

Simulation à l'échelle mésoscopique des gels d'altération des verres nucléaires

28 Avril 2025

Téo Boutin

CEA-DES, Saclay, France

Direction :

Alain Cartalade, Directeur de recherche, CEA Saclay

Jury :

Helena Zapsolsky, Rapporteuse, Professeure des universités, Université de Rouen-Normandie

Franck Pigeonneau, Rapporteur, Directeur de recherche, Mines ParisTech

Thomas Philippe, Examinateur, Chargé de recherche, CNRS-Ecole Polytechnique

Virginie Marry, Examinatrice, Professeure des universités, Sorbonne Université

Jean-Marc Delaye, Examinateur, Directeur de recherche, CEA Marcoule (DES/ISEC/DPME/SEME/LEMC)

Sommaire

1 Introduction

2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire

3 Approche « verre inhomogène »

Modèle pour la diffusion infinie dans la phase liquide
Application à la simulation du gel d'altération

4 Approche « instabilités thermodynamiques »

Instabilités thermodynamiques des interfaces
Application des instabilités à la simulation du gel

5 Conclusion



Plan

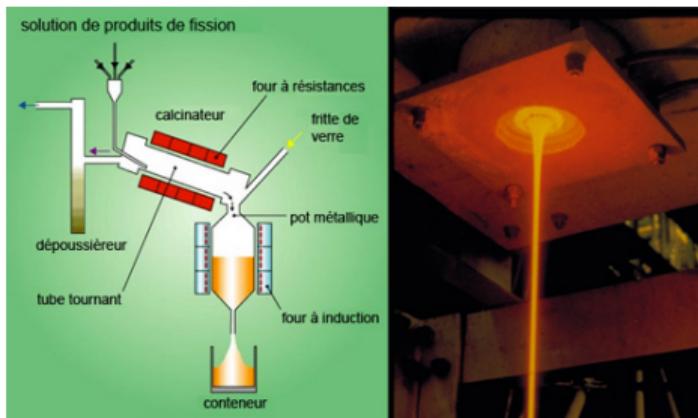
- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 Approche « verre inhomogène »
- 4 Approche « instabilités thermodynamiques »
- 5 Conclusion



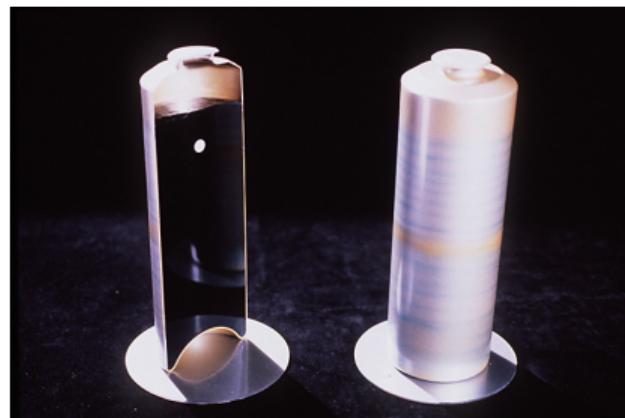
Origine des déchets nucléaires HA

- Recyclage des combustibles usés : extraction du plutonium et uranium par procédé PUREX
- Production de déchets radioactifs ultimes (actinides mineurs et produits de fission) sous forme d'un effluent chaud et radioactif
- Immobilisation dans une matrice de verre pour éviter la dispersion

Procédé de vitrification ©CEA



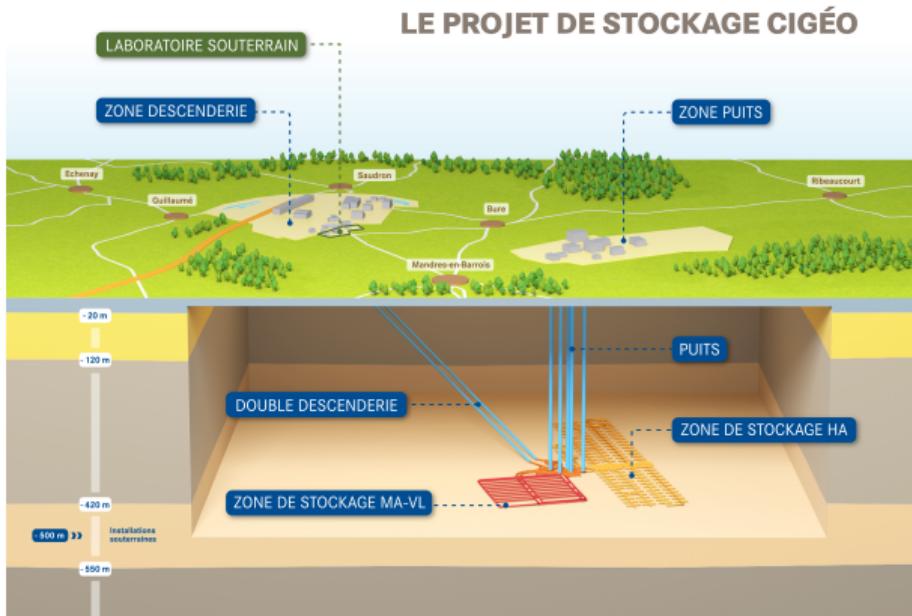
Colis standard de déchets vitrifiés (CSD-V)





Stockage des déchets nucléaires HA

- Stockage souterrain (protection géologique)

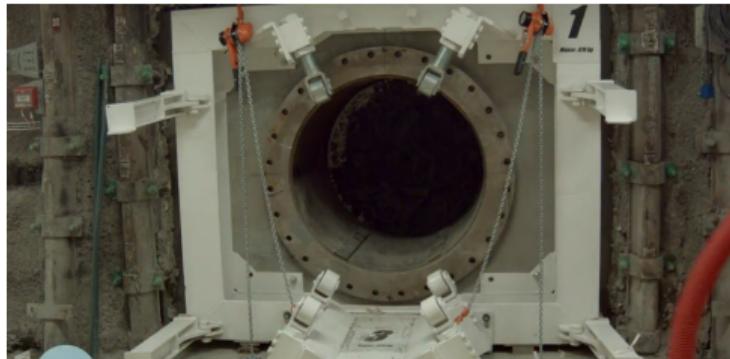


- Radioactivité jusqu'à 1 000 000 d'années

- Centre en béton et surconteneur en acier percés par l'eau après ~10 000 ans

- Puis **dissolution du verre par l'eau**

Alvéole de stockage pour fut de déchet

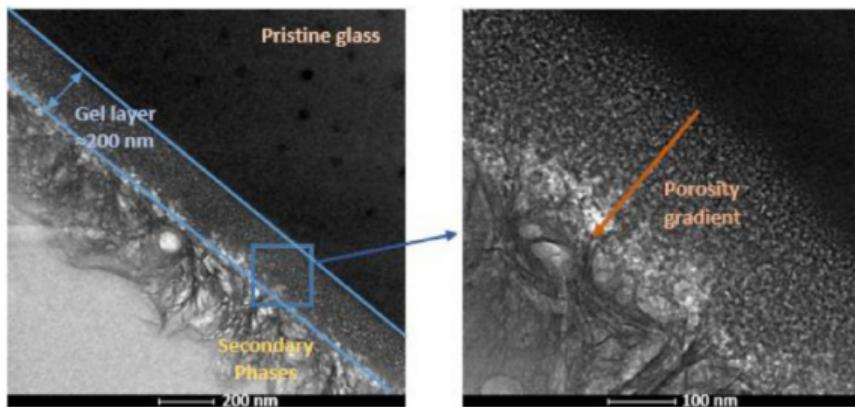




Mécanismes d'altération du verre par l'eau

Que se passe-t-il dans le verre exposé à l'eau?

- **Hydratation** : diffusion d'eau dans le verre
- **Hydrolyse** \Rightarrow dissolution et formation de porosité (Fig (a))
 - La couche poreuse est appelée « gel d'altération »
- **Ralentissement de l'altération** (Fig (b))

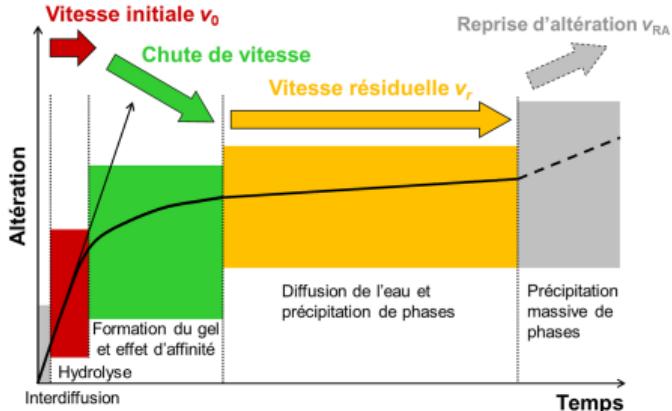


(a) Gel d'altération, 224j, verre SON68 (De Echave et al 2018)

Problématique :

Comprendre et prédire l'impact du gel sur l'altération du verre.

(b) Régimes d'altération du verre (Brunswic 2022)





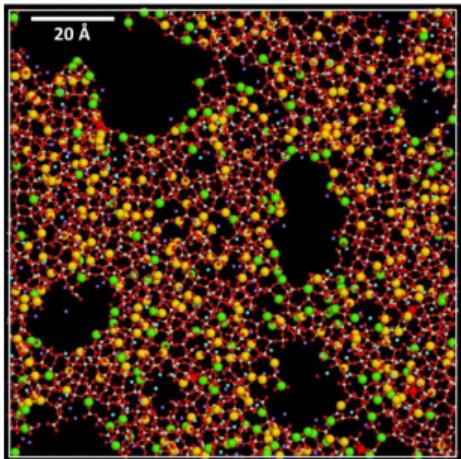
État de l'art microstructure du gel d'altération

Modélisation :

- Simulation par dynamique moléculaire :
 - Pour la microstructure du gel
- Approches Monte-Carlo :
 - plus grande échelle
 - paramètres à calibrer

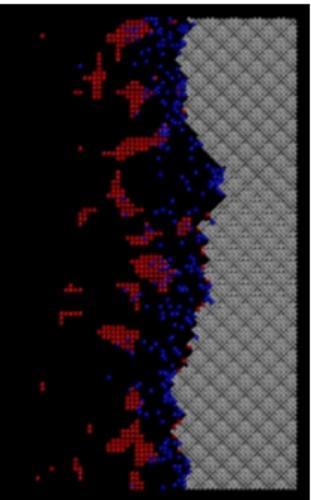
Expérimental :

- Profondeur du gel au cours du temps
- Quantité de matière dissoute (en temps)
- Distribution taille de pore
- Profils de compositions dans la zone altérée
(\Rightarrow coefficients de diffusion apparents)



Simulation par dynamique moléculaire de la microstructure du gel d'altération (Taron et al. 2021)

Rouge : porosité
Gris et bleu : eau
Noir : verre





Objectifs et hypothèses

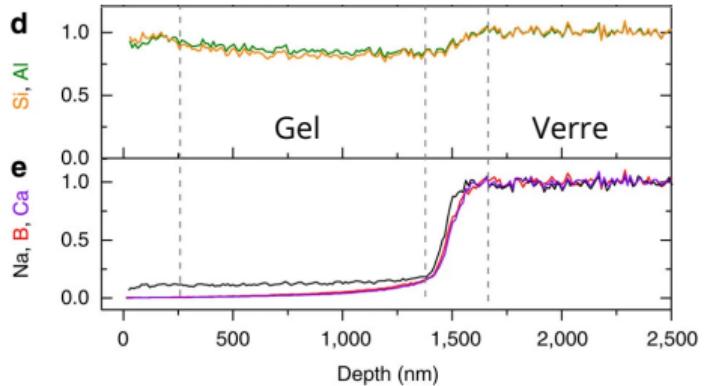
Objectifs à terme :

- Simuler l'évolution de la microstructure du gel d'altération
 - 1. formation de la porosité
 - 2. réorganisation
 - 3. altération résiduelle
- Prédire l'impact du gel d'altération sur :
 - la mobilité des composants et de l'eau
 - la vitesse d'altération du verre

Choix de modélisation :

- Système **diphasique** avec méthode **champ de phase**
- Système **ternaire** (eau + verre à 2 composants) :
 - éléments solubles (~ bore)
 - éléments insolubles (~ silicium)

Profils de composition dans un gel d'altération (Gin et al. 2015)



Plan

- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 Approche « verre inhomogène »
- 4 Approche « instabilités thermodynamiques »
- 5 Conclusion



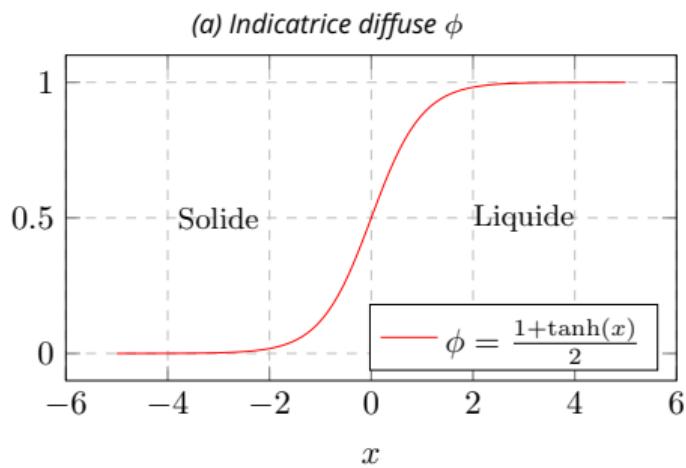
Méthode champ de phase

■ Champ de phase ϕ :

- Solide : $\phi = 0$
- Liquide : $\phi = 1$

■ ϕ est une indicatrice diffuse :

- continue de 0 à 1
- épaisseur fixée W



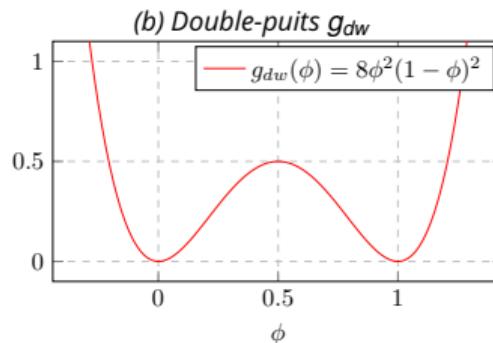
■ Fonctionnelle d'énergie :

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_V \left[\frac{\eta}{2} |\nabla \phi|^2 + H g_{dw}(\phi) \right] dV \quad (1)$$

$|\nabla \phi|^2$: terme diffusif pour étaler l'interface
 $g_{dw}(\phi)$: double-puits \Rightarrow équilibres en 0 et 1 (Fig (b))

■ L'évolution de ϕ minimise \mathcal{F} :

$$\partial_t \phi \sim -\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \text{ ou } \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \quad (2)$$





Compositions et thermodynamique

■ Champs de composition :

- C_1 : silicium, insoluble
- C_2 : bore, soluble
- C_3 : eau
- C_1^l dans le liquide
- C_α^s dans le solide

■ Thermodynamique :

- Énergies libres pour chaque phase : $f^l(C_1^l, C_2^l)$ et $f^s(C_1^s, C_2^s)$
- Dans l'interface ($0 < \phi < 1$):
 - $C_1 \neq C_1^l$ et C_1^s
 - $f^\Phi(C_1, C_2)$ n'a pas de sens
- Énergie locale dans l'interface?



Compositions et thermodynamique

■ Champs de composition :

- C_1 : silicium, insoluble
- C_2 : bore, soluble
- C_3 : eau
- C_1^l dans le liquide
- C_α^s dans le solide

■ Thermodynamique :

- Énergies libres pour chaque phase : $f^l(C_1^l, C_2^l)$ et $f^s(C_1^s, C_2^s)$
- Dans l'interface ($0 < \phi < 1$) :
 - $C_1 \neq C_1^l$ et C_1^s
 - $f^\Phi(C_1, C_2)$ n'a pas de sens
 - Énergie locale dans l'interface?

■ Solution : passer en formalisme **grand-potentiel** (Plapp 2011)

$$\mu_\alpha^\Phi = V_m \frac{\partial f^\Phi}{\partial C_\alpha^\Phi} \quad \omega^\Phi(\boldsymbol{\mu}) = f^\Phi(\mathbf{C}^\Phi(\boldsymbol{\mu})) - \frac{1}{V_m} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{C}^\Phi(\boldsymbol{\mu}) \quad (3)$$

■ $\boldsymbol{\mu}$ est continue à l'interface, on peut interpoler $\omega^l(\boldsymbol{\mu})$ et $\omega^s(\boldsymbol{\mu})$ pour avoir une énergie locale définie partout :

$$\omega(\phi, \boldsymbol{\mu}) = p(\phi) \omega^l(\boldsymbol{\mu}) + (1 - p(\phi)) \omega^s(\boldsymbol{\mu}) \quad (4)$$

■ On obtient la fonctionnelle de grand-potentiel :

$$\Omega[\phi, \boldsymbol{\mu}] = \int_V \left[\frac{\eta}{2} |\nabla \phi|^2 + Hg_{dw}(\phi) + \omega(\phi, \boldsymbol{\mu}) \right] dV \quad (5)$$



Équations d'évolutions

■ Champ de phase : **Allen-Cahn**

$$\partial_t \phi = -m_\phi \frac{\delta \Omega}{\delta \phi} \quad (6)$$

■ Composition : **diffusion** selon le gradient de μ

$$\partial_t C_\alpha = \nabla \cdot [\underline{\mathbf{M}} \nabla \mu_\alpha] \quad (7)$$

(minimise l'énergie libre f)

■ Relation de fermeture :

$$\mathbf{C}(\phi, \boldsymbol{\mu}) = \phi \mathbf{C}^l(\boldsymbol{\mu}) + (1 - \phi) \mathbf{C}^s(\boldsymbol{\mu}) \quad (8)$$

- soit on injecte (8) dans (7) pour avoir une équation sur μ_α .
- soit on inverse (8) pour calculer $\boldsymbol{\mu}(\phi, \mathbf{C})$ et on garde (7) (formulation conservative).



Modélisation de la thermodynamique

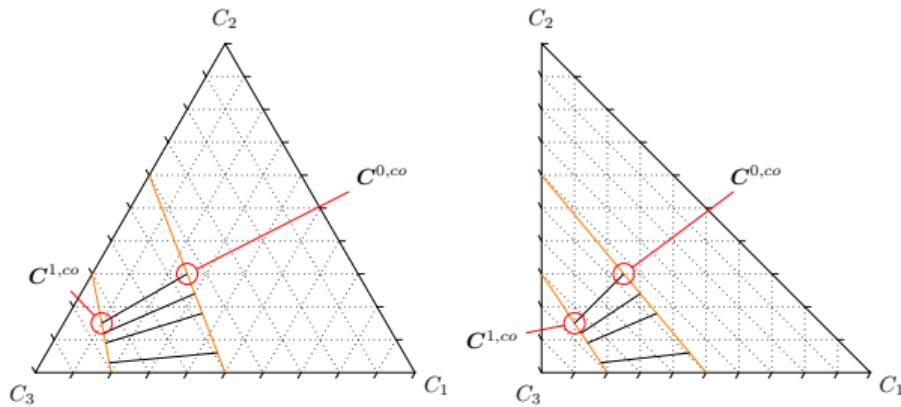
- Le modèle doit correctement représenter le système binaire eau/silicium solide (en plus du ternaire eau/silicium/bore)
 - car le bore se dissous et laisse un gel composé de silicium
- Le modèle thermodynamique doit rester *simple*
 - pour pouvoir utiliser la formulation conservative du modèle à grand potentiel

⇒ On utilise le modèle d'énergie libre de solution diluée :

$$\begin{aligned} f^\Phi(C_1^\Phi, C_2^\Phi) &= \sum_{\alpha=1,2} C_\alpha^\Phi \left[f_\alpha^\Phi + \frac{k_B T}{V_m} (\ln C_\alpha^\Phi - 1) \right] + f_3^\Phi \\ &= K \left(\sum_{\alpha=1,2} C_\alpha^\Phi [\varepsilon_\alpha^\Phi - 1 + \ln C_\alpha^\Phi] + \varepsilon_3^\Phi \right) \end{aligned} \quad (9)$$



Explication diagramme de phase ternaire



Point de composition (C_1, C_2, C_3) représenté dans un triangle par ses coordonnées barycentriques.
Les régions de phases pures sont séparées par les frontières (en orange).

Les frontières sont tracées en résolvant $\omega^l(\mu(C^{l,co})) = \omega^s(\mu(C^{s,co}))$.

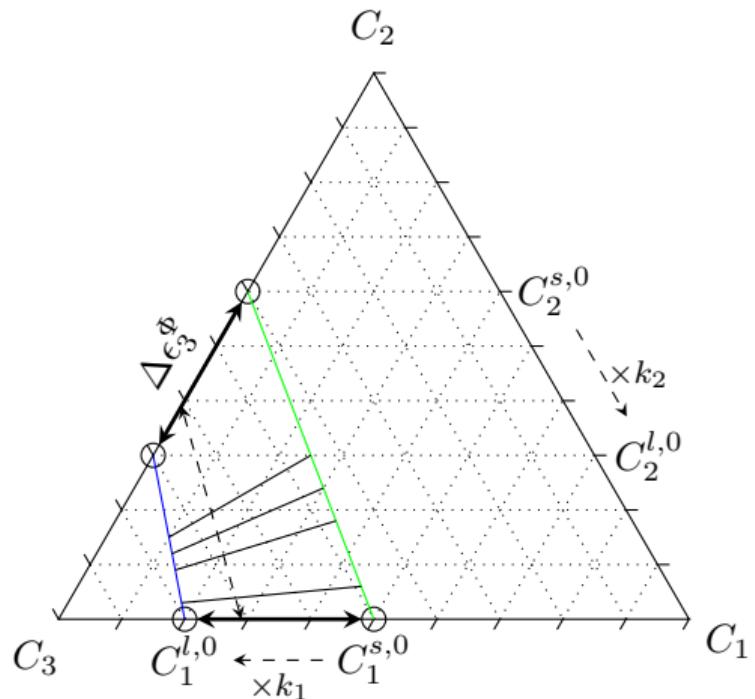
Chaque paire de compositions de coexistence ($C^{l,co}, C^{s,co}$) (cercle rouge) forme une conoïde (en noir).

Dans la zone entre les frontières : lacune de miscibilité.

- séparation en deux phases qui se trouvent chacune sur une frontière (aux deux extrémités d'une même conoïde).



Diagramme de phase pour le modèle de solution diluée



ε_α^Φ : densité d'énergie de α dans la phase Φ .

$C_\alpha^{\Phi,0}$: composition de saturation de α dans la phase Φ .
 k_α : coefficient de partition = $C_\alpha^{l,0} / C_\alpha^{s,0}$.

Description géométrique de la thermodynamique :
on définit les conodes dégénérées par

$$C_1^{\Phi,0} := \lim_{\substack{C_2^{\Phi,\infty} \rightarrow 0}} C_1^{\Phi,\infty}$$

sous la condition $\omega^l(\mu(C^{l,\infty})) = \omega^s(\mu(C^{s,\infty}))$.

$C_\alpha^{\Phi,0}$ = composition de saturation.

Le diagramme de phase
est déterminé par
3 de ces compositions de saturation.

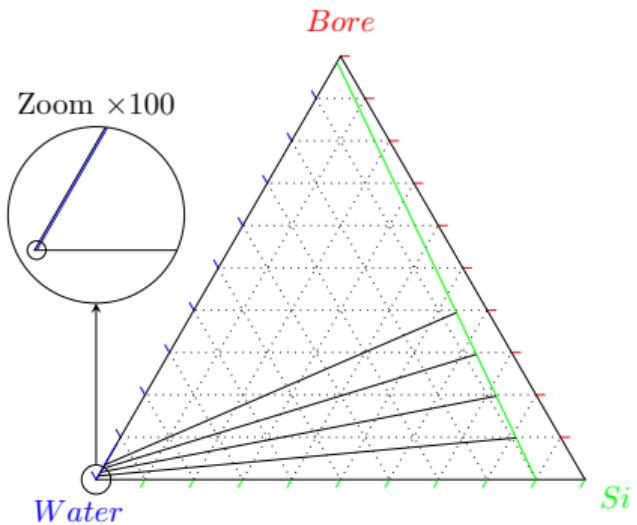


Paramètres thermodynamique pour le verre

Paramètres du modèle thermodynamique pour le verre

Thermodynamique	Compositions de saturation
ε_1^I	7.7187
ε_2^I	2.4389
ε_3^I	-0.8996
$\varepsilon_1^S, \varepsilon_2^S, \varepsilon_3^S$	0
$C_1^{s,0}$	0.9
$C_2^{s,0}$	0.986
$C_1^{I,0}$	0.0004 (400ppm) (Fournier 1977)
$C_2^{I,0}$	0.086 (Kochkodan 2015)

Diagramme ternaire correspondant





Système d'équations à résoudre

- Équation du champ de phase :

$$\tau_\phi \partial_t \phi = \nabla^2 \phi - g'_{dw}(\phi) - \lambda p'(\phi) [\bar{\omega}^I(\bar{\mu}) - \bar{\omega}^S(\bar{\mu})] \quad (10)$$

- Diffusion du silicium :

$$\partial_t C_1 = \nabla \cdot [D_1(\phi) C_1 \nabla \bar{\mu}_1] \quad (11)$$

- Diffusion du bore :

$$\partial_t C_2 = \nabla \cdot [D_2(\phi) C_2 \nabla \bar{\mu}_2] \quad (12)$$

- Relations de fermeture :

$$\bar{\mu}_1(\phi, C_1) = \ln(C_1) - \ln(1 + \phi(k_1 - 1)) \quad (13)$$

$$\bar{\mu}_2(\phi, C_2) = \ln(C_2) - \ln(1 + \phi(k_2 - 1)) \quad (14)$$

- Résolution numérique par méthode de Boltzmann sur réseau



Comment simuler la formation du gel avec ce modèle

2 approches étudiées dans cette thèse :

Approche « verre inhomogène »

- Reproduit l'approche Monte-Carlo :
 - Verre spatialement inhomogène avec des zones de bores incluses dans matrice de silicium
 - Diffusion de l'eau dans le verre et dissolution
- Repose sur une diffusion très rapide du bore dans l'eau

Approche « instabilités thermodynamiques »

- Repose sur une instabilité thermodynamique qui permet de simuler la formation de porosité avec une équation d'Allen-Cahn
- Étude théorique pour montrer la validité physique du phénomène et la validité numérique des simulations

Plan

- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 **Approche « verre inhomogène »**
- 4 Approche « instabilités thermodynamiques »
- 5 Conclusion

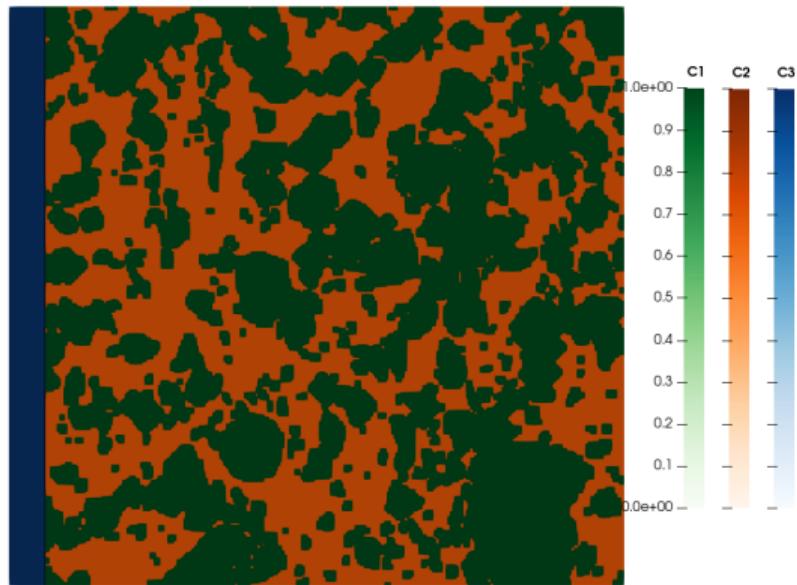
Plan

- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 **Approche « verre inhomogène »**
Modèle pour la diffusion infinie dans la phase liquide
Application à la simulation du gel d'altération
- 4 Approche « instabilités thermodynamiques »
Instabilités thermodynamiques des interfaces
Application des instabilités à la simulation du gel
- 5 Conclusion



Principe

- Verre avec zones de bore (soluble, en rouge) et silicium (non soluble, en vert)
- Résultat souhaité : dissolution préférentielle de la zone rouge (bore, soluble)
- Nécessite : dissolution contrôlée par le **déséquilibre thermodynamique** et pas par la diffusion dans le solvant
- La diffusion dans le solvant doit être très rapide
 - sinon, l'équilibre chimique est atteint dans le solvant proche du bore et la dissolution est simultanée pour les 2 zones
- Problème : limitation sur le pas de temps de résolution numérique





Résolution des 2 échelles de diffusion

- Méthode : considérer un **coefficent de diffusion infini** dans le liquide.
- Le champ de composition doit rester à un état stationnaire dans la phase liquide seulement. Comment?
 - **Relation de fermeture** : permet d'extraire les compositions liquide et solide :

$$C_\alpha = \phi C_\alpha^l (\mu_\alpha) + (1 - \phi) C_\alpha^s (\mu_\alpha) \quad (15)$$

- On calcule la **composition moyenne du liquide** $C_\alpha^{l,moy}$, qui donne la valeur du champ de composition à l'état stationnaire dans le liquide :

$$C_\alpha^{l,moy} = \frac{\int_V [\phi C_\alpha^l (\mu_\alpha)] dV}{\int_V [\phi] dV} \quad (16)$$

- On recalcule le champ de composition en remplaçant la composition du liquide dans (15) par (16) :

$$C_\alpha = \phi C_\alpha^{l,moy} + (1 - \phi) C_\alpha^s (\mu_\alpha) \quad (17)$$

Composantes connexes

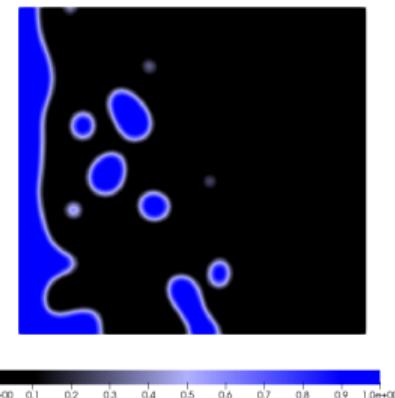
Décomposition du domaine en sous-domaines V_k tels que

$$\begin{cases} \forall \mathbf{x} \in V_k & \phi(\mathbf{x}) > \phi_{\text{seuil}} \\ V_k \text{ est connexe} \end{cases}$$

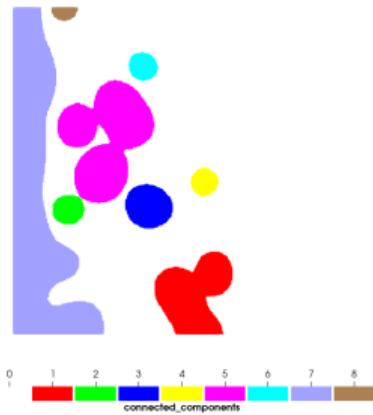
Calcul d'une composition moyenne par sous-domaine :

$$C_{\alpha}^{l,k,\text{moy}} = \frac{\int_{V_k} \phi C_{\alpha}^l(\mu_{\alpha}) dV}{\int_{V_k} \phi dV}$$

(a) Indicateur de phase



(b) Composantes connexes



Algorithme d'étiquetage en composantes connexes :

- Critère de choix : **performance GPU**
- Méthodes WARP₀
(Thèse Cabaret 2016)
 - méthode itérative
 - diffusion du maximum + optimisations
 - facile à implémenter, même type d'opérateurs qu'en LBM
- Temps d'exécution raisonnable par rapport à la résolution LBM (50 à 90%, mais implémentation pas encore optimale)
- Le couplage avec la résolution des EDP est possible.

Plan

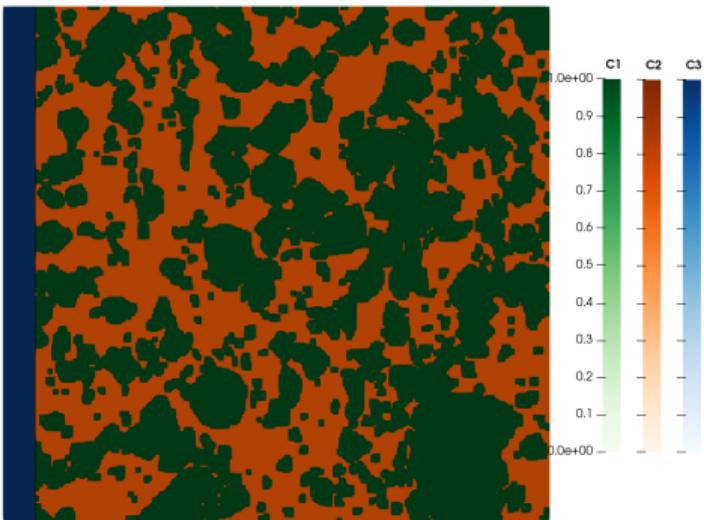
- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 **Approche « verre inhomogène »**
Modèle pour la diffusion infinie dans la phase liquide
Application à la simulation du gel d'altération
- 4 **Approche « instabilités thermodynamiques »**
Instabilités thermodynamiques des interfaces
Application des instabilités à la simulation du gel
- 5 Conclusion



Cas d'application

2 simulations :

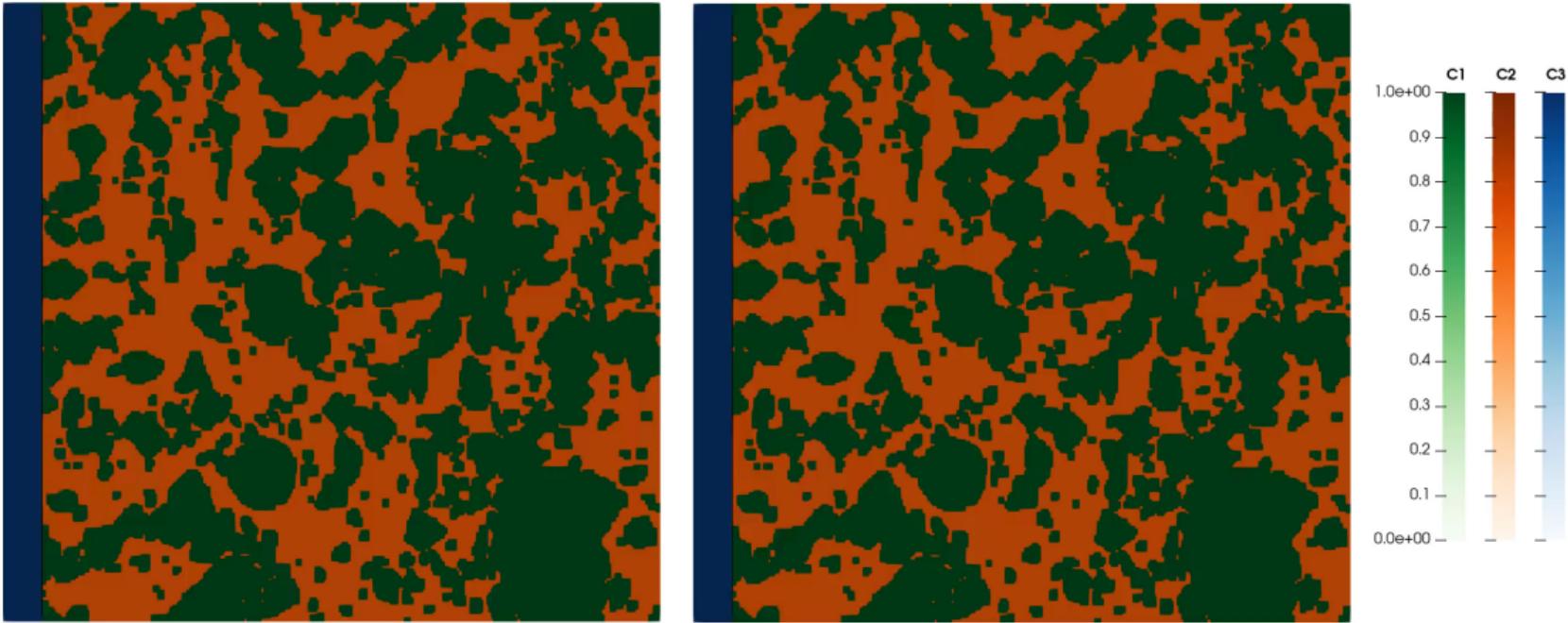
1. Paramètres du tableau de droite.
2. Épaisseur d'interface $W \times 0.5$ et force motrice $\lambda \times 3$
($\Rightarrow \sigma \times 1/6$).



	Simu	Réel
Taille du domaine L	1	100nm
épaisseur d'interface W	0.045	4.5nm
Pas de temps δt	1e-8	333ms
Temps total simulé	3e-3	1.15 jours
Diffusion du bore D_2^S	1	3×10^{-22} m²/s (Chave 2007)
Diffusion du silicium D_1^S	0.01	3×10^{-24} m²/s
Énergie volumique K	1	257 MJ/m³
Tension de surface σ	0.002	51.4 mJ/m ² (~Ruckriem 2010)
Compo initiales	C_1	C_2
Eau (phase liquide)	150ppm	89ppm
Verre (riche en silicium)	0.99	0.01
Verre (riche en bore)	0.3	0.7



Simulations



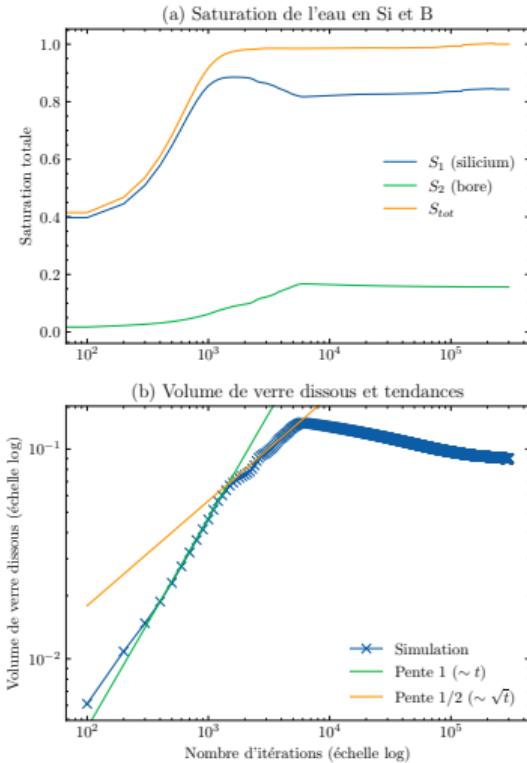
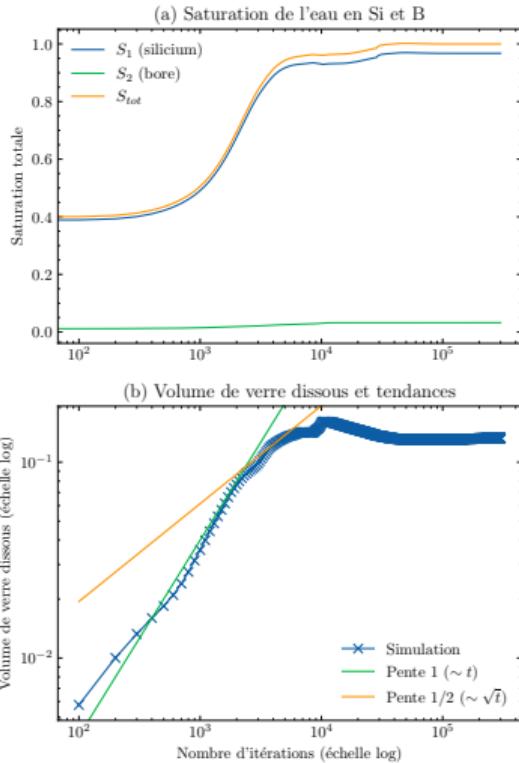
Contour noir : interface, $\phi = 0.5$

Bleu : zone d'influence de la diffusion instantanée ($\phi > \phi_{seuil}$)

Vert : zone majoritaire en silicium $C_1 > 0.5$

Rouge : zone majoritaire en bore $C_2 > 0.5$

Résultats moyennés



Dans les 2 cas :

Régime d'altération linéaire au début
Puis régime en \sqrt{t} (surtout cas 2)
- altération contrôlée par la diffusion

Simulation 1 :
reprécipitation de bore
puis altération résiduelle

Simulation 2 :
saturation atteinte $\sim 3\times$ plus vite ($\Leftarrow \lambda$)
reprécipitation de silicium, mieux

Plan

- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 Approche « verre inhomogène »
- 4 **Approche « instabilités thermodynamiques »**
- 5 Conclusion

Plan

- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 Approche « verre inhomogène »
Modèle pour la diffusion infinie dans la phase liquide
Application à la simulation du gel d'altération
- 4 Approche « instabilités thermodynamiques »
Instabilités thermodynamiques des interfaces
Application des instabilités à la simulation du gel
- 5 Conclusion

Principe



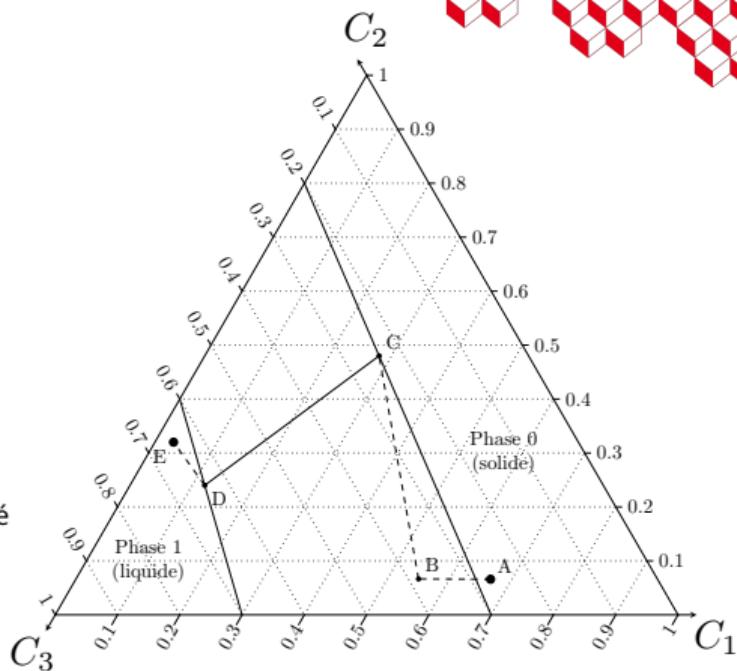
C_1 diffuse plus vite que C_2 dans la phase 0 (ie $D_1^s \gg D_2^s$)



Le profil de diffusion de C_1 est plus éloigné de l'interface que celui de C_2 (transition au point B)



Le profil de (C_1, C_2) suit la trajectoire ABC qui traverse la lacune de miscibilité



- Nécessite également $D_\alpha^l \gg D_2^s$ (pour que la conode CD se rapproche de E)
- Le point B se trouve dans une situation de **métastabilité**, possibilité de **nucléation** de phase 1 autour de ce point.
- Le verre rempli ces conditions : $D^l \gg D^s$ et seul le bore est mobile dans le verre hydraté (voir approche Monte Carlo)

- Le modèle champ de phase est-il capable de simuler ce phénomène ?
- La nucléation dans le modèle Allen-Cahn a-t-elle un sens ?

Cas test de Maugis et al.

(Maugis et al. 1997)

Solution analytique d'un problème de Stefan 1D ternaire.

Modèle thermodynamique de solution diluée (Fig (a)).

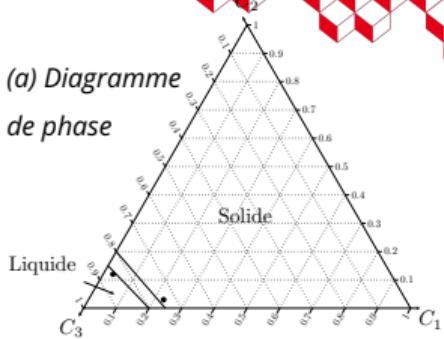
Existence de plusieurs solutions analytiques avec instabilités (Fig (b)).

Paramètres du cas test de Maugis et al.

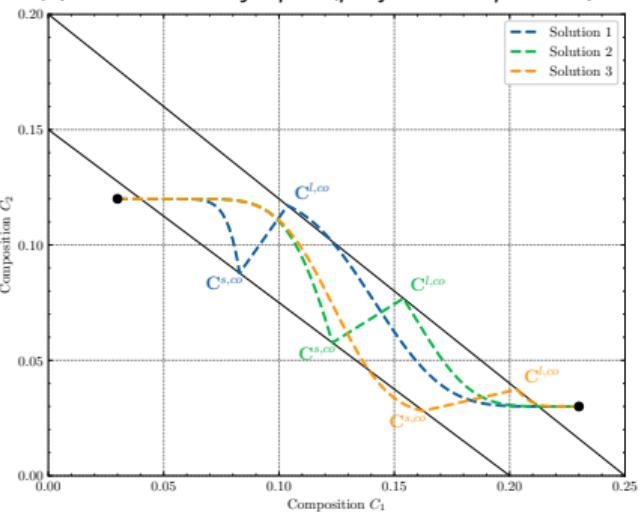
Thermodynamique		Diffusion		Compositions		
ε_1^s	0.223	D_1^s	16	$C_1^{s,0}$	0.2	$C_1^{s,\infty}$
ε_2^s	0.2876	D_2^s	1	$C_2^{s,0}$	0.15	$C_2^{s,\infty}$
ε_3^s	-0.05	D_1^l	36	$C_1^{l,0}$	0.25	$C_1^{l,\infty}$
$\varepsilon_1^l, \varepsilon_2^l, \varepsilon_3^l$	0	D_2^l	4	$C_2^{l,0}$	0.2	$C_2^{l,\infty}$



(a) Diagramme de phase

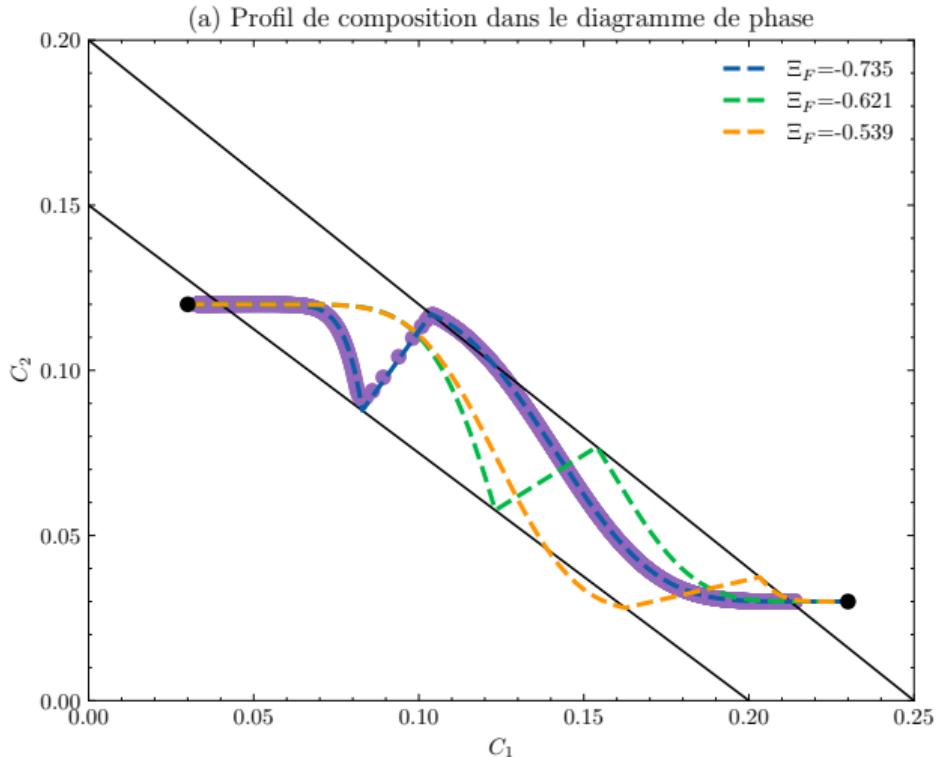


(b) Solutions analytiques (profil de composition)





Simulation champ de phase stable



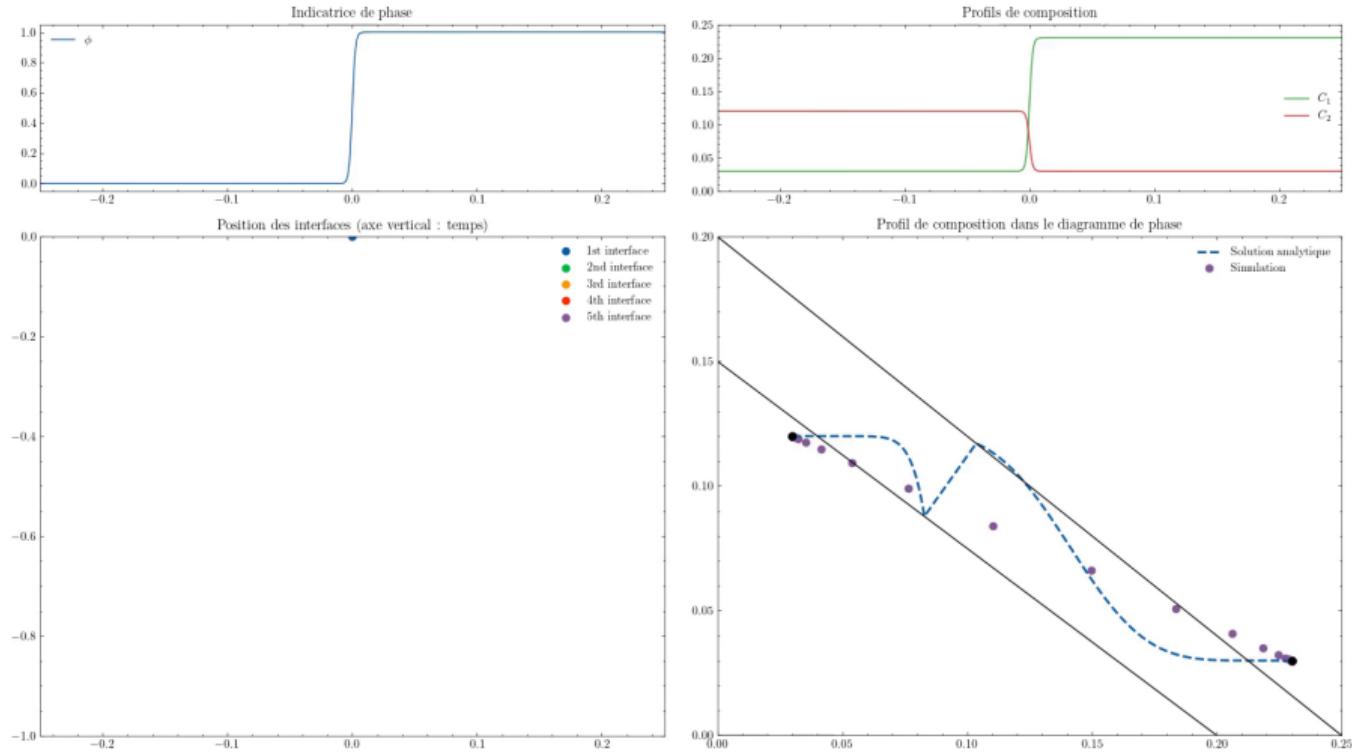
Simulation pour $\lambda = 300$ (points violets)

Avec une force motrice assez faible,
le profil de diffusion reste stable.

La simulation choisit naturellement la solution
qui maximise la dissipation d'énergie libre.
(voir Zhang, Warren, Voorhees 2025)



Simulation champ de phase instable



Simulation pour $\lambda = 500$
Création de nouvelles
interfaces

1ere nucléation à droite
puis multiples nucléations
à gauche.
Les interfaces 3 et 4
se rencontrent.



Problème de Stefan 3 interfaces

$C = (C_1^{s,\infty}, C_2^{s,\infty})$	$\Phi = s$ $p = 1$	$\Phi = l$ $p = 2$	$\Phi = s$ $p = 3$	$\Phi = l$ $p = 4$	$C = (C_1^{l,\infty}, C_2^{l,\infty})$
	$x_{1/2}(t)$ $\mu_\alpha^{1/2}$	$x_{2/3}(t)$ $\mu_\alpha^{2/3}$	$x_{3/4}(t)$ $\mu_\alpha^{3/4}$		

(×8) Diffusion $\partial_t C_\alpha^p = \nabla \cdot [D_\alpha^p \nabla C_\alpha^p]$ (18)

(×6) Continuité μ $\mu_\alpha^{p,p/p+1} = \mu_\alpha^{p+1,p/p+1} = \mu_\alpha^{p/p+1}$ (19)

(×3) Equilibre chimique $\omega^p(\mu_1^{p/p+1}, \mu_2^{p/p+1}) = \omega^{p+1}(\mu_1^{p/p+1}, \mu_2^{p/p+1})$ (20)

(×6) Equilibre flux $\frac{\partial x_{p/p+1}}{\partial t} (C_\alpha^{p+1,p/p+1} - C_\alpha^{p,p/p+1}) = - (D_\alpha^{p+1} \nabla_n C_\alpha^{p+1} - D_\alpha^p \nabla_n C_\alpha^p)$ (21)

(×4) Condition limite $C_\alpha(x \rightarrow \pm\infty) = C_\alpha^{\Phi,\infty}$ (22)

= 27 équations

Solution analytique

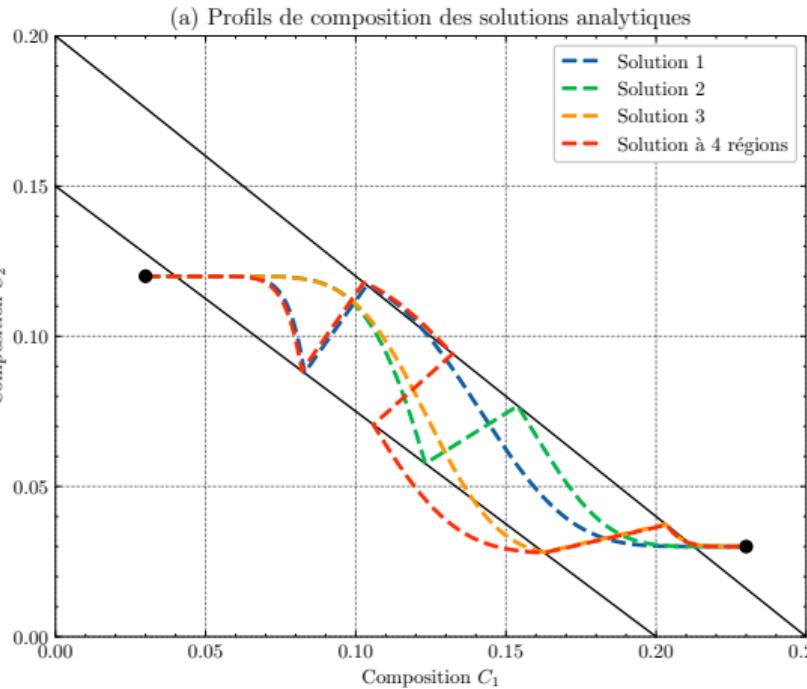
Solution analytique pour la diffusion (16 inconnues) :

$$C_\alpha^p = A_\alpha^p + B_\alpha^p \operatorname{erfc} \left(\frac{s_{\Phi_p} X}{2\sqrt{D_\alpha^p t}} \right)$$

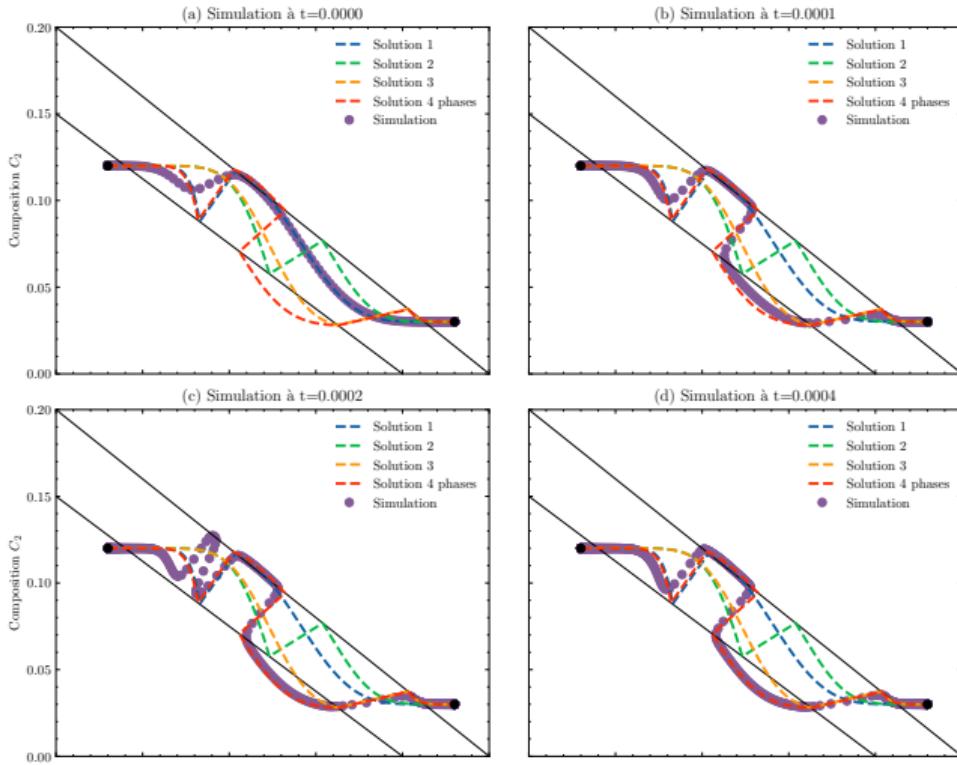
Expression des positions des interfaces (3 inconnues) :

$$x_{p/p+1} = \xi_{p/p+1} \sqrt{t}$$

Pour les paramètres de Maugis et al.



Comparaison simulation/solution analytique



(a) Juste avant nucléation :
Simulation suit la solution analytique normale.

(b) Juste après la nucléation :
Simulation proche de la solution à 4 régions.

(c) Seconde nucléation à gauche.

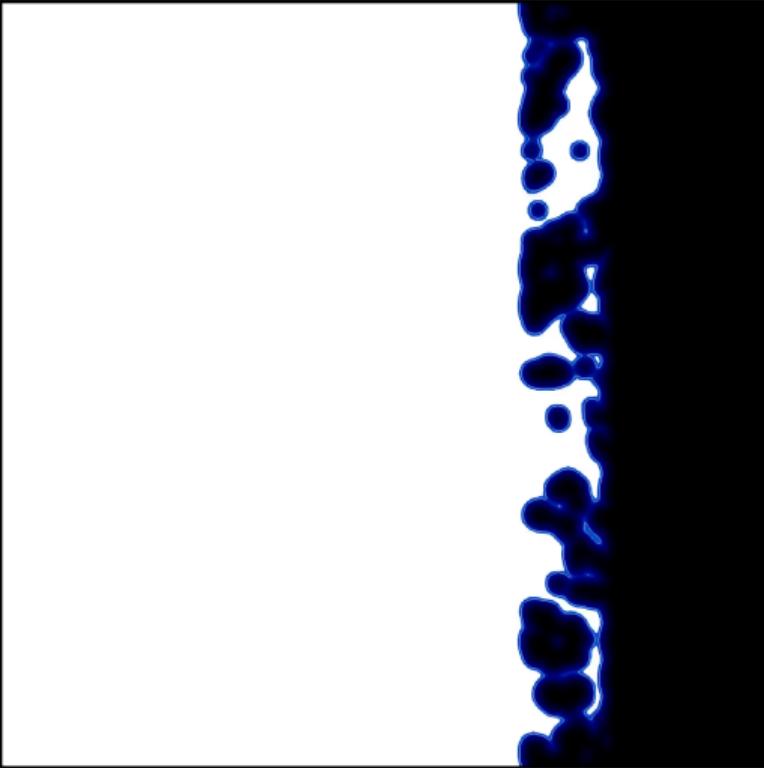
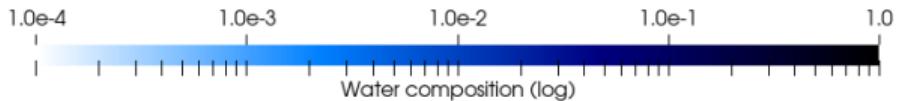
(d) Après rencontre des interfaces 3 et 4 :
À droite : proche de la solution analytique.
À gauche : écarts à cause des nucléations.

Plan

- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 Approche « verre inhomogène »
Modèle pour la diffusion infinie dans la phase liquide
Application à la simulation du gel d'altération
- 4 Approche « instabilités thermodynamiques »
Instabilités thermodynamiques des interfaces
Application des instabilités à la simulation du gel
- 5 Conclusion

Cas d'application

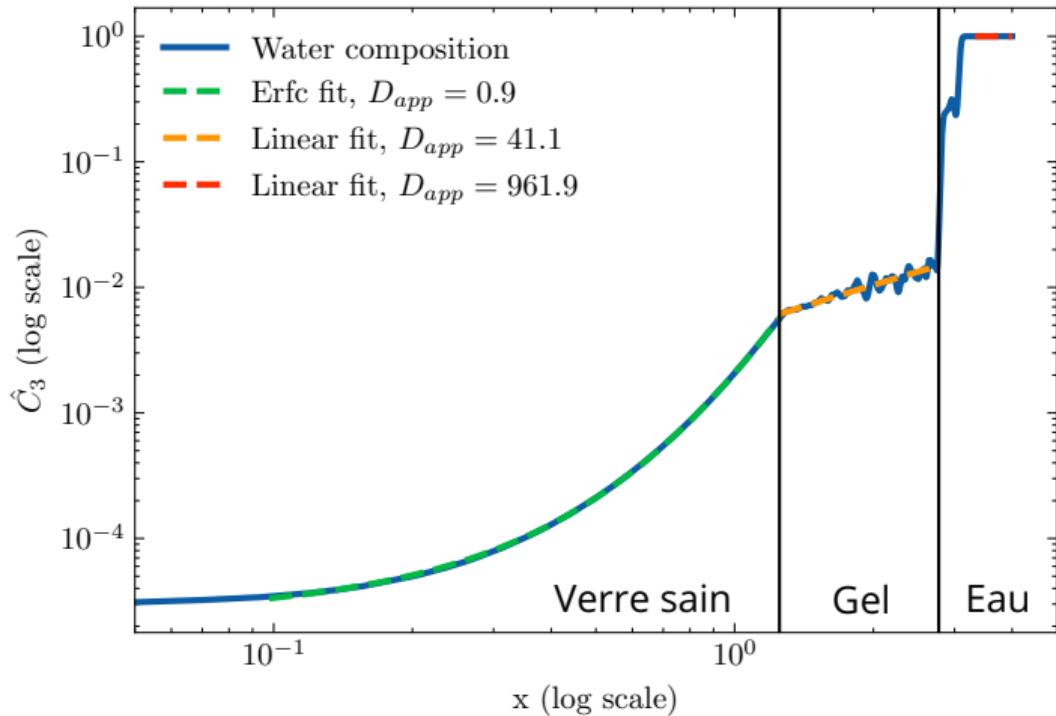
- Mêmes paramètres qu'avant.
- Diffusion : pas instantanée. Coefficient de diffusion $\times 1000$ pour liquide par rapport au solide.
- Condition initiale :
 - verre avec composition homogène (70% silicium, 30% bore) (zone blanche).
 - interface perturbée pour ne pas avoir de symétrie.
- Légende : composition en eau en échelle log
 - Blanc = verre
 - Bleu = eau dans le verre
 - Noir = phase liquide





Mobilité de l'eau dans le gel et le verre

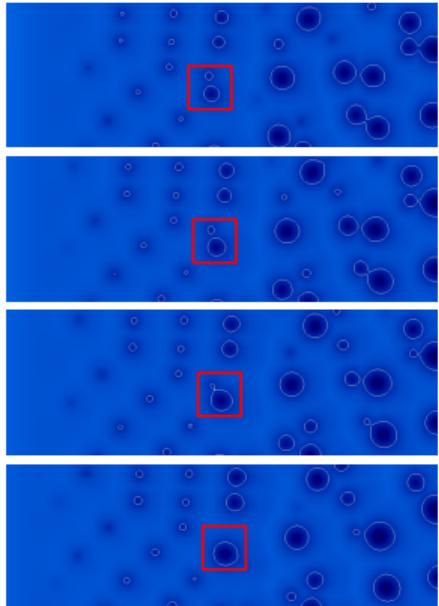
(b) Water composition averaged along y dimension



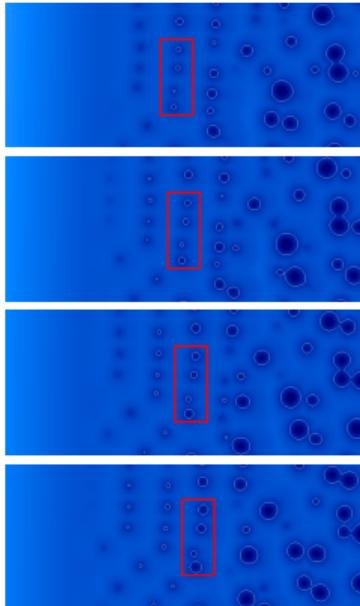
Mobilité de la porosité

3 mécanismes de mobilité de la porosité :

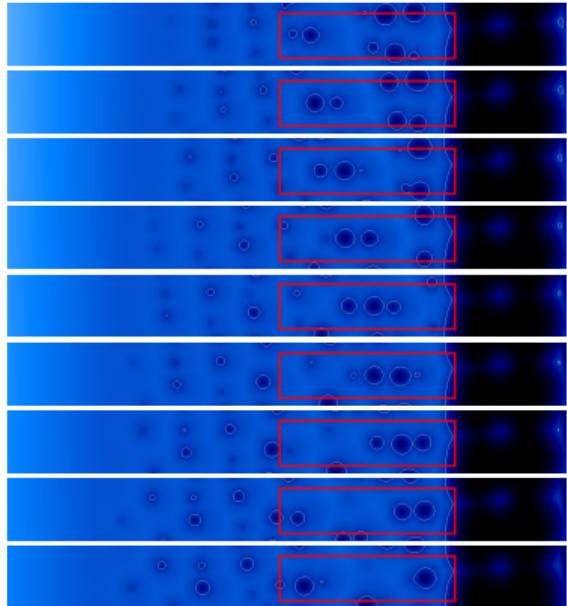
Mûrissement Ostwald



Migration par dissolution/précipitation (TGZM)



Chaînage de nucléation-coalescence



Plan

- 1 Introduction
- 2 Modèle à champ de phase pour le système verre/eau ternaire
- 3 Approche « verre inhomogène »
- 4 Approche « instabilités thermodynamiques »
- 5 Conclusion



Conclusion

Résultats principaux

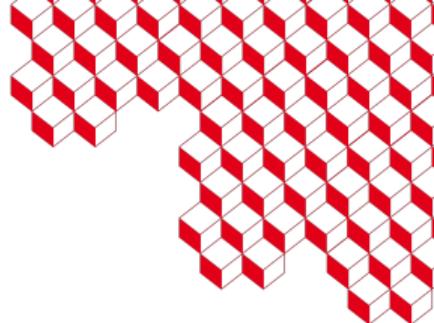
- 2 approches pour simuler la formation de porosité par dissolution avec un modèle champ de phase.
- Applicable à la formation du gel d'altération dans les verres de stockages.
- Étude théorique du phénomène d'instabilité thermodynamique d'interface.
- Développements importants dans le code LBM_saclay.

Perspectives

- Appliquer les modèles développés à des cas concrets pour validation.
 - Comparaisons avec données expérimentales ou avec la méthode Monte Carlo.
 - Approche « instabilités » : mobilité de la porosité ? Poids des différents mécanismes ?
- Poursuivre l'étude théorique des instabilités thermodynamiques.
 - Pourquoi et comment la nucléation se déclenche-t-elle?
 - Possibilité de validation expérimentale avec certains alliages



isas



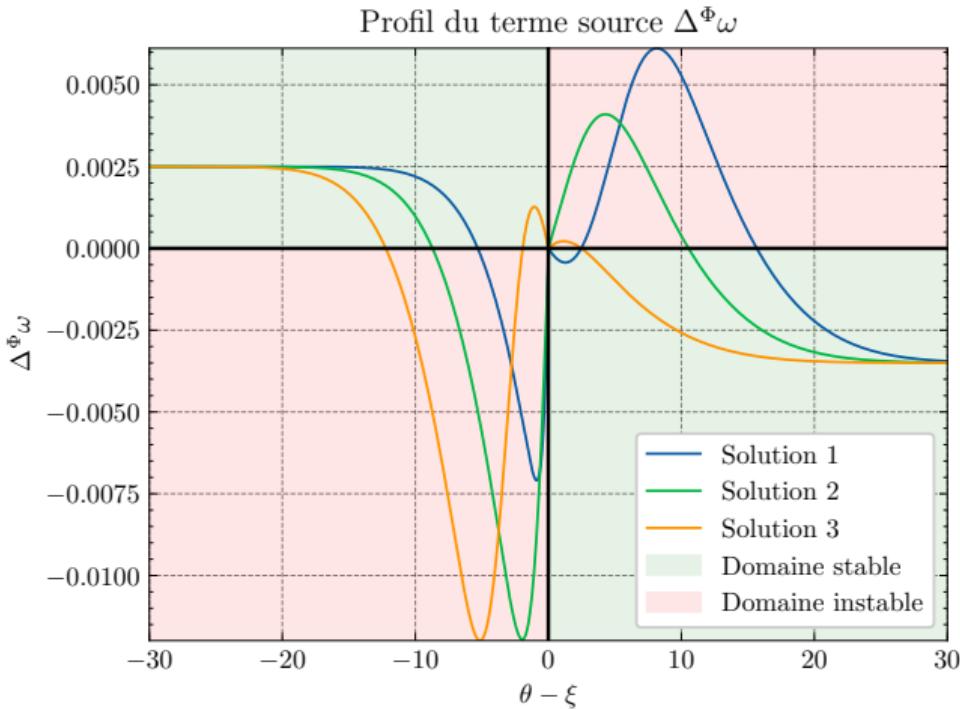
Merci pour votre attention !



Mise en évidence de l'instabilité

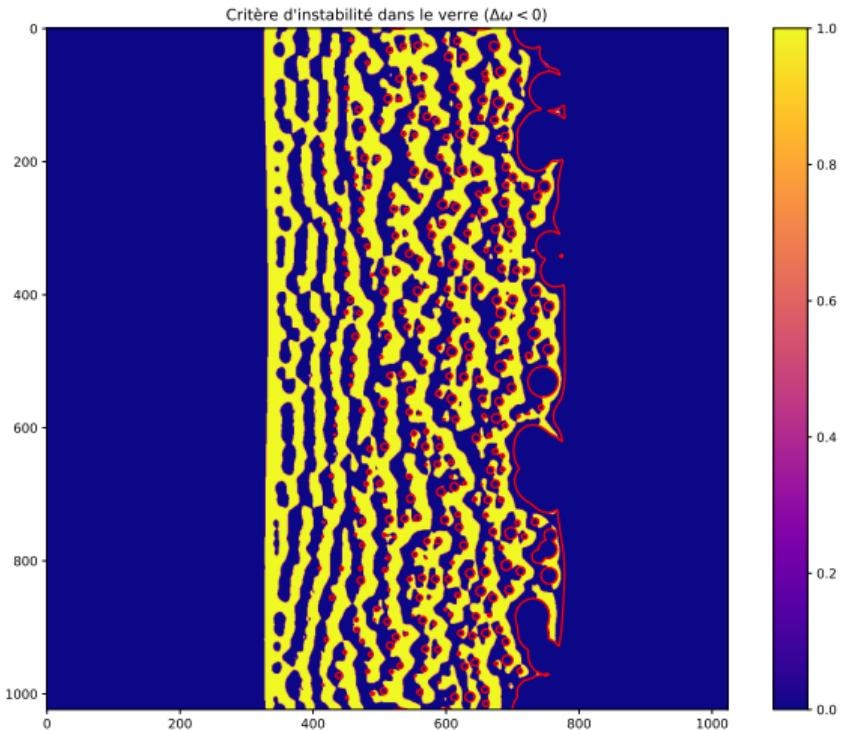
Le terme source en $\Delta\omega = \omega^l - \omega^s$ de l'équation champ de phase indique la stabilité :

- dans le liquide, instable si $\omega^l > \omega^s$ ie $\Delta\omega > 0$
- dans le solide, instable si $\omega^l < \omega^s$ ie $\Delta\omega < 0$



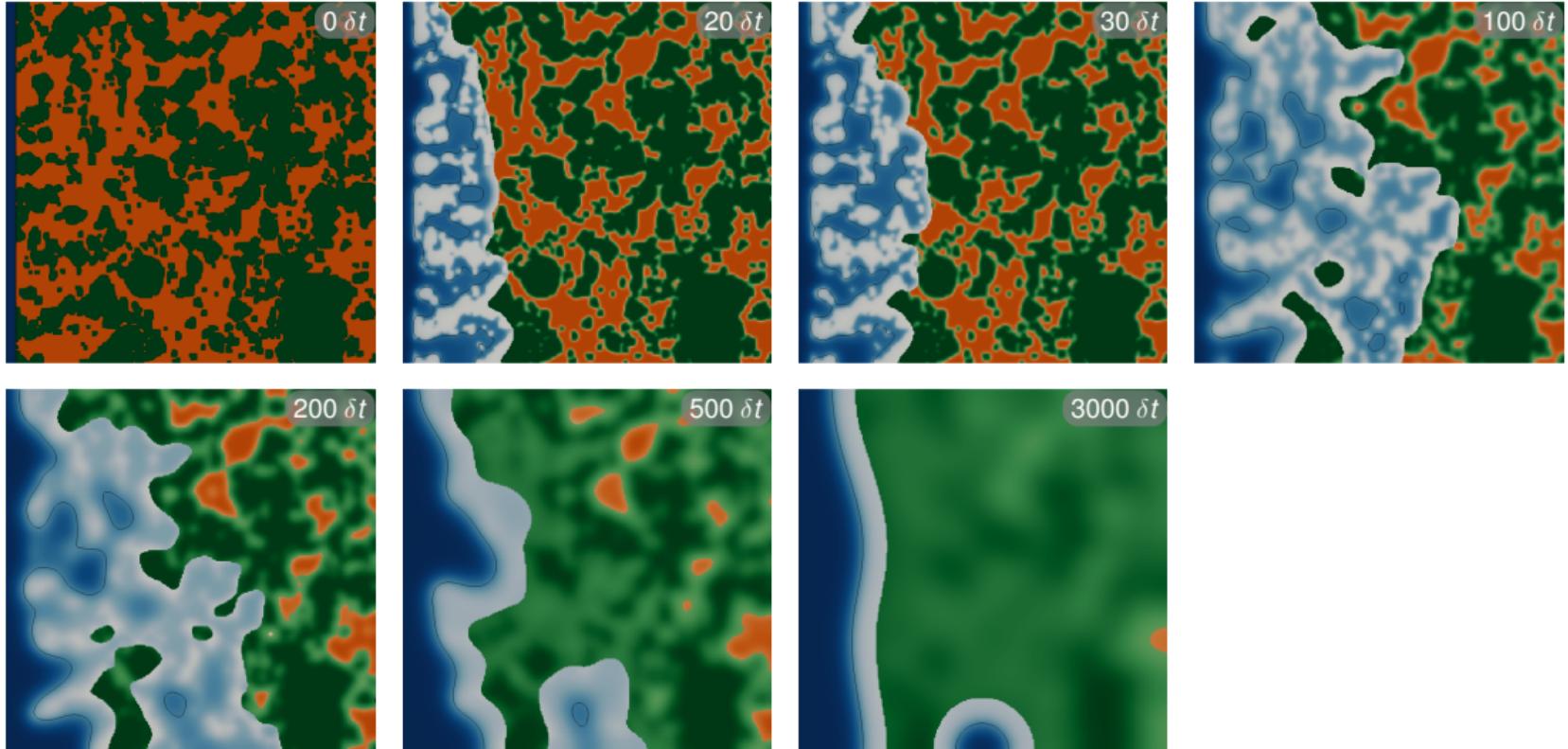


Critère d'instabilité dans le verre



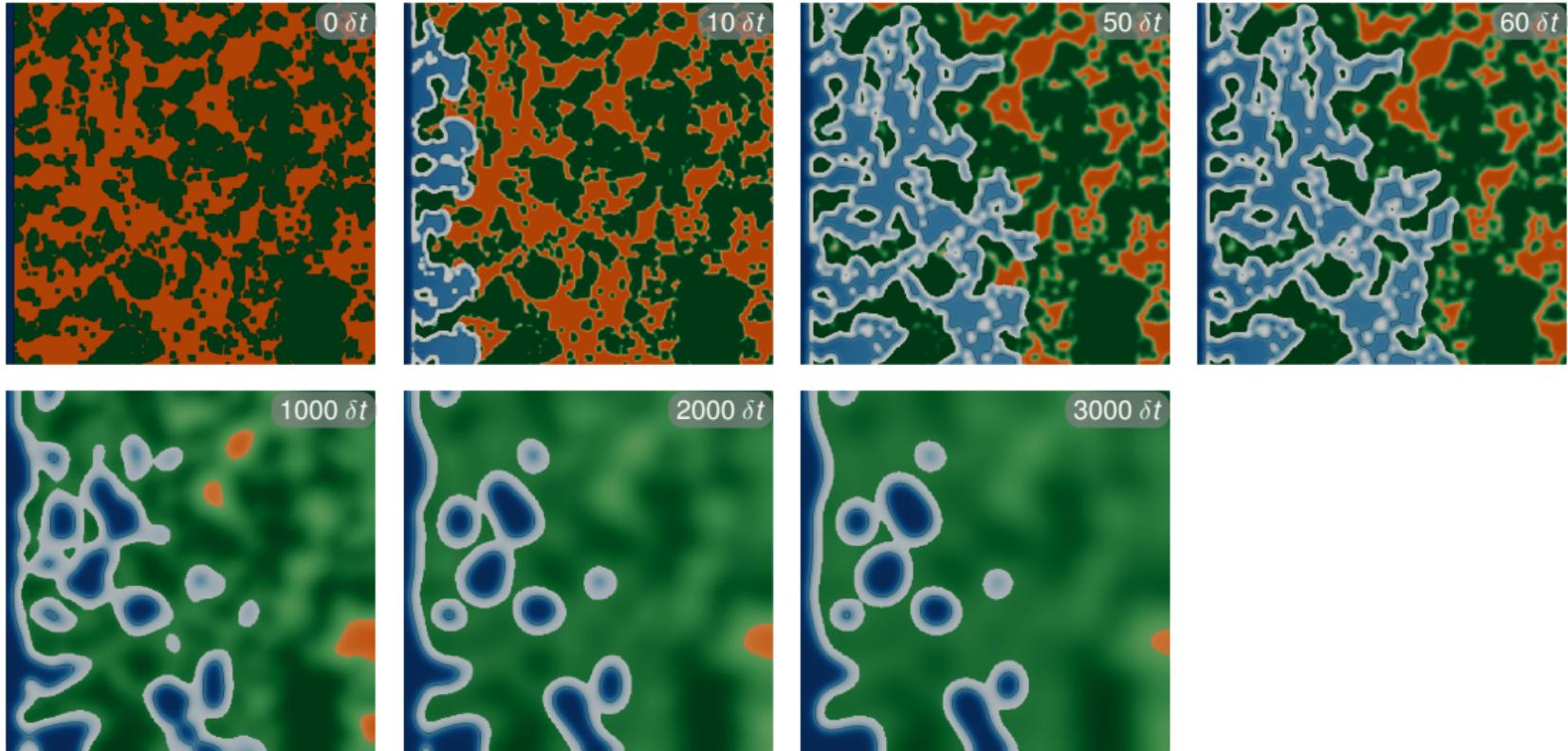


Simulation 1/2, images

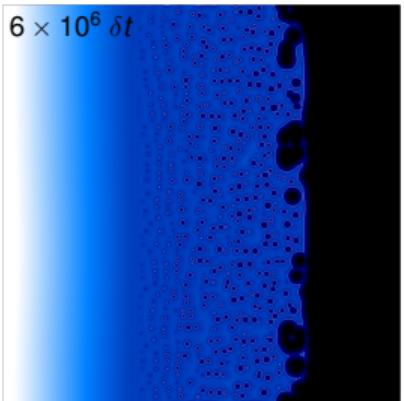
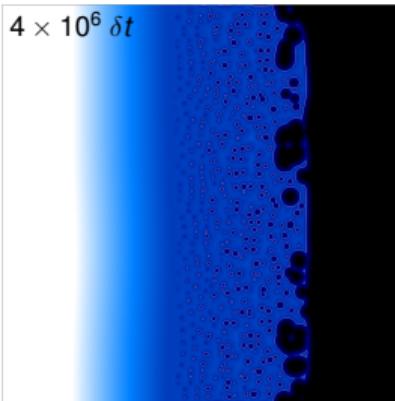
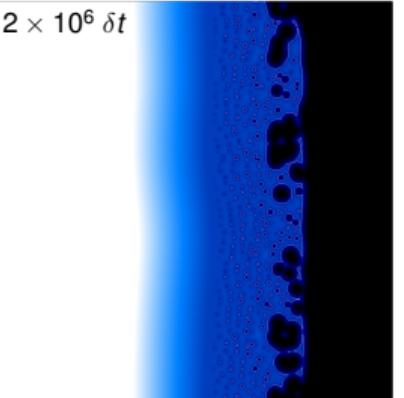
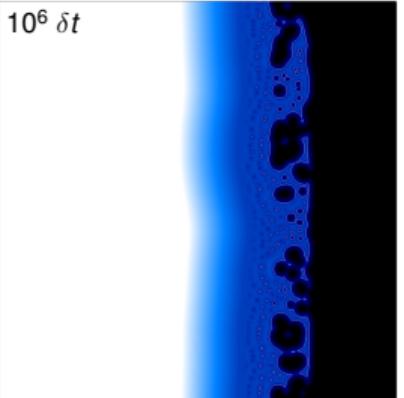
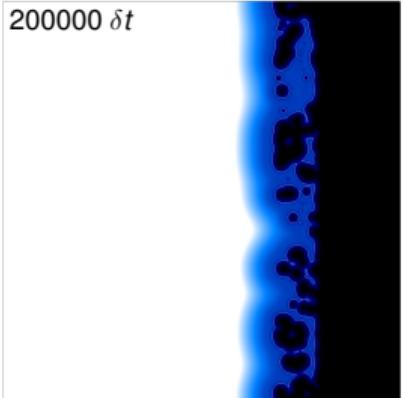
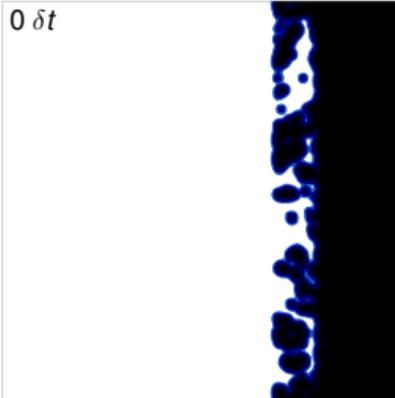




Simulation 2/2, images



Simulation



Légende : composition en eau en échelle log
Blanc = verre
Bleu = eau dans le verre
Noir = phase liquide