

APPLICATION DE LA TECHNIQUE DES COUPES A L'ULTRAMICROTOME A LA  
CARACTERISATION DE L'ALTERABILITE DES VERRES NUCLEAIRES

J.L. NOGUES\*, J.H. THOMASSIN\*\*, J.C. TOURAY\*\*

\* Commissariat à l'Energie Atomique - France  
\*\* Université d'Orléans - France

---

· Congress on glass and water  
Brussels (Belgium)  
CEA-CONF--7406

14-15 Jun 1984

DIFFUSION

MM. BONNIAUD  
BERNIER  
BOEN  
BOUSQUET  
CARTIER  
Melle COMPAGNON  
MM. FAUGERON  
HERY  
JACQUET - FRANCILLON  
JOUAN  
LADIRAT  
LAUDE  
MAZOYER  
MESTRE  
MONCOUYOUX  
NOGUES  
PACAUD  
RANGER  
SOMBRET  
Mme TAVERNAUX  
MM. TERKI  
VERNAZ

SDHA/DOC (4 ex)  
DRDD/CIDN Cadarache (2 ex)

# APPLICATION DE LA TECHNIQUE DES COUPES A L'ULTRAMICROTOME A LA CARACTERISATION DE L'ALTERABILITE DES VERRES NUCLEAIRES

---

J.-L. NOGUES\*, J.-H. THOMASSIN\*\*, J.-C. TOURAY\*\*

\* SDHA/SEMC, CEN-VALRHO - BP 171 30205 Bagnols/Cèze (France)

\*\* ERA n° 601 du CNRS - Ecole Supérieure de l'Energie et des Matériaux, Université d'Orléans F-45046 Orléans Cedex (France)

## 1 INTRODUCTION :

Au cours de ces dernières années, les recherches sur la corrosion des verres, et en particulier des verres de confinement des produits de fission, ont fait apparaître l'importance de la pellicule d'altération qui se développe à la surface de ces matériaux lorsqu'ils sont mis au contact d'une solution. L'étude de la genèse et du développement de ces couches de surface permet de progresser dans la compréhension des mécanismes régissant la corrosion des verres. C'est dans ce but que nous nous sommes attachés à trouver des moyens d'analyse permettant de mieux connaître et de caractériser la structure et la composition chimique de ces couches de corrosion.

Parmi toutes les méthodes d'analyse de surface que nous avons utilisées : IRRS, AUGER, SIMS, ESCA, techniques nucléaires (1-3), la microscopie électronique à transmission (MET) sur coupes minces obtenues par ultramicrotomie s'est révélée être une des plus complètes.

Nous avons appliqué cette technique d'analyse de surface à l'étude de la lixiviation de verres utilisés dans l'industrie nucléaire pour le confinement des déchets radioactifs de haute activité (4).

## 2 METHODES :

### 2.1. Protocole expérimental :

Les quatre compositions de verre que nous avons utilisées sont : (tableau 1)

- LWR2 : cette composition correspond à un "verre école" à teneur moyenne en oxydes de produits de fission et d'actinides
- R7T7 : cette composition est actuellement celle du verre de référence retenue pour la vitrification, dans l'Atelier de Vitrification de LA HAGUE (AVH), des solutions de produits de fission du type "eau légère"

- Fritte R7T7 : ce verre permet après adjonction du calcinat des solutions de produits de fission d'obtenir la composition du verre de référence R7T7 (5)
- VV : nous avons également étudié l'altération du verre à vitre pour servir de point de référence et de comparaison du fait de sa durabilité chimique bien connue.

**N.B. :** Les verres LWR2 et R7T7 utilisés contenaient des produits de fission simulés (isotopes stables des isotopes réels), et n'étaient donc pas radioactifs.

Les verres LWR2, R7T7 et la fritte R7T7 ont été élaborés à 1200°C dans un creuset en platine, coulés dans des moules en graphite préchauffés, recuits et enfin découpés en échantillons de 25 x 25 x 7 mm de côté à l'aide d'une scie diamantée.

Le verre à vitre n'a pas été refondu et les échantillons ont été découpés directement dans une plaque du commerce. Tous les échantillons ont été polis à sec au papier 600 (SiC) sur les six faces, mesurés, lavés à l'éthanol dans un bain ultrasons et enfin pesés avant d'être mis en lixiviation.

Les tests de lixiviation ont été réalisés dans des conteneurs hermétiques en téflon placés dans une étuve afin de maintenir la température désirée. Les paramètres de lixiviation utilisés sont les suivants :

- conditions statiques
- solution d'attaque : eau bidistillée (pH initial = 5,8)
- température : 90°C
- SA/V : 0,5 cm<sup>-1</sup> (surface apparente de l'échantillon/volume de solution)
- durée des expériences : 91 jours (3 mois).

## 2.2 Méthodes d'analyse :

A l'issue des expériences, les échantillons et les lixiviats ont fait l'objet des études suivantes :

### - Analyse de surface des verres altérés :

Dans un premier temps, l'ensemble des échantillons a été analysé par microscopie électronique à balayage afin de préciser la morphologie de la surface de chacun d'eux.

Dans un deuxième temps, une coupe mince a été réalisée perpendiculairement à la surface de l'échantillon puis analysée par microscopie électronique à transmission avec microanalyse élémentaire en dispersion d'énergie et microdiffraction électronique.

La réalisation des coupes minces se fait en plusieurs étapes :

- a) enrobage de l'échantillon lixivié

- b) arrachement de la résine avec la couche d'altération et une petite partie de verre sous-jacent
- c) enrobage de la partie arrachée
- d) découpage à l'ultramicrotome de coupes ultraminces de quelques 500 angströms d'épaisseur (6).

Pour que la coupe obtenue soit parfaitement utilisable, il faut qu'elle présente une partie du verre sain sous-jacent à la pellicule d'altération pour que l'on soit certain d'avoir recoupé la totalité de celle-ci.

#### - Perte de masse et analyse des lixiviats :

Pour compléter les résultats des analyses de surface, les échantillons de verre ont été pesés après séchage afin de déterminer les pertes de masse consécutives à leur lixiviation, et les lixiviats ont été analysés par absorption atomique et par spectrométrie d'émission à torche à plasma.

### 3 RESULTATS :

Les résultats obtenus pour chacune des quatre compositions de verre étudiées sont rassemblés et discutés ci-après. Les analyses des solutions et les pertes de masse sont données dans le tableau 2 sous forme d'épaisseurs équivalentes de verre altéré, afin de mieux cerner le comportement différentiel des éléments analysés. Les données de la MET sont présentées sur les planches 1 à 4.

#### 3.1 Verre LWR2 (planche 1) :

L'examen MEB de l'échantillon massif après fracture montre une couche de surface uniforme (cliché a) dont l'épaisseur est d'une dizaine de microns. La partie externe de la pellicule d'altération est constituée sur une faible épaisseur de fines lamelles bien visibles sur le cliché b.

Lorsque la couche de surface est absente, par exemple au bord de la fracture de l'échantillon, on constate que le verre présente des cupules de dissolution (cliché a - repère 1).

Le cliché c de la planche 1 représente l'allure générale de la coupe mince et montre un dépôt relativement épais (environ 10 microns) qui s'est développé aux dépens du verre.

La discontinuité qui apparaît entre le verre (à gauche en noir) et la couche interne, ainsi que celle au sein de cette dernière proviennent de la préparation de la coupe mince.

L'étude détaillée de cette coupe peut être résumée de la manière suivante :

- le verre est en relation continue avec le verre hydraté qui constitue la couche interne, la frontière entre ces deux zones étant très franche

- le verre hydraté est amorphe et son épaisseur est d'environ 9 microns
- sur la partie externe de la pellicule d'altération, on observe une couche lamellaire épaisse d'environ 0,3 micron, dont la section montre la finesse de l'organisation cristalline (cliché d). Des clichés de microdiffraction électronique ont été obtenus avec notamment des réflexions 00 $\ell$  de phyllosilicates ( $d = 12$  angströms)
- les microanalyses X réalisées dans cette couche externe ont montré que les lamelles contenaient Si, Ca, Mn, Fe et Ni dans des proportions compatibles avec une smectite de la famille des palygorskites (argiles ferrifères).

Les résultats des analyses de solution, tableau 2, sont en bon accord avec les analyses de surface. Pour B et Na, qui sont les meilleurs traceurs (avec les autres alcalins) de l'altération du verre, les épaisseurs trouvées sont d'environ 16 microns. Pour Si et Cs, elles sont du même ordre de grandeur que celle calculée à partir de la perte de masse de l'échantillon. Enfin, certains éléments comme Zr, Fe, Sr et Th ne passent pratiquement pas en solution et s'accumulent dans les couches de surface.

En résumé, pour le verre LWR2, le front d'hydratation est situé à environ 16 microns sous l'interface initiale. La pellicule d'altération, d'une épaisseur d'environ 10 microns, est constituée pour l'essentiel de verre résiduel hydraté et d'un précipité superficiel de palygorskite bien cristallisée d'une épaisseur de 0,3 micron. Cette pellicule est appauvrie en B, Na, Cs et Mo et enrichie en Zr, Fe, Sr, Th, Nd, Ce, La, Mn et Ni par rapport au verre sain.

### 3.2 Verre R7T7 (planche 2) :

Les analyses de surface en MEB sur échantillon fracturé montrent que la surface du verre est recouverte d'une fine couche dont l'épaisseur peut être estimée à un micron (cliché a). A plus fort grossissement, cette couche se révèle être constituée de lamelles développées perpendiculairement à la surface de l'échantillon (cliché b). Leur fragilité est illustrée par des figures d'écrasement bien visibles liées à la préparation de l'échantillon.

La vue générale en MET de la coupe mince (cliché c) montre très nettement la structure de l'ensemble verre-pellicule d'altération. L'épaisseur de cette dernière est voisine du micron et elle comporte trois parties bien visibles :

- Une couche interne amorphe de verre hydraté, en continuité avec le verre sain sous-jacent, d'une épaisseur d'environ 0,4 micron.
- Une fine couche intermédiaire située à la surface du verre hydraté et qui apparaît en foncé sur les clichés c et d. Sa faible épaisseur, inférieure à 0,05 micron, interdit d'en étudier la cristallinité et la composition chimique.

- Une couche externe lamellaire d'épaisseur voisine de 0,5 micron. Les lamelles sont cristallisées et fournissent des diagrammes de microdiffraction 00 $\ell$  correspondant à des phyllosilicates (d = environ 7,2 angströms).

L'analyse des profils chimiques (figure 1) relevés le long de la coupe par microanalyse X amène les conclusions suivantes :

- La concentration en Si diminue de l'intérieur (côté verre) vers l'extérieur de la couche de surface.

Il en est de même pour Ca qui disparaît complètement dans la couche pour réapparaître dans les lamelles sous forme de cation interfoliaire de minéraux argileux.

- Les concentrations en Fe et Al augmentent dans la pellicule d'altération et on remarque la présence de Zr et de terres rares. Dans la zone lamellaire, ils sont accompagnés de Ni et Zn (partie externe des lamelles).
- En associant aux microanalyses élémentaires les diagrammes de microdiffraction électronique, on peut rattacher les phyllosilicates observés aux berthiérines zincifères (serpentes).

L'analyse des lixiviats (tableau 2) a montré que certains éléments passent significativement en solution (Na, Li, Cs, B, Mo, Si); les épaisseurs équivalentes correspondantes sont de 1 à 1,5 micron. Pour d'autres éléments (Zr, Fe, Al, Th, U, Ce, Zn), l'épaisseur équivalente est quasiment nulle, car ces éléments restent fixés dans la pellicule de corrosion.

En résumé, pour le verre R7T7, le front d'hydratation est situé à environ 1,5 micron sous l'interface initiale. La pellicule d'altération, d'une épaisseur d'environ 1 micron, est constituée d'une couche interne de verre hydraté (0,4 micron), d'une couche intermédiaire indéterminée (inférieure à 0,05 micron) et d'une couche externe de berthiérine zincifère cristallisée (0,5 micron). Cette pellicule est appauvrie en B, Na, Cs, Li et Mo et enrichie en Al, Zr, Fe, Th, U, Ce, Zn et Nd par rapport au verre sain.

### 3.3 Verre "Fritte R7T7" (Planche 3) :

Les analyses au MEB (cliché a) montrent que la pellicule d'altération qui s'est développée à la surface de l'échantillon est constituée de deux couches : une couche externe lamellaire [1] recouvrant une couche d'aspect granuleux [2] reposant sur le verre [3]. L'épaisseur de la couche de surface est d'environ 4 microns. La couche externe paraît moins dense que la couche interne (cliché b); elle est formée d'un enchevêtrement de filaments ou de plaquettes donnant lieu localement à des excroissances micrométriques.

L'épaisseur de la pellicule d'altération révélée au MET sur coupes minces est également d'environ 4 microns. On distingue sur la coupe (cliché c) :

- le verre (en noir à gauche)
- le verre hydraté en continuité avec le verre sain sur une épaisseur d'environ 3 microns
- les lamelles (en section) qui se développent à l'extérieur de la pellicule de corrosion (cliché d) sur une épaisseur d'environ 1 micron.

Les variations de composition relevées sur les profils chimiques (figure 1) indiquent une décroissance régulière du Si et une augmentation corrélative de Al et Ca quand on se déplace du verre vers l'extérieur de l'échantillon. Par ailleurs, on note dans les lamelles une quantité notable de Zn.

Les lamelles ne présentent pas d'organisation cristalline très nette et d'après leur composition, elles pourraient être rattachées aux berthiérines zincifères et seraient donc comparables aux minéraux trouvés pour la composition R7T7.

Les analyses de solution révèlent un comportement du type de celui observé pour le verre R7T7, mais cependant moins marqué (tableau 2).

En résumé pour le verre "Fritte R7T7", le front d'hydratation est situé à environ 4 microns sous l'interface initiale, c'est-à-dire pratiquement à la base de la couche de verre hydraté détectée en microscopie électronique. La pellicule d'altération, d'une épaisseur d'environ 4 microns, est constituée d'une couche interne de verre hydraté (3 microns) et d'une couche externe de berthiérine zincifère cryptocristalline (1 micron). Cette pellicule est appauvrie en B, Na, Li et enrichie en Al, Zr, Zn (Ca) par rapport au verre sain.

#### 3.4 Verre à vitre (Planche 4) :

La vue générale en MEB de la surface de l'échantillon (cliché a) montre que la pellicule d'altération, d'environ 1 micron d'épaisseur, se compose de deux couches superposées : une couche interne finement lamellaire [1] partiellement recouverte d'une couche externe [2] composée de filaments et de plaquettes (cliché b). Sous cette double couche, la surface du verre [3] présente, comme pour la composition LWR2, des figures de corrosion très prononcées de forme hémisphérique et que nous avons appelées cupules de dissolution (cliché c - repère 1).

La réalisation de coupes minces à l'ultramicrotome a posé d'énormes problèmes à cause de la fragilité et du peu de cohésion de la pellicule d'altération. Le cliché d montre quelques particules de la couche disséminées dans la résine d'inclusion. L'analyse de ces fragments a montré, par l'existence de diagrammes de microdiffraction électronique, que la pellicule d'altération est cristallisée, comme les observations morphologiques semblaient l'indiquer.

Le fait que la pellicule d'altération n'ait pu être retrouvée dans son entier a interdit toute caractérisation approfondie de celle-ci aux points de vue chimique et textural.

Pour cette composition, les épaisseurs équivalentes calculées à partir des résultats des analyses du lixiviat montrent un taux de corrosion comparable à celui du verre "Fritte R7T7" (tableau 2).



En résumé pour le verre à vitre, le front d'hydratation est situé à environ 4 microns sous l'interface initiale. Les caractéristiques de la pellicule d'altération n'ont pu être déterminées sur coupe à l'ultramicrotome. Par référence aux données XPS (7) et en tenant compte des analyses de solution, on peut penser que cette pellicule est appauvrie en Na, Ca et enrichie en Al et Mg.

#### 4 DISCUSSION ET CONCLUSION :

Les résultats des analyses de solution et de perte de masse permettent d'établir le classement des quatre verres étudiés en fonction de leur durabilité chimique (4). Ce classement, selon un ordre décroissant de résistance à la corrosion, est le suivant :

R7T7 >> Fritte R7T7 > VV > LWR2

L'analyse des coupes à l'ultramicrotome par MET complète, en les précisant, les données de l'analyse des solutions (8). D'une manière générale, la corrosion des verres étudiés entraîne le développement d'une pellicule d'altération constituée principalement de deux parties : une couche interne amorphe de verre résiduel hydraté et une couche externe cristallisée formée de phyllosilicates.

Le verre R7T7 présente, en plus d'une excellente résistance à la corrosion, la caractéristique de former à sa surface une pellicule d'altération qui piège la quasi-totalité des éléments tels Fe, Zn, Zr, Al, Th, U, Ce et Nd. Il faut noter que ces éléments qui constituent la couche de surface sont ceux qui simulent probablement le mieux les éléments radioactifs à vie longue (actinides).

Le verre "Fritte R7T7" est plus altérable que le verre R7T7 malgré un pourcentage en silice plus élevé. Le fait s'explique par l'absence des éléments lourds qui, en se fixant dans la couche de corrosion, la consolident et la rendent moins perméable à la diffusion de l'eau et des éléments mobiles. L'apport des oxydes de produits de fission simulés dans la "fritte" pour constituer la composition R7T7 augmente donc la résistance à la lixiviation du verre.

L'altération importante du verre à vitre s'explique par la valeur élevée du pH du lixiviat (10,1 à 20°C) qui, pour ce type de composition, entraîne la dissolution congruente du réseau vitreux.

La résistance très faible du verre LWR2 s'explique par une teneur faible en formateurs de réseau vitreux et par l'absence totale d'alumine dans la composition.

La combinaison des méthodes d'analyse de surface utilisées, c'est-à-dire MEB + MET + microdiffraction électronique + microanalyse X, a permis d'obtenir des renseignements très complets au point de vue de la texture fine de la pellicule d'altération, de la structure cristallographique des silicates formés et a fourni des renseignements qualitatifs sur la composition chimique des différentes parties de la pellicule d'altération.

Cette méthode d'analyse par MET sur coupes minces permet, de plus, l'étude de pellicules d'altération d'épaisseurs très diverses pouvant aller de quelques centaines d'angströms à plusieurs dizaines de microns en gardant toujours la même résolution d'environ 200 angströms qui est caractéristique de la méthode utilisée.

#### Remerciements :

Nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés dans ce travail. En particulier, les coupes à l'ultramicrotome ont été réalisées par G. Ehret au Laboratoire du Professeur J.-P. Eberhart (Université L. Pasteur à Strasbourg) et les analyses MET au service commun de microscopie électronique de l'Université d'Orléans avec le concours de D. Jalabert.

Nous remercions également les chercheurs du Laboratoire de Monsieur J.-P. Morlevat (CENG) qui, par leurs analyses, nous ont permis de vérifier les résultats présentés.

#### Bibliographie :

- 1 - J. ZARZYCKI - "La Surface des Verres" - Verres et Réfractaires, Vol 35, N° 1, Jan.-Fev. 1981, pp 21-30
- 2 - J.-L. NOGUES, L.L. HENCH, J. ZARZYCKI - "Comparative Study of Seven Glasses for Solidification of Nuclear Wastes" - Scientific Basis for Nuclear Waste Management, V, Ed. W. Lutze, Jun. 1982, Berlin, pp 211-218
- 3 - J.-C. TOURAY - "La Dissolution des Minéraux, Aspects Cinétiques", Masson, Paris, 1980
- 4 - J.-L. NOGUES - "Les Mécanismes de Corrosion des Verres de Produits de Fission". Thèse en Sciences des Matériaux, Janv. 84, Montpellier
- 5 - R. BONNIAUD, A. JOUAN, C. SOMBRET - "Large Scale Production of Glass for High Level Radioactive Waste". Nuclear and Chemical Waste Management, Vol 1, pp 3-16 (1980)
- 6 - J.-P. EBERHART - "L'Altération de Minéraux Silicatés Etudiée par Microscopie Electronique à Transmission". J. Microsc. Spectrosc. Electron., Vol 7 (1982), pp 359-370
- 7 - J.-C. TOURAY, J.-H. THOMASSIN, P. BAILLIF, S. SCHERRER, F. CHAMPONNIER et F. NAUDIN - "Interaction eau-verre : Comportement des traces d'aluminium". Journal of Non-Crystalline Solids 38/39 (1980) pp. 643-648
- 8 - J.-H. THOMASSIN, J.-L. NOGUES, J.-C. TOURAY (1983) - "Etude de la Couche Développée à la Surface d'un Verre Nucléaire lors de l'Altération en Milieux Aqueux : Comparaison des Données de l'Analyse des Solutions et de la Microscopie Electronique". C.R. Acad. Sc. Paris, t. 297 (Déc. 1983) Série II, pp 857-862

**Tableau 1 :** Compositions des verres (% pds d'oxyde)

Oxyde de	Si	Al	B	Na	Ca	Li	Zn	Fe	Zr	Mn	Ba	Autres
LWR2	47,6	-	18,6	12,4	-	-	-	6,4	2,1	0,7	0,7	11,5
R7T7	45,5	4,9	14,0	9,9	4,0	2,0	2,5	2,9	2,7	0,7	0,6	10,3
Fritte	58,8	4,3	18,2	7,0	5,2	2,6	3,2	-	0,7	-	-	-
VV	70,9	0,4	-	12,6	8,1	-	-	0,1	-	<0,1	3,8	4,1

**Tableau 2 :** Epaisseurs équivalentes calculées à partir des analyses de solutions et de la perte de masse des échantillons (en micron)

Elément	Si	Al	B	Na	Li	Zn	Fe	Zr	Cs	Mo	Sr	Masse
LWR2	6,5	-	15,1	16,6	-	-	0,1	<,05	4,3	15,1	0,1	6,8
R7T7	1,1	0,4	1,3	1,5	1,5	0,1	,02	<,05	1,4	1,2	0,7	0,9
Fritte	2,4	0,3	3,7	3,5	3,9	0,6	-	0,1	-	-	-	2,3
VV	2,6	1,7	-	3,8	-	-	-	-	-	-	-	2,7

**Figure 1 :** Profils chimiques le long des pellicules d'altération (% pds) (Profils normalisés à 100 % des composants détectés)

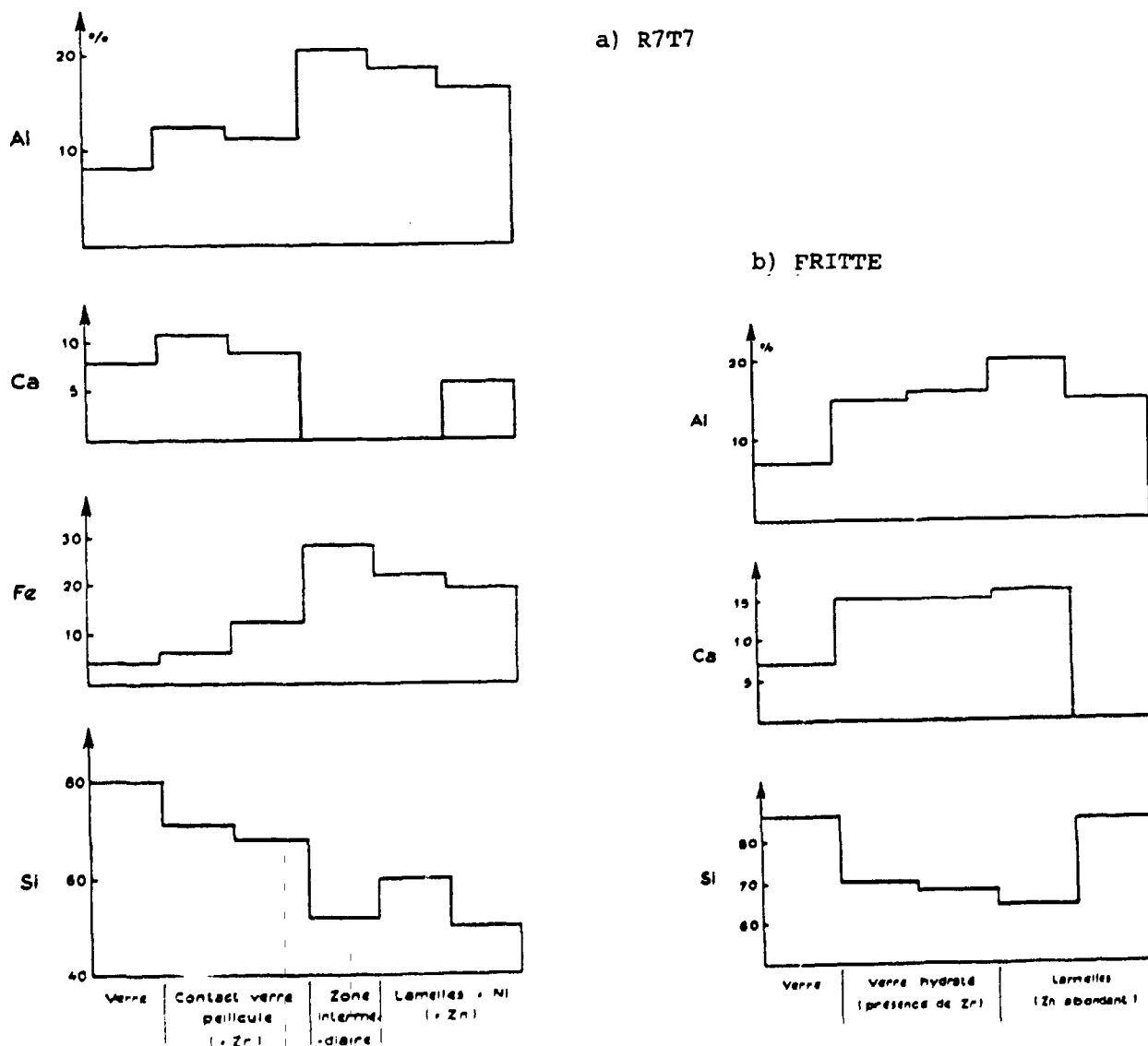


PLANCHE 1 : LWR 2

- Cliché a :
  1. Couche hydrolysée
  2. Surface du verre avec cupules de dissolution
  
- Cliché b :
  1. Couche externe lamellaire
  2. Couche interne
  3. Surface du verre
  
- Cliché c :

Vue générale de la couche mince  
Verre-Verre hydraté-Couche lamellaire
  
- Cliché d :

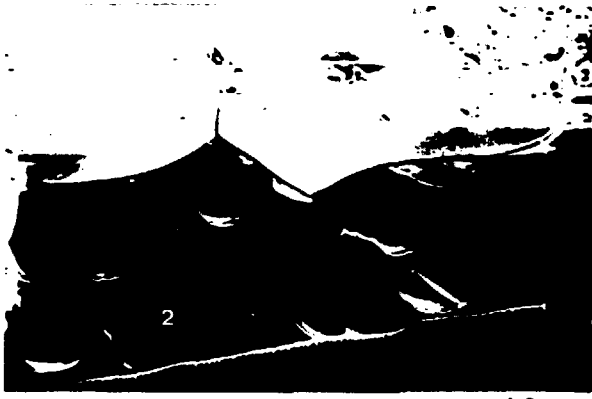
Contact Verre hydraté - Couche externe lamellaire

PLANCHE 2 : R 7 T 7

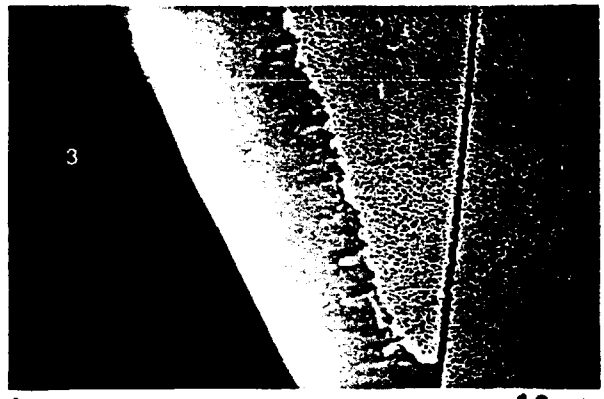
- Cliché a :
  1. Couche hydrolysée
  2. Fracture du verre
  
- Cliché b :

Couche externe lamellaire
  
- Cliché c :

Vue générale de la coupe mince  
Verre-Verre hydraté-Couche lamellaire
  
- Cliché d :
  1. Verre hydraté
  2. Couche intermédiaire
  3. Couche externe lamellaire



10  $\mu\text{m}$



10  $\mu\text{m}$



2  $\mu\text{m}$

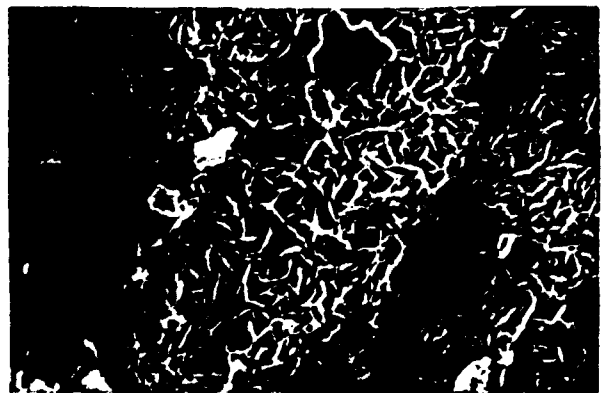


0,2  $\mu\text{m}$

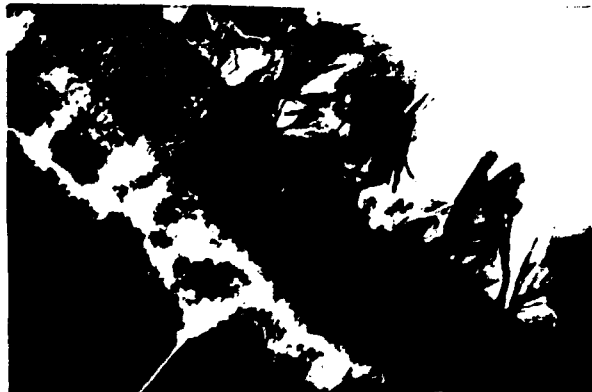
Planche 1 : L W R 2



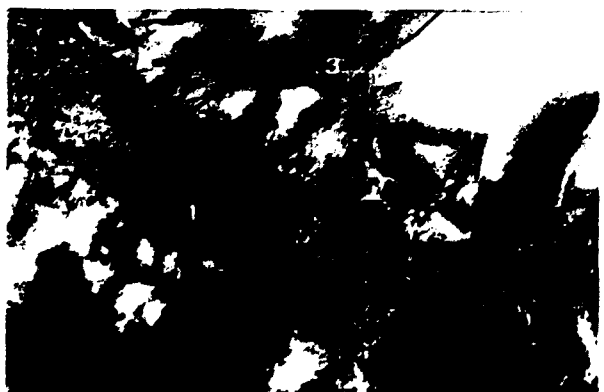
10  $\mu\text{m}$



1  $\mu\text{m}$



0,2  $\mu\text{m}$



0,2  $\mu\text{m}$

Planche 2 : R7T7

PLANCHE 3 : FRITTE R 7 T 7

Cliché a : 1. Couche externe lamellaire  
2. Couche interne  
3. Surface du verre

Cliché b : 1. Couche externe lamellaire  
2. Couche interne

Cliché c : Vue générale de la couche mince  
Verre-Verre hydraté-Couche externe lamellaire

Cliché d : Lamelles

PLANCHE 4 : VERRE A VITRE (V.V.)

Cliché a : 1. Couche interne lamellaire  
2. Couche externe  
3. Surface du verre (cupules)

Cliché b : 1. Couche interne lamellaire  
2. Couche externe

Cliché c : 1. Couche hydrolysée  
2. Surface du verre avec cupules  
3. Fracture

Cliché d : Fragments de la couche hydrolysée

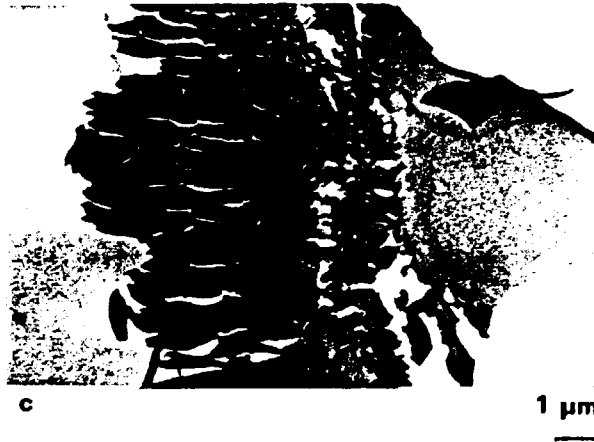
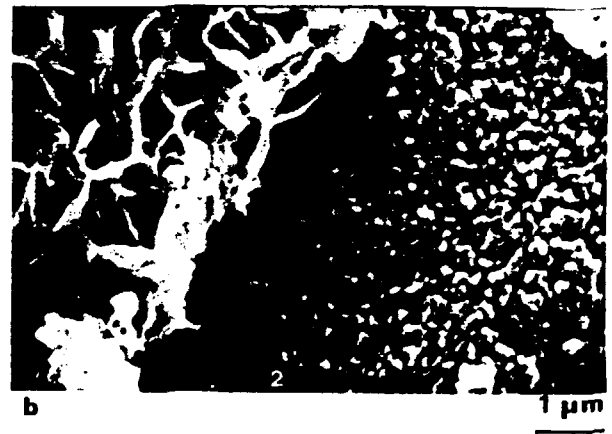
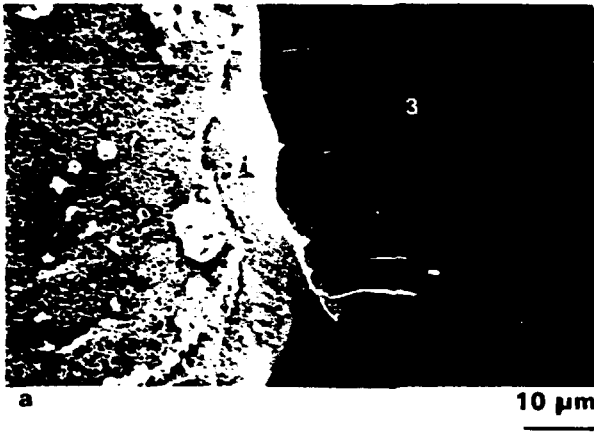


Planche 3 : FRITTE R7T7

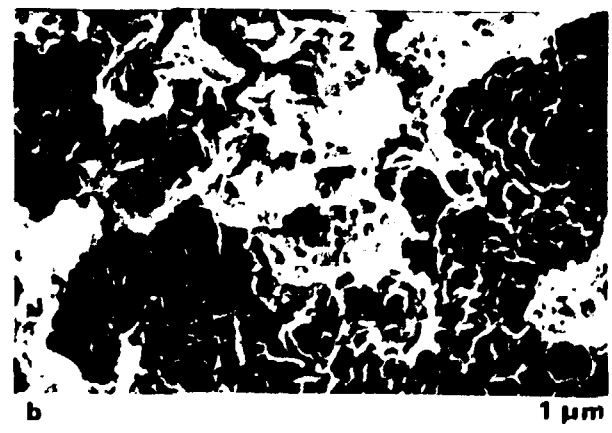
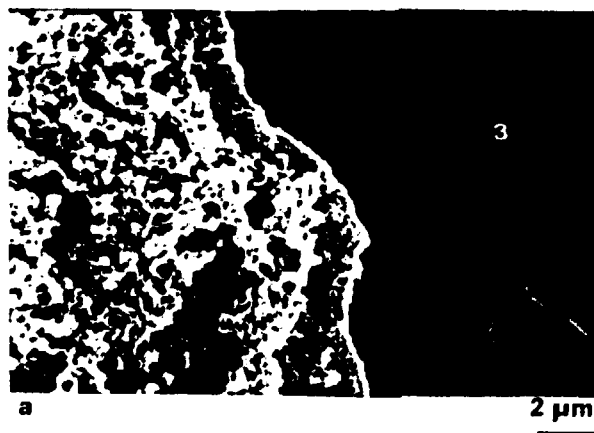


Planche 4 : V.V