



Effet des sels de zinc sur la dissolution de verres silicatés et borosilicatés

Odile Majérus¹, Victor de Seauve¹, Aurélie Tournié¹, Grégory Lefèvre¹, Patrice Lehuédé², Isabelle Biron², Daniel Caurant¹,
Philippe Barboux¹

Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS UMR 8243,
Chimie Paristech, France
Centre de Recherche et Restauration des Musées de France



ParisTech

Equipe PCMTH
Physico-Chimie des Matériaux
Témoins de l'Histoire
Daniel Caurant, Gilles Wallez,
Laurent Binet, Yann Le Du, Didier
Gourier + 7 membres du C2RMF



Corrosion des verres silicatés : enjeux



Fibres

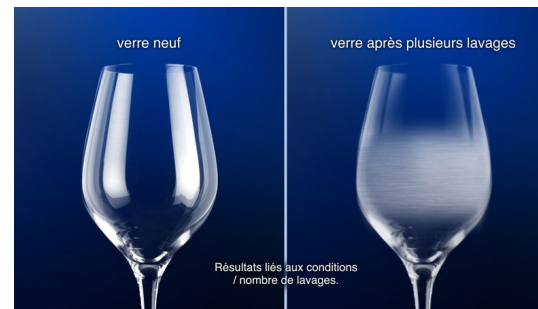
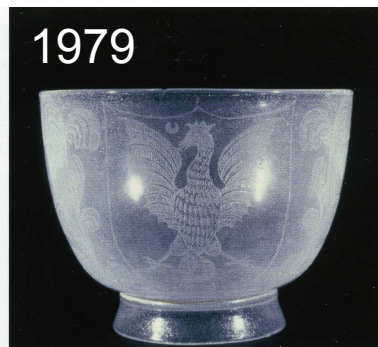
©Saint-Gobain Recherches



Nuclear waste

Nombreux domaines : verres du patrimoine, confinement des déchets nucléaires, stockage et transport du verre plat, conditionnement (notamment pharmaceutique), fibres, biomatériaux, ...

Etude des processus et des cinétiques, formulation de verres durables/solubles, traitements de protection...



Contextes de l'étude



Nuclear waste

- Effet du **champ environnant** sur l'altération des verres nucléaires ?
- **Traitements de protection** des verres contre la corrosion ?



Contextes de l'étude

- Effet du champ environnant sur l'altération des verres nucléaires ?
- Traitements de protection des verres contre la corrosion ?

Déjà
Commercialisé !

*Formules
contenant des
ions Zn^{2+} pour la
protection des
verres au lave-
vaisselle*



*Solution de sel de zinc
pour la protection du
verre plat (SG)*



DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Insoluble Zinc Salt

The present invention provides a means for protecting glassware from corrosion in an automatic dishwashing process without the retention of insoluble material on dishware or dishwasher parts. The present invention provides glassware protection by utilizing an insoluble inorganic zinc salt in liquid and solid rinse additive compositions. **Without wishing to be bound by theory, it is believed that zinc present in the dishwashing process deposits onto the surface of the glass, thus inhibiting mineral leaching and silicate hydrolysis which would result in corrosion. It is also believed that the zinc inhibits the deposition of silicate onto glassware during the dishwashing process, resulting in glassware which remains clear in appearance for a longer period of time than glassware which has not been treated with zinc. This treatment does not completely prevent the corrosion of glassware in the automatic dishwasher. It protects glassware against corrosion and allows glassware to remain essentially uncorroded for a longer period of time (for example, the onset of discoloration of the glass may be delayed for about twice as long as is seen with untreated glass). Thus, treatment with zinc slows down the corrosion process.**

US4908148

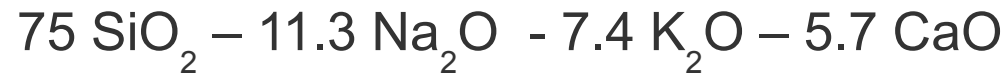
« Comment ça marche ? »



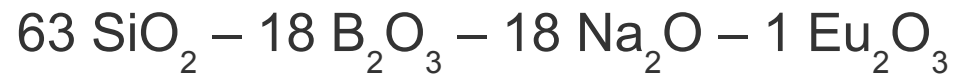
Expériences

- Deux compositions de verre :

Verre calcique et alcalin-mixte (mol%):



Verre borosilicaté (mol%)



- Mesures de cinétiques de dissolution dans des solutions à concentrations croissantes en sels ZnCl_2 et CuCl_2 (10^{-5} à 10^{-2} M)

Conditions statiques, S/V contrôlé, $T = 80^\circ\text{C}$, pH libre

- Caractérisation du verre altéré

XPS, Tof-SIMS, XRD, MEB-EDX, ATR-FTIR

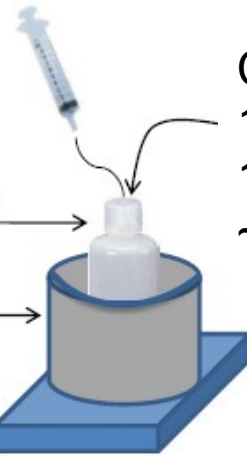
Mesure des cinétiques de dissolution

Sampling and
volume
compensation

500 mL ; T = 80°C

Oil bath

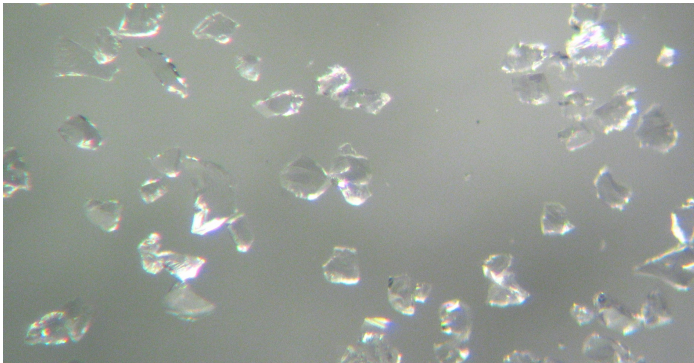
Magnetic
stirring



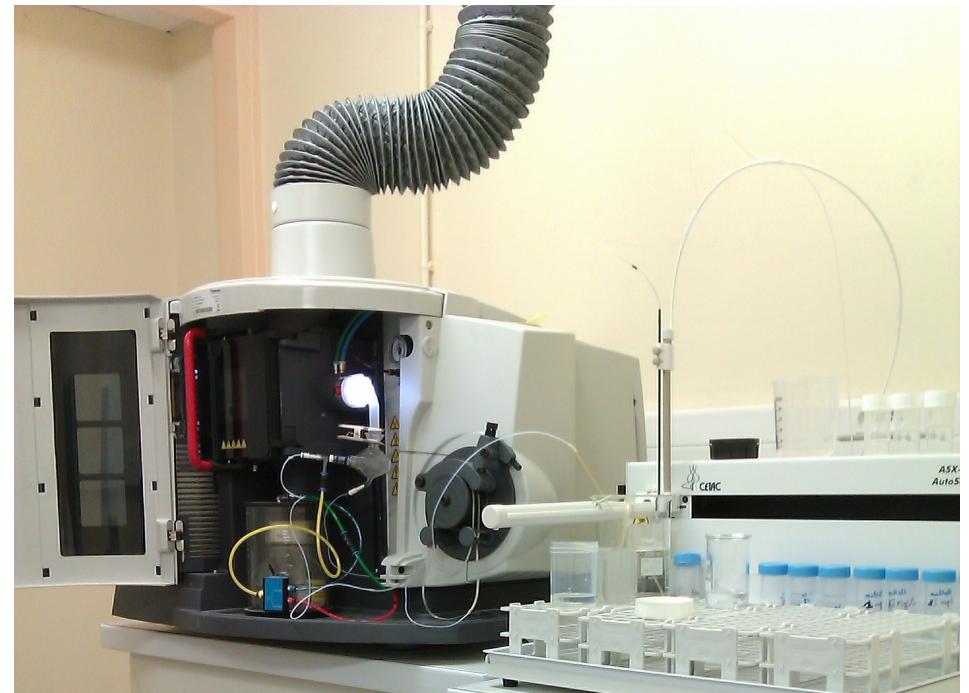
Calibrated glass powder
1 g
125-180 μm
 $\sim 220 \text{ cm}^2/\text{g}$ (BET Kr)

$$S/V = 0,5 \text{ cm}^{-1}$$

*BET et ICP-AES
facilement accessibles*

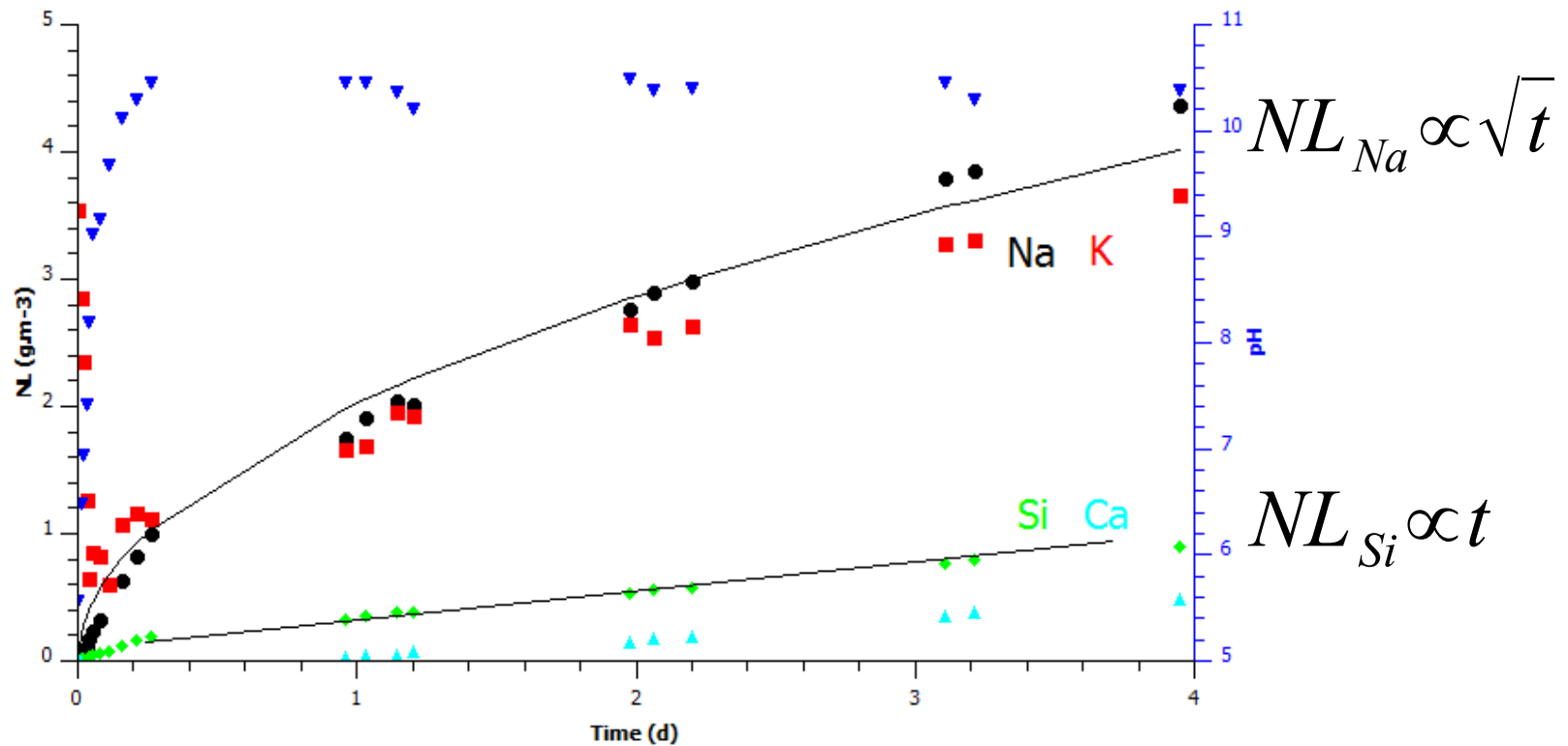


Poudre de verre calibrée



Cinétique de dissolution en eau pure d'un verre silicaté

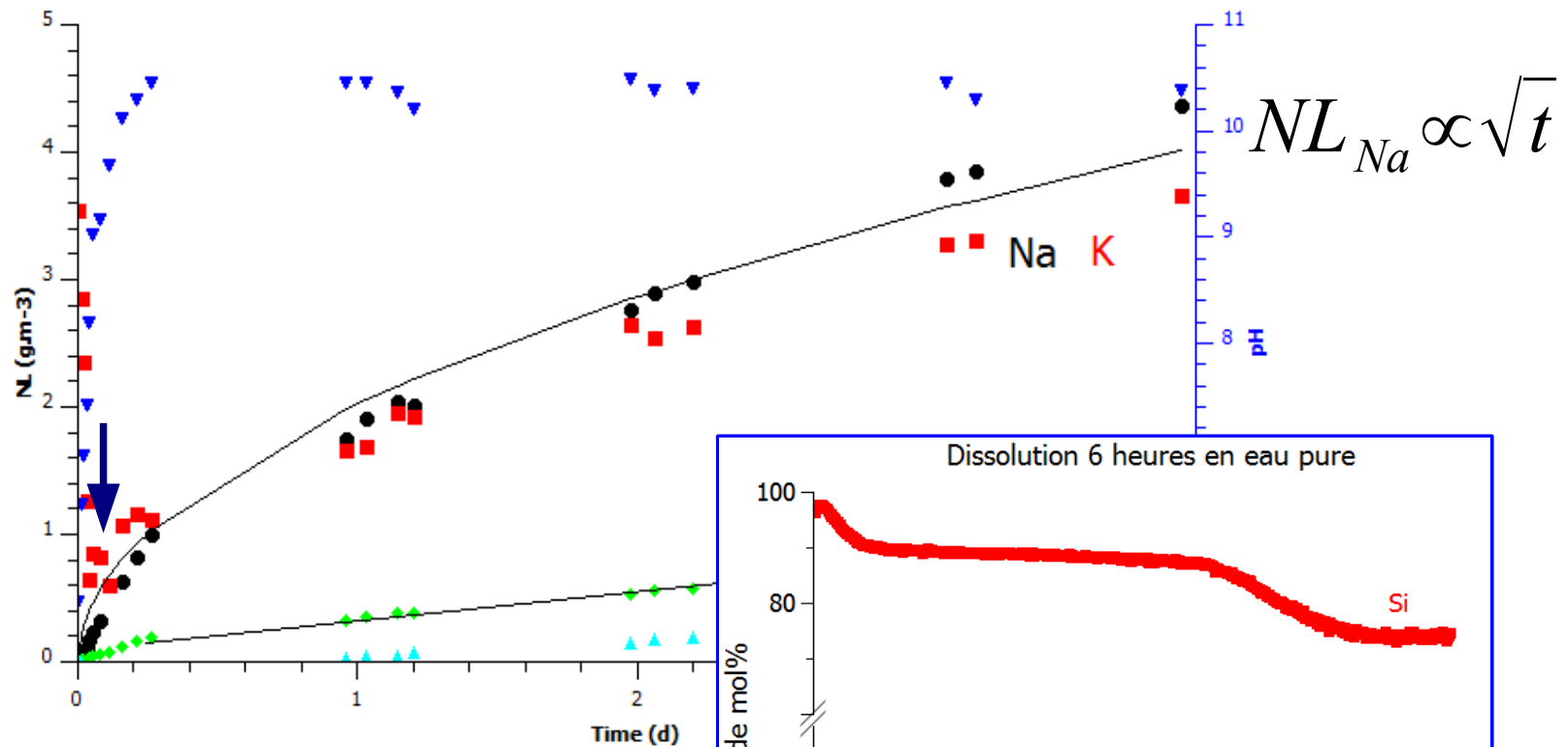
Composition (%mol) 75 SiO₂ – 11.3 Na₂O – 7.4 K₂O – 5.7 CaO



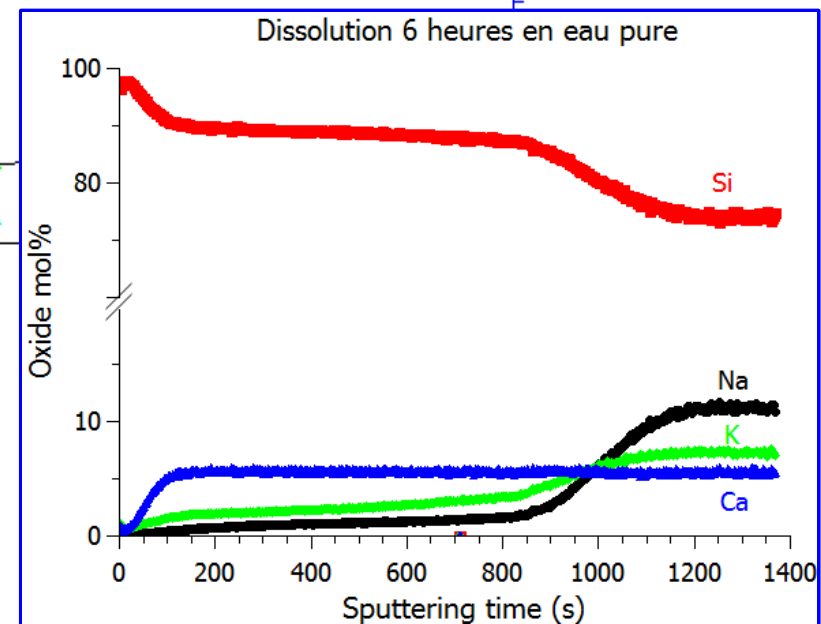
- Dissolution incongruente
- Le pH monte à 10,5 en quelques heures
- Les ions Ca²⁺ ne sont pas lixiviés

Cinétique de dissolution en eau pure d'un verre silicaté

Composition (%mol) 75 SiO₂ – 11.3 Na₂O – 7.4 K₂O – 5.7 CaO



Tof-SIMS
après 6 h

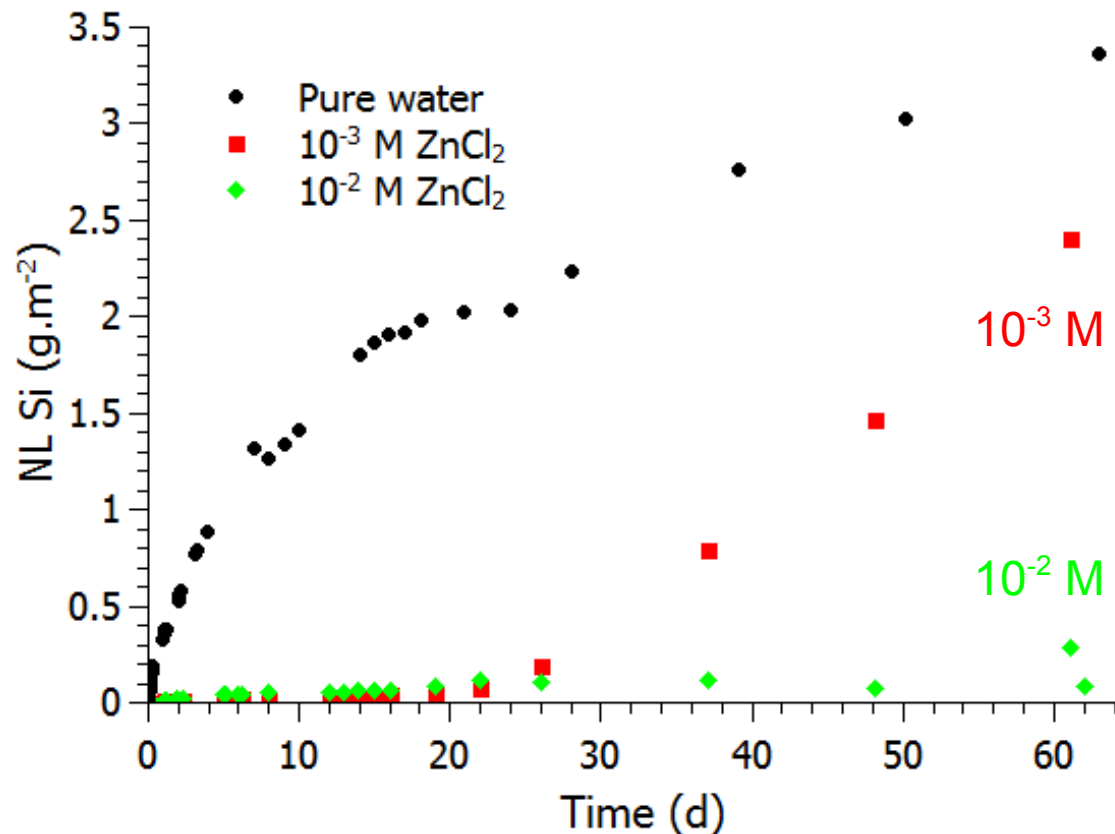


- Dissolution incongruente
- Le pH monte à 10,5 en quelques heures
- Les ions Ca²⁺ ne sont pas lixiviés

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

Verre 75 SiO_2 – 11.3 Na_2O – 7.4 K_2O – 5.7 CaO

- Pertes de masse en Si



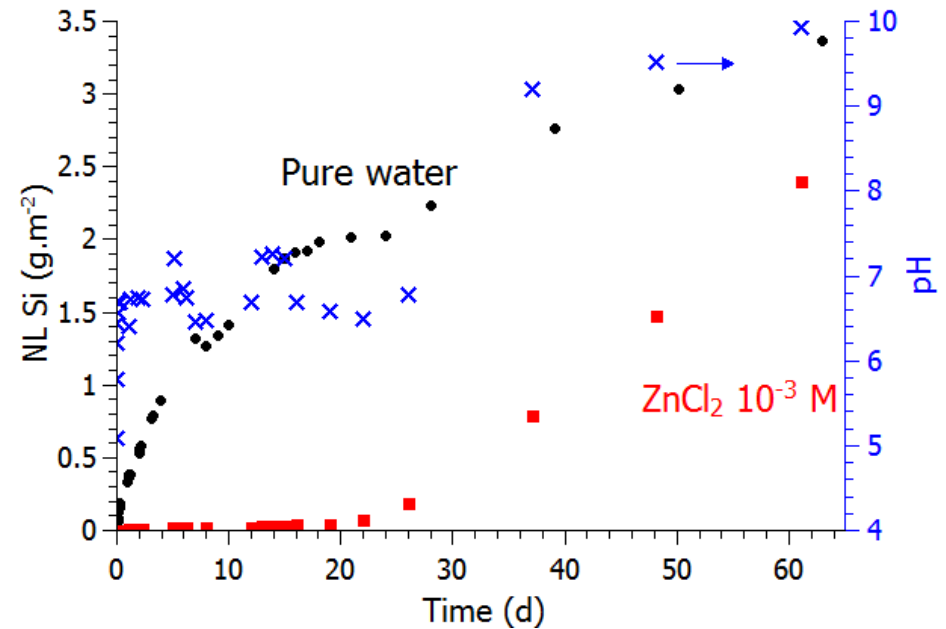
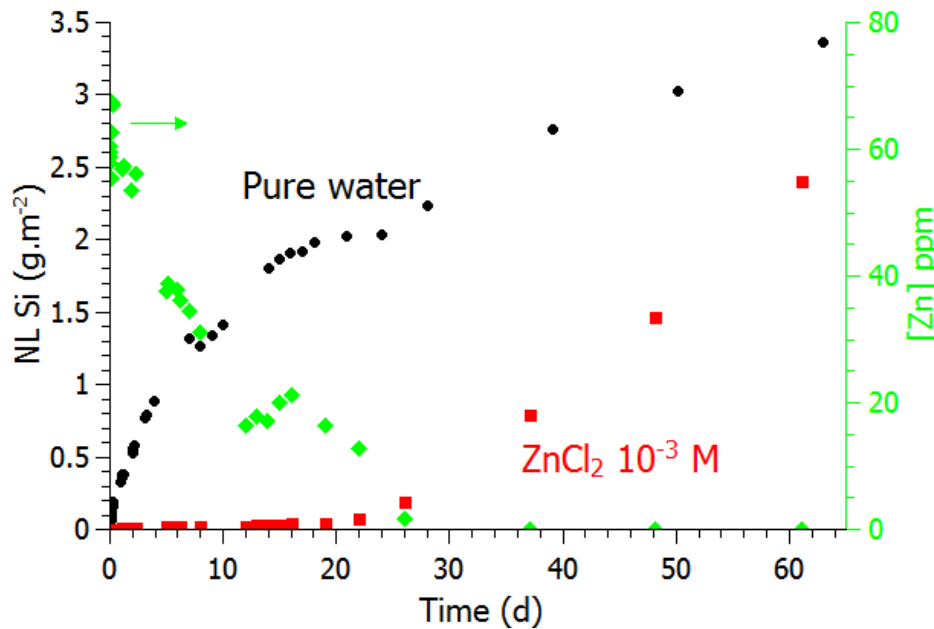
Très net effet des ions Zn^{2+} en solution sur le départ de Si



Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

Verre 75 SiO_2 – 11.3 Na_2O – 7.4 K_2O – 5.7 CaO

- Pertes de masse en Si

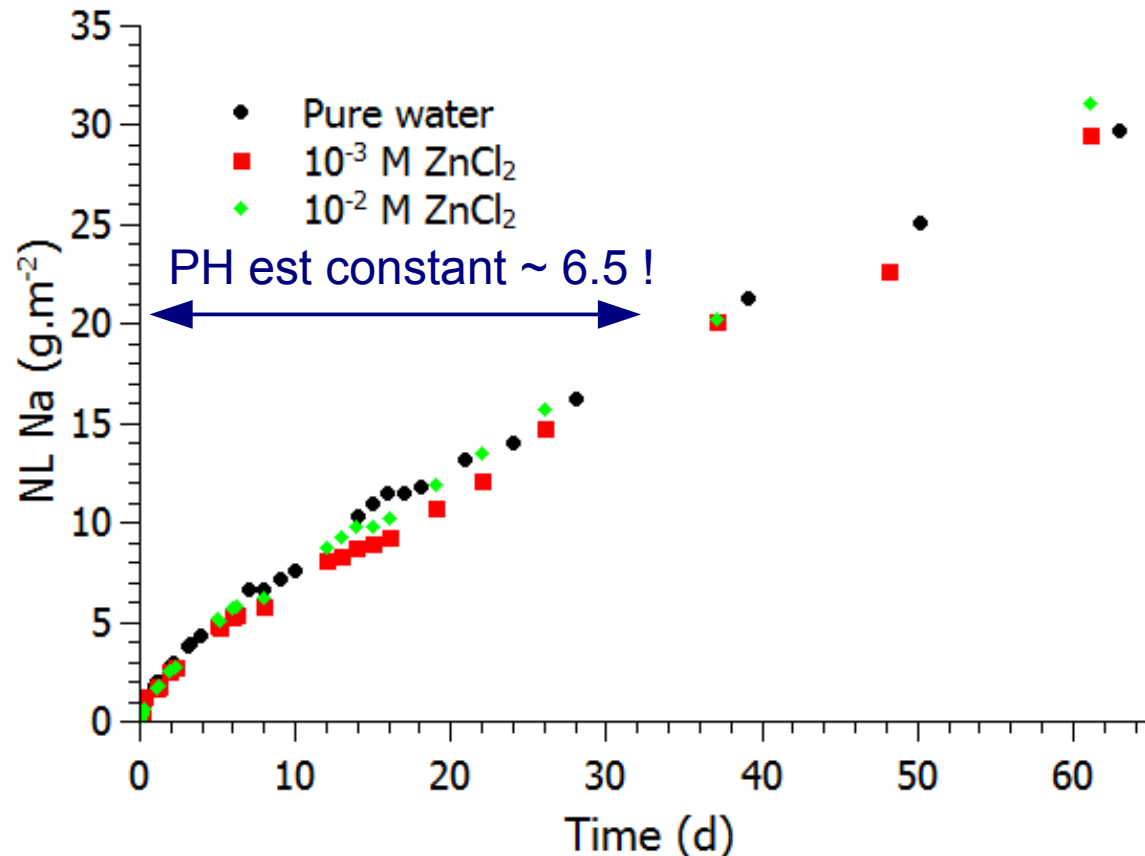


- Les ions Zn^{2+} précipitent progressivement
- Le Si ne part pas et le pH reste neutre, tant qu'il y a des ions Zn^{2+} en solution
- Lorsque les ions Zn^{2+} ont disparu, Si part en solution et le pH augmente

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

Verre 75 SiO_2 – 11.3 Na_2O – 7.4 K_2O – 5.7 CaO

- Pertes de masse en Na



Les ions Zn^{2+} en solution n'ont pas d'effet sur l'échange ionique Na^+/H^+ et le départ des ions Na^+

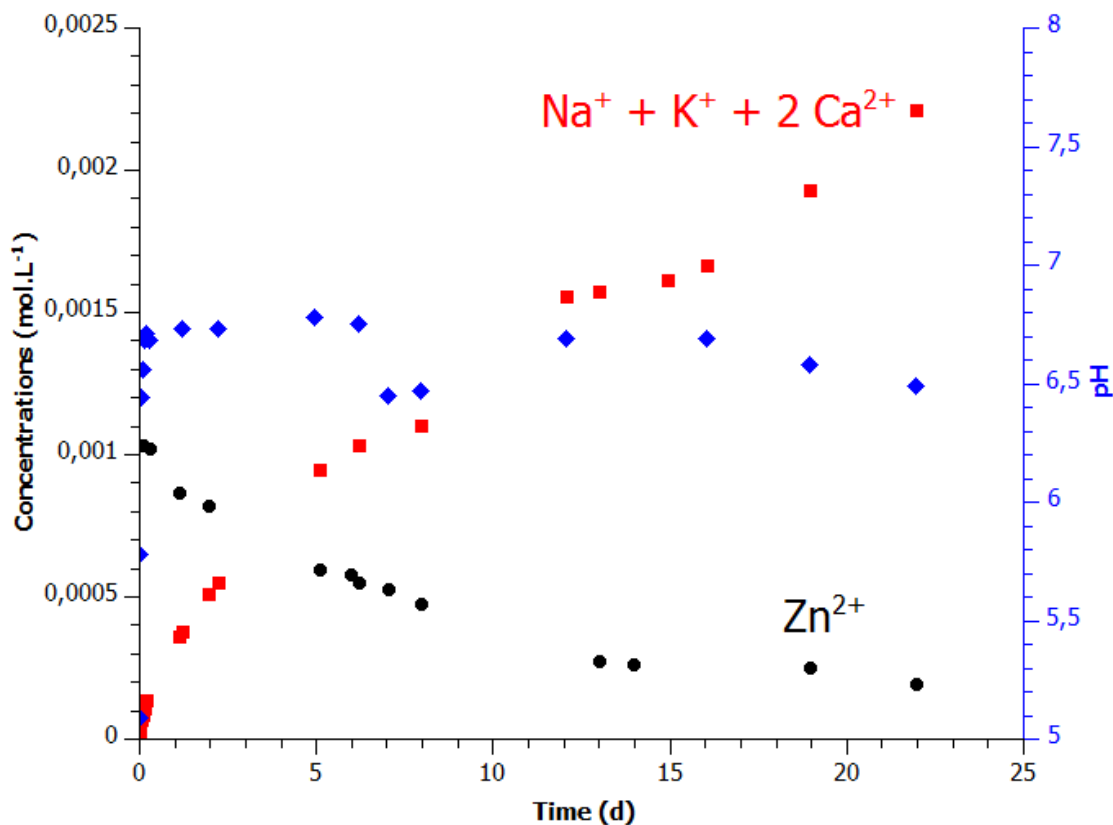
Pourtant le pH est constant...



Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

Verre 75 SiO_2 – 11.3 Na_2O – 7.4 K_2O – 5.7 CaO

- 10^{-3} M $ZnCl_2$ – période à pH constant



$$\frac{\Delta[Na^+ + K^+ + 2 Ca^{2+}] \text{ libérés}}{\Delta[Zn^{2+}] \text{ perdus}} = 2 (\pm 10 \%)$$

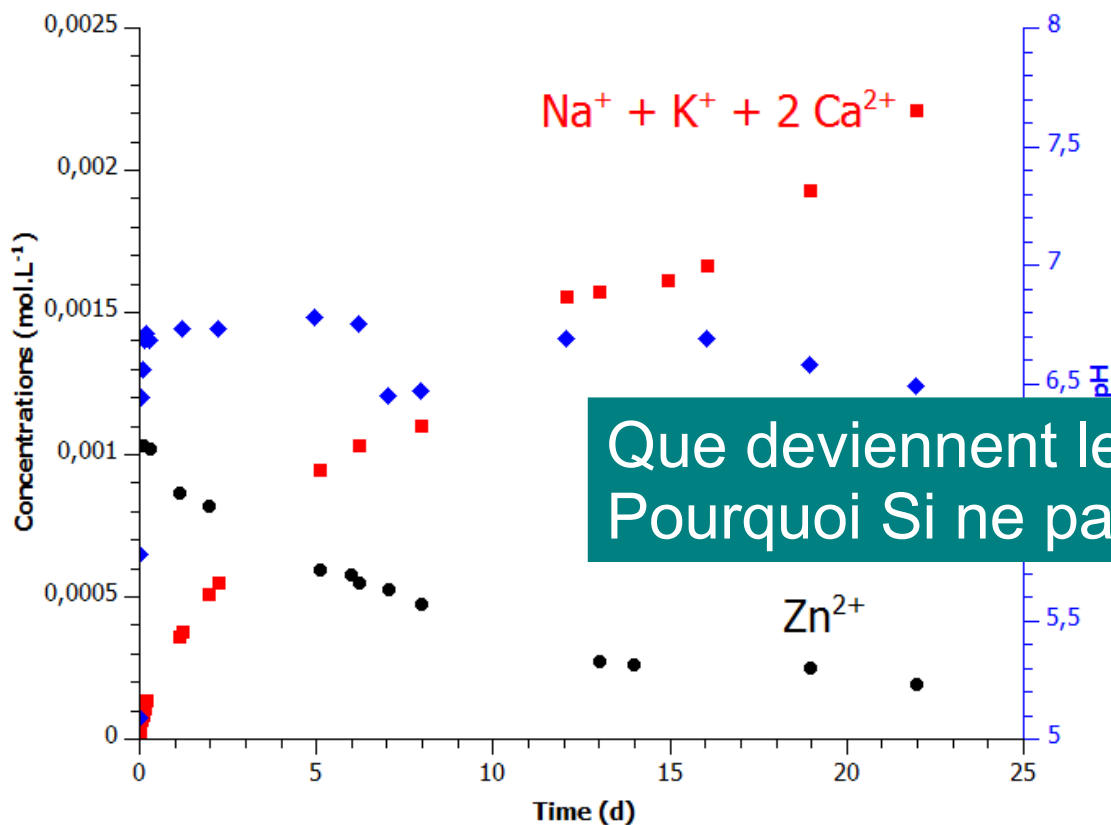
La précipitation des ions Zn^{2+} compense le départ des alcalins



Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

Verre 75 SiO_2 – 11.3 Na_2O – 7.4 K_2O – 5.7 CaO

- 10^{-3} M $ZnCl_2$ – période à pH constant



$$\frac{\Delta[Na^+ + K^+ + 2 Ca^{2+}] \text{ libérés}}{\Delta[Zn^{2+}] \text{ perdus}} = 2 (\pm 10 \%)$$

La précipitation des ions Zn^{2+} compense le départ des alcalins

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

- Solubilité du zinc à 80°C devant les hydroxydes $Zn(OH)_2$

Solubilité calculée à 80°C et à pH = 6,5, base JChess

→ ϵ - $Zn(OH)_2$ $[Zn^{2+}]^{sat} = 5,2 \cdot 10^{-4}$ M

→ β - $Zn(OH)_2$ $[Zn^{2+}]^{sat} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M

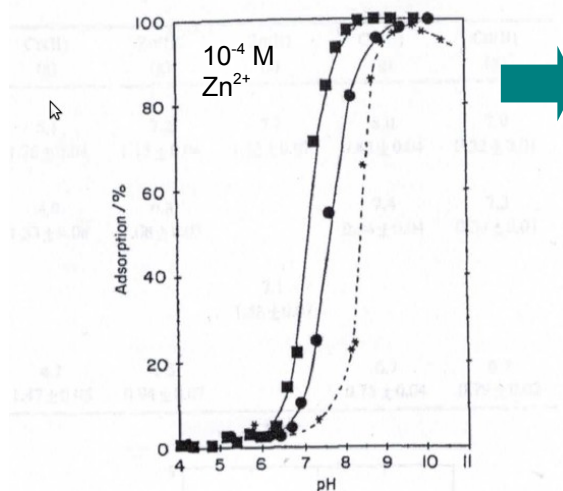


Fig. 6. Adsorption of Zn(II) on silica at 25°C, at BET surface areas of 45 (●), and 135 (■) $m^2 dm^{-3}$. Precipitation in the absence of mineral substrate is shown by *. Background electrolyte 10^{-2} M KNO_3 .

K.M. Spark et al., Eur. J. of Soil Sci. 1995

Front de sorption des ions zinc sur la silice à 25°C

→ A pH = 6,5 moins de 20% de Zn^{2+} adsorbés

→ La surface du verre est « nucléante » pour la précipitation des ions Zn^{2+}

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

- Solubilité du zinc à $80^{\circ}C$ devant les hydroxydes $Zn(OH)_2$

Solubilité calculée à $80^{\circ}C$ et à $pH = 6,5$, base JChess

→ ϵ - $Zn(OH)_2$ $[Zn^{2+}]^{sat} = 5,2 \cdot 10^{-4} M$

→ β - $Zn(OH)_2$ $[Zn^{2+}]^{sat} = 1,8 \cdot 10^{-4} M$

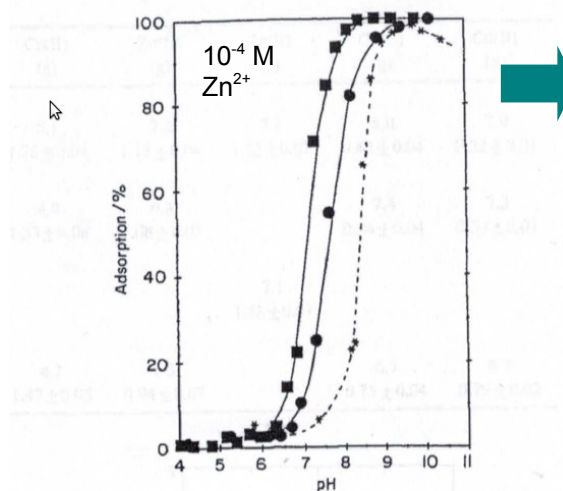


Fig. 6. Adsorption of Zn(II) on silica at $25^{\circ}C$, at BET surface areas of 45 (●), and 135 (■) $m^2 dm^{-3}$. Precipitation in the absence of mineral substrate is shown by *. Background electrolyte $10^{-2} M KNO_3$.

K.M. Spark et al., Eur. J. of Soil Sci. 1995

Front de sorption des ions zinc sur la silice à $25^{\circ}C$

→ A $pH = 6,5$ moins de 20% de Zn^{2+} adsorbés

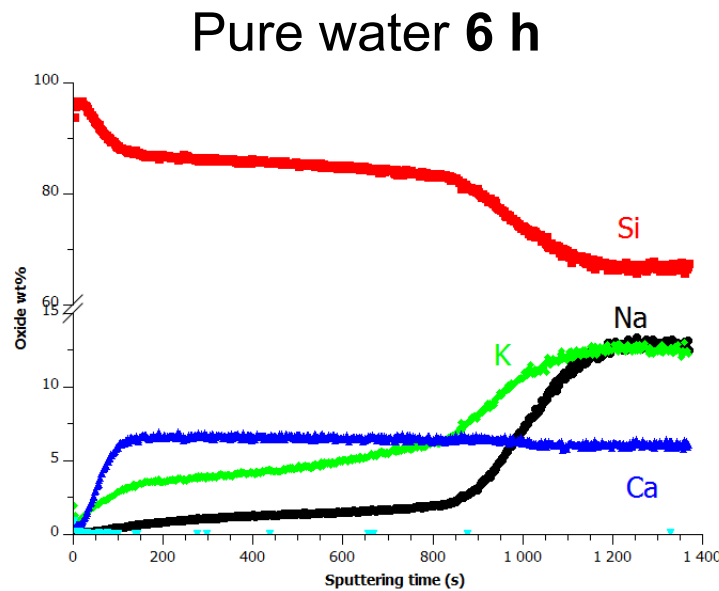
→ La surface du verre est « nucléante » pour la précipitation des ions Zn^{2+}

Conclusion :

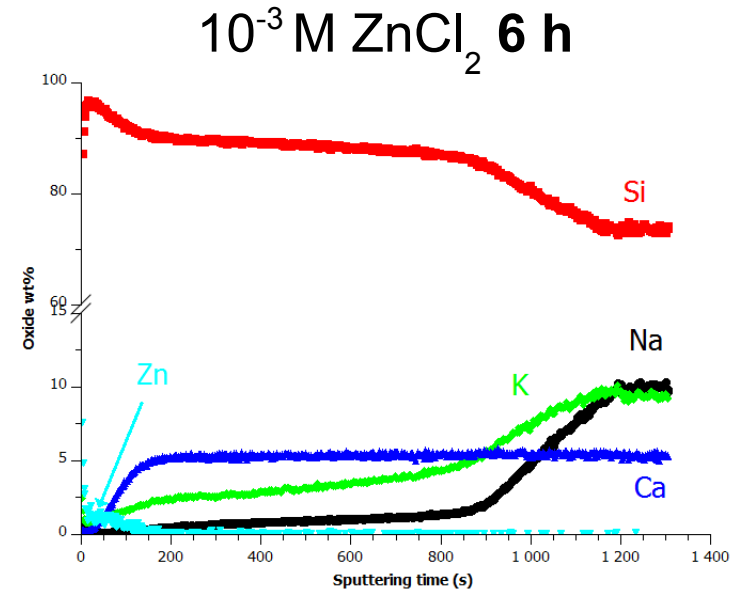
À $[Zn^{2+}] 10^{-3} M$ la solution est en **légère sursaturation** vis-à-vis de la précipitation de $Zn(OH)_2$ sur le verre

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

- Observation des lames altérées pendant 6 h dans la solution $ZnCl_2$ 10^{-3} M



Tof-SIMS

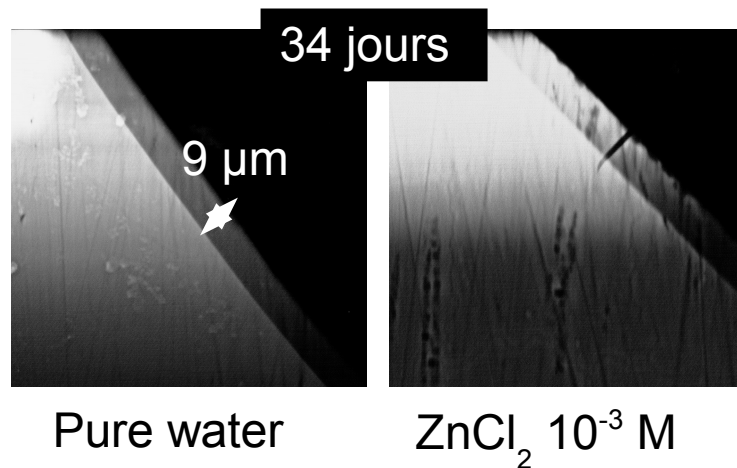


XPS : ~0.5 %at Zn à la surface

- Au bout de 6 h, $[Zn^{2+}]$ n'a pas encore diminué (ICP-AES)
- Confirme l'adsorption négligeable du zinc sur le verre dans ces conditions

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

- Observation des lames et de la poudre altérées pendant 34 et 60 jours dans la solution $\text{ZnCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



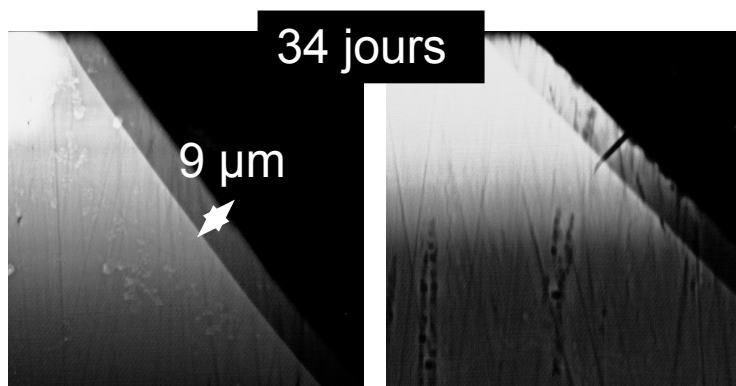
Epaisseurs équivalentes calculées à partir des NL en Na et Si :

- Eau pure : 7,4 μm
- $\text{ZnCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$: 8,0 μm

Dans l'erreur liée à la préparation des échantillons pour le MEB!

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté

- Observation des lames et de la poudre altérées pendant 34 et 60 jours dans la solution $ZnCl_2 \cdot 10^{-3} M$



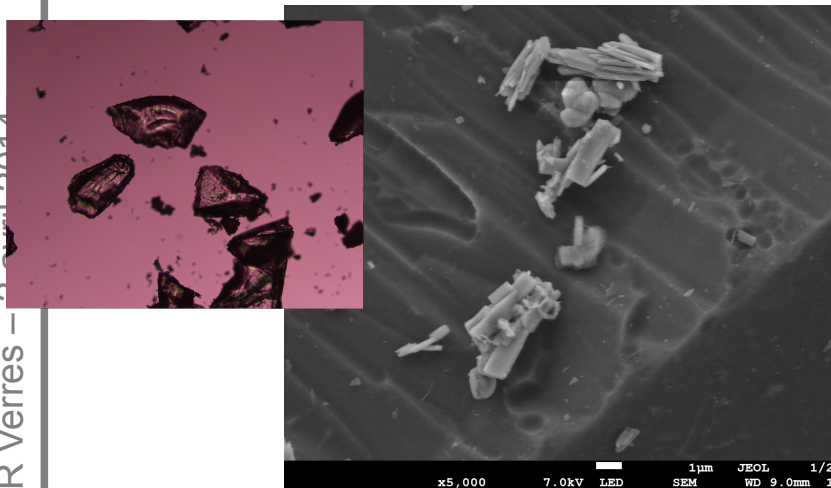
Pure water

$ZnCl_2 \cdot 10^{-3} M$

Epaisseurs équivalentes calculées à partir des NL en Na et Si :

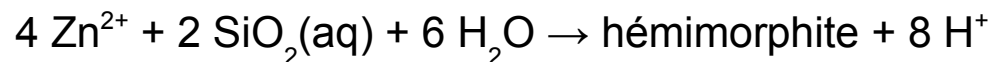
- Eau pure : 7,4 μm
- $ZnCl_2 \cdot 10^{-3} M$: 8,0 μm

Dans l'erreur liée à la préparation des échantillons pour le MEB!



$10^{-3} M ZnCl_2$ 60 jours

XRD, IR : hémimorphite $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$

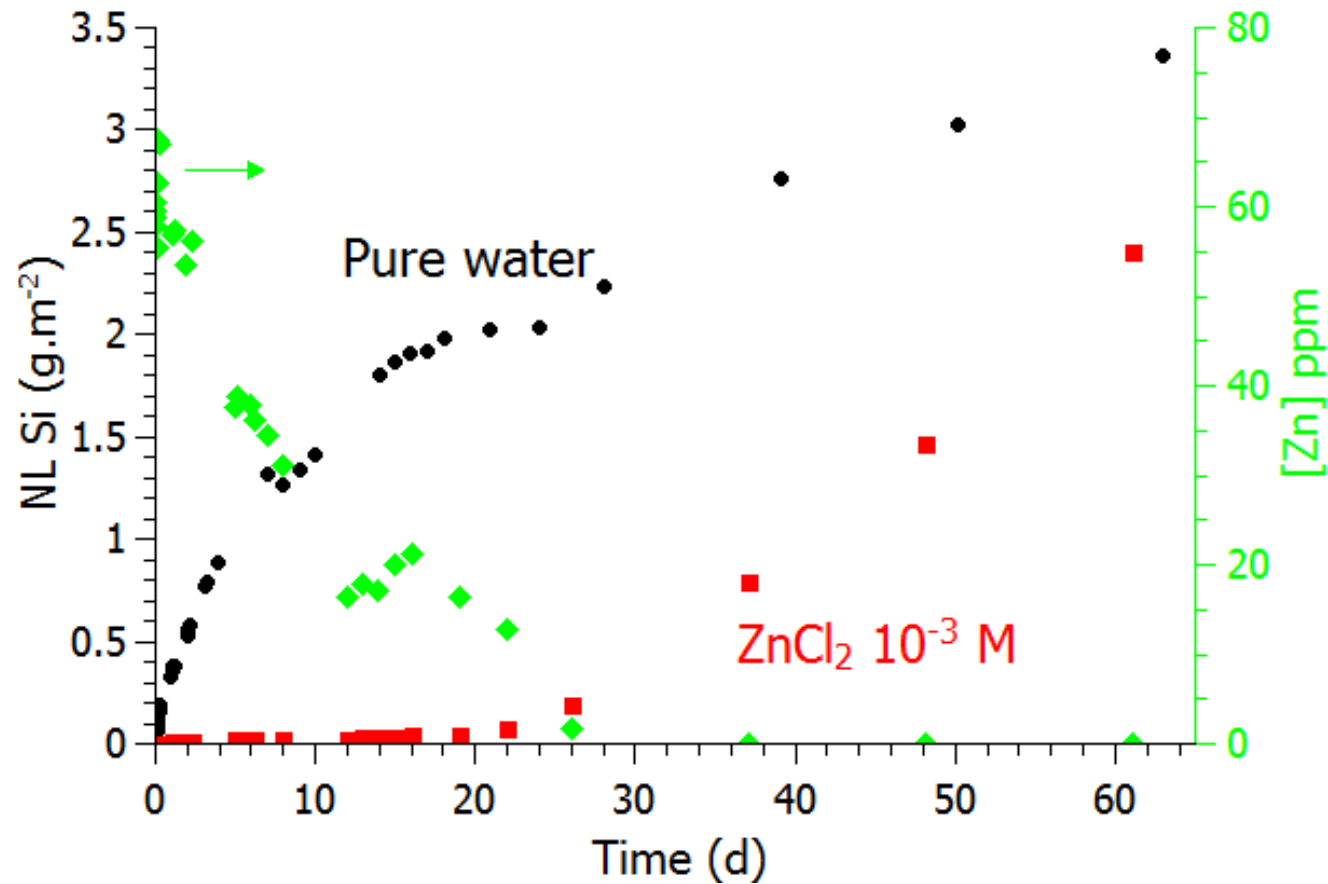


$\log K \sim 20$ à $80^\circ C$

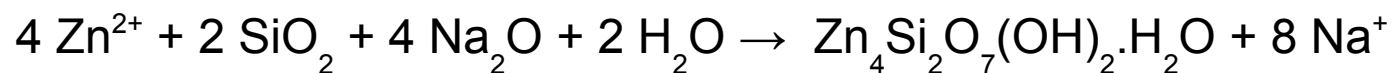
D.C. McPhail et al., Geochim. et Cosmochim. Acta, 70(18) (2006) A414

Solubilité de Si en présence d'hémimorphite à pH 6,5 et $80^\circ C$: $3,2 \cdot 10^{-9} M$

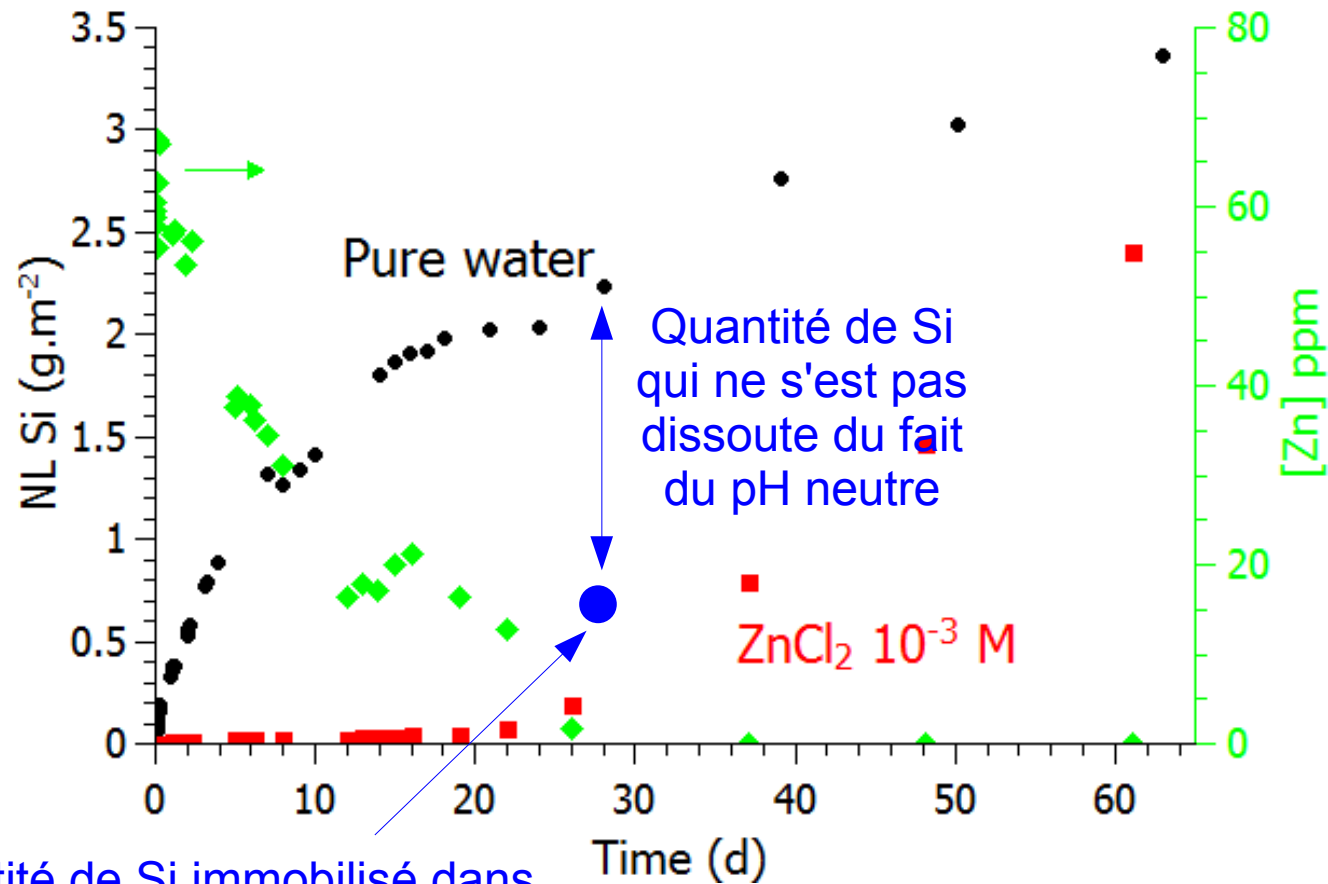
Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté



Tant que Zn^{2+} est présent en solution, pH neutre

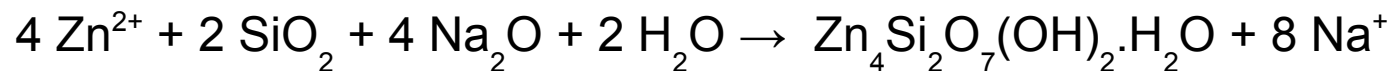


Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre silicaté



Quantité de Si immobilisé dans l'hémimorphite quand tout le zinc a disparu

Tant que Zn^{2+} est présent en solution, pH neutre



Effet des ions Cu^{2+} , comparaison avec les ions Zn^{2+}

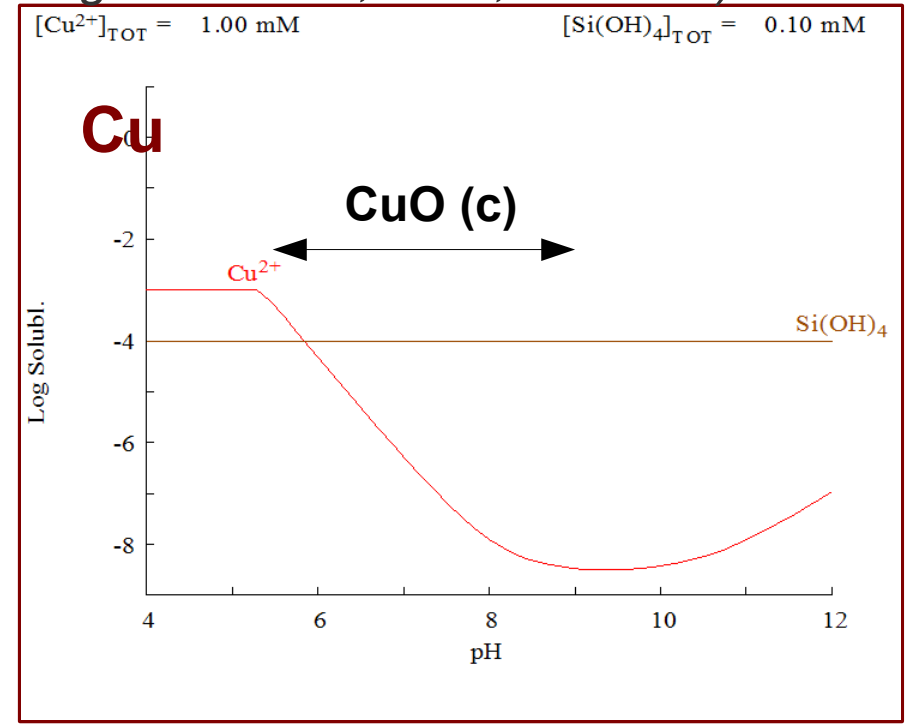
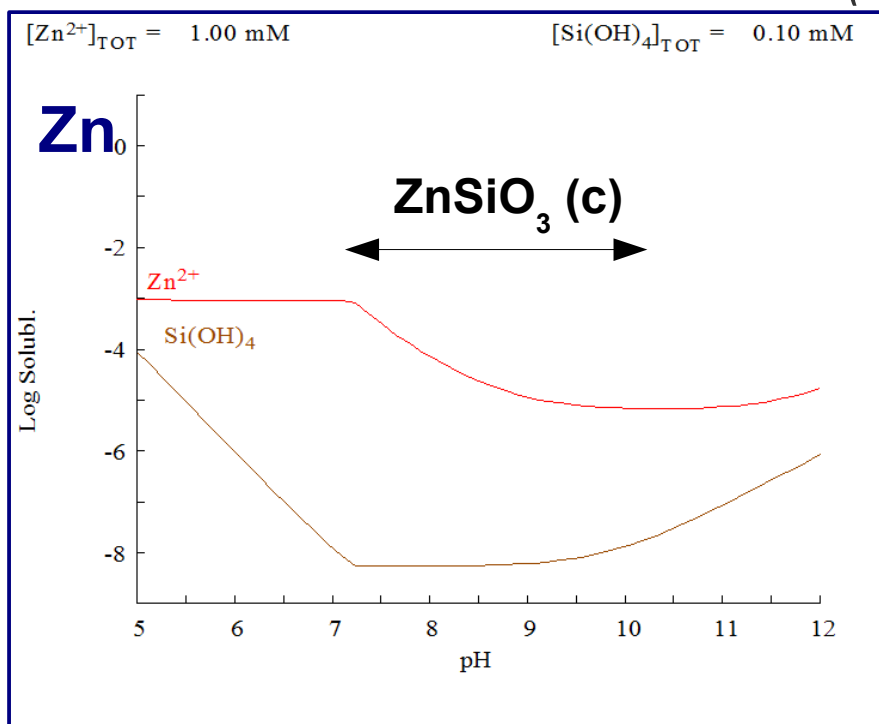
Verre 75 SiO_2 – 11.3 Na_2O – 7.4 K_2O – 5.7 CaO

- La précipitation de l'hémimorphite, très insoluble, est-elle motrice ?

Choix des ions Cu^{2+} :

- Analogues chimiques
- Mêmes constantes d'adsorption sur la silice (A. Kozawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961; K.M. Spark et al., *Eur. J. of Soil Sci.*, 1995)
- Les ions Cu^{2+} ne forment pas d'hydroxysilicate de Cu insoluble

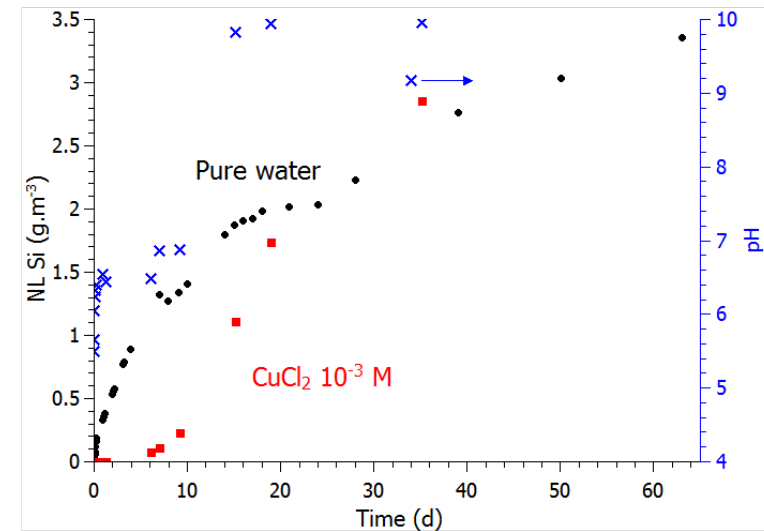
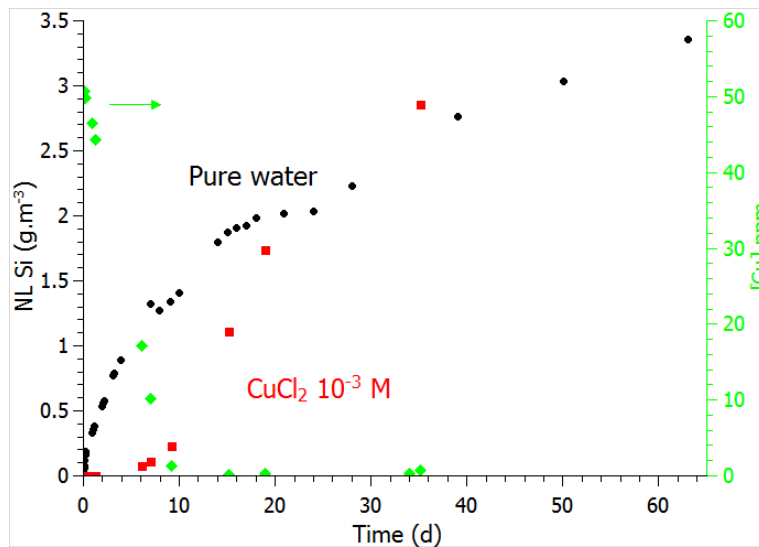
Calculs MEDUSA (I. Puigdomenech, KTH, Sweden)



Effet des ions Cu^{2+} , comparaison avec les ions Zn^{2+}

Verre $75 \text{ SiO}_2 - 11.3 \text{ Na}_2\text{O} - 7.4 \text{ K}_2\text{O} - 5.7 \text{ CaO}$

- PH et $[\text{Cu}^{2+}]$

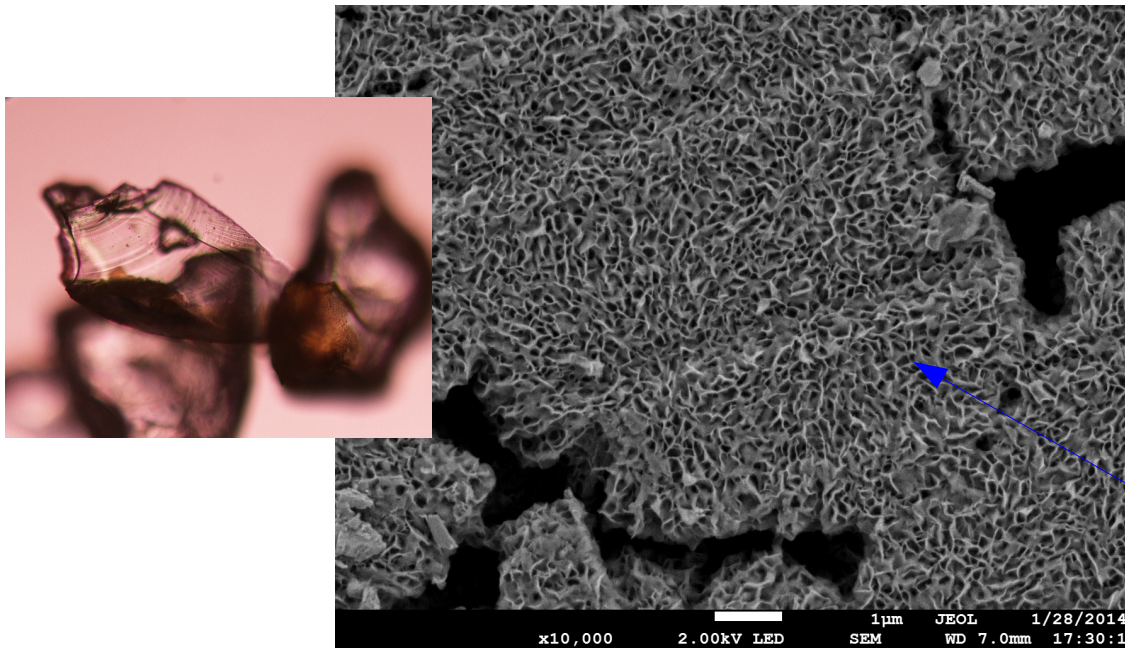


- Presque les mêmes cinétiques qu'avec ZnCl_2
- A mesure que les Na^+ sont échangés avec les H^+ , les Cu^{2+} **précipitent et tamponnent le pH**

Effet des ions Cu^{2+} , comparaison avec les ions Zn^{2+}

Verre 75 SiO_2 – 11.3 Na_2O – 7.4 K_2O – 5.7 CaO

- Précipité des ions Cu^{2+}



MEB-FEG sur la poudre altérée **60 j** en solution 10^{-3} M CuCl_2
Cliché P. Lehuédé

Cu, Si, Mg

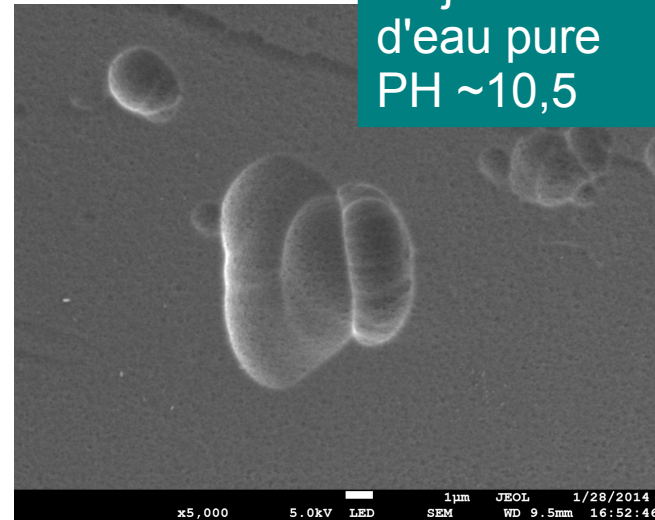
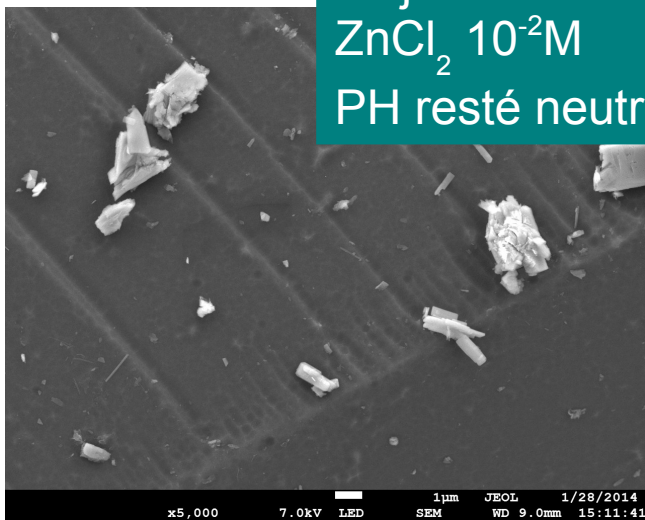
- Presque les mêmes cinétiques qu'avec ZnCl_2
- A mesure que les Na^+ sont échangés avec les H^+ , les Cu^{2+} **précipitent et tamponnent le pH**
- Le précipité est amorphe en DRX, marron, et contient un peu de Si et Mg (EDX)

L'hémimorphite n'est pas motrice dans précipitation des ions Zn^{2+}

Conclusions sur l'effet des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} sur la dissolution du verre

En présence de Zn^{2+} et Cu^{2+} en solution

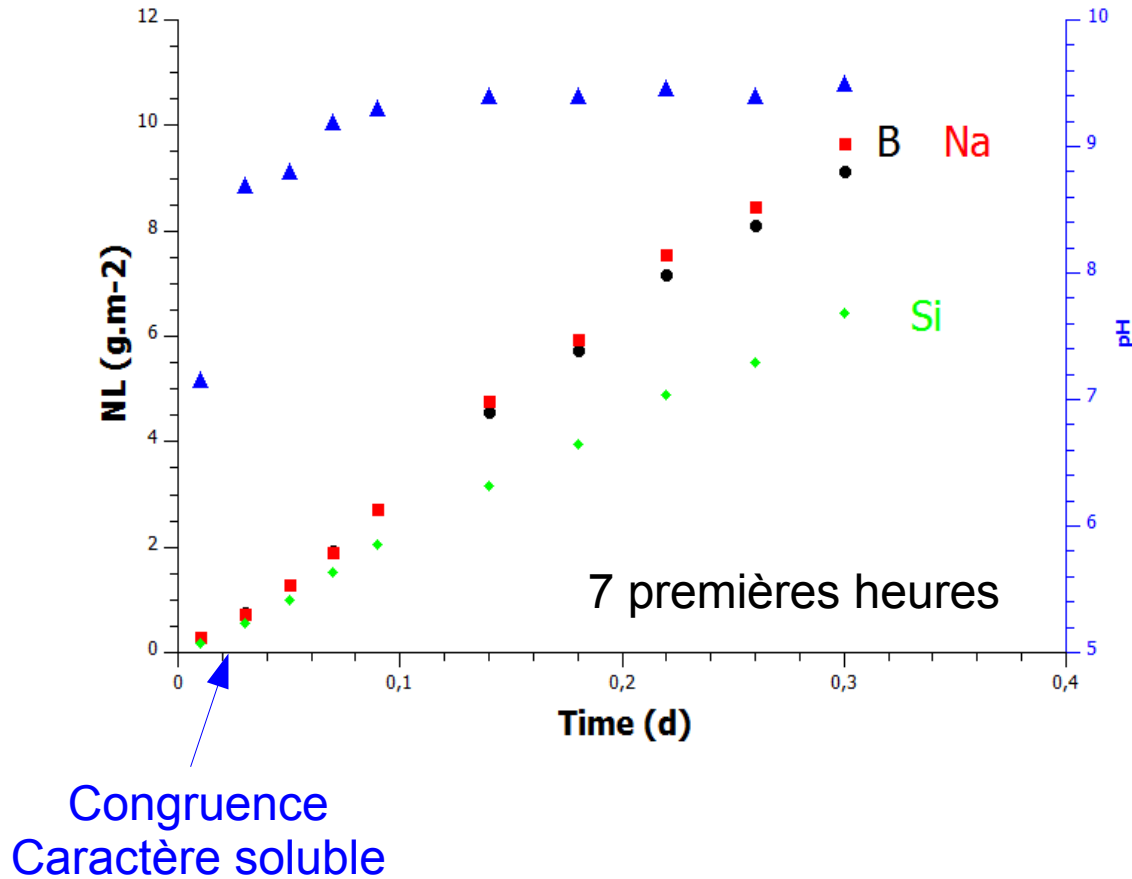
- Le verre est lixivié « normalement »
- Les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} précipitent immédiatement avec les OH^- libérés
- Cette précipitation se produit **parce qu'on est en solution sursaturée et que la surface du verre est nucléante**. Le moteur n'est pas la formation de l'hémimorphite
- Le pH est donc tamponné (à 6,5) et le verre se dissout peu



Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre borosilicaté soluble

- Dissolution du verre en eau pure

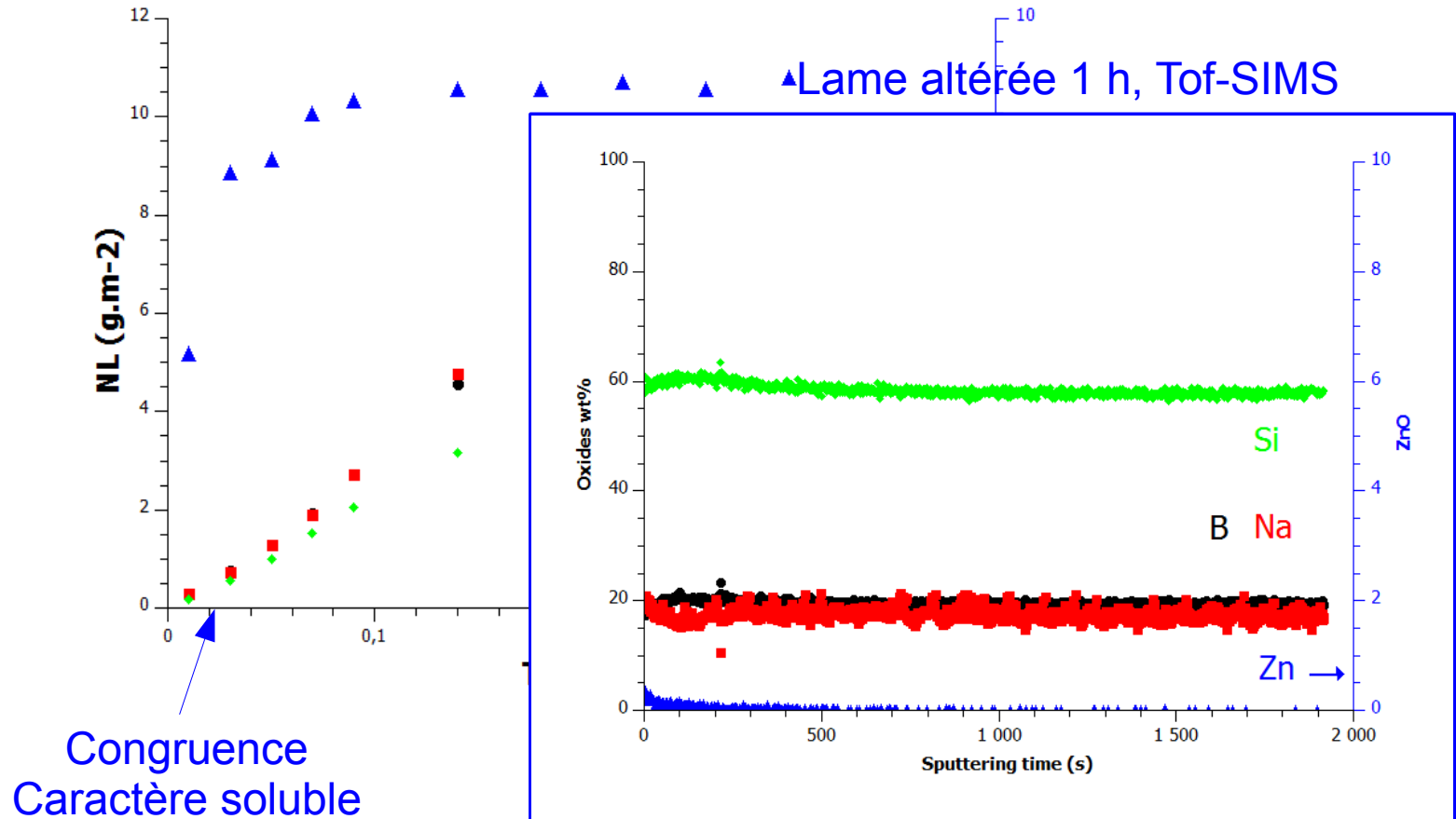
Composition $63 SiO_2 - 18 Na_2O - 18 B_2O_3 - 1 Eu_2O_3$



Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre borosilicaté soluble

- Dissolution du verre en eau pure

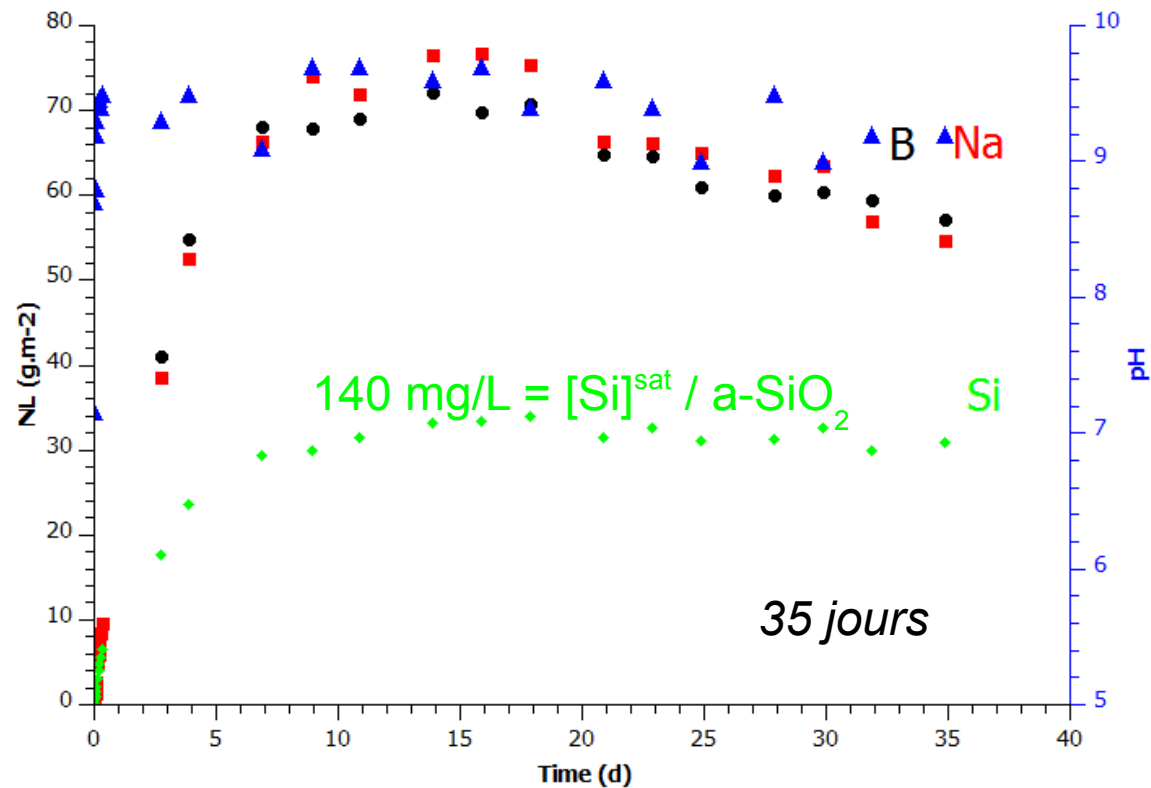
Composition $63 SiO_2 - 18 Na_2O - 18 B_2O_3 - 1 Eu_2O_3$



Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre borosilicaté soluble

- Dissolution du verre en eau pure

Composition $63 SiO_2 - 18 Na_2O - 18 B_2O_3 - 1 Eu_2O_3$

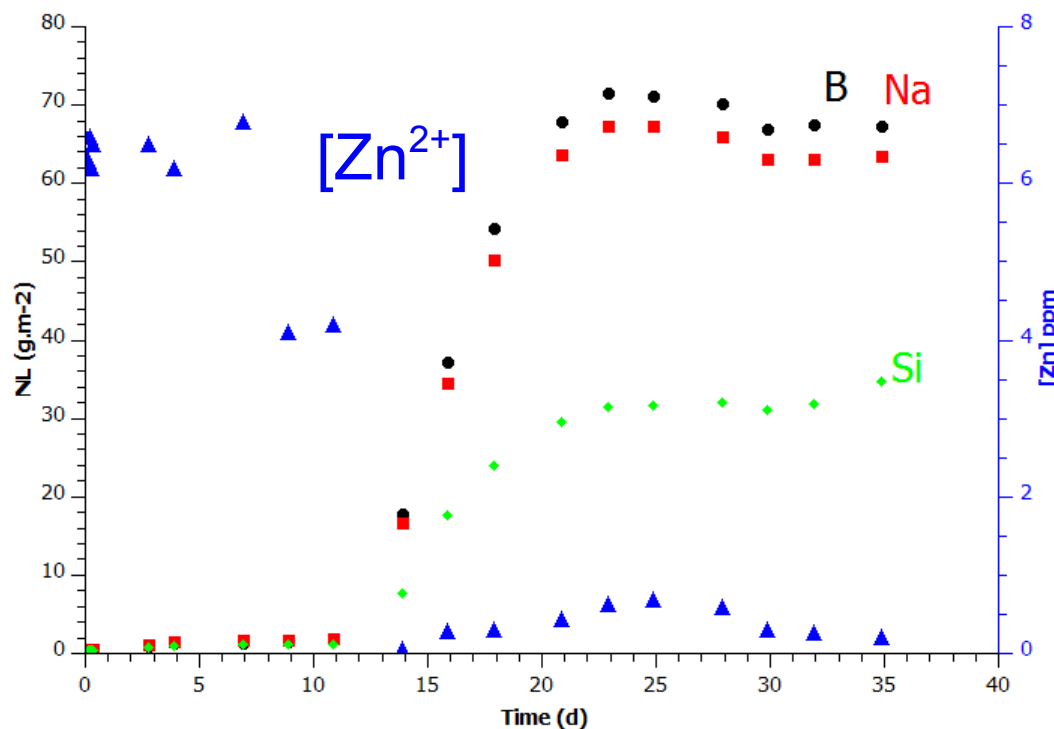


Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre borosilicaté soluble

- Dissolution du verre en présence de Zn^{2+} en solution

Composition $63 SiO_2 - 18 Na_2O - 18 B_2O_3 - 1 Eu_2O_3$

$10^{-4} M ZnCl_2$



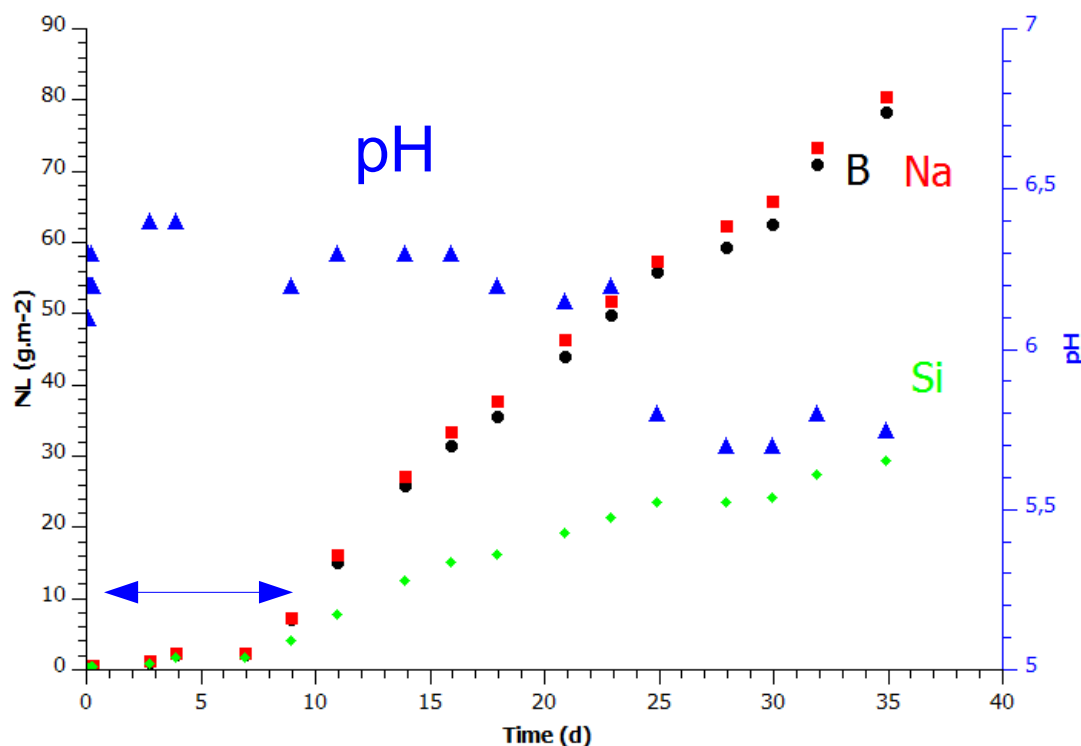
→ Si, mais aussi B et Na ne partent pas !
→ Délai avant la précipitation du zinc
→ Quand les ions Zn^{2+} ont disparu, la dissolution démarre « normalement »

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre borosilicaté soluble

- Dissolution du verre en présence de Zn^{2+} en solution

Composition $63 SiO_2 - 18 Na_2O - 18 B_2O_3 - 1 Eu_2O_3$

10^{-2} M $ZnCl_2$

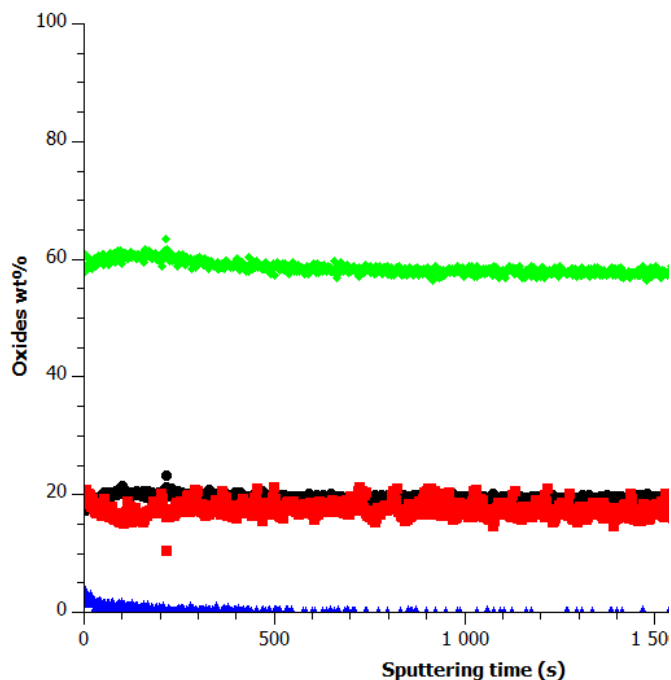


→ En présence d'excès d'ions Zn^{2+} , le pH est tamponné, la dissolution démarre au bout d'un certain temps mais est ralentie

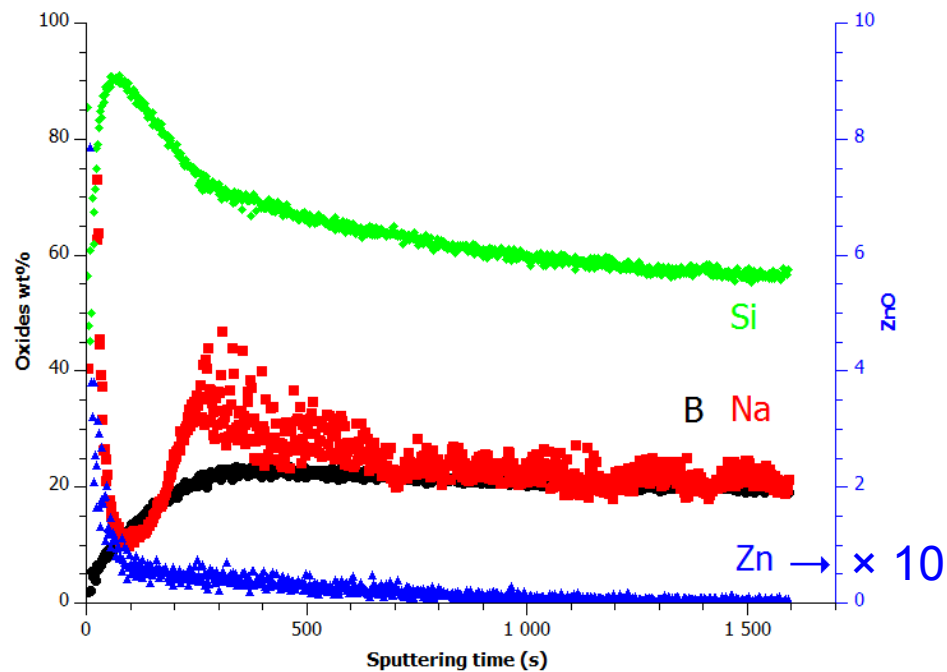
Pourquoi le verre est-il protégé les premiers jours ?

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre borosilicaté soluble

- Observation au ToF-SIMS de lames prélevées au bout d'1 h



Eau pure, 1 h



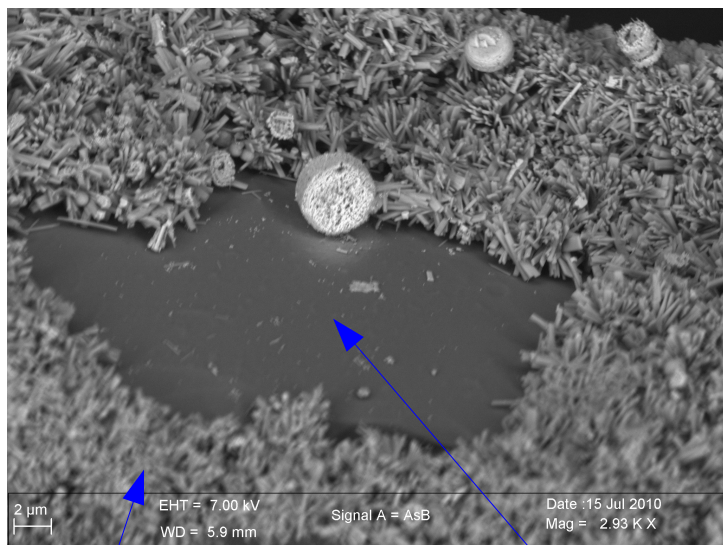
10^{-2} M $ZnCl_2$, 1 h

Forte modification des profils
La précipitation des ions Zn^{2+} à l'interface
verre-solution crée *transitoirement* une
pellicule riche en silice

Effet des ions Zn^{2+} sur la dissolution d'un verre borosilicaté soluble

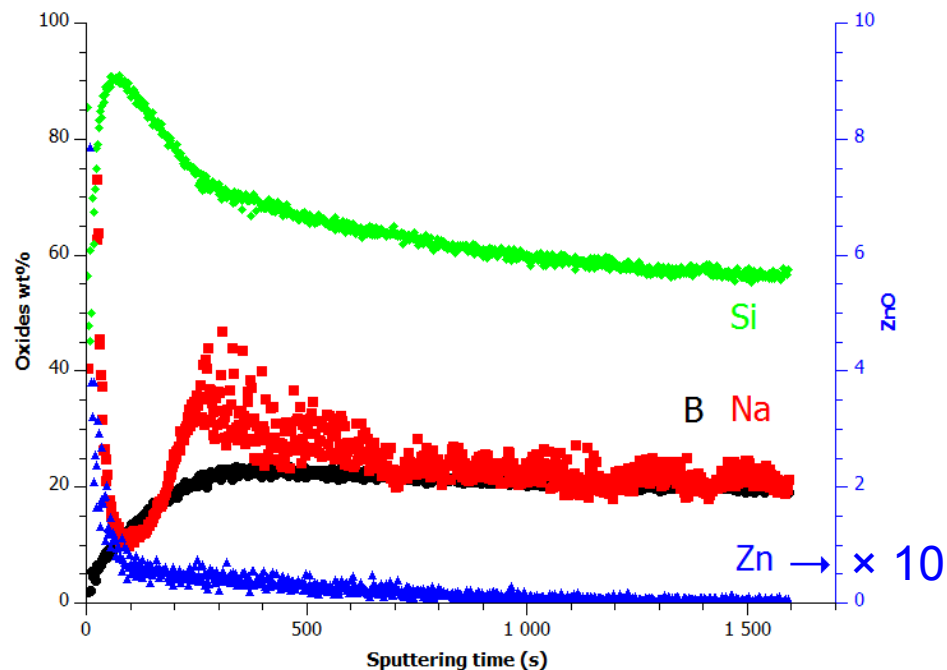
- Observation au ToF-SIMS de lames prélevées au bout d'1 h

10^{-2} M $ZnCl_2$, 55 j



Hémimorphite et ZnO

Composition du verre sain !



10^{-2} M $ZnCl_2$, 1 h

Forte modification des profils
La précipitation des ions Zn^{2+} à l'interface verre-solution crée *transitoirement* une pellicule riche en silice

Pellicule déstabilisée devant la formation de l'hémimorphite...



Conclusions et perspectives

- Les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} en sursaturation en solution, tamponnent le pH lors de la dissolution du verre
- Le verre est lixivié, et le réseau silicaté est hydrolysé à pH neutre. La précipitation des ions Zn^{2+} conduit à immobiliser du Si dans l'hémimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Cas du verre borosilicaté soluble : protection réelle du verre en début d'exposition, par une pellicule riche en silice à l'interface. Ultérieurement, à 80°C , cette pellicule est déstabilisée devant la précipitation de l'hémimorphite

Conclusions et perspectives

- Perspectives dans le contexte de la protection des verres du patrimoine contre la corrosion atmosphérique
 - Etudier les processus de la corrosion atmosphérique
 - Traitement de protection à base de sels de zinc ?



Merci pour votre attention !

Remerciements

Antoine Seyeux et Sandrine Zanna, IRCP

Omar Boudouma, Service d'analyses de Paris 6

Marie-Hélène Chopinet, Saint-Gobain Recherche



Chaire
ParisTech
Ingénierie
Nucléaire



ParisTech

