de l'équation 6.3.

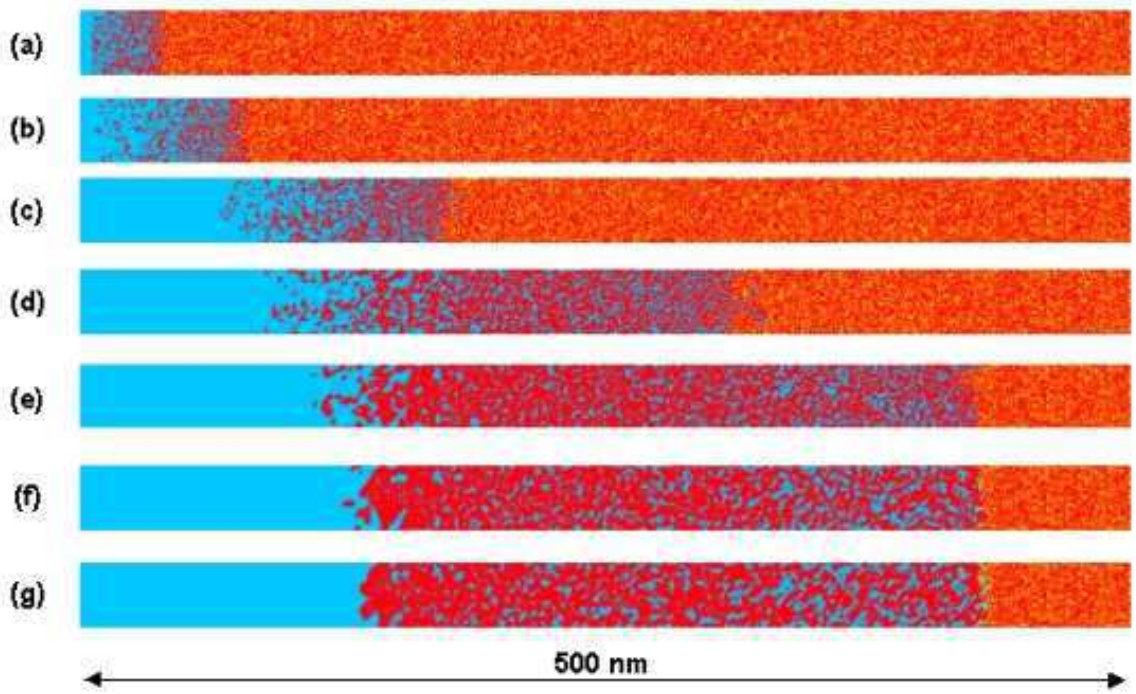

Fig. 7.6 – Vue en coupe du verre 70/15/15 à différents instants de son altération (S/V = 20 cm^{-1}). t=1000 (a), t=2000 (b), t=5000 (c), t=10000 (d), t=20000 (e), t=50000 (f), t=100000 (g).

En réalité, la saturation des concentrations en bore et sodium provient de la modification de la morphologie de la couche altérée. La figure 7.6 montre qu'au début de l'altération, la consommation des espèces les plus solubles (B, Na et Si peu connectés) génère un réseau poreux ramifié, dans lequel l'eau s'insère pour poursuivre l'altération plus en profondeur dans le verre. Aux premiers instants de l'altération, on ne distingue pas l'altération du régime statique et celle du régime dynamique. Comme la concentration en silicium croît avec le temps, le flux de recondensation du

Si dissous augmente à l'interface, jusqu'à ce qu'il compense le flux de dissolution. Le flux de silicium qui se dépose tend à densifier la couche de gel résiduelle. Cela conduit à reboucher les canaux de sortie des éléments solubles (et de pénétration de l'eau) : l'altération se bloque par fermeture de la porosité. On a alors atteint un régime permanent d'altération, qui est différent de celui observé en régime dynamique.

La figure 7.7 montre que les mécanismes de dissolution et de recondensation du silicium privilégient les espèces à longue durée de vie (*i.e.* de haute connectivité). Dans le cas présent, il s'agit des silicium les plus connectés. Ce résultat confirme la densification du gel que l'on a observé sur la figure 7.6 : la connectivité moyenne de la couche altérée augmente avec le temps. La comparaison des distributions des configurations du silicium à l'interface, obtenues en régime dynamique (fig. 7.4) et en régime statique (fig. 7.7), montre que le mode dynamique privilégie les espèces S^2, alors que le mode statique préfère les configurations plus connectées. On voit bien que la densification du gel est une conséquence du redépôt du silicium dissous.

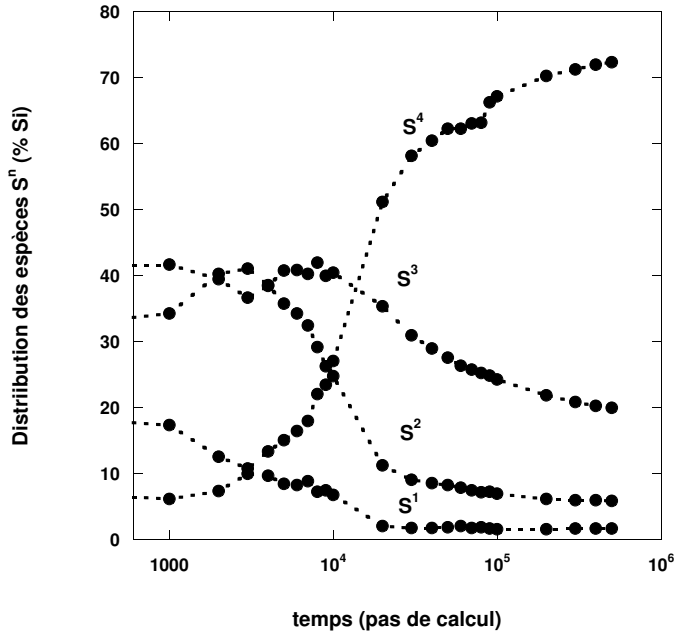

Fig. 7.7 – Évolution de la connectivité du silicium dans le gel issu du verre 70/15/15 altéré à 20 cm^{-1}. Le gel ne contient plus que du silicium et de l'eau, les Si se répartissent en espèces S^1 à S^4. La saturation de la concentration en silicium est obtenue pour $t = 10^4$, le blocage de l'altération pour $t = 2\ 10^4$.

La figure 7.8 montre maintenant les variations de la distribution des espèces S^n du silicium du gel avec la teneur initiale en oxyde de bore, x, une fois l'altération bloquée. Les espèces les plus connectées sont majoritaires dans le gel. On note toutefois une décroissance avec la teneur en bore initiale de la proportions d'espèces S^4 au bénéfice des autres espèces. La raison est simple : un verre initialement riche en bore contient une plus grande proportion d'espèces S^n de basse connectivité. Le gel qui résulte de l'altération est donc plus long à se restructurer.

La comparaison de cette distribution avec celle obtenue en régime dynamique d'altération (fig. 7.4) montre que le redépôt du silicium, qui n'intervient qu'en mode statique, favorise les espèces de haute connectivité (S^3 et S^4). La figure 7.7 confirme le fait que le redépôt de silicium favorise l'augmentation de la connectivité moyenne du gel, alors que la dissolution (régime dynamique) tend à la diminuer. D'une certaine manière, on peut dire que la dissolution favorise l'extension de la surface du gel, alors que le redépôt contribue à augmenter les espèces de volume. On confirme donc bien le fait que le gel obtenu en mode dynamique d'altération n'est pas de la même nature que celui du mode statique, puisqu'il n'y a pas de processus de redépôt. La notion de gel d'altération est donc à manier avec précaution, car on voit que ce matériau dépend non seulement de la composition initiale du verre, mais aussi de l'intensité du redépôt de l'altération.

Il faut enfin remarquer la différence de variation pour la proportion d'espèces S^3 en régime dynamique et en régime statique. Dans le premier cas, elle diminue avec x et c'est le contraire en régime statique. Cela confirme ce qui avait été déjà esquissé précédemment : les espèces S^3 jouent un rôle central dans les phénomènes de redépôt et de densification du gel.

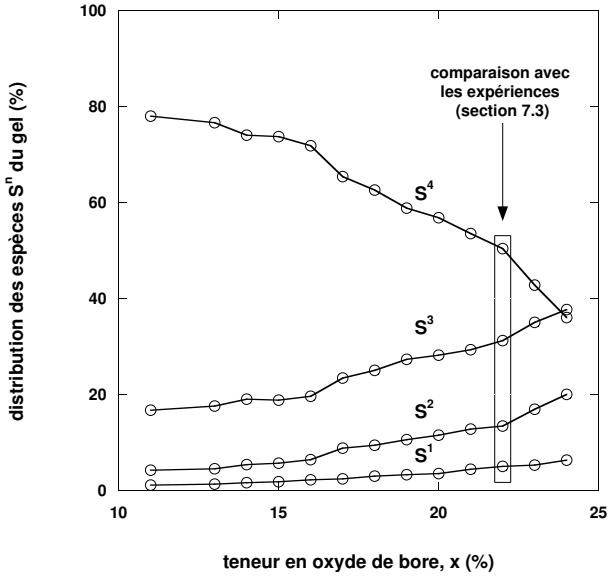

Fig. 7.8 – Variation de la distribution des espèces S^n du silicium dans le gel d'altération avec la teneur initiale en oxyde de bore. Ces données sont extraites à $t = 20 \times t_{bloc}$ des gels d'altération des verres numériques de composition $100-2x/x/x$ altérés à 20 cm^{-1}.

Les simulations donnent aussi l'extension de l'interface $S(t)$ du verre numérique en cours d'altération. Après le blocage de l'altération, cette grandeur est utilisée pour calculer la surface spécifique de gel, Σ, selon :

$$\Sigma(m^2/g) = \frac{\sigma \mathcal{N}_A S(\infty)}{4096 \times (M_{SiO_2} E^{\infty}_{gel}(1-\phi))} \tag{7.4}$$

où σ est l'aire moyenne occupée par un silicium de surface. Iler l'estime à 0.14 nm^2 [Iler, 1979]. $S(\infty)$ correspond au nombre d'atomes de silicium présents à l'interface gel–eau une fois l'altération bloquée. $\mathcal{N}_\mathcal{A}$ est le nombre d'Avogadro. ϕ est la fraction molaire d'eau dans le gel (porosité). Le facteur numérique de 4096 correspond au nombre de sites de surface du plan transverse. E^{∞}_{gel} correspond à l'épaisseur finale (exprimée en nombre de plans transverses de section 4096) et M_{SiO_2} à la masse molaire du gel, qui n'est plus formé que de silice.

La figure 7.9 montre l'évolution de la surface de gel, $S(t)$, et celle de la porosité, ϕ, prédites par les simulations numériques sur le verre 70/15/15 altéré à 20 cm^{-1}. L'axe des abscisses est donné en échelle logarithmique.

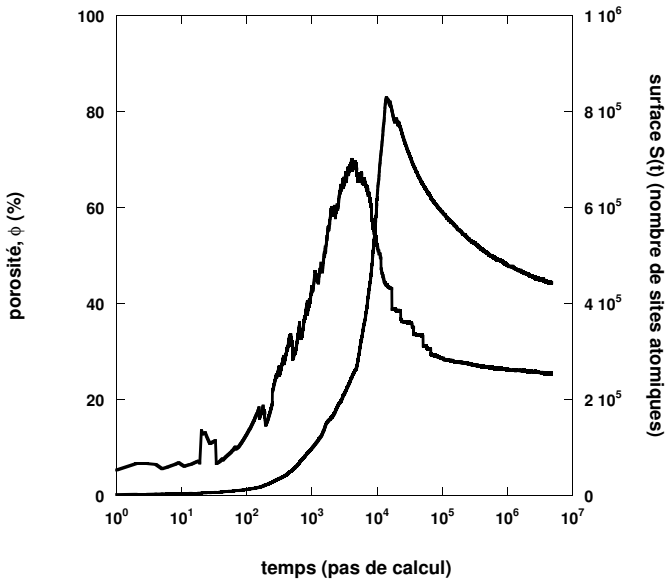

Fig. 7.9 – Évolution de la surface de gel et de la porosité pour le verre 70/15/15 altéré à 20 cm^{-1}.

Au début de l'altération, l'extension de l'interface gel–eau varie peu, alors que la porosité augmente dès les premiers instants ($t > 100$). L'augmentation de la surface est brutale et a lieu vers $t = 1000$. À $t = 7000$, la porosité est maximale et égale 70 %. À $t = 15000$, c'est au tour de la surface ; si l'on calcule la surface spécifique à cet instant avec l'équation 7.4, on trouve quelques 600 m^2/g. Ensuite, les deux courbes décroissent dans le temps, décroissance qui ralentit jusqu'à une valeur asymptotique aux temps les plus longs. La porosité tend vers une valeur proche de 25 %. En ce qui concerne la surface spécifique, la valeur de l'asymptote est plus difficile à estimer, la stabilisation de Σ étant plus longue que celle de ϕ. On peut se risquer à l'estimer à 300 m^2/g.

Il est intéressant de constater que la porosité est maximale lorsque la concentration en silicium dissous sature (cf. fig. 7.5). À cet instant, les canaux de percolation par où passent les espèces solubles commencent à se reboucher et la porosité diminue. Au moment où la surface spécifique est maximale (on se situe au moment du blocage de l'altération), la porosité ne vaut plus que 40 %. On vient de passer en dessous du seuil de percolation du réseau diamant : l'altération se bloque par

fermeture de la porosité. Les évolutions de la porosité et de la surface spécifique qui interviennent au delà de ces temps caractéristiques du système n'obéissent plus au processus d'hydrolyse et de recondensation, mais à celui de maturation des pores fermés (hypothèse de maturation isovolumique, cf. ch. 6), qui est beaucoup plus lent car il concerne le déplacement de silicium S^3.

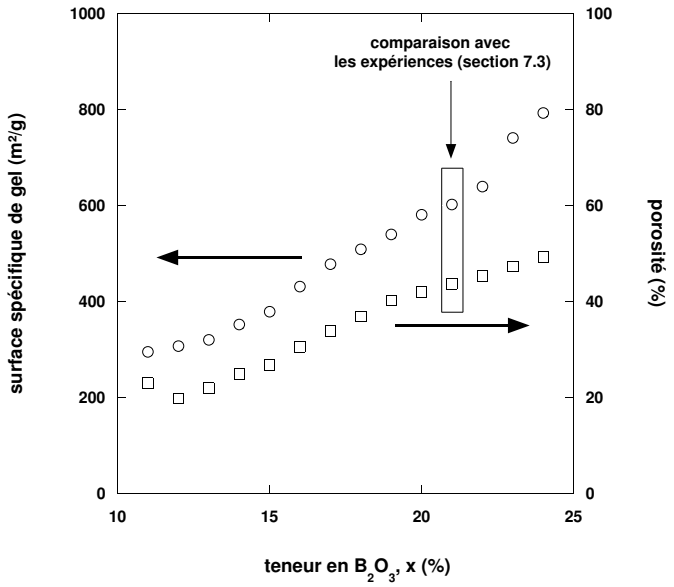

Fig. 7.10 – Variation de la surface spécifique de gel (◯) et de la porosité (□) en fonction de la composition du verre. Les verres de formule $100-2x/x/x$ sont altérés à 20 cm^{-1}.

La figure 7.10 donne les variations de la surface spécifique et de la porosité du gel en fonction de la teneur en bore pour les verres de la série Ia altérés à 20 cm^{-1}. Les deux grandeurs dépendent fortement de la proportion en bore du réseau covalent. Il est intéressant de remarquer que la porosité varie quasi-linéairement. La pente est légèrement inférieure à 1/2, c'est à dire que tout se passe comme si le volume occupé par chaque bore dissous était remplacé un volume équivalent d'eau. La proportion de silice dans le gel est globalement la même que celle du verre non altéré (elle est légèrement supérieure). Ainsi, le modèle prédit que la fermeture de porosité se fait par une augmentation de la connectivité moyenne à volume constant de silicium.

En régime statique d'altération, un gel dense, constitué majoritairement d'espèces S^3 et S^4 du silicium, apparaît si l'on choisit bien les paramètres de dissolution du silicium. Cette densification du gel, due au redépôt du silicium, s'accompagne du blocage de l'altération.

7.2 Étude paramétrique du modèle

Quatre paramètres déterminent notre modèle. Il s'agit de w_1, w_2, w_3 et w_c. Tous concernent la réactivité du silicium.

Dans un premier temps, nous étudions l'effet du paramètre w_c qui contrôle la recondensation du silicium. Il apparaît que le rapport w_2/w_c est déterminant pour la concentration à saturation du silicium. Par la suite, ce rapport sera fixé en vue d'obtenir une concentration à saturation réaliste ($c^*_{Si} = 10^{-4}$). Ceci réduit à trois le nombre de degrés de libertés du modèle.

Nous étudions ensuite l'effet de la hiérarchie des configurations du silicium à l'interface. À cet effet, un paramètre, δ, est introduit : $\delta = \frac{w_1}{w_2} = \frac{w_2}{w_3}$. Plus δ est grand, plus la hiérarchie augmente entre les silicium S^n. Remarquons que dans la partie précédente nous avions choisi $\delta = 10$. Le fait d'imposer l'égalité des rapports w_1/w_2 et w_2/w_3 réduit le nombre de degré de liberté du système à deux.

On étudie enfin l'effet d'une modification en bloc des quatres paramètres. Cela revient à faire varier la réactivité du silicium par rapport à celle du bore : dans cette phase, nous étudions l'effet des paramètres en fonction de la teneur en oxyde de bore dans les verres.

7.2.1 Effet du paramètre de redépôt à paramètres de dissolution fixes

Dans cette section, on fait varier le paramètre w_c. Les trois autres paramètres de réactivité sont fixes.

Pour décrire les résultats nous introduisons ici l'épaisseur équivalente, qui est obtenue à partir des concentrations molaires par :

$$EE_i = \frac{c_i V}{p_i S} \tag{7.5}$$

où c_i désigne la concentration molaire de l'élément i, p_i sa proportion dans la composition molaire initiale et S/V est donné en m^{-1}. c_i et EE_i dépendent du temps. L'épaisseur équivalente des simulations se compare directement à celle de la partie expérimentale (cf. éq. 2.3), à condition d'affecter une valeur de 3 $\dot{A}$ à la distance intersite du réseau.

Le tableau 7.2 montre l'effet d'une variation du paramètre de redépôt du silicium. Le flux de dissolution est fixe. Les probabilités de dissolution de Si valent $w_1 = 10^{-2}, w_2 = 10^{-3}, w_3 = 10^{-4}$ ($\delta = 10$). Le paramètre w_c prend les valeurs suivantes : 1, 10, 100. Les simulations sont effectuées à 20 cm^{-1} sur le verre de composition 70/15/15. Il ressort que la vitesse initiale d'altération est indépendante de w_c (elle s'exprime en nombre de plans transverses traversés par unité de temps). Elle se compare d'ailleurs avec les valeurs extraites des simulations effectuées en régime dynamique. Cela n'est pas surprenant puisqu'aux temps courts d'altération, l'effet du redépôt ne se fait pas sentir sur la cinétique. En ce qui concerne la valeur à saturation de la concentration en silicium, elle est inversement proportionnelle à w_c, comme le prédit l'équation 6.3. Il est intéressant de remarquer que c^*_{Si} est systématiquement égal au rapport w_2/w_c. On peut expliquer cette observation par le fait qu'en régime statique, ce sont les espèces S^2 du silicium qui contrôlent la réactivité du gel aux temps longs de l'altération. La variation de l'épaisseur équivalente en silicium, EE^*_{Si} est une conséquence directe de la variation de c^*_{Si}.

w_c	w_2/w_c	$10^5 v_0$	c^*_{Si}	EE^*_{Si} (nm)	EE^*_B (nm)
100	10^{-5}	2.3	$1.01\ 10^{-5}$	7.2	142
10	10^{-4}	2.4	$1.01\ 10^{-4}$	72	270
1	10^{-3}	2.5	$1.01\ 10^{-3}$	726	1180

Tab. 7.2 – Variation du rapport des flux de dissolution et de recondensation sur la vitesse initiale d'altération, la concentration en silicium à saturation et les épaisseurs équivalentes finales en silicium et bore.

En régime statique, le rapport w_2/w_c fixe la concentration à saturation en silicium : $c^*_{Si} = w_2/w_c$.

7.2.2 Effet de la hiérarchie des paramètres de dissolution à concentration à saturation fixe en silicium

La figure 7.11 fait apparaître les variations des épaisseurs équivalentes en silicium et en bore lorsque l'on fait varier le paramètre δ. En pratique, on garde le w_2 et w_c constants afin de fixer la concentration à saturation du silicium, et on change les valeurs de w_1 et w_3. Les simulations sont effectuées à 20 cm^{-1} avec le verre de composition 70/15/15. EE^*_{Si} reste constante, ce qui confirme que la « solubilité » du silicium est déterminée par w_2/w_c. En ce qui concerne la variation de EE^*_B, on remarque la présence d'un minimum pour δ compris entre 5 et 10. Aux fortes valeurs de δ, EE^*_B suit une loi de puissance : $EE^*_B \propto \delta^{0.44}$. Aux faibles valeurs, EE^*_B devient infini dès que $\delta < 4.2$.

L'augmentation de EE^*_B aux fortes valeurs de δ a deux origines. La première est l'augmentation de la vitesse d'altération, v_0, consécutive à l'augmentation de w_1. En effet, dans le cas extrême où $\delta = 1000$, on a $w_1 = 1$. Les silicium les moins connectés (S^1) sont alors aussi solubles que B ou Na. Ensuite, l'augmentation de δ fait que les silicium S^3 deviennent très peu solubles : la présence d'espèces très peu solubles rend plus difficile la réorganisation du gel et le blocage.

Aux faibles valeurs de δ, on remarque aussi une forte augmentation de EE^*_B. Pour $\delta = 4.3$, EE^*_B prend encore des valeurs finies. Ce n'est plus le cas lorsque $\delta < 4.2$. En dessous de ce seuil, il n'y plus de blocage de l'altération. Toutes les espèces solubles sont dissoutes et on est conduit à des valeurs infinies de EE^*_B. Lorsque $\delta = 4.2$, on observe alternativement une fermeture et une réouverture de porosité, ce qui conduit à une évolution du front d'altération par paliers, alors qu'aux valeurs inférieures, la progression est continue et linéaire.

La disparition du phénomène de blocage est due au changement morphologique de la couche altérée (cf. fig. 7.12-(a)). Avec des probabilités de dissolution proches les unes des autres, le verre est progressivement changé en mousse gonflante. Cette mousse de faible densité n'est pas capable de retenir plus les espèces solubles. Elle est très poreuse et présente des surfaces spécifiques énormes. Son obtention est une conséquence directe du choix des paramètres de dissolution. L'absence de hiérarchie rend énergétiquement équivalentes les configurations S^n. Il est alors favorable du point de vue entropique de former une structure divisée formée d'espèces

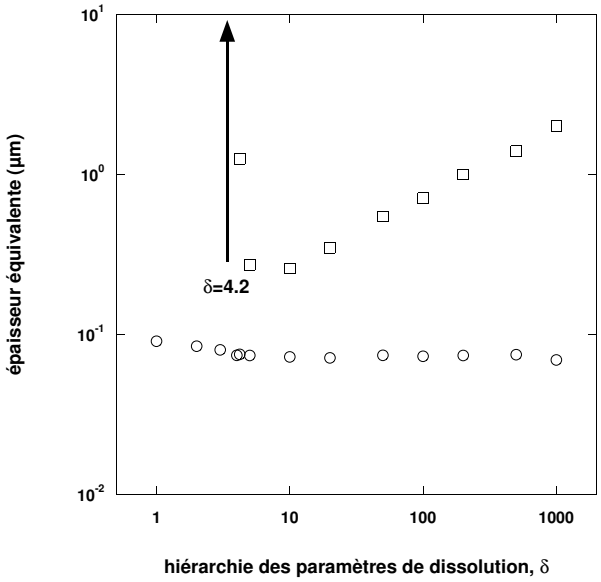

FIG. 7.11 – Variation des épaisseurs équivalentes en bore (□) et en silicium (◯) en fonction du paramètre δ, caractérisant la hiérarchie des probabilités de dissolution du silicium : $\delta = \frac{w_1}{w_2} = \frac{w_2}{w_3}$.

peu connectées. À l'inverse, imposer une hiérarchie entre les paramètres de dissolution favorise les espèces les plus connectées et conduit à une description du gel qui permet de stopper la progression de l'altération (fig. 7.12-(b)). Une plus forte augmentation de la hiérarchie des probabilités de dissolution a pour effet d'augmenter la profondeur d'altération (cf. fig. 7.12-(c)). Les raisons en ont été données ci-dessus.

On peut considérer que les paramètres de dissolution obéissent à une loi thermiquement activée (cf. l'annexe D, dédiée à l'estimation des paramètres par des calculs de chimie quantique) :

$$w_n \propto e^{-n\frac{\Delta E}{k_B T}} \tag{7.6}$$

où ΔE correspond à l'énergie d'activation nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel qui conduit à la dissolution du silicium en configuration S^n. $k_B T$ caractérise l'énergie due à l'agitation thermique.

L'équation 7.6 implique que la hiérarchie entre les paramètres w_n diminue quand la température augmente. On s'attend donc à une évolution vers une morphologie de type mousse avec la disparition du phénomène de blocage. De même, ces effets peuvent survenir si le pH de la solution devient très basique. En effet, nous savons que la solubilité du silicium augmente largement au delà de pH 9.5. On peut donc penser que la hiérarchie entre les paramètres de dissolution s'atténue en raison d'une diminution de ΔE, puisque l'hydrolyse des liaisons siloxanes est très rapide.

Pour résumer, on peut associer aux paramètres de réactivité du silicium les effets suivants. w_1 impose la vitesse initiale de l'altération, $\frac{w_2}{w_c}$ la valeur de la concentration en silicium à saturation. w_3 est associé à la densification du gel. Il est probable qu'il soit impliqué dans la maturation du gel aux échelles de temps les plus longues.

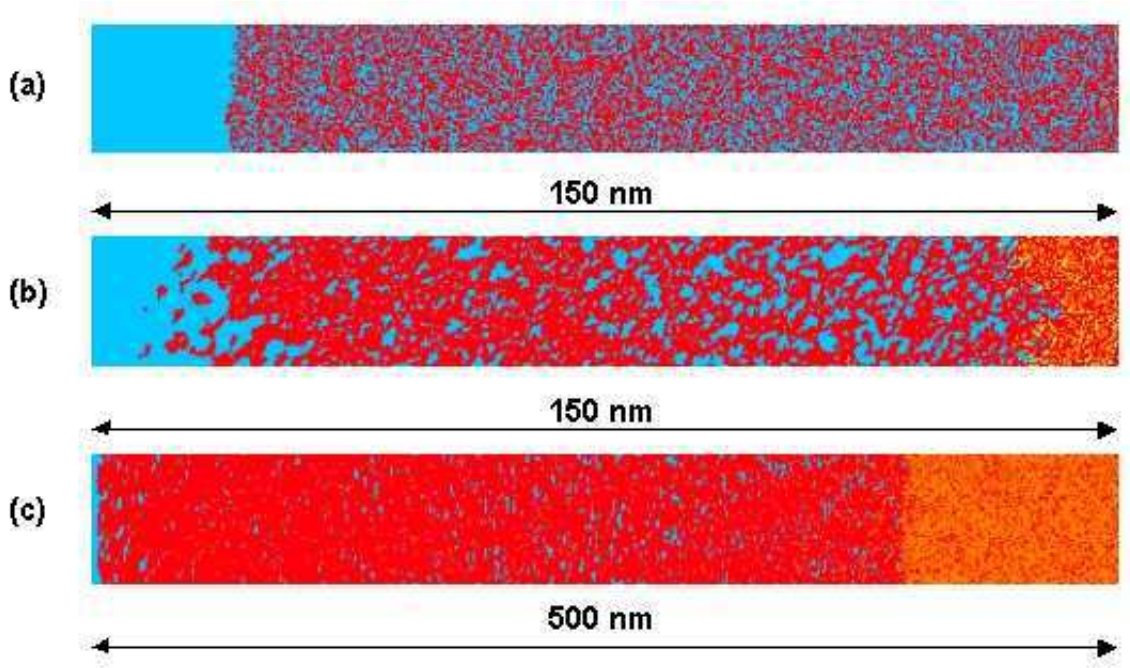

Fig. 7.12 – Trois morphologies de gel obtenues en faisant varier le paramètre δ. $\delta = 1$ (a), $\delta = 10$ (b), $\delta = 100$ (c). Un régime permanent avec compensation des flux de dissolution et de recondensation est atteint pour chacune de ces images.

7.2.3 Variation de la cinétique du silicium par rapport à celle des espèces solubles

À rapport flux de dissolution sur flux de redépôt constant, il est possible d'accélérer ou de ralentir la cinétique de dissolution du verre en jouant sur la réactivité relative du silicium et des espèces solubles. Pour conserver une probabilité de dissolution de B et Na égale à 1, on va modifier en bloc les quatre paramètres de réactivité du silicium. Nous introduisons donc le paramètre λ qui sera le paramètre multiplicatif appliqué à cette étude paramétrique de la réactivité du silicium relativement à celle du bore. La valeur 1 de λ correspond au jeu de paramètres suivant : $w_1 = 10^{-2}, w_2 = 10^{-3}, w_3 = 10^{-4}, w_c = 10$. Si λ vaut 10 (respectivement 0.1), on multipliera chacun de ces paramètres par 10 (resp. 0.1). Choisir $\lambda > 1$ augmente donc la réactivité du silicium par rapport à celle des espèces solubles ; à l'inverse, prendre $\lambda < 1$ diminue la réactivité de Si. On remarquera aussi que quelle que soit la valeur de λ, les valeurs de δ et de w_2/w_c sont fixes. Par ailleurs, on s'attend à ce que l'effet de la modification relative des cinétiques du silicium et du bore dépende des teneurs initiales en silicium et en bore dans les verres : nous avons effectué une étude en fonction de la composition du verre.

La figure 7.13 montre les variations de la vitesse initiale d'altération (fig. 7.13-(a)) et des épaisseurs équivalentes en bore et en silicium (fig. 7.13-(b)) en fonction de la teneur en oxyde de bore, x, des verres de la série $100 - 2x/x/x$. Le rapport S/V est de 20 cm^{-1}. Le paramètre λ prend trois valeurs : $\{0.1, 1, 10\}$.

La figure 7.13-(a) montre d'abord l'augmentation de la vitesse initiale v_0 avec x.

Deux causes sont maintenant identifiées. Il s'agit de l'augmentation du nombre de silicium de basse connectivité avec la teneur en bore et en sodium (leur distribution suit une loi binomiale de paramètre x) et de l'augmentation de la surface de gel en contact avec l'eau, augmentation d'autant plus forte que le verre est riche en bore. Cela a déjà été montré dans le cas du régime dynamique (tableau 7.1). Lorsque l'on s'intéresse à l'effet de la réactivité relative du silicium et des espèces solubles, deux zones apparaissent selon que l'on se situe à forte ou à faible teneur en bore. Pour $x < 15$, la vitesse d'altération est imposée par le flux de dissolution du silicium. v_0 est proportionnel à λ. Pour les teneurs en oxyde de bore supérieures à 20 %, la vitesse devient indépendante du choix des paramètres du silicium. L'altération est donc limitée par la dissolution du silicium aux faibles teneurs en bore, alors qu'aux plus fortes proportions de bore, c'est à dire au delà du seuil de percolation du réseau ($x = 21$ pour le réseau diamant), la pénétration de l'eau est contrôlée par la sortie du bore. Entre ces deux régimes bien définis, la vitesse d'altération résulte de la combinaison de la dissolution du bore et du silicium. Il est intéressant de préciser que les verres nucléaires se situent dans cette zone intermédiaire.

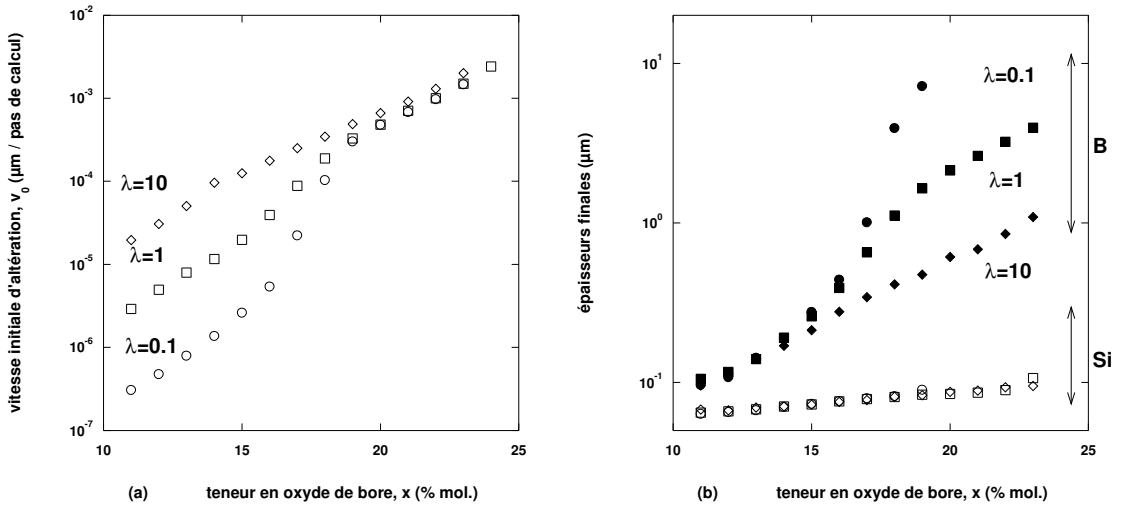

Fig. 7.13 – Variation en fonction de la composition du verre de : (a) la vitesse initiale d'altération (v_0 est exprimée en μm par pas de calcul), et (b) des épaisseurs équivalentes en Si (symboles vides) et B (symboles pleins) pour trois valeurs du paramètre λ, qui renseigne sur la réactivité du silicium relativement à celle des espèces solubles. $\lambda = 1$ correspond à la paramétrisation standard.

Sur la figure (b), on vérifie d'abord que EE^*_{Si} ne dépend pas de la paramétrisation choisie : on a une fois de plus $c^*_{Si} = w_2/w_c$. En effet, la égère augmentation de EE^*_{Si} avec x résulte mécaniquement de la diminution de p_{Si} (éq. 7.5). On observe ensuite que l'épaisseur finale en bore ne dépend pas des valeurs de la constante multiplicative λ aux faibles valeurs de la teneur en bore ($x < 15$ %). En revanche, aux teneurs supérieures en bore, la profondeur d'altération varie inversement avec l'intensité des flux de dissolution et de redépôt. Avec $\lambda = 0.1$, on obtient des verres altérés à cœur à partir de $x = 20$. Si l'on suppose une cinétique infiniment lente du silicium (devant celle du bore), les simulations prédisent que le verre est entièrement envahi par l'eau dès lors que l'on dépasse la teneur seuil en bore de $x = 21$, qui

correspond précisément au seuil de percolation du réseau diamant [Stauffer, 1978][3]. Les simulations avec $\lambda = 1$ vont dans le même sens que ce cas limite. À l'opposé, lorsque $\lambda = 1$ ou encore $\lambda = 10$, il est possible de compenser l'effet de percolation par une reconstruction très rapide du gel. On voit même que les verres les plus riches en bore ne sont plus altérés à cœur. Par suite, si l'on dissout et redépose suffisamment vite le silicium par rapport au bore, on peut espérer « cicatriser » le gel avant que tout le bore ne soit extrait.

Dans cette section, on introduit l'effet de la teneur en oxyde de bore au nœuds du réseau et l'on fait varier la valeur des flux de dissolution et de recondensation du silicium. On conclut que l'apparition du blocage de l'altération résulte de la compétition deux vitesses : celle de la sortie irréversible des espèces solubles, qui dépend de leur proportion dans le verre initial, et celle de reconstruction du gel, qui dépend de la facilité à former des silicium de haute connectivité suite au mécanisme d'hydrolyse et de recondensation.

7.3 Comparaisons avec les expériences

Dans cette section, un seul et même jeu de paramètres est utilisé pour la comparaison avec les résultats du chapitre 3. Il s'agit de : $\{w_1, w_2, w_3, w_c\} = \{10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10\}$. On a ainsi $\delta = 10$ et $c^*_{Si} = 10^{-4}$. Ce jeu de paramètres permet de reproduire les cinétiques expérimentales de manière satisfaisante. Toutefois, il ne fait aucun doute qu'il est un peu artificiel et qu'on pourrait certainement améliorer l'accord en cherchant des valeurs plus optimales, en commençant notamment par réintroduire 3 degrés de liberté au lieu de 2, avec $\delta_1 = w_1/w_2$ et $\delta_2 = w_2/w_3$ à la place d'un seul et unique δ.

7.3.1 Cinétiques d'altération

La figure 7.14 compare les variations avec la teneur en oxyde de bore des épaisseurs équivalentes finales en bore (fig. 7.14-(a)) et silicium (fig. 7.14-(b)) de la série de verres Ia prédites par les simulations et mesurées expérimentalement (cf. ch. 3). Les altérations sont effectuées à des rapports S/V de 1 cm^{-1} et 20 cm^{-1}.

Aux fortes teneurs en bore (x >20 %), les grains de verre sont altérés à cœur. La saturation des épaisseurs équivalentes en bore est donc artificielle, c'est un effet dû à la taille finie des grains. Cet effet n'apparaît pas dans les simulations, puisque l'on peut fixer arbitrairement la profondeur maximale du verre. Cette valeur limite pour les épaisseurs équivalentes expérimentales est donnée par :

$$EE_{max} = \frac{1}{d\Sigma} \tag{7.7}$$

où d est la densité du verre et Σ sa surface spécifique. Compte tenu des valeurs données au chapitre 2, on trouve que l'épaisseur maximale de verre est de 10 μm pour les grains de verres utilisés pour l'altération à 1 cm^{-1} et de 2 μm pour le cas

[3]On rappelle que ce seuil est de 42 % atomique. Comme x correspond à la teneur en B_2O_3, $2 \times x$ correspond bien au seuil de percolation du réseau diamant.

20 cm^{-1}. Ces valeurs théoriques se comparent bien avec les valeurs des plateaux expérimentaux de EE_B^* de la figure 7.14-(a).

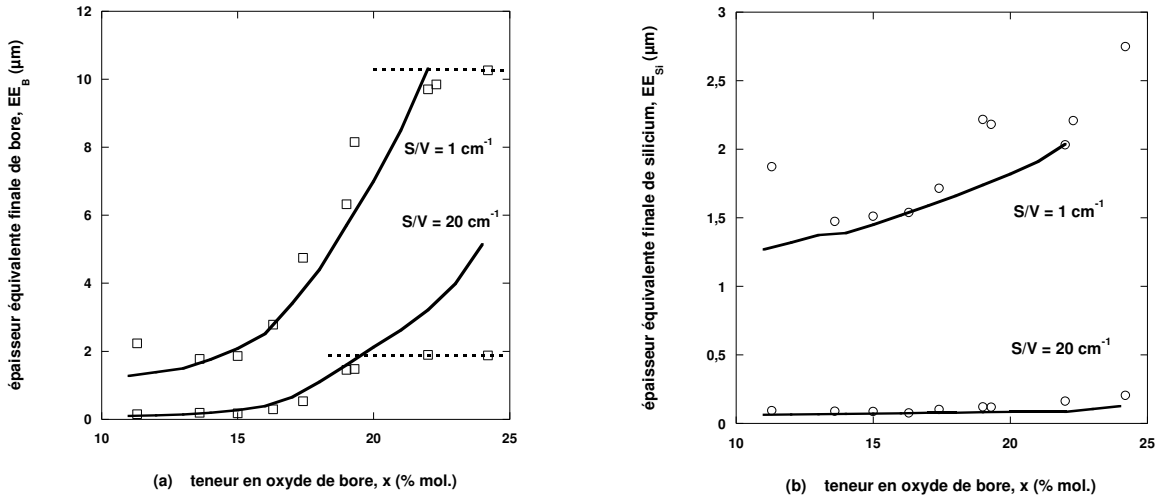

Fig. 7.14 – Comparaison des épaisseurs équivalentes prédites par les simulations (traits pleins) et mesurées par les expériences. Les altérations sont effectuées à 1 cm^{-1} (a) et 20 cm^{-1}. La figure (a) donne les épaisseurs de bore (□), alors que la figure (b) fournit les épaisseurs en silicium (◯). Les lignes pointillées qui apparaissent sur la figure (a) indiquent la profondeur maximale d'altération des grains de verres utilisés.

Sur la figure 7.14-(a), les simulations confirment l'observation expérimentale de la forte dépendance des épaisseurs en bore avec la composition du verre. On remarque que les courbes issues des prédictions numériques permettent de reproduire les résultats expérimentaux pour les deux valeurs du S/V. La courbe à 1 cm^{-1} est au dessus de celle à 20 cm^{-1}. La diminution de S/V pouvant se comprendre comme une augmentation de volume de la solution, on voit aisément qu'il faut consommer plus de verre à faible S/V avant de saturer la solution en silicium et d'obtenir le blocage de l'altération.

La figure 7.14-(b) montre que l'épaisseur en silicium dépend du rapport S/V, mais augmente aussi avec la teneur en bore du verre. Cela n'est pas surprenant car, bien que c_{Si}^* soit constant (dans les expériences comme dans les simulations), les équations 2.3 et 7.5 montrent que la valeur de EE_{Si}^* dépend non seulement du S/V mais aussi de la teneur en silice initiale.

La figure 7.15 compare les temps caractéristiques des cinétiques du silicium et du bore prédites par les simulations à celles issues des cinétiques expérimentales. Les temps numériques ont été déterminés en ajustant l'évolution des concentrations en espèces dissoutes avec une loi cinétique du premier ordre, comme il a été fait pour les expériences (éq. 2.2). Le temps caractéristique de la cinétique du silicium est lié à la saturation de la concentration de cette espèce, alors que pour les espèces solubles, il relève du blocage de l'altération. Les échelles de temps sont données en nombre de jours pour les temps expérimentaux et en nombre de pas de calcul pour les simulations. Les variations des temps numériques et expérimentaux sont parallèles. Ils décroissent de presque deux ordres de grandeur lors que l'on passe

des verres contenant 10 % d'oxyde de bore à ceux qui en contiennent 25 %. C'est la conséquence directe de l'augmentation de la teneur en espèces solubles dans les verres. On remarque aussi que dans les simulations les temps caractéristiques du silicium et du bore sont proches aux faibles teneurs en bore. En revanche, pour des valeurs plus élevées (vers $x = 18$), la constante de temps du bore devient 2 à 3 fois plus grande que celle du silicium. Cela traduit le fait que la restructuration du gel devient de plus en plus difficile à mesure que le verre est de composition riche en bore. Cet effet n'est pas observé expérimentalement, mais il faut rappeler que la précision sur les constantes de temps expérimentales est faible.

Enfin, si l'on attribue la valeur de 2.5 secondes comme temps élémentaire des simulations (il s'agit de l'intervalle entre deux pas calcul), on obtient le recouvrement des courbes numériques et expérimentales, dans la même échelle de temps. Ce résultat est capital, puisqu'il établit une correspondance directe entre le pas de temps MC et le temps réel. On peut alors en tirer les fréquences de dissolution de chacune des espèces du verre : $w_1 = 4\ 10^{-3}\ s^{-1}$, $w_2 = 4\ 10^{-4}\ s^{-1}$, $w_3 = 4\ 10^{-5}\ s^{-1}$, $w_c = 4\ s^{-1}$.

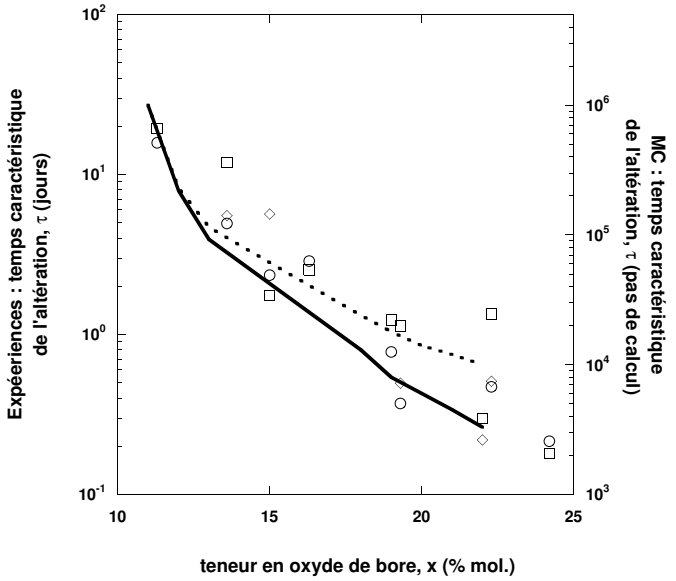

Fig. 7.15 – Comparaison des constantes de temps prédites par les simulations et mesurées expérimentalement sur les verres de la série Ia altérés à 1 cm^{-1}. Les temps numériques sont représentés sous forme de courbes pleines (Si) ou en pointillés (B). Ils sont comparés aux constantes de temps expérimentales du Si (◯), B (□) et Na (◊).

7.3.2 Morphologie du gel d'altération

Comparons maintenant les prédictions des simulations effectuées en régime statique avec celles des mesures expérimentales. On a vu au chapitre 3 qu'il est difficile de mesurer la distribution des espèces S^n du silicium dans le gel, lorsque l'altération est insuffisante. En effet, le signal des silicium du gel ne peut être distingué de celui des silicium du verre, ce qui ne permet pas la déconvolution des signaux de RMN. La

comparaison entre simulations et expériences ne peut donc porter que sur le verre 56/22/22. On sait de la figure 3.5 que, pour un verre altéré à cœur et qui ne contient donc plus que silicium, la proportion d'espèces S^3 est de 20 % contre 80 % d'espèces S^4. Ces valeurs ne se comparent pas bien avec celles issues des simulations, puisque pour le même verre, on tire de la figure 7.8 la distribution suivante : 5.0 (S^1), 13.4 (S^2), 31.2 (S^3) et 50.4 (S^4).

Toutefois, les simulations prédisent qualitativement que le gel est majoritairement constitué de silicium S^3 et S^4. La mauvaise comparaison avec notamment la proportion d'espèces S^4 des verres réels signifie que le gel numérique n'est pas assez densifié. Il est probable que la différenciation des rapports w_1/w_2 et w_2/w_3 améliorerait la comparaison (on peut penser à modifier la valeur de w_3 dont on sait l'influence sur la morphologie du gel). Une autre piste pour accélérer la densification du gel est de prendre en compte une diffusion limitée du silicium dissous (cf. ch. 8). Lorsque la comparaison sera quantitative, on pourra utiliser les données numériques pour prédire la distribution de la spéciation du silicium dans des verres, pour différentes compositions et à à différentes échéances temporelles. Cela est particulièrement utile lorsque le verre réel n'est pas assez altéré et que la mesure directe de RMN ne distingue pas les signaux des couches de verre non altéré et de gel (verre partiellement altéré).

Comparons maintenant les prédictions des simulations avec les résultats obtenus par SAXS au chapitre 3 sur le verre 58/21/21 altéré à 20 cm^{-1}. La porosité MC surestime largement la valeur expérimentale (40 % contre 20 %). Il en est de même pour les valeurs comparées des surfaces spécifiques (500 contre 100 m^2/g). En ce qui concerne la porosité, on peut penser que la différence provient du fait qu'en réalité le silicium dissous rebouche plus efficacement les cavités laissées par le départ des espèces solubles. L'analyse effectuée en annexe relie la diminution de la porosité à une augmentation du retrait ou bien à une diminution de la profondeur d'altération. Dans ces conditions, la diminution de la surface spécifique suit. Un moyen de satisfaire ces conditions est de revenir sur l'hypothèse du redépôt uniforme à l'interface.

On peut dégager les limites suivantes qui contribuent à la surestimation des porosité et surface spécifique par les simulations :

- dans les simulations, la porosité est calculée en fraction molaire de l'eau présente dans une tranche de gel donnée, alors que dans les expériences de diffusion, cette grandeur est une fraction volumique,
- il est probable que la rugosité à l'échelle atomique, qui n'est pas accessible à la mesure de SAXS pour le calcul de la surface spécifique poreuse de gel, contribue à ce que les simulations surestiment Σ,
- on peut également dire que les pores sont en réalité plus lisses que ne le prédisent les simulations, probablement en raison de mécanismes locaux de restructuration des pores. La conclusion est identique à celle issue de la comparaison avec la RMN : les simulations ne conduisent pas à un gel suffit densifié. Faut-il y voir une paramétrisation pas encore optimale (réduisons la valeur de w_3) ou une modélisation incomplète de la réactivité du gel ?

Enfin, il a été mentionné au chapitre précédent, la possibilité d'effectuer une simulations du facteur de structure du gel au sens de la diffusion des rayons X

à partir des morphologies générées par les simulations. Malheureusement, les facteurs de structure numériques, bien que prédisant des régimes de Porod aux basses et hautes valeurs de q, ne se comparent pas bien avec les facteurs de structure expérimentaux. La raison est que des corrélations de taille apparaissent dans les échantillons numériques (la taille des pores est même ordre de grandeur que la section de la boîte de simulation).

7.4 Conclusion de chapitre

Ce chapitre avait pour but d'étudier et de fixer les paramètres du modèle d'altération des verres borosilicatés. Plusieurs résultats se dégagent de cette étude :

- il faut introduire une hiérarchie pour ces paramètres si l'on veut reproduire le blocage de l'altération,
- le degré final d'altération résulte de la compétition de deux effets opposés : perte des espèces solubles (selon un mécanisme de percolation de sous-réseau) et vitesse de reconstruction du gel (hydrolyse et recondensation du silicium),
- il est possible d'ajuster les quatre paramètres MC pour reproduire quantitativement les cinétiques expérimentales du chapitre 3, quelles que soient la teneur en bore et les valeurs du rapport S/V,
- une fois la paramétrisation validée, les simulations numériques constituent un outil très commode pour prédire l'évolution et les variations de la morphologie du gel d'altération, surtout lorsqu'il est peu développé,
- il a été montré que le pas de temps des simulations correspondait à 2.5 secondes. Ce résultat est capital puisque notre modélisation n'intègre pas originellement cette correspondance.

En revanche, plusieurs objections peuvent être apportées quant au domaine de validité de ce modèle. La morphologie des gels numériques ne se compare pas bien avec les résultats expérimentaux du chapitre 3. En effet, les simulations surestiment la surface spécifique de gel (d'un facteur 5 environ), ainsi que la porosité (d'un facteur 2). De même, les simulations ne reproduisent pas quantitativement la distribution des espèces S^n du silicium dans le gel, car elles favorisent trop les espèces de basse connectivité. Ces deux effets sont probablement dus à la modélisation imparfaite de la restructuration du gel. Cela étant, les simulations prédisent qualitativement la variation de la morphologie en fonction de la composition du verre ainsi que son évolution avec le temps. Ce qui est un atout lorsqu'il n'est expérimentalement pas possible d'accéder simplement à la morphologie des gels.

Ensuite, le modèle présenté au chapitre précédent ne distingue pas la réactivité du bore et du sodium. Dans les verres enrichis en sodium, le présent modèle prédit l'augmentation de la vitesse initiale avec la teneur en sodium (fig. 4.1-(a)), mais pas celle du degré d'altération (fig. 4.1-(b)). Pour les verres $100-2y/2y-x/x$ (fig. 3.3), ni les simulations sur réseau octaédrique, ni les simulations actuelles ne reproduisent la variation expérimentale. Dans le premier cas, les simulations ne prédisent pas de variation du degré d'altération avec x ; dans le second cas, le degré d'altération augmente continûment avec la teneur en bore. Un effort est donc à fournir quant à la modélisation du sodium (et de la même manière du calcium) dont la prise en compte

en tant que compensateur de charge n'est pas satisfaisante. On pourrait améliorer cette description en introduisant une différence de réactivité du sodium par rapport au bore ou en imaginant un modèle d'interdiffusion (les travaux de Boksay *et al.* sont un bon point de départ pour ce faire [Boksay et al., 1968]). Une dernière possibilité serait d'affecter au bore une réactivité variable selon qu'il est compensé ou non par un sodium.

Chapitre 8

Quelques extensions au modèle de base

Ce chapitre part du modèle d'ordre zéro présenté dans les deux chapitres qui précèdent. Certaines de ses limites ont été identifiées : elles concernent soit les hypothèses de départ du modèle (et en particulier celles sur la diffusion), soit la comparaison avec les expériences de la première partie du manuscrit (morphologie du gel). Le but de cette partie est donc de proposer des extensions qui améliorent notre description du système « verre + gel » sur plusieurs points.

Les résultats de ce chapitre ont une vocation essentiellement qualitative, étant donné que l'introduction de nouveaux paramètres impose de réoptimiser l'ensemble des paramètres du modèle, nouveaux comme anciens. Si la nouvelle paramétrisation est jugé satisfaisante, il faudra dans des travaux ultérieurs rechercher un jeu de paramètres dont les valeurs permettront une comparaison plus quantitative entre les simulations et les expériences.

Nous sommes d'abord revenus sur l'hypothèse que le silicium diffusait infiniment rapidement dans le liquide. Nous montrerons comment la correction de cette hypothèse préliminaire peut conduire à améliorer la prédiction des surfaces spécifiques et de la porosité du gel, que les simulations surestiment pour l'instant.

Une deuxième section est consacrée à la modélisation des éléments durcisseurs. Il ne s'agit pas à proprement parler d'une extension au modèle de base, puisque celui-ci inclut la possibilité d'introduire de tels éléments. Cependant, comme nous le verrons, l'introduction d'un élément peu soluble supplémentaire augmente fortement le nombre de paramètres à optimiser simultanément. Cette section introduit un seul paramètre supplémentaire afin modéliser l'effet d'un élément durcisseur sur l'altération. Les prédictions des simulations sont ensuite comparées aux résultats du chapitre 5, et en particulier ceux concernant le zirconium.

Enfin, une troisième partie modélise l'influence de la consommation du silicium dissous en solution, qui pourraît être causée par exemple par la formation de phases secondaires ou encore par un débit sortant de silicium (conditions Soxhlet).

8.1 Introduction d'un gradient de concentration en silicium dans le gel

Le modèle de base de nos simulations suppose que le silicium dissous diffuse de manière infiniment rapide dans le liquide. En conséquence de quoi, la concentration en silicium est uniforme dans tout le liquide et il y a équiprobabilité de redépôt sur toute l'interface gel-eau. Comme la prise en compte explicite de la diffusion par une marche aléatoire de chaque silicium dissous est rédhibitoire du point de vue du temps de calcul et de l'espace mémoire, nous nous proposons d'étudier macroscopiquement l'effet de la diffusion, en introduisant un gradient de concentration en silicium dans la solution interstitielle du gel. Il permet de rendre compte du fait que les silicium qui sont dissous en profondeur diffusent un certain temps dans le gel, en raison de la tortuosité des pores, avant de pouvoir atteindre la solution extérieure. On s'attend ainsi à ce que la concentration locale en silicium dissous (et donc le flux de redépôt) soit d'autant plus importante que le gel est étendu et que l'on se situe loin de sa surface externe.

8.1.1 Présentation du modèle

Le gradient de concentration en silicium dissous dans le gel est choisi de manière très simple :

$$c(z) = c_0(1 + \frac{z - z_0}{l_d}) \tag{8.1}$$

où $c(z)$ est la concentration en silicium dans la couche poreuse de gel repérée par sa position z dans le gel. c_0 est la concentration en silicium dissous dans la solution lixiviante, *i.e.* à l'extérieur du gel. c_0 sature à c^* lorsque les flux de dissolution et de redépôt se compensent. Dans cette équation, z est compris entre z_0, qui sépare la première couche du gel de la solution lixiviante, et z_{max} qui correspond à la position du front aqueux à l'intérieur du verre. l_d est la longueur de diffusion du silicium dissous, caractéristique du gradient de concentration. Hormis l_d, toutes les variables de l'équation 8.1 varient avec le temps t, du moins jusqu'au blocage de l'altération. À chaque instant, la valeur maximale de $c(z)$ est atteinte pour $z = z_{max}$. Si l'on prend $l_d = \infty$, ou du moins $l_d \gg (z^\infty_{max} - z^\infty_0)$, on retrouve une concentration uniforme.

Le choix de ce profil pour le gradient de concentration respecte plusieurs contraintes. D'abord, que la concentration du silicium dissous augmente avec la profondeur z du gel. On observe en effet sur la figure 7.6 que la partie externe du gel est plus réticulée que sa partie profonde. Par suite, la connectivité moyenne des silicium situés en profondeur est plus faible que celle des silicium des premières couches de gel. La hiérarchie des paramètres de dissolution du silicium assure alors que plus un silicium est situé en profondeur dans le gel, plus il est fragile. Il est donc raisonnable de supposer que le flux de dissolution en silicium croît au fur et à mesure que l'on pénètre dans le gel.

Ensuite, la conservation du nombre total de silicium présents en solution à chaque pas de temps impose une condition sur c_0 :

$$V \times c_0 + S \int_{z_0}^{z_{max}} \phi(z) c_0 (1 + \frac{z - z_0}{l_d}) = N_{diss} \tag{8.2}$$

avec S la section du verre, V le volume de la solution, N_{diss} le nombre total de silicium dissous en solution et $\phi(z)$ la porosité de la tranche de gel repérée par sa position z. Si l'on suppose que la porosité du gel varie peu, alors on obtient alors :

$$c_0(V + V_p(1 + \frac{E_{gel}}{2l_d})) = N_{diss} \tag{8.3}$$

où $V_p = SE_{gel}\phi$ est le volume poreux du gel et $E_{gel} = (z_{max} - z_0)$ son épaisseur.

Ainsi, plus les valeurs de l_d sont faibles, c'est à dire que la diffusion est lente, plus la concentration « mesurable » dans la solution extérieure sera faible. Par continuité, on s'attend à obtenir une concentration à saturation en silicium, c^*, inférieure à sa valeur nominale telle qu'elle a été fixée au chapitre précédent. On voit donc que pour mesurer des valeurs c^* comparables à celles des expériences, il faut modifier la paramétrisation $\{w_n, w_c\}$ du silicium.

On peut ensuite s'interroger quant au réalisme d'imposer des concentrations plusieurs fois supérieures à c^* dans les couches profondes du gel. Par exemple, avec une longueur de diffusion de 150 *nm* et une épaisseur de gel de 800 *nm* (*vide infra*), on obtient des concentrations dans le gel, qui varient de c^* pour $z = z_0$ à $5.3 \times c^*$ pour $z = z_{max}$. Ces valeurs de sursaturation pourraient-elles seulement se justifier par une augmentation locale du pH ?

Dans toutes les simulations de cinétiques dont il est question par la suite, on vérifie que l'introduction d'un gradient de concentration conduit bien au blocage de l'altération.

8.1.2 Effet de l_d sur l'épaisseur de la couche altérée

Le tableau 8.1 montre l'effet de l_d sur l'épaisseur de gel altéré (E_{gel}), le temps nécessaire pour obtenir le blocage (t_{bloc}) et la vitesse initiale d'altération (v_0). L'épaisseur de gel fournie ici correspond à la quantité $(z_{max} - z_0)$ prise à $t = 100 \times t_{bloc}$. La première chose à remarquer est que E_{gel} et t_{bloc} diminuent notablement avec l_d. La vitesse initiale ne dépend naturellement pas du gradient de concentration en silicium, puisqu'aux temps courts, la concentration en silicium est trop faible pour jouer un rôle dans l'altération. La diminution de t_{bloc} avec l_d s'explique par une restructuration plus intense dans les couches profondes du gel : plus le flux de redépôt est intense, plus la connectivité moyenne des silicium redéposés augmente et plus tôt intervient la fermeture des canaux de percolation. Écrivons une loi cinétique du premier ordre pour décrire l'évolution de E_{gel} :

$$E_{gel} = E_{gel}^{\infty}(1 - e^{-t/t_{bloc}})$$

aux temps courts cette équation devient :

$$\lim_{t \to 0} \frac{dE_{gel}}{dt} \equiv v_0 = \frac{E_{gel}^{\infty}}{t_{bloc}}$$

et l'on voit bien qu'à v_0 constant, une diminution de t_{bloc} s'accompagne nécéssairement d'une diminution de E_{gel}^{∞}. Plus le redépôt est intense, plus le blocage intervient tôt et l'épaisseur de gel est réduite.

l_d (nm)	30	60	150	300	600	∞
E_{gel} (nm)	430	570	790	1130	1670	2595
t_{bloc} (pas de calcul)	1400	2000	2700	3300	4800	6000
v_0 (u.a.)	1.45	1.50	1.49	1.49	1.49	1.48

Tab. 8.1 – Variations de l'épaisseur de gel finale, du temps de blocage de l'altération et de la vitesse initiale d'altération en fonction de l_d sur le verre 60/20/20 altéré à 10 cm^{-1}.

8.1.3 Effet de l_d sur la porosité

Le tableau 8.2 donne l'évolution de la porosité et de la spéciation en silicium pour deux valeurs de l_d. La porosité est la fraction de molécules d'eau présentes aux nœuds du réseau de gel. Une concentration uniforme conduit à une porosité de l'ordre de 40 %, qui correspond à la proportion d'espèces solubles du réseau covalent. L'utilisation d'un gradient amène à une porosité plus faible, de l'ordre de 25 %. Cette diminution de la porosité avec l_d doit être mise en relation avec la spéciation du silicium dans le gel. Le verre altéré avec un $l_d = 150$ nm présente une distribution des espèces S^n qui favorise les silicium les plus connectés. Cette observation confirme qu'une diffusion limitée de Si dans le gel accélère la maturation du gel.

	t/t_f	porosité	S^1	S^2	S^3	S^4
$l_d = \infty$	1	39.5	7.9	20.7	35.5	46.8
	100	40.6	3.8	10.1	23.3	61.8
$l_d = 150$ nm	1	27.1	4.0	13.6	30.5	51.9
	100	23.2	1.3	4.5	17.7	76.5

Tab. 8.2 – Évolution de la porosité du gel et de la spéciation du silicium pour deux valeurs de l_d. Il s'agit du verre 60/20/20 altéré à 10 cm^{-1}.

La figure 8.1 présente le profil de porosité dans la couche altérée dans le cas $l_d = \infty$ et $l_d = 150$ nm obtenu à $t = 100 \times t_{bloc}$. On remarque qualitativement que le profil obtenu avec un gradient est plus uniforme que celui simulé sans utilisation de gradient. On vérifie aussi que les épaisseurs de gel sont différentes. Il est en outre intéressant de remarquer que les deux profils de porosité se stabilisent à la valeur de 20 % à l'interface entre le gel et la solution lixiviante. Cette valeur, déjà observée dans d'autres simulations [Devreux et al., 2004], pourrait correspondre à un gel dont la restructuration serait complète.

En outre, le lecteur aura remarqué que sur la figure 8.1-(a), la porosité croît de 20 % à 60 % au fur et à mesure que l'on s'enfonce dans le gel. À mi-profondeur, la porosité dépasse la valeur de 40 %. Ce résultat est important puisqu'il signifie que

les pores de la deuxième moitié du gel sont en majorité connectés entre eux puisque la porosité de cette deuxième moitié de gel est au delà du seuil de percolation du réseau de sites tétraédriques. Si un tel profil de porosité était avéré, on imagine aisément que l'adhérence du gel à la surface de verre est faible. La porosité obtenue avec un gradient de concentration (fig. 8.1-(b)) ne dépasse jamais 40 % : on s'attend à une majorité de pores fermés dans le gel.

Enfin, nous constaterons qu'une concentration uniforme de silicium dissous dans le gel conduit à un gradient de porosité, alors qu'un gradient de concentration de silicium dissous conduit à une porosité (presque) uniforme !

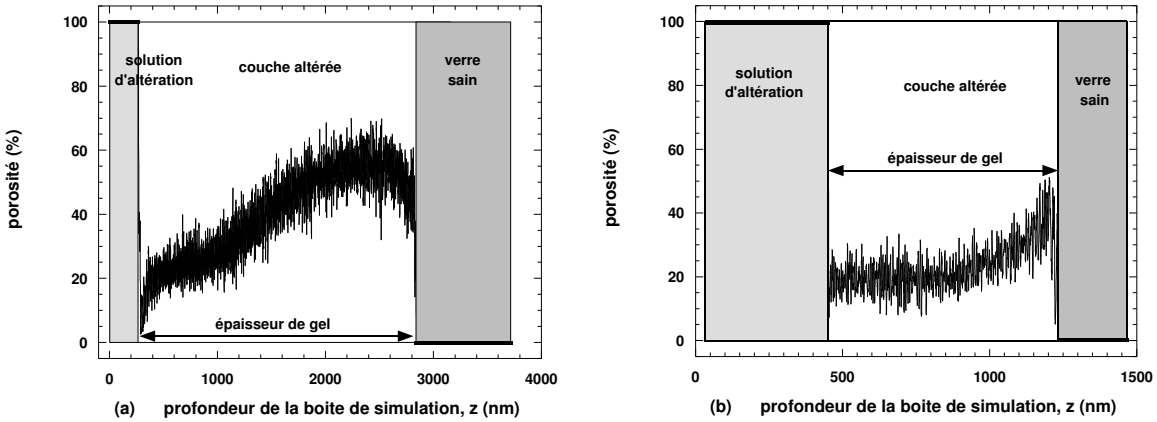

Fig. 8.1 – Variation de la porosité avec la profondeur de gel pour le verre 60/20/20 altéré à 10 cm^{-1} dans le cas $l_d = \infty$ (a) et $l_d = 150\ nm$ (b). Ces profils sont extraits à $t = 100 \times t_{bloc}$.

8.1.4 Effet de l_d sur la surface spécifique

La figure 8.2 montre l'évolution de la surface spécifique du verre au cours de son altération, avec ou sans gradient de concentration en silicium dans le gel. La surface spécifique du verre est calculée en utilisant l'équation 7.4.

Les deux courbes suivent la même évolution : d'abord une très forte augmentation de la surface spécifique de gel jusqu'au moment du blocage, puis une lente décroissance au delà. La figure 8.2-(a) montre que l'utilisation d'un gradient de concentration conduit à une saturation plus rapide en silicium dissous que dans le cas où la concentration est uniforme [1]. Ce résultat est attendu en raison de la diminution de la concentration à saturation de silicium prédite par l'équation 8.3 aux faibles valeurs de l_d. On observe en outre que la porosité totale avec un gradient fini est inférieure à celle obtenue avec un gradient infini. Preuve que la densification est plus efficace lorsque l'on tient compte d'une diffusion limitée en silicium dans le gel. Concernant les surfaces spécifiques (fig. 8.2-b), une diminution de la surface spécifique est aussi constatée. Le fait que les surfaces spécifiques prédites par les simulations sont parallèles aux temps longs de l'altération montre bien le fait qu'après blocage la diminution de la surface spécifique est indépendante de la concentration

[1] D'après l'analyse effectuée au chapitre précédent autour de la figure 7.9

du silicium dans le gel. Le mécanisme de maturation isovolumique des pores, qui a déjà évoqué, en est le responsable.

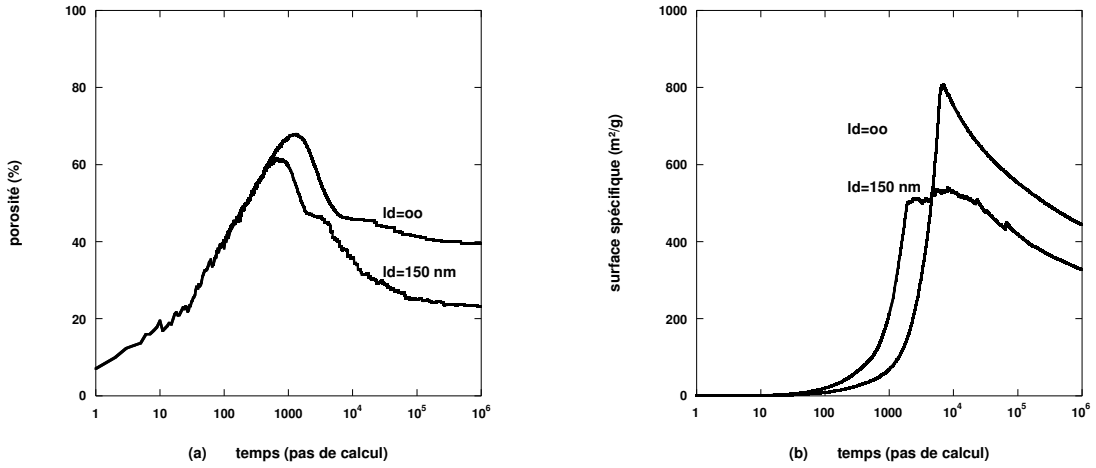

Fig. 8.2 – Évolution de la porosité (a) et de la surface spécifique totale (b) du verre 60/20/20 altéré à 10 cm^{-1} pour $l_d = \infty$ et $l_d = 150$ nm.

La diminution de la surface spécifique après blocage provient de la reconstruction du gel par des mécanismes de fusion des pores. En effet, on observe une disparition des pores les plus petits (ceux dont le diamètre moyen est inférieur à 3 nm) au bénéfice des plus importants. Ceci est compatible avec l'évolution de la distribution des espèces de silicium qui prévoit la disparition des espèces les moins connectées. Favoriser la stabilité des espèces impose l'obtention de pores de plus grande taille et les moins rugueux possibles. Ce mécanisme est indépendant, dans ce modèle, du paramètre l_d, car il obéit à la maturation isovolumique des pores fermés. On peut s'interroger sur le temps caractéristique de ce phénomène de fusion des pores. Dans les simulations, il est directement lié à w_3. Dans la réalité, il n'a jamais été mesuré. Pour ce faire, il serait intéressant de déterminer l'évolution aux temps long de la surface spécifique d'un verre bloqué et de la comparer à celle des prédictions Monte Carlo .

8.1.5 Vers une comparaison avec des expériences

L'introduction d'un gradient de concentration en silicium conduit à un meilleur accord avec la morphologie expérimentale du gel, particulièrement en ce qui concerne la prédiction de la porosité. En effet, pour le verre 60/20/20 altéré à 10 cm^{-1}, on trouve une porosité totale de 25 % si l'on utilise un gradient contre 40 % sans gradient. Les expériences de SAXS du chapitre 3 donnent une porosité de 20 % pour le verre de composition nominale 58/21/21 altéré à 20 cm^{-1}. La diffusion limitée du silicium dissous joue donc un rôle important dans la reconstruction du gel.

Un autre point intéressant de ce modèle est qu'il permet de prédire l'absence ou la présence d'un gradient de porosité dans le gel selon les valeurs du seul paramètre l_d.

En ce qui concerne les surfaces spécifiques finales, l'utilisation d'un gradient

diminue la valeur de Σ, mais on reste encore bien au dessus de l'ordre de grandeur expérimental (400 contre 100 m^2/g). La densification du gel par le gradient de concentration n'est donc pas un mécanisme suffisant pour réduire la surface spécifique du gel. Il en est de même après le blocage, lorsque la maturation isovolumique prend le relais pour décrire l'évolution du gel aux temps longs de l'altération.

On peut songer à améliorer ce modèle de diffusion limitée sur deux points. Premièrement, nous avons supposé que la longueur de diffusion, l_d, était indépendante de la tortuosité et de l'étroitesse des chemins de diffusion. On pourrait donc chercher des formes plus adaptées pour le profil de concentration en silicium, qui tiendrait compte de la porosité locale dans la tranche z de gel. Ensuite, il faut remarquer que la gestion actuelle des silicium dissous du gel est irréaliste au moment du blocage, puisque l'on passe brutalement d'une situation où le silicium est surconcentré dans le gel à une situation où l'on considère qu'il y a saturation en silicium dans toute la zone de porosité fermée (cette condition est nécessaire à la maturation isovolumique).

Nous avons dit en début de section que l'inclusion explicite de la diffusion du silicium dissous par marche aléatoire était techniquement peu réalisable. Pourtant, il ne serait pas inintéressant d'étudier ses effets sur l'évolution morphologique de tranches de gel de volume limité, plutôt que sur tout le volume du gel, puisque c'est la taille du système qui est limitante. On en tirerait peut-être des idées plus précises sur la manière d'intégrer la diffusion dans une modélisation empirique comme celle du gradient de concentration ?

8.2 Introduction d'un élément durcisseur tétracoordiné

Cette partie modélise l'effet d'un élément durcisseur de réseau tétracoordiné introduit en substitution du silicium. Les prédictions des simulations concernent les cinétiques et la morphologie et sont comparées aux résultats du chapitre 5 obtenus avec le zirconium. Nous n'avons pas envisagé de comparer les simulations aux expériences effectuées sur l'aluminium, puisqu'il a été montré que, dans nos conditions opératoires, l'effet « durcisseur » de l'aluminium s'ajoute à celui de la précipitation de phases secondaires dont le modèle ne tient pas (encore) compte.

Nous avons expliqué au chapitre 6 en quoi l'introduction d'un élément en coordinence six, c'est le cas du zirconium, dans notre modélisation structurale du verre pose problème : la topologie de notre réseau impose de compenser la présence de chaque élément hexacoordiné par la rupture de deux liaisons. Dans la structure actuelle de notre modèle, il n'est pas envisageable d'introduire des éléments en cordinence six. On sait donc d'emblée que la comparaison entre simulations et expériences sera qualitative.

8.2.1 Présentation du modèle

L'élément durcisseur, que l'on appelera Y, est placé aux nœuds du réseau de sites tétraédriques avec les mêmes règles que pour Si et B (cf. ch. 6). On ne l'autorise à posséder des NBO (contrairement à Si), ni à réduire sa connectivité (contrairement à B). En outre, on suppose que les unités $[YO_{4/2}]$ sont neutres électriquement. Cette

hypothèse signifie simplement que l'on ajouté le nombre nécessaire d'ions compensateurs pour réaliser la neutralité.

En tant qu'espèce faiblement soluble, la réactivité de Y est décrite par un flux de dissolution et un flux de redépôt à l'interface eau-gel. Par ailleurs, de la même manière que pour Si, les probabilités de dissolution de Y dépendent de sa configuration à l'interface. Sa probabilité de redépôt est choisie proportionnelle à sa concentration en solution. Le préfacteur de proportionnalité est $w_c(Y)$. Il est *a priori* distinct du préfacteur $w_c(Si)$ du silicium.

Deux espèces peu solubles apparaissent maintenant à l'interface : Si et Y. Le nombre de configurations possibles augmente d'autant qu'il faut tenir compte des liaisons croisées $Si-O-Y$ en plus des liaisons $Si-O-Si$ et $Y-O-Y$. Pour chacune des espèces Si ou Y, on est conduit à 9 paramètres de dissolution indépendants (contre seulement 3 en l'absence de Y !). Il a été décidé de réduire ce nombre de degrés de liberté en introduisant un paramètre, f, qui modélise le caractère durcisseur de Y sur les liaisons dans lesquelles il est impliqué. On écrit alors les probabilités suivantes :

$$W_{Si}(n,m) = f^m \times w_{n+m} \tag{8.4a}$$
$$W_{Al}(n,m) = f^{m+1} \times w_{n+m} \tag{8.4b}$$

où W est la probabilité de dissoudre l'atome courant étant donné son nombre de voisins Si (n) et Y (m). Les probabilités élémentaires, w_n, renseignent sur l'énergie à apporter pour dissoudre un silicium retenu par les n silicium de son voisinage. Le paramètre f peut être compris comme la correction à apporter lorsque l'on passe d'une liaison $Si-O-Si$ à une liaison $Si-O-Y$ en substituant un Si par un Y. Pour que Y soit considéré comme un élément durcisseur et qu'il rigidifie les liaisons dans lesquelles il est impliqué, f doit être pris inférieur à 1. Enfin, le lecteur aura constaté qu'à environnement identique, on a $W(Y) = f \times W(Si)$: on modélise ainsi le fait que Y est moins facile à dissoudre que Si. Ce choix des probabilités de dissolution et de redépôt pour Si et Y fait que l'on est conduit à des relations très semblables à celles des équations 6.1, 6.2, 6.3 du chapitre 6 pour prédire respectivement la cinétique d'extraction, la vitesse initiale et la concentration à saturation.

Le tableau donne les paramètres de dissolution utilisés pour les simulations de cette partie (tab. 8.3) : $\{w_1, w_2, w_3, f\} = \{10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-1}\}$. Les paramètres de redépôt de Si et Y sont pris égaux à 10 tous les deux.

8.2.2 Prédictions du modèle

Nous avons simulé l'altération des verres de la composition suivante : $70 - y/15/15/y$, où y est la quantité d'élément Y substitué à mole à mole à Si. Les altérations se sont déroulées à 20 cm^{-1}. Ce faisant, on se place dans les conditions de la partie 5.1.1.

La figure 8.3-(a) montre que la vitesse d'altération diminue linéairement avec l'introduction de Y. On sait que la vitesse initiale d'altération résulte de la teneur en espèces solubles du verre. À teneur constante en bore, ce sont les silicium les plus

		Si : n			
		0	1	2	3
Y : m	0	1	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
	1	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	0
	2	10^{-4}	10^{-5}	0	0
	3	10^{-5}	0	0	0

Tab. 8.3 – Probabilités de dissolution W de Si en fonction du nombre de voisins Si (n) ou Y (m). On a *a priori* 9 paramètres indépendants à fixer. L'équation 8.4 réduit à 4 ce nombre de paramètres, à savoir les 3 w_n, dont les valeurs sont celles du chapitre précédent, et $f = 0.1$. On obtiendrait les probabilités de dissolution W de Al en multipliant encore une fois les éléments de ce tableau par f.

fragiles qui s'imposent, c'est à dire ceux qui sont les moins connectés. L'introduction de Y, espèce moins soluble que Si, diminue d'une part, la proportion des Si faiblement connectés et d'autre part, la vitesse de dissolution moyenne de ces silicium faiblement connectés, puisqu'ils peuvent statistiquement avoir un Y dans leur voisinage voisin (cf. tab. 8.3) : la vitesse d'altération du verre s'en ressent.

La figure 8.3-(b) met en évidence la diminution progressive de la concentration à saturation en silicium avec la teneur en élément Y. Comme précédemment cet effet s'interprète avec l'augmentation du nombre de liaisons $Si - O - Y$, qui sont plus dures que les liaisons $Si - O - Si$. Une cause plus subtile est que le nombre de silicium à l'interface diminue avec y, puisque la surface du gel se partage entre les deux espèces Si et Y. Par suite le flux de silicium dissous est réduit (cf. section 7.1.1) et la concentration à saturation suit. En réalité, l'effet de la surface est difficile à quantifier lorsque $f = 0.1$, car l'extension de l'interface dépend de la valeur de y. Si l'on prend $f = 1$, cette effet est flagrant, car ni l'extension de l'interface ni la concentration en bore dissous ne varient alors que c^*_{Si} diminue fortement avec y (et on a $c^*_Y = 10^{-4} - c^*_{Si}$).

Les variations de la concentration en bore montrent une augmentation entre $y = 0$ et $y = 8$, puis une diminution au delà. Au maximum de la courbe ($y = 8$), la concentration en bore dissous est double de la concentration en l'absence de Y. À $y = 30$, la concentration de bore dissous est devenue inférieure à celle obtenue avec $y = 0$. L'explication de ce phénomène a déjà été avancée au chapitre 5 à propos de l'altération des verres au zirconium. L'augmentation de la profondeur d'altération provient du fait qu'à faible teneur en Y, c'est la reconstruction du gel qui est principalement ralentie (suite à un redépôt moins efficace). En revanche, aux fortes teneurs en Y, le verre est devenu massivement plus insoluble (cf. les vitesses initiales d'altération et les concentrations finales de silicium), suite à la réduction importante du flux de dissolution.

La figure 8.4 prédit les variations de la porosité et de la surface spécifique de gel pour les verres à teneur variable en élément Y. La porosité augmente de 27 % à 35 % de $y = 0$ à $y = 10$ puis diminue lentement pour atteindre 32 % lorsque $y = 30$. La surface spécifique obéit à la même tendance, en plus marqué, puisque Σ passe de

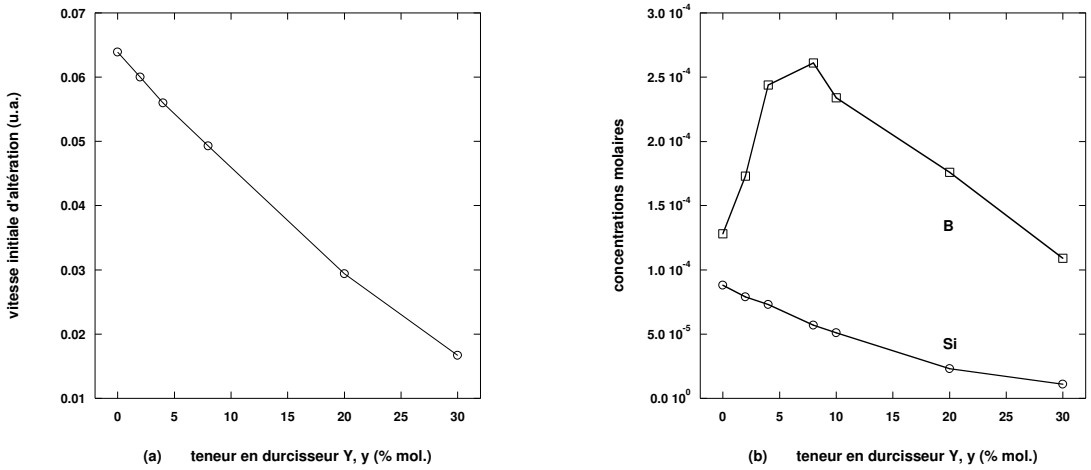

Fig. 8.3 – Variation de (a) la vitesse initiale d'altération et (b) des concentrations à saturation de silicium (◯) et de bore (□) en fonction de la teneur en élément durcisseur tétracoordiné.

350 à 480 m^2/g de $y = 0$ à $y = 10$ et diminue ensuite jusqu'à égaler 440 m^2/g pour $y = 30$. Qualitativement, l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique en présence de Y montre bien que la densification du gel (et donc le lissage des pores) est moins efficace en présence de Y.

8.2.3 Comparaison avec les expériences

Qualitativement, on retrouve la tendance décrite dans le cas des altérations avec le zirconium, à savoir un ralentissement continu de l'altération et une profondeur d'altération qui varie selon une courbe en cloche. Il est alors intéressant alors de comparer la position du maximum dans les simulations et dans les expériences. Dans le cas des altérations réelles sur verre au zirconium, on trouve $y = 5$. Les simulations donnent $y = 8$. La coordinence 6 de Zr contribue évidemment à déplacer la position du maximum vers des teneurs plus faibles en élément durcisseur. Ainsi, avant de passer à une optimisation du paramètre f [2] afin de reproduire les chutes de vitesse et les profondeurs d'altération observées expérimentalement sur les verres au zirconium, il est important d'arriver à prédire la bonne position du maximum d'altération expérimentalement observée à $y = 5$.

On peut soit chercher un moyen de modéliser de façon plus réaliste la structure d'un verre où l'on a un mélange d'éléments tétra- et hexacoordinés, soit envisager un effet « longue portée » en rigidifiant des silicium de la deuxième sphère de coordination de Y.

Il est ensuite intéressant de comparer qualitativement les prédictions sur la surface spécifique et la porosité du gel aux valeurs mesurées sur les verres au zirconium (cf.

[2]Cela n'a pas été montré ici, mais la variation du paramètre f, tant qu'il reste inférieur à 1, conduit toujours à la courbe en cloche centrée sur $y = 8$ pour la prédiction du degré final d'altération. Lorsque f tend vers 1, la courbe s'aplatit ; lorsque f tend vers 0, l'amplitude de la courbe augmente.

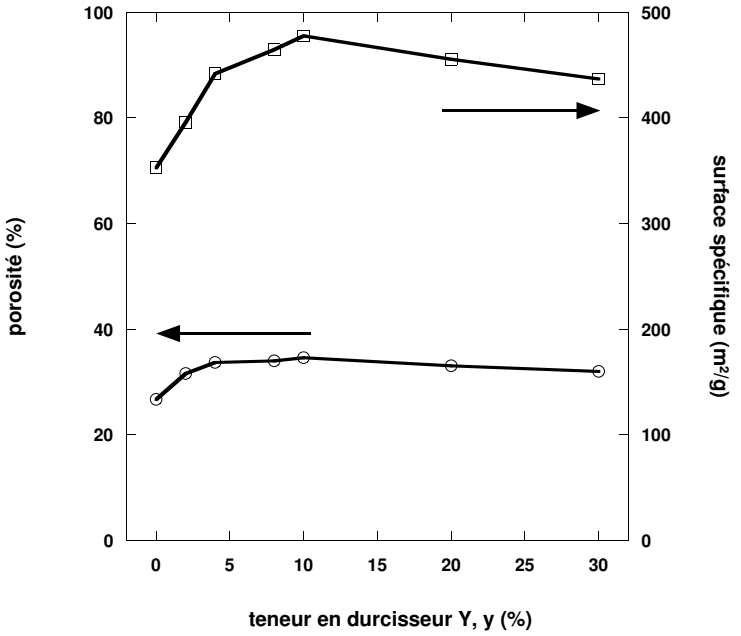

Fig. 8.4 – Variation de la porosité et de la surface spécifique totale du gel en fonction de la teneur en élément durcisseur y pour les verres de composition $70 - y/15/15/y$ altérés à 20 cm^{-1}.

ch. 5.1.2). Les simulations confirment l'augmentation de ces grandeurs lorsque l'on ajoute Y en proportion croissante de $y = 0$ jusqu'à $y = 10$. Cependant, les valeurs prédites pour la porosité sont loin du compte, puisque dans les simulations elle ne dépasse pas les 35 %, alors qu'expérimentalement la porosité atteint 50 %. Il est possible que l'explication donnée au chapitre précédent concernant le fait que la porosité numérique renvoie à une fraction molaire alors que l'expérimentale renvoie à une fraction volumique soit encore plus vraie dans le cas des verres au zirconium : un élément comme Zr perturbe certainement l'agencement du verre et des cavités interatomiques dans le gel, ce qui rend moins convaincante la comparaison des porosités numériques et expérimentales. Ce fait expliquerait aussi l'obtention expérimentale d'un blocage de l'altération alors que la porosité mesurée par SAXS dépasse 40 %, c'est à dire le seuil de percolation théorique d'un réseau diamant contenant des espèces de même volume.

La comparaison des surfaces spécifiques est meilleure. À ce stade, on ne peut pas conclure sur l'accord quantitatif avec les surfaces spécifiques car la composition des verres et les conditions d'altération étudiés par Sicard *et al.* ne sont pas exactement celles requises pour une comparaison directe avec les simulations.

Pour en revenir au cas de l'aluminium, les simulations montrent que, si ce modèle de durcisseur en coordinence quatre est valide, on doit s'attendre à observer un maximum d'altération pour $y = 8$ (soit une teneur en alumine de moitié). Cela suppose évidemment que le problème des phases secondaires soit résolu. Deux possibilités existent. On peut effectuer une série d'alérations sur des verres de teneur variable en aluminium (tels ceux de la série IVa) en pH tamponné et en présence d'EDTA.

Ce faisant, et sous réserve que le redépôt de l'aluminium à la surface du gel [3] ne joue pas un rôle majeur, on peut espèrer retrouver la courbe en cloche caractéristique du comportement durcisseur. L'autre possibilité est d'étudier par Monte Carlo l'effet des phases secondaires sur le comportement des verres. Hasard heureux ! C'est l'objet de la section suivante.

8.3 Effet d'un piégeage du silicium dissous

Cette section discute de l'effet sur l'altération du piégeage du silicium dissous. Nous verrons comment ce piégeage perturbe les cinétiques d'altérations présentées au chapitre 7 et dans quelle mesure les paramètres introduits peuvent modéliser l'effet de la précipitation de phases secondaires, par exemple.

Les simulations sont effectuées sur des verres de composition borosilicatée. Cependant, une extension simple de ce modèle permet de l'appliquer au cas des aluminoborosilicates. Il en sera dit un mot en fin de section.

8.3.1 Présentation du modèle

Deux nouveaux paramètres sont ajoutés au modèle de base afin de modéliser un puits et une source pour le silicium en solution.

Le terme puits sert à décrire par exemple la formation de phases secondaires silicatées précipitant à la surface du gel, le piégeage du Si dans des phases argileuses qui pourraient être en contact avec le verre (dans les conditions de stockage des verres nucléaires), la formation de colloïdes de silice en solution, ou encore des conditions de volume ouvert de la solution (débit sortant).

Le terme source permet d'établir un équilibre chimique entre les phases néoformées et la solution. On peut introduire aussi ce terme en compensation du terme puits pour assurer la stabilité du gel à long terme (on verra que sans terme source, on s'attend à ce que tout le silicium du gel soit inéluctablement consommé par le terme puits). Enfin, ce terme modélise aussi l'effet d'un volume ouvert de solution, avec la prise en compte d'un débit entrant de silicium.

La figure 8.5 illustre les flux de silicium pris en compte dans ce modèle. Le couple de constantes cinétiques k_1 et k_2 modélise les termes puits et source, qui entrent en concurrence avec les flux de dissolution et de reprécipitation entre le gel et la solution. Le silicium qui est piégé, et de fait retiré de la solution, est placé dans un « réservoir » virtuellement en équilibre avec la solution lixiviante.

Un système d'équations différentielles régit l'évolution des quantités de silicium disponibles en solution et dans le réservoir :

$$\begin{cases} \frac{dN_{diss}}{dt} = -k_1 N_{diss} + k_2 N_{res} + \Phi_{diss} - \Phi_{redep} \\ \frac{dN_{res}}{dt} = k_1 N_{diss} - k_2 N_{res} \end{cases} \tag{8.5}$$

où $N_{diss}(t)$ est le nombre d'atomes de Si présents en solution à l'instant t. $N_{res}(t)$ dénombre tous les atomes qui ont été piégés dans le réservoir. Φ_{diss} et Φ_{redep} corres-

[3] L'EDTA inhibe la formation de phases secondaires, mais aussi le redépôt de l'aluminium de la solution vers le gel.

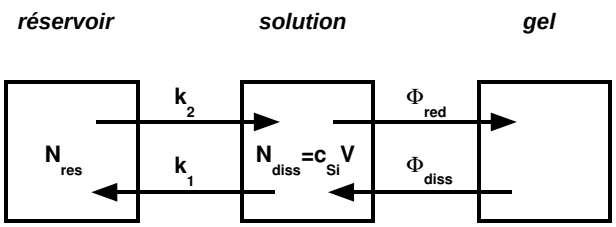

FIG. 8.5 – Récapitulatif des réactions produisant ou consommant du silicium en solution dans le cadre du modèle puits-source.

pondent aux flux de dissolution et de redépôt caractérisant les réactions à l'interface gel-eau (cf. chapitre 6). On sait par construction du modèle de base, que l'on a : $\Phi_{diss} = \langle w_n \rangle S(t)$ et $\Phi_{redep} = \frac{w_c S(t)}{V} N_{diss}(t)$, avec $S(t)$ caractérisant l'interface entre l'eau et gel, V le volume de solution, $w_n, n \in \{1, 2, 3\}$ et w_c les paramètres de réactivité de Si. On remarque que l'on peut écrire $\Phi_{redep} = 1/\tau \times N_{diss}$. Le facteur $1/\tau$ correspond à une fréquence et vaut donc $1/\tau = \frac{w_c S(t)}{V}$.

À l'établissement du régime permanent, le système 8.5 prédit un équilibre entre solution et réservoir :

$$t \to \infty \qquad k_1 N_{diss} = k_2 N_{res} \tag{8.6}$$

On sait que N_{diss} est fixé par le choix des paramètres de dissolution et de redépôt. On obtient ainsi une condition sur k_1 et k_2 pour limiter la quantité de silicium piégés dans le réservoir. Nous avons d'abord étudié le cas $k_2 = 0$, ce qui impose à N_{res} de tendre vers des valeurs infinies. Nous reviendrons ensuite sur les conséquences de la réintroduction du paramètre k_2. La discussion que nous menons va principalement porter sur la comparaison des temps τ et $1/k_1$ (ou des vitesses si on prend leur inverse) respectivement caractéristiques du mûrissement du gel et du piégeage du silicium dans le réservoir.

8.3.2 Prédictions du modèle

La simplicité du système d'équations 8.5, nous permet une résolution quasiment algébrique. Nous avons choisi dans un premier temps d'étudier le modèle en l'absence de terme source, c'est à dire $k_2 = 0$. On réécrit alors le système 8.5 selon :

$$\begin{cases} \frac{dN_{diss}}{dt} = -k_1 N_{diss} + \Phi_{diss} - \frac{1}{\tau} N_{diss} \\ \frac{dN_{res}}{dt} = k_1 N_{diss} \end{cases} \tag{8.7}$$

En régime permanent et en supposant qu'il reste du silicium à dissoudre, on extrait facilement du système 8.7 :

$$N_{diss} \sim \frac{\Phi_{diss}}{k_1 + 1/\tau} \tag{8.8a}$$

$$N_{res} \sim \frac{k_1 \Phi_{diss}}{k_1 + 1/\tau} t \tag{8.8b}$$

On vérifie bien que la capture des silicium dissous en solution vers le réservoir est inéluctable, puisque N_{res} ne peut que croître (tant qu'il y a du silicium en solution, c'est à dire qu'il y a du verre à dissoudre). L'étude comparée des valeurs de k_1 et de $1/\tau$ fournit alors les résultats suivants :

-$k_1 \gg 1/\tau$: tous les silicium qui passent en solution sont instantanément piégés dans le réservoir, puisque la réaction de redépôt à la surface du gel est beaucoup plus lente. Les équations du système 8.8 donnent alors $N_{diss} = \Phi_{diss}/k_1$ et $N_{res} = \Phi_{diss}t$. À la limite, pour $k_1 = \infty$, $N_{diss} = 0$ et l'on se retrouve dans une situation comparable au régime dynamique d'altération (cf. chapitre 7.1.1).

-$k_1 \ll 1/\tau$: cette fois, le redépôt à la surface du gel est plus rapide que le piégeage du silicium vers le réservoir. La concentration de silicium en solution augmente et le gel a le temps de se restructurer jusqu'au blocage de l'altération. Les flux de dissolution et de recondensation se compensant, la concentration de silicium en solution ne varie pas. En revanche, il y a consommation de la couche externe de gel. Lorsque la partie externe du gel est entièrement consommée, des canaux de percolation s'ouvrent à nouveau et l'on observe une reprise d'altération. On a alors une alternance périodique de la phase de formation du gel qui conduit au blocage de l'altération et de celle de consommation de la couche dense à l'extérieur du gel qui entraîne la réouverture de la porosité. La période de ces oscillations est proportionnelle à $1/k_1$.

La figure 8.6 présente l'évolution du front d'altération pour différentes valeurs du paramètre k_1. En régime statique en l'absence de k_1, le blocage survient pour $t_{bloc} = 10^4$ pas de calcul. Avec des valeurs de $k_1 \ll 1/\tau$, on vérifie que le temps nécessaire au blocage ne change pas. Le blocage résultant de l'effet du redépôt, on considérera donc τ est de l'ordre de grandeur de t_{bloc}.

La courbe obtenue avec $k_1 = 10^{-3}$ se confond avec celle que l'on obtiendrait en régime dynamique : on est dans la situation $k_1 \gg 1/\tau$. De même lorsque $k_1 \leq 10^{-6}$, l'évolution du front d'altération se confond avec celle du régime statique (c'est à dire $k_1 = 0$). En réalité, le régime observé pour $k_1 = 10^{-6}$ n'est stable qu'aux échelles de temps considérées. Aux temps plus longs, on aura nécessairement une dérive similaire à celle observée pour les cas $k_1 = 10^{-5}$ et $k_1 = 10^{-4}$. Ces deux courbes intermédiaires mettent en évidence une dérive du front d'altération. On vérie que la période des cycles ouverture - fermeture de porosité de ces deux courbes est proportionnelle à $1/k_1$.

Remarque La valeur de Φ^{∞}_{diss} en régime permanent diffère selon que $k_1 \gg 1/\tau$ et $k_1 \ll 1/\tau$. En effet, la restructuration du gel observée dans le second cas conduit à la densification du gel et donc à une réduction du flux de dissolution.

La figure 8.7 présente maintenant l'effet de k_2 sur l'altération. On autorise alors la saturation du réservoir : sa valeur de saturation dépend du rapport k_1/k_2 (cf. éq. 8.6). Le paramètre $1/k_2$ doit se comprendre comme le temps nécessaire à la saturation du réservoir.

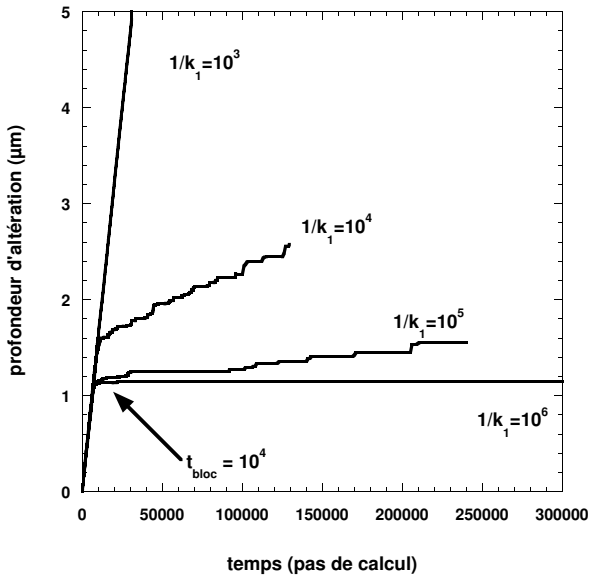

Fig. 8.6 – Évolution du front d'altération pour le verre 64/18/18 altéré à 20 cm^{-1}. Quatre valeurs du paramètre k_1 ont été choisies.

On a pris $k_1 = 10^{-4}$ et on fait varier k_2. On observe simplement que lorsque k_2 croît, l'effet d'ouverture et de fermeture périodique de la porosité s'atténue. Pour $k_1/k_2 = 0.1$, les oscillations sont visibles, car le réservoir est « long » à saturer, mais leur période augmente avec le temps au fur et à mesure que l'on se rapproche de la saturation de N_{res}. Lorsque le réservoir est saturé, le front d'altération se stabilise et l'altération du verre se bloque définitivement. Pour $k_1/k_2 = 10$, on est dans le cas où l'effet du piégeage des silicium dans le réservoir est rapide. Qui plus est, on a $N_{res} = 1/10 \times N_{diss}$: la quantité de silicium piégé dans le réservoir est négligeable devant celle utilisée pour la reconstruction du gel. Tout se passe comme si on avait $k_1 = k_2 = 0$. Le cas $k_1/k_2 = 1$ est intermédiaire, puisque les trois mécanismes interviennent simultanément : la reconstruction du gel, le piégeage dans le réservoir du silicium dissous et la saturation du réservoir. On n'observe pas d'ouverture - fermeture de porosité du gel. Cependant la profondeur d'altération est plus importante que dans le cas précédent : pour saturer le réservoir, on a consommé suffisamment de silicium pour retarder le blocage et donc altérer plus profondément le verre.

8.3.3 Ouverture vers les expériences

Ce modèle montre que l'on peut retarder voire supprimer le blocage de l'altération en piégeant ou en retirant simplement une partie du silicium dissous. Un choix judicieux de la fréquence de piégeage conduit soit à une expérience en débit, soit à observer une alternance d'ouvertures et de fermetures de la porosité. La saturation du réservoir, permise par l'introduction d'un terme source en compensation du terme puits, tend à annuler ces effets.

Ainsi, les simulations prédisent que des phases secondaires silicatées qui ont un temps caractéristique de précipitation plus lent que celui nécessaire à la formation

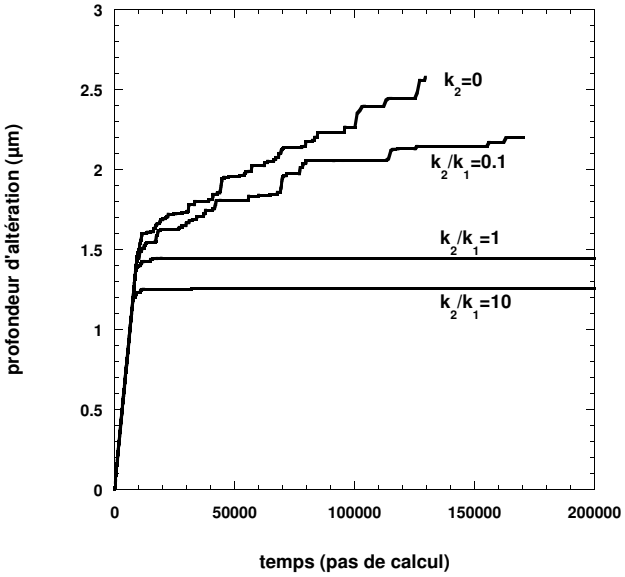

Fig. 8.7 – Évolution du front d'altération pour le verre 64/18/18 altéré à 20 cm^{-1}. Le paramètre k_1 est fixe et vaut 10^{-4}. Quatre valeurs du paramètre k_2 ont été étudiées.

du gel conduisent à un régime d'altération résiduelle.

De même, ce modèle est probablement plus pertinent pour décrire les expériences en débit que le simple régime dynamique qui impose une concentration nulle en silicium dissous (ce qui suppose un débit infiniment fort). Ainsi, on peut montrer quantitativement comment le débit modifie le comportement du verre par rapport à une altération en volume strictement clos, dans les mêmes conditions de S/V.

Nous avons effectué quelques simulations sur des verres aluminoborosilicatés afin d'étudier l'effet de la stœchiométrie des phases secondaires. Pour ce faire, le présent modèle a été un peu modifié. Un couple de paramètres puits - source a été affecté à l'aluminium dissous et il a été imposé que chaque aluminium piégé dans le réservoir entraîne avec lui un sodium et n silicium. Les valeurs de k_1 et k_2 ont été imposées de manière à obtenir des cycles d'ouverture et de fermeture de la porosité ($k_1 \lesssim 1/\tau$ et $k_2 = 0$). À composition fixe de verre et aux aux faibles valeurs de n, l'altération se bloque, mais elle est plus importante qu'en l'absence de phases secondaires. En revanche pour des fortes valeurs de n, on trouve une alternance des cycles d'ouverture et de fermeture de porosité voire un régime dynamique. On attend par ailleurs que ces effets dépendent de la composition initiale du verre, puisque la teneur en alumine influe sur les concentrations de silicium et d'aluminium en solution.

Sur l'exemple des verres à l'aluminium, nous signalerons que la simplicité de ce modèle rend possible l'utilisation de plusieurs couples de type (k_1, k_2) pour décrire plusieurs sources de consommation des espèces dissoutes. Couples de termes puits-source que l'on pourrait relier entre eux pour modéliser différentes interactions chimiques en solution.

8.4 Conclusion de chapitre

Ce chapitre expose les résultats de trois extensions à notre modèle de base. Ces résultats sont essentiellement qualitatifs :

- l'introduction d'un gradient de concentration en silicium dans le gel corrige l'hypothèse initiale concernant la diffusion des espèces dissoutes dans la solution. Il est monté que l'utilisation d'un gradient de concentration en silicium dissous accélère le mûrissement du gel : sa porosité et sa surface spécifique décroîssent. Ce résultat est important, puisqu'il améliore au moins qualitativement les prédictions du modèle initial quant à la prédiction de la morphologie des gels. En revanche, on observe aussi la diminution du degré d'altération du verre et un blocage plus précoce : l'introduction du gradient nécessite la modification des paramètres de réactivité pour retrouver les cinétiques expérimentales,
- l'introduction d'un élément durcisseur tétracoordiné, plus insoluble que le silicium et qui rigidifie ses voisins, conduit à une diminution de la vitesse d'altération et à l'obtention d'un degré d'altération qui varie avec la teneur en durcisseur selon une courbe en cloche. De plus, il est prédit que la porosité et la surface spécifique du gel contenant maintenant du silicium et l'élément durcisseur augmentent. Ces résultats reproduisent qualitativement les observations expérimentales des verres avec zirconium du chapitre 5,
- un piégeage partiel du silicium dissous a été étudié, afin de modéliser l'effet de la précipitation de phases secondaires sur l'altération du verre. Lorsque le piégeage du silicium est rapide, on retrouve une altération de type dynamique (cf. section 7.1.1). Le modèle peut donc modéliser explicitement une expérience de type Soxhlet, c'est à dire avec un S/V bien défini et un débit sortant de solution. Lorsque le piégeage du silicium est ralenti, on observe un blocage instable de l'altération, avec alternance d'ouvertures et de fermetures de la porosité. On modélise ainsi une vitesse résiduelle d'altération, suite à la précipitation lente de phases secondaires à la surface du gel.

On montre ainsi qu'il est très facile d'étendre la modélisation Monte Carlo développée au chapitre précédent. Moyennant quelques hypothèses, et l'étude systématique des paramètres introduits, on obtient des résultats qualitatifs intŕessants. L'étape suivante consiste à trouver des valeurs de paramètres qui valident quantitativement le modèle par raport à des expériences bien choisies. La difficulté est donc de définir une série d'expériences ou de caractérisations qui isolent le phénomène prédit par les simulations. C'est seulement au prix de ces allers-retours entre simulations et expériences que l'on pourra valider pas à pas notre compréhension des phénomènes physico-chimiques de l'altération des verres complexes.

De plus, on aura remarqué que l'introduction d'un nouveau paramètre modifie complètement le comportement du verre et qu'une reparamétrisation d'ensemble est nécessaire. La question de la pertinence du ou des nouveaux paramètres est donc cruciale. Nous avons toujours pris garde à ne pas multiplier inutilement les degrés de liberté du système, quitte à simplifier momentanément les problèmes réels.

Parmi les questions qui restent, on pourrait s'intéresser à la modélisation de plusieurs effets dont il n'a pas été question ici, mais qui s'adapteraient facilement à la

structure actuelle de notre modèle. Il s'agit notamment de :

- l'effet d'une composition non homogène pour le verre, par exemple en imposant un gradient de composition ou encore des zones enrichies en telle ou telle espèce. L'intérêt pour la comparaison avec certains verres réels est évident (verres au calcium),
- l'effet d'un redépôt qui dépendrait de la configuration du site. On peut ainsi espérer introduire une forme de passivation de l'interface ou encore modifier la morphologie du gel,
- les effets d'une reconstruction locale de la surface du gel, où par un mécanisme de diffusion de surface, on étudierait la formation de liaisons chimiques sans transiter par la solution. Cela tendrait à accélerer le lissage des pores,
- l'effet d'une réactivité différente pour le bore et le sodium. Le bore étant placé aux nœuds du réseau, on pourrait lui attribuer une réactivité dépendant de sa configuration. On chercherait ainsi à améliorer notre description des systèmes riches en bore ou riches en sodium,
- l'effet de l'interdiffusion, pour laquelle on peut imaginer qu'une partie du sodium situé dans les couches sous l'interface verre-eau chercherait à passer en solution. On essaierait ainsi de prouver que le léger décalage entre le bore et le sodium, observé sur les verres à trois oxydes équimolaires en bore et sodium, a pour origine ce phénomène, qui n'est vraisemblablement important que tant que le gel est faiblement développé, c'est à dire aux temps courts de l'altération.

Chapitre 9

Conclusion de la thèse

Nous avons étudié l'altération par l'eau de verres borosilicatés, constitués par trois ou quatre oxydes en proportions variables. Les conditions expérimentales d'altération ont été fixées afin de comparer directement le comportement des différentes compositions de verres aux prédictions des simulations numériques. La comparaison s'est effectuée essentiellement sur les variations des cinétiques d'altération et sur la morphologie de la pellicule d'altération en fonction de la composition initiale des verres.

Ces travaux de thèse sont originaux sur plusieurs points. D'abord, l'étude des verres de composition très simplifiée a permis de réaliser un grand nombre de caractérisation sur une large gamme de composition autour d'une composition inspirée directement de celle des verres nucléaires. Cela étant, à ce stade de la comparaison avec le verre R7T7, il est encore tôt pour prédire un comportement précis. En revanche, notre compréhension des mécanismes impliqués autour du blocage de l'altération est bien meilleure.

Nos travaux proposent aussi de considérer les cinétiques d'altération sous deux angles : la vitesse de l'altération et l'évolution du degré d'altération. On montre ainsi le résultat contre intuitif que certains verres dont altération est lente peuvent s'altérer finalement plus profondément que des verres dont l'altération est plus rapide.

Enfin, c'est la réelle complémentarité de l'approche expérimentale et de la modélisation de l'altération au moyen de simulations numériques. On cherche avant tout à identifier et comprendre le rôle de chaque paramètre de l'altération. On espère ainsi prédire le comportement de systèmes plus complexes étant donné notre compréhension des mécanismes de base.

9.1 Conclusions sur les expériences

La connaissance de la composition initiale d'un verre est capitale pour estimer son comportement en présence d'eau. On peut attribuer à chacun des éléments du verre les propriétés suivantes :

- le silicium est le constituant majoritaire des verres étudiés, ainsi que des gels d'altération. Il est peu soluble et contribue à la réorganisation morphologique

des gels. Sa concentration à saturation dépend des conditions d'altération et de la composition initiale du verre : il n'est donc pas pertinent de parler d'une solubilité bien définie du silicium.

- le bore est un composant soluble du verre. Une fois passé en solution, il ne joue plus aucun rôle (sauf peut-être en présence de calcium) : c'est donc un excellent indicateur de l'évolution de l'altération. La teneur initiale en bore joue un rôle central quant au comportement des verres borosilicatés. En effet, son départ accroît fortement la réactivité du verre en générant une interface étendue. Il est donc clair que plus un verre est riche en bore, plus il va s'altérer vite. *A priori*, on s'attend à ce que le degré d'altération augmente aussi avec la teneur en bore. Structuralement, le bore stabilise les verres, car il « neutralise » une partie des alcalins et des alcalino-terreux en changeant de coordination. Dans la gamme de composition explorée, on n'observe pas de différence de réactivité entre les bores tri- et tétracoordinés.
- le sodium est également un élément très soluble, sauf s'il est associé à l'aluminium, auquel cas il devient insoluble. Il est ajouté au verre pour compenser les déficits de charge. Lorsqu'il est en excès, il dépolymérise le verre, ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse d'altération. Il modifie probablement la géométrie du squelette covalent, facilitant ainsi la pénétration de l'eau. Dans nos expériences, et même lorsque la teneur en sodium est maximale, l'interdiffusion ne joue pas un rôle important.
- le calcium est aussi un compensateur de charge, qui est soluble. Il augmente la vitesse initiale d'altération, étant donné que, comme le sodium, il dépolymérise le réseau de silice et augmente certainement la taille moyenne des cavités interatomiques. En revanche, son effet sur le degré final d'altération est encore mal compris. On le suspecte d'être impliqué dans des phases secondaires ou d'enrichir localement la composition du verre en certains éléments.
- le zirconium est l'élément durcisseur par excellence : il ralentit fortement l'altération, et peut être considéré comme insoluble. Son effet sur le degré d'altération du verre dépend de sa teneur initiale. Nous n'avons pas testé l'influence de différents compensateurs de charge sur son comportement.
- l'aluminium est un bon ralentisseur de l'altération. Sa présence augmente systématiquement le degré d'altération. Dès pH 8.5, il commence à former des phases secondaires avec le silicium, ce qui contribue aussi à augmenter l'altération. Celles-ci masquent vraisemblablement la diminution de l'altération attendue aux fortes teneurs en aluminium. On ne connaît pas précisément l'effet à long terme de ces phases secondaires : bouchent-elles les fissures en précipitant à l'intérieur ? Continuent-elles aussi à consommer le silicium participant ainsi à un régime d'altération résiduelle ?

Le rôle de chacun des éléments sur la vitesse initiale d'altération est clair. En revanche, à composition verrière fixée, il est plus difficile de prédire le degré final de l'altération, étant donné que plusieurs mécanismes entrent en concurrence ou bien que la réactivité de certaines espèces est modifiée par la présence des autres. Nous avons cependant montré dans cette thèse que le degré final de l'altération se déduit de deux mécanismes élémentaires : la vitesse à laquelle partent les espèces

les plus solubles du verre (concept de percolation) et la vitesse de reconstruction du gel (densification et fermeture de porosité).

Le gel d'altération est composé des espèces les moins solubles du verre initial. Il réagit donc avec l'eau, mais beaucoup plus lentement que le verre initial. Le départ irréversible des espèces les plus solubles du verre confère au gel un caractère fortement poreux. Il doit être considéré comme une phase résiduelle restructurée de l'altération, car sa morphologie évolue avec les mécanismes de dissolution et de recondensation du silicium. Cette reconstruction peut conduire au blocage de l'altération par fermeture des canaux de percolation des espèces solubles. On comprend alors que plus ces canaux sont larges et nombreux (forte teneur en espèces solubles), plus l'invasion par l'eau et la perte en espèces solubles sont difficiles à arrêter. De même, si l'on ralentit la restructuration du silicium (en incluant de faibles quantités de zirconium par exemple), l'altération se bloque plus difficilement.

Une question ouverte sur la description du gel concerne la localisation de la zone de fermeture de la porosité. Une question liée à celle-ci est le caractère homogène ou non de la porosité dans le gel. Nous avons montré que la zone de fermeture, où le gel est localement plus dense, est peu étendue. En revanche, nous ne pouvons pas conclure si elle se trouve en surface ou en profondeur du gel. La réponse à cette question permettrait de prévoir le comportement du matériau sous des perturbations chimiques ou mécaniques.

9.2 Conclusions sur les simulations

En tout premier lieu, le succès de nos simulations Monte Carlo est de rendre compte du rapport entre composition initiale, cinétique d'altération et morphologie du gel.

Étant donné notre connaissance des systèmes réels, nous proposons un modèle qui se veut à la fois le plus simple possible, afin d'éviter la multiplication des hypothèses et des paramètres d'entrée, et le plus respectueux de la réalité expérimentale : nous intégrons directement des données comme la concentration à saturation en silicium, mais aussi la proportion de bore tétracoordinés et d'oxygène non liants. La modélisation de la structure des verres est la plus proche possible de l'environnement atomique réel (coordinence). En revanche, notre description n'est pas réaliste quant à l'agencement à longue distance des unités structurales. La réactivité du verre en présence d'eau est axée sur la description des espèces les moins solubles. On leur associe des vitesses de dissolution et de redépôt. En introduisant une hiérarchie pour les sites de dissolution, qui dépend non seulement de l'atome concerné, mais aussi du nombre et de la nature des liaisons engagées, il est possible de reproduire les observations expérimentales sur la reconstruction du gel et le blocage des cinétiques d'altération.

Une fois les valeurs des paramètres optimisées, les simulations reproduisent quantitativement les cinétiques expérimentales de l'altération des verres à trois oxydes. La comparaison est qualitative pour la prédiction de la morphologie de ces verres ainsi que pour les cinétiques des verres à quatre oxydes. Pour améliorer la description de la morphologie des gels de verres à trois oxydes, un gradient de concentration en

silicium dissous dans le gel a été intégré au modèle pour modéliser la diffusion dans le liquide. Il est montré que la morphologie du gel dépend directement de la manière de redéposer le silicium dissous. Il est donc possible d'améliorer la comparaison grâce à une meilleure prise en compte de la diffusion du silicium dissous dans les pores du gel.

Il est possible de décrire l'effet du bore en introduisant le concept de percolation. Selon la valeur du rapport B/Si, on apprend que l'altération est contrôlée par la dissolution soit du silicium (aux faibles valeurs du rapport B/Si) soit du bore (aux fortes valeurs du rapport B/Si).

On montre aussi que l'augmentation du flux de recondensation du silicium dissous conduit à diminuer la porosité et la surface spécifique totale du gel, c'est à dire à « vieillir » le gel. En perturbant les mécanismes d'hydrolyse et de redépôt du silicium, avec l'introduction des éléments durcisseurs, on montre que l'on peut sélectivement ralentir la reconstruction du gel (faibles teneurs en durcisseur) ou ralentir l'hydrolyse du réseau (fortes teneurs en durcisseur), avec des conséquences opposées sur l'épaisseur finale de gel. Enfin, il est possible de retarder le moment du blocage de l'altération et donc de générer des gels d'altération plus importants ou même d'introduire une vitesse résiduelle d'altération en empêchant une partie du silicium dissous de se redéposer : on modélise ainsi le piégeage du silicium dans des phases secondaires silicatées.

Notre modélisation des éléments modificateurs de réseau n'est pas capable actuellement de prédire le degré d'altération final. En revanche, elle décrit bien l'augmentation de la vitesse d'altération par la dépolymérisation du réseau covalent.

Si l'on dresse un bilan des variables du modèle, on voit que l'évolution de la surface active du gel est le paramètre déterminant de l'altération. Il suffit de connaître l'extension et la composition de l'interface entre le gel et l'eau pour obtenir l'évolution des autres variables, à savoir les flux de matière, les concentrations en espèces dissoutes, la porosité, *etc.*

En outre, l'étude des paramètres de réactivité du silicium est intéressante, car elle permet d'anticiper le comportement du verre lorsque changent les conditions d'altération. Par exemple, on a vu l'effet attendu lors d'une augmentation du pH ou de température. L'augmentation de la concentration à saturation du silicium qui suit peut être modélisée par une augmentation des probabilités de dissolution ou une réduction de la probabilité de redépôt du silicium. La réduction attendue de la hiérarchie entre les paramètres de dissolution doit retarder le moment du blocage de l'altération et provoquer une altération plus profonde.

On conclura que l'étape de modélisation est essentiellement limitée par notre connaissance parcellaire des systèmes réels. C'est par exemple le cas avec la localisation de la porosité fermée ou encore l'existence d'un gradient de porosité. Il est souvent plus facile de multiplier les modèles que de les valider par les expériences bien choisies.

9.3 Les perspectives

L'avenir de notre démarche est de se rapprocher de la réalité des verres nucléaires. Nous pourrions orienter les simulations vers l'étude des mécanismes qui gouvernent le long terme de l'altération. Si l'on veut intégrer explicitement la diffusion dans notre modèle, il est possible de réaliser préliminairement une étude par tranches du gel, pour proposer ensuite une modélisation plus macroscopique de la diffusion. L'utilisation d'autres méthodes numériques, en amont du Monte Carlo, n'est pas inimaginable ; seulement, la contrainte des dimensions de la boîte de simulation se posera à nouveau.

On pourrait aussi essayer de modéliser une structure plus réaliste de nos verres numériques, en s'appuyant par exemple sur les résultats de la dynamique moléculaire. Un moyen simple d'introduire une distribution des angles et des anneaux de silice sans pour autant abandonner le maillage cubique serait d'introduire des sites vides aux nœuds du réseau.

Il faut songer à complexifier encore la composition de nos verres. Cela suppose un travail expérimental de longue haleine, et probablement très répétitif, car il est nécessaire de systématiser l'effet de chaque élément du verre dans une gamme de composition représentative. Dans un premier temps, on pourrait commencer par étudier les affinités entre les différents cations de nos verres, en introduisant simultanément Ca, Zr et Al dans des verres à 5 et 6 oxydes.

Par ailleurs, il serait intéressant de modéliser l'effet du pH sur l'altération. Nous avons vu que c'est le pH final qui impose le comportement du verre : la mise en œuvre d'une paramétrisation adaptée aux variations de pH rend nécessaire l'étude de plusieurs compositions de verres simples en échantillonnant les valeurs du pH de la solution tamponnée.

Un effort important est encore à fournir en direction de la morphologie du gel. L'utilisation systématique de la diffusion des rayons X, que ce soit en incidence rasante, aux petits angles ou en configuration de réflectométrie, est en mesure de fournir des résultats intéressants.

Enfin, il faut reconnaître que cette thèse s'est focalisée sur les effets de la composition initiale du verre. Tout une série d'études est à faire pour caractériser les interactions entre le gel et une solution lixiviante chargée en divers éléments. On pourrait songer à étudier l'évolution de verres ou de gels dans des solutions saturées en silicium ou aluminium par exemple. De même, l'étude d'agents complexants peut donner des informations intéressantes sur la réactivité de divers éléments. Par exemple, la complexation de l'aluminium par l'EDTA sur toute une série de verres serait un moyen de vérifier le caractère durcisseur de cet élément en l'absence de phases secondaires. La forme actuelle du modèle permettant une comparaison directe et facile avec les résultats de ces expériences, ce serait un bon moyen de d'étendre la validité du modèle.

Les simulations Monte Carlo par leur caractère multi-échelle d'investigation du comportement des verres occupent une place centrale parmi les différentes techniques que l'on utilise jusqu'alors. En effet, elles offrent non seulement la possibilité d'être intégrées dans un chaîne de simulations depuis la courte portée (dynamique

moléculaire) jusqu'à l'échelle macroscopique (code Lixiver du CEA par exemple), mais aussi d'être couplées à un grand nombre de données expérimentales, depuis les premiers instants de l'altération jusqu'aux expériences sur le comportement à très long terme.

Annexe A

Composition réelles des verres

verre	SiO_2	B_2O_3	Na_2O
Série Ia			
78/11/11	77.8	11.3	10.9
72/14/14	73.3	13.6	13.1
70/15/15	71.2	15.0	13.8
68/16/16	68.0	16.3	15.7
64/18/18	66.0	17.4	16.6
62/19/19	63.9	19.0	17.1
60/20/20	62.6	19.0	18.4
58/21/21	58.5	22.3	19.2
56/22/22	58.5	22.0	19.5
Série Ib			
70/10/20	70.2	9.9	19.9
70/20/10	70.4	19.8	9.8
64/12/24	63.1	11.0	25.9
64/15/21	64.6	14.4	21.0
64/21/15	64.6	20.3	15.1
Série Ic			
64/18/12	69.0	18.9	12.1
64/18/15	67.0	18.0	15.0
64/18/21	64.0	16.7	19.4
64/18/24	61.8	16.1	22.2

TAB. A.1 – Composition molaire (donnée en pourcentage) des verres à trois oxydes utilisés pour cette étude.

verre	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO	ZrO_2
Série IIa : calcium						
64/18/16/2	64.5	17.9	16.0		1.6	
64/18/12/6	64.3	18.5	12.5		4.7	
64/18/8/10	63.6	19.8	8.6		8.0.	
Série IIb : calcium						
70/15/7/8	71.4	15.2	7.1		6.3	
68/16/8/8	68.4	16.9	8.0		6.6	
60/20/10/10	59.4	21.6	10.7		8.3	
58/21/10/11	60.0	22.1	10.2		7.7	
Série III : zirconium						
69/15/15/1	70.8	14.4	13.8			1.0
68/15/15/2	69.8	14.6	13.7			1.9
65/15/15/5	66.2	15.0	13.4			5.3
60/15/15/10	61.5	15.1	12.6			10.8
Série IVa : aluminium						
68/15/16/1	68.8	14.5	15.8	0.9		
66/15/17/2	66.3	14.5	17.3	1.9		
60/15/20/5	60.8	14.6	19.6	5.0		
50/15/25/10	50.2	14.7	24.9	10.2		
Série IVb : aluminium						
60/15/10/5	64.1	15.6	15.1	5.1		

Tab. A.2 – Composition molaire (donnée en pourcentage) des verres à quatre oxydes utilisés pour cette étude.

verre	80-125 μm	32-50 μm
78/11/11	0.21	0.048
72/14/14		0.040
70/15/15	0.19	0.037
68/16/16	0.16	0.039
64/18/18	0.09	0.038
62/19/19	0.30	
60/20/20	0.16	0.049
58/21/21	0.33	0.047
56/22/22		
52/24/24	0.21	

Tab. A.3 – Surfaces spécifiques (m^2/g) mesurées par adsorption de krypton sur les verres de la série Ia avant altération. Deux granulométries de poudres non altérées sont concernées.

Annexe B

Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le verre 62/19/19 étudié dans l'expérience d'échange de solvants du chapitre 3 a été analysé par thermogravimétrie (ATG). Nous avons analysé d'une part la poudre de verre non altéré, de fraction granulométrique 32-50 μm, et d'autre part, la poudre de verre altérée dans H_2O à 20 cm^{-1} et échangée dans D_2O (cet échantillon a été référencé HD dans le corps du manuscrit). L'échantillon altéré, préalablement à son analyse par ATG, a été séché à température ambiante pendant une semaine et caractérisé par RMN du proton. La RMN mettant en évidence la présence d'eau libre dans le verre altéré et séché, une ATG a été décidée afin d'estimer la quantité d'eau en question.

Chaque échantillon a subi deux montées en température de 30 à 850 °C à la vitesse de 10 $^{\circ}C/mn$. La première montée fait sortir l'eau emprisonnée dans le verre, la seconde permet de réaliser la ligne de base. Les courbes présentées sur la figure B.1-(a) sont corrigées de la ligne de base et normalisées par rapport à la masse de produit utilisé.

La comparaison des échantillons altéré et non altéré montre bien que l'eau provient des couches internes du verre, puisque l'évaporation de l'eau physisorbée à la surface du matériau (verre non altéré) ne contribue qu'à des variations de masse inférieures à 0.5 %.

Il ressort de cette analyse que le verre altéré et déshydraté en surface contient encore de l'eau, qui sort principalement dans deux gammes de température : entre 100 et 250 °C (2/3 de la masse d'eau) et entre 250 et 600 °C. Le gel, que l'on sait texturalement peu affecté par un séchage de surface, contient donc encore de l'eau en volume. Cette eau est principalement contenue dans des pores fragiles (faible épaisseur de paroi ou volume important), dans des pores plus résistants (faible volume ou situés en profondeur dans le gel) et dans les hydroxyles des silicium S^3 de ces mêmes pores.

Si l'on essaie d'évaluer le volume d'eau contenu au total dans les pores fermés, en intégrant le signal à haute température, on est conduit à une fraction volumique d'eau dans le gel de 25 %, étant donné que le verre 62/19/19 développe environ 40 % de sa masse sous forme de gel (cf. tab. 3.10) et étant le rapport des densités de l'eau et de la silice. Ce calcul est approximatif, car il ne dit pas si l'eau qui se dégage est

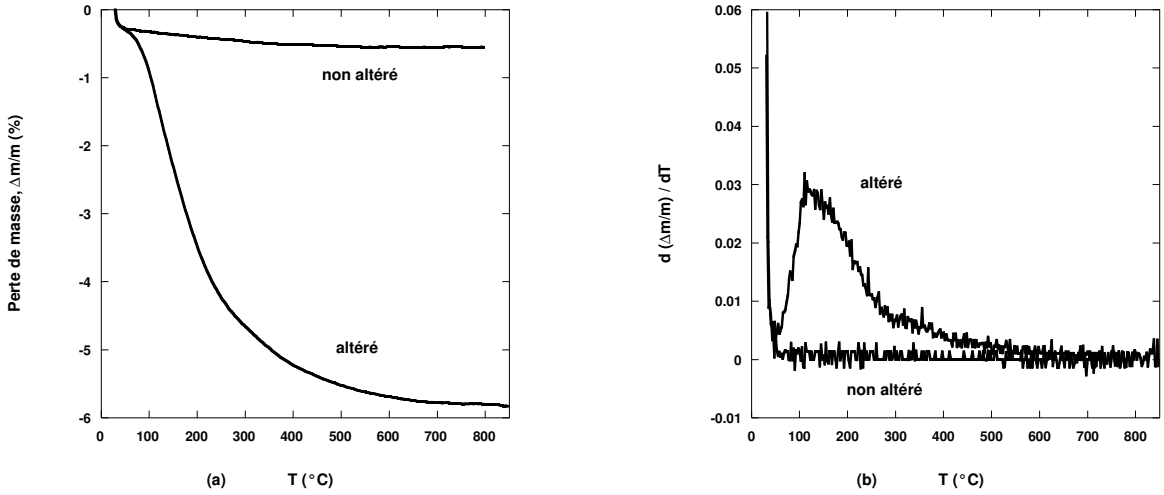

Fig. B.1 – Variation de la perte de masse (a) et de sa dérivée première (b) en fonction de la température pour le verre 62/19/19 altéré et non altéré. La montée en température s'est effectuée fait à 10 K/mn.

libre (eau libre des petits pores fermés) ou constitutive (eau arrachée aux liaisons $Si-OH$).

Annexe C

De la porosité et des épaisseurs caractéristiques de l'altération

En régime statique d'altération, il est possible de relier la porosité du gel aux données des cinétiques. Le petit raisonnement qui est fait ci-dessous postule que le gel est homogène. Dans le cas où il ne le serait pas, le blocage intervient plus tôt à l'endroit du gel où la porosité est minimale.

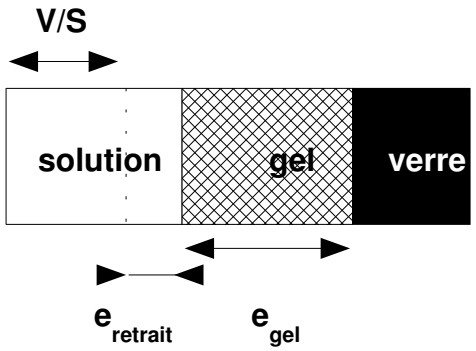

FIG. C.1 – Bilan de matière du silicium dans le gel et dans la solution. La ligne pointillée dans la solution correspond à la position initiale de l'interface verre-eau. Le volume de la solution est V. La section initiale du verre est S.

La porosité dans le gel peut se mettre sous la forme :

$$P = f_B^{gel} + f_{Si}^{gel} \tag{C.1}$$

où f_X^{gel} est la fraction volumique libérée par la dissolution de l'élément X (Si ou B) initialement présent dans le gel. Si l'on admet que tout le bore du gel est dissous, on a :

$$f_B^{gel} = \alpha_B p_B \tag{C.2}$$

où p_B est la proportion initiale de bore dans le verre et α_B un coefficient multiplicatif qui compte du volume libéré par le départ d'un bore. Pour le silicium, on peut écrire avec des notations évidentes étant donné la figure C.1 :

$$f_{Si}^{gel} = \alpha_{Si} \frac{N_{Si}^{total} - N_{Si}^{retrait}}{Se_{gel}} = \alpha_{Si} \frac{c_{Si}^* V - p_{Si} Se_{retrait}}{Se_{gel}} \tag{C.3}$$

En introduisant l'épaisseur équivalente en silicium à saturation, on trouve :

$$P = \alpha_B p_B + \alpha_{Si} p_{Si} \frac{EE^*_{Si} - e_{retrait}}{e_{gel}} \tag{C.4}$$

L'équation C.4 nous assure que l'on peut identifier l'épaisseur équivalente en silicium à celle du retrait si et seulement si la porosité du gel égale la fraction volumique de bore dans le verre initial. Autrement dit, on a le droit de considérer que l'épaisseur de gel est donnée par la quantité $EE^*(B) - EE^*(Si)$ uniquement si la fraction volumique de silicium n'a pas varié dans le gel relativement à celle du verre initial. Pour les verres de composition plus complexe, qui incluent notamment des éléments durcisseurs, ce raisonnement n'est plus aussi simple et l'identification de l'épaisseur de gel à la quantité $EE^*(B) - EE^*(Si)$ n'est plus valable *a priori*.

Du point de vue morphologique, on trouve que la porosité moyenne diminue à la fois quand l'épaisseur de gel, e_{gel}, et quand la profondeur de retrait augmentent. Si l'épaisseur de gel est faible (verres durs), alors le retrait est nécessairement important pour compenser les silicium passés en solution. Il est inévitable que la fraction poreuse passe en dessous d'un certain seuil de percolation lorsque l'altération progresse. La phase liquide cesse alors d'être interconnectée, entraînant le blocage de l'altération en l'absence de diffusion.

Le retrait est favorable au blocage et on retrouve le fait que la présence d'éléments très insolubles, qui empèchent le retrait, retarde le blocage.

Il y a trois cas où la conclusion de cette annexe n'est plus valide : le réseau de bore est percolant, le retrait est négatif (gel gonflant) et s'il y a une dérive de c^*_{Si}.

Annexe D

Des calculs de chimie quantique pour déterminer les paramètres du modèle ?

Nous avons essayé de caractériser les réactions de polymérisation de l'acide silicique en étudiant les états stables et les états de transition au moyen de calculs de chimie quantique. Ces calculs ont été mises en œuvre avec le logiciel GAUSSIAN 98 sur les supercalculateurs des centres nationaux de calcul (IDRIS et CINES). Les clusters utilisés modélisent différentes configurations de l'interface réactive entre le gel d'altération et l'eau [1]. Une résolution *ab initio* de type Hartree-Fock avec la base de gaussiennes $6-31G^*$ a été appliquée pour optimiser les géométries des clusters et calculer les extrema énergétiques.

D.1 Présentation de la démarche

Nous nous sommes intéressés à la réaction de rupture et de formation de la liaison $Si-O-Si$ dans différentes configurations, c'est à dire en faisant varier la connectivité des silicium de la liaison. On peut alors écrire :

$$\equiv Si^a - O - Si^b \equiv +H - O - H \longleftrightarrow \equiv Si^a - OH + \equiv Si^b - OH \tag{D.1}$$

Avec des notations évidentes pour les enthalpies de formation de chaque composé, on peut donner le bilan énergétique de la réaction de rupture :

$$\Delta_r H = \Delta H_f(a) + \Delta H_f(b) - \Delta H_f(ab) - \Delta H_f(H_2O) \tag{D.2}$$

Et il est possible de relier l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ aux paramètres MC en vertu du principe de micro-réversibilité :

$$\frac{w_n}{w_c} = e^{-\frac{\Delta_r^n H}{kT}} \tag{D.3}$$

[1] On s'intéresse donc dans un premier temps au gel d'altération issu de l'altération verres de type Si/B/Na.

où $\Delta_r^n H$ est la somme des enthalpies de réaction nécessaires à la rupture des n liaisons siloxanes du silicium courant.

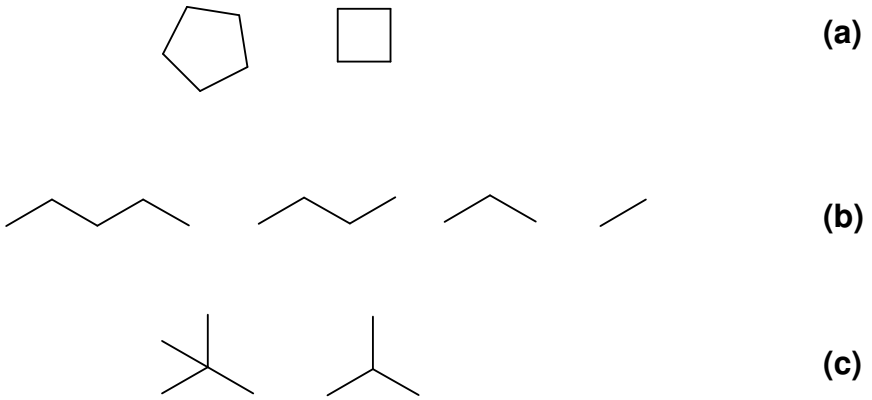

Fig. D.1 – Les différents clusters utilisés dans cette étude. Sur cette représentation topologique seuls les silicium sont représentés aux noeuds des clusters. La liaison entre deux silicium successifs est en réalité une liaison siloxane. On complète mentalement chaque silicium par autant de liaisons $Si - OH$ que nécessaire pour retrouver la coordinence quatre. On distingue ainsi les clusters cycliques (a), les clusters linéaires (b) et les clusters branchés (c).

Les études de rupture des liaisons ont été effectuées en faisant varier le nombre de silicium de 2 à 5 sur trois catégories de clusters, selon qu'ils soient linéaires, branchés ou cycliques (cf. fig. D.1). On a rompu les liaisons siloxanes une à une par l'action d'une molécule d'eau et on a quantifié l'énergie de ces liaisons en fonction de la configuration des silicium qui les portent. On caractérise ainsi les n étapes élémentaires qui interviennent dans la dissolution d'un silicium S^n.

D.2 Résultats

Le tableau D.1 présente l'énergie à fournir pour rompre une liaison entre deux silicium en configuration S^i et S^j. Il ressort du tableau que si l'on ne tient pas compte de la différence de stabilisation par liaisons hydrogènes entre produits et réactifs, on trouve une forte variabilité des énergies de liaison, dans la gamme [-10,+10] $kcal/mol$. En revanche, lorsque l'on corrige ces énergies de la stabilisation totale par liaison hydrogène, on trouve que l'énergie nécessaire à la rupture d'une liaison siloxane ne dépend pas ou peu de la configuration des silicium voisins et que sa valeur est centrée autour de 4 $kcal/mol$ avec une variabilité réduite. Un calcul plus poussé de ces énergies, prenant notamment en compte les corrélations électroniques (grâce à l'emploi de fonctionnelles mixtes en théorie DFT ou de la méthode perturbationnelle MP2), réduirait certainement l'incertitude autour de cette énergie de liaison.

Les calculs thermodynamiques précédents font apparaître que l'énergie intrinsèque de la liaison siloxane est proche de 4 $kcal/mol$, c'est à dire légèrement supérieure à l'énergie d'une liaison hydrogène. On peut largement remettre en cause la validité de ce calcul, tant le résultat paraît surprenant de prime abord. Et de se rappeler

liaison	E	nb l_H	E_{final}
clusters linéaires ou branchés			
S^1S^1	5.2	0	5.2
S^1S^2	7.5 ; 5.7 ; 10.8	-1 ;-1 ;-1	4.5 ;2.7 ;7.8
S^1S^3	10.6	-2	4.6
S^1S^4	3.2	0	3.2
S^2S^2	7.5 ;10.3	-2 ;-2	4.5 ;6.3
clusters cycliques			
S^2S^2	-3.1 ;-3.0	+1 ;+2	0.0 ;3.0

TAB. D.1 – Variation de l'énergie nécessaire à rompre une liaison siloxane en fonction de son environnement ($kcal/mol$), bilan des liaisons hydrogènes qui stabilisent plutôt les réactifs (signe négatif) ou plutôt les produits (signe positif). La dernière colonne recalcule l'énergie de rupture de la liaison en retirant l'énergie de stabilisation par liaisons H. L'énergie d'une liaison H est prise égale à 3 kcal/mol.

que ces calculs ont été effectués en milieu « gazeux » et non en milieu aqueux : l'introduction d'un potentiel de solvatation améliorerait probablement la description.

On remarque aussi que l'énergie de la liaison siloxane est plus légèrement plus faible pour les clusters cycliques que pour les clusters linéaires. La contrainte géométrique initiale (degré de réticulation) pose le problème de la représentativité de l'interface.

On peut cependant estimer, à la température de 90 °C, les valeurs des paramètres MC que l'on obtiendrait avec ces valeurs et l'équation D.3. Étant donné les notations du chapitre 7, le tableau D.2 amène à $\delta \approx 250$ et $w_2/w_c = 1.5\ 10^{-5}$. Le bilan thermodynamique conduit à une hiérarchie 25 fois plus marquée que la valeur tirée de l'ajustement avec les expériences. De même, la concentration à saturation du silicium, qui est donnée par le rapport w_2/w_c, est sous-estimée d'un facteur 6. On conclut donc que le seul calcul de l'énergie de la liaison siloxane ne suffit pas à retrouver les valeurs des paramètres de réactivité du silicium.

	S^1	S^2	S^3
$\frac{wn}{w_c}$	$3.9\ 10^{-3}$	$1.5\ 10^{-5}$	$6.0\ 10^{-8}$

TAB. D.2 – Valeurs des rapports de probabilités de dissolution et recondensation du silicium en fonction de son nombre de liaisons siloxanes. Ces calculs ont été effectués à 90°C et supposent que l'énergie d'une liaison siloxane $Si-O-Si$ vaut 4 $kcal/mol$.

Le calcul des charges partielles des silicium en fonction de leur spéciation (fig. D.2) fait apparaître une augmentation de la charge avec le nombre de liaisons siloxanes. La charge varie de 1.49 pour un silicium S^0 jusqu'à 1.66 pour un silicium S^4. La raison est simple : le silicium est un meilleur attracteur délectrons que l'hydrogène. En d'autres termes, un silicium qui partage un oxygène avec un hydrogène reçoit plus d'électrons que s'il partage O avec un autre Si. Par cet effet de charge, on peut donc estimer que les silicium de haute connectivité attirent plus efficacement l'oxygène de la molécule d'eau que les silicium moins réticulés. On peut donc penser que s'il

est plus facile de dissoudre un silicium de basse connectivité, puisqu'il y a moins de liaisons à rompre, l'eau sera plus attirée par les silicium de haute connectivité. L'effet de charge, qui est un effet cinétique, va donc avoir tendance à corriger l'importante hiérarchie énergétique qui existe entre les silicium de connectivité croissante. En revanche, les effets d'encombrement stérique, qui n'ont pas été pris en compte dans ce calcul, peuvent ralentir l'approche de la molécule d'eau et atténuer de fait cet effet de charge.

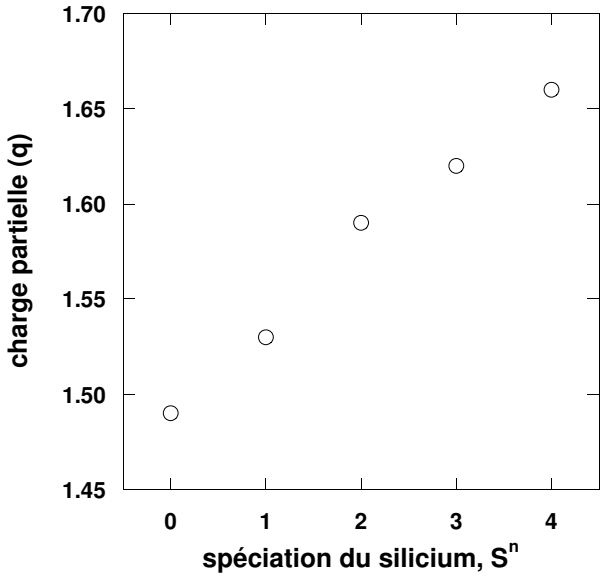

Fig. D.2 – Variation de la charge partielle portée par les silicium en fonction de leur spéciation S^n.

Afin de quantifier la correction cinétique à apporter aux probabilités issues au calcul des énergies de liaison, nous avons poursuivi les calculs en recherchant les états de transition de la réaction $S^2 + H_2O \rightarrow 2S^1$ sur la base des calculs effectués par Xiao et Lasaga [Xiao and Lasaga, 1996]. La structure pentacoordinée pour le silicium sur lequel se greffe transitoirement la molćule d'eau n'a pas été retrouvée explicitement (une barrière énergétique aberrante a été obtenue). La raison est probablement que plusieurs chemins réactionnels sont possibles. Ils ne passent vraisemblablement pas par un seul état de transition bien défini, ce qui complique l'investigation. En l'état actuel des choses, des études plus approfondies, notamment en gelant une partie des degrés de libertés du système, seraient nécessaires pour retrouver puis affiner les résultats de Xiao et Lasaga.

D.3 Conclusion

Les calculs de chimie quantique effectués sur de petits clusters de silice montrent que l'on peut considérer que l'énergie de la liaison siloxane ne dépend pas ou peu de la configuration du silicium. En revanche, il est montré que la seule énergie de liaison n'est pas suffisante pour retrouver les probabilités ajustées sur les expériences. Il est vraisemblable que la prise en compte des effets cinétiques, c'est à dire l'effet de

l'approche de l'eau sur la surface, corrigeraient l'écart obtenu. Toutefois, la recherche des maxima énergétiques, *i.e.* les états de transition, est plus complexe que celle des minima. Une étude minutieuse du potentiel énergétique de la réaction est nécessaire.

Pour améliorer la description de la surface, on pourrait étudier la réactivité d'une maille de cristobalite plutôt que de petits clusters de silice. On rendrait plus réaliste la variation des énergies de liaisons avec la géométrie initiale des clusters. Le calcul *ab initio* d'une maille de cristobalite, composée d'une dizaine de silicium, est tout à fait possible avec la puissance actuelle des supercalculateurs.

L'effet du pH, avec l'interaction des ions HO^- sur la surface, est accessible par cette méthode. Mais cela suppose d'avoir trouvé un moyen acceptable d'intégrer la solvatation de l'interface.

On pourrait ensuite recommencer l'étude avec des liaisons de type $Si-O-Al$ et $Si-O-Zr$, afin d'estimer la valeur du paramètre f (section 8.2).

Bibliographie

[Aagard and Helgeson, 1982] Aagard, P. and Helgeson, H. C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions- i. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.*, 282 :237.

[Abbas et al., 2002] Abbas, A., Delaye, J.-M., Ghaleb, D., and Calas, G. (2002). Molecular dynamics study of the structure and dynamic behavior at the surface of a silicate glass. *J. Non-Cryst. Sol.*

[Adams and Evans, 1978] Adams, P. B. and Evans, D. L. (1978). *Mat. Sci. Res.*, 12 :125.

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

[Aertsens, 1997] Aertsens, M. (1997). Modelling of glass dissolution with a monte carlo method. *Université d'été des verres de Méjannes-le-Clap.*

[Aertsens et al., 2003] Aertsens, M., Cannière, P. D., and Moors, H. (2003). Modelling of silica diffusion experiments with ^{32}si in Boom Clay. *J. of Contaminant Hydrology*, 61 :117.

[Aertsens and Ghaleb, 2001] Aertsens, M. and Ghaleb, D. (2001). New techniques for modelling glass dissolution. *J. Nucl. Mat.*, 298 :37.

[Aertsens and Van Iseghem, 1995] Aertsens, M. and Van Iseghem, P. (1995). Modelling glass dissolution with a monte carlo technique. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 713.

[Angeli et al., 2001a] Angeli, F., Boscarino, D., Gin, S., Mea, G. D., Boizot, B., and Petit, J.-C. (2001a). Influence of calcium on sodium aluminosilicate glass leaching behaviour. *Phys. Chem. Glasses*, 42 :279.

[Angeli et al., 2001b] Angeli, F., Charpentier, T., Gin, S., and Petit, J.-C. (2001b). ^{17}O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel. *Chem. Phys. Lett.*, 341 :23.

[Antoni, 2003] Antoni, E. (2003). *Structure et propriétés des verres silicatés à haute teneur en alumine.* Thèse, Université Lille.

[Boksay et al., 1968] Boksay, Z., Bouquet, G., and Dobos, S. (1968). The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. *Phys. Chem. Glasses*, 9 :69.

[Braver and White, 1975] Braver, S. A. and White, W. B. (1975). Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. i. the binary alkali silicates. *J. Chem. Phys.*, 63 :2421.

[Brunauer et al., 1938] Brunauer, S., Emmet, P. H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimoleculer layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 :309.

[Bunker, 1994] Bunker, B. C. (1994). Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *J. Non Cryst. Solids*, 179 :300.

[Bunker et al., 1986] Bunker, B. C., Arnold, G. W., Day, D. E., and Bray, P. J. (1986). The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching. *J. Non Cryst. Solids*, 87 :226.

[Bunker et al., 1987] Bunker, B. C., Tallant, D. R., Headley, T. J., Turner, G. L., and Kirkpatrick, R. J. (1987). The structure of leached sodium borosilicate glass. *Phys. Chem. Glasses*, 29 :106.

[Car and Parrinello, 1985] Car, R. and Parrinello, M. (1985). Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471.

[Charlot, 1966] Charlot, G. (1966). *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitive minérale*. Paris.

[Chave, 2003] Chave, T. (2003). Influence du calcium sur l'altération d'un verre simple de type $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 - ZrO_2$. Rapport de stage, ENSCM.

[Crovisier et al., 2003] Crovisier, J.-L., Advocat, T., and Dussossoy, J.-L. (2003). Nature and role of the natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (natural analogues of waste containment glasses). *J. Nucl. Mat.*, 321 :91.

[Delage, 1992] Delage, F. (1992). *Étude de la fonction cinétique de dissolution d'un verre nucléaire*. Thèse, Université Montpellier II.

[Delage et al., 1992] Delage, F., Ghaleb, D., Dussossoy, J.-L., Chevalier, O., and Vernaz, E. (1992). A mechanistic model for understanding nuclear waste glass dissolution. *J. Nucl. Mat.*, 191 :190.

[Delage et al., 1993] Delage, F., Larché, F., and Vernaz, E. (1993). Dissolution of R7T7 glass in static and flowing conditions - influence of silicon diffusion mechanisms in the leached layers. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 294 :171.

[Delaye et al., 1997] Delaye, J.-M., Louis-Achille, V., and Ghaleb, D. (1997). Modeling oxide glasses with born-mayer-huggins potentials : Effet of composition on structural changes. *J. Non-Cryst. Solids*, 210 :232.

[Deruelle et al., 2000] Deruelle, O., Spalla, O., Barboux, P., and Lambard, J. (2000). Growth and ripening of porous layers in water altered glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 261 :237.

[Devreux and Barboux, 2001] Devreux, F. and Barboux, P. (2001). Numerical modelling of glass dissolution : gel layer morphology. *J. Nuc. Mat.*, 298 :145.

[Devreux et al., 2001] Devreux, F., Barboux, P., Filoche, M., and Sapoval, B. (2001). A simplified model for glass dissolution in water. *J. Mat. Sci.*, 36 :1331.

[Devreux et al., 2004] Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P., and Minet, Y. (2004). Leaching of borosilicate glasses : II. Simulations. *J. Non-Cryst. Solids*, 343 :13.

[Dilmore et al., 1978] Dilmore, M. F., Clarck, D. E., and Hench, L. L. (1978). Aqueous corrosion of lithia-alumina-silicate glasses. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 57 :1040.

[Dilmore et al., 1979] Dilmore, M. F., Clarck, D. E., and Hench, L. L. (1979). Corrosion behvior of lithia dislicate glass in aqueous solutions of alumina compounds. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 58 :1111.

[Doremus, 1975] Doremus, R. H. (1975). Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non-Cryst. Solids*, 19 :137.

[Doremus, 1994] Doremus, R. H. (1994). *Glass science*. Wiley, New York.

[Ebert and Mazer, 1994] Ebert, W. L. and Mazer, J. J. (1994). Laboratory testing of waste glass aqueous corrosion ; Effects of experimental parameters. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 333 :27.

[El-Damrawi et al., 1992] El-Damrawi, G., Muller-Warmuth, W., Doweidar, H., and Gohar, I. A. (1992). ^{11}B, ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of $Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 24 :52.

[Galoisy et al., 1999] Galoisy, L., Pélegin, E., Arrio, M.-A., Ildefonse, P., Calas, G., Ghaleb, D., Fillet, C., and Pacaud, F. (1999). Evidence for 6-coordinated zirconium in inactive nuclear waste glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 :2219.

[Ganster, 2004] Ganster, P. (2004). *Modélisation par dynamique moléculaire des verres de confinement des déchets nucléaires de haute activité.* Thèse, Université Montpellier II.

[Ganster et al., 2004] Ganster, P., Benoit, M., Delaye, J.-M., and Kob, W. (2004). Structural properties of a calcium aluminosilicate glass from molecular-dynamics simulations : A finite size effects study. *J. Chem. Phys*, 120 :10172.

[Gin et al., 2001a] Gin, S., Jollivet, P., Mestre, J.-P., Jullien, M., and Pozo, C. (2001a). French SON 68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media. *App. Geochem.*, 16 :861.

[Gin et al., 2001b] Gin, S., Ribet, I., and Couillard, M. (2001b). Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration : importance of gel formation conditions. *J. Nucl. Mat.*, 298 :1.

[Gong et al., 2000] Gong, W. L., Lutze, W., and Ewing, R. C. (2000). Reaction sintered glass : a durable matrix for spinel-forming nuclear waste compositions. *J. Nucl. Mat.*, 278 :73.

[Gou et al., 2001] Gou, F., Greaves, G. N., Smith, W., and Winter, R. (2001). Molecular dynamics simulations of sodium borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, 293 :539.

[Grambow and Muller, 2001] Grambow, B. and Muller, R. (2001). First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *J. Nucl. Mat.*, 298 :112.

[Grambow, 1985] Grambow, B. E. (1985). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 44 :15.

[Hamilton and Pantano, 1997] Hamilton, J. P. and Pantano, C. G. (1997). Effects of glass structure on the corrosion behavior of sodium-aluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 222 :167.

[Hoschen and Kopelman, 1976] Hoschen, J. and Kopelman, R. (1976). Percolation and cluster distribution. i. cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Phys. Rev. B*, 14 :3428.

[Iler, 1979] Iler, R. (1979). *The chemistry of silica*. Wiley, New York.

[Janke, 2002] Janke, W. (2002). Pseudo random numbers : Generation and quality checks. *Proc. of the winter school : Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems, From Theory to Algorithms*, page 447.

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

[Jégou et al., 2000] Jégou, C., Gin, S., and Larché, F. (2000). Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium : effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. *J. Nucl. Mat.*, 280 :216.

[Jegou et al., 2001] Jegou, C., Gin, S., Vernaz, E., and Larché, F. (2001). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*

[Jollivet et al., 1998] Jollivet, P., Nicolas, M., and Vernaz, E. (1998). Estimating the alteration kinetics of the french vitrified high-level waste package in a geologic repository. *Nuclear Technology*, 123 :67.

[Kalos and Whitlock, 1986] Kalos, M. H. and Whitlock, P. A. (1986). *Monte Carlo methods*. Wiley, New York.

[Kinoshita et al., 1991] Kinoshita, M., Harada, M., Sato, Y., and Hariguchi, Y. (1991). Percolation phenomenon for dissolution of sodium borosilicate glasses in aqueous solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 :783.

[Knuth, 1969] Knuth, D. E. (1969). *The art of computer programming*. Addison-Wiley, Reading, Massachussets.

[Lambard et al., 1992] Lambard, J., Lesieur, P., and Zemb, T. (1992). A triple axis double crystal multiple reflection camera for ultra small angle X-ray scattering. *J. Phys. I France*, 2 :1191.

[Ledieu et al., 2004] Ledieu, A., Devreux, F., Barboux, P., Sicard, L., and Spalla, O. (2004). Leaching of borosilicate glasses : I. Experiments. *submitted to J. Non-Cryst. Solids*, 343 :3.

[Lee and Stebbins, 2000] Lee, S. K. and Stebbins, J. F. (2000). Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Al/Si=1 : quantification of framework disorder. *J. Non-Cryst. Solids*, 270 :260.

[Lemmens, 2001] Lemmens, K. (2001). The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass. *J. Nucl. Mat.*, 298 :11.

[Libourel et al., 1994] Libourel, G., Barbey, P., and Chaussidon, M. (1994). L'altération des vitraux. *La Recherche*, 25 :168.

[Lobanova et al., 2001] Lobanova, M., Ledieu, A., Barboux, P., Devreux, F., Spalla, O., and J.Lambart (2001). Effect of ZrO_2 on the glass durability. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 713 :571.

[Maertens and Müller-Warmuth, 2000] Maertens, R. and Müller-Warmuth, W. (2000). Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions - an nmr study. *J. Non Cryst. Solids*, 265 :167.

[Mc Grail et al., 2002] Mc Grail, B. P., Icenhower, J. P., and Rodriguez, E. A. (2002). Origins of discrepancies between kinetic rate law theory and experiments in the $Na_2o - B_2O_3 - SiO_2$ system. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 713 :JJ13.1.1.

[Metropolis et al., 1953] Metropolis, N., Rosenblut, A. W., Metropolis, M. N., Teller, A. H., and Teller, E. (1953). Equations of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21 :1087.

[Munier et al., 2004] Munier, I., Crovisier, J.-L., Grambow, B., Fritz, B., and Clément, A. (2004). Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant. *J. Nucl. Mat.*, 324 :97.

[Pellegrin, 2000] Pellegrin, E. (2000). *Étude comparée de la structure locale des produits d'altération du verre SON68 et de gels naturels*. Thèse, Universit Paris 7 - Denis Diderot.

[Phalippou, 2002] Phalippou, J. (2002). From gel to glass. *C. R. Chimie*, 5 :855.

[R. C. Weast, 1968] R. C. Weast, G. L. T., editor (1967-1968). *The handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co., Cleveland.

[Rebiscoul, 2004] Rebiscoul, D. (2004). *Étude de la pérennité des gels d'altération des verres nucléaires*. Thèse, Université Montpellier II.

[Rebiscoul et al., 2003] Rebiscoul, D., der Lee, A. V., Frugier, P., and Gin, S. (2003). X-ray reflectometry characterization of SON 68 glass alteration films. *J. Non-Cryst. Sol.*, 325 :113.

[Rebiscoul et al., 2004] Rebiscoul, D., der Lee, A. V., Rieutord, F., Né, F., Spalla, O., Ayral, A., and Gin, S. (2004). Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration : new edidence of a gel as a diffusive barrier. *J. Non-Cryst. Sol.*, in press.

[Ribet and Gin, 2004] Ribet, S. and Gin, S. (2004). Role of the neoformed phases on the mechanims controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *J. Nucl. Mat.*, 324 :152.

[Shelby, 1972] Shelby, J. E. (1972). *Phys. Chem. Glasses*, 13 :167.

[Sicard et al., 2004] Sicard, L., Spalla, O., and p. Barboux (2004). Study of the kinetics of glass alteration by small angle x-ray scattering. *J. Phys. Chem. B*, 108 :7702.

[Smets and Lommen, 1981a] Smets, B. M. J. and Lommen, T. P. A. (1981a). The incorporation of aluminum and boron oxide in sodium silicate glasses, studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Phys. Chem. Glasses*, 22 :158.

[Smets and Lommen, 1981b] Smets, B. M. J. and Lommen, T. P. A. (1981b). The leaching of sodium aluminosilicate glasses studied by secondary ion mass spectrometry. *Phys. Chem. Glasses*, 23 :83.

[Spalla et al., 2003a] Spalla, O., Barboux, P., Sicard, L., Lyonnard, S., and Bley, F. (2003a). Influence of insoluble elements on the nanostructure of water altered glasses. *submitted to J. Non-Cryst. Solids*.

[Spalla et al., 2003b] Spalla, O., Lyonnard, S., and Testard, F. (2003b). Analysis of the small-angle intensity scattered by a porous and granular medium. *J. Appl. Cryst.*, 36 :338.

[Stauffer, 1978] Stauffer, D. (1978). *Introduction to percolation theory.*

[Tausworthe, 1965] Tausworthe, R. C. (1965). Random numbers generated by linear recurrence modulo two. *Math. Comp.*, 19 :201.

[Trotignon et al., 1992] Trotignon, L., Petit, J.-C., Mea, G. D., and Dran, J.-C. (1992). The compared aqueous corrosion of four simple borosilicate glasses : influence of al, ca, fe on the formation and nature of secondary phases. *J. Nucl. Mat.*, 190 :228.

[Valle, 2000] Valle, N. (2000). *Traçage isotopique (^{29}Si et ^{18}O) des mécanismes de l'altération du verre de confinement des déchets nucléaires : SON 68.* Thèse, Universit Nancy.

[Van Iseghem et al., 1992] Van Iseghem, P., Amaya, T., Suzuki, Y., and Yamamoto, H. (1992). The role of Al_2O_3 in the long-term corrosion stability of nuclear waste glasses. *J. Nucl. Mat.*, 190 :269.

[Vedishcheva et al., 2003] Vedishcheva, N. M., Shakhmatkin, B. A., and Wright, A. C. (2003). Thermodynamic modelling of the structure of sodium borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 44 :191.

[Verlet, 1967a] Verlet, L. (1967a). Computer "Experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecule. *Phys. Rev.*, 159 :98.

[Verlet, 1967b] Verlet, L. (1967b). Computer "Experiments" on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165 :201.

[Vernaz et al., 2001] Vernaz, E., Gin, S., Jégou, C., and Ribet, I. (2001). Present understanding of r7t7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling. *J. Nucl. Mat.*, 298 :27.

[West and Hench, 1994] West, J. K. and Hench, L. L. (1994). A ring opening model via hydrolysis. *J. Mat. Sci.*, 29 :5808.

[Xiao and Lasaga, 1994] Xiao, Y. and Lasaga, X. (1994). Ab-initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution : H^+ (H_3O^+) catalysis. *Geochim. And Cosmochim. Acta*, 58 :5379.

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

[Yun and Bray, 1978] Yun, Y. H. and Bray, P. J. (1978). Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$. *J. Non Cryst. Solids*, 27 :363.

[Zachariasen, 1932] Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 :3841.

[Zarembowitch-Deruelle, 1997] Zarembowitch-Deruelle, O. (1997). *Étude in situ de la couche d'altération de verres.* Thèse, Université Pierre et Marie Curie.

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

[Zemb et al., 2003] Zemb, T., Tache, O., Né, F., and Spalla, O. (2003). Improving sensitivity of a small angle X-ray scattering camera with pinhole collimation using separated optical elements. *Rev. Sci. Inst.*, 74 :2456.

Table des figures

1.1 Cliché de microscopie électronique à transmission montrant qu'une pellicule d'altération se développe à la surface du verre nucléaire SON68 au cours de son altération (d'après Gin et *al.* [Gin et al., 2001b]). Le verre SON68 est un équivalent inactif du verre R7T7. 10
1.2 Hydrolyse et recondensation d'une liaison cation – oxygène – cation. . 13
1.3 Coefficient de diffusion de l'eau à travers des structures silicatées en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique de l'eau moléculaire. 13
1.4 Échange ionique en pH acide et neutre. 14
1.5 Échange ionique et acidité relative de plusieurs unités structurales contenues dans les verres silicatés en fonction du pH (d'après Bunker [Bunker, 1994]). 15
1.6 Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH (d'après Iler [Iler, 1979]). 15
1.7 Variation de la fraction B^{IV}/B (N_4) en fonction du rapport $[Na_2O]/[B_2O_3]$ (R) obtenus pour différentes valeurs du rapport $[SiO_2]/[B_2O_3]$ (K) (d'après Yun [Yun and Bray, 1978]). 17
1.8 Énergies d'activation de la rupture de la liaison $Si-O-Si$ à trois pH, acide, neutre et basique, , d'après Xiao et Lasaga [Xiao and Lasaga, 1994, Xiao and Lasaga, 1996]. 18
1.9 Structure d'un verre borosilicaté prédite par dynamique moléculaire (d'après Delaye [Delaye et al., 1997]). 20

3.1 Cinétiques d'altération de quatre verres à teneur variable en oxyde de bore pour un S/V de 1 cm^{-1}. 37
3.2 Variation de la fraction lixiviée finale en fonction de la teneur en oxyde de bore pour deux valeurs du rapport S/V. 38
3.3 Variation des constantes de temps en fonction de la teneur en oxyde de bore pour la série de verres altérés à un $S/V = 1\ cm^{-1}$. 39
3.4 Variation des fractions lixiviées pour un verre altéré dans des solutions tamponnées de pH variable. 41
3.5 Spectres RMN des noyaux ^{11}B, ^{23}Na et ^{29}Si de deux verres avant et après altération à 1 cm^{-1}. 43
3.6 Variation de l'intensité absolue de SAXS en fonction de la norme du vecteur de diffusion pour deux verres avant et après altération. 45
3.7 Variation de l'intensité absolue de SAXS en fonction de la norme du vecteur de diffusion pour un verre altéré avant et après séchage. . . . 50

3.8 Cinétiques d'altération d'un verre borosilicaté mis cinq fois de suite dans une solution non saturée en silicium et tamponnée à pH 8.5 après une altération préalable dans les mêmes conditions. 53
3.9 Variation de la concentration de silicium en fonction de celle en bore pour l'altération initiale (a) et la quatrième remise en eau pure (b). . 55
3.10 Spectres RMN ^{1}H des échantillons HH et HD (avant et après séchage). L'intensité du signal de HH a été réduite d'un facteur 16 pour ne pas écraser les deux autres signaux. 58

4.1 Variation de la vitesse initiale et des fractions lixiviées en fonction de la teneur en sodium pour les verres ternaires non équimolaires en bore et en sodium altérés à 1 cm^{-1}. 64
4.2 Variation des fractions lixiviées finales en fonction de la teneur initiale en sodium pour deux séries de verres ternaires non équimolaires en bore et sodium altérés à 1 cm^{-1}. 65
4.3 Influence du calcium sur les éléments formateurs de réseau. 67
4.4 Variation en fonction de la teneur en oxyde de calcium des fractions lixiviée finales dans des verres au calcium altérés à 1 cm^{-1}. 69
4.5 Variation des fractions lixiviées en fonction de la teneur en oxyde de bore pour les verres au calcium de la série IIb. 71

5.1 Variation des fractions lixiviées finales dans des verres au zirconium altérés en pH libre à 1 cm^{-1}, d'après les travaux de Sicard *et al.* [**?**]. . 74
5.2 Variation des constantes de temps en fonction de la teneur en zircone dans les verres au zirconium altérés à 20 cm^{-1}. 76
5.3 Variation des fractions lixiviées en fonction de la teneur en zircone pour des verres au zirconium. 77
5.4 Variation des surfaces spécifiques et de la porosité pour les verres au zirconium altérés à 20 cm^{-1} en pH libre, d'après Spalla *et al.* [Spalla et al., 2003a]. 78
5.5 Variation des constantes cinétiques et des fractions lixiviées finales pour les verres à l'aluminium de la série IVa altérés à pH constant à 1 cm^{-1} en fonction de la teneur en alumine. 82
5.6 Variations de la quantité LF_{Na}/LF_B en fin d'altération en fonction de la proportion de sodium non associé à l'aluminium pour les verres à l'aluminium. 83
5.7 Variations de l'intensité absolue de SAXS en fonction de la norme du vecteur de diffusion pour un verre à l'aluminium avant et après altération. 89

6.1 Modèle de la structure du verre utilisé dans nos simulations Monte Carlo. 96
6.2 Influence de l'algorithme de dissolution sur la vitesse initiale de l'altération en fonction de la teneur en bore. 104

7.1 Vue en coupe à différents instants de l'altération simulée d'un verre ternaire en régime dynamique. 108

7.2 Évolution des épaisseur de gel et du nombre total d'atomes dissous pour un verre altéré en régime dynamique. 109
7.3 Variations de l'épaisseur de gel et du nombre de silicium dissous par unité de temps en fonction de la teneur en oxyde de bore pour des verres ternaires altérés en régime dynamique et ayant atteint un régime stationnaire. 110
7.4 Variation de la connectivité S^n du silicium en fonction de la teneur en oxyde de bore dans des verres avant altération et une fois le régime stationnaire dynamique atteint. 111
7.5 Évolution des concentrations en espèces dissoutes pour un verre altéré en régime statique. 112
7.6 Vue en coupe d'un verre à différents instants de son altération en régime statique. 113
7.7 Évolution de la connectivité du silicium dans le gel pour un verre altéré à 20 cm^{-1}. 114
7.8 Variation de la distribution des espèces S^n du silicium dans le gel d'altération avec la teneur initiale en oxyde de bore. 115
7.9 Évolution de la surface de gel et de la porosité pour le verre 70/15/15 altéré à 20 cm^{-1}. 116
7.10 Variation de la surface spécifique de gel et de la porosité en fonction de la composition du verre. 117
7.11 Variation des épaisseurs équivalentes en bore et en silicium en fonction la hiérarchie des probabilités de dissolution du silicium. 120
7.12 Vue en coupe de trois morphologies de gel en régime statique d'altération pour différentes valeurs de la hiérarchie entre les paramètres de dissolution du silicium. 121
7.13 Variation en fonction de la composition du verre de la vitesse initiale d'altération et des épaisseurs équivalentes en espèces dissoutes pour trois valeurs du paramètre λ. 122
7.14 Comparaison des épaisseurs équivalentes prédites par les simulations et mesurées par les expériences. 124
7.15 Comparaison des temps caractéristiques de l'altération prédits par les simulations et mesurées expérimentalement. 125

8.1 Variation de la porosité avec la profondeur de gel pour valeurs de la longueur de diffusion du silicium dans le gel. 133
8.2 Évolution de la porosité et de la surface spécifique pour deux valeurs de la longueur de diffusion du silicium dissous. 134
8.3 Variation de la vitesse initiale d'altération et des concentrations à saturation en fonction de la teneur en élément durcisseur tétracoordiné. 138
8.4 Variation de la porosité et de la surface spécifique totale du gel en fonction de la teneur en élément durcisseur. 139
8.5 Récapitulatif des réactions produisant ou consommant du silicium en solution dans le cadre du modèle puits-source. 141
8.6 Évolution du front d'altération pour quatre valeurs de la vitesse de piéage du silicicum dissous. 143

8.7 Évolution du front d'altération pour quatre valeurs de la vitesse de saturation du « réservoir ». 144

B.1 Variation de la perte de masse et de sa dérivée première en fonction de la température pour un verre avant et après altération. 156

C.1 Bilan de matière du silicium dans le gel et dans la solution. 157

D.1 Présentation des clusters de silice utilisés dans l'étude de chimie quantique. 160

D.2 Variation de la charge partielle portée par les silicium en fonction de leur spéciation S^n. 162

Liste des tableaux

2.1 Paramètres d'acquisition des spectres de RMN de différents noyaux sur spectromètre Brucker MSL 360. 31

3.1 Mesures en fin d'altération de deux verres mis dans de l'eau distillée. Une comparaison avec les altérations effectuées en pH tamponné est faite. 40
3.2 Positions, largeurs à mi-hauteur et aires relatives des deux pics RMN attribués aux silicium S^3 et S^4 pour un verre altéré à cœur. Les temps de relaxation transverses sont aussi donnés. 44
3.3 Comparaison des surfaces spécifiques externes mesurées par SAXS et BET sur des poudres de verres non altérés. 46
3.4 Surfaces spécifiques et porosité extraites des mesures de SAXS pour un verre altéré à 1 et 20 cm^{-1}. 47
3.5 Surfaces spécifiques mesurées par BET pour dans différentes conditions de séchage d'un verre altéré. 49
3.6 Surfaces spécifiques externes (m^2/g) du verre 58/21/21 mesurées par SAXS dans différentes conditions. 50
3.7 Variation des fractions lixiviées cumulées en espèces dissoutes en fonction du nombre de remises en eau pure. 52
3.8 Données issues de l'analyse SAXS d'un verre altéré à 1 cm^{-1} puis remis cinq fois de suite en « eau pure ». 52
3.9 Évolution de la vitesse initiale d'extraction de Si ($mg/L/h$) en fonction du nombre n de fois où l'échantillon a été remis en eau pure. $n = 0$ correspond à l'altération initiale du verre. 55
3.10 Fractions lixiviées finales d'un verre altéré dans des solutions tamponnées d'eau et d'eau deutérée. 57

4.1 Variation du rapport R ainsi que des proportions de B^{IV} et NBO en fonction de la teneur en sodium pour des verres ternaires non équimolaires en B et Na. 63
4.2 Variation avec la teneur en calcium des proportions en B^{IV} et en NBO dans les verres au calcium de la série IIa. 68
4.3 Variation avec la teneur en bore des proportions en B^{IV} et NBO respectivement rapportées au nombre total de bore et de silicium pour les verres au calcium de la série IIb. 70

5.1 Comparaison des proportions de B^{IV} et de NBO pour trois verres en fonction de leur teneur en alumine. 82

5.2 Mesures en fin d'altération des concentrations et des fractions lixiviées deux verres avec ou sans aluminium altérés en présence d'EDTA ou pas. 84
5.3 Mesures en fin d'altération pour deux verres avec ou sans aluminium mis dans de l'eau distillée. 85
5.4 Analyse des altérations de deux verres contenant ou non de l'aluminium pour différentes solutions lixiviantes. 88

7.1 Variations du flux de dissolution à surface constante et de la surface en fonction de la teneur en bore pour les verres altérés en mode dynamique. 111
7.2 Variation du rapport des flux de dissolution et de recondensation sur la vitesse initiale d'altération, la concentration en silicium à saturation et les épaisseurs équivalentes finales en silicium et bore. 119

8.1 Variations de l'épaisseur de gel finale, du temps de blocage de l'altération et de la vitesse initiale d'altération en fonction de la longueur de diffusion du silicium dissous. 132
8.2 Évolution de la porosité du gel et de la spéciation du silicium pour deux valeurs de la longueur de diffusion du silicium dissous. 132
8.3 Probabilités de dissolution du silicium en fonction du nombre de voisins Si ou Y. 137

A.1 Composition molaire (donnée en pourcentage) des verres à trois oxydes utilisés pour cette étude. 153
A.2 Composition molaire (donnée en pourcentage) des verres à quatre oxydes utilisés pour cette étude. 154
A.3 Surfaces spécifiques (m^2/g) mesurées par adsorption de krypton sur les verres de la série Ia avant altération. Deux granulométries de poudres non altérées sont concernées. 154

D.1 Variation des énergies nécessaires à rompre une liaison siloxane en fonction de la configuration des silicium. 161
D.2 Valeurs des rapports de probabilités de dissolution et recondensation d'un silicium en configuration S^n. 161