

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

OUTILS DE CARACTERISATION DES PELLICULES D'ALTERATION DES VERRES

P. JOLLIVET

CEA Marcoule / LCLT

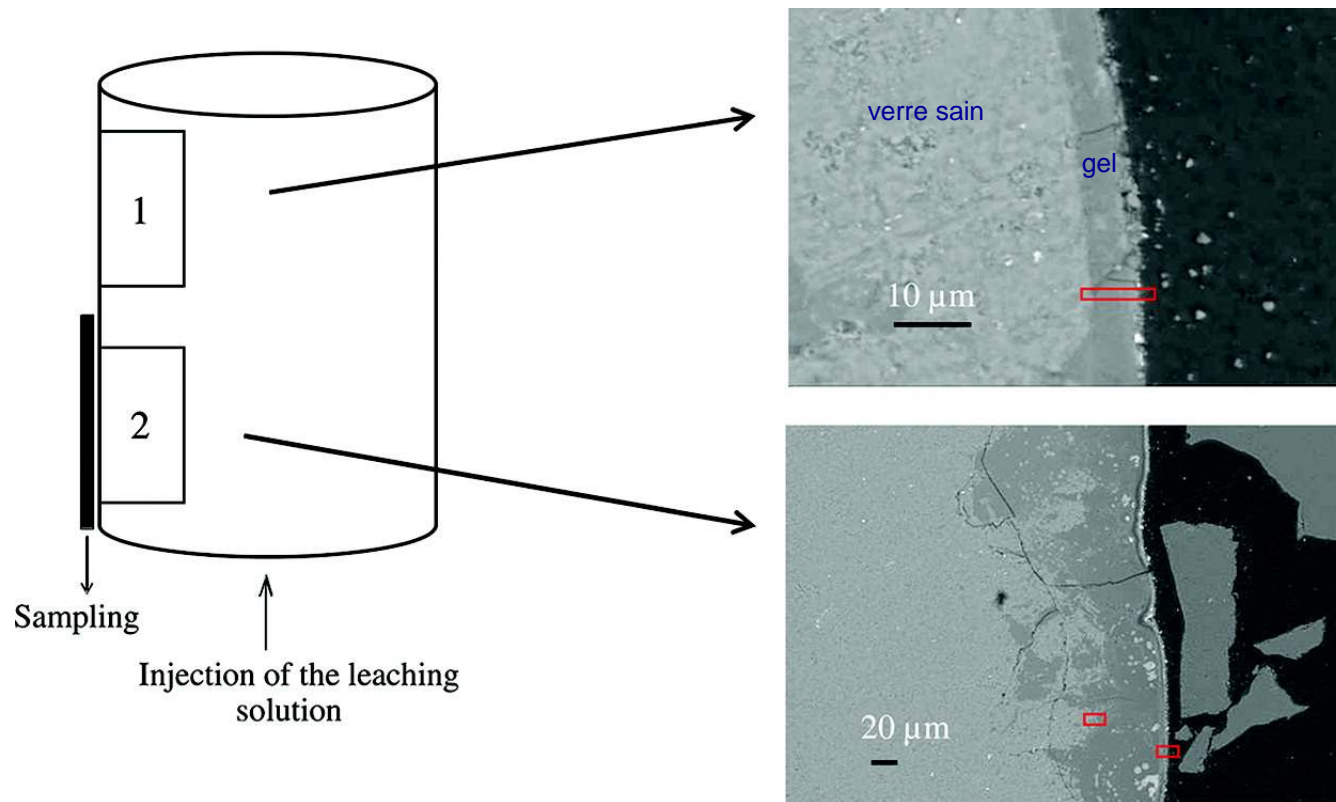
GDR-Verres / USTV

- **TECHNIQUES de CARACTERISATIONS CHIMIQUES**
- **TECHNIQUES de CARACTERISATIONS TEXTURALES**
- **TECHNIQUES de CARACTERISATIONS STRUCTURALES**

CARACTERISATIONS CHIMIQUES

SEM (Scanning Electron Microscopy)

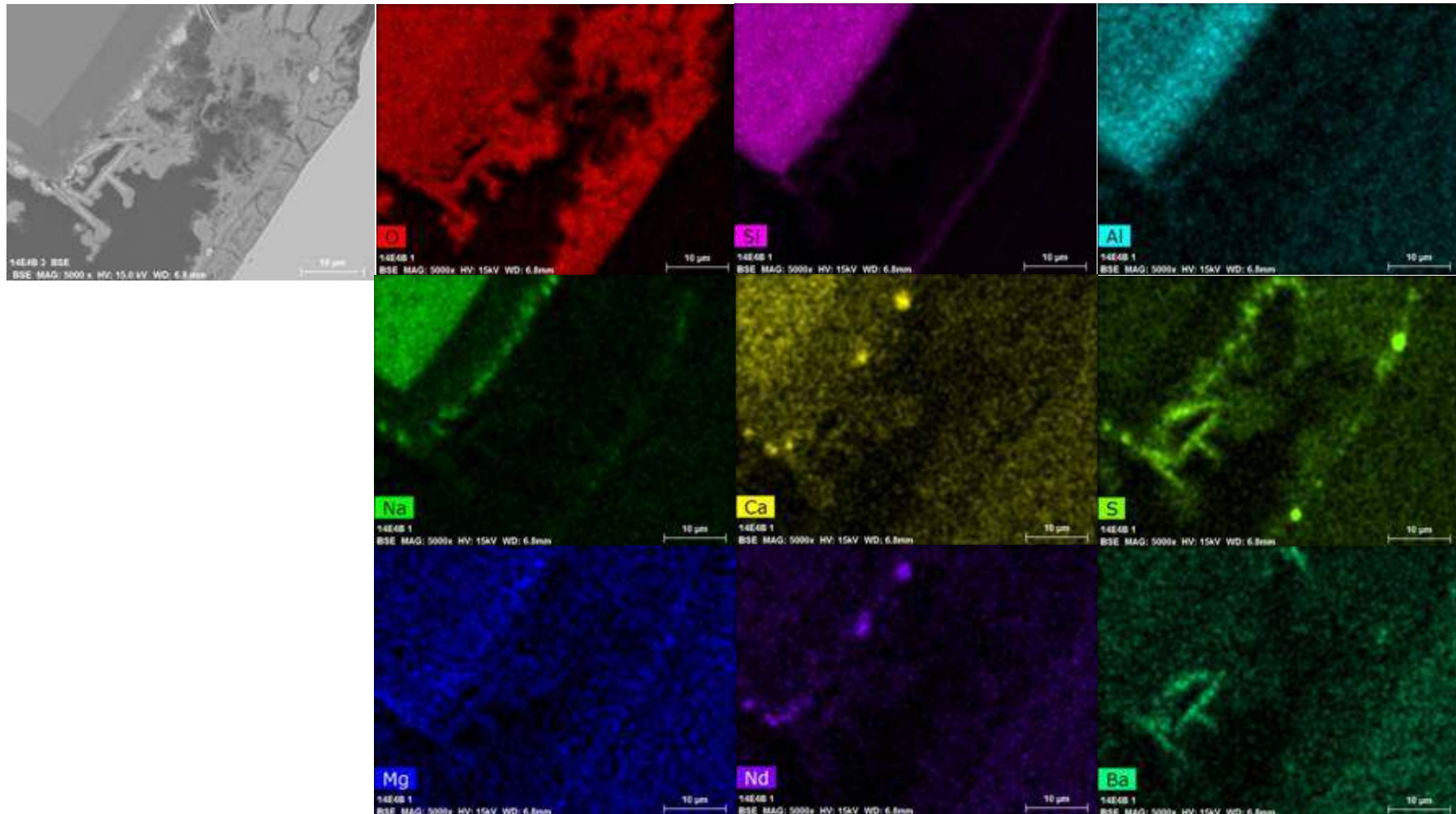
- Enrobage de l'échantillon dans la résine ou observation directe
- Réalisation d'une section polie pour mesure précise de l'épaisseur de différentes couches (MEB FEG $\Rightarrow e_{\text{gel}}$ mesurable $\geq \sim 100$ nm)
- Métallisation Pt (ou C)
- Images SE ou BSE donnent contraste en Z



S. Gin et al. (2011) *J. Phys. Chem. C* 115

SEM-EDS (SEM – Energy Dispersive Spectrometry)

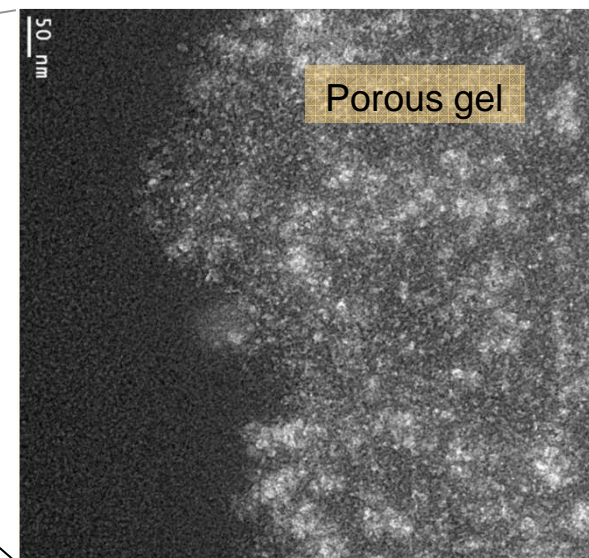
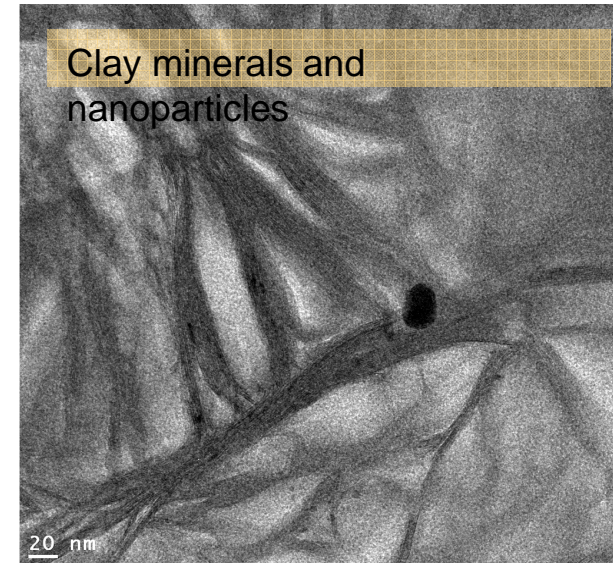
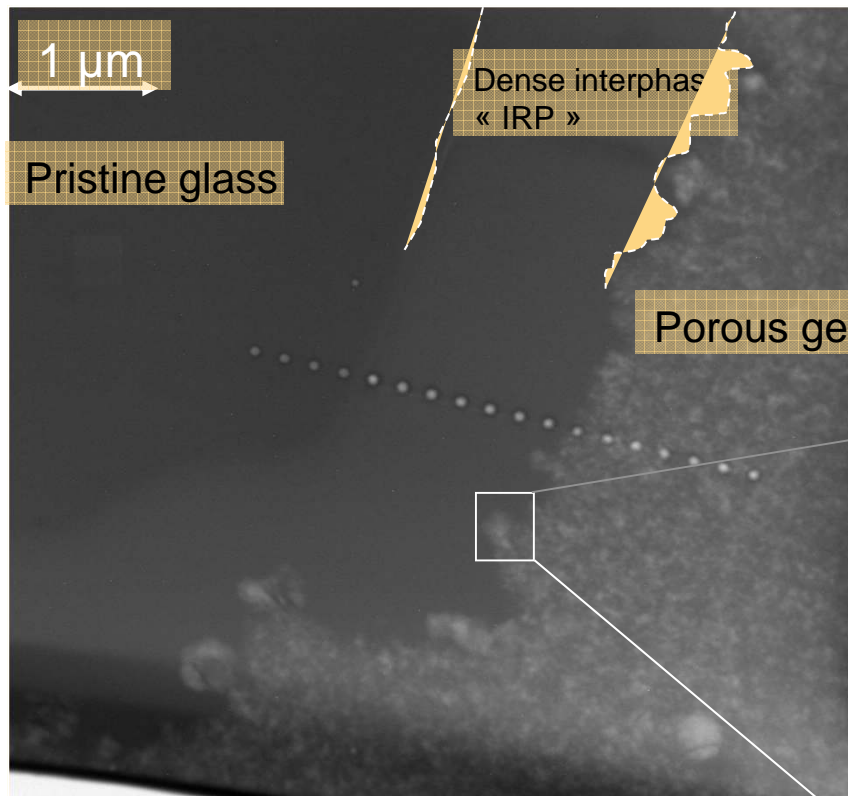
- Analyse par pointé ou cartographie \Rightarrow section polie
- Poire analyse $\sim 1 \mu\text{m}^3$
- $Z \geq 6$



TEM (Transmission Electron Microscopy)

- TEM \Rightarrow lame mince ($\leq \sim 100$ nm) préparation microtome ou FIB

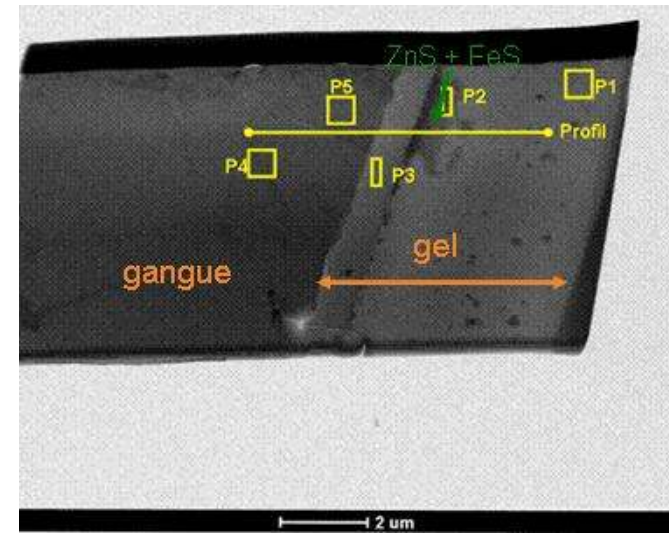
HRTEM



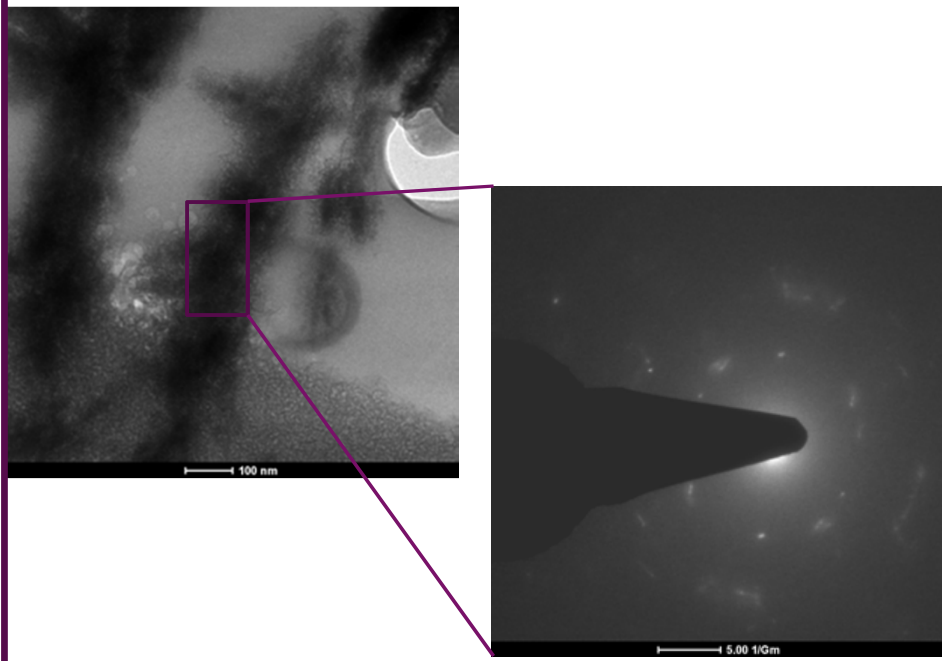
S. Gin et al. (2011) *J. Phys. Chem. C* 115

TEM-EDS (TEM – Energy Dispersive Spectrometry)

- Analyse par pointé ou profil
- Spot d'analyse 5-10 nm
- Migration Na sous le faisceau
- Profils chimiques avec $\Delta x \sim 20$ nm
- $Z \geq 6$

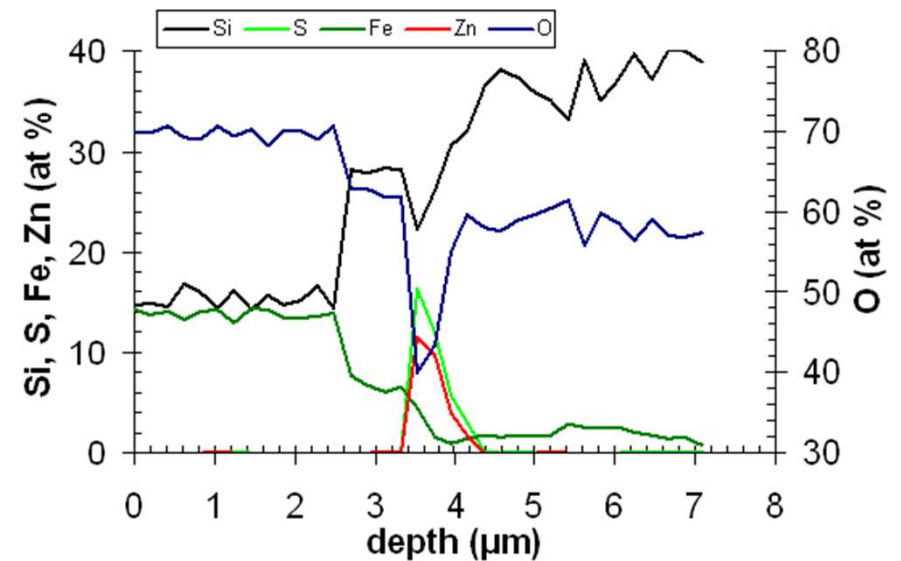


Nanodiffraction e-



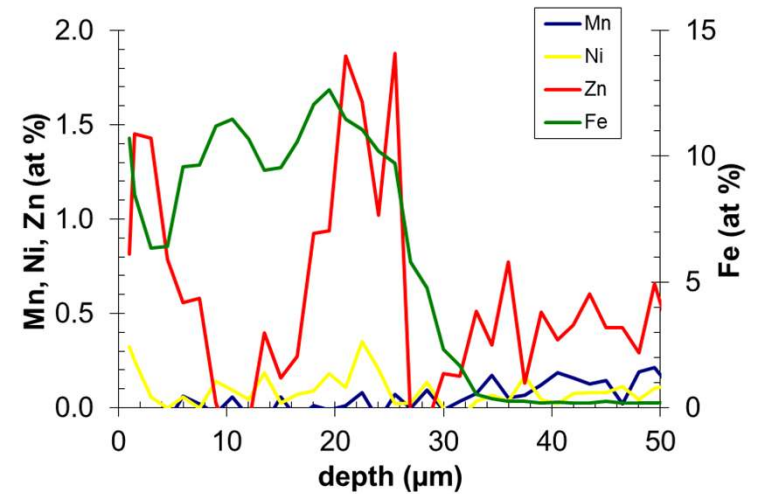
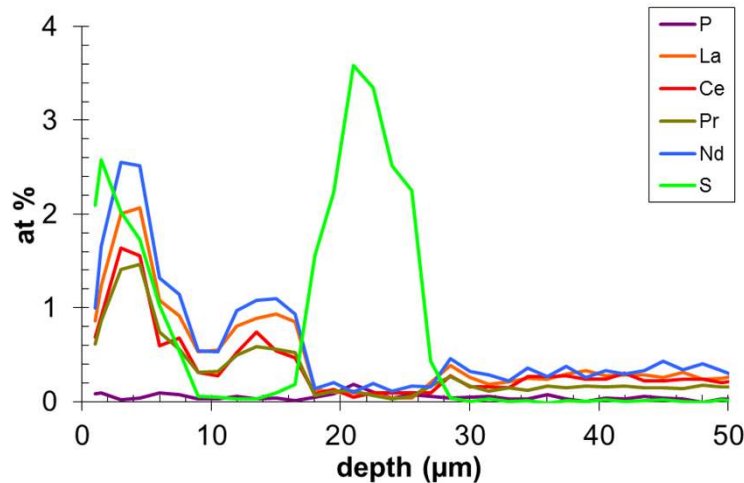
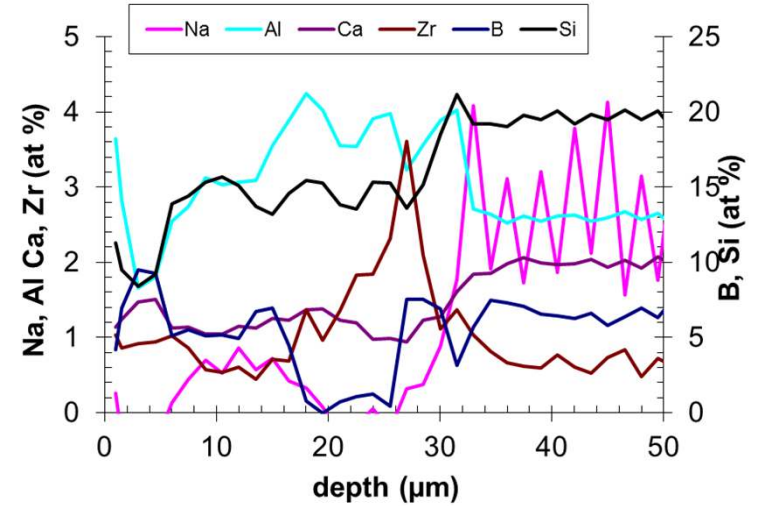
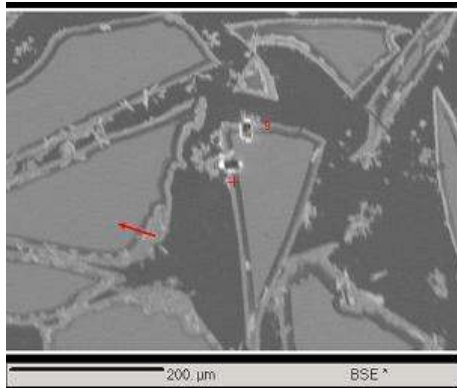
LCLT / CEA Marcoule

GDR-Verres / USTV



EPMA (Electron Probe Micro-Analysis)

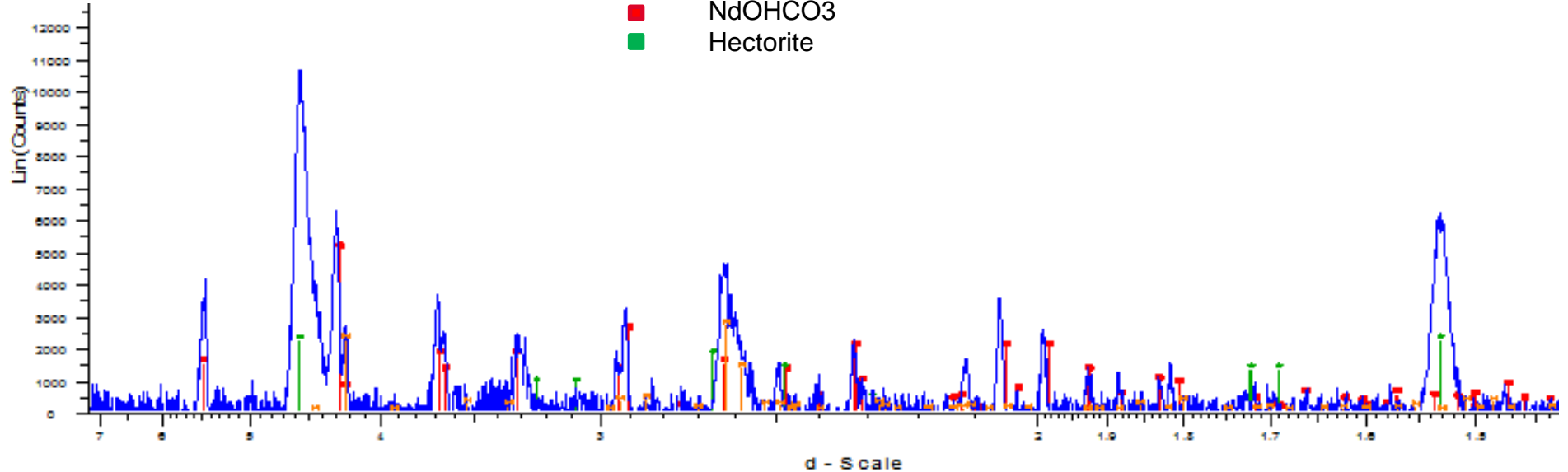
- Enrobage de l'échantillon dans la résine
- Réalisation d'une section polie pour mesure précise de la composition chimique des différentes couches
- Métallisation Pt (ou C)
- Poire analyse $\sim 1 \mu\text{m}^3$
- $Z \geq 4$



XRD (X-Ray Diffraction)

poudre de verre altéré

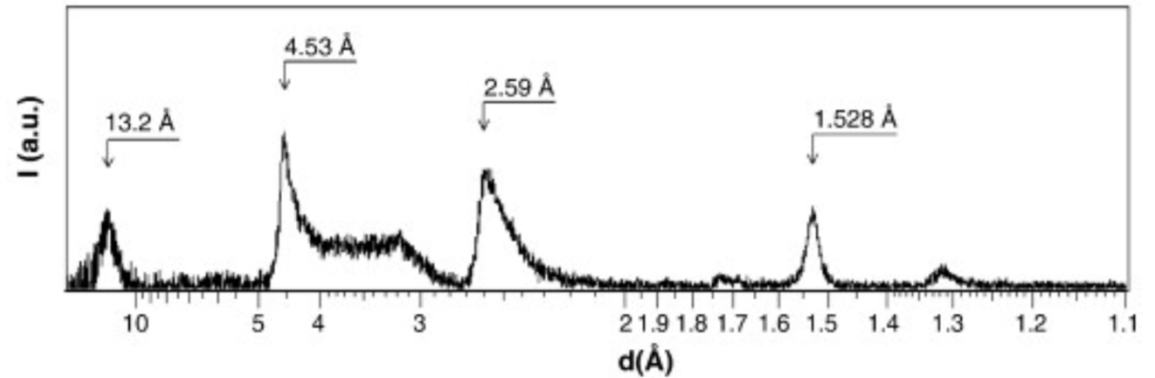
- Sodium Magnésium Aluminium Silicate
- NdOHCO₃
- Hectorite



File: X12-32 A3.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 69.991 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° - Theta: 5.002 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - J
 Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Background: 45.774 1.000 | Import
■ 00-047-1495 (0) - Sodium Magnesium Aluminum Silicate - Na1.74Mg0.79Al0.155H1.05O4 - Y: 1.33 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 10.49300 - b 14.40100 - c 5.24500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Prim
■ 00-027-1295 (0) - Neodymium Carbonate Hydroxide - alpha-NdCO3OH - Y: 2.49 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.21000 - b 5.47700 - c 4.95200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Prim
■ 00-009-0031 (0) - Hectorite-15A - (Mg,Li)3Si4O10(OH)2·4H2O - Y: 1.10 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 5.27400 - b 5.27400 - c 15.13000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R

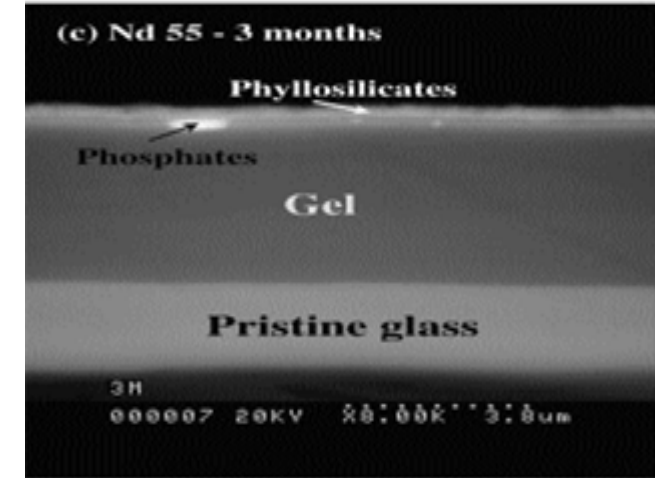
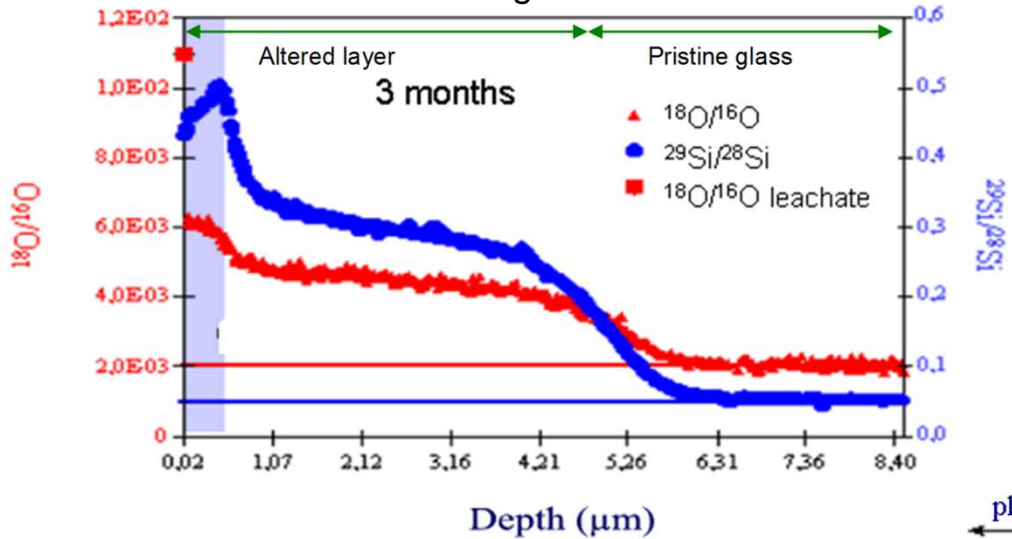
séparation poudre de verre et phases cristallisées

smectite octaédrique



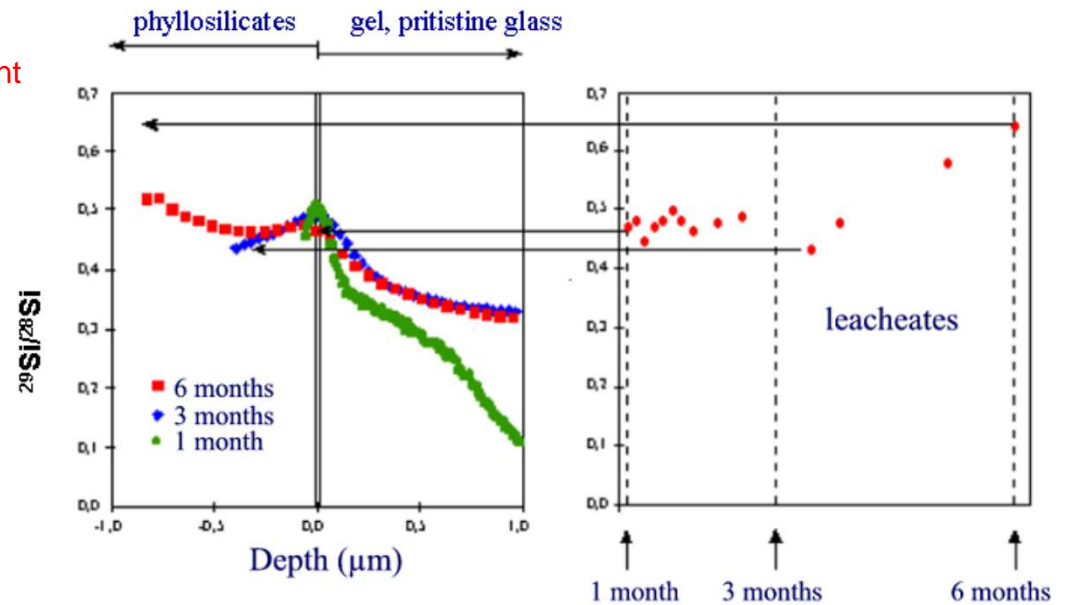
SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

Profil ^{29}Si et ^{18}O dans le gel



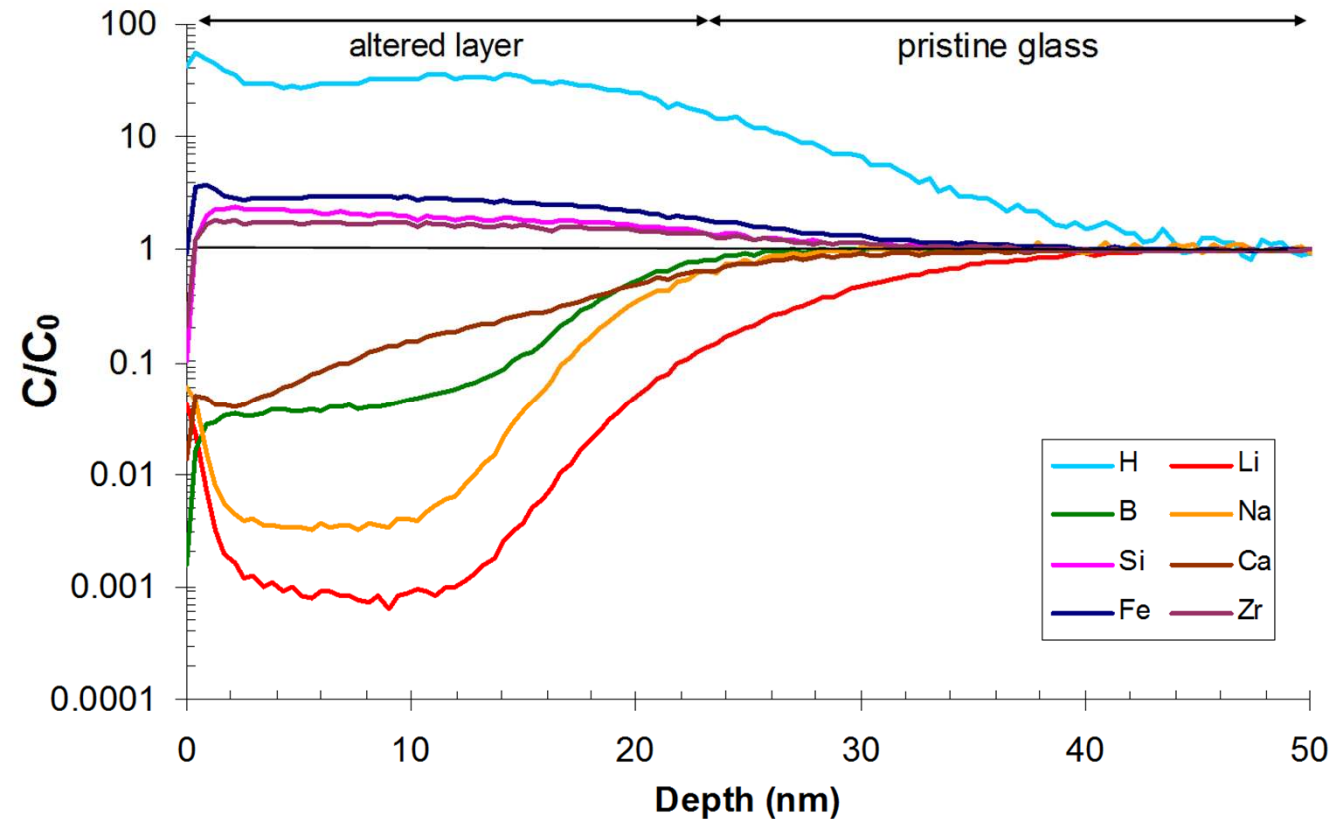
Gel formé par recondensation du silicium et réarrangement in-situ

- Monolithe à très faible rugosité
- Evolution de la composition chimique fonction de l'épaisseur
- Composition chimique vraie \Rightarrow corriger les intensités du rendement de ionisation de chaque isotope
- Isotopie
- Aire d'abrasion $\sim 200 \times 200 \mu\text{m}^2$

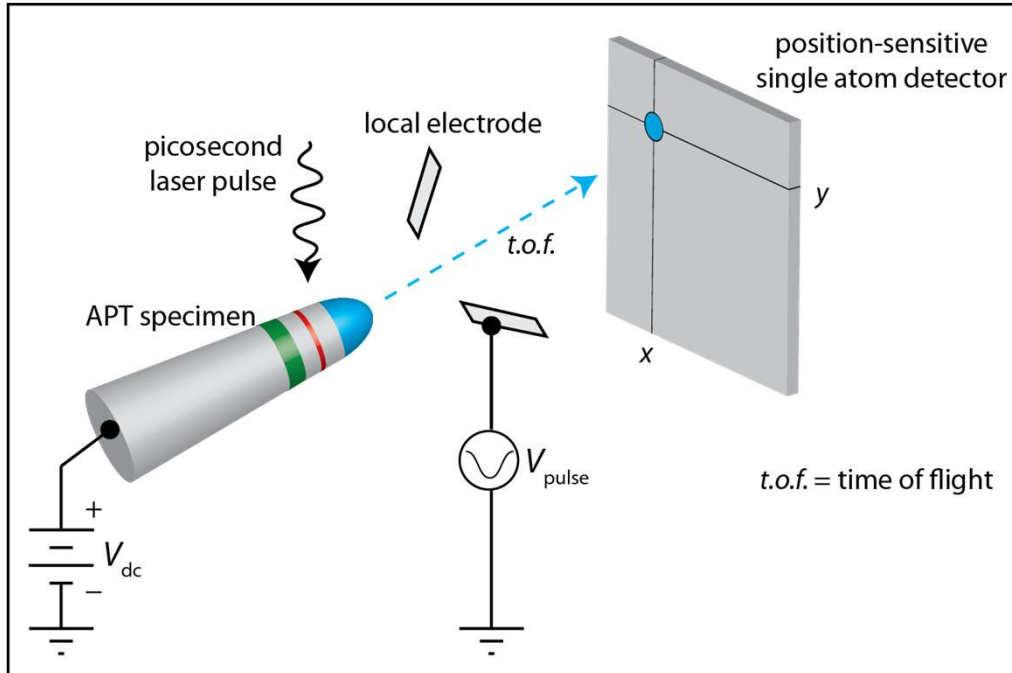


tof-SIMS (time of flight – SIMS)

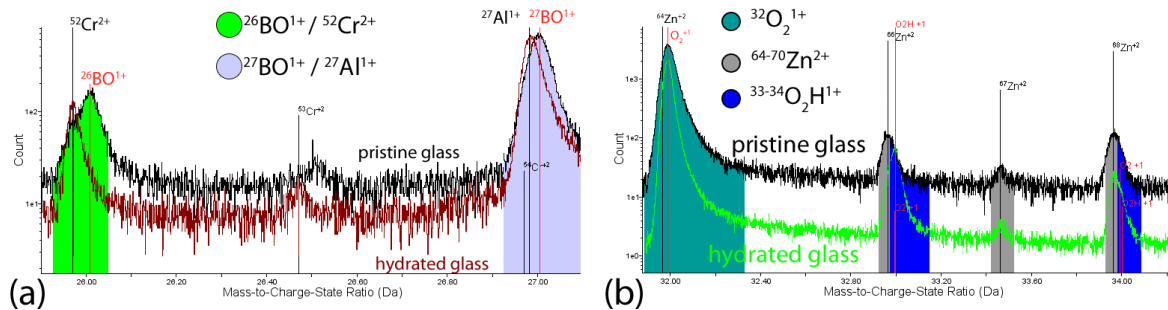
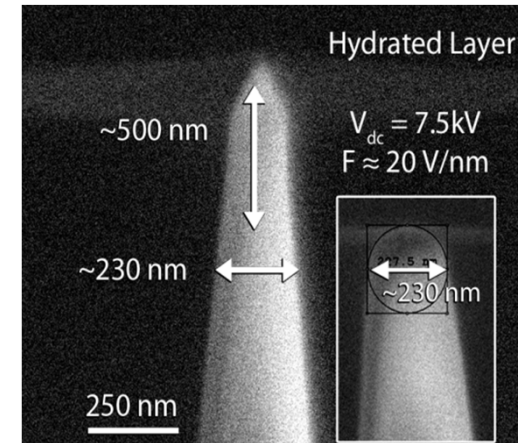
- Aire d'analyse ~ 60 x 60 μm^2
- Pas d'analyse ~ 1 nm
- Gel appauvri en éléments mobiles: B, alcalins
- Gel hydraté enrichi en Si, Al, MT, TR
- Profils H et éléments mobiles anticorrélés



APT (Atom Probe Tomography)



- Technique encore en développement
- Nécessité d'avoir l'échantillon sous forme de pyramide
- Sensible à la composition du verre



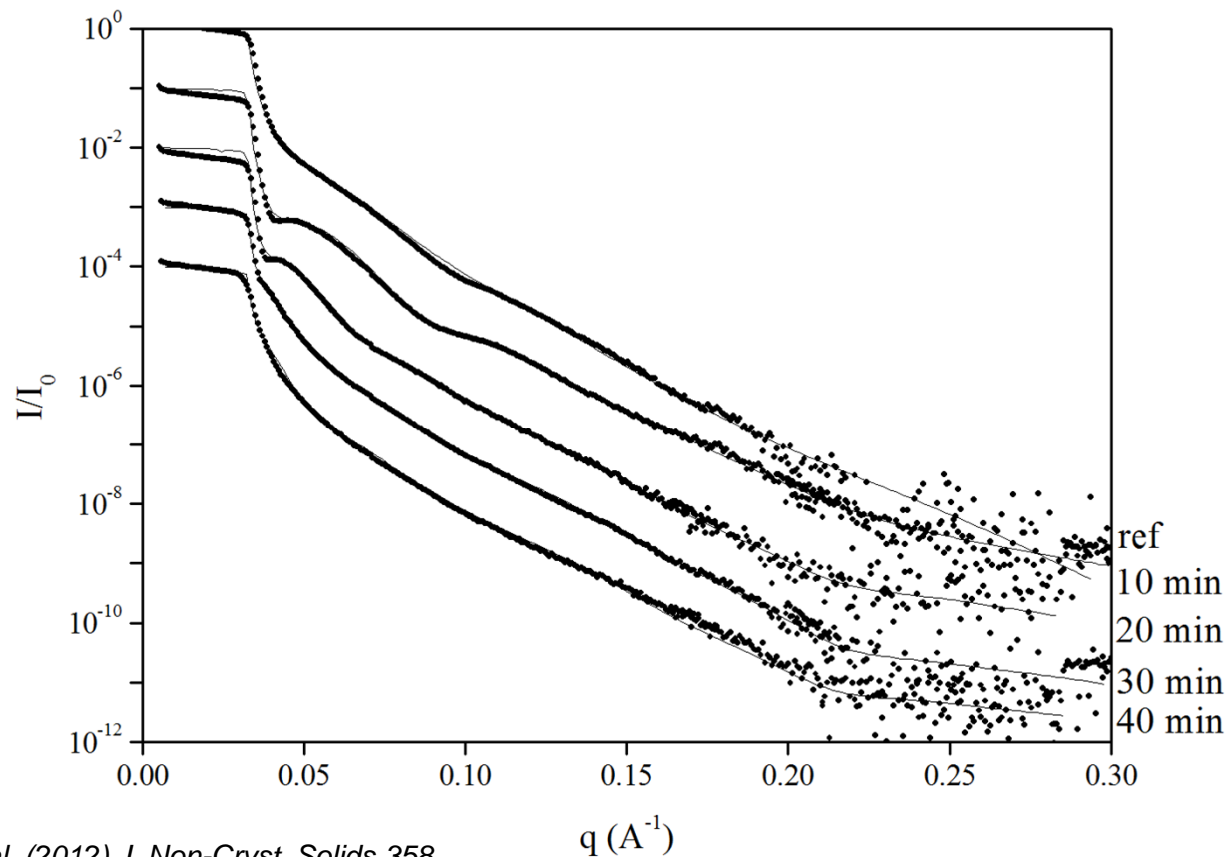
3D reconstruction with a sub-nanometer resolution

CARACTERISATIONS TEXTURALES

(porosité et rayon de pore)

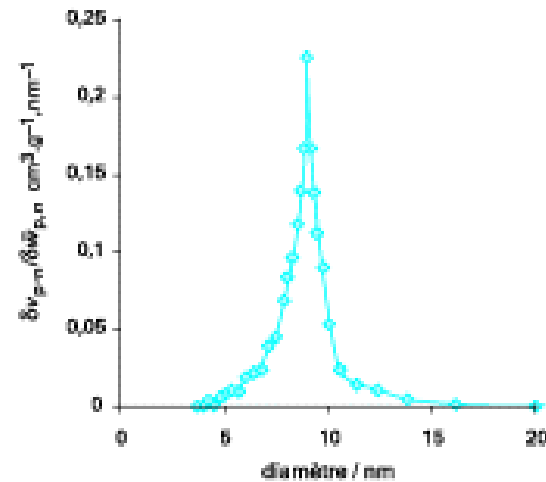
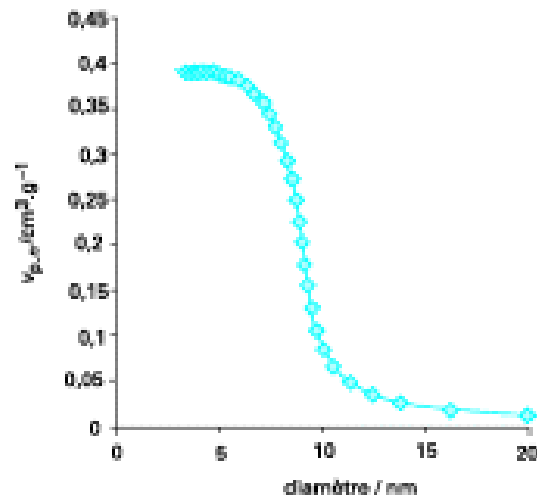
XRR (X-Ray Reflectometry)

- Réflectométrie en incidence rasante
- Mesure de l'épaisseur et de la densité de couches altérées formées à la surface d'un verre
- Mesure d'un gradient de densité dans une couche
- Nécessité de travailler avec des monolithes polis optique
- Epaisseur couche : 0.5 nm → 300 nm

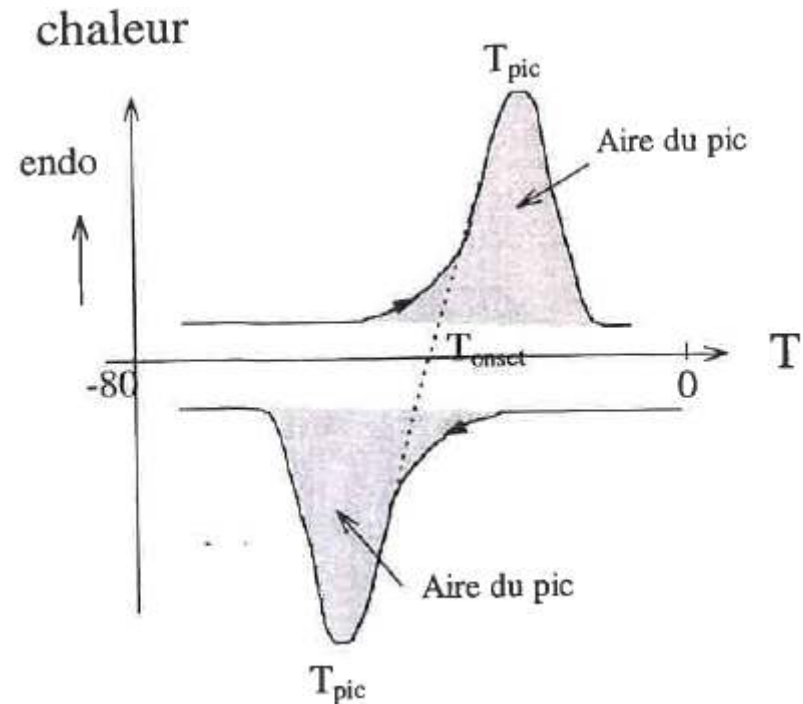
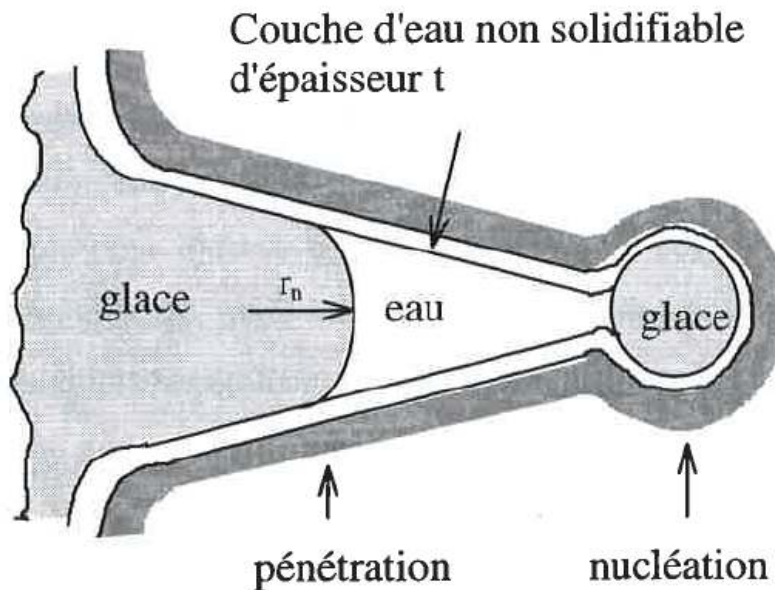


D. Rebiscoul et al. (2012) J. Non-Cryst. Solids 358

- **Mesure porosité ouverte**
- **BET**: méthode d'adsorption de gaz N₂ ou Kr basée sur isotherme de Langmuir
- **Porosimétrie Hg**: pénétration Hg sous pression dans les pores
- Poudre
- Dégazage sous vide à ~ 200 °C (risque d'effondrement de la porosité)
- Distribution de taille des pores du matériau
BET: $r_p \sim \text{nm} \rightarrow \sim 100 \text{ nm}$
Porosimétrie Hg: $r_p \sim \text{qqs nm} \rightarrow \sim 100 \mu\text{m}$
- Volume poreux



- **Mesure porosité ouverte**
- Mesure de la taille moyenne des pores d'un matériau
- Principe: mesure du point de congélation de l'eau dans les pores $r_p \propto T_{\text{onset}}$
- r_p : 1.5 nm \rightarrow 15 nm



Thèse Deruelle (1997)

SAXS (Small Angle X-ray Scattering)

- **Mesure porosité ouverte et fermée**
- Mesure de la taille moyenne des pores d'un matériau
- Mesure sur matériau non séché
- SAXS: $r_p \sim 0.8 \text{ nm} \rightarrow \sim 100 \text{ nm}$
- USAXS: $r_p \sim 100 \text{ nm} \rightarrow \sim \mu\text{m}$
- Information sur la géométrie des pores ($I \propto q^{-n}$)
- $r_p \Rightarrow 3 \leq n \leq 4$

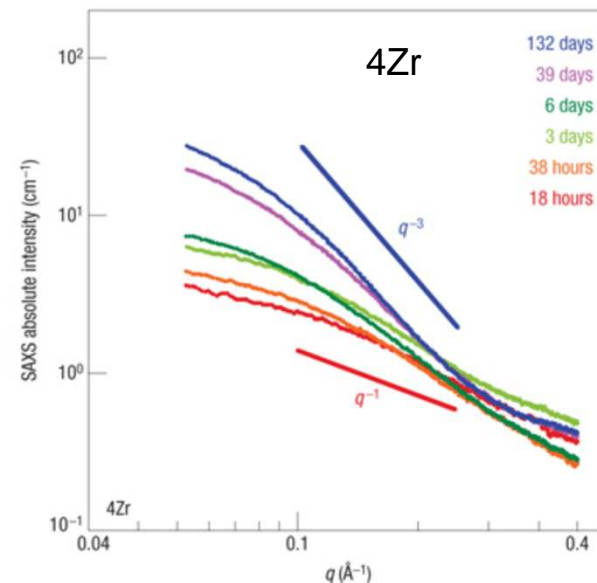
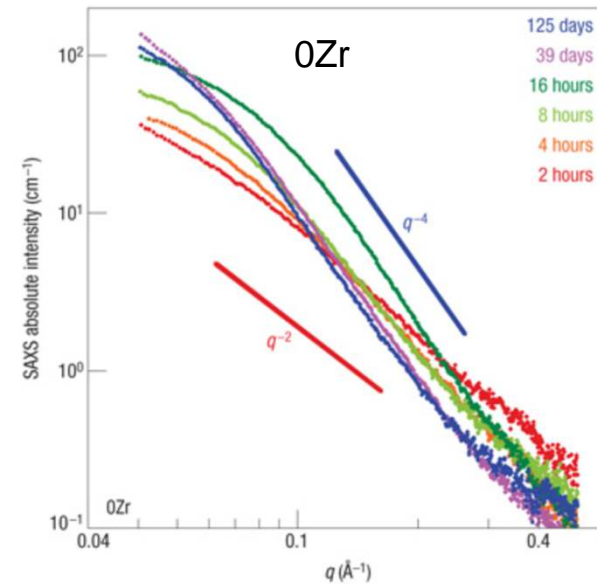
$I(q) \propto q^{-1}$, pore linéaire

$I(q) \propto q^{-2}$, pore ramifié

$I(q) \propto q^{-4}$, surface pore lisse

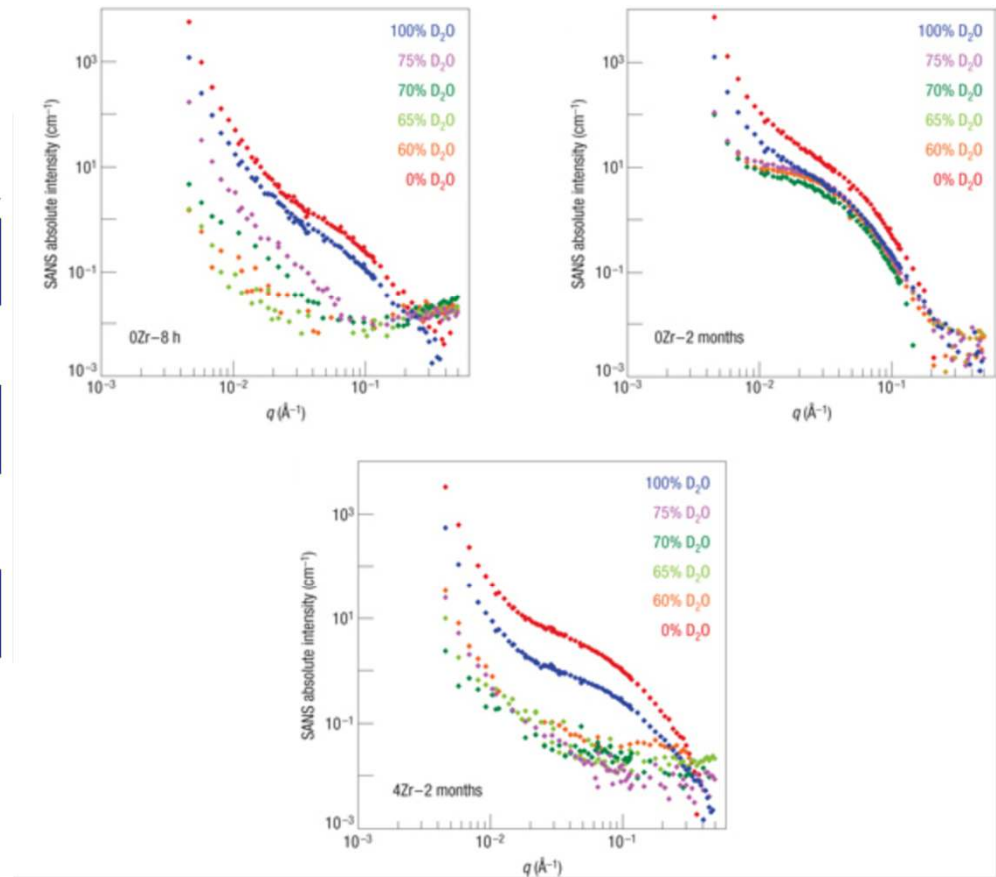
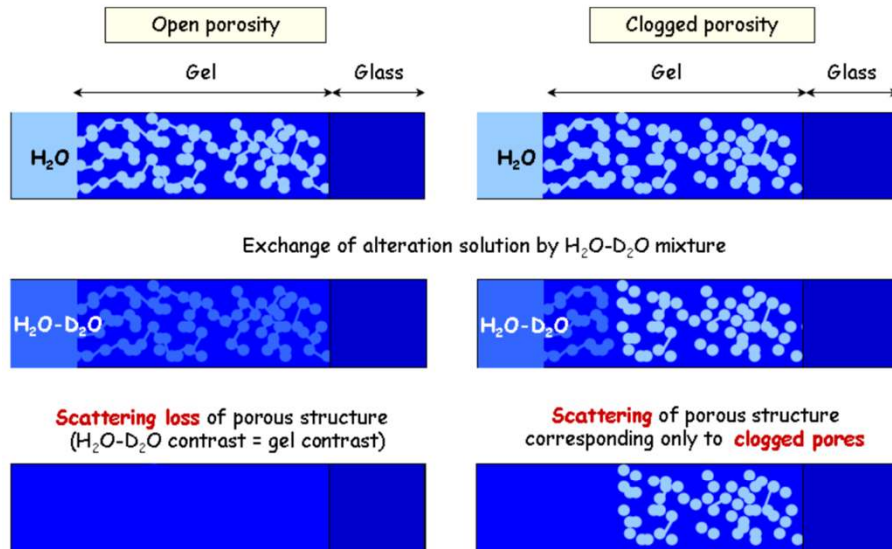
0Zr: r_p augmente de 2.5 à 4.2 nm avec le temps

4Zr: zirconium empêche la restructuration du gel



SANS (Small Angle Neutrons Scattering)

- **Mesure porosité ouverte et fermée**
- Mêmes informations que SAXS mais possibilité d'accéder à la porosité fermée
- Mesure sur matériau non séché
- r_p : ~ 1 nm \rightarrow ~ 100 nm

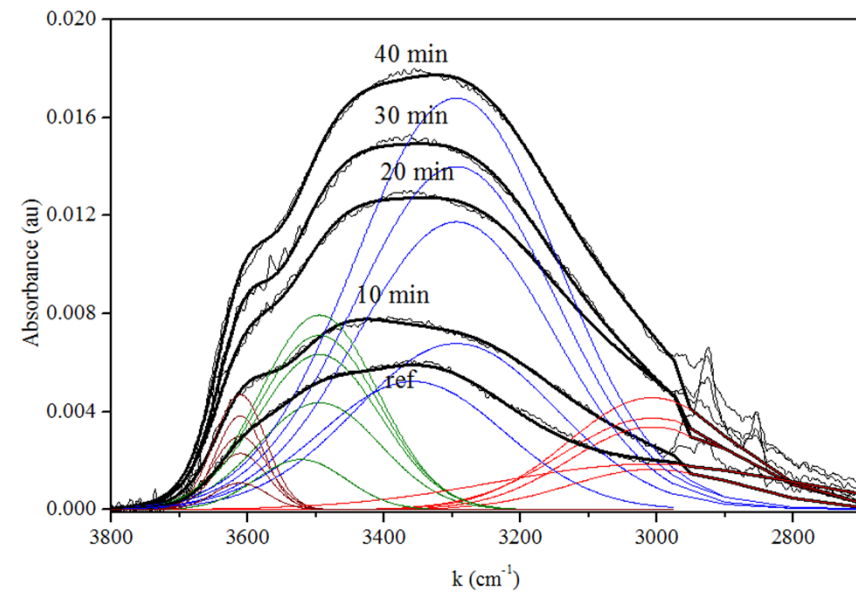
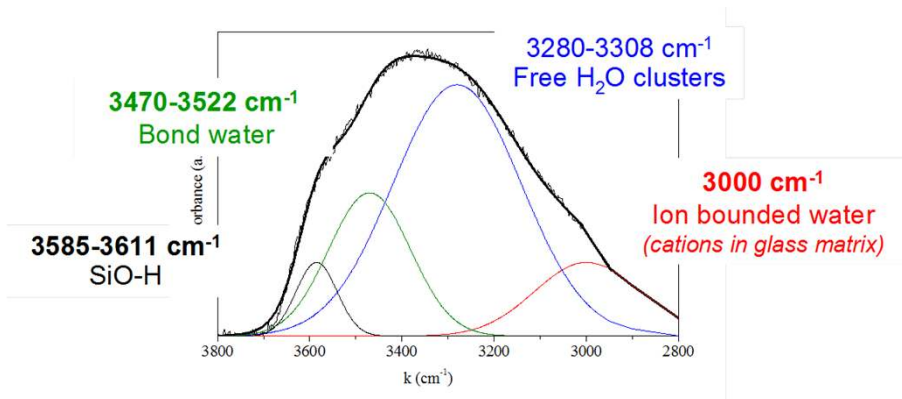


C. Cailleteau et al. (2008) Nat. Mater. 7

CARACTERISATIONS STRUCTURALES

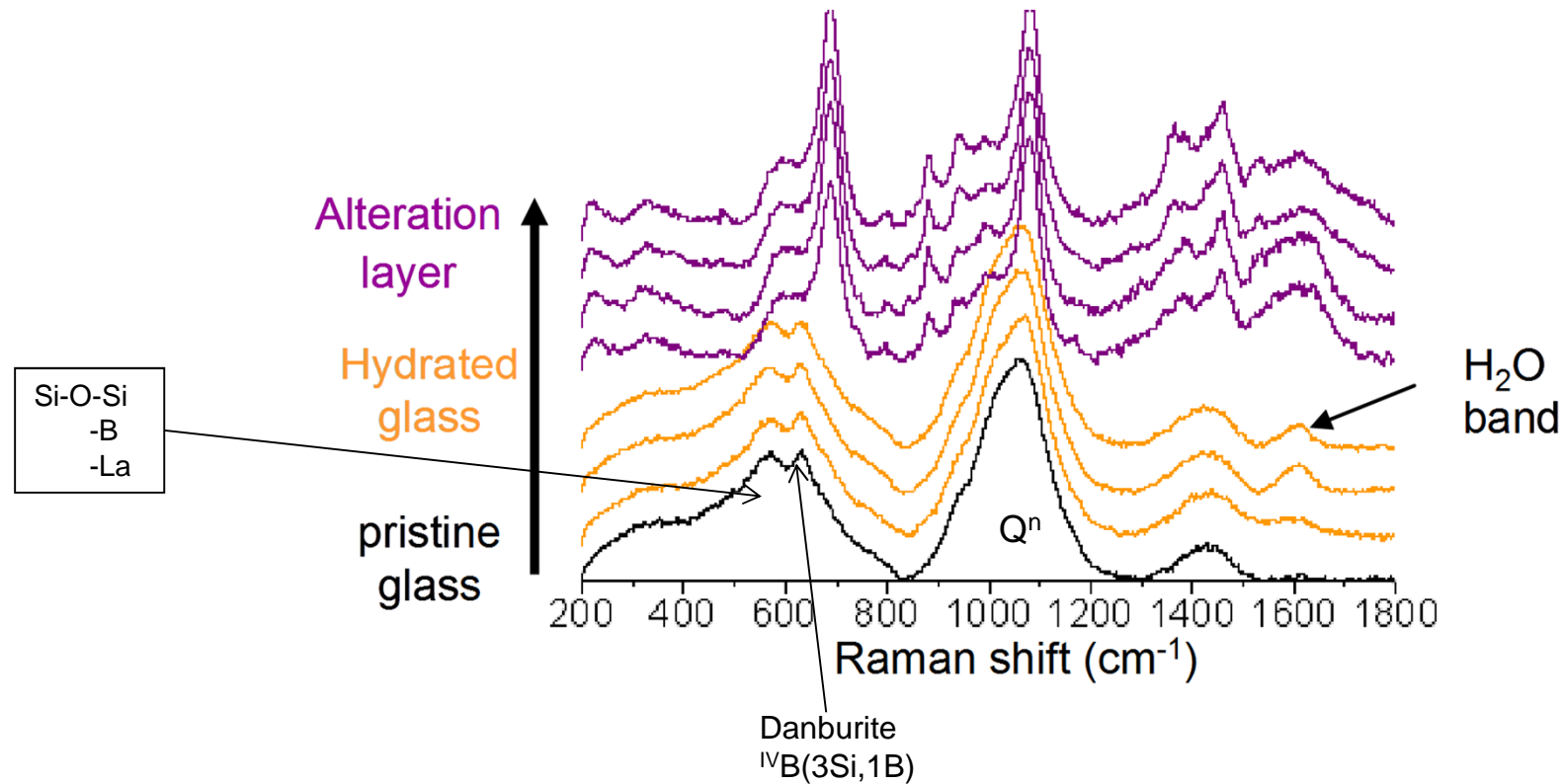
ATR - IR (Attenuated Total Reflectance – IR)

- Mesure de la quantité d'eau présente dans un verre
- Spéciation de l'hydratation dans le verre
- Nécessité de travailler avec des monolithes
- Epaisseur couche sondée : → 1 à 2 μm



D. Rebiscoul et al. (2012) J. Non-Cryst. Solids 358

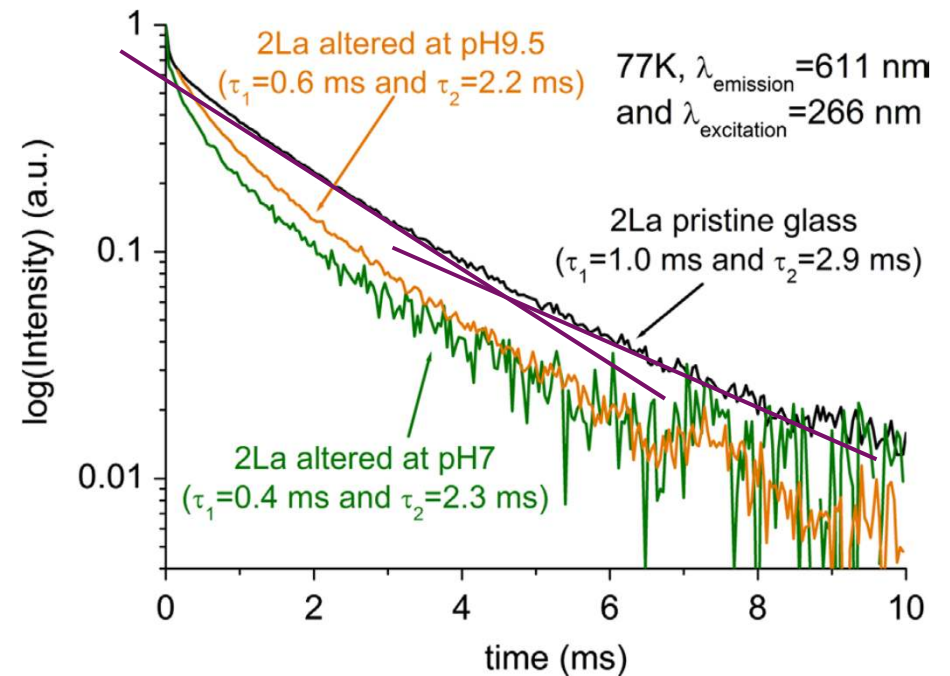
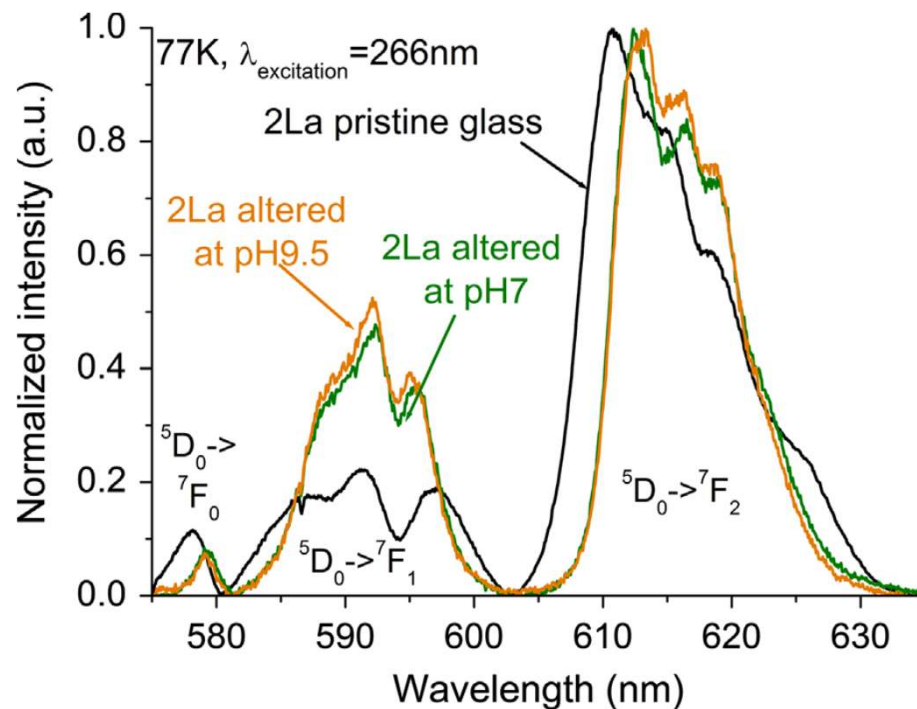
- Adapter la longueur d'onde du laser pour minimiser la fluorescence du matériau
- Présence de verre hydraté entre le verre sain et le gel
- Gel plus polymérisé que le verre sain ((↑ gel espèces Q⁴)



E. Molieres et al. (2013) *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4

Fluorescence Spectroscopy excitation continue – excitation sélective

- Sonde l'environnement local d'élément luminescent (par ex: Eu, Sm, Cm)
- Nombre de site de Eu^{3+}
- Paramètre d'asymétrie $R = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ R diminue lorsque la symétrie du site augmente
- Mesure déclin de luminescence

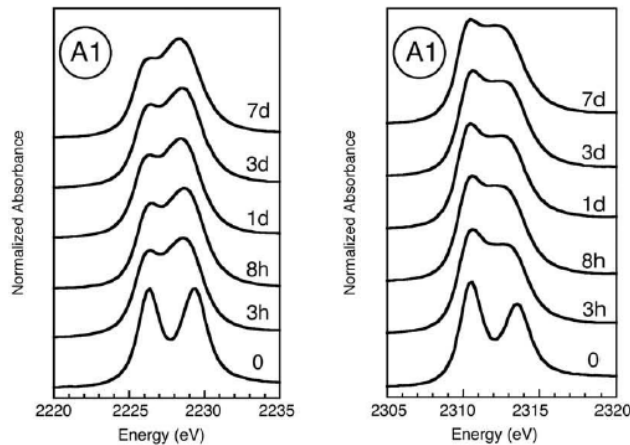


E. Molieres et al. (2014) J. Lumin. 145

- Sonde globale du matériau pour l'élément absorbeur
- Degré d'oxydation des éléments multivalents (résolution minimale: 10%)
- Coordinence atome sondé
- Information sur symétrie du site et environnement chimique autour atome sondé
- Mesure sur synchrotron \Rightarrow proposal pour allocation temps de faisceau

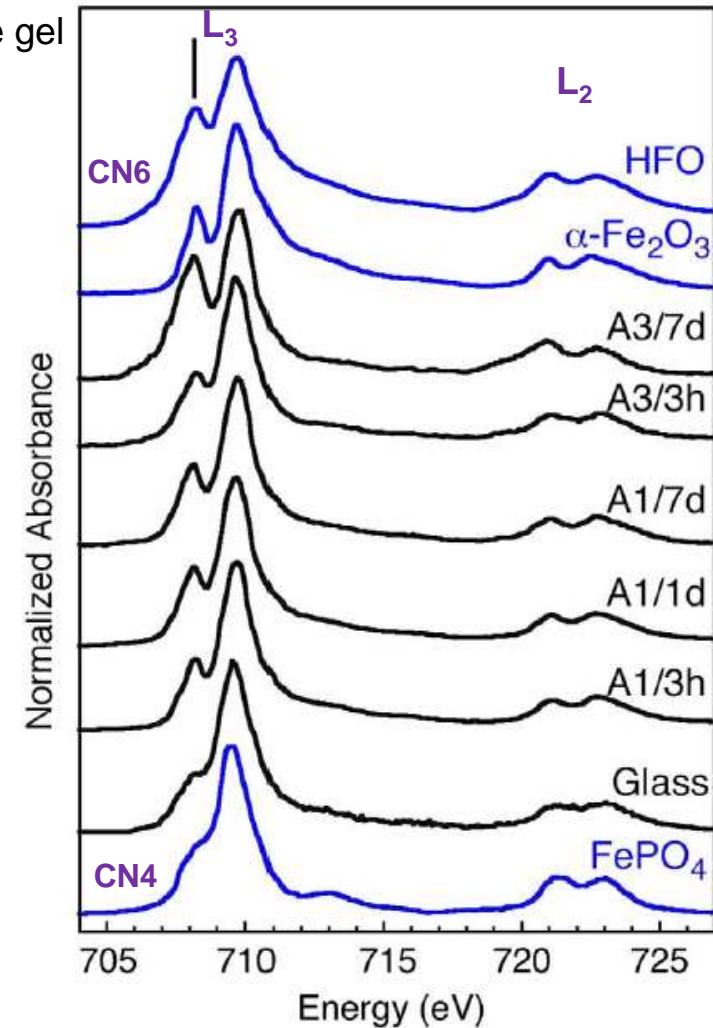
XANES Zr et Fe seuils $L_{2,3}$ – Influence saturation en Si de la solution

- Zr reste en CN6 avec solution saturée Si (A3) tandis que CN7 avec eau pure (A1)
- Fe passe ne CN6 dès les 1^{ers} instants de la lixiviation, \forall solution
- Information sur mécanismes de rétention des éléments dans le gel



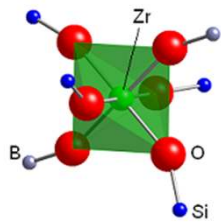
L_3

L_2

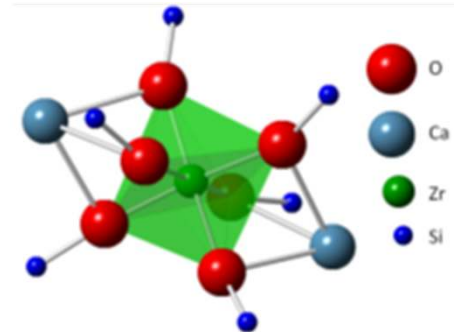


EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ex: Zr seuil K

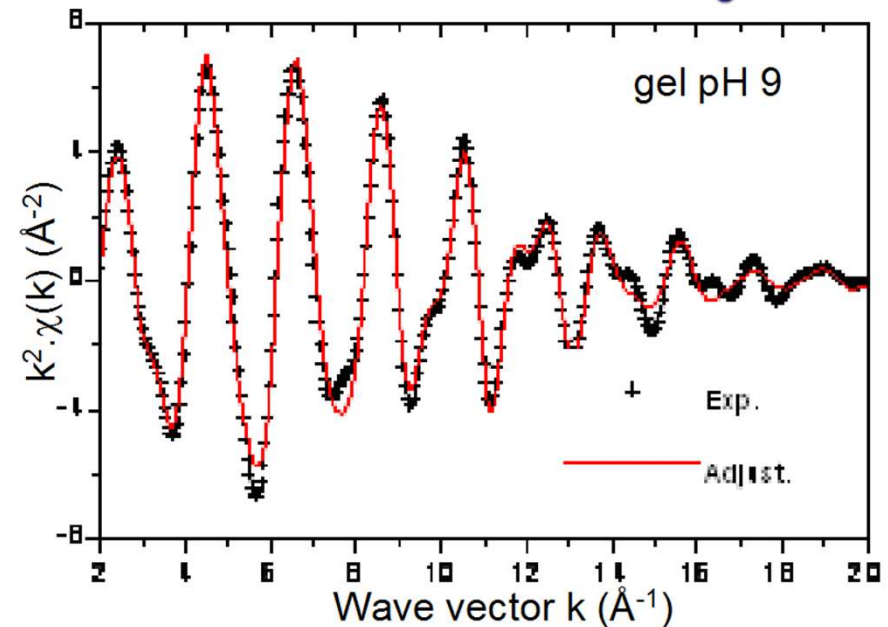
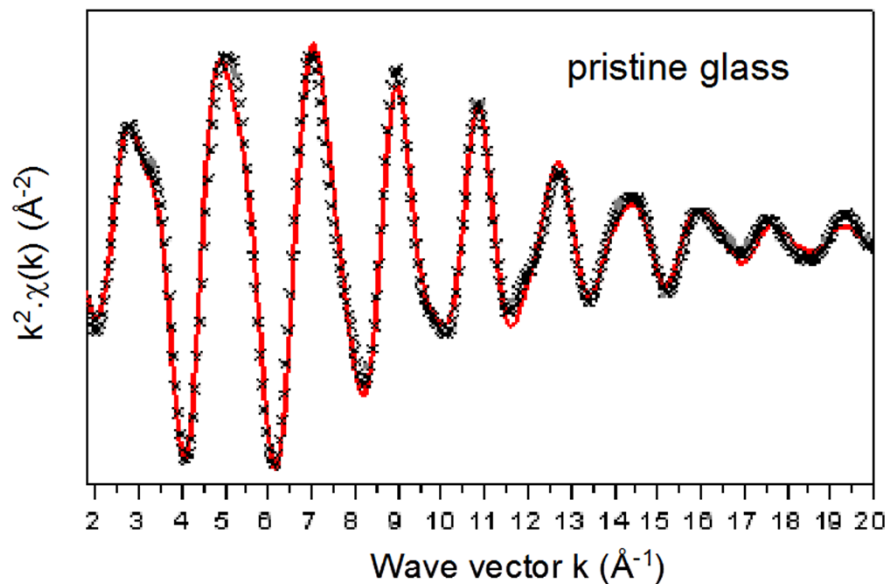
- Sonde globale du matériau pour l'élément absorbeur
- Détermination de la nature et du nombre de 1^{ère} et 2nd voisins
- Détermination des distances moyennes entre l'atome absorbeur et les 1^{ère} et 2nd voisins
- Mesure sur synchrotron \Rightarrow proposal pour allocation temps de faisceau



6 O @ 2.09 Å
4 Si @ 3.63 Å
2 B @ 3.5 Å
2.4 Na @ 3.63 Å

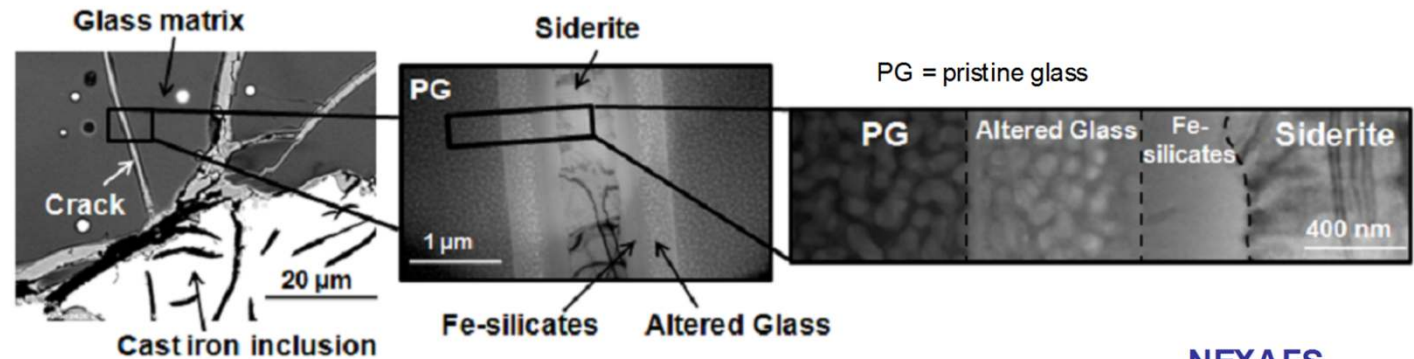


6 O @ 2.09 Å
6 Si @ 3.63 Å
1 Ca @ 3.32 Å

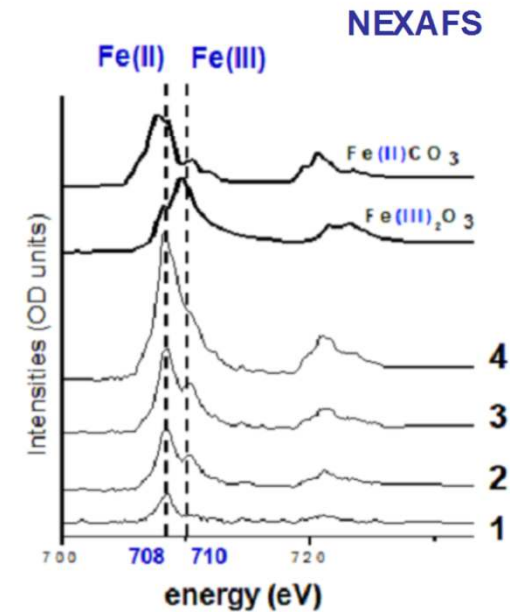
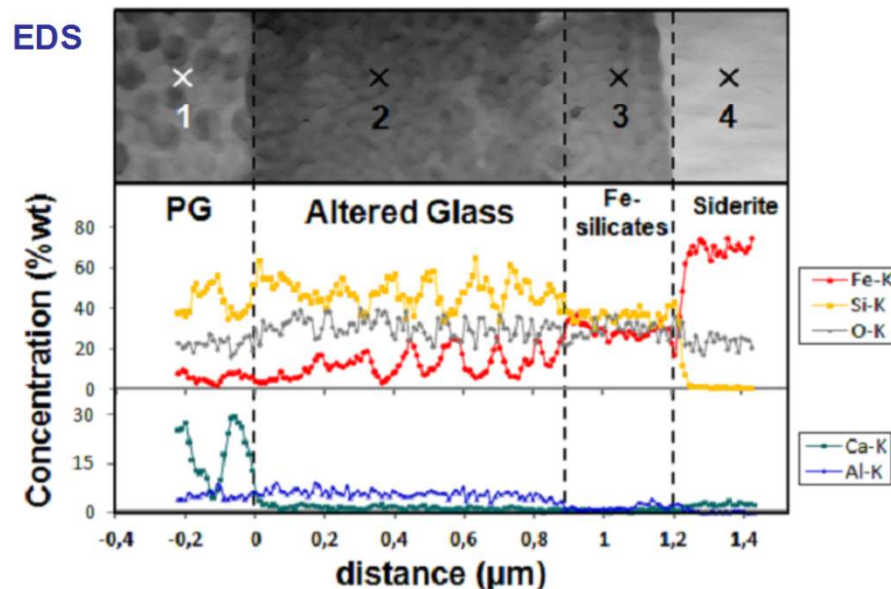


STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy)

- Sonde locale couplant analyses EDS et NEXAFS (XANES basse énergie)
- Lame mince résolution spatiale $\Delta x \sim 20\text{-}30 \text{ nm}$
- Mesure sur synchrotron \Rightarrow proposal pour allocation temps de faisceau



- Formation ferrosilicate à la surface du gel
- Gel enrichi en Fe
- Verre sain: Fe^{2+}
- Gel et ferrosilicate: mélange $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$



Solid State NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

- Matériau sous forme de poudre
 - Noyau d'intérêt pour altération des verres : ^1H , ^7Li , ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{43}Ca , ^{95}Mo
 - Milieux organiques: ^{13}C , ^{15}N
 - Attention aux éléments paramagnétiques
-
- Nécessité d'enrichir les matériaux pour ^{17}O , ^{43}Ca , ^{95}Mo (^{29}Si selon information recherchée)
Verre enrichi → structure verre
Lixiviant enrichi → structure gel

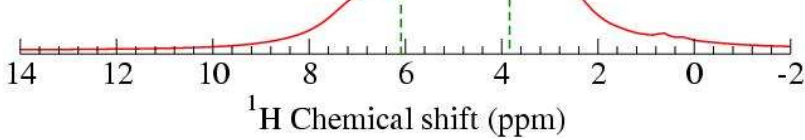
HETCOR NMR (HETeronuclear CORrelation NMR)

HETCOR ($^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$)

^1H MAS NMR

OH ^1H MAS NMR peak at ~6 ppm
 H_2O ^1H MAS NMR peak at ~3.5 ppm

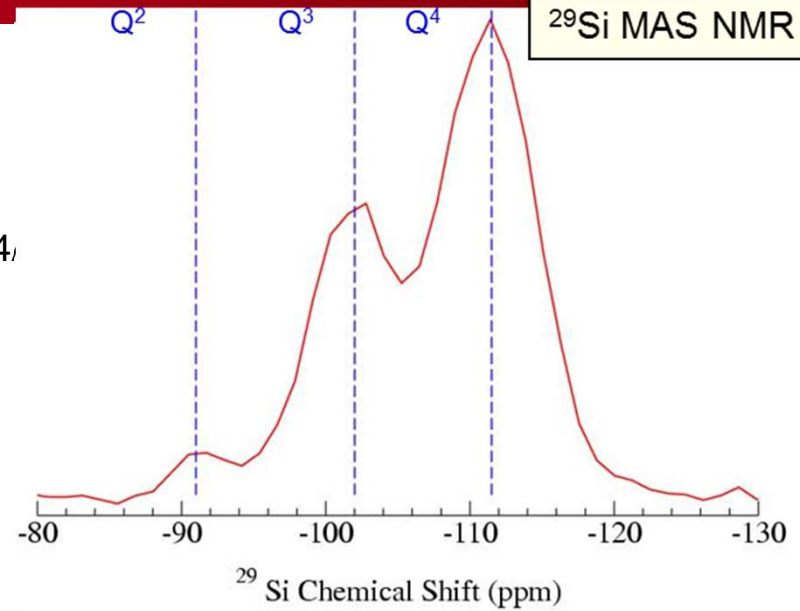
$65\text{SiO}_2\text{-}17\text{B}_2\text{O}_3\text{-}14\text{Na}_2\text{O-}4\text{H}_2\text{O}$
 Alteration 90°C – pH 1



$B_0 = 12\text{ T}$

H_2O ^1H MAS NMR peak at ~3.5 ppm
 OH ^1H MAS NMR peak at ~6 ppm

Correlation between various protons and silicon species on a 2D map



^{29}Si MAS NMR

