

# LA LETTRE DU LLB/Orphée

## Mars. 2009



**Prochaine date limite des propositions d'expériences : 1er avril 2009**

### Une nouvelle direction au LLB



Depuis Janvier 2009, Christiane ALBA-SIMIONESCO dirige le LLB. Elle prend la succession de Philippe Mangin arrivé en fin de mandat.

Après avoir passé sa thèse en chimie physique à l'Université Pierre et Marie Curie en 1984, elle part en stage postdoctoral aux Etats-Unis chez le Professeur Angell. Elle entre ensuite au CNRS au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris 6. En 1992, elle rejoint le Laboratoire de Chimie Physique des Matériaux Amorphes (CPMA) à Orsay lequel sera intégré en 2000 au nouveau Laboratoire de Chimie Physique où elle animera le groupe TESMaC (Thermodynamique Expérimentale et Statistique de la Matière Condensée), avant d'en devenir la directrice adjointe en 2006. Ses thèmes de recherche concernent la transition vitreuse et le vieillissement de liquides surfondus ainsi que les fondus de polymères et les phases condensées métastables engendrées par compression et confinement.

## Point science : les verres de confinement

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

Céline Cailleteau<sup>1</sup>, Frédéric Angéli<sup>1</sup>, François Devreux<sup>2</sup>, Stéphane Gin<sup>1</sup>, Jacques Jestin<sup>3</sup>, Patrick Jollivet<sup>1</sup> et Olivier Spalla<sup>4</sup>.

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

<sup>2</sup>Laboratoire de Physique de la Matière Condensée,

Ecole Polytechnique-CNRS, 91128 Palaiseau, France

<sup>3</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CNRS-CEA, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>4</sup>CEA, DSM, LIONS, 91191, Gif-sur-Yvette, France

Cette étude s'inscrit dans la problématique du comportement à long terme des verres de confinement des déchets nucléaires. Les résultats obtenus ici sont le fruit d'une riche collaboration de différents laboratoires du CEA (LLB, LIONS, CEA Marcoule) et de l'école polytechnique. Lors de l'altération d'un verre par l'eau, une pellicule d'altération poreuse, hydratée et principalement amorphe (aussi appelée gel) se forme à sa surface. Ce gel, qui résulte du départ des éléments les plus solubles et de réactions d'hydrolyse et de recondensation du silicium, peut dans certaines conditions, limiter très fortement les échanges entre le verre et la solution. Notre hypothèse pour expliquer ce phénomène est la fermeture de la porosité du gel. Nous présentons une approche originale de l'altération des verres silicatés, décrite habituellement selon des considérations de thermodynamique chimique, et met en avant l'influence des transformations morphologiques du gel sur le ralentissement de la cinétique de dissolution. Les verres étudiés dans ce travail sont du type  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2$ . Ces constituants correspondent aux différentes catégories d'éléments présents dans les verres nucléaires, que l'on peut classer selon leur réactivité avec l'eau : solubles (B, Na), partiellement solubles (Si, Ca) et très peu solubles (Zr). Nous nous sommes intéressés aux effets spécifiques du calcium et du zirconium sur la cinétique d'altération. D'une part, nous avons observé que la substitution du calcium au sodium améliore la réticulation du réseau vitreux, aboutissant par extension à une diminution du degré final d'altération. D'autre part, en ce qui concerne le zirconium, nous avons constaté que sa présence limite l'hydrolyse du silicium situé dans son proche environnement, conduisant à des vitesses initiales d'altération d'autant plus faibles que la teneur en zirconium dans le verre est élevée. En revanche, la présence de cet élément insoluble (Zr), ayant aussi pour effet de

retarder la chute de la vitesse d'altération, conduit paradoxalement à une forte augmentation du degré d'altération. Afin d'expliquer cet effet a priori surprenant, la morphologie des gels a été sondée par diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA). Ces expériences ont mis en évidence la réorganisation du réseau poreux du gel au cours de l'altération et montrent que cette réorganisation est limitée par l'augmentation de la teneur en zirconium. Ceci suggère que c'est la restructuration du gel qui est à l'origine de la très forte chute de vitesse d'altération observée dans les verres à faible teneur en zirconium. Cette hypothèse a pu être confirmée avec succès par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) en appliquant de façon originale la technique de variation de contraste. Des mesures pour différentes compositions de mélanges de solvant ( $\text{H}_2\text{O-D}_2\text{O}$ ) ont montré que la porosité se fermait dans le verre sans zirconium (0Zr), alors qu'elle restait ouverte dans les verres chargés en zirconium.

Ces expériences de Diffusion de Neutrons, couplées avec des simulations de type Monte Carlo<sup>1</sup>, ont permis d'établir clairement un lien entre la morphologie du gel et la cinétique d'altération pour cette série de verres simplifiés, simulant les compositions des verres d'intérêt nucléaire.

[1] C. Cailleteau, F. Angéli, F. Devreux, S. Gin, J. Jestin, P. Jollivet, O. Spalla, Insight into silicate glass corrosion mechanisms, *Nature Materials*, 7, 978-983, 2008.



L'appareil de diffusion de neutrons aux petits angles PAXY

## Instrumentation : Projet CAP2015

Le projet CAP 2015 doit permettre au LLB/Orphée de rester concurrentiel à un coût limité avec l'objectif sinon d'être complémentaire à ESS, du moins de faire le joint avec cette installation dont le fonctionnement instrumental n'est pas à attendre avant les années 2020. Pour cerner au mieux les efforts à réaliser pour y parvenir, nous avons procédé en plusieurs étapes: discussions internes, groupe par groupe et élaboration d'un document très ouvert présenté au sous comité instrumental, tenue d'un sous comité instrumental regroupant des personnalités française et étrangères avec publication d'un rapport, tenue en octobre dernier d'une journée du Laboratoire consacrée à l'analyse de ce rapport et à la préparation d'un plan, élaboration d'un document de synthèse.

Nous avons intégré à la fois des projets de grand envergure comme le remplacement d'un instrument devenu obsolète et des modifications plus légères de remplacement de monochromateurs qui apportent régulièrement un facteur 2 d'« efficacité neutronique » sur les instruments concernés. Chacun des projets d'envergure fera l'objet d'un document technique détaillé et sera piloté par un groupe du laboratoire qui s'ajoutera d'experts extérieurs.

Nous avons voulu ce programme réaliste et chiffré, qui permettent au LLB d'offrir aux expérimentateurs des instruments raisonnablement performants et de rester concurrentiel par rapport aux sources nationales des

grands pays de la neutronique et d'être le ferment d'une communauté française de haut niveau qui ai et saura bénéficier des meilleurs instruments de la neutronique.

Pour en savoir plus :

<http://www-llb.cea.fr/men/CAP2015.pdf>

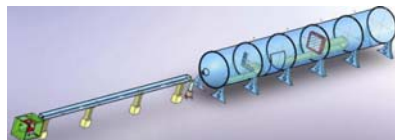


Schéma du projet de spectromètre PA20, De gauche à droite : un sélecteur mécanique de vitesse, un collimateur et une enceinte de détection dans laquelle on pourra déplacer deux multidecteurs permettant la mesure simultanée d'une grande gamme de vecteur de diffusion.

### LIVRE LLB-ORPHEE



Depuis plus de 25 ans le réacteur Orphée et le LLB alimentent les chercheurs français et étrangers en neutrons. Un livre écrit par Denis Mazzucchetti décrivant la vie de notre TGE vient de sortir aux Editions Public Histoire. Vous pouvez l'obtenir en le demandant au secrétariat du LLB.

## FORMATION EN NEUTRONIQUE

### Des TP au LLB/Orphée

En novembre et décembre 2008, le LLB a accueilli plusieurs groupes d'étudiants de 2ème année du Master de Chimie ("Physico-Chimie" et "Matériaux") de l'Université Bordeaux 1, du Master Européen FAME, et de 3ème année de l'Ecole Centrale pour réaliser des TP de quelques jours sur les appareils du LLB. Ces formations pratiques sont très appréciées des étudiants et complètent l'offre du LLB qui organise chaque année les « FAN du LLB » destinés aux jeunes chercheurs, et participe à l'école européenne « Hercules ».



### Une école et des rencontres à ne pas manquer.

Chaque année, la Société Française de la Neutronique organise les journées de la diffusion neutronique où se succèdent une école thématique et les rencontres ROSSAT-MIGNOD. Elles auront lieu cette année respectivement du 23 au 27 mai et du 27 au 29 mai 2009.

<http://www.sfn.asso.fr/>

Un rendez-vous exceptionnel pour présenter vos travaux, rencontrer les spécialistes avec lesquels vous pourrez envisager des expériences de diffusion neutronique ou tout simplement apprendre la technique.



L'école thématique peut être prise en charge par les services de formation continue de vos établissements et son contenu est validé par la plupart des écoles doctorales. Elle est consacrée cette année à l'étude de la matière molle par diffusion de neutrons.

### Quelques parutions récentes

The European Physical Journal Special Topics, Vol. 167 (February I 2009)

« SXNS 10 - The Tenth International Conference on Surface X-Ray and Neutron Scattering »

Gif-sur-Yvette, 2-5 July 2008  
M. Sauvage, F. Cousin and J. Daillant (eds.)

Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$   
Nature 455 (2008) 372-375

Electronic Liquid Crystal State in the High-Temperature Superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$   
Science 319 (2008) 597

Anisotropic Reinforcement of Nanocomposites Tuned by Magnetic Orientation of Filler Network  
Advanced Materials, 20 (2008) 2533

Neutron scattering of a floating heavy water bridge  
J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 065502

La 7ème rencontre LLB-SOLEIL (12-13 mars 2009) est consacrée au « Confinement et Nano-systèmes »

Les organisateurs sont  
Valérie Briois, Pascale Roy, Florian Meneau pour Soleil  
et Jean-Marc Zanotti, Natalie Malikova pour le LLB

Les thématiques principales abordées sont :  
Matrices/Matériaux Mésoporeux  
Matière Molle et Confinement  
Liquides et Solutions aux Interfaces

De plus amples informations sont disponibles sur :  
<http://www-llb.cea.fr/SOLEIL-LLB/confinement2009/>



### REACTEUR

La réévaluation de sûreté décennale du réacteur se poursuit suivant le planning prévu. Une étape importante sera franchie à la fin du mois avec la remise du dossier à l'Autorité de Sûreté Nucléaire.

Pour vous aider dans vos projets d'expériences de diffusion neutronique, n'hésitez pas à contacter les chercheurs du LLB.

