

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

www.cea.fr

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU VERRE ET DE LA SOLUTION SUR LA DURABILITÉ

Frédéric ANGELI

Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme
des matériaux de conditionnement

UNION
POUR LA SCIENCE
ET LA TECHNOLOGIE
VERRIÈRES

LE VERRE

CNRS GDR Verres
GRD 3338

Baccarat

15-16-17 octobre 2014
JOURNÉES PLÉNIÈRES USTV - GDR VERRES 3338

- ❑ **Durabilité chimique : mécanismes et méthodologie**
- ❑ Application : biopolymère et fibres de verre
- ❑ Relations composition chimique, structure et durabilité
- ❑ Influence de la composition de la solution sur les mécanismes d'altération
- ❑ Bilan de l'atelier du GDR
« Altération des verres industriels »

MÉCANISMES D'ALTÉRATION HYDRATATION/INTERDIFFUSION

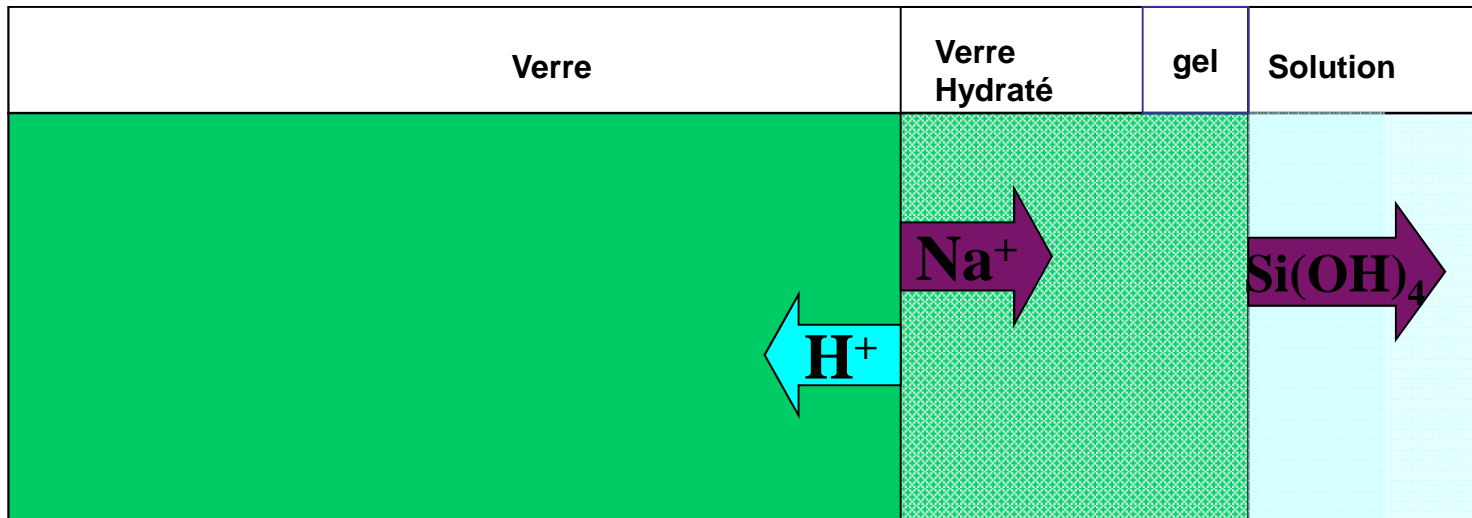
Echange entre les cations mobiles du verre
et les protons de la solution



- ❑ Nature des espèces hydrogénées : OH^- , H_3O^+ , H_2O
- ❑ Nature des cations échangés : Li, Na, Cs, mais aussi B
- ❑ Développement d'une couche de verre hydraté
- ❑ $V_{\text{front d'interdiffusion}} \downarrow \Rightarrow \uparrow E_{\text{couche hydratée}} = f(\sqrt{t})$

MÉCANISMES D'ALTÉRATION HYDROLYSE

Attaque chimique, par l'eau, des liaisons formatrices du réseau vitreux (notamment des liaisons Si-O-Si) : dépolymérisation puis dissolution



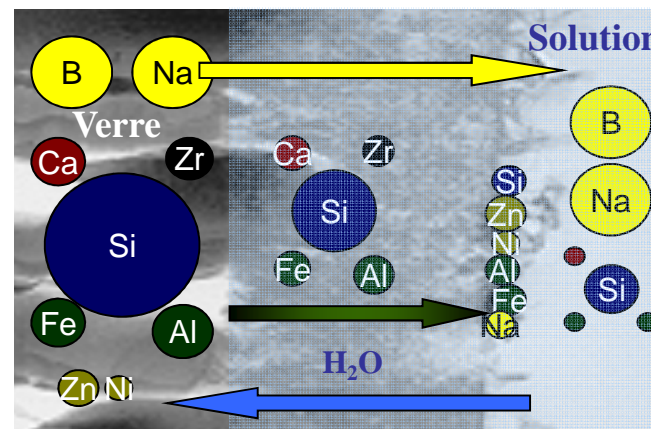
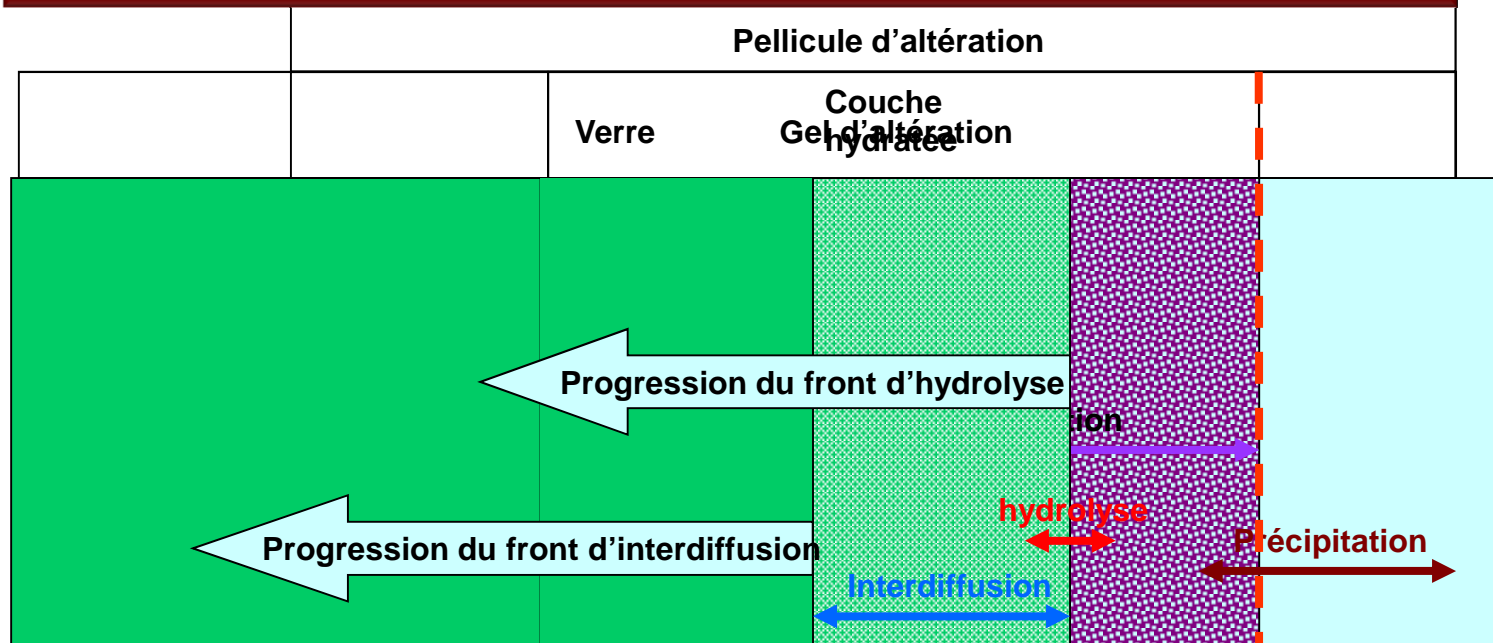
La **vitesse d'avancée du front d'hydrolyse** dépend :

- de la **nature de la liaison** : l'hydrolyse des liaisons les plus stables limite l'hydrolyse du matériau global
- de l'**affinité réactionnelle** qui est fonction de la concentration en solution des produits de la réaction

MÉCANISMES D'ALTÉRATION

FORMATION DE LA PELLICULE D'ALTÉRATION

Pellicule d'altération = couche hydratée (interdiffusion) + gel et phases secondaires (recondensation, précipitation)



Norme ENV 12-920

*Norme européenne issue des travaux de la commission de normalisation
AFNOR X30Y*

1. Définition du **scénario** de référence
→ environnement chimique réaliste
2. Réalisation d'**expériences paramétriques** (protocoles normalisés)
→ quantification des différents paramètres, identification des mécanismes
3. Construction d'un **modèle d'altération**
→ $f(\text{compo du verre et de son environnement})$
4. **Validation du modèle** comportemental : expériences intégrales
→ effets combinés des différents paramètres en conditions réelles

Matériau

- Composition chimique
- Hétérogénéités
(chimiques et géométriques)
- Surface réactive



Milieu lixiviant

- Composition de la solution
- pH et température
- Volume et renouvellement de la solution
- Interactions avec matériaux d'environnement

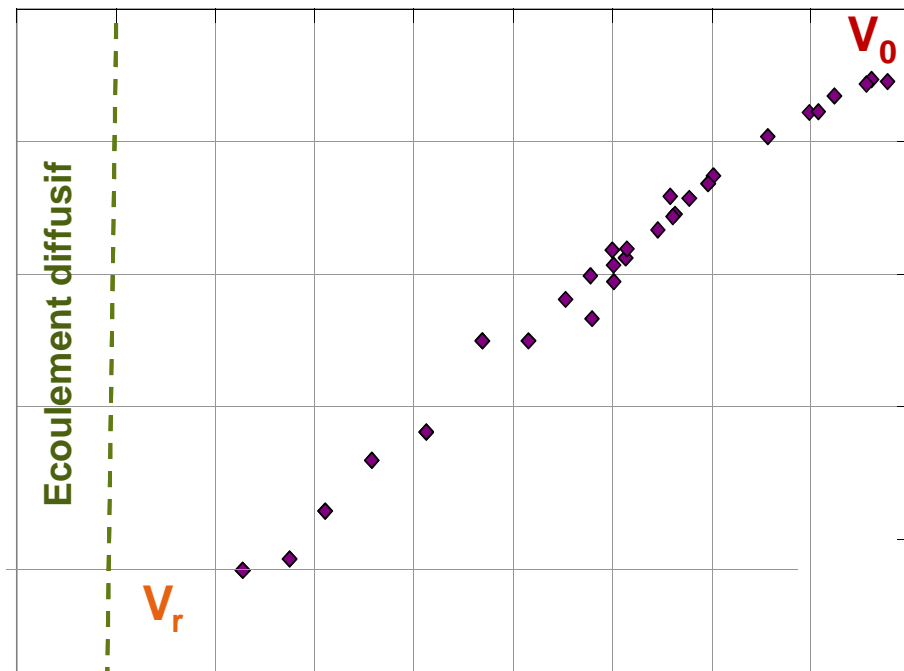


2- RÉALISATION D'EXPÉRIENCES PARAMÉTRIQUES

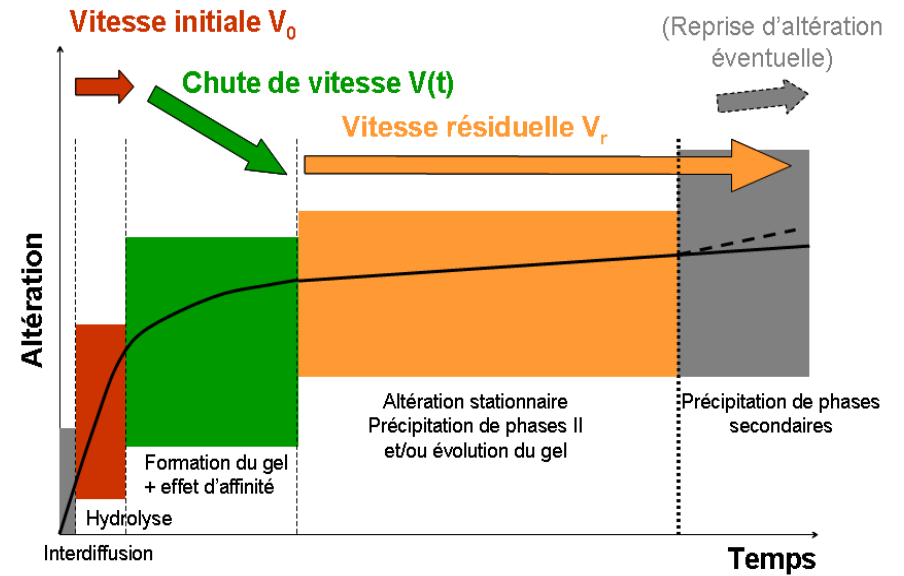
Relation entre le renouvellement de la solution et la cinétique de dissolution

Log Q/S
(m.j⁻¹)

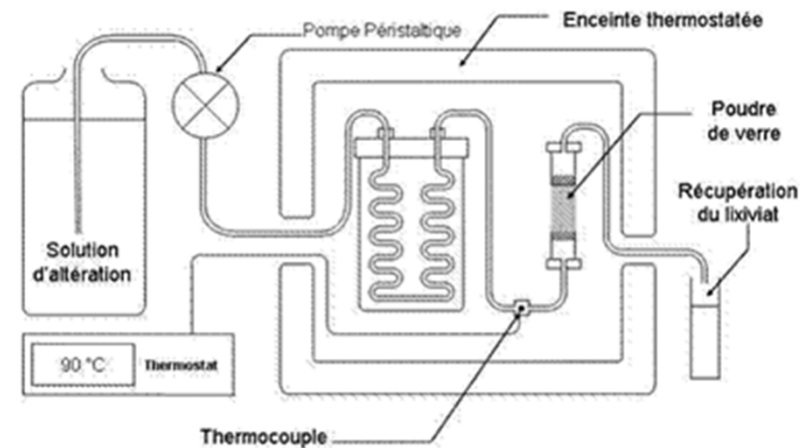
-9 -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0



Log V_B
(g.m⁻².j⁻¹)



$$V = f(\text{débit}, T, \text{pH}, \text{compo} \dots)$$



GRAAL : Glass Reactivity in Allowance for the Alteration Layer

→ s'appuie sur des bases de données géochimiques (implanté dans le code de transport réactif HYTEC)

Mines-ParisTech

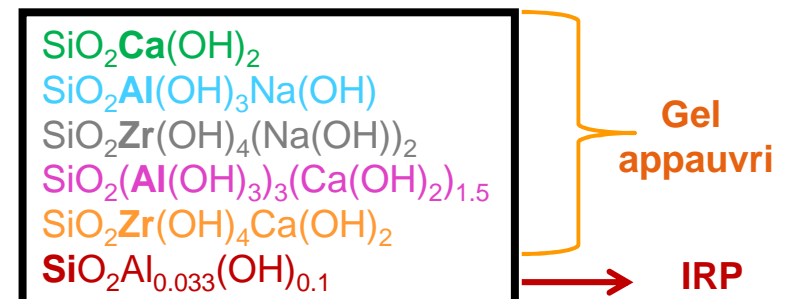


Equilibre thermodynamique entre le verre, la pellicule d'altération et les phases secondaires

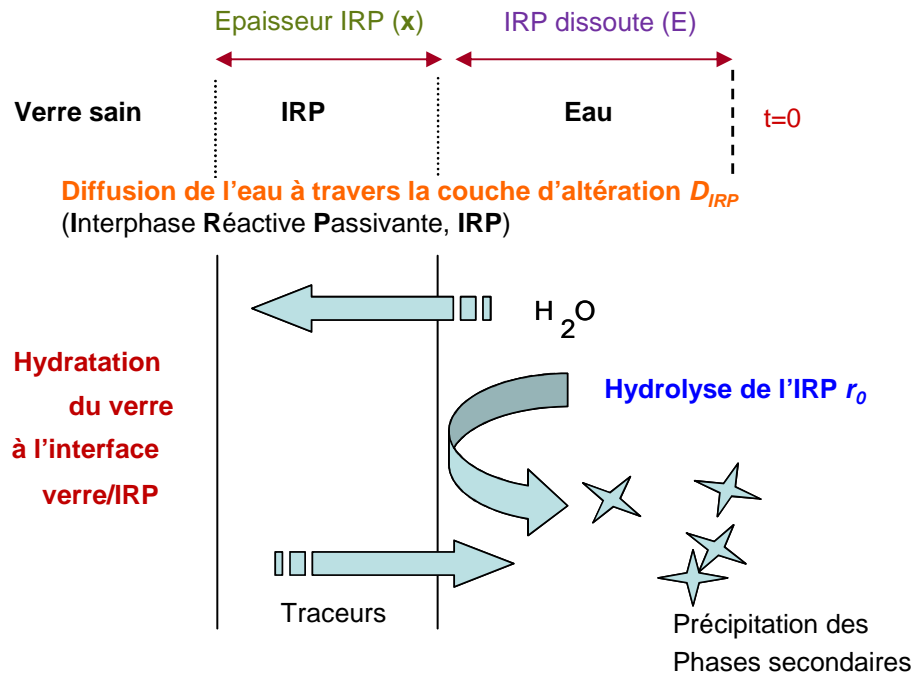
Phases secondaires

Fe	Fe-silicate: $\text{Na}_{0.33}\text{Fe}_2\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Ni	Ni-silicate: $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Zn	Zn-silicate: $\text{Zn}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Mg	Mg-silicate: $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ Brucite: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Mg carbonates: MgCO_3
Ca	Ca carbonates: CaCO_3
Mo	Powellite: CaMoO_4
P	Hydroxylapatite: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Pellicule d'altération : IRP+gel appauvri



3- MODÉLISATION



Modélisation basée sur des paramètres physiques, déterminés expérimentalement :

- V_0 (vitesse d'hydrolyse)
- D_{IRP} (coefficient de diffusion)
- $K_{IRP}, K_{SiCa}, K_{SiAlCa}, \dots$ (solubilités de l'IRP et des pôles du gel)

Epaisseur de l'IRP :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_{IRP}}{x} - V_0 \left(1 - \frac{Q_{IRP}}{K_{IRP}} \right)$$

Formation IRP Dissolution IRP

$$D_{IRP} = k' [OH^-]^{-n} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$V_0 = k [H^+]^{-n} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- ❑ Durabilité chimique : mécanismes et méthodologie
- ❑ **Application : biopolymère et fibres de verre**
- ❑ Relations composition chimique, structure et durabilité
- ❑ Influence de la composition de la solution sur les mécanismes d'altération
- ❑ Bilan de l'atelier du GDR
« Altération des verres industriels »

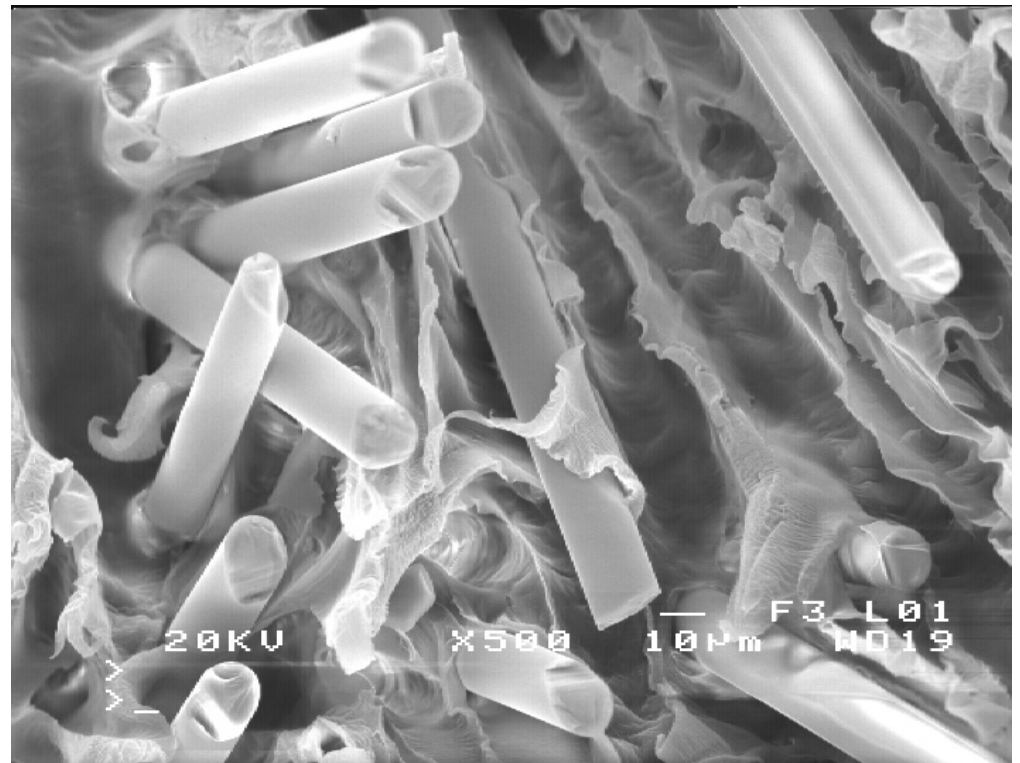
ILLUSTRATION : PROJET COLIBIO (PROJET ANR - CYRIL PUDOYER)

- **Objectif** : réduction du coût de traitement des déchets difficilement recyclables (valorisation par compostage)

Enjeux économiques : automobile, électroménager, emballages, géotextiles ...

→ développer des matériaux composites basés sur une **matrice biodégradable** (biopolymère renforcé avec des fibres de verre)

- Implique de pouvoir garantir :
 - une durée de vie en utilisation suffisamment longue,
 - une biodégradabilité rapide



Vitesse initiale

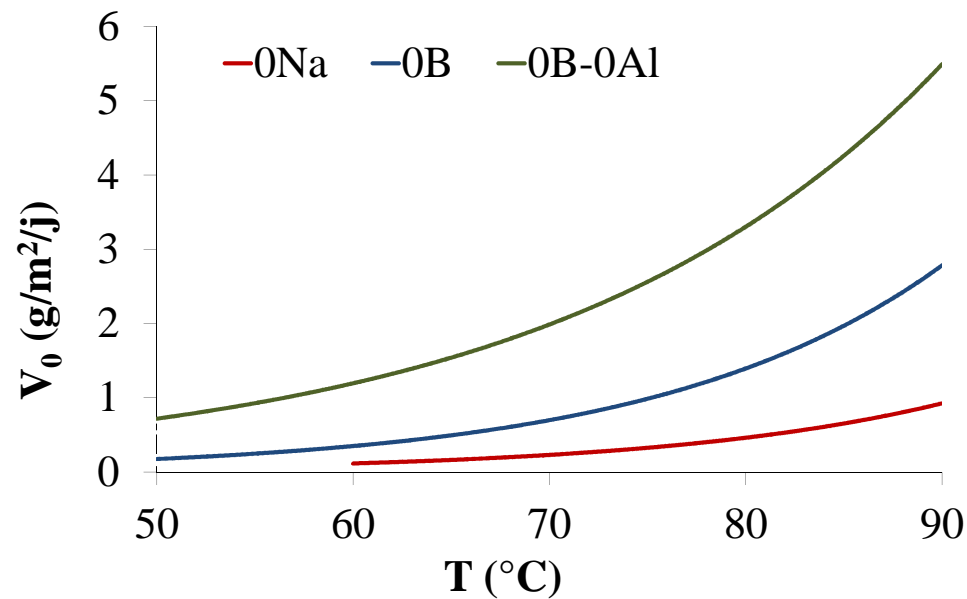
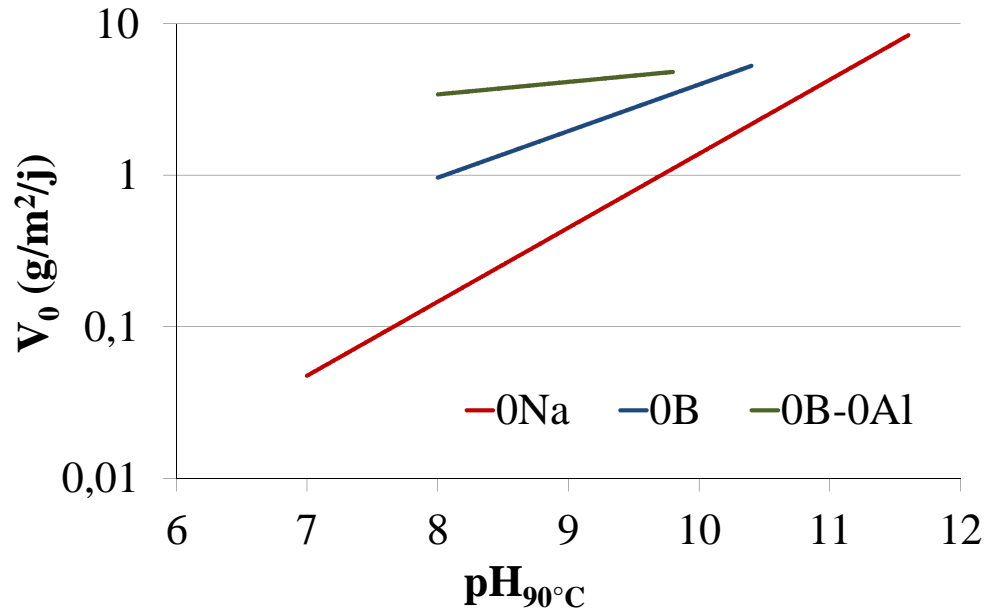
Dépendance en pH et en température

$$V_0 = k[H^+]^{-n} e^{-Ea/RT}$$

$$\mathbf{0Na} : V_0 = 3.6 \cdot 10^{-6} [H^+]^{-0.57} e^{-68000/RT}$$

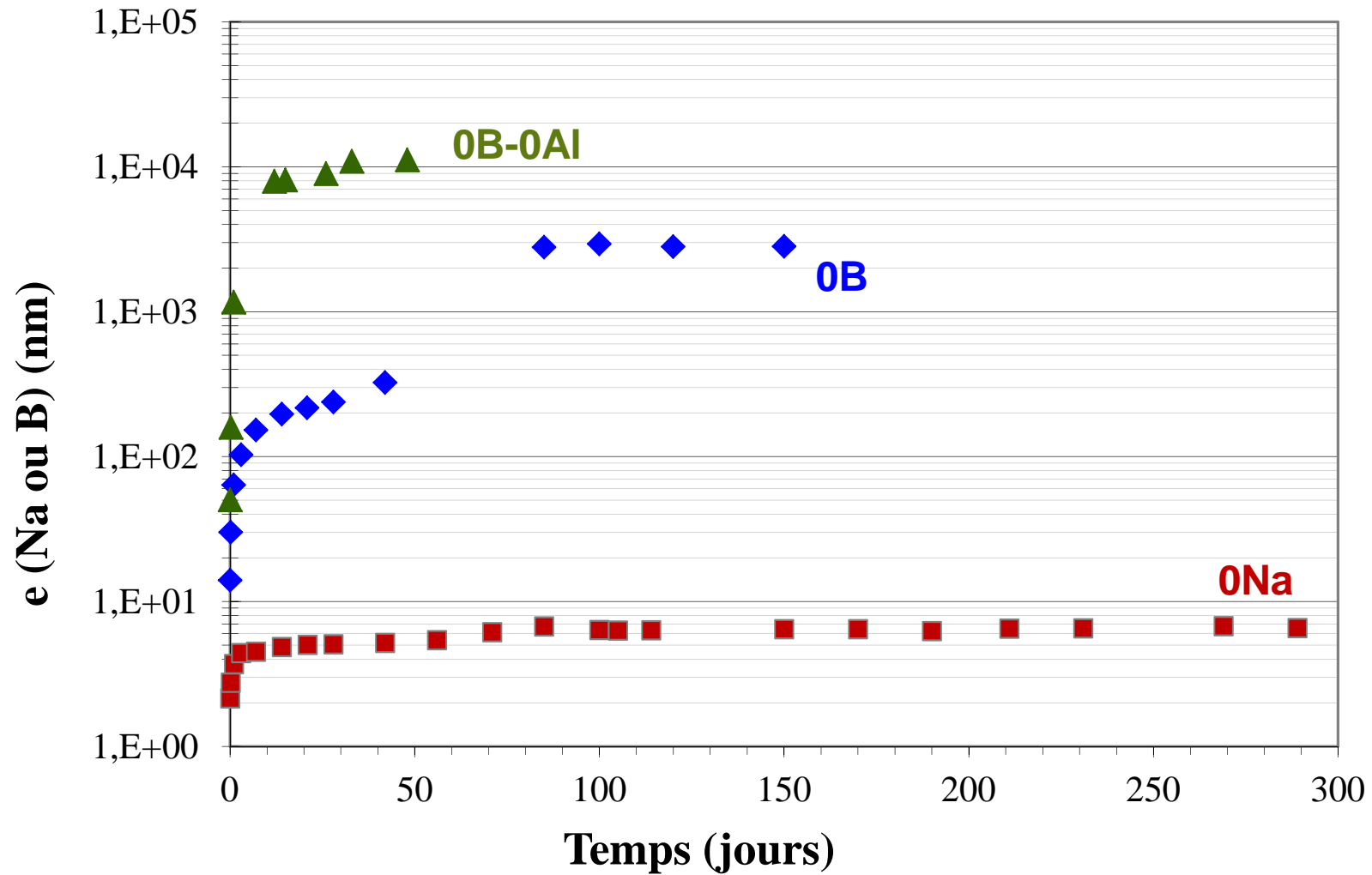
$$\mathbf{0B} : V_0 = 1.9 \cdot 10^{-5} [H^+]^{-0.59} e^{-71000/RT}$$

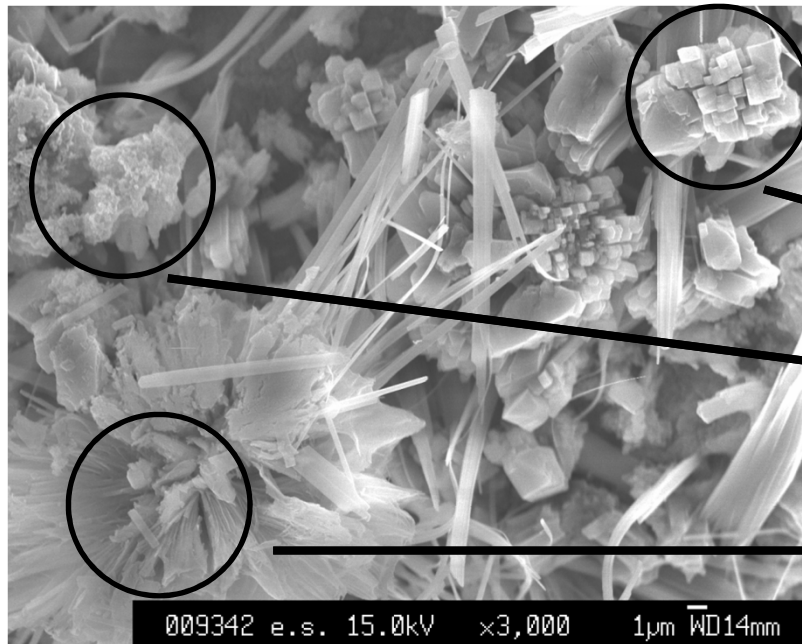
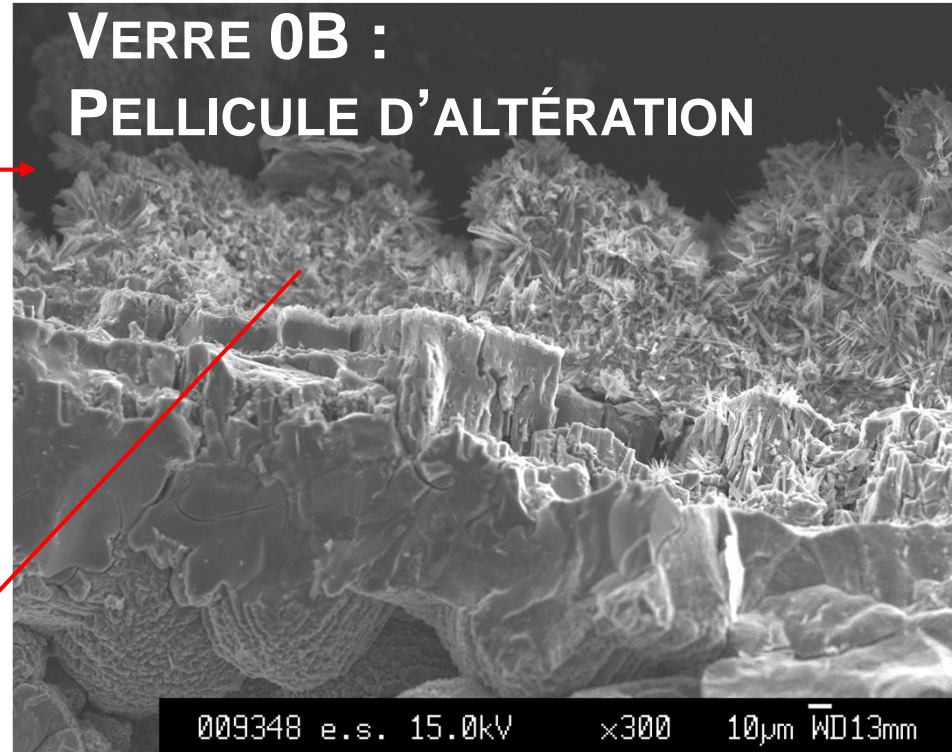
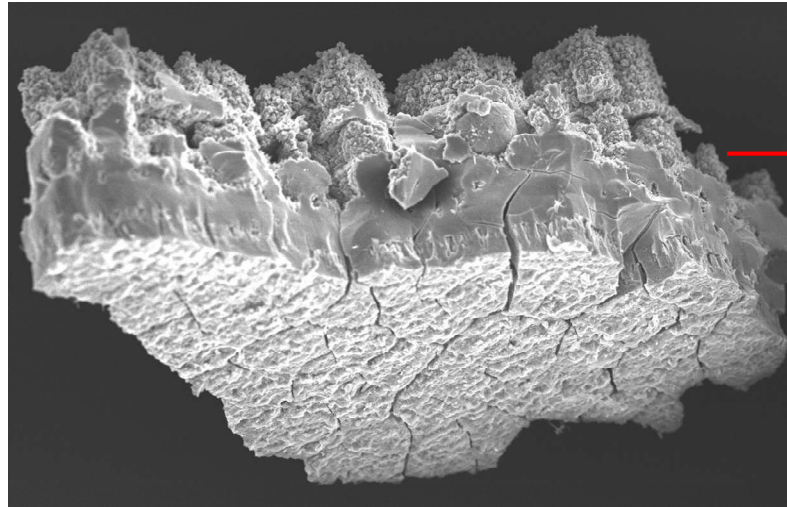
$$\mathbf{0B-0Al} : V_0 = 3.9 \cdot 10^{-2} [H^+]^{-0.23} e^{-53000/RT}$$



90°C, S/V = 200 cm⁻¹

Chute de vitesse





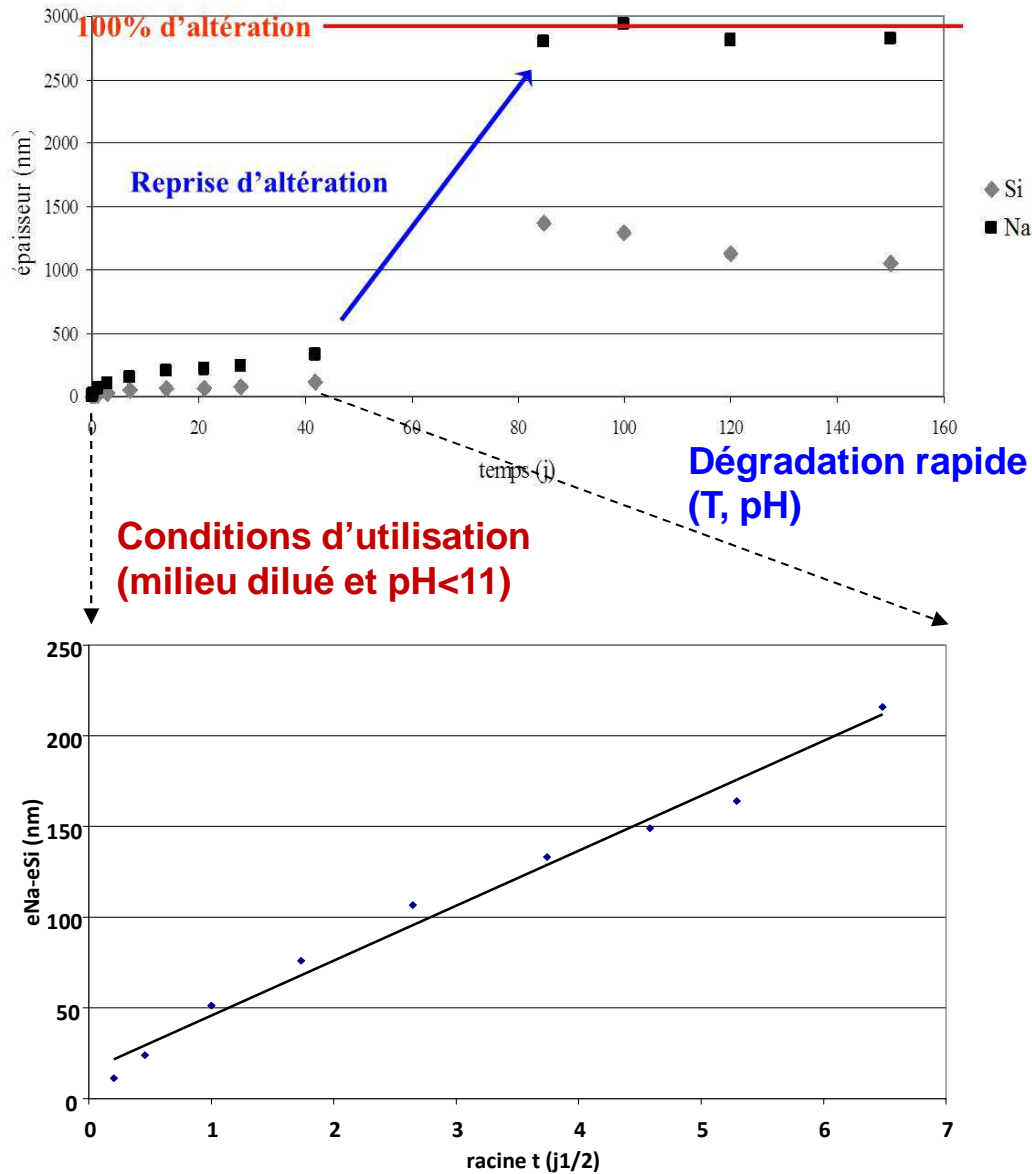
Analcime (zéolithe)

C-S-H

Phillipsite (zéolithe)

009348 e.s. 15.0kV x300 10µm WD13mm

009342 e.s. 15.0kV x3,000 1µm WD14mm



Verre 0B

Milieu chargé

→ conditions favorables à la formation de phases qui consomment Si

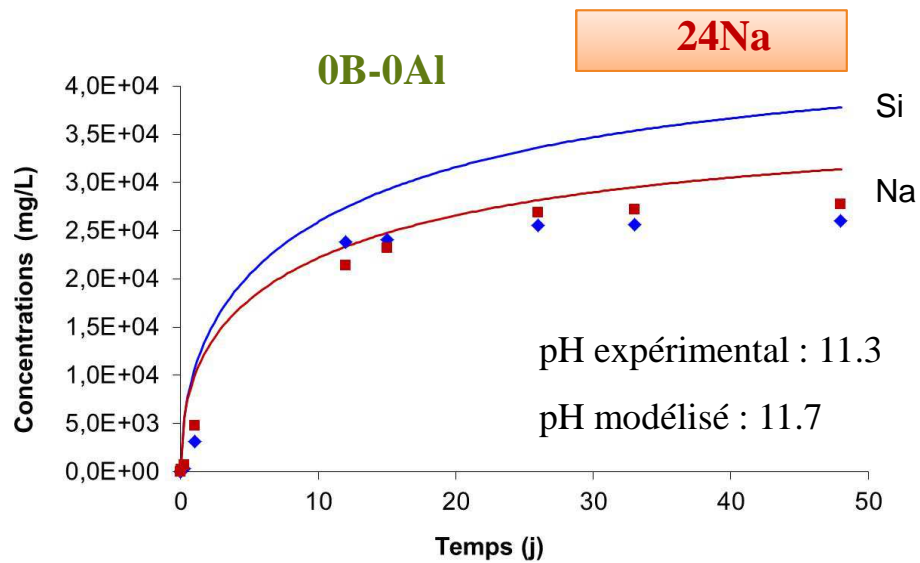
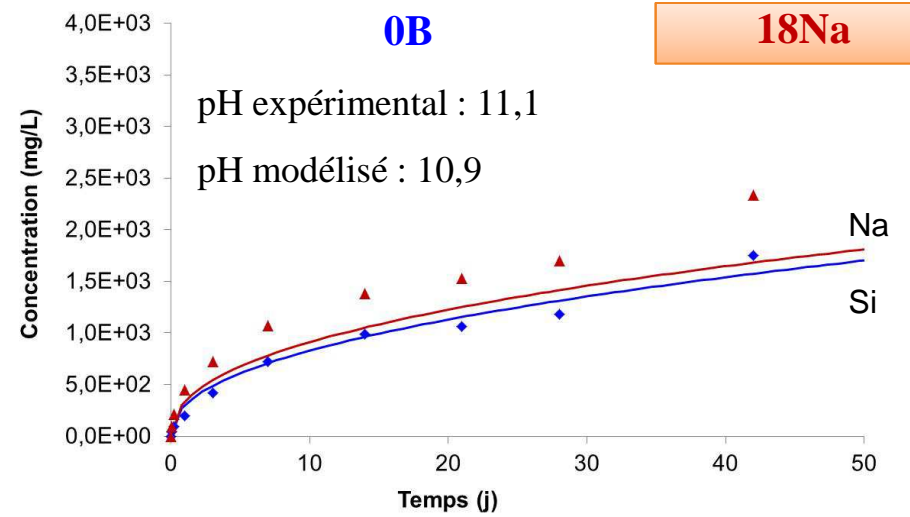
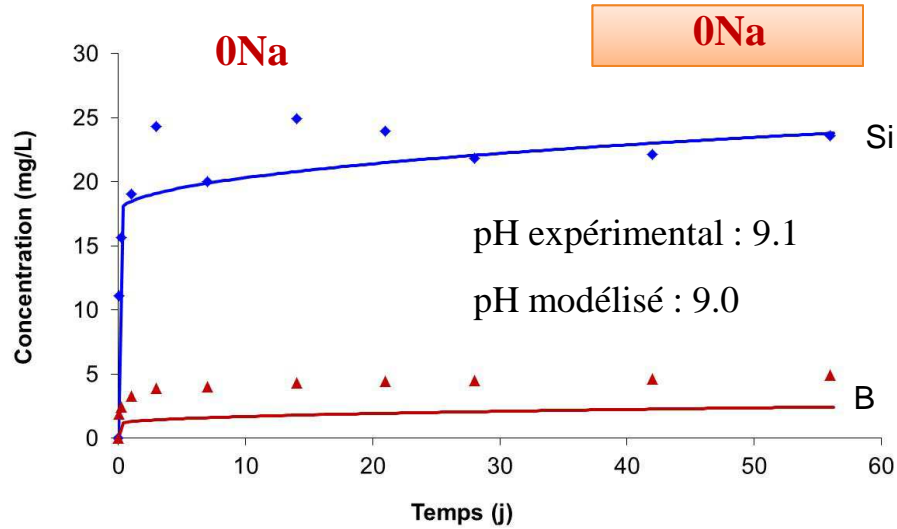
→ forte augmentation de l'altération

Avant reprise d'altération :

→ relâchement en \sqrt{t}

→ coefficient de diffusion : $8 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$

$$D_{PRI} = k' [OH^-]^{-n'} e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

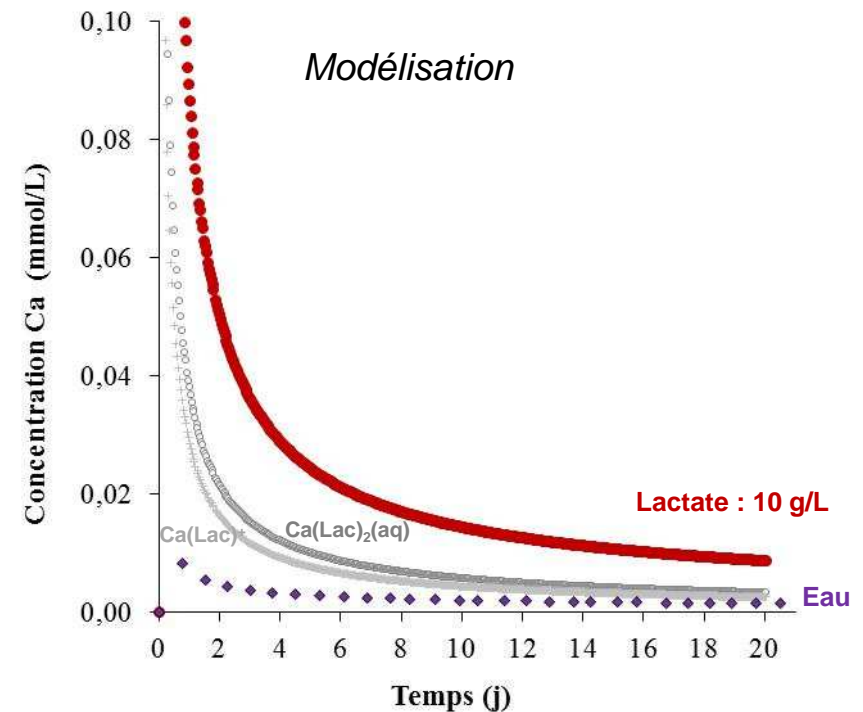
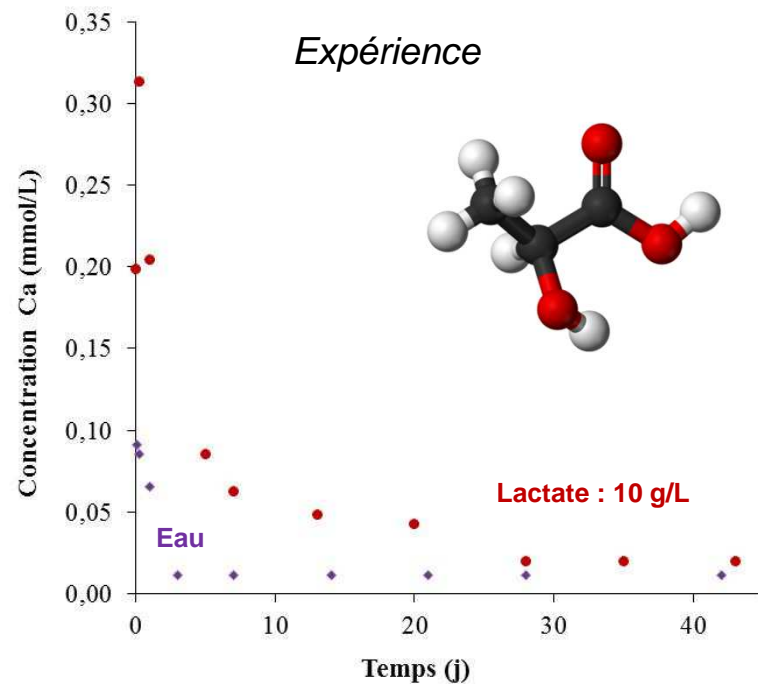


$\text{Na}_{\text{verre}} \uparrow \Rightarrow \text{Na}_{\text{sol}} \uparrow$
 $\Rightarrow \text{pH} \uparrow \Rightarrow \text{Si}_{\text{sol}} \uparrow$
 $\Rightarrow \text{dissolution du verre}$

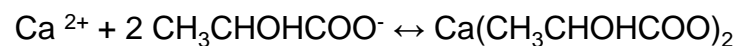
Dissolution du biopolymère → dégradation de l'acide polylactique
→ lactate / acide lactique

Effet du lactate en solution

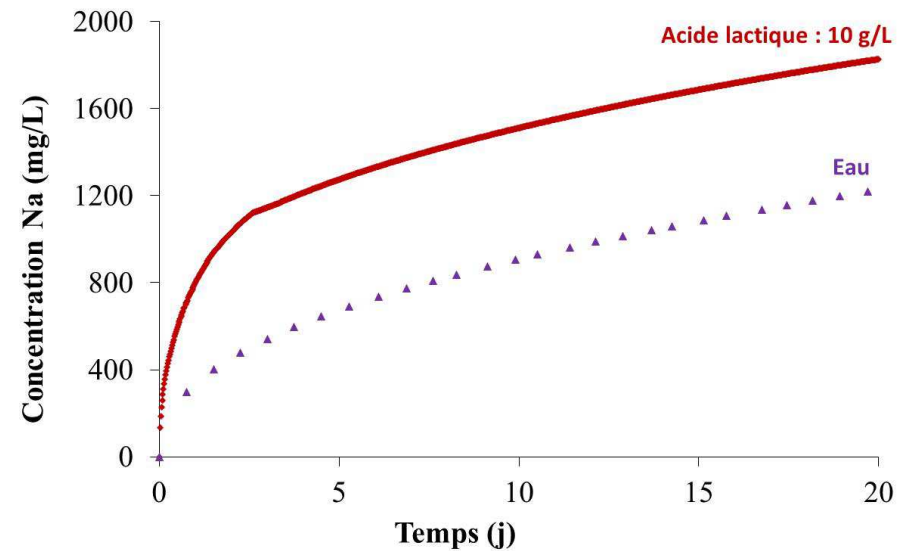
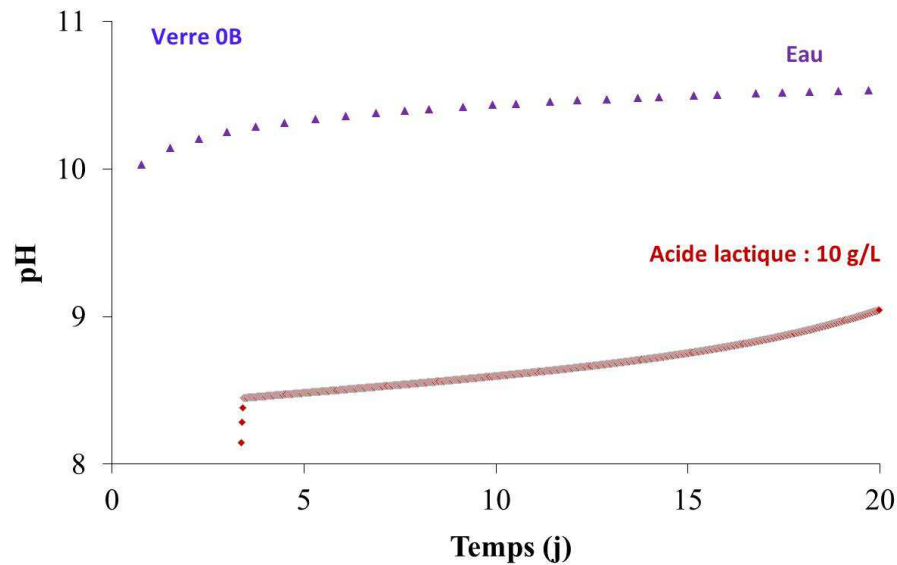
Evolution de la concentration en Ca présent dans l'eau et le lactate



Complexation des ions calcium → PA moins passivante → ↑ de l'altération



Effet de l'acide lactique en solution



↓ du pH → ↑ diffusion Na → ↑ de l'altération

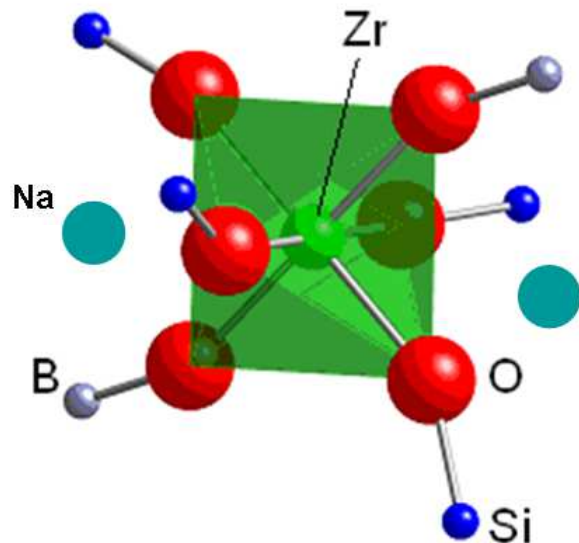
La modélisation permet ensuite de rendre compte d'une expérience
« intégrale » couplant la chimie et le transport

→ dégradation simultanée polymère/verre en présence de compost

- ❑ Durabilité chimique : mécanismes et méthodologie
- ❑ Application : biopolymère et fibres de verre
- ❑ **Relations composition chimique, structure et durabilité**
- ❑ Influence de la composition de la solution sur les mécanismes d'altération
- ❑ Bilan de l'atelier du GDR
« Altération des verres industriels »

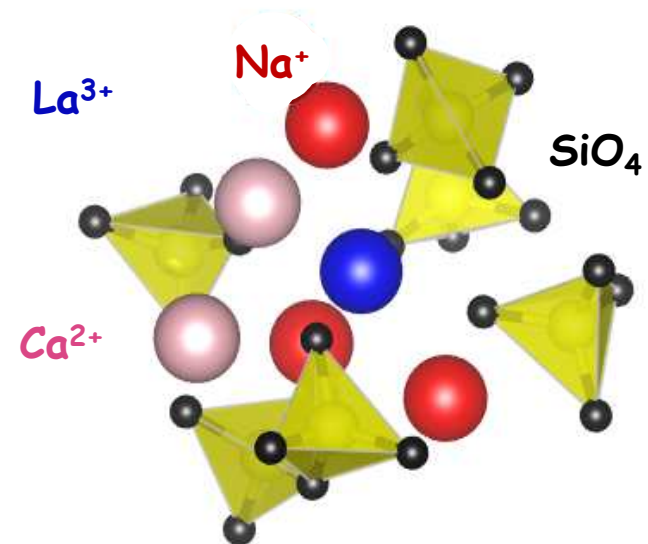
(1)EXAFS (seuil K du Zr) - XANES (seuil L_{2,3} du Zr)

- Zr : position de formateur en **coordinnence 6** : $2\text{Na}^+ - [\text{ZrO}_6]^{2-}$
- Sites symétriques, liaisons covalentes

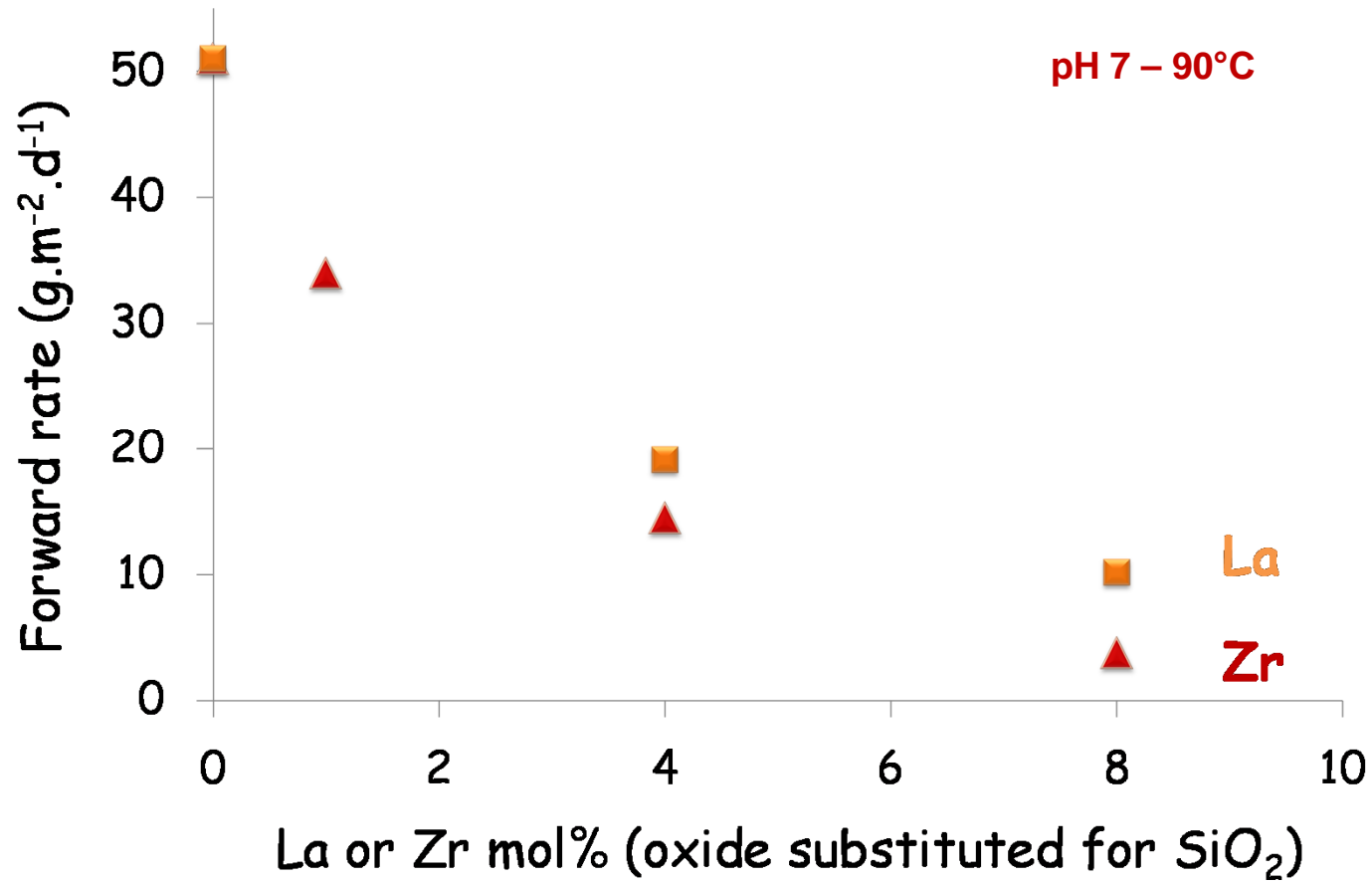
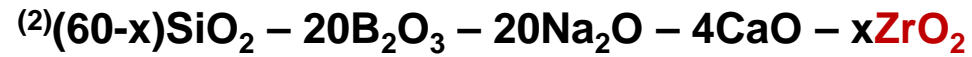
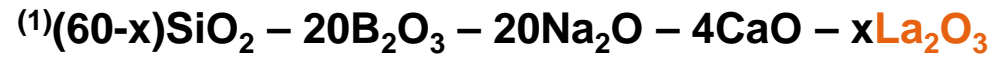


(2)RMN MQMAS ¹⁷O - (3)EXAFS (seuil L₃ du La)

- La : zones de mélange en **coordinnence 6** : $6\text{SiO}^- - \text{La}^{3+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$
- Sites distribués, liaisons ioniques



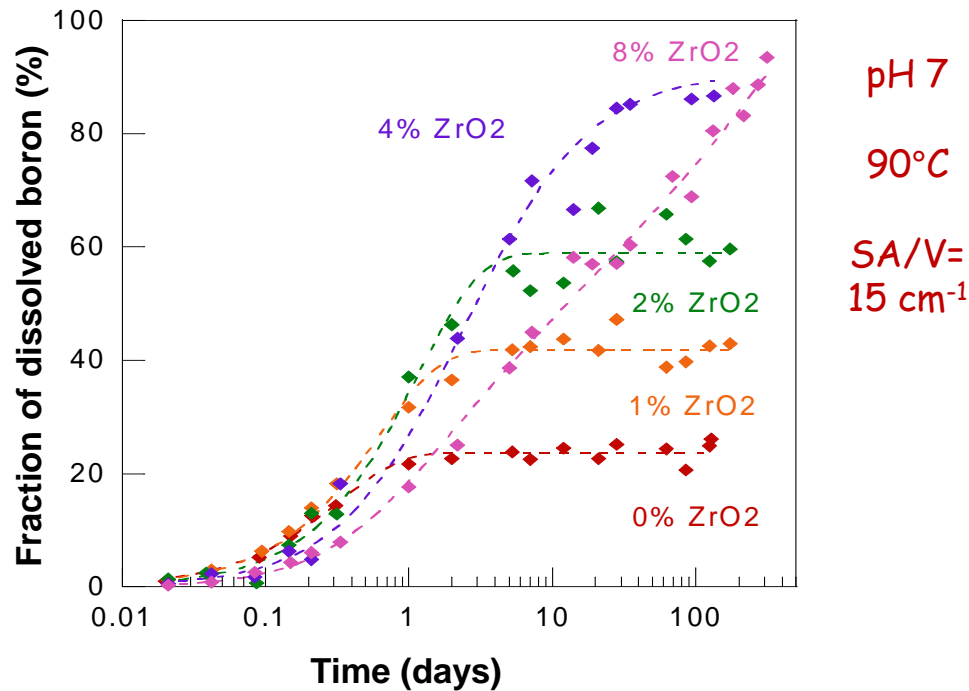
ANALOGIES MODIFICATEURS-FORMATEURS COMPARAISON Zr-La



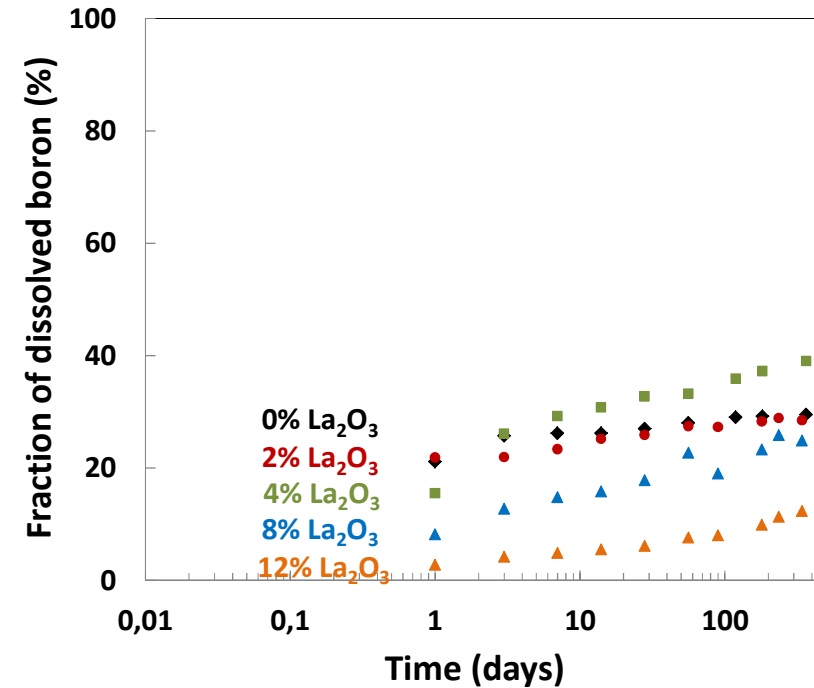


Pas de relation entre la vitesse initiale et la vitesse à long terme

Cailleteau et al. (2008), Nature Materials 7



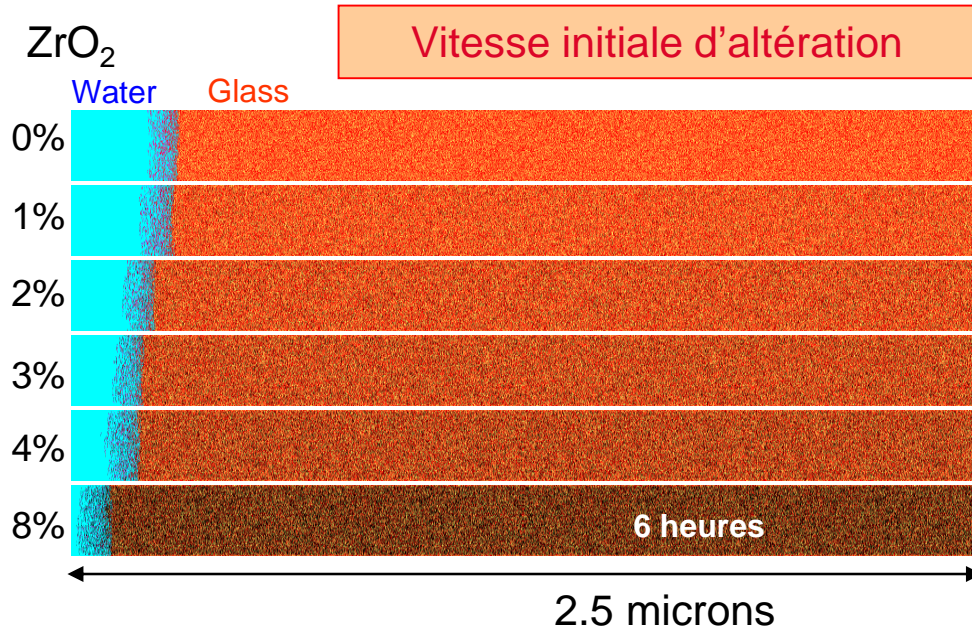
Molières et al. (2013), IJAGS 4



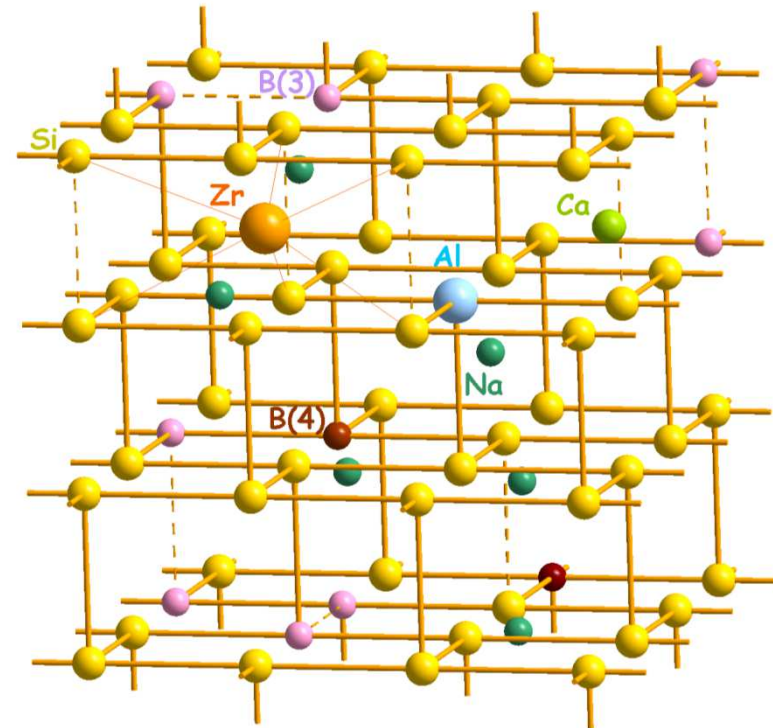
La réorganisation de la pellicule d'altération est plus favorable en présence de lanthane que de zirconium

- H₂O
- Si
- Condensed Si
- B
- Zr

EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DE LA PELLICULE D'ALTÉRATION: SIMULATION MONTE CARLO



Mise en évidence du rôle du Zr par simulation Monte Carlo

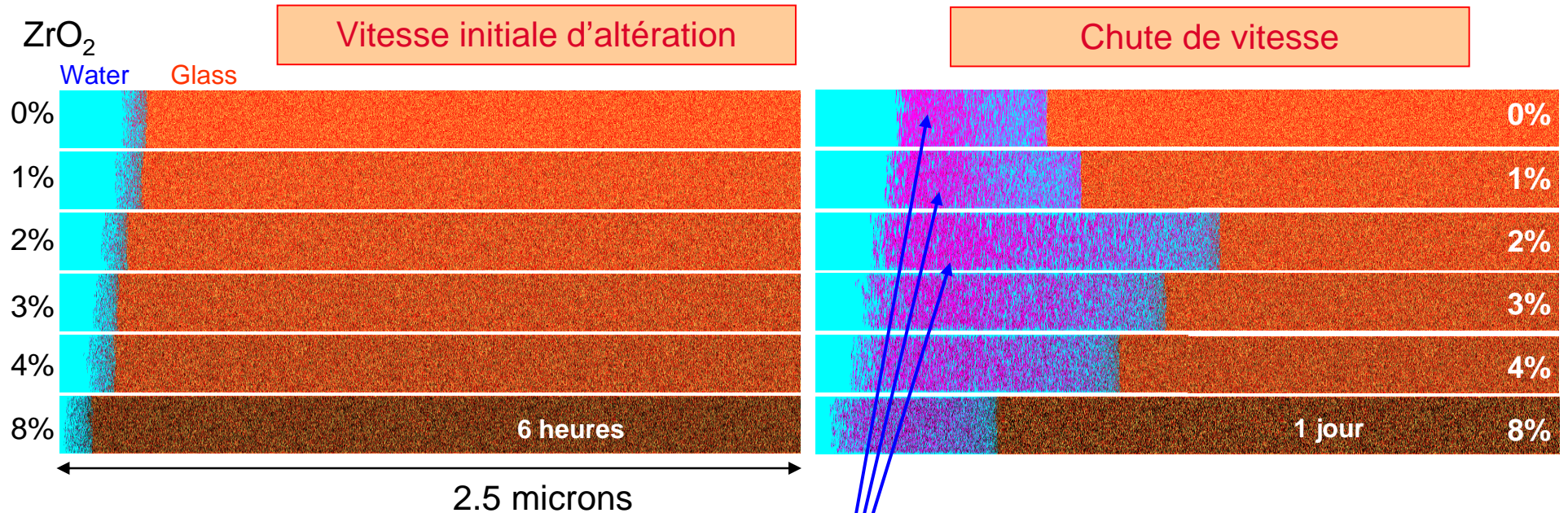
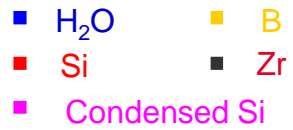


Distribution aléatoire des formateurs sur réseau, modificateurs en insertion

Réactivité gérée par des probabilités de dissolution (suivant nature et de la connectivité) et de recondensation f(concentration en solution)

-> 100 M at. : échelles de temps compatibles avec l'expérience

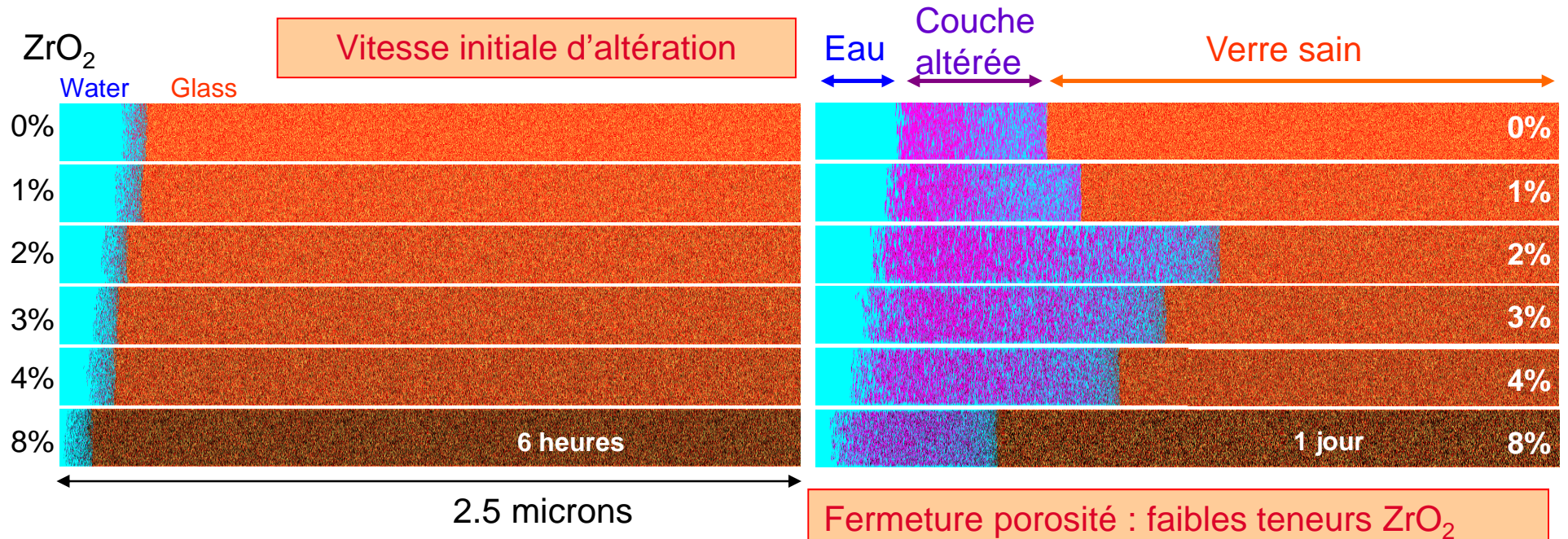
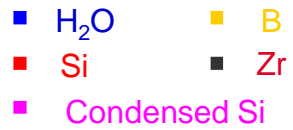
EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DE LA PELLICULE D'ALTÉRATION: SIMULATION MONTE CARLO



La densité augmente (recondensation du Si)

-> Fermeture de la porosité
(plus d'échanges verre sain-solution)

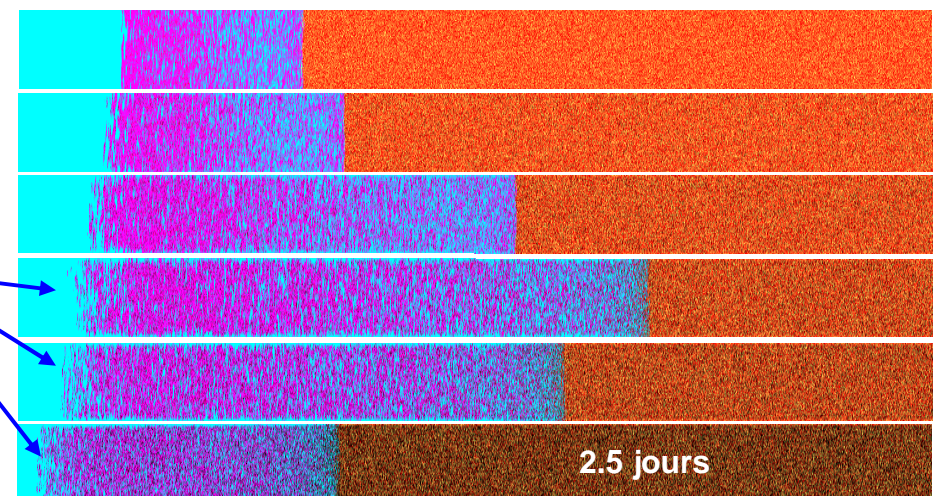
EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DE LA PELLICULE D'ALTÉRATION: SIMULATION MONTE CARLO



Zr immobilise un nombre croissant de Si (Si-O-Zr)

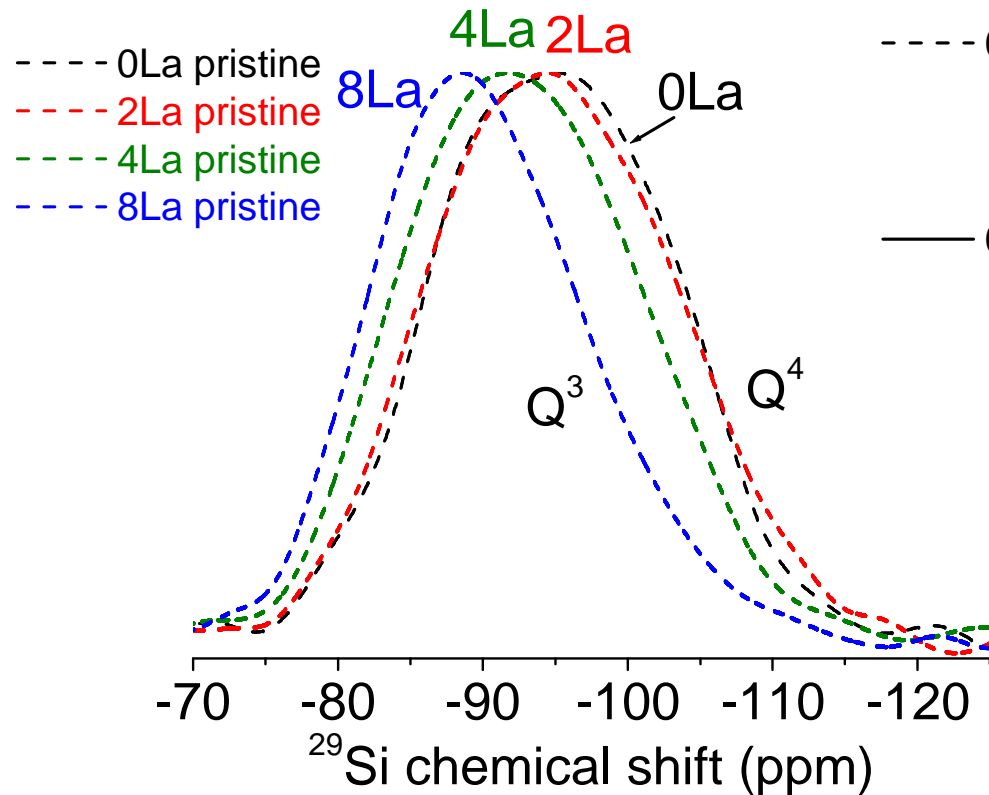
-> empêche la réorganisation

-> chemins de percolation solution-verre

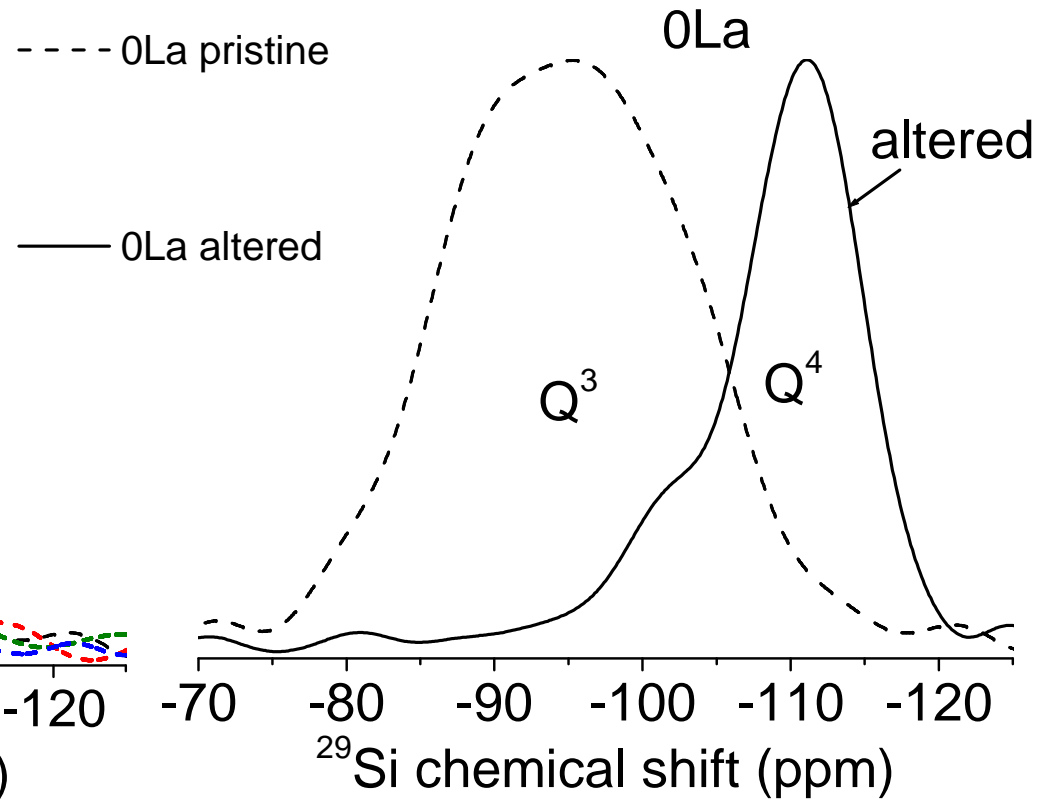


EVOLUTION DU RÉSEAU SILICATÉ DES VERRES AU LA

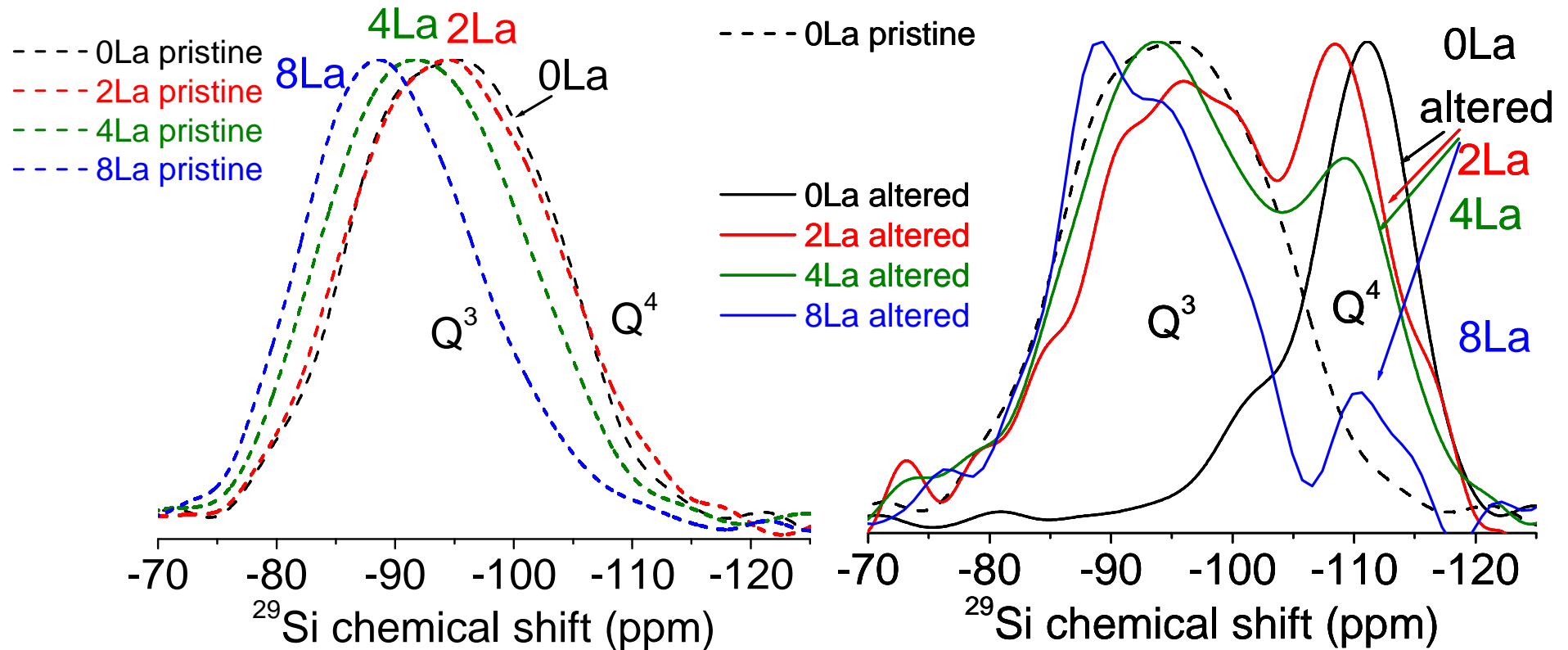
RMN MAS ^{29}Si



Verres sains



Verre altéré sans La

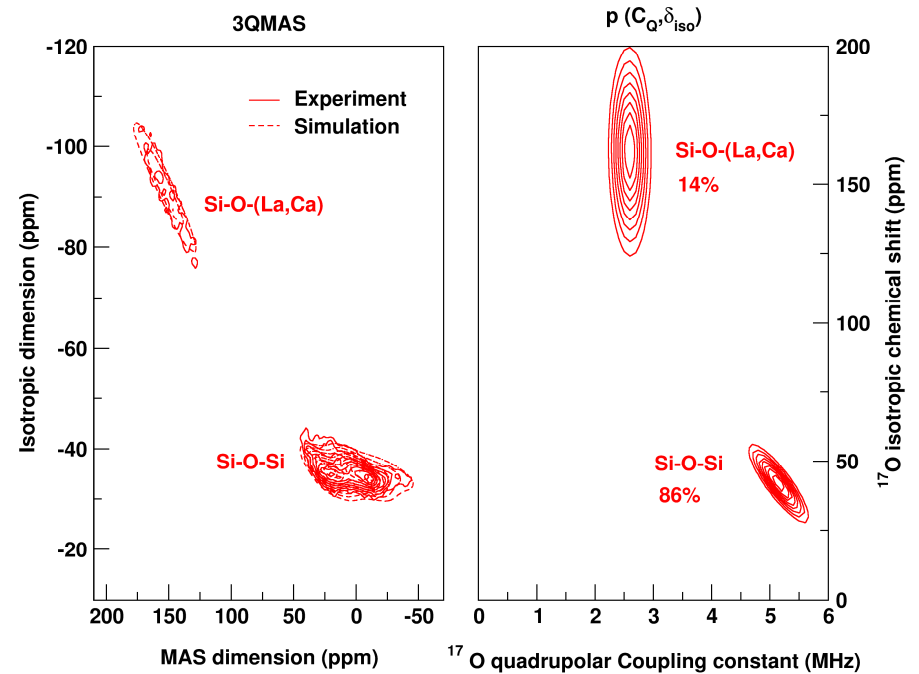
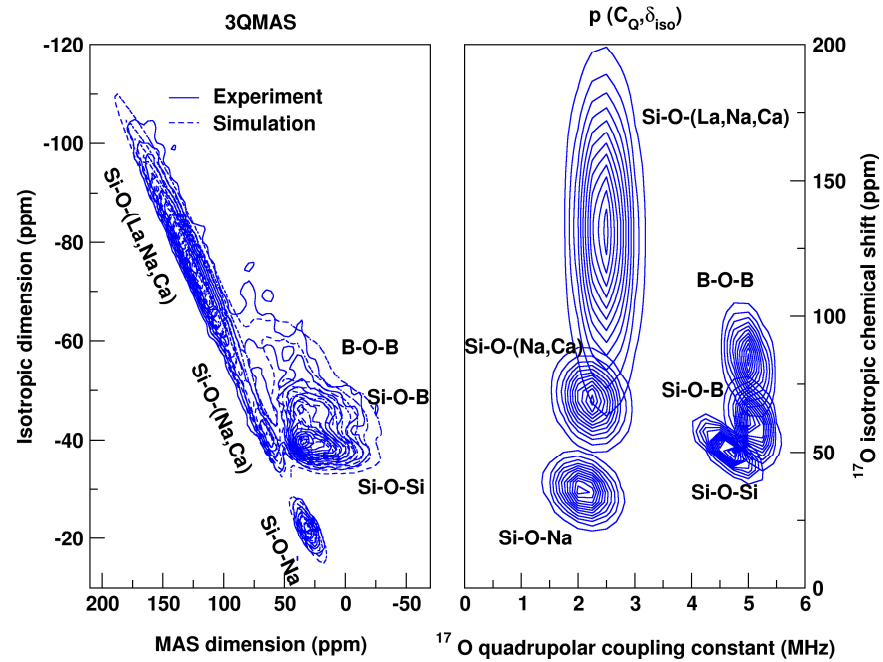


Verres sains

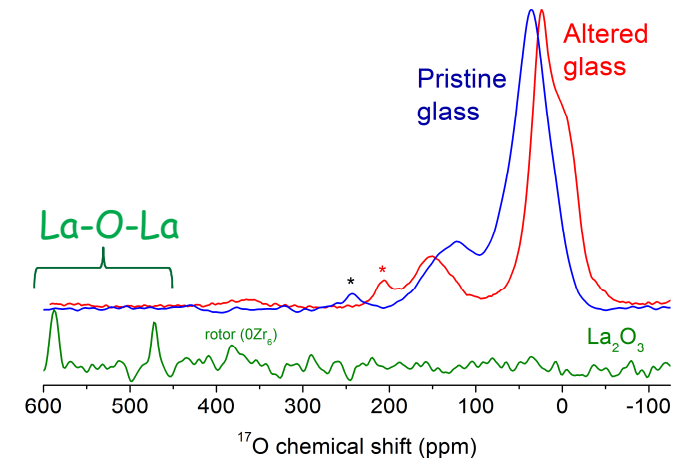
Verres altérés avec La

Réarrangements au sein de la pellicule d'altération favorisés avec le lanthane

EVOLUTION DU RÉSEAU SILICATÉ DES VERRES AU LA RMN MQMAS ^{17}O

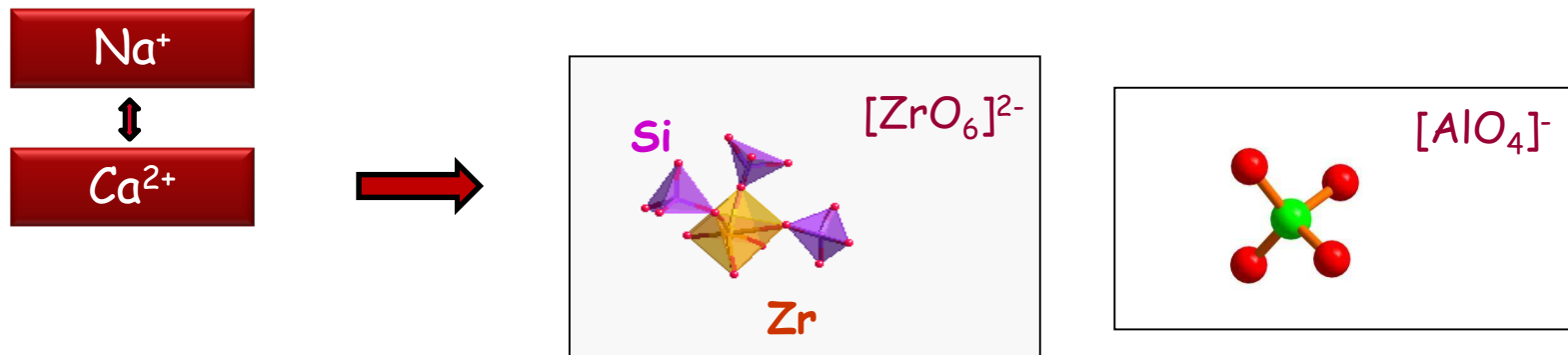


- ❑ Sites d'échange entre le verre et la solution (hydrolyse-recondensation du La), coord. 6
- ❑ Organisation structurale :
 - réseau Si-La : relâchement NBO-Na, NBO-Ca, B
 - Ca partiellement retenu avec La

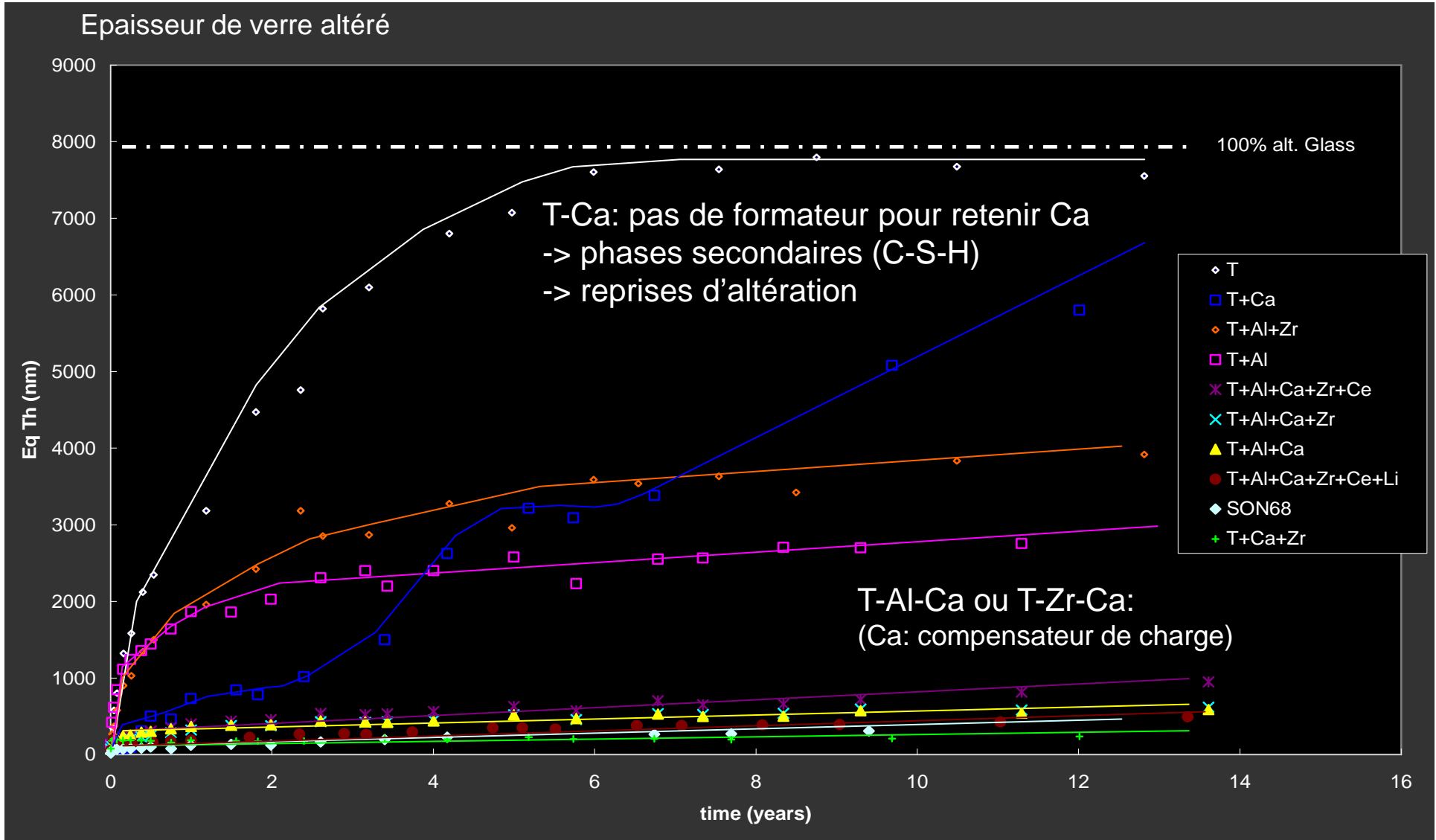


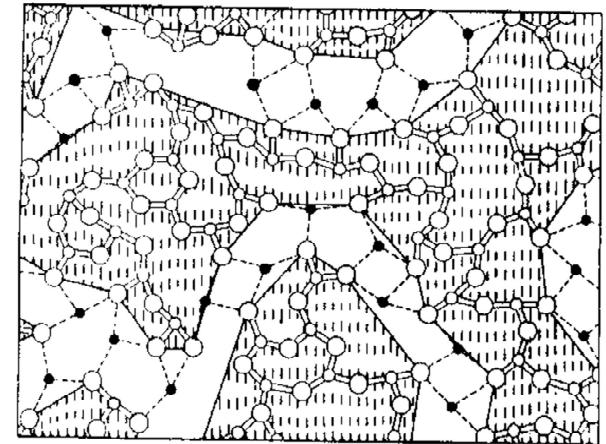
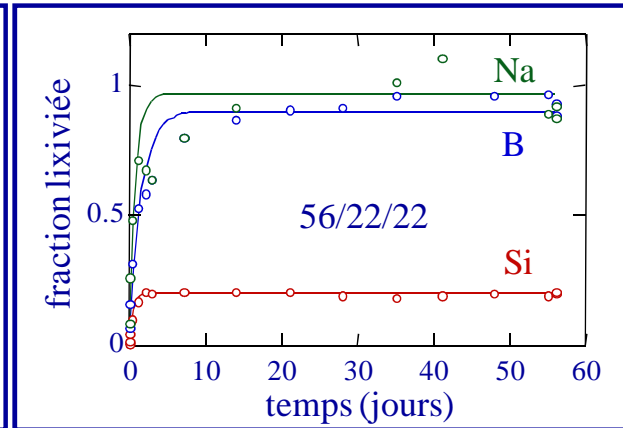
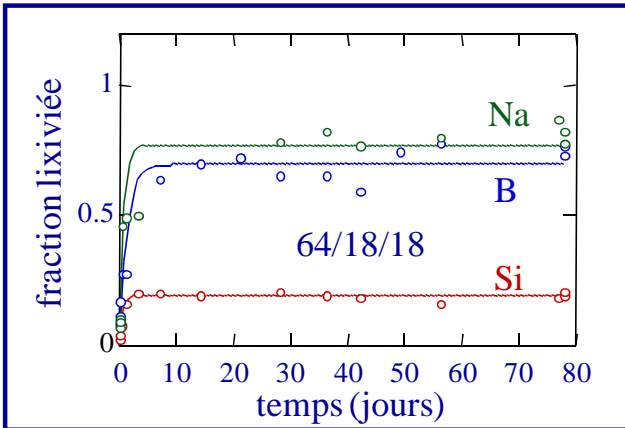
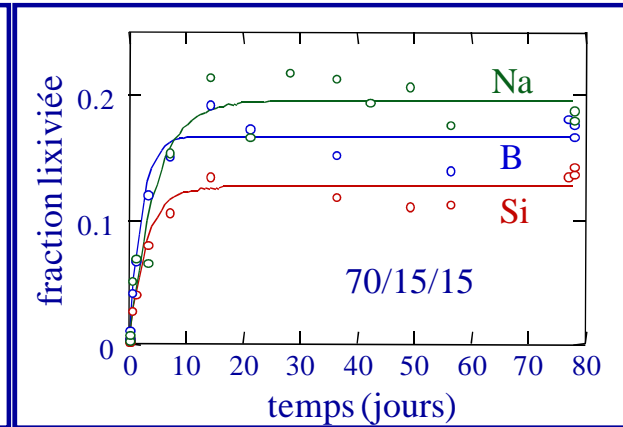
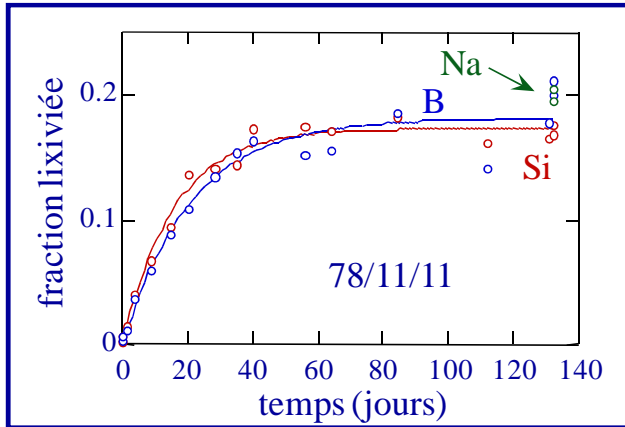
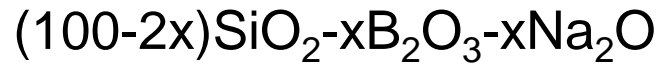
Verre sain	pH 1	pH 9
$65\text{SiO}_2-17\text{B}_2\text{O}_3-14\text{Na}_2\text{O}-4\text{Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	$88\text{SiO}_2-6\text{Na}_2\text{O}-6\text{Al}_2\text{O}_3$
$61\text{SiO}_2-16\text{B}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O}-4\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{CaO}$	SiO_2	$86\text{SiO}_2-0.5\text{Na}_2\text{O}-6\text{Al}_2\text{O}_3-7.5\text{CaO}$
$60\text{SiO}_2-16\text{B}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O}-4\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{CaO}-2\text{ZrO}_2$	$93\text{SiO}_2-7\text{ZrO}_2$	$73\text{SiO}_2-0.5\text{Na}_2\text{O}-6.5\text{Al}_2\text{O}_3-14\text{CaO}-6\text{ZrO}_2$

- ✓ Milieu acide : - Si (et Zr). Al, B, Na entièrement lixiviés
- ✓ Milieu basique : - sans Ca dans le verre sain : Na = Al dans la pellicule d'altération
- Ca dans le verre sain : Na lixivié



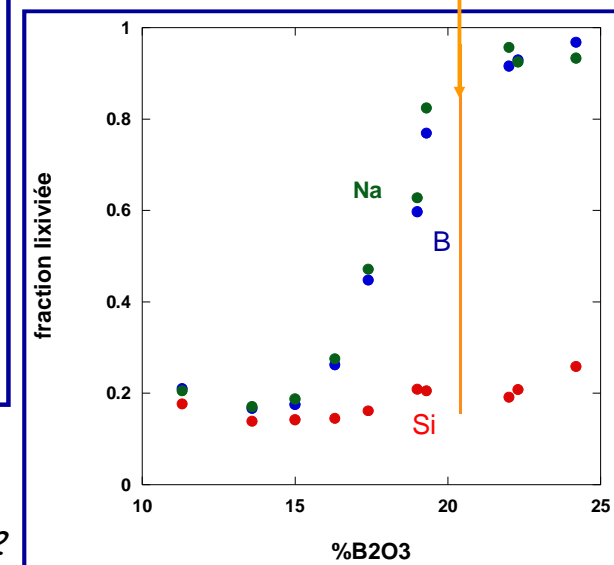
EFFET DE LA COMPOSITION DU VERRE SUR LA VITESSE À LONG TERME - 14 ANS D'ALTÉRATION





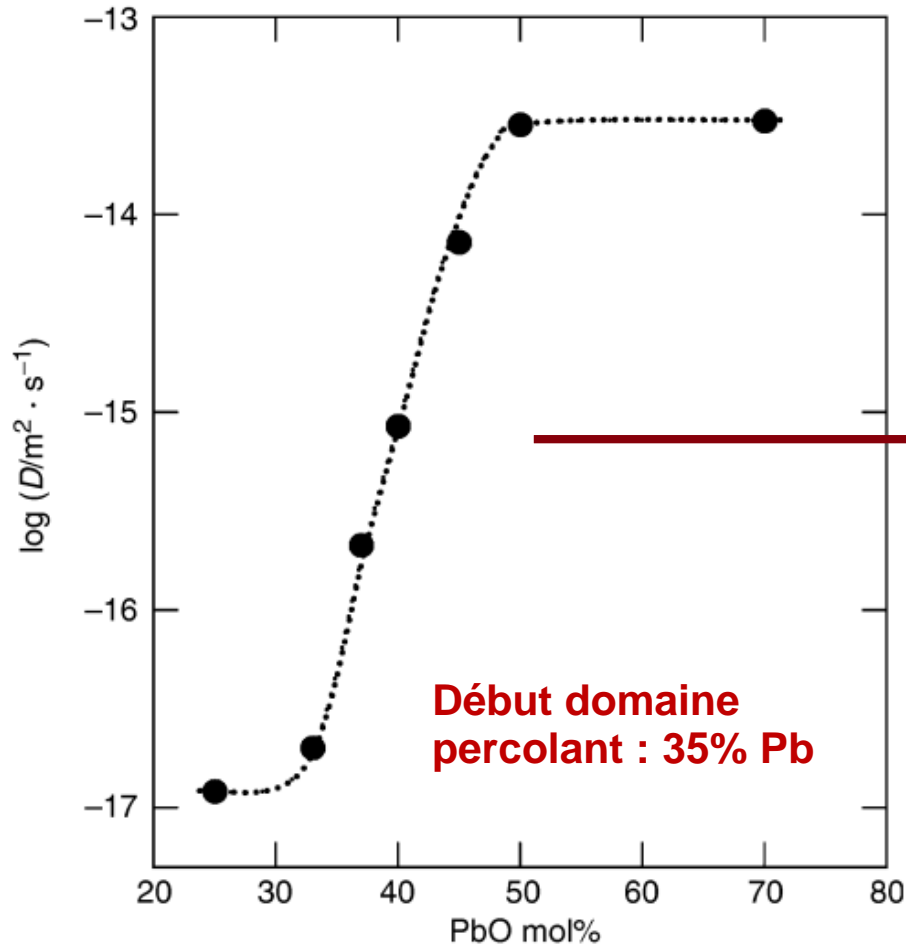
Greaves, JNCS 71 (1985)

Au delà de 20 % d'oxyde de bore, les verres sont intégralement altérés



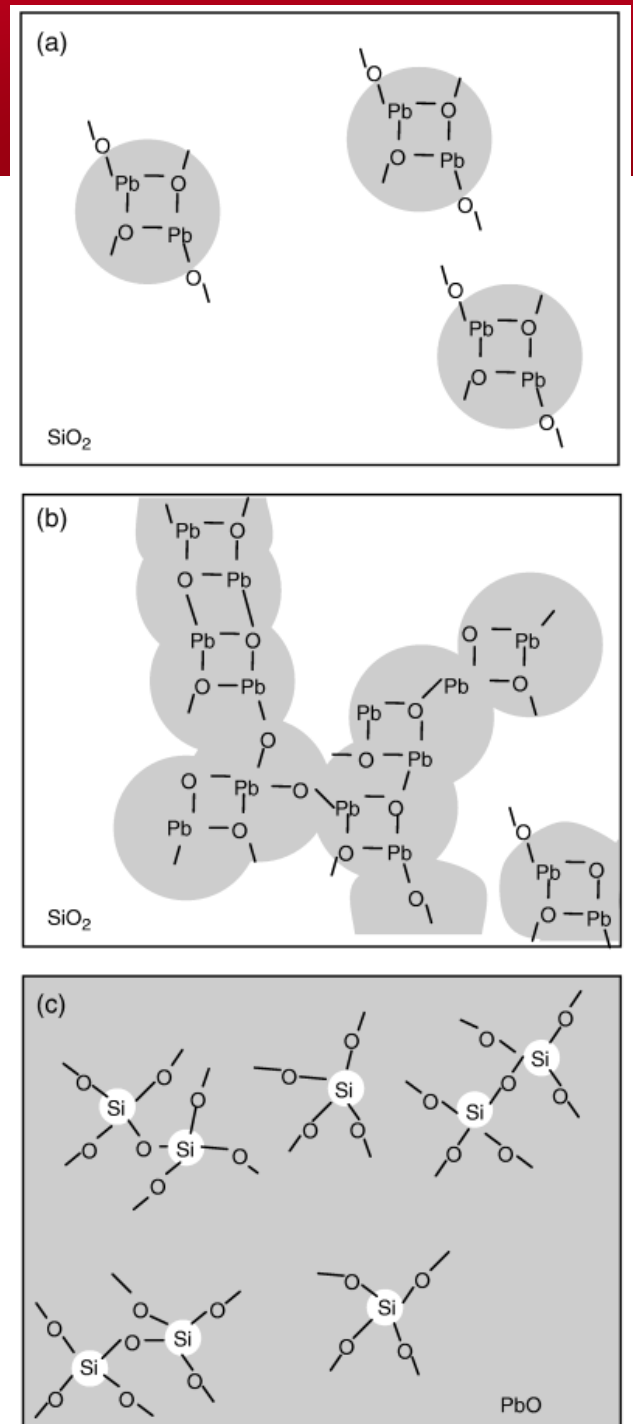
EFFET DU PLOMB

(100-x)SiO₂ – xPbO (x: 25 à 70 mol%), 40°C – 3h – 0,1N HNO₃
2 régimes d'altération suivant les teneurs en Pb

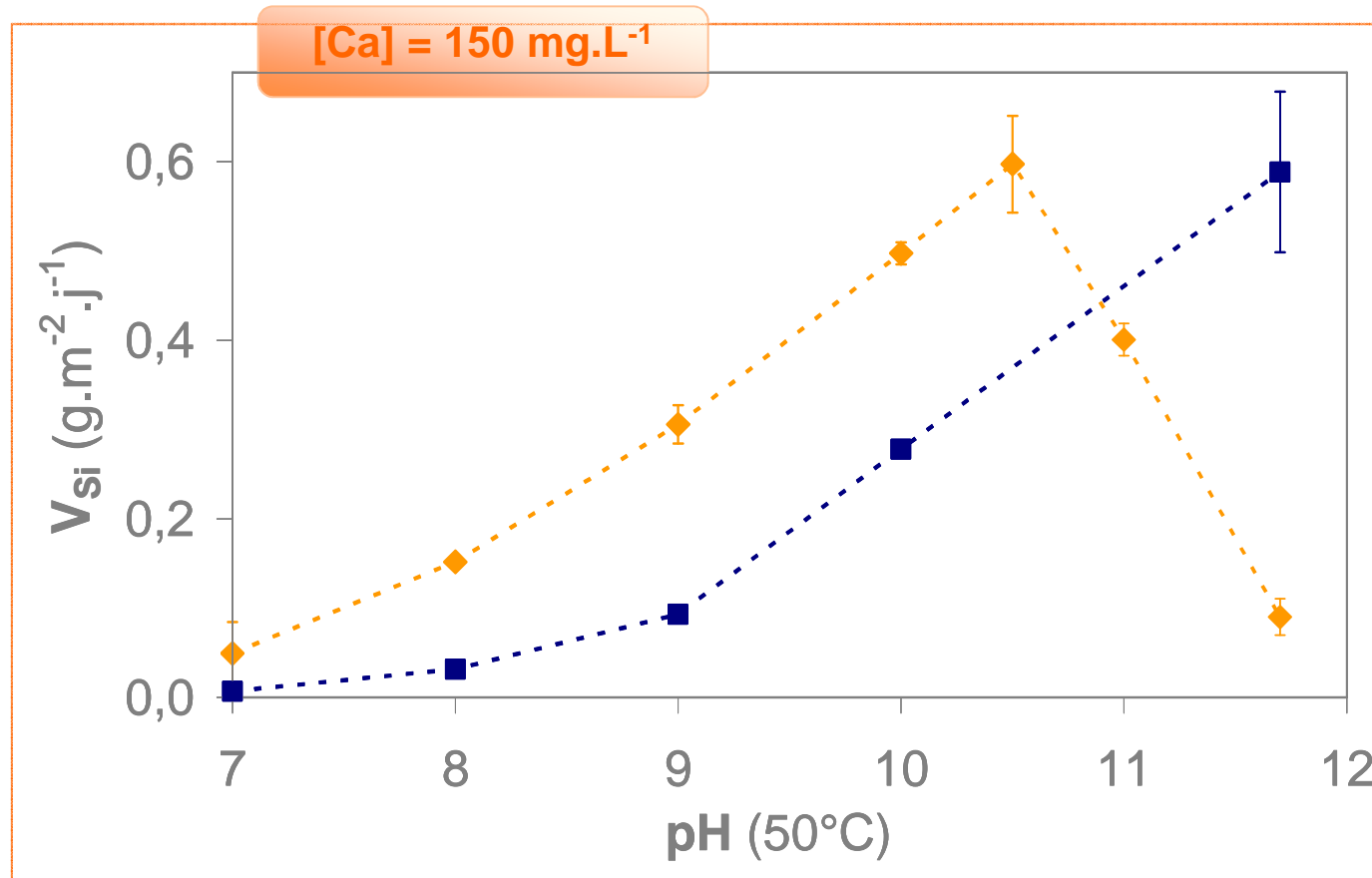


Début domaine percolant : 35% Pb

Coefficients de diffusion de Pb²⁺ dans **xPbO–(100–x)SiO₂** (40°C in 0.1N HNO₃)

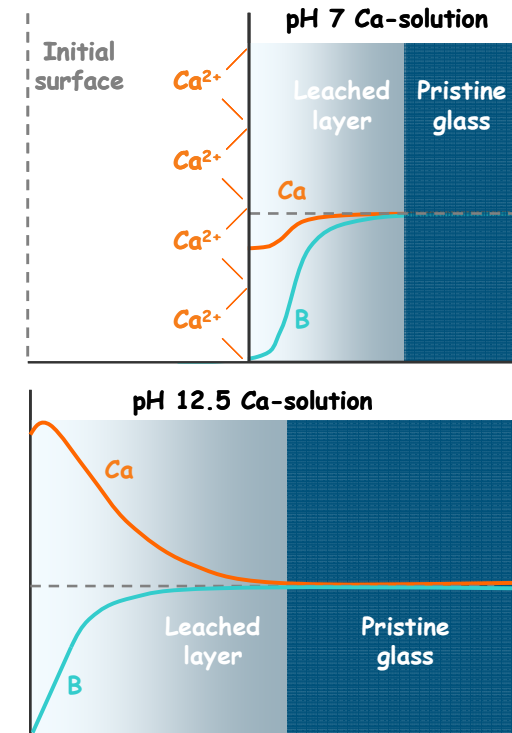
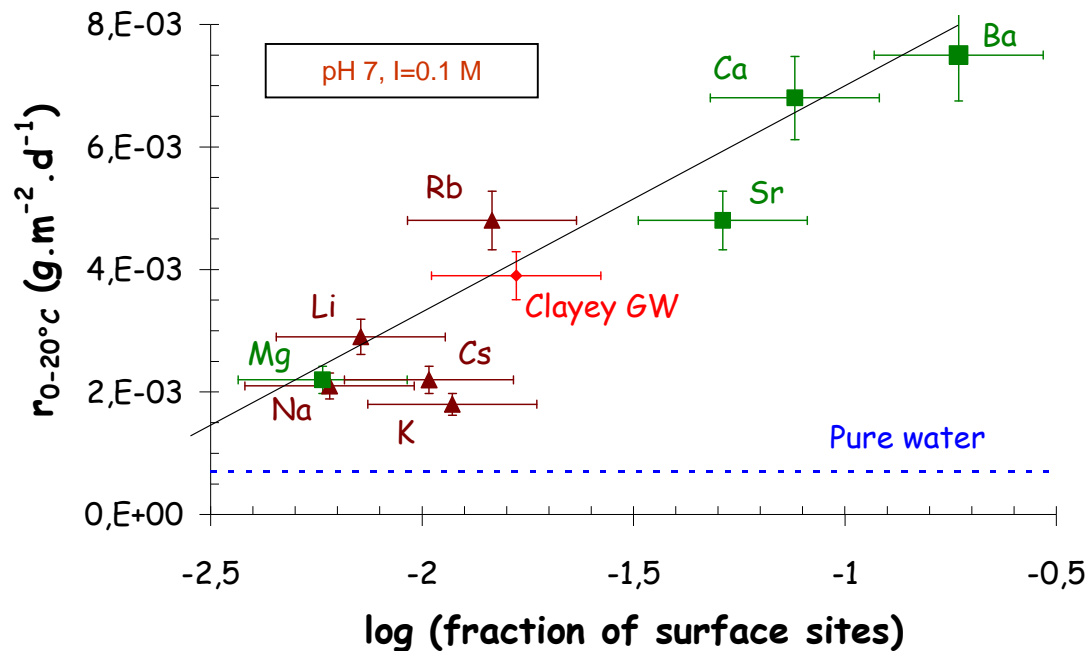


- ❑ Durabilité chimique : mécanismes et méthodologie
- ❑ Application : biopolymère et fibres de verre
- ❑ Relations composition chimique, structure et durabilité
- ❑ **Influence de la composition de la solution sur les mécanismes d'altération**
- ❑ Bilan de l'atelier du GDR
« Altération des verres industriels »



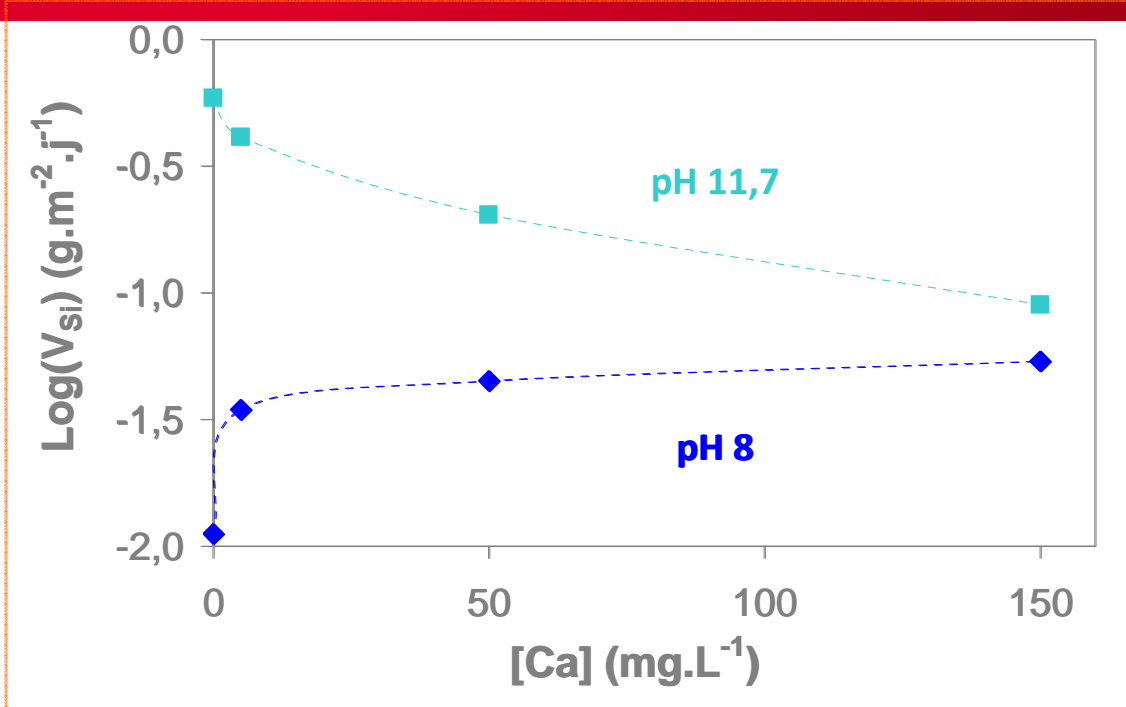
- pH proches neutralité : V_0 augmente
- pH fortement basique : V_0 diminue
- V_0 équivalent avec et sans Ca en solution à pH ~ 11

V_0 augmente avec le nombre de sites de surface



pH < 10.5 : complexation des sites Si-O⁻ (affaiblissement des liaisons) → sites plus facilement hydrolysables*

EFFET DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM EN SOLUTION



▪ **pH neutre :**
 - augmentation rapide de V_{Si}
 - atteinte d'un **palier**
 → **mécanisme surfacique**

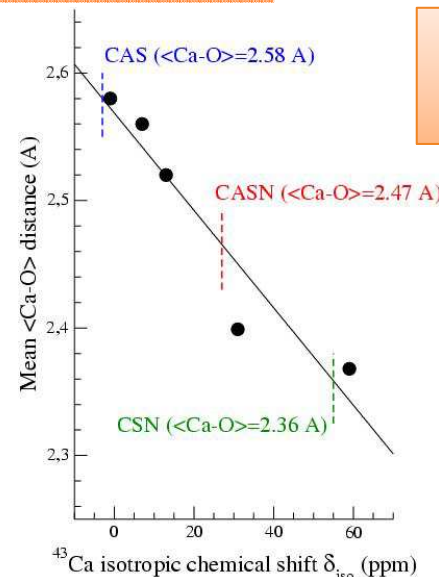
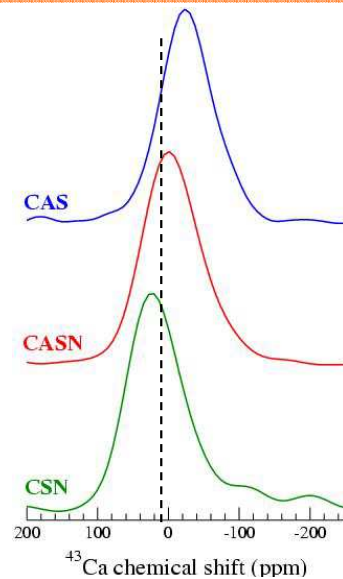
▪ **pH basique :**
 - diminution continue de V_{Si}
 → **mécanisme volumique**

Mercado-Depierre et al., *JNM 441* (2013)

60SiO₂-20Al₂O₃-20CaO
 Ca compensateur

60SiO₂-10Na₂O-10Al₂O₃-20CaO

60SiO₂-20Na₂O-20CaO
 Ca modificateur



Suivi de l'environnement local du calcium par RMN du ⁴³Ca

Angeli et al., *Chem. Phys. Lett.* 440 (2007)

- ❑ Durabilité chimique : mécanismes et méthodologie
- ❑ Application : biopolymère et fibres de verre
- ❑ Relations composition chimique, structure et durabilité
- ❑ Influence de la composition de la solution sur les mécanismes d'altération
- ❑ **Bilan de l'atelier du GDR**
« Altération des verres industriels »

BILAN ATELIER « ALTÉRATION DES VERRES INDUSTRIELS : CONCEPTS, MÉTHODOLOGIES ET CAS D'ÉTUDES »



4 sessions, 22 exposés, 60 participants

Mécanismes d'altération des verres silicatés et modélisations

Illustrations : sodocalciques, bioverres, phosphates et minéraux

Protocoles d'altération, outils d'analyses solides et liquides, applications

Contexte réglementaire et problématiques industrielles

UNE QUINZAINNE D'ORGANISMES CONDUIT DES RECHERCHES AUTOUR DU THÈME 3 DU GDR

DURABILITÉ CHIMIQUE DES VERRES, PROBLÉMATIQUES REACH ET CONTACT ALIMENTAIRE



ParisTech



- ❑ Verres naturels - Verres du patrimoine
 - Matériaux d'intérêt géologique, historique et environnemental

- ❑ Verres de conditionnement des déchets
 - REFIOM, nucléaire

- ❑ Applications pour l'optique
 - Verres et vitrocéramiques

- ❑ Applications médicales
 - Verres bioactifs

- ❑ Applications industrielles
 - Contact alimentaire, flaconnage

Pistes possibles d'études problématiques REACH - contact alimentaire

Objectif : aller au-delà des tests « classiques » (acide acétique ou citrique)

→ **vers une compréhension des mécanismes d'altération**

- *Verre sodocalcique*

- *Cristal au plomb*

- *Borosilicate avec colorants*

❑ Relations entre la **composition du verre** et la **configuration structurale** des éléments d'intérêt, liens avec leur relâchement en solution

❑ Détermination des **mécanismes d'altération** en fonction de T, pH, C_{solution}

❑ Tests normalisés : **réflexion autour des protocoles**

(Ex.: influence des cycles de lixiviation)

❑ **Modélisation**

(application dans des conditions plus variées que l'expérience)

Remerciements

Céline Cailleateau

Thibault Charpentier

François Devreux

Pierre Frugier

Sara Mercado

Estelle Molieres

Stéphane Gin

Patrick Jollivet

Cyril Pudoyer

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Marcoule | 30207 Bagnols sur Cèze Cedex, France
Frederic.angeli@cea.fr | + 33 (0) 4 66 78 18 76

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

DEN
DTCD
SECM
LCLT