

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

RELATIONS COMPOSITION CHIMIQUE - STRUCTURE - DURABILITÉ CHIMIQUE

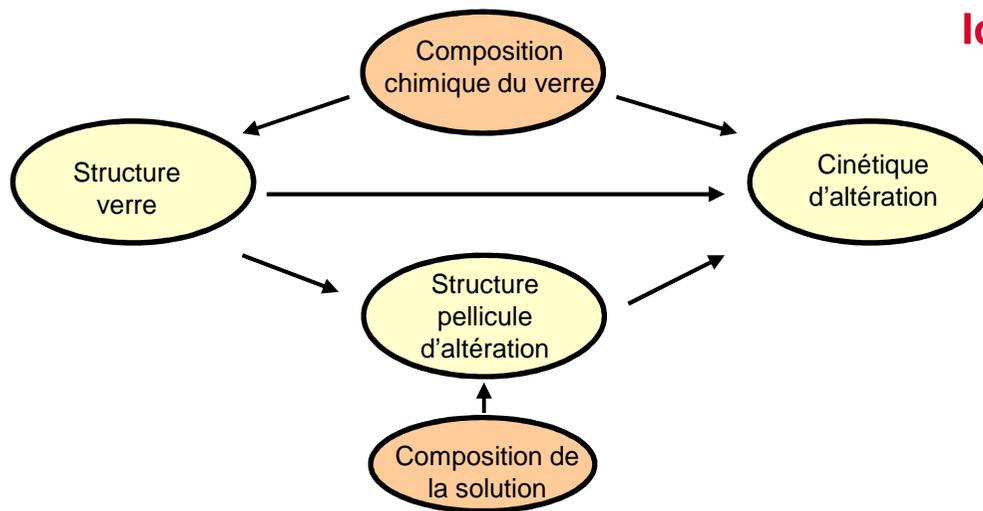
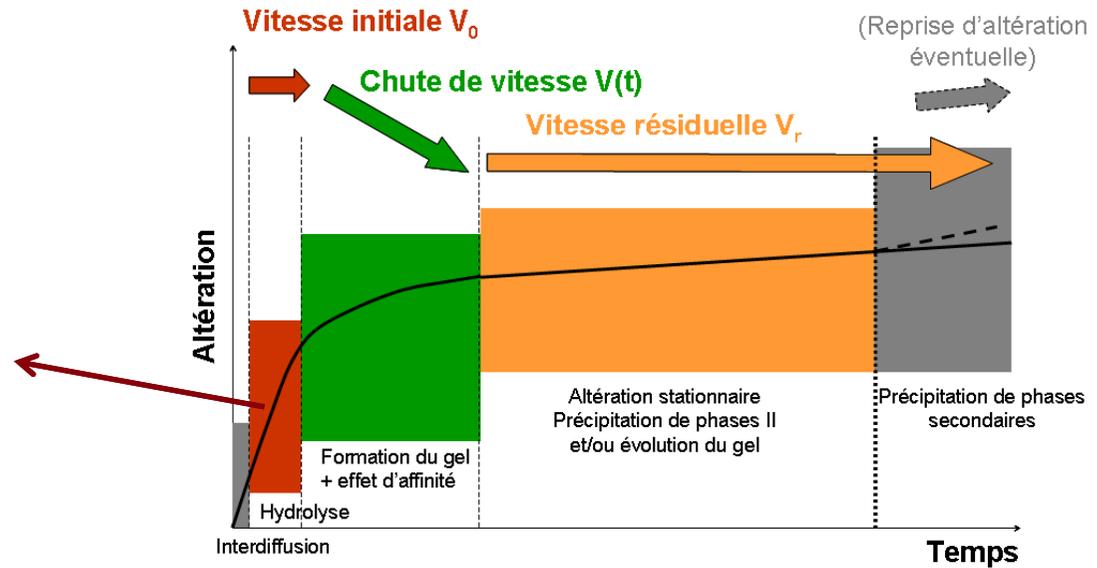
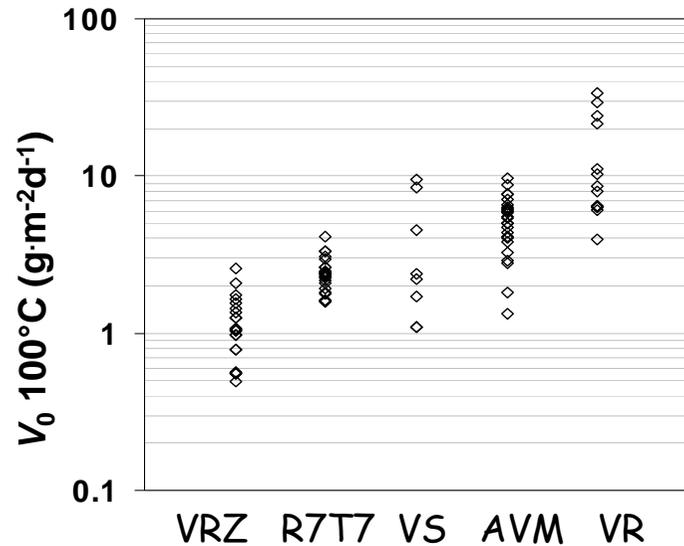
Frédéric ANGELI

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

*Atelier "Altération des verres industriels :
Concepts, méthodologies et cas d'études"*

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU VERRE ET DE LA SOLUTION SUR LA VITESSE INITIALE D'ALTÉRATION

Vitesse d'hydrolyse du réseau silicaté



Identification des mécanismes d'altération

- Effet de la **composition du verre** (interactions modificateurs et formateurs)
- Effet du **pH**
- Effet des **éléments en solution**

Verres complexes (une trentaine d'oxydes) :

→ effets de composition étudiés à partir de plans d'expériences (~ 30 verres)

Variables	Gammes de variation du plan d'expérience
SiO ₂	41,9 - 51,7
B ₂ O ₃	11,9 - 16,5
Na ₂ O	8,1 - 12,3
Al ₂ O ₃	3,6 - 6,6
CaO	3,5 - 4,8
ZnO	2 - 3,5
NiO + CoO	0,05 - 1,1
Fe ₂ O ₃	0,05 - 4,5
MoO ₃	0,8 - 3
ZrO ₂	1,2 - 3,7
Reste PF (Mn, Sr, Y, Ag, Cd, Sn, Te, Cs, Ba, Ce, Pr, La, Nd)	1,7 - 13
Platinoïdes (Ru, Rh, Pd)	0,7 - 3,1

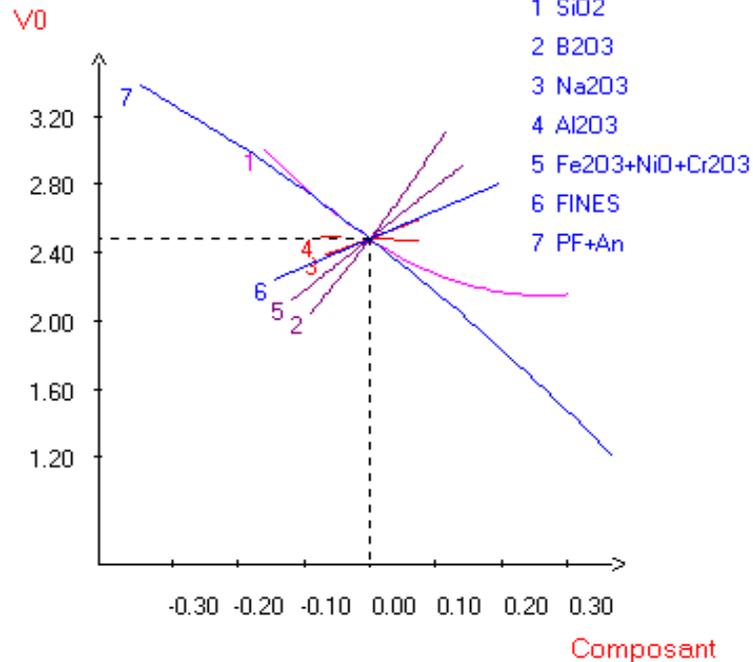
Contraintes relationnelles

SiO₂+B₂O₃+Al₂O₃ > 60%
 8,5 < ZrO₂ + MoO₃ + PF(sans Zr,Mo) + Platinoïdes < 19.2
 0,206 < (MoO₃ / 48,75% de reste PF)
 0,227 < (Platinoïdes / 48,75% de reste PF)
 Somme des variables = 97,41 %
 Somme des constantes = 2,59 %

Etude de l'effet des constituants majeurs :

- ✓ 12 variables (dont 2 avec regroupements d'éléments)
- ✓ des constantes et des contraintes sur certains éléments

Sensibilité des composants autour de leur valeur moyenne



→ Loi statistique sur le V_0 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)

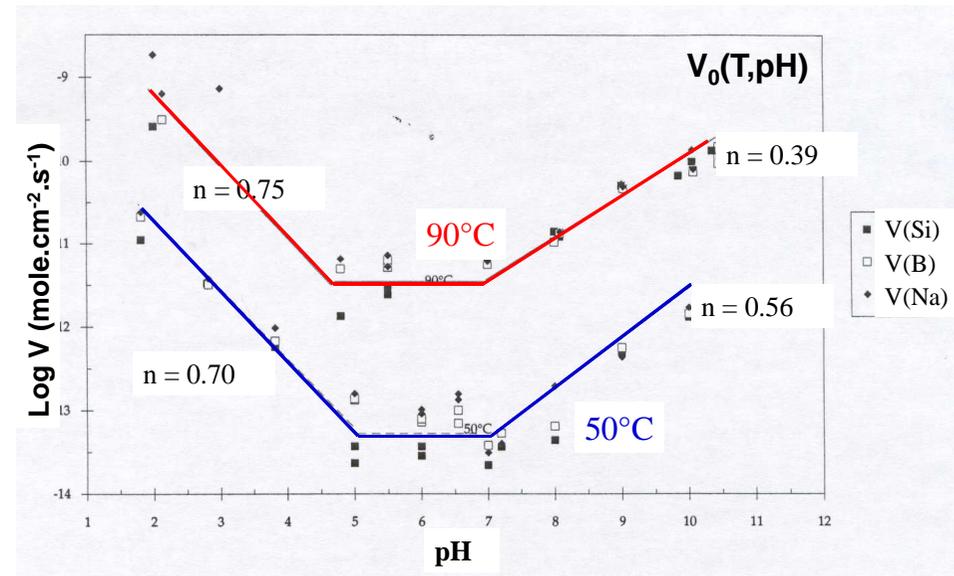
$$V_{0-100^\circ\text{C-pH}} (\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{j}) = 43,6 \cdot \text{Si} + 189,8 \cdot \text{B} + 30,5 \cdot \text{Na} + 15,2 \cdot \text{Al} + 7,21 \cdot \text{Fe} - 1,3 \cdot \text{FI} - 43,43 \cdot \text{PF} - 447,6 \cdot \text{Si} \cdot \text{B} - 152,4 \cdot \text{Si} \cdot \text{Na} - 81,07 \cdot \text{Si} \cdot \text{Al} - 78,65 \cdot \text{Si} \cdot \text{Fe} - 73,35 \cdot \text{Si} \cdot \text{FI} - 19,76 \cdot \text{Si} \cdot \text{PF} + 115,4 \cdot \text{B} \cdot \text{Na} - 186,2 \cdot \text{Na} \cdot \text{Al}$$

Nombreuses interactions entre éléments

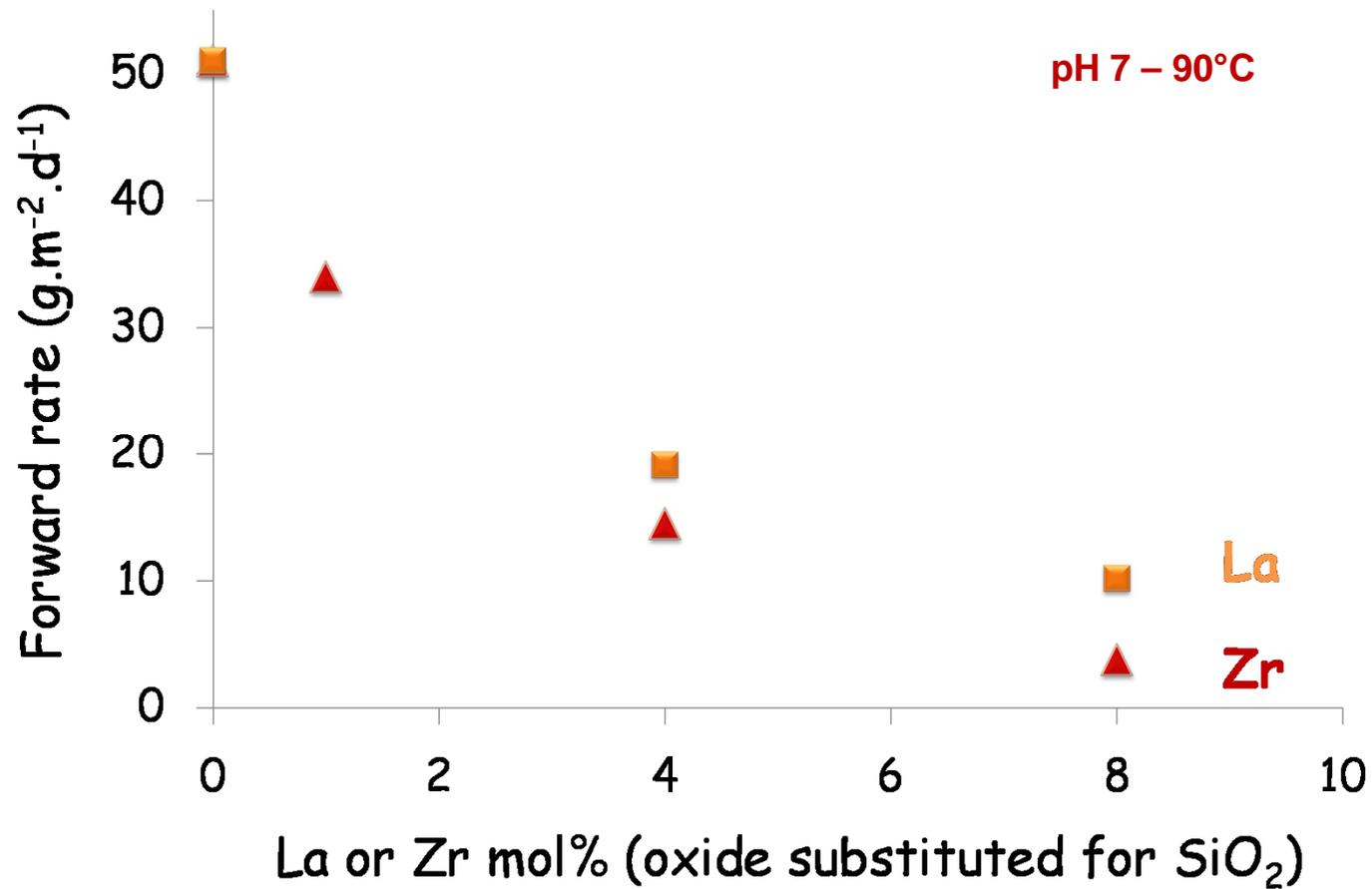
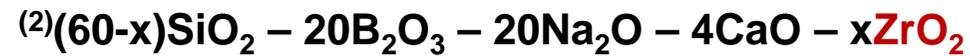
→ le comportement d'un élément ne peut pas être considéré de manière indépendante

Compréhension fine du couplage entre les compositions du verre et de la solution :

→ verres modèles simplifiés



ANALOGIES MODIFICATEURS-FORMATEURS COMPARAISON La-Zr



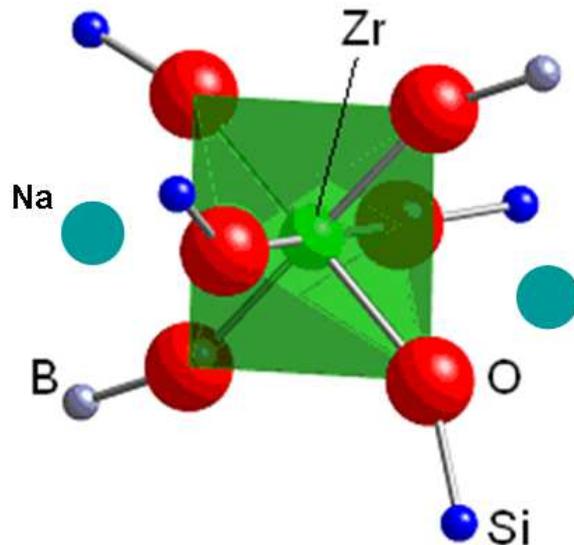
(1) Molières E., Angeli F., Jollivet P., Charpentier T., Majérus O., Gin S., de Ligny D., Spalla O., Barboux P., *IJAGS* 4 (2013)

(2) Bergeron B., Galois L., Jollivet P., Angeli F., Charpentier T., Calas G., Gin S., *J. Non Cryst. Sol.* 356 (2010)

ANALOGIES MODIFICATEURS-FORMATEURS COMPARAISON La-Zr

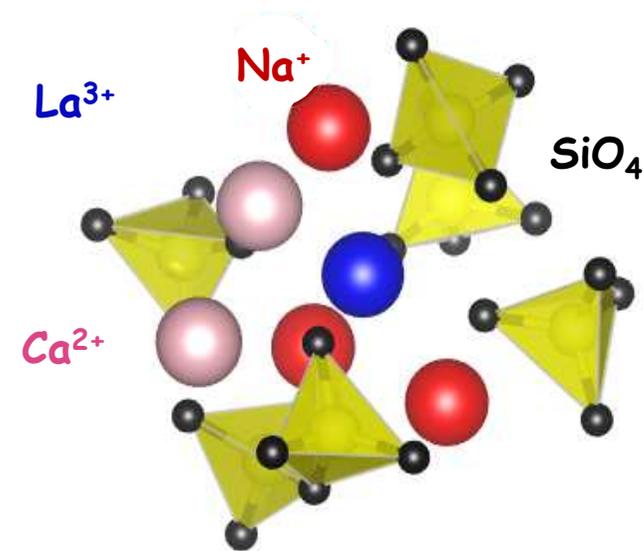
(1) EXAFS (seuil K du Zr) - XANES (seuil $L_{2,3}$ du Zr)

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



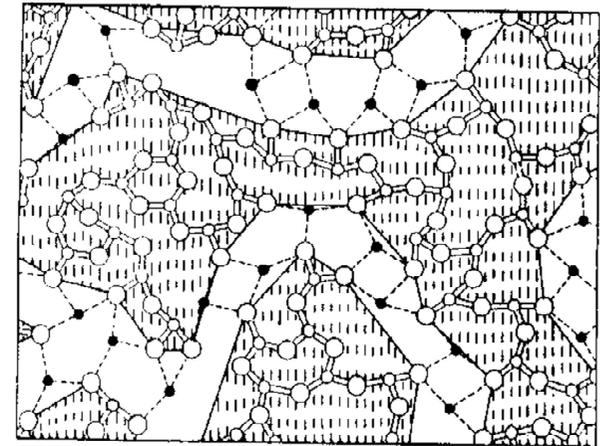
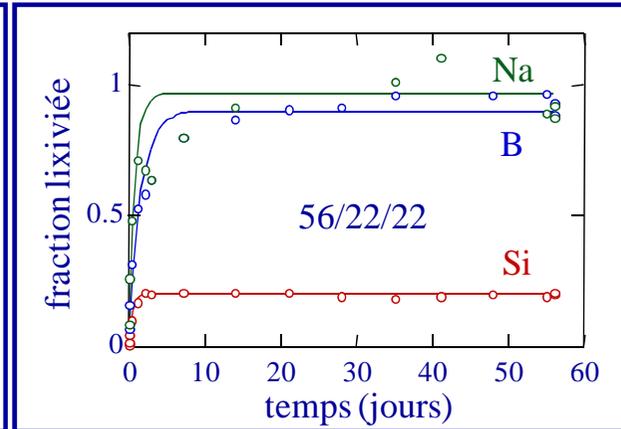
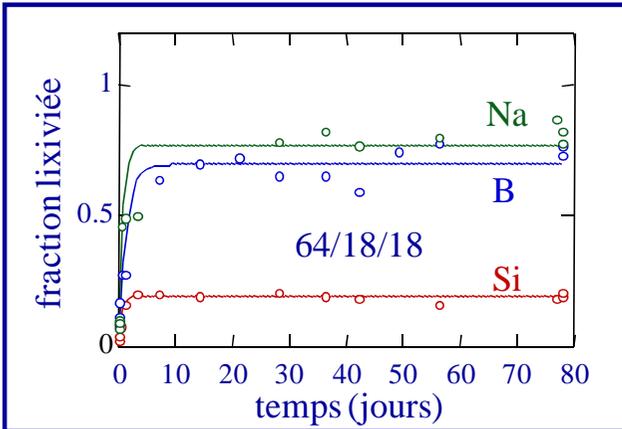
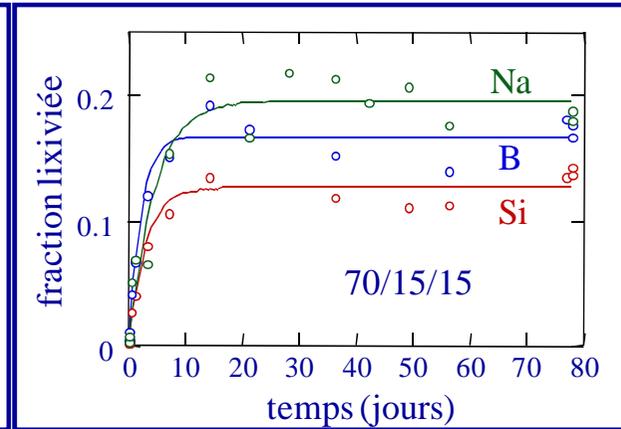
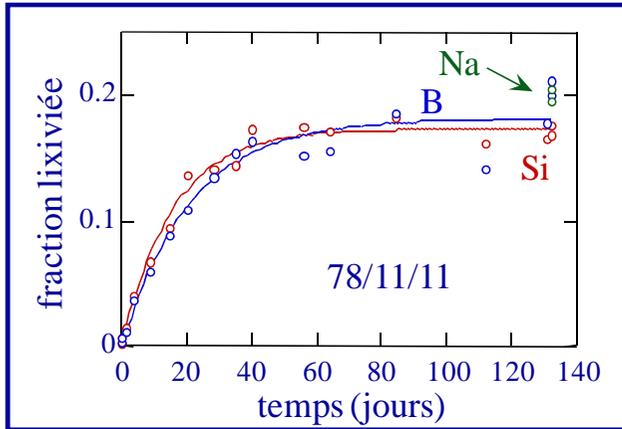
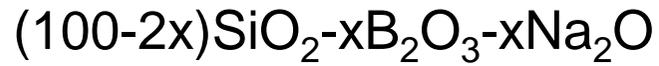
(2) RMN MQMAS ^{17}O

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



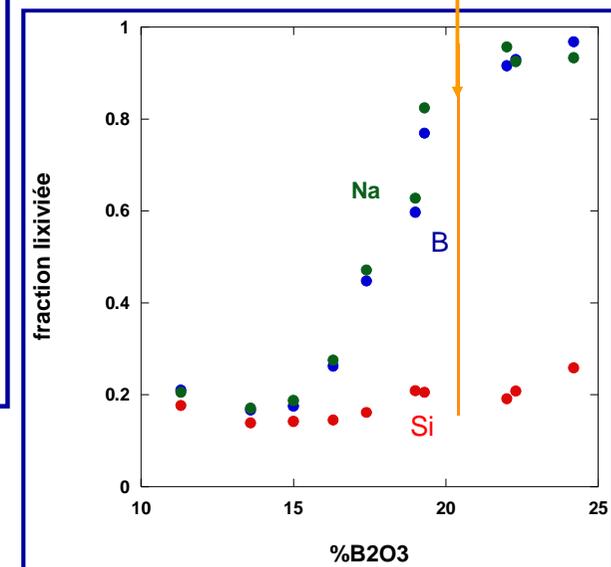
(1) Jollivet P., Calas G., Galois L., Angeli F., Bergeron B., Gin S., Ruffoni M.P., Trcera N., *J. Non Cryst. Sol.* 381 (2013)

(2) Angeli F., Charpentier T., Molières E., Soleilhavoup A., Jollivet P., Gin S., *J. Non Cryst. Sol.* 376 (2013)



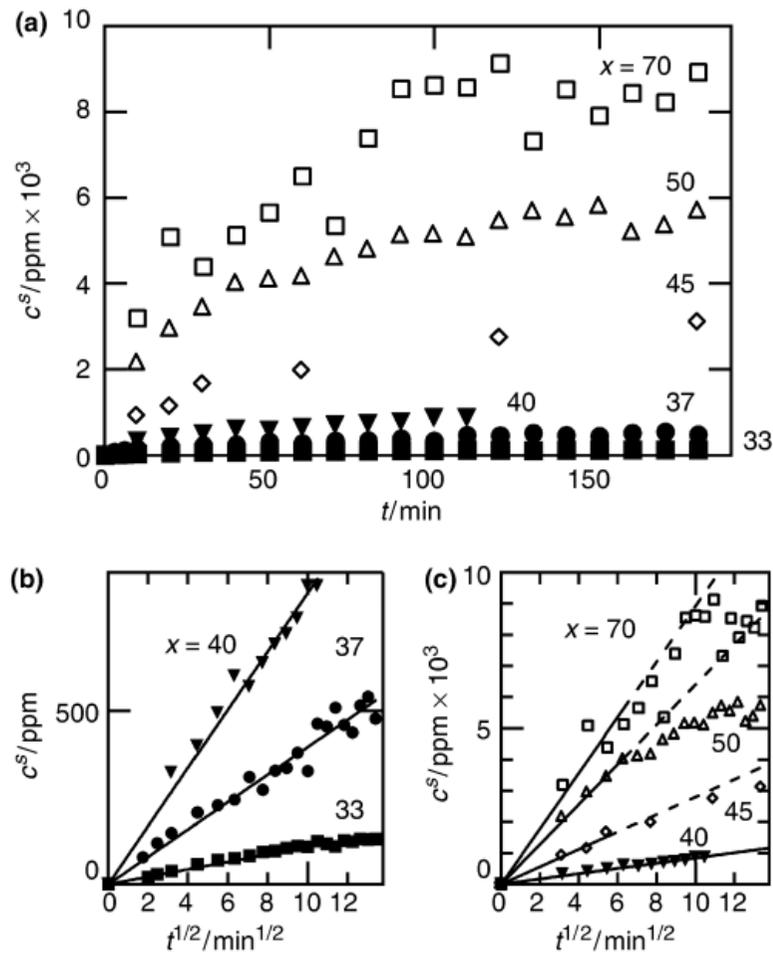
Greaves, JNCS 71 (1985)

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

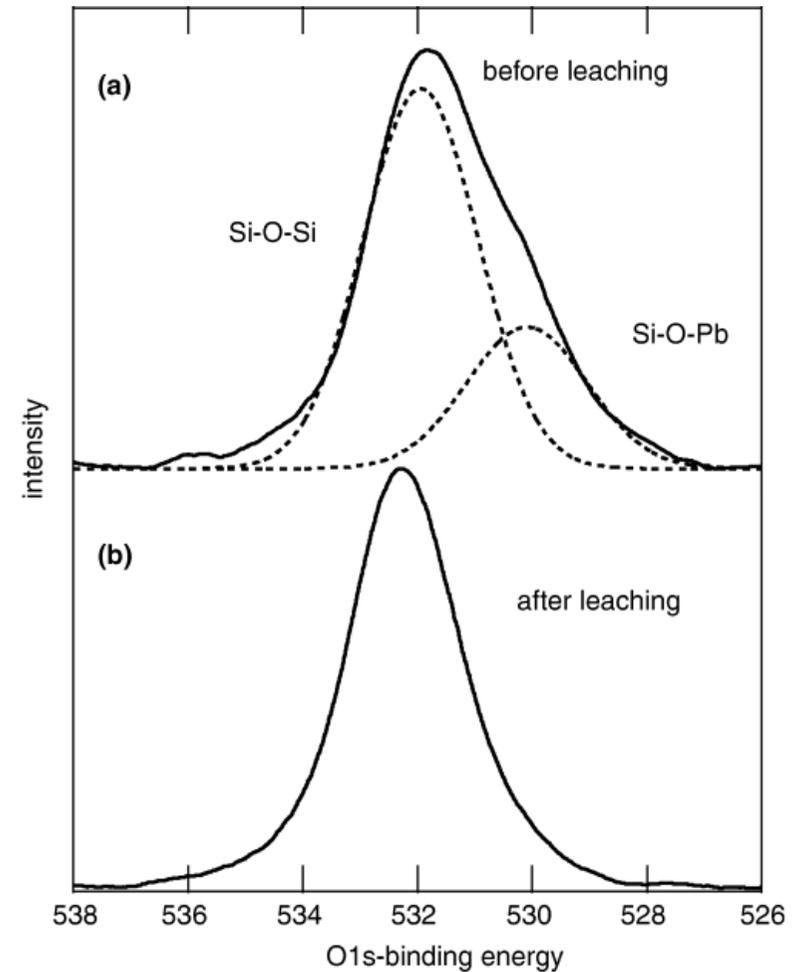


$(100-x)\text{SiO}_2 - x\text{PbO}$ (x : 25 à 70 mol%), 40°C – 3h – 0,1N HNO_3

2 régimes d'altération suivant les teneurs en Pb

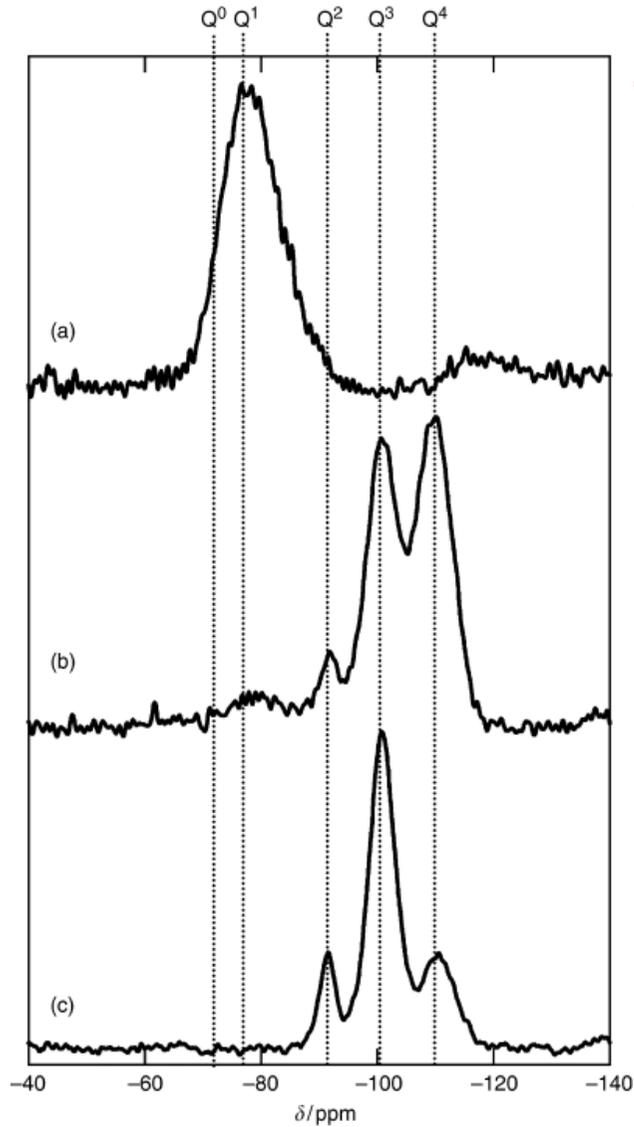


Faibles teneurs : régime diffusif



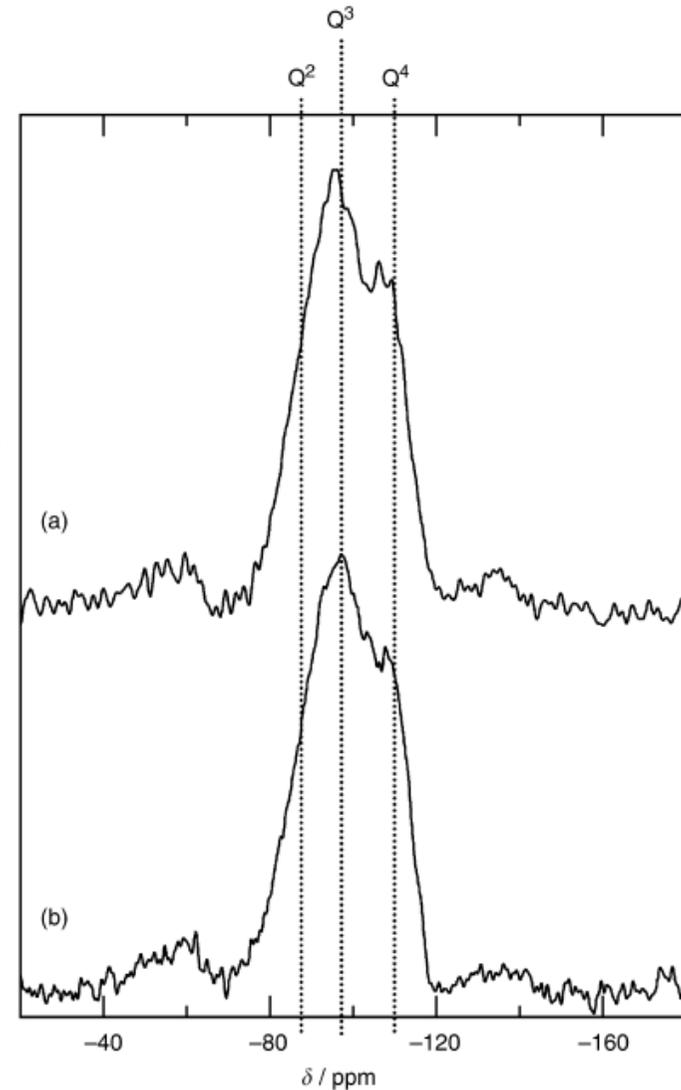
Spectres XPS pour $x=25$ avant et après altération 3h

*Mizuno et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005)



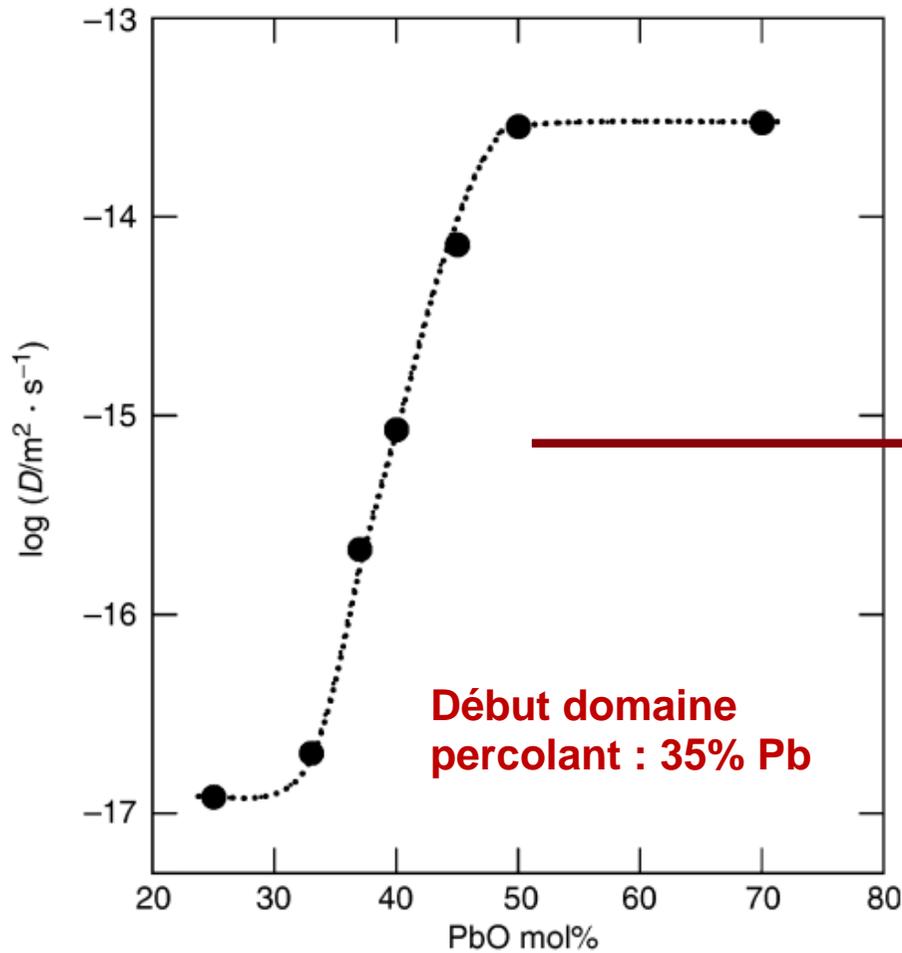
70% PbO :
Formation d'une
couche d'altération

33% PbO :
Pas de couche
d'altération

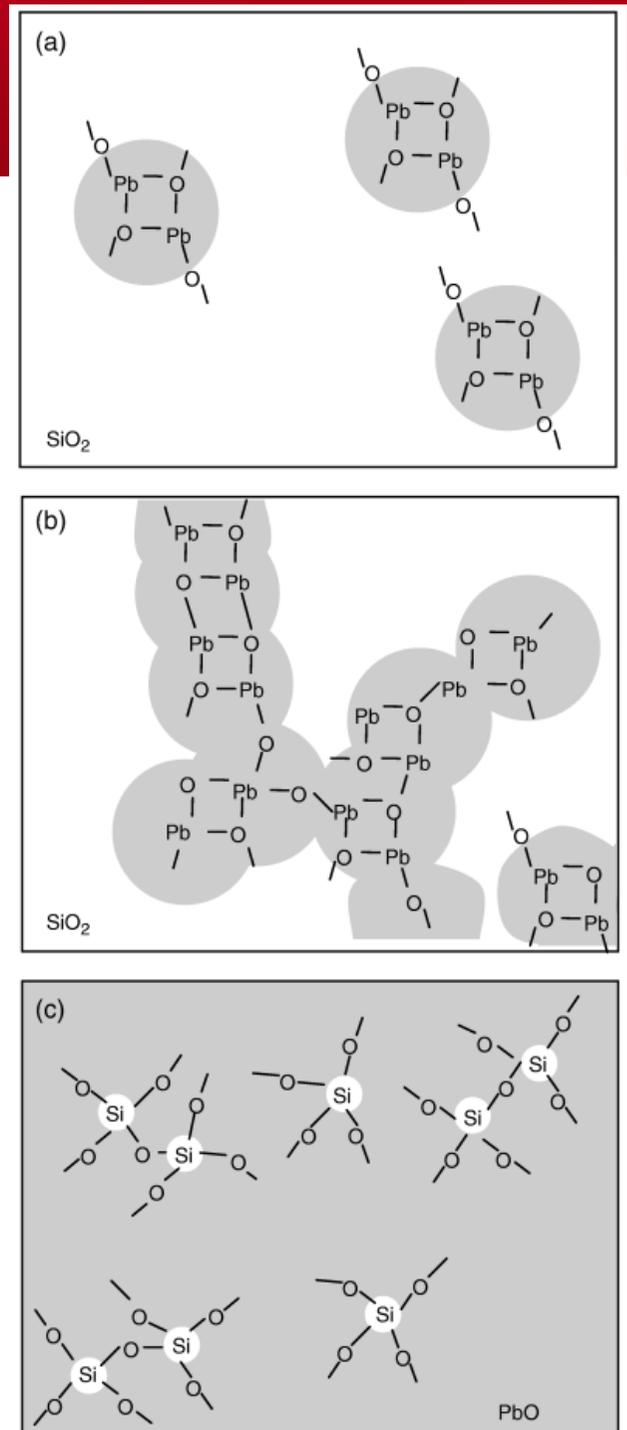


Spectres RMN ^{29}Si de $30\text{SiO}_2 - 70\text{PbO}$ (a) avant et (b) après altération (c) ^{29}Si RMN CP-MAS

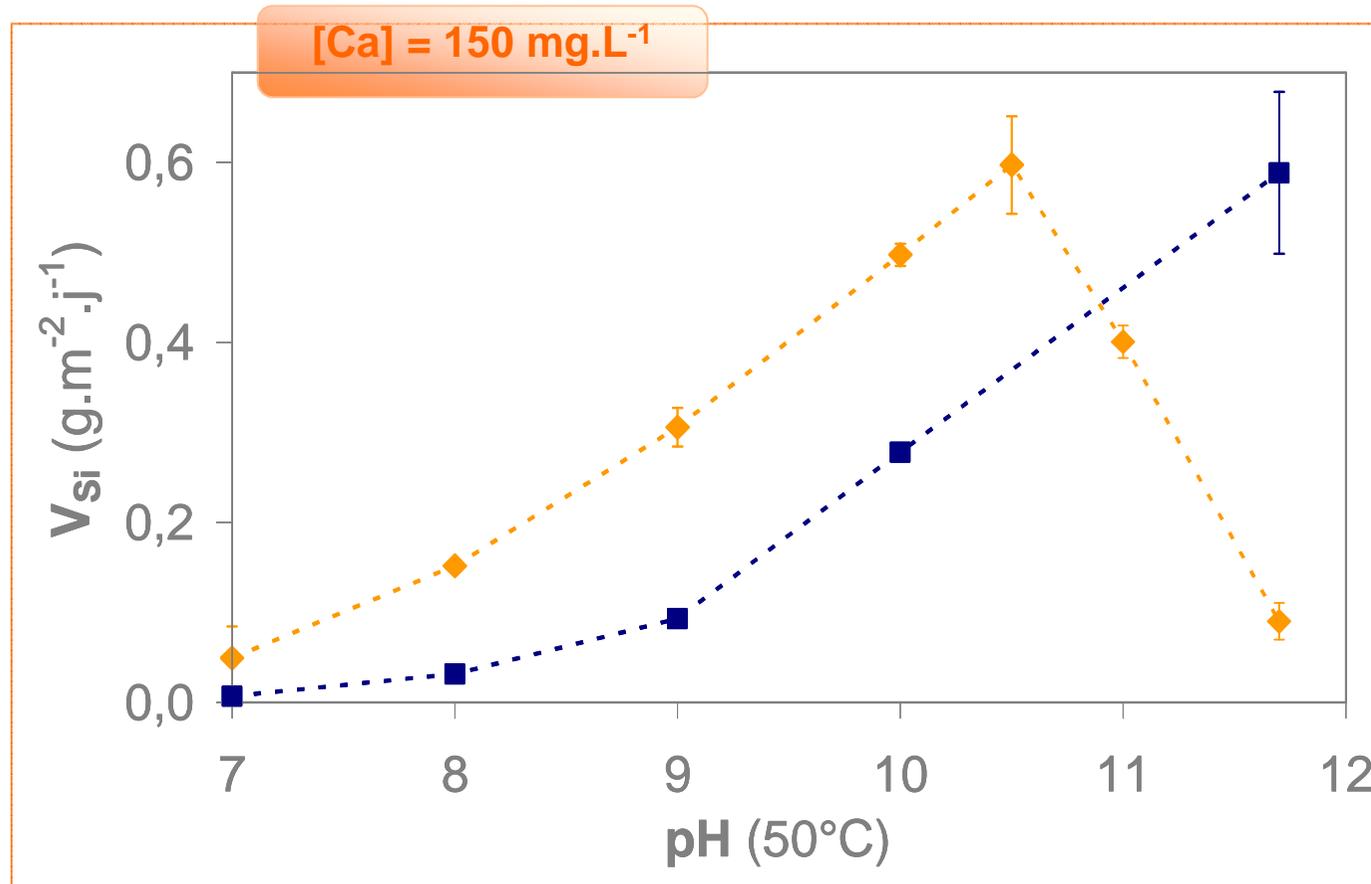
Spectres RMN ^{29}Si de $67\text{SiO}_2 - 33\text{PbO}$ (a) avant et (b) après altération



Coefficients de diffusion de Pb^{2+} dans $xPbO-(100-x)SiO_2$ (40°C in 0.1N HNO_3)

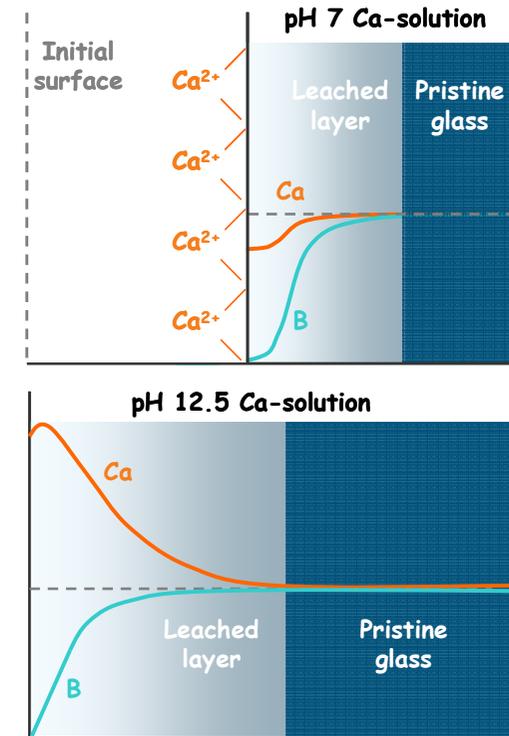
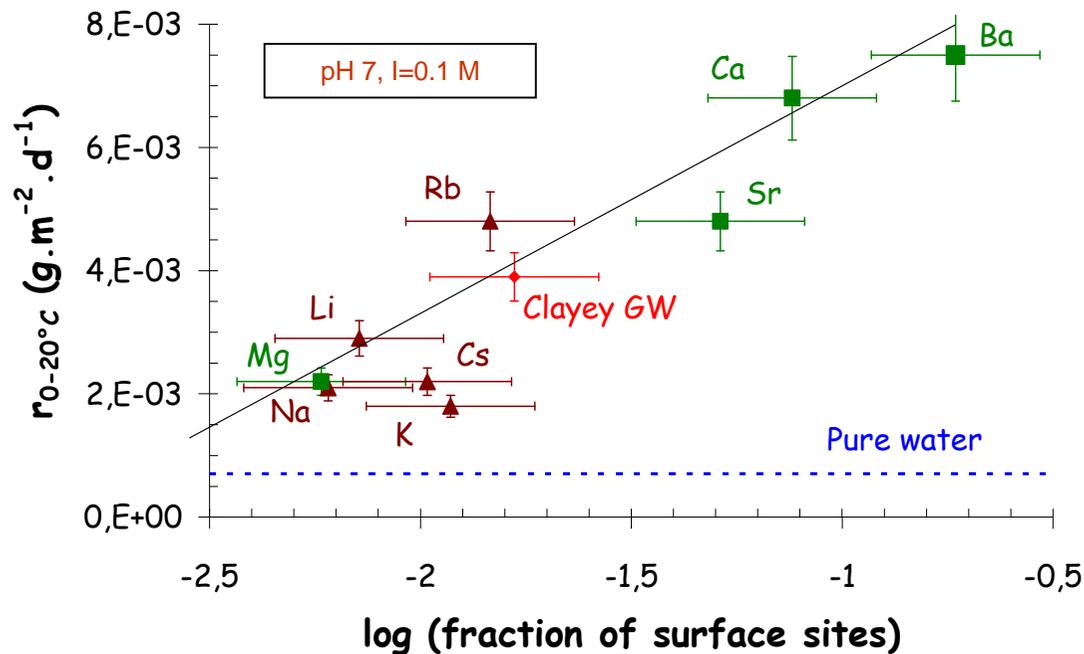


EFFET DU CALCIUM EN SOLUTION



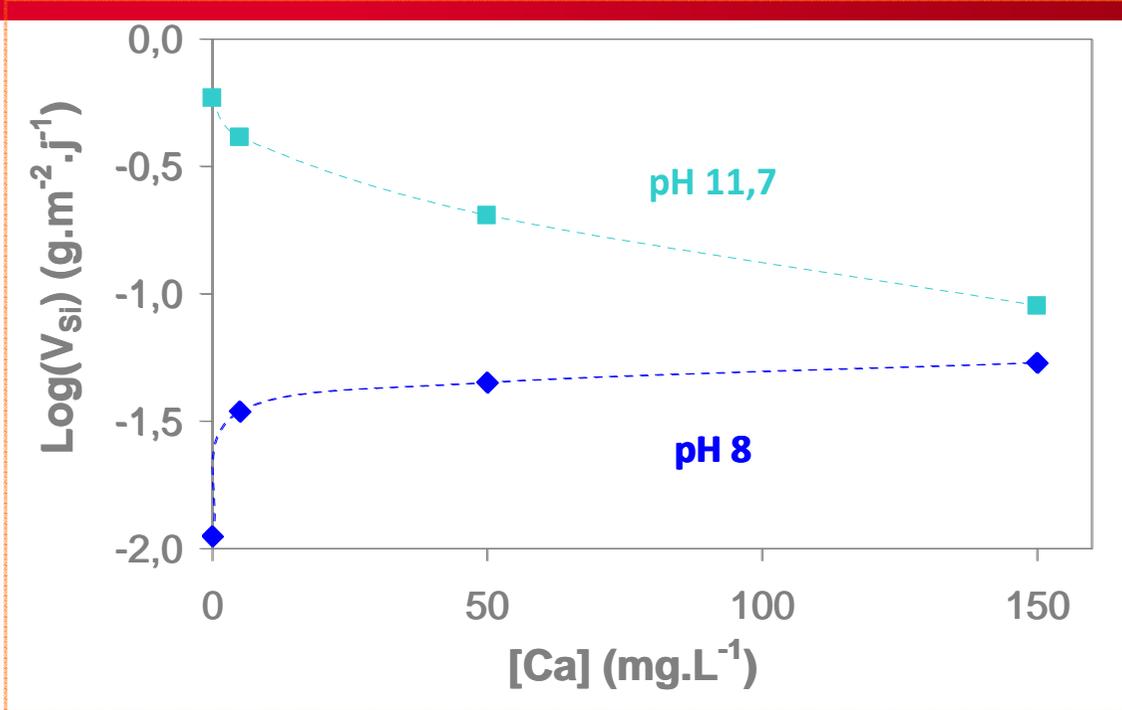
- pH proches neutralité : V_0 augmente
- pH fortement basique : V_0 diminue
- V_0 équivalent avec et sans Ca en solution à pH ~ 11

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**

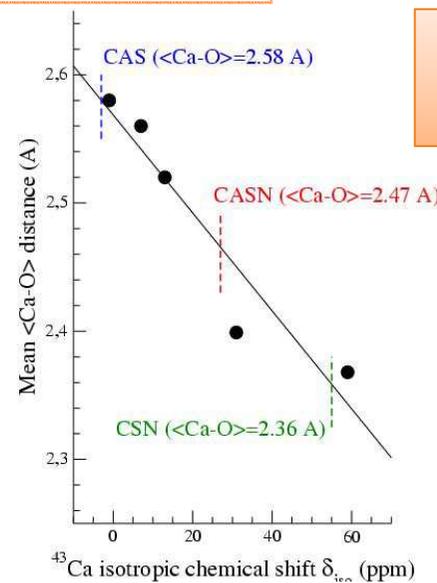
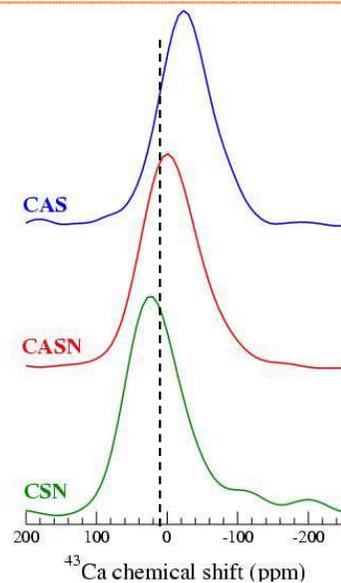
▪ **pH basique :**
 - **diminution** continue de V_{Si}
 → **mécanisme volumique**

Mercado-Depierre S., Angeli F., Frizon F., Gin S., *JNM 441 (2013)*

60SiO₂-20Al₂O₃-20CaO
 Ca compensateur

60SiO₂-10Na₂O-10Al₂O₃-20CaO

60SiO₂-20Na₂O-20CaO
 Ca modificateur



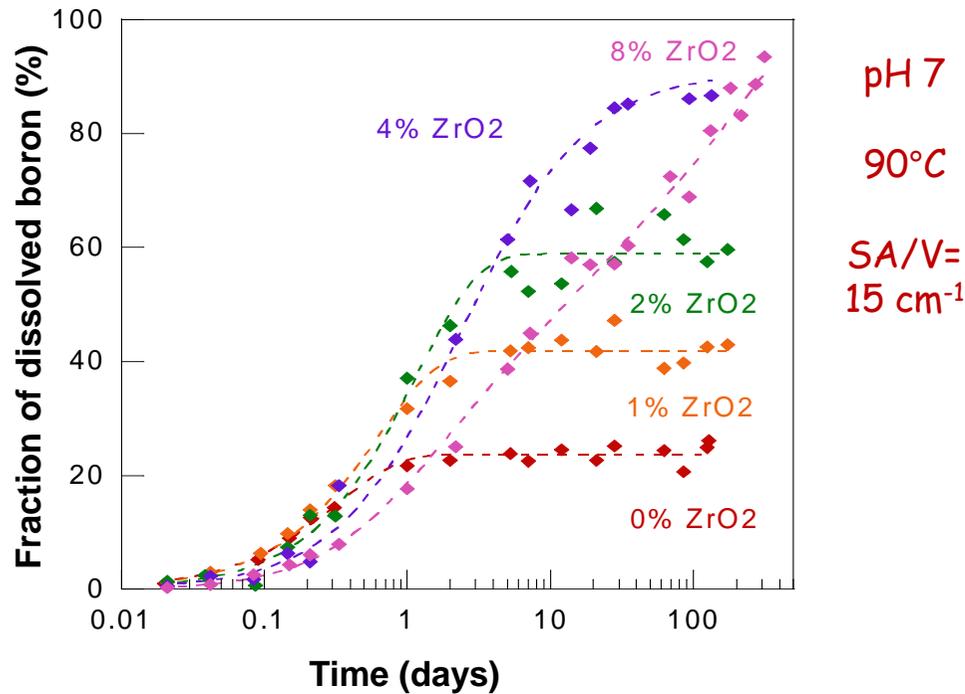
Suivi de l'environnement local du calcium par RMN du ⁴³Ca

Angeli F., Charpentier T., Gaillard M., Jollivet P., *Chem. Phys. Lett. 440 (2007)*

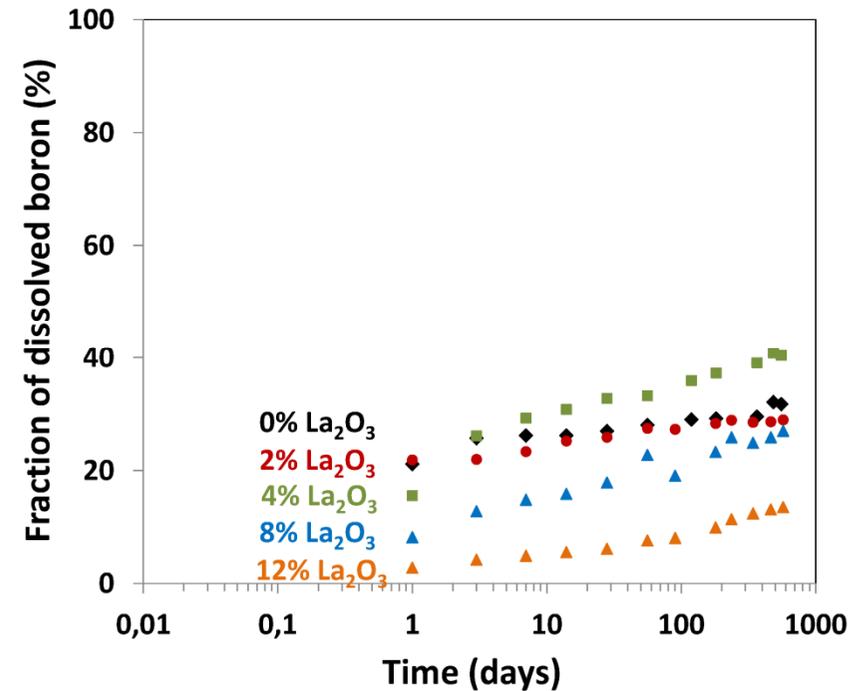


Pas de relation entre la vitesse initiale et la vitesse à long terme

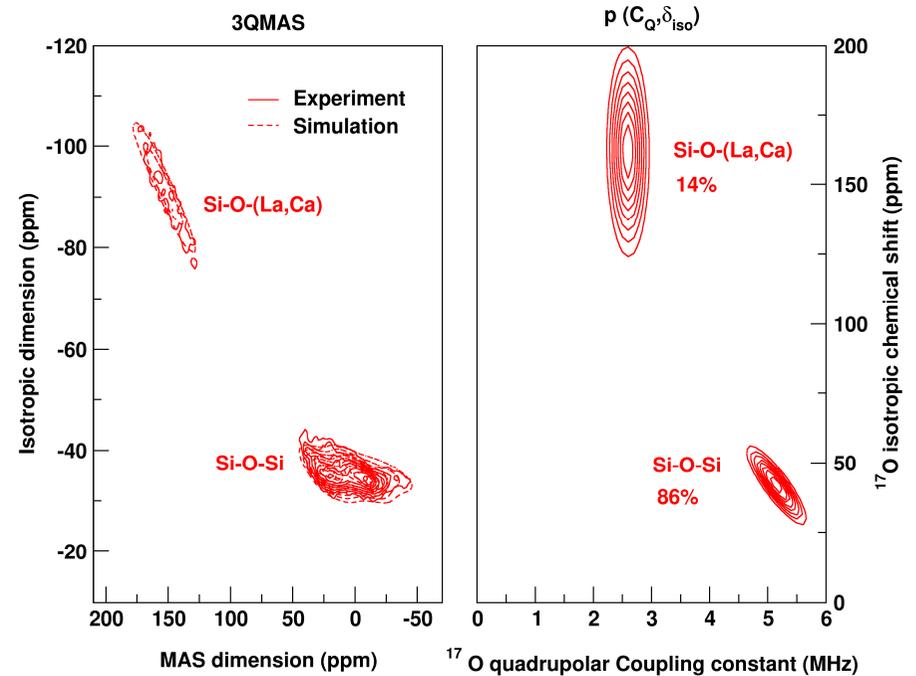
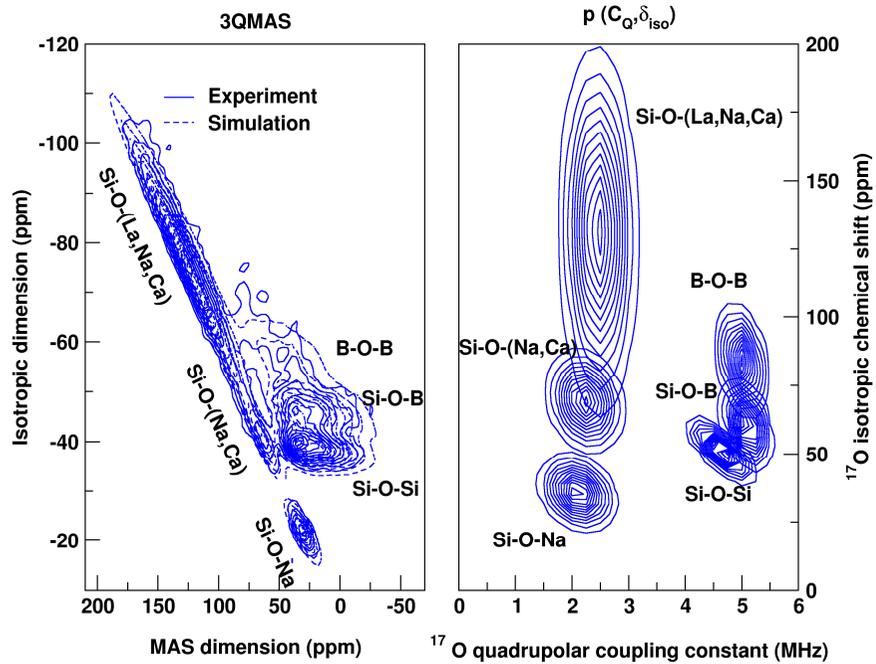
Cailleteau et al. (2008), Nature Materials 7



Molières et al. (2013), IJAGS 4



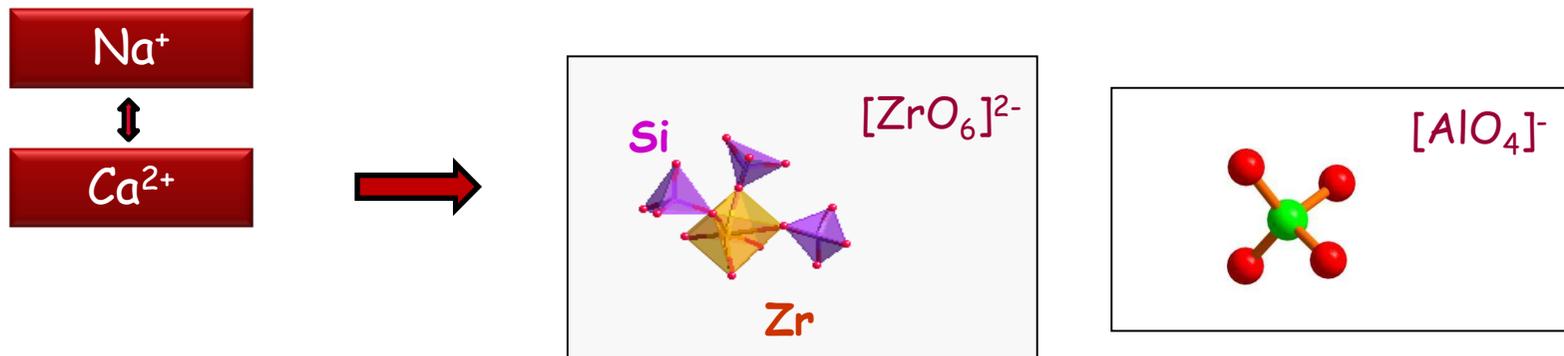
La réorganisation de la pellicule d'altération est plus favorable en présence de lanthane que de zirconium



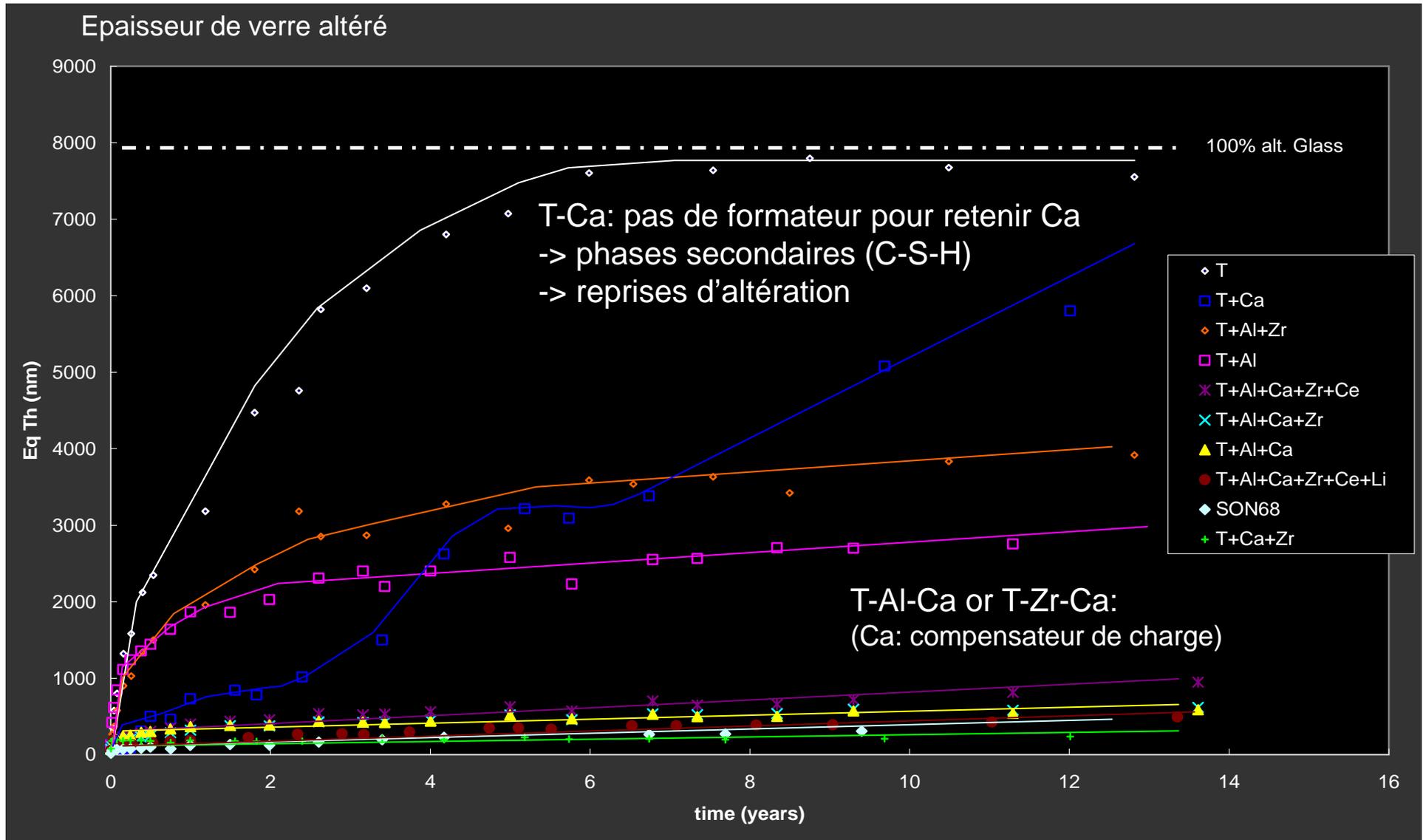
- ❑ Sites d'échange entre le verre et la solution (hydrolyse-recondensation du La)
- ❑ Organisation structurale :
 - réseau Si-La : relâchement NBO-Na, NBO-Ca, B
 - Ca partiellement retenu avec La

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



Effet de la composition du verre

- ❑ **Importance des interactions entre éléments**
(un élément ne peut pas être considéré indépendamment des autres)
- ❑ **Couplages entre composition du verre et de la solution d'altération à considérer**
(un même élément peut avoir un comportement opposé suivant les conditions d'altération)
- ❑ **La structure du verre et du gel peuvent directement influencer les cinétiques**
(associations entre formateurs et modificateurs, percolation...)

Pas de modélisation des effets compo. mais des outils

❑ **Approches expérimentales :**

- Protocoles d'altération : *P. Frugier*
- Caractérisation des pellicules d'altération : *P. Jollivet*
- Analyse des solutions : *F. Bouyer*
- Applications aux verres industriels : *L. Marchetti*

❑ **Approches de modélisation :**

- Simulations atomistiques et géochimiques : *Y. Minet*