



**HAL**  
open science

## Impact du magnésium sur la structure et l'altération de verres borosilicatés

Nicolas Bisbrouck, Frederic Angeli, Marco Bertani, Thibault Charpentier, Stephane Gin, Jean-Marc Delaye, Matthieu Micoulaut

### ► To cite this version:

Nicolas Bisbrouck, Frederic Angeli, Marco Bertani, Thibault Charpentier, Stephane Gin, et al.. Impact du magnésium sur la structure et l'altération de verres borosilicatés. Atelier USTV Propriétés physiques des verres, Apr 2023, Avignon, France. 2022. cea-04738819

**HAL Id: cea-04738819**

**<https://cea.hal.science/cea-04738819v1>**

Submitted on 15 Oct 2024

**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.

N. Bisbrouck<sup>1</sup>, F. Angeli<sup>1</sup>, M. Bertani<sup>2,3</sup>, T. Charpentier<sup>2</sup>, S. Gin<sup>1</sup>, J.-M. Delaye<sup>1</sup>, M. Micoulaut<sup>4</sup>

<sup>1</sup> CEA/DES/ISEC/DPME, Université de Montpellier, Marcoule, France

<sup>2</sup> Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup> University of Modena and Reggio Emilia, Department of Chemical and Geological Sciences, via Campi 103, Modena, Italy

<sup>4</sup> Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, Sorbonne Université, Paris, France

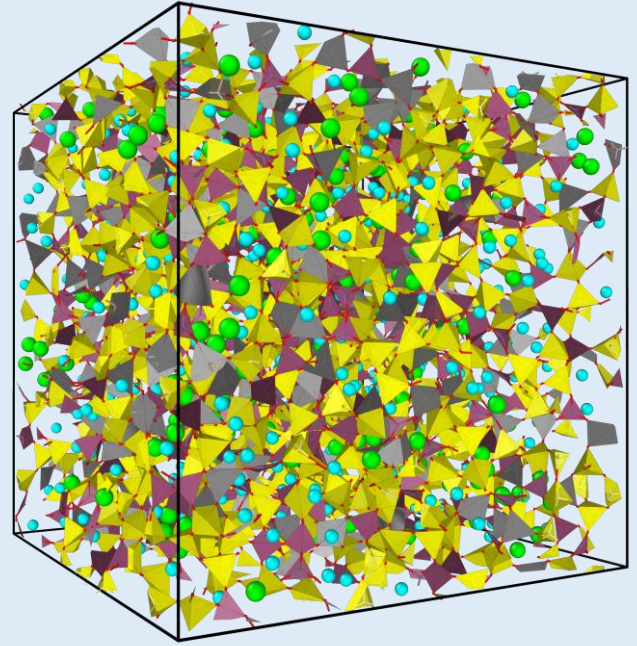
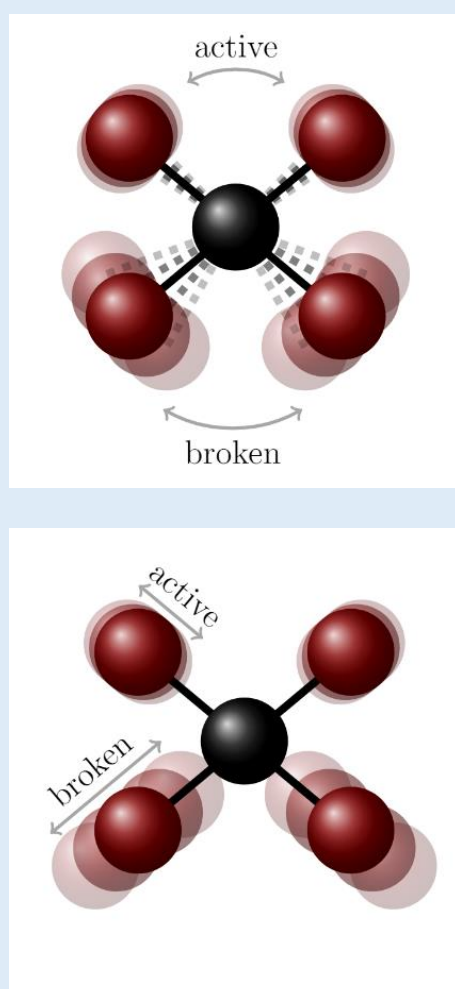
## Contexte

L'influence du magnésium sur la structure et l'altération aqueuse de verres borosilicatés d'intérêt nucléaire, comparativement au calcium, est moins connue. Il est donc nécessaire, dans l'optique d'un stockage en milieu géologique profond, de mieux identifier, comprendre et quantifier cet effet. Outre les caractérisations structurales expérimentales<sup>1</sup>, l'apport de la dynamique moléculaire et l'émergence de modèles corrélant structure, composition et propriétés peut apporter des éléments de réponse à ces interrogations. Dans cette étude, nous présentons les résultats de vitesse initiale de dissolution des verres et l'apport du modèle de contraintes topologiques afin de mettre en lumière le rôle particulier du magnésium comparativement au calcium.

## Méthode

### Simulation

- DM classique, potentiels Wang-Bauchy<sup>2,3</sup>
- 5000 atomes
- Densité imposée à la valeur expérimentale
- Énumération des contraintes par évaluation des excursions radiales et angulaires



### 7 compositions de verres étudiées

| mol%                           | N26M0 | N19M8 | N13M13 | N8M19 | N19C8 | N0M12 | A0B0 |
|--------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51.3  | 51.3  | 51.2   | 51.3  | 51.3  | 51.3  | 66.1 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.7   | 7.7   | 7.7    | 7.7   | 7.7   | 12.4  |      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 14.9  | 14.9  | 14.9   | 14.9  | 14.9  | 24.2  |      |
| Na <sub>2</sub> O              | 26.1  | 18.7  | 13.1   | 7.5   | 18.7  |       | 24.2 |
| MgO                            |       | 7.5   | 13.1   | 18.7  |       | 12.1  | 9.7  |
| CaO                            |       |       |        |       | 7.5   |       |      |

- Série à substitution croissante Na<sub>2</sub>O/MgO
- 2 verres équivalents : substitution totale MgO/CaO
- Un verre sans Na<sub>2</sub>O
- Un verre ternaire sans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ni B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

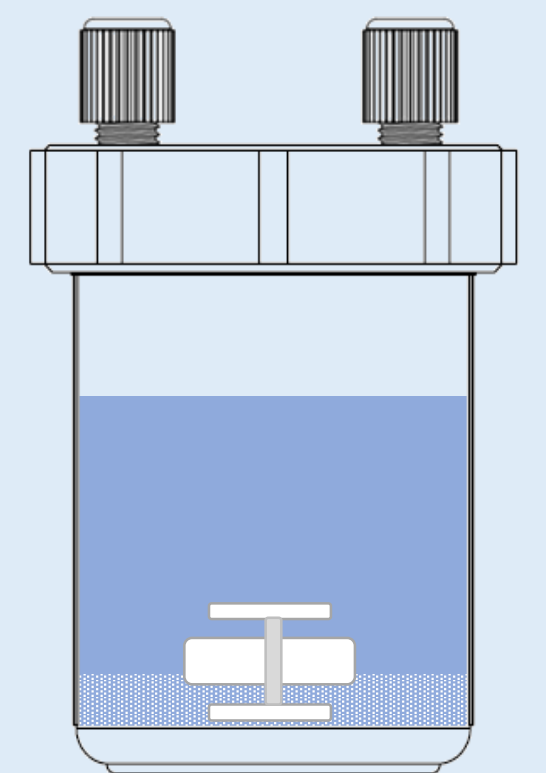
### Expérience

T = 90°C

pH = 9

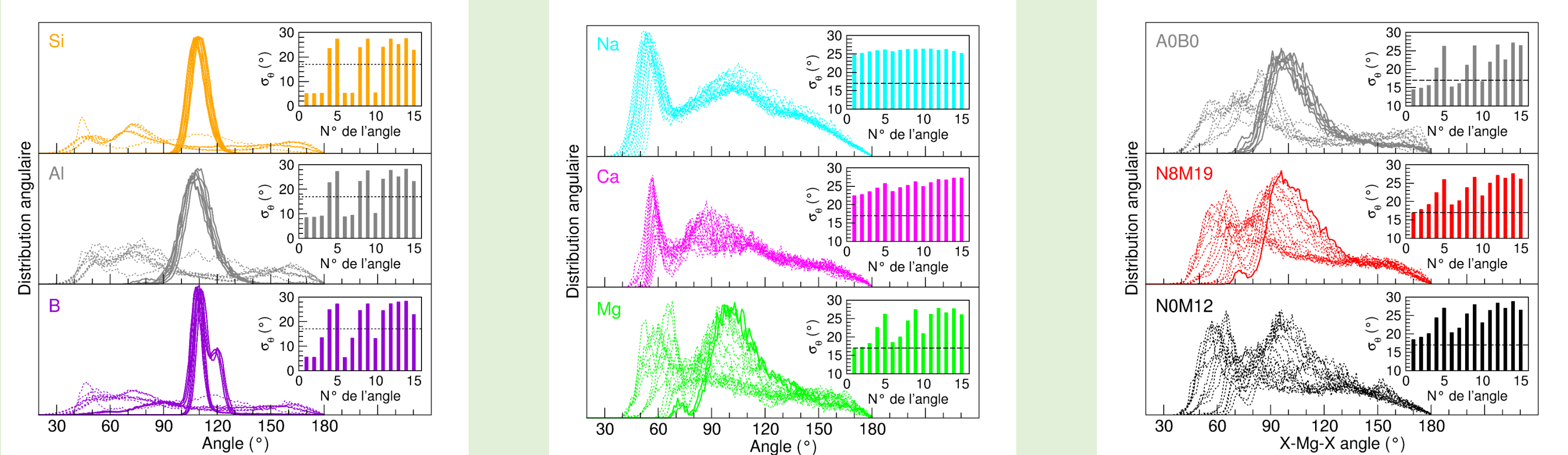
t<sub>max</sub> = 6h

- Mesure de la vitesse initiale
- Altération de poudres
- Faibles S/V
- S : surface géométrique des grains (diamètre 100-125µm et 40-63µm)

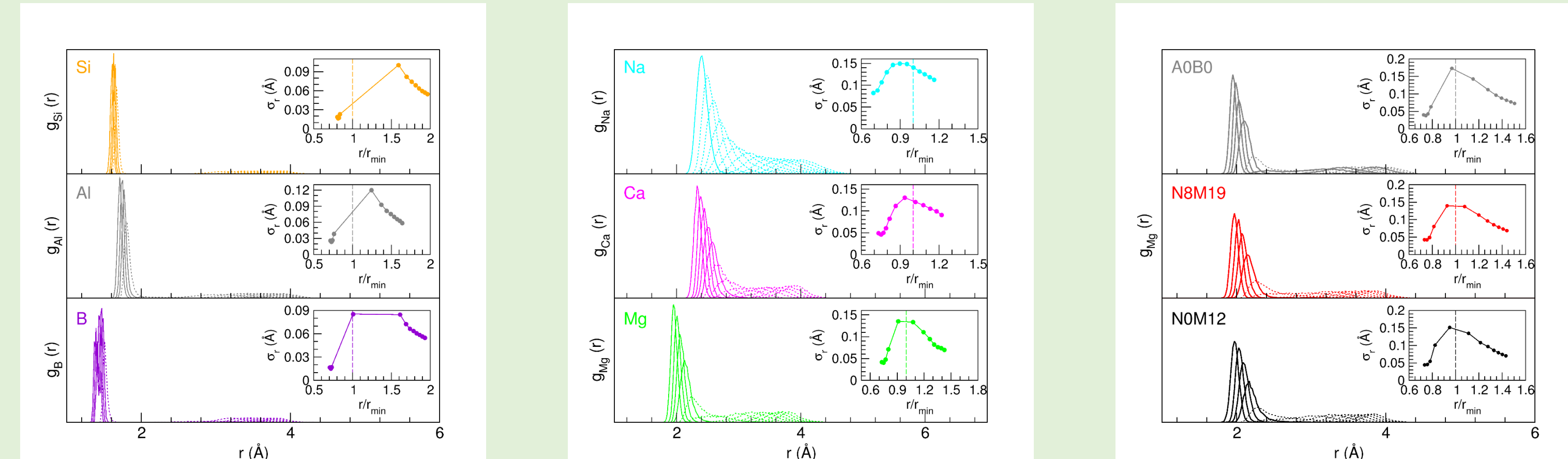


## Résultats

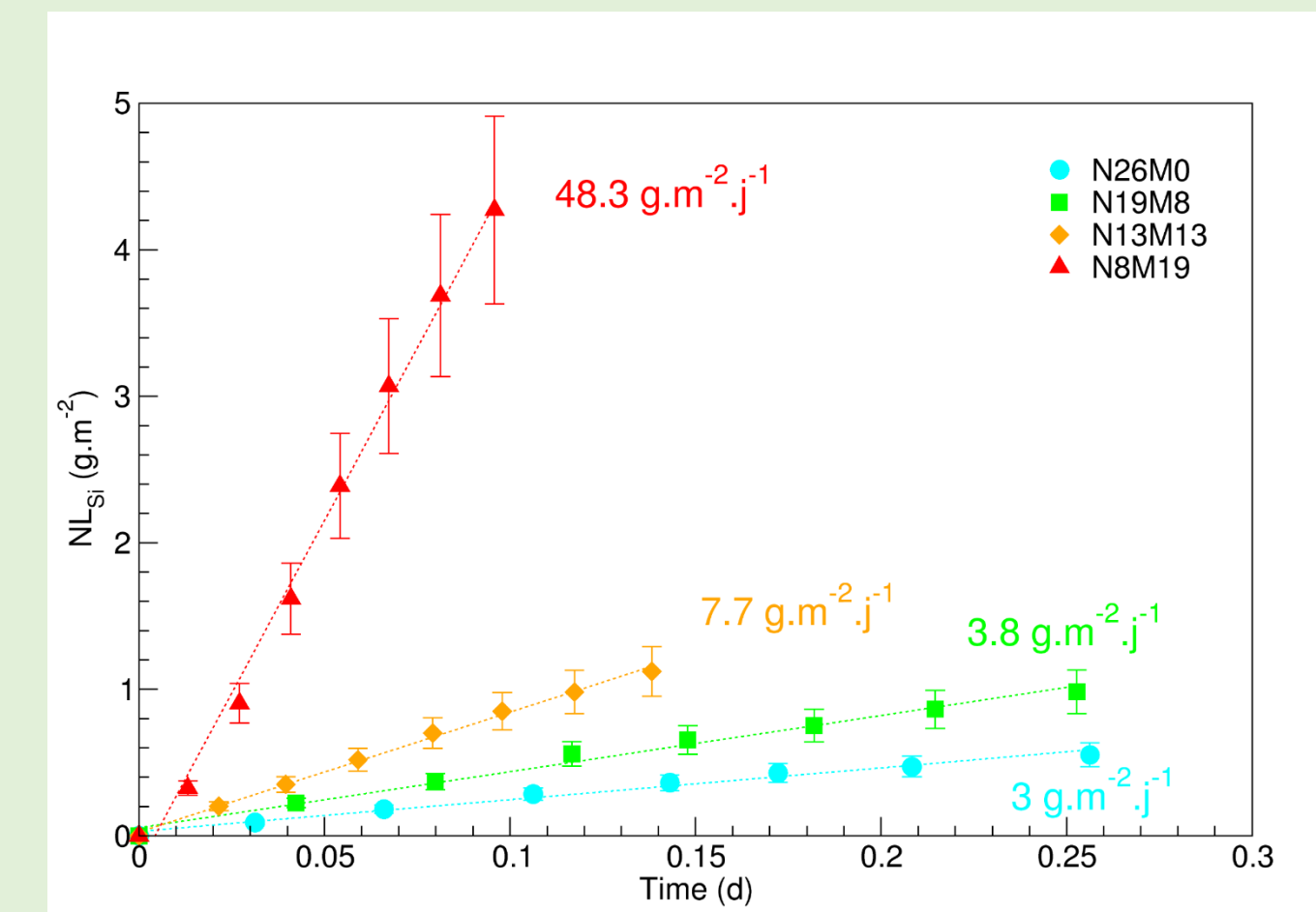
**Distributions angulaires** autour des différents éléments du verre N19M8, et comparaison avec le calcium du verre N19C8. Les distributions angulaires autour du magnésium sont données pour A0B0, N8M19 et N0M12<sup>4</sup>



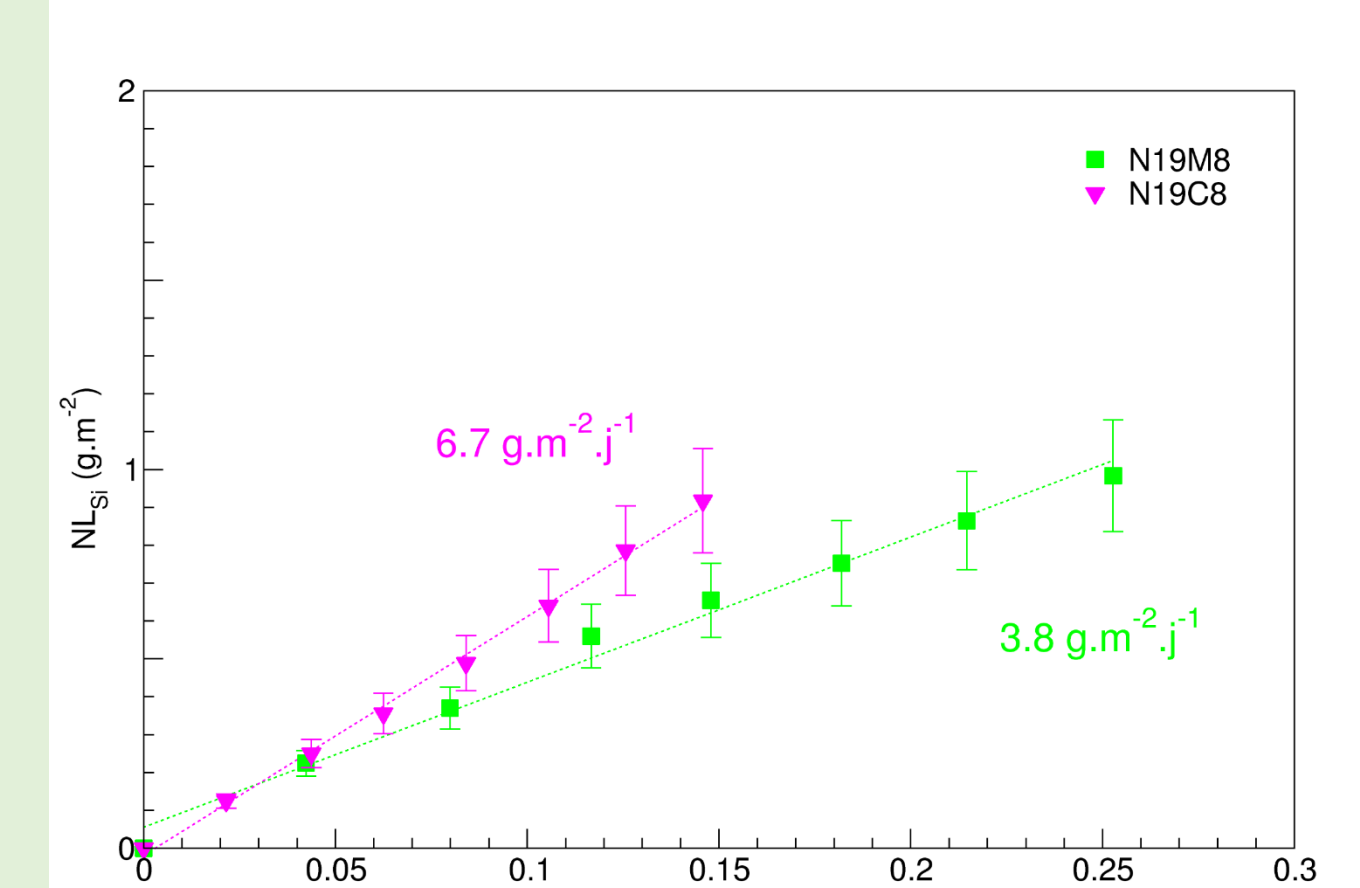
**Distributions radiales** autour des différents éléments du verre N19M8, et comparaison avec le calcium du verre N19C8. Les distributions radiales autour du magnésium sont données pour A0B0, N8M19 et N0M12<sup>4</sup>



**Vitesses initiales d'altération des verres à substitution croissante Na<sub>2</sub>O/MgO<sup>4</sup>**



**Vitesses initiales d'altération des verres équivalents N19M8 et N19C8<sup>4</sup>**



## Conclusions

- Le rôle du magnésium dans les verres étudiés semble dépendre de la composition et se situer entre modificateur et formateur de réseau
- Son environnement est dans l'ensemble mieux défini que celui du sodium ou du calcium
- La substitution totale du calcium par du magnésium dans les verres étudiés entraîne une diminution de la vitesse d'altération
- L'augmentation de la teneur en magnésium dans les verres augmente leur vitesse initiale, avec l'existence d'un seuil dans la série étudiée où l'augmentation de la vitesse initiale est particulièrement marquée

## Références

- Bisbrouck, N. et al. Impact of magnesium on the structure of aluminoborosilicate glasses: a solid-state NMR and Raman spectroscopy study. *J. Am. Ceram. Soc.* 104, 4518–4536 (2021).
- Bisbrouck, N. et al. Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multicomponent Silicates: insights from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments. *J. Phys. Chem.* 125, B11761–11776 (2021)
- Wang, M. et al. A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 498, 294–304 (2018).
- Bisbrouck, N., Micoulaut, M., Delaye, J.M. et al. Structure-property relationship and chemical durability of magnesium-containing borosilicate glasses with insight from topological constraints. *npj Mater Degrad* 6, 58 (2022).