



**HAL**  
open science

# Contribution à la compréhension des mécanismes de l'altération atmosphérique des verres et étude d'un traitement de protection à base de sels de zinc

Fanny Alloteau

► **To cite this version:**

Fanny Alloteau. Contribution à la compréhension des mécanismes de l'altération atmosphérique des verres et étude d'un traitement de protection à base de sels de zinc. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEEC004 . tel-01801765v2

**HAL Id: tel-01801765**

**<https://pastel.hal.science/tel-01801765v2>**

Submitted on 28 May 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à Chimie ParisTech /  
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP)

Contribution à la compréhension des mécanismes de l'altération  
atmosphérique des verres et étude d'un traitement de protection à  
base de sels de zinc.

Application à la conservation des objets en verre du patrimoine culturel.

**École doctorale n°397**

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

**Spécialité CHIMIE DES MATÉRIAUX**

**Soutenue par FANNY ALLOTEAU**  
**le 20 octobre 2017**

Dirigée par **Anne BOUQUILLON**  
Co-dirigée par **Isabelle BIRON &**  
**Odile MAJÉRUS**

## COMPOSITION DU JURY :

Mme BOUQUILLON Anne  
C2RMF, Directrice de thèse

M. HELLMANN Roland  
ISTerre, CNRS, Rapporteur

M. JOLLIVET Patrick  
LCLT, CEA Marcoule, Membre invité

M. MENGUY Nicolas  
IMPMC, UPMC, Examineur

M. OLIVIÉ Jean-Luc  
Musée des Arts Décoratifs, Membre invité

Mme PAPIN Sophie  
Saint-Gobain Recherche, Examinatrice

Mme ROSSANO Stéphanie  
LGE, UPEM, Examinatrice

M. VERITA Marco  
LAMA, IUAV di Venezia University, Rapporteur





THÈSE DE DOCTORAT DE PARIS SCIENCES ET LETTRES  
École doctorale n° 397 : Physique et chimie des matériaux

**Contribution à la compréhension des mécanismes de  
l'altération atmosphérique des verres et étude d'un  
traitement de protection à base de sels de zinc.**

**Application à la conservation des objets en verre du patrimoine  
culturel.**

présentée par

**Fanny ALLOTEAU**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE PARIS SCIENCES ET LETTRES**



Copyright © - Source : 000, 1100, 17000, 17000, Paris, Musée des Arts et Métiers - 17200  
Photographie et édition: Étienne - 8400004 - ©2000 - Anne Boquet - 140022017

effectuée

à l'Institut de recherche de chimie Paris  
et au Centre de recherche et de restauration des musées de France  
PSL research university, CNRS, IRCP - UMR 8247 - équipe PCMTH





# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très sincèrement toutes les personnes qui ont contribué à ce travail.

Je remercie infiniment ma directrice de thèse, Anne Bouquillon, ainsi que mes encadrants, Isabelle Biron, Daniel Caurant, Patrice Lehuédé et Odile Majérus, grâce auxquels j'ai tant appris et auprès desquels j'ai eu tant de plaisir à apprendre.

Je remercie vivement les membres du jury, Roland Hellmann, Patrick Jollivet, Nicolas Menguy, Jean-Luc Oliivié, Sophie Papin, Stéphanie Rossano et Marco Verita, d'avoir accepté de porter leur regard sur ce travail. Merci pour nos discussions au cours de la soutenance ainsi que pour vos conseils.

Je remercie Didier Gourier, Isabelle Pallot-Frossard, Michel Menu et François Mirambet, de m'avoir accueillie et encouragée au sein de l'équipe PCMTH.

Je remercie Valentina Valbi, qui fut une précieuse co-équipière. Merci également à Priscilla Arnoult et à Julie Couteau.

Je remercie les personnes qui m'ont accueillie au sein de leur structure et aidée pour des mesures expérimentales, Thibault Charpentier et Mélanie Moskuba du service NIMBE du CEA Saclay pour la RMN, Antoine Seyeux et Sandrine Zanna de l'équipe PCS de l'IRCP pour le Tof-SIMS et l'XPS, Nicolas Menguy de l'IMPMC (UPMC) pour le MET, ainsi qu'Emiliano Fonda de la ligne SAMBA du synchrotron Soleil pour le XANES.

Merci à Marie-Hélène Chopinet, à Sophie Papin et à Kamila Plevacova de Saint-Gobain Recherche pour l'élaboration des verres.

J'exprime également ma reconnaissance à Françoise Barbe du musée du Louvre, à Anne-Laure Carré du CNAM, ainsi qu'à Jean-Luc Oliivié du musée des Arts Décoratifs, pour le prêt des œuvres. Merci à Anne Maigret du C2RMF pour la photographie de ces œuvres.

Un grand merci à Sébastiana Bertran, à Peggy Marie et à Julien Sanglerat de Chimie Paris, à Patrick Aschloug, à Jean-François Engrand et à Grégory Lefèvre de l'IRCP, à Thomas Calligaro, à Yvan Coquinot, à Christel Doublet, à Michel Dubus, à Éric Laval, à Quentin Lemasson, à Brice Moignard et à Laurent Pichon du C2RMF pour leur aide technique.

Je remercie Christian Bonhomme et Catherine Boudeau de l'école doctorale 397, ainsi qu'Ikrame Benkaddour de l'IRCP.

Je remercie l'ensemble du personnel des équipes MPOE et PCMTH de l'IRCP, ainsi que celui du C2RMF pour cette vie d'équipe.

Je remercie tellement Michel Cassir, Marc Lemarignier et Hélène Pernot pour leur bienveillance.

Je remercie fort mes proches pour leur soutien, mes parents Brigitte et Claude, ma sœur Marie et mon frère Clément, ainsi qu'Albina, Alex, Alex, Amra, Anne, Antoine, Arthur, Astrid, Cricri, Fabienne,

---

Fiodor, Fred, Édouard, Ignazio, Julie, Gabriella, Krino, Léa, Lina, Liubia, Marga, Mélanie, Muriel, Ninon, Pap, Robin, Simon, Stéfano, Thomas, Victor.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>1 ÉTAT DES CONNAISSANCES</b>	<b>5</b>
1.1 Altération des objets en verre du patrimoine conservés en atmosphère . . . . .	5
1.1.1 Manifestations . . . . .	5
1.1.2 Évolution du phénomène . . . . .	7
1.1.3 Influence des paramètres intrinsèques au verre . . . . .	9
1.1.3.1 Composition du verre . . . . .	9
1.1.3.2 État de surface . . . . .	11
1.1.4 Influence de l'environnement . . . . .	12
1.1.4.1 Humidité Relative (% HR) . . . . .	12
1.1.4.2 Température . . . . .	14
1.1.4.3 Polluants atmosphériques . . . . .	14
1.1.4.4 Confinement . . . . .	14
1.2 Mécanismes de l'altération des verres . . . . .	15
1.2.1 Généralités sur la relation entre la composition et la structure du verre silicaté . .	15
1.2.2 Mécanismes de l'altération des verres en milieu immergé . . . . .	17
1.2.3 Mécanismes de l'altération des verres en milieu atmosphérique . . . . .	21
1.3 Méthodes de conservation des objets d'art en verre et des vitres sous atmosphère . . . . .	23
1.3.1 Objets d'art . . . . .	23
1.3.1.1 Exigence de la conservation des œuvres d'art . . . . .	23
1.3.1.2 Conservation préventive . . . . .	24
1.3.1.3 Conservation curative . . . . .	25
1.3.2 Vitrage . . . . .	28
1.4 Le traitement chimique à base de sels de zinc . . . . .	29
1.4.1 Industrie du verre plat . . . . .	29
1.4.2 Industrie du lave-vaisselle . . . . .	29
1.4.3 Hypothèses formulées sur les mécanismes de protection des sels de zinc . . . . .	30
Bibliographie . . . . .	31

---

<b>2</b>	<b>MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</b>	<b>41</b>
2.1	Matériaux . . . . .	42
2.1.1	Objets anciens de musée altérés . . . . .	42
2.1.2	Verres de synthèse . . . . .	46
2.1.2.1	Choix des compositions de silicates alcalins . . . . .	46
2.1.2.2	Matières premières et conditions d'élaboration des verres . . . . .	47
2.1.2.3	Mise en forme et préparation des échantillons . . . . .	48
2.2	Tests de vieillissement accélérés en atmosphère humide . . . . .	52
2.2.1	Enceinte climatique . . . . .	52
2.2.2	Boîtes avec solutions salines en étuve . . . . .	53
2.3	Conservation des échantillons et tests de vieillissement en atmosphère naturelle . . . . .	55
2.4	Méthodes de caractérisation . . . . .	56
2.4.1	État de surface du verre . . . . .	56
2.4.2	Analyse chimique des couches altérées et des phases néoformées . . . . .	57
2.4.3	Détermination de l'épaisseur de la couche altérée . . . . .	59
2.4.3.1	Pour les très faibles épaisseurs des verres répliques : méthode Tof-SIMS . . . . .	59
2.4.3.2	Pour les épaisseurs au-delà de la centaine de nanomètres : méthode MEB et microscopie optique . . . . .	60
2.4.4	Détermination du taux d'hydratation de la couche hydratée . . . . .	61
2.4.4.1	Taux d'hydratation moyen de l'ensemble de la couche : méthode ATG . . . . .	62
2.4.4.2	Variation du taux d'hydratation au sein de la couche altérée : méthode originale du dosage de l'oxygène par EDX . . . . .	63
2.4.4.3	Méthode courante pour des mesures relatives des taux d'hydratation globaux sur des plaquettes répliques : spectroscopie infrarouge en transmission . . . . .	64
2.4.4.4	Cohérence des résultats obtenus par ces différentes méthodes . . . . .	65
2.4.5	Profils de composition dans la couche hydratée des verres répliques . . . . .	65
2.4.6	Étude structurale du verre altéré . . . . .	65
2.4.6.1	Spectroscopie vibrationnelle Raman . . . . .	66
2.4.6.2	Spectroscopie RMN multi-nucléaire . . . . .	66
2.4.7	Caractérisations microstructurales par MET . . . . .	69
2.4.8	Évaluation de la quantité d'ions $Zn^{2+}$ déposés à la surface du verre . . . . .	69
2.4.8.1	Sur des plaquettes de verre . . . . .	70
2.4.8.2	Détection du zinc et sa quantification à l'échelle micrométrique : méthode MEB-EDX . . . . .	72
2.4.8.3	Mesure de la quantité moyenne de zinc déposée sur des poudres de verre . . . . .	73
2.4.9	Étude de la spéciation des ions $Zn^{2+}$ à la surface du verre . . . . .	75
2.4.10	Cinétiques de dissolution des poudres de verre . . . . .	76
2.4.11	Tests de solubilisation des couches hydratées . . . . .	77
2.4.12	Mesures des charges de surface par acoustométrie . . . . .	78
	Bibliographie . . . . .	79



<b>3 PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE D'UN VERRE AL-CALIN MIXTE</b>	<b>83</b>
3.1 Altération atmosphérique à 80 °C du verre <b>A</b> (85 % HR)	84
3.1.1 Morphologie de la couche altérée	84
3.1.2 Épaisseur de la couche hydratée avec la durée de l'altération	88
3.1.3 Composition et taux d'hydratation de la couche hydratée	90
3.1.4 Mise en évidence de la solubilité de la couche hydratée	97
3.1.5 Structure de la couche hydratée	101
3.1.6 Synthèse	109
3.2 Altération atmosphérique du verre <b>A</b> à plus basse température	110
3.2.1 Morphologie de la couche altérée	110
3.2.1.1 Efflorescence des sels aux temps de vieillissement courts	110
3.2.1.2 Évolution avec la durée de vieillissement	112
3.2.2 Épaisseur de la couche hydratée développée à 40 °C avec la durée de l'altération	116
3.2.3 Composition et taux d'hydratation de la couche altérée développée à 40 °C	117
3.2.4 Mise en évidence de la solubilité de la couche hydratée développée à 40 °C	122
3.2.5 Structure de la couche hydratée	124
3.2.6 Synthèse	129
3.3 Proposition de mécanisme pour l'altération atmosphérique du verre <b>A</b>	131
Bibliographie	136
<b>4 PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES</b>	<b>139</b>
4.1 Effet de la composition : résultats sur les verres SL et P	141
4.1.1 Morphologie de la couche altérée	141
4.1.2 Épaisseurs des couches altérées avec la durée de l'altération	146
4.1.3 Composition et taux d'hydratation des couches altérées développées à 40 °C	148
4.1.4 Synthèse intermédiaire sur l'effet de la composition des verres	153
4.1.5 Structure des couches altérées	154
4.1.6 Synthèse	159
4.2 Expériences complémentaires	162
4.2.1 Suivi isotopique de la pénétration de l'eau au sein des couches altérées – Apport pour la compréhension des mécanismes	162
4.2.2 Influence de l'état de surface et de la désalcalinisation de la couche altérée	164
Bibliographie	170
<b>5 CONFRONTATION DE NOS RÉSULTATS AVEC L'OBSERVATION DES VERRES DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHERE</b>	<b>171</b>
5.1 Caractérisations morphologiques et chimiques des couches altérées de verres anciens	172
5.1.1 État de surface	172
5.1.2 Caractérisation des prélèvements sur la tranche	173
5.1.3 Caractérisations structurales des verres anciens	176

## TABLE DES MATIÈRES

---

5.2	Limites de validité de notre méthodologie basée sur le vieillissement accéléré . . . . .	178
	Bibliographie . . . . .	181
<b>DISCUSSION, SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES SUR NOTRE ÉTUDE DE L'ALTÉ- RATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES</b>		<b>183</b>
	Bibliographie . . . . .	188
<b>6</b>	<b>EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES</b>	<b>189</b>
6.1	L'effet des sels de zinc sur la cinétique de dissolution des verres répliques . . . . .	191
6.1.1	Résultats . . . . .	191
6.1.2	Interprétation : l'effet « tampon » des ions $Zn^{2+}$ en solution . . . . .	194
6.2	Mise au point de méthodes de dépôt des ions $Zn^{2+}$ à la surface du verre . . . . .	196
6.2.1	Traitement par pulvérisation d'une solution de sels de zinc – Adaptation à la conser- vation des œuvres . . . . .	196
6.2.2	Traitement alternatif : l'adsorption d'ions $Zn^{2+}$ à la surface du verre par une im- mersion à chaud . . . . .	204
6.3	Effets des sels de zinc sur l'altération atmosphérique d'un verre préalablement non altéré .	208
6.3.1	Effets des sels de zinc sur l'altération à une température de vieillissement de 80 °C (85 % HR) . . . . .	208
6.3.1.1	Effets d'une quantité d'ions $Zn^{2+}$ voisine de 1.5 $\mu g/cm^2$ déposée à la surface du verre <b>A</b> par pulvérisation . . . . .	208
6.3.1.2	Effets de la concentration et de la nature du sel de zinc . . . . .	216
6.3.1.3	Localisation des ions $Zn^{2+}$ au cours du vieillissement . . . . .	219
6.3.2	Effets des sels de zinc sur l'altération à une température de vieillissement de 40 °C (85 % HR) . . . . .	220
6.3.3	Effets du traitement par immersion et éléments de comparaison avec le traitement par pulvérisation . . . . .	231
6.3.4	Étude de la spéciation des ions $Zn^{2+}$ à la surface du verre avant et après vieillis- sement par GI-XAS . . . . .	233
6.3.5	Observations sur deux années de l'évolution naturelle de plaquettes non traitées ou traitées . . . . .	238
6.4	Hypothèses sur les mécanismes d'action des ions $Zn^{2+}$ déposés à la surface du verre . . . .	241
6.5	Effet des sels de zinc sur l'altération en atmosphère d'un verre pré-altéré . . . . .	244
6.5.1	Difficulté de l'étude . . . . .	244
6.5.2	Choix d'un protocole d'étude . . . . .	244
6.5.3	Résultats . . . . .	245
6.6	Synthèse et Perspectives . . . . .	248
	Bibliographie . . . . .	251
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>		<b>253</b>

---

A Familles de compositions de verres anciens de type silicates alcalins	257
Bibliographie . . . . .	259
B Rayons cationiques	261
C Caractérisation des objets en verre du patrimoine à la loupe binoculaire	263
D Relevé hygrométrique	269
E Profondeur d'analyse en fonction de la source excitatrice	271
F Cinétiques de dissolution des verres répliques en eau pure	273
G Signatures Raman de références	275
H Spectres Raman des poudres de verre altérées en eau pure à 80°C	277
I Spectres RMN MAS <sup>27</sup> Al des poudres de verre saines et vieilles	279
J Profils Tof-SIMS des plaquettes de verre SL et P fraîchement polies	281
K RMN <sup>29</sup> Si des poudres de verre SL et P	283
L Influence d'une étape d'immersion sur la reprise de l'altération	285
M Observation au MET d'un prélèvement du verre de la Margeride (M1)	287
N Cinétiques de dissolution des verres répliques SL et P en solution de ZnCl <sub>2</sub> à 80°C	289
O Article : New insight into atmospheric alteration of alkali-lime silicate glasses	291



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les collections muséales contiennent de nombreux objets en verre relevant de diverses techniques (vaisselle, vitres, vitraux, bijoux, perles, incrustations, statuettes, mosaïques, émaux, céramiques glaçurées...). Les œuvres n'ayant jamais été enfouies sont entrées dans les musées dans un état d'altération variable. Pour une proportion notable d'entre elles, les conservateurs constatent que l'altération s'est nettement poursuivie en musée, malgré des conditions de conservation a priori satisfaisantes. Cette dégradation d'origine chimique se manifeste à la surface des œuvres consécutivement à l'interaction du matériau vitreux avec l'atmosphère humide d'un environnement intérieur (sans eau de ruissellement). Les symptômes sont essentiellement la formation de sels blanchâtres et de piqûres à la surface du verre, ainsi que la fissuration de la surface en petits blocs de quelques centaines de microns de côté. L'altération, en progressant de façon continue dans le temps avec plus ou moins de fluctuations, conduit ainsi à une perte de transparence des œuvres et à une perte de matière irréversible pouvant aller jusqu'à la destruction totale des objets.

Ces œuvres chimiquement instables sont produites essentiellement à partir du Moyen-Âge, avec une forte représentation aux XVI<sup>e</sup>, XVII<sup>e</sup> et XVIII<sup>e</sup> siècles. Les verriers ont en effet appliqué alors de nouvelles recettes par rapport à celles des périodes anciennes, conduisant à une instabilité chimique du verre vis-à-vis de l'humidité ambiante (introduction de sources de silice pure, de sources potassiques, de mélanges de sources alcalines, de méthodes de purification des sources alcalines...). Les œuvres actuellement en bon état de conservation sont néanmoins aussi susceptibles de se dégrader au cours du temps, selon leur composition et leur condition de conservation.

Jusqu'à présent, le meilleur moyen de protection mis en œuvre dans les musées pour ralentir « sensiblement » l'altération des objets en verre réside dans le contrôle de l'atmosphère (température, hygrométrie, gaz environnants) au sein de vitrines d'exposition ou de conditionnement en réserve (armoires et boîtes). Ce contrôle représente un coût économique non négligeable pour les musées et n'est donc pas toujours assuré.

D'après les recensements des scientifiques, des conservateurs et des restaurateurs, ces problèmes de poursuite d'altération concerneraient environ presque 20% des collections, toutes périodes de production confondues. La recherche d'une solution de conservation à long terme efficace pour freiner l'évolution de l'altération des objets en verre se révèle donc être d'un enjeu capital dans le monde des musées, afin de préserver ces biens culturels au bénéfice des générations présentes et futures.

Dans cette visée, quelques recherches ont été initiées au cours des dernières décennies, par des laboratoires scientifiques du patrimoine, en France et à l'international, pour une action directe à la surface du verre via des agents chimiques externes. Ces recherches se heurtent en particulier à l'exigence de réversi-

---

bilité et de performances du traitement, en respectant l'intégrité chimique et physique des œuvres, ceci à court, moyen et long terme. Afin de mieux prévoir la durabilité des verres dans le temps et de proposer de nouvelles approches aux restaurateurs pour la conservation des œuvres, il semble primordial d'avoir une compréhension fine des mécanismes de l'altération atmosphérique. Or les connaissances actuelles dans ce domaine ainsi que des manifestations détaillées de l'altération atmosphérique apparaissent limitées, notamment à petite échelle. Ceci est très certainement lié aux nombreux paramètres mis en jeu dans cette chimie complexe de surface et de sub-surface, qu'ils soient intrinsèques (composition du verre, état de surface, contraintes mécaniques) ou extrinsèques (température, hygrométrie, gaz polluants, confinement).

Par ailleurs, l'altération des verres en milieu atmosphérique a été beaucoup moins explorée jusqu'à présent que celle en milieu immergé. Les paramètres impliqués dans ces deux types d'altération sont distincts, de même que les manifestations engendrées. L'altération en milieu immergé, étudiée depuis plusieurs décennies, s'inscrit dans des problématiques industrielles et environnementales d'intérêt majeur, comme celle du stockage des déchets nucléaires au sein de matrices vitreuses, destinées à être stockées en site géologique et qui seront en contact à un moment donné avec de l'eau liquide. Néanmoins, à l'heure actuelle, il semble que le contexte soit également favorable à l'étude de l'altération en milieu atmosphérique, puisque de récentes études avancent que c'est en phase vapeur que prendrait place l'altération des verres de confinement, sur une période de temps relativement longue avant l'altération en phase liquide. L'altération atmosphérique des verres serait ainsi une préoccupation environnementale de très grande importance, outre les autres préoccupations industrielles et les préoccupations culturelles.

Les objectifs de la recherche initiée au C2RMF sur l'altération atmosphérique des verres visent à développer des moyens de lutter contre l'avancement de l'altération atmosphérique des verres du patrimoine. Le présent travail doctoral s'inscrit dans ce cadre, en prenant deux directions complémentaires. La première a pour objectif de contribuer à faire avancer les connaissances sur les mécanismes de l'altération atmosphérique des verres silicatés alcalins. La seconde consiste à étudier les effets et le mode d'action d'un traitement chimique de surface à base de sels de zinc pour des compositions de verre du patrimoine (silicates alcalins). Il s'agit d'une idée originale du C2RMF, inspirée de méthodes de protection employées industriellement contre l'altération atmosphérique de verres sodocalciques et mettant en jeu de très faibles quantités de sels de zinc.

Pour ce faire, la présente étude repose principalement sur des tests de vieillissements accélérés (contrôle du taux d'humidité et de la température) ou naturels, menés sur trois compositions de silicates alcalins de formulations simplifiées représentatives de compositions plus ou moins altérables du patrimoine. Pour des raisons évidentes en effet, il n'était pas question de réaliser des essais sur des verres du patrimoine. En particulier, les effets de la température de vieillissement et de la composition verrière, avec et sans dépôt de sels de zinc, sur l'évolution de la surface et de la sub-surface du verre sont étudiés. Les caractérisations sont réalisées à différentes échelles, au moyen de différentes techniques microscopiques et spectroscopiques, puisque les manifestations de l'altération sont observées à l'échelle millimétriques ou micronique, tandis que les processus responsables de l'altération se déroulent à une échelle plus fine. En parallèle, des caractérisations sont réalisées sur des verres du patrimoine, altérés dans les conditions réelles des musées, afin de bien identifier les différences existant entre les objets de musée et nos verres répliques altérés artificiellement.

---

Ce travail de thèse est présenté en six chapitres, suivis de synthèses facilitant la lecture pour ceux présentant les résultats (chapitres 3, 4, 5 et 6) :

**Le chapitre 1** constitue une revue bibliographique relative à l'état des connaissances quant aux phénomènes de l'altération atmosphérique des objets en verre du patrimoine, ainsi qu'aux mécanismes de l'altération des verres, avancés en milieu immergé ou en milieu atmosphérique. Nous présenterons également les principaux moyens de conservation ou de protection des verres du patrimoine et des verres industriels utilisés, incluant pour ces derniers le traitement à base de sels de zinc.

**Le chapitre 2** présente les objets de musée anciens étudiés, les verres répliques et leur méthode de préparation, ainsi que les méthodes expérimentales employées pour les tests de vieillissement et pour les caractérisations de la surface et de la sub-surface des verres après leur vieillissement.

**Le chapitre 3** détaille l'étude multi-échelle de l'altération atmosphérique pour une composition de verre particulière (silicate alcalin mixte Na-K), en fonction de la température de vieillissement accéléré. Cette étude a permis de proposer un mécanisme spécifique de l'altération atmosphérique pour cette composition de verre.

**Le chapitre 4** introduit l'effet de la composition du verre sur les mécanismes de l'altération atmosphérique, en présentant et en comparant les résultats obtenus pour deux autres compositions de verre (silicates sodo-calciqie et potassique). Des expériences complémentaires de remise en altération (en phase vapeur deutérée, ou après une étape d'immersion en eau du verre préalablement altéré) y sont également présentées, permettant d'avancer dans la compréhension des mécanismes et de proposer de nouvelles pistes de recherche dans le cadre la conservation des œuvres du patrimoine.

**Le chapitre 5** concerne la caractérisation d'objets en verre du patrimoine altérés. La comparaison avec nos verres répliques vieillis artificiellement permet de dresser les limites de validité de notre méthodologie.

**Le chapitre 6** est dédié à l'étude d'un traitement de surface des verres à base de sels de zinc, incluant la mise au point d'un protocole de dépôt, l'évaluation de ses performances sur différents états de surface des verres répliques (sains ou pré-altérés) et dans différentes conditions de vieillissement. L'origine de l'effet protecteur des ions  $Zn^{2+}$  mis en évidence pour différentes conditions d'altération et pour les différentes compositions de verre étudiées y est discutée, ainsi que la potentialité d'un tel traitement pour la conservation des œuvres en verre du patrimoine.





# Chapitre 1

## ÉTAT DES CONNAISSANCES : l'altération atmosphérique du verre et les moyens de conservation

### 1.1 Altération des objets en verre du patrimoine conservés en atmosphère

L'altération atmosphérique du verre est définie comme le résultat de l'interaction entre le matériau et l'atmosphère naturelle environnante. Elle émane de l'interaction du réseau vitreux avec l'humidité d'un environnement intérieur. Elle se distingue en ce sens de l'altération avec contact de l'eau liquide en ruissellement, qui dans le patrimoine concerne spécifiquement les faces externes des vitraux.

Il s'agit d'une chimie complexe de surface et de sub-surface, mettant en jeu divers paramètres que nous présentons dans cette partie en lien avec les manifestations macroscopiques et microscopiques de cette altération aujourd'hui bien connues. Les mécanismes sous-jacents demeurent en revanche encore mal compris, ayant été beaucoup moins étudiés que ceux opérant en milieu immergé. Aussi nous nous attachons à introduire les processus élémentaires généraux de l'interaction entre l'eau et le réseau silicaté, en appuyant la distinction entre le milieu immergé et le milieu atmosphérique, pour un bilan sur la compréhension actuelle des mécanismes régissant la dégradation du verre silicaté en atmosphère humide.

#### 1.1.1 Manifestations

Le verre qui s'altère en condition atmosphérique développe à sa surface une **couche altérée**, profondément modifiée chimiquement et physiquement par rapport au verre sain. Également appelée **couche hydratée**, elle est en partie appauvrie en alcalins voire en alcalino-terreux [1, 2, 3]. Macroscopiquement, cette altération se manifeste par la présence de sels blanchâtres et d'un réseau dense de fissures à la surface de la couche altérée. Ces deux symptômes apparaissent sur les verres de composition chimique instable de façon plus ou moins prononcée selon la composition du verre et les conditions de conservation.

Il est en effet observé l'efflorescence d'une variété de **sels blanchâtres** (fig. 1.1(a)). Les plus couramment identifiés sont des carbonates, des sulfates, des chlorures, des nitrates, des acétates et des formates alcalins et alcalino-terreux, possiblement en mélange [4, 5, 6]. Ils se forment à la surface par réaction des éléments du verre (principalement Na, K, Ca et Mg) avec les polluants atmosphériques. Ces sels de nature hygroscopique absorbent l'humidité de l'air. Ils se distinguent les uns des autres notamment par leur point de **déliquescence** \*. Selon les conditions d'hygrométrie environnantes, ils peuvent ainsi se trouver à la surface du verre à l'état liquide sous forme de fines gouttelettes (fig. 1.1(b)), donnant au verre un aspect mouillé : « le verre pleure » [7, 8].

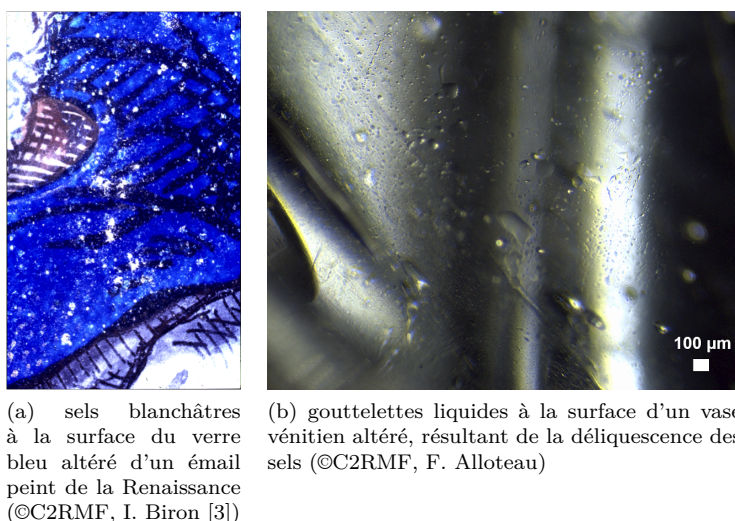


FIGURE 1.1 – Sels et leur déliquescence à la surface d'objets d'art en verre altérés en condition atmosphérique. Images obtenues à la loupe binoculaire.

Le terme anglo-saxon *crizzling*, introduit dès le XVII<sup>e</sup> siècle [9], est d'un usage courant au sein de la communauté verrière pour rendre compte de la dégradation physique du verre par **fissuration** consécutive à l'hydratation de sa surface [1, 7, 10]. Cette fissuration † intervient du fait de contraintes mécaniques internes à l'interface verre sain-couche altérée, qui sont exacerbées par les cycles de séchage et d'hydratation de la couche hydratée (par fluctuation de température et/ou d'hygrométrie [1]), dont le volume molaire diffère et évolue par rapport à celui du verre sous-jacent [10, 11]. De cette fissuration s'ensuit une perte de transparence de l'objet par diffusion de la lumière aux multiples fissures, qui nuit fortement à son aspect esthétique (fig. 1.2(a)), voire à sa lecture dans le cas de représentations peintes. Lorsque la fissuration se produit parallèlement à la surface du verre, elle conduit au phénomène de **desquamation** avec la formation d'écailles de quelques centaines de microns de côté plus ou moins décollées (fig. 1.2(b)) [2, 3]. Quand la desquamation est totale, à savoir un décollement complet de l'écaille, la perte de matière engendrée est irréversible et extrêmement dommageable pour l'œuvre.

Un effet de **coloration** peut également être observé à la surface du verre altéré, lorsque l'évolution de l'environnement chimique de certains éléments au sein de la couche hydratée modifie leur état d'oxydation

\*. taux d'humidité relative au-delà duquel le sel se dissout lui-même dans l'eau adsorbée

†. elle est distinguée de la fissuration d'origine purement mécanique qui apparaît du fait de contraintes internes générées durant l'élaboration du verre [12]

## 1.1. ALTÉRATION DES OBJETS EN VERRE DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHERE



(a) aiguière en verre altérée du XVIII<sup>e</sup> s (origine Bourgogne) – collection du musée des Arts Décoratifs  
(b) détail de la surface altérée de l'aiguière ci-à gauche

FIGURE 1.2 – Surface d'un objet en verre de musée altéré en condition atmosphérique illustrant les phénomènes de *crizzling* (a) et (b) et de décollement des écailles (b). (©C2RMF, A. Maigret)

entraînant un changement de couleur limité à cette couche\*. C'est le cas en particulier des verres au manganèse originellement incolores, cet élément étant introduit en faible teneur (de 0.3 à 1 % at.) pour la décoloration du verre dès 1290 à Venise [11, 14]. Lorsqu'ils s'altèrent, ils prennent une teinte rose (de pâle à violacée selon la teneur en Mn) par oxydation de  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  [10, 15, 12], comme l'illustre la figure 1.3.

Enfin, insistons sur le **caractère hétérogène** très souvent reporté de cette altération. À une échelle centimétrique d'une part, il peut être observé sur un même verre des degrés d'altération variés en diverses zones. Cela est manifeste sur la face extérieure d'objets anciens [7], une différence marquée est aussi parfois reportée entre les surfaces intérieures et extérieures d'objets [2, 16]. À une échelle micrométrique d'autre part, il peut se former des piqûres à la surface des objets d'art en verre altérés [8, 2, 12]. Observées fréquemment dans le cas de vitraux médiévaux altérés (fig. 1.4) [17, 18, 19], elles seraient le signe d'une attaque chimique locale préférentielle au niveau de défauts de surface. À une échelle micrométrique également, l'altération se traduit par la formation de petites cupules à la surface du verre. Lorsque l'attaque est hétérogène à cette échelle, l'hydratation progresse en sub-surface en formant initialement des petites cuvettes invisibles sur les œuvres (fig. 1.5(a)) [12].

### 1.1.2 Évolution du phénomène

L'apparition des sels est couramment décrite comme le premier signe de l'altération en atmosphère humide [7]. Elle peut survenir très rapidement pour des compositions les plus instables chimiquement. À titre d'exemple, à la surface d'un verre réplique du XVII<sup>e</sup> siècle à la *façon de Venise* (silicate sodique) fraîchement préparée, des carbonates et des formates sodiques sont identifiés moins d'une semaine après son évolution sous atmosphère humide (température ambiante, humidité relative 40 %) [21]. Elle est

\*. ce phénomène est distingué de l'effet de solarisation, lorsqu'une exposition prolongée de l'objet aux rayonnements ultraviolets modifie l'état d'oxydation de certains éléments du verre et conduit à sa coloration [13]



(a) verre à pied altéré décoloré au manganèse du 18<sup>e</sup> s (origine France). Collection des des Arts Décoratifs. (©C2RMF, A. Maigret)

(b) détail de la tranche d'un éclat d'objet altéré décoloré au manganèse du 18<sup>e</sup> s (verrerie de la Margeride). Collection du musée Crozatier, Puy-en-Velay. Image obtenue à la loupe binoculaire (©C2RMF, F. Alloteau)

FIGURE 1.3 – Verres de musée altérés en condition atmosphérique illustrant le phénomène de coloration de la couche hydratée : initialement incolores, la coloration rose est dûe à l'oxydation du manganèse au sein de la couche altérée, le verre sain restant incolore.

également rapportée sur des échelles de temps relativement courtes (plusieurs mois) pour des verres industriels, donc de composition chimique relativement stable, conservés en atmosphère humide [22, 23]. Cette efflorescence, associée à l'hydratation de la surface et de la sub-surface du verre, progresse de façon continue.

À une échelle plus fine, l'altération est initiée localement en formant des petites cuvettes hydratées (fig. 1.5(a)) et son évolution ultérieure entraîne la formation d'une couche continue par coalescence (fig. 1.5(b)) [3]. Les cinétiques de l'hydratation dépendent fortement de la composition chimique du verre et de son environnement de conservation. Sur des verres de collections muséales altérables, les épaisseurs des couches hydratées, évaluées après plusieurs siècles de conservation, apparaissent variables (de quelques microns à quelques millimètres).

Le premier stade du *crizzling*, appelé en anglais *incipient crizzling* [10, 7], est caractérisé par la formation de très fines fissures indiscernables à l'œil nu. Une fois ce premier stade atteint, il peut rapidement évoluer vers le *crizzling* développé, lorsque le réseau dense de fissures se forme à la surface du verre et devient discernable à l'œil nu. Les paramètres reportés déterminants dans l'occurrence de ce phénomène sont la morphologie, l'épaisseur et le taux d'hydratation de la couche hydratée, ce dernier évoluant avec les fluctuations d'hygrométrie et de température de l'environnement de conservation [1, 24]. Dépendant de nombreux paramètres, la survenue du *crizzling* pour un verre de composition chimique instable est difficilement appréciable sur une échelle de temps. L'identification du tout premier stade n'est pas aisée, tandis qu'une fois avéré, son évolution peut être très rapide [7]. Les multiples fissures au sein de la couche altérée jusqu'à son interface avec le verre sain (fig. 1.5(c)), voire au-delà de l'interface [3], rendent ce dernier directement accessible à de nouvelles molécules d'eau et facilitent son attaque chimique.

## 1.1. ALTÉRATION DES OBJETS EN VERRE DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHERE

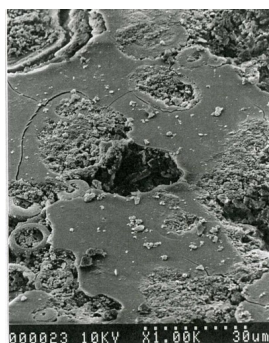
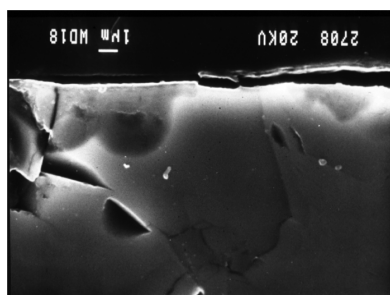
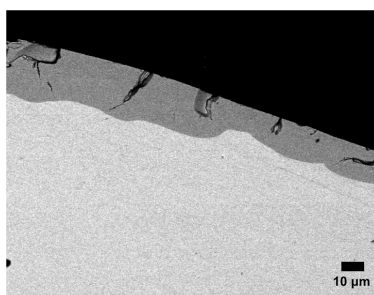


FIGURE 1.4 – Image électronique de la surface d'un verre de vitrail altéré présentant des piqûres de plusieurs microns. (©J. Stepernich [20])

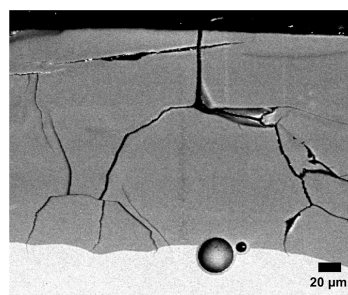
S'ensuit la desquamation\*, en général lorsque l'épaisseur de la couche altérée atteint une centaine de microns, et la perte de matière, tandis que le front d'hydratation continue d'avancer vers le cœur du verre.



(a) premiers stades de l'altération avec la formation de petites cuvettes hydratées de quelques microns de profondeur invisibles sur les oeuvres



(b) après la coalescence de ces cuvettes, une grande partie ou toute la surface du verre se trouve hydratée et un début de fissuration apparaît, invisible à l'oeil nu. A ce stade, le front hydraté (environ 15 µm) conserve encore la forme des cuvettes initiales



(c) lorsque la profondeur altérée augmente (environ 200 µm sur cette image), la fissuration se développe et la desquamation peut se produire

FIGURE 1.5 – Images électroniques de la tranche de fragments de verres (émaux) altérés en condition atmosphérique montrant différents stades d'évolution de l'altération. En haut sur les images, la surface du verre au contact de l'air ambiant, en gris foncé les zones altérées et en gris clair le verre sain.

(©C2RMF, I. Biron [3])

### 1.1.3 Influence des paramètres intrinsèques au verre

#### 1.1.3.1 Composition du verre

Le rôle fondamental de la composition sur la durabilité chimique du verre est illustré par les émaux peints de la Renaissance. En effet, sur un même objet, les différents verres ayant ainsi été conservés dans des conditions identiques sous atmosphère humide, certains verres apparaissent en parfait état tandis que

\*. terme introduit dans le paragraphe 1.1.1, p. 6

d'autres présentent des signes de dégradation avancés [25].

Certaines compositions apparaissent en effet chimiquement stables et d'autres instables vis-à-vis de l'altération. Les compositions chimiquement instables sont attribuées en grande partie à des productions médiévales et post-médiévales européennes [1]. Périodes au cours desquelles les verriers expérimentent de nouvelles matières premières avec de nouvelles recettes.

Depuis l'origine du verre \*, apparu en Mésopotamie vers le milieu du troisième millénaire, et jusqu'à la fin de l'Antiquité, les compositions verrières du Proche-Orient sont en effet relativement stables et peu diversifiées. Il s'agit principalement de silicates sodo-calciques †. Les deux matières premières principales employées sont le sable (source principale de silice) et des cendres de plantes ou le minéral natron ‡ (sources sodiques). Les cendres de plantes sont employées depuis l'origine, alors que le natron devient la source alcaline principale pendant l'empire romain [27, 28]. Ces compositions apparaissent remarquablement stables chimiquement. Remarquons qu'il s'agit de compositions peu éloignées de celles des formulations optimisées des verres industriels actuels §.

C'est aux alentours du VIII<sup>e</sup> siècle après J.C. que les verriers en Europe commencent à substituer le natron par des cendres de plantes afin de pallier les difficultés d'approvisionnement de ce fondant [30, 31]. Les plantes en question sont d'origine marine (apport de sodium) et continentale (apport de potassium). Les compositions verrières se multiplient donc à partir du Moyen-Âge avec l'emploi d'une grande variété de sources végétales (chêne, fougère, hêtre, salicorne, salsola...), l'usage de sources potassiques d'origine minérale ou mixte (tartre, salpêtre), le recours parfois à des procédés de purification des matières premières pour un meilleur contrôle de la décoloration (pouvant éliminer en partie les éléments dits stabilisateurs ¶), ainsi que le mélange de divers ratios de sources de fondants et de silice [9]. Quelques grandes familles de silicates alcalins observées dans les objets du patrimoine culturel à partir de cette époque en Europe sont présentées en annexe A, p. 257.

Parmi les compositions verrières du patrimoine culturel montrant le plus de signes de l'altération chimique figurent des silicates potassiques, sodiques [32, 33, 10, 34, 35, 2], potasso-calciques [17, 18, 36], voire alcalins mixtes [3, 19, 37, 38]). D'une manière générale, nous retrouvons des compositions contenant de fortes teneurs en oxydes alcalins ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  voisin de 20 % m.), de faibles teneurs en oxyde de calcium ( $\text{CaO} \leq 4$  % m.), ou au contraire élevées ( $\text{CaO} \geq 15$  % m.) avec de faibles teneurs en silice ( $\text{SiO}_2 \leq 60$  % m.) [39, 34, 8]. Ces critères ne sont évidemment pas limitatifs, de très faibles variations de compositions pouvant modifier la durabilité chimique du verre de façon conséquente (variation de la teneur en alumine par exemple).

Nous disposons de quelques recensements publiés faisant état de la proportion de verres altérés au sein de collections muséales à partir de campagnes d'observations de leur état de surface. Au Victoria Alberts Museum (V&A) de Londres et au musée Boijmans Van Beuningen de Rotterdam, dont les collections respectives d'objets en verre couvrent une grande diversité de périodes et d'origines avec une importante

---

\*. indépendamment des glaçures de céramique

†. dont la grande majorité présentent une teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  comprise entre 15 et 18 %, en  $\text{CaO}$  entre 4 et 8 %, en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proche de 1 %, en  $\text{MgO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  proches de 1.5 % m. [26]

‡. composé de carbonates, de bicarbonates, de sulfates et de chlorures issus de dépôts évaporitiques (sites géologiques majoritairement exploités à l'époque dans la région du Levant)

§. composition d'un verre float de la compagnie Glaverbel S.A, Bruxelles [29] :  $\text{SiO}_2$  71.3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.42,  $\text{MgO}$  4.65,  $\text{CaO}$  8.2,  $\text{Na}_2\text{O}$  13.7,  $\text{K}_2\text{O}$  0.27,  $\text{SO}_3$  0.25,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.08,  $\text{ZrO}_2$  0.01,  $\text{TiO}_2$  0.05 (% m.)

¶. le rôle des différents oxydes du verre silicaté et leur influence sur la durabilité du verre en milieu immergé seront détaillés dans le paragraphe 1.2.1, p. 15

## 1.1. ALTÉRATION DES OBJETS EN VERRE DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHERE

représentativité des productions européennes depuis cinq siècles, il est reporté environ 10 % d'objets montrant des signes de l'altération plus ou moins avancés [40, 41]. Le National Museum of Scotland d'Edinburgh en reporte environ 15 % parmi sa collection de verres européens produits entre le XV<sup>e</sup> et le XX<sup>e</sup> siècles. En particulier l'altération y affecte une part non négligeable de verres modernes des XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles [6]. Enfin, l'expérience du C2RMF dans le domaine du verre permet d'estimer autour de 15 à 20 % la proportion moyenne de verres altérés dans les musées parisiens et de la région possédant de riches collections de verres du Moyen Âge et de la Renaissance <sup>¶</sup>.

### 1.1.3.2 État de surface

Les processus chimiques mis en jeu dans l'altération du verre en condition atmosphérique prennent place entièrement à la surface et en sub-surface du verre. Ces processus se trouvent ainsi influencés aussi bien par les caractéristiques chimiques et physiques du verre en ses premières couches atomiques que par les défauts présents à sa surface.

La composition chimique, la structure, la porosité et les défauts à la surface et en sub-surface du verre sain, c'est-à-dire avant sa possible dégradation chimique sous atmosphère humide, sont dépendants à la fois des procédés de mise en forme (soufflage, moulage, émaux... [8]), des traitements thermiques (recuit et trempe), des traitements chimiques (décapage à l'acide, désalcalinisation avec SO<sub>2</sub> dans l'industrie par exemple) ou encore des opérations mécaniques (polissage) subis [42, 43]. En particulier, les traitements thermiques ou de désalcalinisation favorisent les réarrangements atomiques de surface pour en diminuer son énergie. Une barrière protectrice se forme ainsi à la surface pour une meilleure résistance chimique du verre [39].

Les hétérogénéités chimiques du verre à l'échelle micrométrique et au-delà se manifestent par la présence de bulles, de cordes, de cristaux ou d'infondus en sub-surface et dans la matrice. En particulier les bulles sont en général plus présentes dans les verres anciens, l'opération d'affinage de la fonte visant à les éliminer n'étant pas maîtrisée [2]. Ces hétérogénéités contribuent à modifier l'attaque chimique du verre localement.

Le verre conservé en atmosphère ambiante accumule très rapidement des défauts sur sa surface, consécutivement à sa manipulation (contaminations organiques, rayures...), au simple dépôt de particules atmosphériques, ou encore à son altération chimique (sels, fissures). Au niveau de ces défauts, l'eau peut condenser par capillarité, favorisant l'attaque chimique hétérogène de la surface du verre \* [39, 16, 44, 29]. La présence de sels alcalins hygroscopiques et déliquescents est particulièrement préjudiciable en ce sens.

De plus, les défauts physiques sur la surface du verre (rayures, piqûres...) peuvent constituer des amorces de fissures et accélérer ainsi le phénomène de *crizzling* au sein de la couche altérée sous contrainte mécanique [12].

---

<sup>¶</sup>. communication orale I. Biron

\*. cf paragraphe 1.1.1, p. 7



## 1.1.4 Influence de l'environnement

### 1.1.4.1 Humidité Relative (% HR)

L'humidité Relative (HR), exprimée en pourcentage, correspond au rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air à une certaine température et la pression de vapeur saturante à cette même température :  $HR = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} * 100$ .

L'interaction de l'eau sous forme vapeur avec le réseau silicaté a lieu dès le refroidissement du verre à l'air : l'hydratation de l'extrême surface permet d'en diminuer son énergie, initialement élevée du fait des défauts de coordination (des oxygènes non-pontants\* et des atomes de silicium) et des sites contraints [45, 46]. La dissociation de l'eau sur ces sites est une réaction très exothermique (environ 20 kcal/mol) favorisée par rapport aux réactions avec d'autres gaz de l'atmosphère [47]. Elle se traduit par l'hydroxylation de la surface, une surface fraîche de verre est ainsi recouverte de groupements silanols qui vont constituer les sites d'adsorption potentiels d'espèces chargées ou de molécules polaires et donnent au verre son caractère hydrophile. À la surface de la silice amorphe, leur nombre est estimé entre 3 et 8 par nm<sup>2</sup> (il correspond au nombre de groupements -OH par nm<sup>2</sup>) [48, 49]. Sous atmosphère ambiante, des molécules d'eau sont adsorbées sur ces sites, même à très faible humidité relative. Elles forment un très fin film d'eau continu à la surface du verre, dont l'épaisseur (de l'ordre du nm) augmente avec l'humidité relative. Sur un verre de silice, le nombre de couches de molécules d'eau adsorbées varie de un à une dizaine avec l'humidité relative, l'augmentation étant linéaire de 30 % à 70 % (HR) environ puis s'accélère (fig. 1.6(a)) [50]. Cette isotherme d'adsorption est obtenue par spectroscopie d'absorption en infrarouge qui met en évidence à partir des différentes fréquences de vibration d'élongation des liaisons O-H les gradients de forces de liaisons avec le recouvrement d'eau. Il y est discriminé une contribution d'eau de type *icelike* (fig. 1.6(b)) sur environ 1 nm, perturbée du fait de la négativité de la surface (point de charge nul de la silice voisin de 2 [48]) et fortement liée au verre, présentant des propriétés structurales et rhéologiques particulières [51, 52]. Au-delà d'une humidité relative de 60 %, les molécules d'eau qui s'accumulent sur cette eau de type *icelike* sont plus faiblement liées entre elles.

Des isothermes d'adsorption comparables sont obtenues sur des verres borosilicatés alcalins (lame couvre-objet commerciale) [53, 54]. Il y est montré une influence des contaminations organiques à la surface qui tendent à augmenter la quantité d'eau adsorbée. De façon remarquable, cette quantité d'eau adsorbée augmente avec le développement d'une microporosité de surface (consécutif à sa désalcalinisation) tandis que l'allure de l'isotherme se modifie (fig. 1.7) : il est supposé que les pores se remplissent d'une eau liée de type *icelike* sous atmosphère humide [54].

Soulignons que l'épaisseur et les propriétés de ce film d'eau sont peu documentées. Il est par contre communément admis que l'augmentation de l'humidité relative induit une augmentation de la cinétique de l'altération du verre. Cette dernière varie linéairement avec le taux d'humidité jusqu'à 60 % (HR), pour différentes températures de vieillissement et différentes compositions verrières (verres sodiques et sodo-calciques) [2, 4, 55], elle est corrélée au nombre de couches d'eau adsorbées à la surface du verre qui évolue quasi linéairement jusqu'à une humidité relative de 70 % [50, 54, 53].

D'autre part la déliquescence des sels à la surface du verre dépend de l'humidité relative qui peut également influencer sur la formation de ces sels. Le film d'eau à la surface du verre, selon son épaisseur,

---

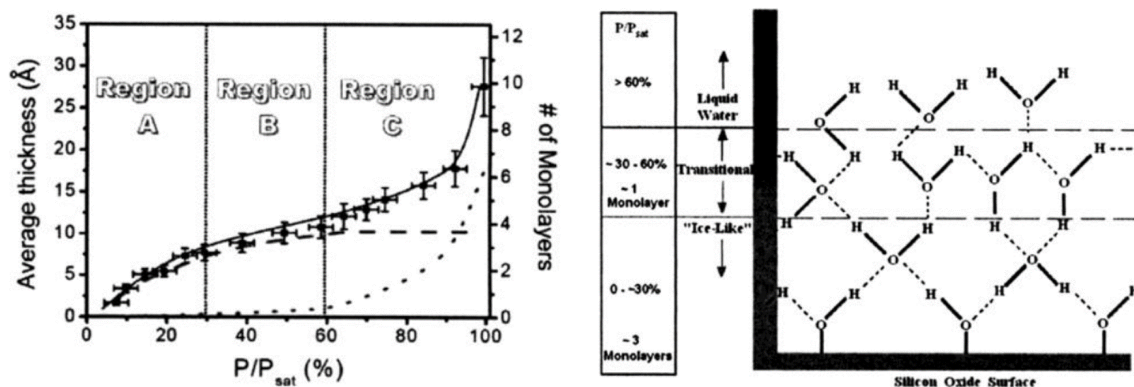
\*. atome d'oxygène lié à un élément modificateur de réseau, cf paragraphe 1.2.1, p. 15



## 1.1. ALTÉRATION DES OBJETS EN VERRE DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHERE

favorise plus ou moins la dissolution de gaz atmosphériques pour leur réaction avec les alcalins [56].

Enfin, comme cela a déjà été mentionné dans ce manuscrit \*, les fluctuations d'hygrométrie favorisent la dégradation physique par fissuration de la surface du verre [1].



(a) isotherme d'adsorption de l'eau sur la silice obtenue par mesure infrarouge. La ligne pleine est un guide pour les yeux, celle en tirets / pointillés représente l'évolution de l'épaisseur d'eau ayant des propriétés structurales particulières de type *icelike* / de l'eau liquide

(b) illustration schématique de l'évolution structurale des molécules d'eau adsorbées à la surface de la silice avec l'humidité relative. Les traits pleins représentent des liaisons covalentes, les tirets des liaisons -H

FIGURE 1.6 – Nombre de monocouches d'eau adsorbées à la surface du verre de silice et leur évolution structurale en fonction de l'humidité relative. (©Asay & al [50])

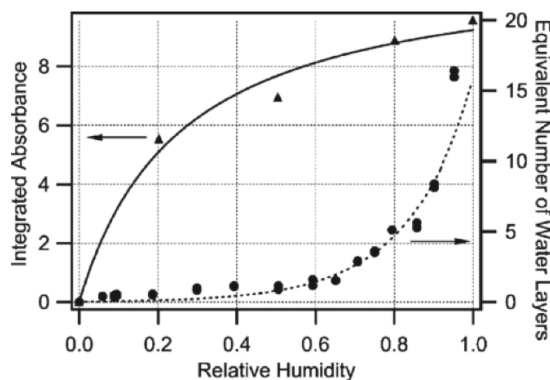


FIGURE 1.7 – Intensité relative du signal d'absorption des groupements -OH intégré de 2600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  pour un verre borosilicaté désalcalinisé (par nettoyage  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (triangles) en fonction de l'humidité relative. Pour comparaison, l'isotherme d'adsorption du verre supposé non désalcalinisé, exprimée en nombre de couches d'eau adsorbées équivalentes, est montrée (ronds). Les lignes pleines et en pointillés sont des guides pour les yeux. (©Sumner & al [54])

\*. cf paragraphe 1.1.2, p. 8

### 1.1.4.2 Température

L'effet de température est très peu étudié dans le cas spécifique de l'altération atmosphérique. Son influence se situe à plusieurs niveaux. Elle accélère la cinétique globale de l'altération, qui met en jeu différents processus activés thermiquement †. Ryan montre qu'une augmentation de 10 °C double quasiment la cinétique de l'altération d'un verre sodique pauvre en calcium (expérience menée à 80 % HR et 60 % HR, entre 40 et 50 °C) [2].

La température influe également sur les valeurs d'humidité relative et son abaissement brutal sous le point de rosée peut provoquer la condensation d'eau à la surface du verre.

Enfin, les fluctuations de température, comme celles d'hygrométrie, peuvent provoquer la fissuration de la surface du verre hydratée [1].

### 1.1.4.3 Polluants atmosphériques

Le film d'eau présent à la surface du verre constitue une interface de contact pour les polluants atmosphériques [57]. Nous considérons les polluants gazeux environnementaux acides CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>. Présents en moindre concentration que dans un environnement extérieur, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sont tout de même susceptibles d'être présent en quantité non négligeable en intérieur [58]. En musée, nous trouvons également des composés organiques volatils pouvant émaner des matériaux constitutifs des vitrines (bois massif, bois aggloméré, peinture, vernis, colle, résine) ou des agents de restauration (acide acétique, acide formique et formaldéhyde principalement) [59, 40, 4].

Comme cela a déjà été mentionné, ils sont susceptibles de réagir avec les alcalins du verre pour former à sa surface des carbonates, des sulfates, des nitrates, des acétates ou des formates. D'autre part, il est montré des effets néfastes marqués sur les cinétiques de l'altération en présence de SO<sub>2</sub>, de NO<sub>2</sub> [55, 56], et des acides organiques volatils [60, 40]. L'accélération de ces cinétiques avec la concentration en polluants est rapidement limitée, elle le serait d'autant plus à faible humidité relative, probablement du fait de la saturation du film d'eau à la surface par les polluants (acides organiques ou gaz polluants environnementaux possiblement dissous en leur acide respectif) [60].

### 1.1.4.4 Confinement

Le confinement du verre, à savoir son contact direct avec un faible volume d'air humide non renouvelé, promeut la condensation d'eau à sa surface par effet de capillarité au niveau des coins de l'interface air-verre et par conséquent son attaque locale décrite auparavant \*. Cette attaque préférentielle est révélée sur des plaques de verres float, après plusieurs mois de stockage ou de transport, lorsqu'elles sont disposées verticalement et espacées les unes des autres de quelques dizaines de microns avec des billes de polymères [22]. Elle se manifeste également en différenciant l'altération des faces externes et internes de vitres de double-vitrage non complètement étanches [22], ou encore celles de verres couvre-objets non complètement adhérents à l'objet [16]. Ce phénomène peut également se produire sur des objets en verre dotés d'une faible ouverture comme les flacons industriels pour lesquels des piqûres sont observées sur leur face interne, principalement au niveau de phases précipitées [44].

---

†. cf paragraphe 1.2, p. 15

\*. cf paragraphe 1.1.1, p. 7

## 1.2 Mécanismes de l'altération des verres

Cette partie débute par quelques généralités sur le rôle des différents oxydes au sein de la composition verrière et leur influence sur la structure du réseau silicaté. Ces éléments nous permettront en particulier d'introduire des effets de composition sur la durabilité chimique du verre dans notre présentation des mécanismes de l'altération en milieu immergé.

### 1.2.1 Généralités sur la relation entre la composition et la structure du verre silicaté

#### Rôle des différents oxydes du verre silicaté

Le verre de silice\* est un matériau amorphe qui présente un ordre structural seulement à courte distance (quelques angströms [61]) reposant sur l'enchaînement par sommet d'unités tétraédriques à liaisons partiellement covalentes Si–O, le silicium étant nommé **formateur de réseau**. Ces unités confèrent au réseau vitreux sa structure tridimensionnelle. Dans le cas des verres silicatés ayant pour oxyde formateur principal SiO<sub>2</sub>, d'autres oxydes rentrent dans la composition. Les oxydes introduits peuvent être **modificateurs de réseau** ou ils peuvent, selon la composition globale du verre, remplir le rôle de formateurs tels que les oxydes des métaux Al, Pb, Zr, Ti, Zn.

Plus généralement, les oxydes modificateurs sont des fondants qui dépolymérisent le réseau vitreux par coupure des liaisons Si–O–Si et forment des liaisons ioniques avec l'atome d'oxygène. Ce sont principalement les oxydes d'alcalins monovalents Na, K et Li. Ils sont introduits afin de diminuer la température d'élaboration de la fonte de quelques centaines de degrés ainsi que sa viscosité. Les oxydes d'alcalino-terreux sont également modificateurs, à distinguer des oxydes d'alcalins, leur valence double leur conférant un rôle de **stabilisateur** [47]. Les cations alcalins et alcalino-terreux pourront être en outre des **compensateurs de charge**, lorsqu'un cation formateur introduit en site tétraédrique induit un déficit de charges positives, c'est le cas en particulier de Al (valence de 3) et Zn (valence de 2).

Citons enfin les oxydes responsables de la coloration du verre par insertion de faibles teneurs d'éléments colorants (Cr, Cu, Fe, Mn...) et/ou décolorants (As, Mn, Sb) dans des états d'oxydation variables au sein du réseau [11].

#### Influence des cations modificateurs sur la structure du réseau

Les définitions et les concepts que nous donnons ci-après le sont avec l'oxyde formateur principal SiO<sub>2</sub>.

Deux grands modèles prévalent encore aujourd'hui quant à la répartition des cations modificateurs au sein du réseau. Ils pourraient être répartis de manière désordonnée et aléatoire dans les espaces libres laissés par les tétraèdres SiO<sub>4</sub>, selon le modèle **continuous random network (CRN)** introduit par Zachariasen en 1932 [62]. Ou bien les éléments modificateurs seraient regroupés au sein de régions fortement dépolymérisées, voire au sein d'amas ou *clusters*, selon le modèle **modified random network (MRN)** de Greaves [63] (fig. 1.8). La diffusion des cations au sein du réseau y serait ainsi facilitée en comparaison du premier modèle.

Sont appelés « oxygènes pontants » (**OP**) les atomes d'oxygènes reliant deux tétraèdres SiO<sub>4</sub> et « oxygènes non-pontants » (**ONP**) ceux liés à un élément modificateur [11]. À courte distance, la structure

\*. T<sub>f</sub> (SiO<sub>2</sub>) = 1720 °C, sa température de fusion

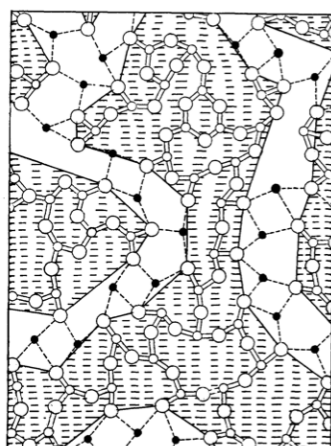


FIGURE 1.8 – Modèle MRN de Greaves, les régions grisées sont celles des oxydes formateurs et celles non grisées les amas ou *clusters* d'éléments modificateurs (ronds noirs) favorisant leur diffusion au sein du réseau. (©Greaves [63])

du réseau silicaté est décrite en termes d'unités  $Q^n$ ,  $n=0,1,2,3$  ou  $4$ , représentant le nombre d'atomes d'oxygènes pontants par tétraèdre  $SiO_4$  (fig. 1.9) [64]. Cette notation permet de rendre compte du degré de polymérisation individuel des atomes de silicium ( $Q^4$  pour un tétraèdre totalement polymérisé). Elle est d'un emploi courant pour l'interprétation des données structurales obtenues par spectroscopie Raman ou de résonance magnétique nucléaire (RMN).

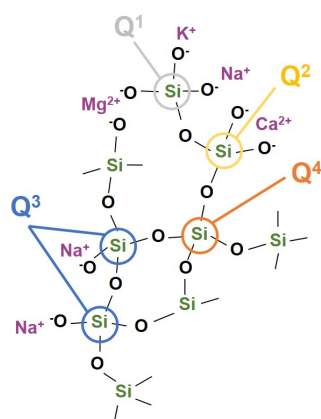


FIGURE 1.9 – Représentation schématique des unités structurales  $Q^n$  au sein d'un réseau vitreux silicaté.

La nature du cation modificateur, avec son rayon et sa charge ionique propre, influe sur la structure du verre et ses propriétés physiques. Il est défini la force de champ du cation qui mesure son pouvoir polarisant sur l'atome d'oxygène :  $F = \frac{Z_c}{(r_o+r_c)^2}$  avec  $Z_c$  la charge du cation modificateur,  $r_o$  et  $r_c$  les rayons ioniques de l'atome d'oxygène et du cation modificateur respectivement [65]. Cette force est d'autant plus grande que le cation est petit et chargé\*.

\*. les rayons ioniques en fonction de la charge et de la coordinaence des cations du verre sont donnés en annexe B, p. 261

La force de champ du cation modificateur et son rayon ionique ont une incidence, avec sa concentration, sur la distribution des ONP, à savoir sur la proportion des différentes espèces  $Q^n$ . Plus le cation est polarisant, plus il aura tendance à déplacer l'équilibre  $2Q^3 \leftrightarrow Q^2 + Q^4$  vers la droite (distribution inhomogène des ONP). D'une manière générale, le sodium et le potassium se lient préférentiellement à des unités  $Q^3$  et les cations alcalino-terreux ont tendance à se lier à des unités  $Q^2$  [66].

D'autre part, de la taille et du pouvoir polarisant du cation dépend également sa coordinence au sein du réseau (en général supérieure ou égale à 6), les longueurs et les forces des liaisons (NBO-cations, NBO-Si, BO-Si et BO-cations), et les angles de liaison Si-O-Si [67, 66, 68]. Ainsi, les cations alcalins sont présents dans une distribution large d'environnement au sein du réseau silicaté, qui lui-même adapte sa structure à la nature et à la quantité de ces cations.

### 1.2.2 Mécanismes de l'altération des verres en milieu immergé

Nous trouvons une littérature foisonnante concernant les mécanismes de l'altération des verres en immersion dans l'eau, étudiés depuis plusieurs décennies pour répondre en particulier à des préoccupations industrielles et environnementales (verres de confinement [69], verres naturels [70]). Il est très difficile d'en faire une synthèse exhaustive. Après l'introduction de quelques effets de composition sur la durabilité chimique du verre, nous faisons ci-après une présentation succincte de deux principaux modèles : le modèle de **dissolution incongruente** et le modèle **coupled interfacial dissolution-precipitation (CIDR)**. Le premier s'est imposé durant ces dernières décennies au sein de la communauté de l'altération des verres en milieu immergé (industrielle, nucléaire, géologique, culturelle), il est aujourd'hui discuté en regard du second. Ces deux modèles sont le fruit de longues années d'études expérimentales, confrontées à des cas d'altération en milieu naturel, et mises en commun au sein de la communauté.

#### Effets de composition sur la durabilité du verre silicaté

Comme nous l'avons décrit ci-avant, la proportion et la nature des éléments modificateurs et stabilisateurs déterminent la structure du réseau et les liaisons chimiques en son sein. Avec d'autres oxydes mineurs comme  $Al_2O_3$ , ils influent ainsi fortement sur la durabilité chimique du verre.

De fait, la teneur en oxydes formateurs, qui détermine le degré de polymérisation du réseau, doit être suffisamment importante. Cette polymérisation peut être appréciée par le calcul du pourcentage d'ONP à partir de la composition verrière. Une composition verrière avec une teneur inférieure ou égale à 66 % mol. en  $SiO_2$  (sans autre élément formateur) a pu être reportée critique pour la durabilité du verre [71]. Elle représente la limite en deçà de laquelle tous les atomes de silicium sont liés avec au moins un atome d'oxygène non-pontant, dans l'hypothèse d'une distribution homogène des ONP (pourcentage d'ONP de 40 %).

La comparaison des oxydes modificateurs entre eux quant à leur influence sur la réactivité du verre peut en premier lieu être faite sur la base des forces de champ qu'ils exercent sur l'atome d'oxygène. D'une manière générale, à proportion équivalente en oxydes modificateurs, plus l'intensité de champ du cation est faible, moins le verre est durable. Les cations alcalins présentent les intensités de champ les plus faibles envers l'atome d'oxygène et sont les éléments les plus mobiles du réseau silicaté. D'autre part, un verre sodique est reporté plus durable qu'un verre potassique, à même proportion en cation alcalin (Na ou K) [71, 72]. Il est aussi avancé une influence de la taille du cation sur la durabilité : les espaces

interstitiels laissés au sein du réseau consécutivement au départ de l'élément potassium en solution, plus grands que ceux engendrés par la sortie de l'élément sodium, permettrait à un plus grand nombre de molécules d'eau de pénétrer au sein du réseau.

L'**effet alcalin mixte** apparaît remarquable : la substitution partielle d'un cation alcalin par un autre ralentit de façon conséquente et non linéaire les cinétiques de l'altération des verres [73, 74, 75]. Le cation alcalin minoritaire serait moins mobile que le majoritaire au sein du réseau, quel que soit leur rapport de taille. L'effet alcalin mixte est encore peu compris aujourd'hui. Dans le modèle MRN, il est fait l'hypothèse que les cations alcalins diffuseraient en passant d'un site oxygène non-pontant à un autre adjacent. Lorsque plusieurs alcalins sont présents, leur différence de taille et de force de champ augmenterait l'énergie nécessaire pour activer ce processus [76]. Dans le même ordre d'idée, la sortie des alcalins vers la solution altérante peut être gênée par les disparités d'environnements locaux au sein du verre, même après son hydratation, ce qui expliquerait la plus faible cinétique de l'altération.

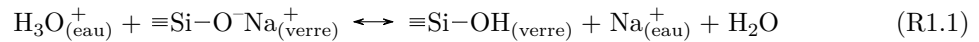
La présence de cations alcalino-terreux, dans une certaine proportion, réduit la mobilité des alcalins. Il est observé sous champ électrique que plus la taille du cation divalent est grande, moins le cation alcalin est mobile [47]. Cet effet peut être attribué d'une part à la fermeture partielle des chemins de diffusion pour les alcalins par les alcalino-terreux [77], et d'autre part à la force de champ du cation divalent qui se trouve plus fortement lié au réseau. Pour des raisons vraisemblablement similaires, la présence d'une proportion modérée d'alcalino-terreux ralentit la cinétique de l'altération, une concentration voisine de 10 % mol. en oxyde de calcium apparaît optimale [11, 78, 79].

D'autre part, le départ en solution des éléments modificateurs est ralenti lorsqu'ils remplissent un rôle de compensateur de charge. C'est le cas des verres aluminosilicatés où une partie des alcalins est compensateur de charge des unités  $\text{AlO}_4$  [80].

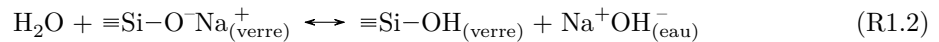
### Modèle de dissolution incongruente

Les processus élémentaires de la pénétration de l'eau au sein du réseau silicaté décrits dans ce modèle sont les suivants [81, 82, 77, 83, 84] :

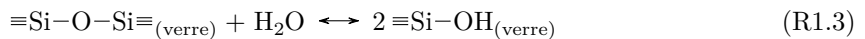
- (i) Diffusion de l'eau moléculaire dans les interstices du réseau silicaté
- (ii) Échange ionique :



- (iii) Dissociation de l'eau moléculaire sur les ONP :



- (iv) Hydrolyse du réseau silicaté (favorisée en condition basique ( $\text{pH} > 9$ )) :



Remarquons que les processus (ii) et (iii) conduisent tous deux à la protonation des atomes d'oxygènes non-pontants et à l'augmentation du pH de la solution altérante. L'échange ionique (ii) est contrôlé par

l'interdiffusion entre l'alcalin du verre (ou l'alcalino-terreux) et le proton (probablement l'ion oxonium impliquant la pénétration d'eau moléculaire au sein du réseau en même temps que la protonation [85]). Contrairement à (iii), il implique la migration du cation alcalin à la surface du verre pour assurer l'équilibre des charges. Largement plus reporté dans la littérature que le processus (iii), l'échange ionique est employé dans la description qui suit.

L'altération selon le modèle de dissolution incongruente est gouvernée par la lixiviation à ses premiers stades, à savoir l'extraction préférentielle des cations mobiles du verre, puis par la dissolution du réseau silicaté [81, 77, 86, 69].

### **Lixiviation**

La première étape de la lixiviation est la pénétration de l'eau au sein du verre sous forme ionique ou moléculaire. Sa diffusion au sein du réseau est limitée par des effets stériques, selon la taille des anneaux silicatés et des cations bloquant les chemins de diffusion. La diffusion de l'eau moléculaire est reportée très rapide et similaire à celle au sein de l'eau liquide lorsque les espaces interstitiels sont suffisamment grands ( $>0.7$  nm) par rapport au diamètre cinétique de la molécule d'eau (0.28 nm) [77]. S'ensuit l'échange ionique selon (R1.1) au cours duquel les cations échangés (alcalins préférentiellement et alcalino-terreux) avec les protons passent en solution créant dans le verre une zone fortement appauvrie en éléments modificateurs et augmentant ainsi le pH de la solution de contact non renouvelée. Leur profil de concentration élémentaire en profondeur de forme sigmoïdale, et anti-corrélé au profil des protons, y est caractéristique de l'interdiffusion. Le front de l'altération progresse ainsi dans le verre sain, à une vitesse caractéristique d'un processus de diffusion ( $\sqrt{temps}$ ). Notons que la cinétique de l'échange ionique est peu influencée par le pH de la solution jusqu'à un pH de 9 [87], et remarquons que l'hydrolyse du réseau (R1.3) peut également se produire au sein de cette zone d'interdiffusion, mais à une vitesse moindre que l'échange ionique. Finalement, la couche altérée résultant de cette lixiviation est considérée comme une relique de verre, à savoir qu'en son sein, les liaisons covalentes Si-O du réseau initial n'ont pas été rompues pour la plupart et les lient au verre sain.

### **Dissolution du réseau silicaté**

Passés les premiers stades, tandis que la lixiviation continue d'opérer à l'interface avec le verre sain, l'hydrolyse du réseau silicaté lixivié (R1.3) se produit à l'interface avec la solution d'altération. La saturation locale de la solution conduit à la recondensation de silice amorphe : il se forme une couche de silice hydratée poreuse (de taille nanométrique voire micrométrique) à la surface de la couche lixiviée, couramment appelée « gel » ou couche hydratée. À sa surface, des phases cristallines de type phyllosilicates peuvent précipiter. L'eau depuis la solution altérante et les éléments du verre depuis la zone d'interdiffusion mouvante continuent de diffuser via les pores du gel. Dans certains cas d'altération, avec des verres de compositions simples, il est observé la fermeture des pores, le gel constituerait alors une barrière protectrice à la diffusion des espèces ioniques et ralentirait la cinétique globale de l'altération qui décroît en général dans le temps [88]. Dans d'autres cas d'altération, avec des verres de compositions plus complexes, une passivation est aussi observée mais elle est associée à la formation d'une pellicule très dense située au niveau de l'interface avec le verre sain [89, 90].

Finalement, la couche altérée est constituée de deux zones distinctes depuis le verre sain : la zone d'interdiffusion et le gel. L'évolution de son épaisseur dans le temps est contrôlée par la cinétique de l'hydrolyse qui conduit à la dissolution de la silice à l'interface gel-solution, ainsi que par la diffusion de l'eau et l'échange ionique à l'interface avec le verre sain. Ce mécanisme est celui du modèle GRAAL\*, introduit par la communauté de l'altération des verres de confinement en milieu immergé et dont une représentation schématique est donnée figure 1.10 [86].

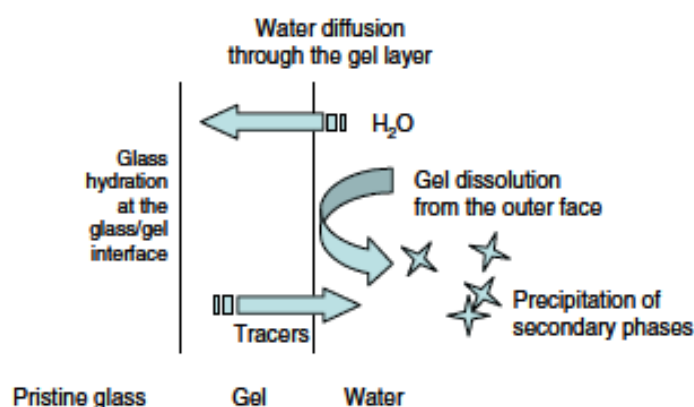


FIGURE 1.10 – Représentation schématique du modèle GRAAL. (©Frugier & al [86])

### Modèle CIDR

Les mécanismes décrits dans ce modèle prennent entièrement place dans un film d'eau interfacial avec le verre sain. Au sein de ce film, il est postulé la **dissolution congruente** ou stochiométrique du verre, suivi quasi-immédiatement d'une reprécipitation de silice amorphe hydratée qui forme la couche altérée poreuse [70, 91, 92]. Ce film d'eau, de l'ordre du nm, posséderait des propriétés structurales et rhéologiques comparables à celles du film de type *icelike* adsorbé à la surface d'un verre sous atmosphère humide<sup>†</sup>. Ce sont l'existence et les propriétés remarquables de ce film d'eau interfacial qui favoriseraient à la fois la dissolution et la précipitation de la silice à la surface du verre, même lorsque la solution altérante est largement sous-saturée en élément silicium [91].

La cinétique de l'altération dans le modèle CIDR est contrôlée par les réactions de dissolution à l'interface avec le verre sain.

Ainsi selon ce modèle et contrairement à celui de dissolution incongruente, l'interface entre le verre sain et la couche altérée n'est plus un verre relique lié de façon covalente au verre sous-jacent, mais se trouve constituée d'un film d'eau interfacial (fig. 1.11). Ce modèle permet en particulier d'expliquer les profils de concentration cationiques abrupts, mis en évidence par des techniques à haute résolution spatiale et chimique. Une meilleure compréhension de cette interface à l'échelle nanométrique et sub-nanométrique demeure un enjeu crucial pour progresser dans ces modèles.

\*. glass reactivity with allowance for the alteration layer

†. cf paragraphe 1.1.4.1, p. 12



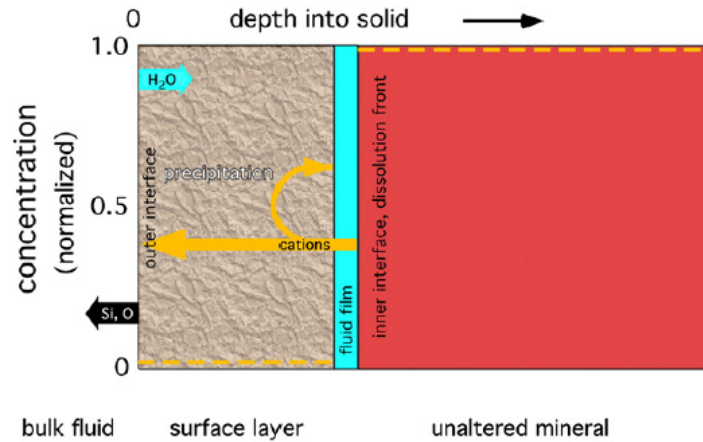


FIGURE 1.11 – Représentation schématique du modèle CDIR. (©Hellmann &amp; al [70])

### 1.2.3 Mécanismes de l'altération des verres en milieu atmosphérique

Contrairement au milieu immergé, nous disposons d'un nombre restreint d'études concernant les mécanismes de l'altération en condition atmosphérique. Les différences entre l'altération chimique du verre en atmosphère et celle en milieu immergé résident principalement dans le volume d'eau en contact avec sa surface (ratio  $S/V^*$ ), dans les propriétés physiques de l'eau altérante et dans l'existence d'une interface supplémentaire film d'eau-atmosphère dans le cas de l'altération atmosphérique.

Comme cela a été mentionné ci-avant<sup>†</sup>, les premières couches d'eau en contact avec la surface du verre dans le cas de l'altération atmosphérique possèdent des propriétés particulières, qui se distinguent en termes de structure et de dynamique de celles de l'eau liquide. Les premières couches d'eau adsorbées à la surface du verre immergé auraient des propriétés comparables, tandis que le volume d'eau sur ces premières couches n'influerait que peu sur ces propriétés [51]. Le grand volume d'eau disponible au-delà de cette eau interfaciale dans le cas de l'altération en milieu immergé permet par contre la solvataion et la dilution des espèces extraites de la surface du verre (fig. 1.12(a)). En milieu atmosphérique au contraire, les produits de l'altération restent à la surface de manière condensée, en particulier sous la forme de précipités formés par réaction avec les gaz acides de l'atmosphère (fig. 1.12(b)).

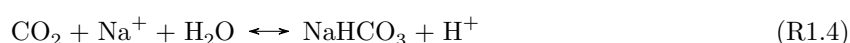
Deux modes de dissolution sont couramment invoqués dans le cas de l'altération atmosphérique du verre. D'une part et de façon prédominante la dissolution incongruente qui se traduit par l'efflorescence des sels alcalins et alcalino-terreux à la surface du verre, et d'autre part, de façon plus localisée, la dissolution congruente dont le résultat est la présence de piqûres à la surface du verre.

Selon le modèle de dissolution incongruente, les premiers stades de l'altération atmosphérique sont gouvernés par l'échange ionique (R1.1), initié par la diffusion de l'eau (ionique ou moléculaire) au sein du réseau [78, 93, 94, 2, 95]. Après quelques heures sous atmosphère ambiante, il est mis en évidence par des

\*. rapport entre la surface de verre  $S$  et le volume de solution altérante  $V$

†. cf paragraphe 1.1.4.1, p. 12

profils de concentrations élémentaires un enrichissement en extrême surface des cations alcalins et leur appauvrissement partiel en sub-surface [78, 93]. En particulier, Clark et al. n'observent pas de précipités alcalins à la surface de verre sodo-calcique d'étude sur ces temps courts, tandis qu'ils mettent en évidence la solubilisation de l'excès de sodium à la surface par un rinçage à l'eau [78]. Robinet et al. montrent des profils de concentrations des alcalins comparables à ceux de Clark et al. lorsque les expériences sont menées en atmosphère inerte  $N_2$  (sans  $CO_2$ ) [95]. Ces profils en forme sigmoïdale en sub-surface et leur anti-corrélation avec le profil de l'hydrogène tendent à corroborer la prédominance de l'échange ionique aux tout premiers stades. Les alcalins mobiles à la surface sont alors disponibles pour réagir avec les gaz atmosphériques. Nous écrivons ci-après une possible réaction de carbonatation avec le sodium :



Par la suite, il est avancé la prédominance de la dissolution du réseau silicaté (R1.3) à l'interface avec le film d'eau, suivie quasi-immédiatement d'une précipitation de silice amorphe à la surface de la couche appauvrie en alcalins, avec possiblement entre les deux des phases secondaires alcalines [2]. Cette observation se base sur un nombre très restreint d'échantillons historiques. Comme c'est souvent le cas, leur quantité limitée rend difficile la généralisation de ces résultats. La cinétique de l'altération évoluerait ainsi en  $\sqrt{temps}$  (échange ionique) puis linéairement (dissolution), la durée du premier régime étant reportée fortement dépendante du pouvoir acide des gaz présents dans l'atmosphère [95].

La dissolution congruente serait favorisée localement à la surface du verre lorsque se produit un phénomène de condensation d'un très faible volume d'eau liquide, dont le pH peut monter à des valeurs très élevées [44, 39]. Les verres potassiques altérés, manifestant souvent le phénomène déliquescence \*, sont également connus pour présenter une distribution de piqûres à leur surface [25].

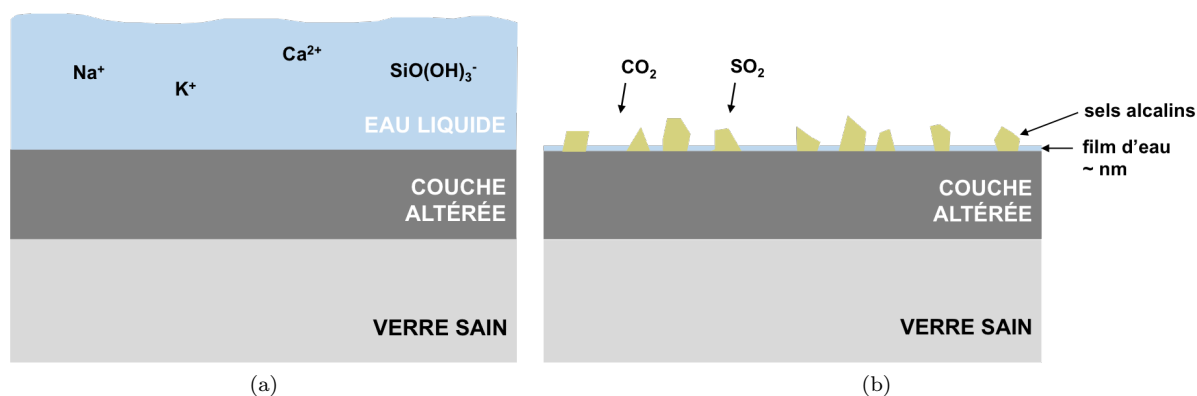


FIGURE 1.12 – Représentation schématique de la tranche d'un verre altéré en milieu immergé (a) et atmosphérique (b).

\*. les points de déliquescence des sels potassiques (carbonate, acétate, formate) sont bas relativement aux sels des autres cations (alcalins et alcalino-terreux) correspondants [96]

## 1.3 Méthodes de conservation des objets d'art et des vitres sous atmosphère

### 1.3.1 Objets d'art

La conservation des œuvres d'art fait référence à l'ensemble des opérations visant à anticiper et retarder leur dégradation (mécanique ou chimique). Elle est désignée **conservation préventive** ou **passive** lorsque l'action sur l'objet du patrimoine est indirecte (contrôle de l'environnement de conservation), et **conservation curative** ou **active** lorsque le restaurateur agit directement sur l'œuvre.

Nous présentons ici les principales méthodes de conservation, anciennes et actuelles, préventives et curatives, des objets d'art en verre, destinées à retarder leur attaque par l'humidité ambiante. Certaines sont restées au stade de recherche. Des interventions de type consolidation visant à réparer l'œuvre dégradée pourront également être exposées lorsqu'elles présentent en outre un caractère curatif. Toutes ces méthodes pourront être étayées par des moyens de conservation développés et mis en œuvre principalement dans le cadre de la conservation des vitraux (faces extérieures ou intérieures), pour laquelle nous disposons d'un plus grand nombre d'études.

Les méthodes curatives sont également qualifiées de méthodes de protection. Lorsqu'il s'agit d'une protection via un agent chimique externe appliqué directement sur l'œuvre, nous le qualifions de traitement de protection.

#### 1.3.1.1 Exigence de la conservation des œuvres d'art

Nous listons ci-dessous un certain nombre de critères primordiaux pour l'application d'un traitement de protection qu'il nous paraît important de respecter dans toute pratique de conservation \*. Ce traitement doit être :

- non toxique pour l'homme,
- respectueux de l'intégrité mécanique, chimique et esthétique de l'œuvre,
- réversible dans la mesure du possible,
- avec un minimum de matière déposée,
- facile d'application,
- déposé à une fréquence gérable pour les restaurateurs,
- peu coûteux et facilement disponible.

En particulier, la proposition d'un nouveau traitement doit être accompagnée d'une solide expertise technique et scientifique permettant d'en évaluer l'efficacité, les effets à court, moyen et long terme, ainsi que d'identifier les risques potentiels pour l'œuvre et le restaurateur.

---

\*. nous en retrouvons un certain nombre d'entre eux dans la circulaire n° 2007/007 du 26 avril 2007 portant sur la charte de déontologie des conservateurs du patrimoine (fonction publique d'État et territoriale) et autres responsables scientifiques des musées de France pour l'application de l'article L.442-8 du Code du patrimoine, et dans le code de déontologie de l'ICOM pour les musées (2006)

### 1.3.1.2 Conservation préventive

Étant donné que l'environnement de conservation apparait crucial dans les mécanismes de l'altération, la conservation préventive devient d'une manière générale une priorité pour les scientifiques, les conservateurs et les restaurateurs. La définition des meilleures conditions de conservation pour les objets d'art en verre spécifiquement est une préoccupation relativement ancienne. En attendant de nouvelles méthodes plus efficaces que les différents revêtements testés jusqu'à présent, la conservation préventive reste le moyen le plus sûr et le plus respectueux des œuvres pour ralentir sensiblement leur cinétique d'altération.

Parmi les conseils donnés par les différents agents de la conservation, nous en proposons un certain nombre qui apparaissent très importants et mettent en exergue la grande difficulté de rationaliser des conditions de conservation optimales qui soient valables pour l'ensemble des œuvres d'art en verre.

La température de conservation doit être proche d'une température conventionnelle en intérieur pour l'exposition de l'œuvre au public et maintenue relativement constante [13]. Comme cela a déjà été exposé, l'humidité relative influe sur les cinétiques de l'altération, sur la déliquescence des sels alcalins et sur la dégradation physique du verre par fissuration. Il n'y a pas une valeur spécifique optimale, mais une gamme choisie comme le meilleur compromis pour minimiser l'effet global des différents processus de l'altération. Selon les auteurs, nous trouvons des gammes d'hygrométrie relativement proches mais variables, selon qu'ils s'attachent principalement aux points de déliquescence des sels ou aux risques de séchage de la couche hydratée. Organ recommande de maintenir l'hygrométrie inférieure à 42 % en se basant sur le point de déliquescence des carbonates de potassium [97]. Brill suggère des valeurs supérieures (45–55 % HR) pour les verres instables chimiquement, mais n'ayant pas encore montré de symptômes de l'altération atmosphérique (afin d'éviter la fissuration de la surface hydratée) [10, 98]. Ryan et Oakley suggèrent une humidité relative voisine de 38 %, contrôlée au moyen du gel de silice Artsorb® [2, 40]. Koob préconise 45 %, voire 40 % HR pour les verres *crizzlés* [7]. De façon très intéressante, une étude récente met en lumière la diversité de sels alcalins rencontrée à la surface des verres altérés de musée [5]. Certains des sels détectés ont des points de déliquescence plus bas que ceux généralement discutés (< 25 % HR pour les acétates et les formates de potassium), pour d'autres, leur point de déliquescence n'est pas connu (sels en mélange). Cette étude renforce l'idée que les conditions de conservation idéales dépendent de la composition du verre et de son état de dégradation. En théorie, une atmosphère de conservation à très faible taux d'humidité serait optimale pour un objet en verre « non altéré ». Dans la réalité cependant, cette situation ne peut être envisagée, et d'ailleurs le qualificatif « non altéré » pour un objet d'art en verre est d'un emploi abusif, même pour les compositions les plus stables chimiquement.

D'autre part, Robinet recommande d'éviter les vitrines en bois pour le stockage des verres chimiquement instables et plus largement d'éviter leur exposition aux polluants organiques [4]. Les vitrines représentant une source de confinement, il est également fortement suggéré de les ouvrir régulièrement et de favoriser la ventilation en leur sein, ceci afin d'éviter le phénomène de condensation et la déliquescence des sels à la surface de l'objet, ainsi que pour diminuer la concentration en agents polluants [99, 7, 13]. Ce contrôle requiert des vitrines, des meubles, ou des conditionnements dédiés et performants pour les objets en verre chimiquement instables, exposés ou en réserve. Dans les faits, leur conservation est rarement réalisée dans les conditions optimales préconisées [100, 99, 13]. Leur mise en place s'avère très difficile à assumer économiquement pour les musées, tandis que ces objets ne sont généralement pas identifiés

### 1.3. MÉTHODES DE CONSERVATION DES OBJETS D'ART EN VERRE ET DES VITRES SOUS ATMOSPHERE

---

comme particulièrement sensibles à l'altération atmosphérique avant les premières manifestations macroscopiques de l'altération. La mise au point de méthodes pour l'identification des premiers stades de l'altération constitue un axe de recherche d'un enjeu important, elle vise notamment à détecter des objets sujets au *crizzling* sans que les symptômes ne soient manifestes. L'objectif serait de pouvoir sélectionner ces objets plus tôt et de les placer au sein d'une vitrine spécifique [100].

Remarquons que pour la conservation des vitraux sur les monuments, les scientifiques, les restaurateurs et les conservateurs français tendent à privilégier actuellement des solutions préventives, par la mise en place de verrières de protection, possiblement thermoformées afin d'épouser le relief du vitrail, et ventilées naturellement.

#### 1.3.1.3 Conservation curative

##### Nettoyage de la surface des objets

Cette opération est aujourd'hui conseillée et réalisée sur les objets de musée pour retirer les sels, les graisses et les poussières accumulés à la surface. Cette intervention directe pouvant être néfaste pour l'objet, en particulier pour les surfaces écaillées, il est recommandé de la renouveler le moins souvent possible, en fonction de la fréquence d'apparition des sels sur l'objet altéré [7, 6, 40, 13]. Ceci afin d'en améliorer son aspect visuel, mais également dans une visée de conservation curative puisque l'altération atmosphérique apparaît très sensible à l'état de surface de l'objet et en particulier à la présence de sels alcalins hygroscopiques\*.

Bailly fait une revue des différentes procédures de nettoyage préconisées dans la littérature selon les signes de l'altération rencontrés à la surface de l'objet (piqûres, sels cristallisés, sels déliquescents, fissuration) [13]. Le nettoyage de l'objet peut comprendre son époussetage, son brossage à sec à l'aide d'un pinceau doux ainsi que l'application d'un agent nettoyant. Cet agent peut être l'eau distillée ou déionisée, une solution aqueuse avec un détergent non-ionique, une solution acide diluée, l'éthanol possiblement dilué [101, 40, 8, 13]. Les restaurateurs privilégient leur application locale et très précautionneuse au moyen d'une brosse, d'un pinceau doux ou d'une compresse. Lorsque l'eau est employée sur l'œuvre, il est recommandé d'effectuer un séchage lent à l'aide d'un support absorbant.

L'éthanol, de vitesse d'évaporation moindre que l'acétone, a pu être reporté comme le solvant à privilégier [102]. Pour autant, en favorisant le séchage rapide de l'eau contenue dans les fissures et les porosités de sub-surface, il pourrait promouvoir la fissuration de la couche altérée [103]. Le recours à un acide dilué permet en particulier de retirer les sels insolubles dans l'eau.

##### Traitements d'enduction

De nombreux traitements d'enduction de la surface du verre altéré post-nettoyage ont été proposés depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle au moins [1, 8]. Ceci dans une visée de protection contre l'attaque de l'humidité ambiante (barrière protectrice uniforme), mais également de consolidation. Nous distinguons deux cas, selon que la couche protectrice est liée faiblement ou fortement à la surface du verre.

---

\*. cf paragraphe 1.1.3.2, p. 11

### Dépôts faiblement adhérents

Au début du  $xx^e$  siècle, ils consistaient principalement en l'application d'un vernis cellulosique transparent. Son affinité pour les salissures, sa mauvaise résistance chimique (jaunissement) et mécanique, ont conduits à sa substitution par des polymères synthétiques organiques dans les années 40. Les produits disponibles sur le marché et proposés aux restaurateurs sont aujourd'hui très nombreux [13]. Liées faiblement à la surface hydratée du verre, ces enductions montrent des défauts d'adhérence : dans le temps, il est observé leur fissuration et leur décollement depuis la surface du verre, plus ou moins marqués selon le polymère employé. Ils sont d'autre part plus ou moins perméables à l'humidité (environ 1 à 5 % d'eau en poids absorbé selon le polymère et les conditions hygrométriques ambiantes [104]). Nous retrouvons les conditions d'attaque extrêmement agressives décrites précédemment \*, au niveau des fissures de la couche de protection ou avec les polymères les moins perméables [8, 99]. L'extrême dommageabilité de ces résines, largement employées par le passé pour les objets chimiquement altérés, est soulevée par les restaurateurs qui mettent en évidence l'aggravation des phénomènes de l'altération consécutivement à d'anciennes restaurations [25]. Les restaurations actuelles des objets d'art en verre altérés consistent en partie au retrait de ces enductions, pour les objets ayant subi une restauration autrefois.

Pour un parallèle avec la restauration des vitraux, nous donnons l'exemple d'un important projet initié dans les années 2000 et visant entre autres à évaluer les effets dans le temps d'une résine polyuréthane (Viacryl®), appliquée dans les années 70–80 sur quelques panneaux des vitraux médiévaux des cathédrales de Chartres, Le Mans et Bourges. Il s'agit du projet CONSTGLASS, réunissant des scientifiques, des conservateurs et des restaurateurs européens [105]. L'enduction était encore présente sur la plupart des panneaux lors de cette évaluation, en montrant des signes de dégradation physique et chimique plus ou moins avancés. Pour certains panneaux, la tenue du revêtement a été jugée satisfaisante, voire une action protectrice de quelques années a été supposée. Pour d'autres au contraire, sur les zones les plus altérées, la fissuration et la desquamation du revêtement ont entraîné des pertes de matière irréversibles des couches altérées, voire du verre sain. D'autre part, la vitesse de l'altération du verre en certaines zones où le traitement est physiquement dégradé a pu être évaluée supérieure à celle d'un panneau non protégé, tandis que le revêtement aurait pu favoriser des contaminations biologiques.

Il semble que l'incompatibilité physique et chimique du verre et de cette enduction ait conduit les restaurateurs des objets d'art à abandonner ces traitements dans une visée curative. Pour la consolidation des objets les plus physiquement atteints, il est aujourd'hui conseillé l'emploi du polymère acrylique Paraloid B-72® en solution (copolymère éthyl méthacrylate méthyl acrylate), montrant une bonne perméabilité à l'humidité et facilement réversible sur des surfaces non écaillées par l'application d'un solvant organique [7].

### Dépôts fortement adhérents

A partir des années 80, la recherche s'est orientée vers l'utilisation de silanes organiques comme agent couplant pour une meilleure adhésion du polymère organique avec la surface du verre [106, 104]. Ils ont été développés en particulier au Fraunhofer Institute (Allemagne). Ces matériaux hybrides organiques / inorganiques se lient de manière covalente avec la surface du verre via l'élément silicium (liaisons siloxanes) et avec le polymère via sa fonction organique. Certains produits de ce type disponibles sur le marché sont

---

\*. cf paragraphe 1.1.4.4, p.14

### 1.3. MÉTHODES DE CONSERVATION DES OBJETS D'ART EN VERRE ET DES VITRES SOUS ATMOSPHERE

---

employés par les restaurateurs pour la consolidation des objets d'art en verre (mélange de silane et de résine acrylique) [13]. À notre connaissance, ils n'ont jamais été appliqués à la surface des objets dans une visée de protection vis-à-vis de l'attaque humide.

Concernant la conservation des vitraux, le produit ORMOCER®\* (mélange de silane et d'époxyde) a été déposé sur quelques panneaux de cathédrales européennes dans les années 90 [107]. L'évaluation de ses performances jusqu'à aujourd'hui serait plutôt encourageante. Un organosilane hybride organique / inorganique a également été employé dans les années 2000 sur la mosaïque de la cathédrale de Saint-Vitius à Prague, datée du xv<sup>e</sup> siècle et réalisée en verre de Bohême [108]. Avec un objectif double de protection et de restauration, l'organosilane y est couplé avec un fluoropolymère (Lumiflon®) pour rendre la surface hydrophobe. L'application a été réalisée par voie sol-gel à chaud (90 °C) (cycle de chauffe de plusieurs heures). Nous ne disposons pas d'informations sur les effets de ce traitement dont l'application est relativement récente.

Des organosilicates ou organosilanes hydrophobes (principalement alkyles), déposés sur une surface saine par voie sol-gel à froid, ont montré en laboratoire de bonnes performances contre l'attaque humide [109, 110]. Les épaisseurs déposées (quelques centaines de nanomètres) et la bonne compatibilité chimique entre la couche déposée et le verre réduisent les contraintes physiques. Pour autant, le défaut de réversibilité du traitement est un écueil majeur, tandis que son efficacité sur des verres altérés n'est pas établie. Une recherche intéressante avait été initiée à la fin des années 90 par une équipe de l'Imperial College de Londres, en collaboration avec le Victoria & Alberts Museum (V&A), pour un dépôt de moindre épaisseur : elle visait la protection du verre par greffage d'une monocouche d'un silane monofonctionnel hydrophobe [99, 111]. Le seul groupement hydrolysable du silane en question réagit avec les silanols à la surface du verre et aucun autre groupement n'est disponible pour une réticulation. Sur quelques dizaines de jours de vieillissement accéléré en condition atmosphérique, il a été rapporté la diminution de la cinétique de l'altération d'un verre sodique d'un facteur 10 avec le traitement réalisé à froid sur surface saine (silane (Ph)<sub>3</sub>SiCl). Cette recherche ne semble pas avoir été poursuivie.

#### **Stabilisation chimique de la couche altérée**

Le nettoyage des surfaces par des solutions acides diluées ou de l'eau déionisée (légèrement acide) entre dans cette approche. Par son action neutralisante, il ralentirait la cinétique de dissolution. Il peut être conseillé et appliqué par des restaurateurs [102, 1, 103], mais son effet dans le temps est très peu étayé.

Dans les années 90, l'équipe de l'Imperial College en collaboration avec le V&A s'intéresse à l'action d'une solution de sels d'aluminium (nitrates) au contact de la surface du verre altéré pour sa stabilisation [112, 99]. Cette recherche est motivée par le rôle de l'alumine introduit en faible quantité dans les compositions verrières pour une plus grande durabilité chimique, ainsi que par des études mettant en évidence une diminution de la solubilité de la silice à l'équilibre lorsque l'aluminium est adsorbé à sa surface [48]. Ses premières investigations sur des temps très courts d'altération ont montré un effet positif des ions aluminium sur le ralentissement des cinétiques de l'altération de surfaces saines de verres répliques. Il a été supposé l'incorporation de l'aluminium au sein du réseau vitreux par liaisons iono-covalentes. Cette approche originale n'a pas été poursuivie à cause des effets décevants du traitement évalués à plus long terme †.

---

\*. organically modified ceramics

†. communication orale I. Biron

### 1.3.2 Vitrage

Le verre plat est bien souvent considéré comme un simple support transparent pour des couches minces, qui vont apporter au vitrage les qualités optiques et physiques recherchées. Pour les industriels verriers, la minimisation de la dégradation chimique et physique de la surface du verre plat, avant son revêtement, devient alors une problématique majeure [113]. Il est courant en effet de rencontrer des problèmes d'altération à la surface du verre plat, initiés lors de son stockage et de son transport (jusqu'à plusieurs mois), au cours desquels des conditions d'attaque extrêmes peuvent être favorisées localement †. La prévention de cette dégradation passe par l'application de traitements chimiques de surface. Outre leur non-toxicité, leur bonne performance vis-à-vis de l'attaque humide, leur disponibilité, leur coût et leur facilité d'application, ils ne doivent pas nuire au dépôt ultérieur de couches minces et être aisément retirés sans laisser d'empreintes. Dans cet objectif sont utilisées des solutions de sels de zinc sur lesquelles nous reviendrons §, ou bien des solutions diluées d'acides organiques (possiblement l'acide adipique, acétique, lactique ou citrique) ou minéraux (possiblement l'acide borique) pour neutraliser la surface du verre. Ces solutions favorisent également sa désalcalinisation [114, 115]. Elles peuvent être appliquées en fin de ligne float (procédé de fabrication du verre plat), par pulvérisation sur la surface du verre (environ 20 µg d'acide par cm<sup>2</sup> de verre). Des billes de polymère sont ensuite dispersées sur les surfaces traitées pour l'empilement des plaques de verre. Le nettoyage des plaques avant leur revêtement est alors réalisé à l'eau, à température modérée. Il semblerait que certains industriels privilégient depuis peu ce type de traitement acide au détriment des sels de zinc, du fait notamment de sa meilleure réversibilité.

---

†. cf paragraphe 1.1.4.4, p. 14

§. cf paragraphe 1.4.1, p. 29



## 1.4 Le traitement chimique à base de sels de zinc : utilisation, effets et hypothèses sur son mode d'action

Les bénéfices d'un traitement chimique à base de sels de zinc pour la protection du verre industriel contre l'altération, à la fois en milieu atmosphérique et en milieu immergé, sont connus et exploités depuis plusieurs décennies. Il s'agit d'une approche relativement empirique. Nous disposons principalement de brevets et trouvons dans la littérature quelques rares propositions de mécanismes de protection. Nous présentons ci-après ses conditions d'emploi dans l'industrie, qui suscitent notre intérêt pour l'étude de l'effet des sels de zinc sur des compositions altérables du patrimoine dans une visée de protection.

### 1.4.1 Industrie du verre plat

Les solutions aqueuses diluées de sels de zinc sont pulvérisées sur les surfaces des plaques de verre, en fin de procédé float, lorsque leur température avoisine les 60 °C. Le nettoyage du dépôt est réalisé plusieurs mois après, avant la livraison du verre chez le client. La quantité d'ions zinc déposée à la surface est très faible et estimée de l'ordre de 0.2 µg/cm<sup>2</sup> par le dosage des eaux de rinçage acides\*. Cette quantité équivaut à environ 5 atomes d'ions Zn<sup>2+</sup> par nm<sup>2</sup>, soit environ une monocouche d'ions Zn<sup>2+</sup> adsorbés à la surface du verre.

Les brevets relativement anciens dont nous disposons comparent les performances de différents sels métalliques par mesure de la lumière diffusée (Hazemeter) après des tests de vieillissement (cycles de chauffage et refroidissement en atmosphère saturée d'humidité) et le nettoyage des surfaces, en comparaison d'une surface de verre non traitée [116, 117]. Les sels de zinc ou d'aluminium donnent les meilleurs résultats (aucune évolution de la quantité de lumière diffusée n'est mise en évidence après 16 jours – 200 cycles par un verre traité à chaud au nitrate de zinc [116]). Une nette amélioration des performances du traitement avec son application à chaud ( $\geq 55$  °C) est reportée [117]. Industriellement, le chlorure de zinc ammoniacal Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> est d'un emploi courant [114]. La protection augmente d'un facteur 3 à 5 la période de passivation avant l'apparition des symptômes de l'attaque humide, lors du stockage du verre plat. Elle est effective tant que le verre n'a pas été lavé [22].

### 1.4.2 Industrie du lave-vaisselle

L'altération du verre nettoyé en lave-vaisselle à chaud (environ 60 °C) se traduit visuellement par son blanchiment après plusieurs cycles de lavage. Cette opacification est attribuée à la précipitation de silice à la surface, consécutive à la dissolution du verre au contact de la solution de lavage alcaline [118]. D'autre part, les phosphates utilisés dans les formulations des détergents pour la purification de l'eau de lavage favorisent la lixiviation des alcalins du verre [119]. Des produits anti-corrosion formulés avec du zinc sont proposés au consommateur. Ils peuvent par exemple prendre la forme d'un verre de phosphate (Finish Protector®), introduit dans le lave-vaisselle. Sa dissolution au fur et à mesure des lavages permet alors une libération progressive de l'agent anti-corrosion Zn(II).

La nature du sel décrit dans les brevets est variable. Il peut être soluble ou insoluble dans l'eau †.

---

\*. communication orale P. Lehuédé

†. moins d'un gramme pour 100 mL d'eau

L'intérêt des sels insolubles réside dans le contrôle de la quantité d'ions zinc libérée au cours du lavage (labilité du zinc), puisqu'une très faible quantité dans l'eau de nettoyage est suffisante pour l'action protectrice recherchée [120, 119]. En particulier, il y est décrit le bénéfice de structures cristallines où des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont intercalés entre deux plans (l'exemple est donné avec l'hydrozincite  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ), et vont pouvoir progressivement diffuser dans la solution de lavage. L'emploi des sels solubles (les chlorure, nitrate, sulfate, acétate, formate, gluconate de zinc sont cités entre autres) permet par contre de répartir les ions  $\text{Zn}^{2+}$  de façon plus homogène à la surface du verre [121, 122].

### 1.4.3 Hypothèses formulées sur les mécanismes de protection des sels de zinc

L'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface de silice colloïdale est mise en évidence à température ambiante pour un  $\text{pH} \geq 5$  (front de sorption entre  $\text{pH}$  5 et 7) [48, 123]. Nunes & al font l'hypothèse que la chimisorption de ces ions à la surface du verre la rendrait moins hydrophile, et retarderait ainsi la pénétration de l'eau au sein du réseau silicaté. Par des mesures d'isothermes d'absorption à différents taux d'humidité, ils mettent en effet en évidence la réduction de la quantité d'eau adsorbée à la surface du verre lorsque des ions  $\text{Zn}^{2+}$  y sont chimisorbés. La diminution apparaît plus marquée à  $15^\circ\text{C}$  qu'à  $30^\circ\text{C}$ . Ils avancent l'idée selon laquelle une diffusion ultérieure des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en sub-surface du verre rendrait à nouveau disponible les sites d'adsorption de surface pour l'eau et entraînerait une reprise de l'altération [124]. D'autres écrits supposent au contraire que cette diffusion, accompagnée d'un échange avec les alcalins du verre, se traduirait par l'insertion du zinc au sein du réseau en tant qu'élément formateur et serait favorable à la durabilité chimique du verre [117, 119]. Il est en effet connu que le zinc en faible concentration dans les compositions verrières en augmente leur durabilité [125, 126]. Cette meilleure résistance du verre à l'attaque aqueuse est attribuée à une moindre mobilité des alcalins du fait de leur rôle de compensateur de charge lorsque le zinc remplit un rôle de formateur [127]. Pour autant, l'insertion du zinc en tant qu'élément formateur de réseau silicaté, consécutivement à son dépôt à la surface du verre, n'a pas été démontrée à notre connaissance.

Nous reviendrons plus en détails sur ces hypothèses au cours de notre étude\*.

---

\*. cf paragraphe 6.4, p. 241

---

## Bibliographie

- [1] J. J. Kunicki-Goldfinger. Unstable historic glass : symptoms, causes, mechanisms and conservation. *Reviews in Conservation*, 9 :47–60, 2008.
- [2] J. L. Ryan. *The atmospheric deterioration of glass : studies of decay mechanisms and conservation*. PhD thesis, Imperial College - University of London, 1995.
- [3] I. Biron. *Émaux sur Métal – du IXe au XIXe Siècle. Histoire, Technique et Matériaux*. Faton edition, 2015.
- [4] L. Robinet. *The role of organic pollutants in the alteration of historic soda silicate glasses*. PhD thesis, Edinburgh - Paris VI, 2006.
- [5] G. Verhaar, M. R. Van Bommel, and N. H. Tennent. Weeping glass : the identification of ionic species on the surface of vessel glass using ion chromatography. In H. Roemich and L. Fair, editors, *ICOM-CC. Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation*, pages 123–133, Paris, 2016.
- [6] B. Cobo del Arco. Survey of the national museums of scotland glass collection. In Norman H. Tennent, editor, *Conservation of Glass and Ceramics*, pages 229–238. James & James, London, 1999.
- [7] S. Koob. *Conservation and care of glass objects*. New-York, archetype edition, 2006.
- [8] S. Davison and R. G. Newton. *Conservation and restauration of glass*. Butterwort edition, 2003.
- [9] A. Neri and C. Merret (traducteur). *The world's most famous book on glassmaking (The Art of Glass)*. The Society of Glass Technology, Sheffield, 2001.
- [10] R. H. Brill. Crizzling - A Problem in Glass Conservation. In *Conservation in Archeology and the Applied Arts, Stockholm Congress 2-6 June 1975*, pages 121–124, London, 1975. International Institute for Conservation.
- [11] H. Scholze. *Glass : Nature, Structure, and properties*. New-York, springer-v edition, 1991.
- [12] I. Biron. Le matériau verre et les objets du patrimoine. Origine et manifestation des problèmes rencontrés. In *Conservation, restauration du verre. Actualité et problématiques muséales - Trélon 28 septembre 2007*, pages 13–23. Écomusée de l'Avesnois, 2007.
- [13] M. Bailly. La conservation-restauration du verre : Bilan et perspective. In Écomusée de l'Avesnois, editor, *Conservation, restauration du verre. Actualité et problématiques muséales - Trélon 28 septembre 2007*, pages 59–68, 2007.
- [14] M. Verita. L'invenzione del cristallo muranese : una verifica analitica delle fonti storiche. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 15 :17–29, 1985.
- [15] L. Teissedre. *Pays de Saint-Flour – La Margeride – Une manufacture royale de verre au XVIIIe siècle*. Association Étude du patrimoine Auvergnat, 2001.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [16] M. S. Barger, D. K. Smith, and W. B. White. Characterization of corrosion products on old protective glass, especially daguerreotype cover glasses. *Journal of Materials Science*, 24(4) :1343–1356, 1989.
- [17] R. Collongues, M. Perez y Jorba, G. Tilloca, and J. P. Dallas. Nouveaux aspects du phénomène de corrosion des vitraux anciens des églises françaises. *Verres Réfractaires*, 30 :43–55, 1976.
- [18] G.A. Cox, O.S. Heavens, R.G. Newton, and A.M. Pollard. A study of the weathering behavior of medieval glass from York Minster. *Journal of Glass Studies*, 21 :54–75, 1979.
- [19] Manfred Schreiner. Corrosion of historic glass and enamels. In *Comprehensive Analytical Chemistry XLII.*, volume 42, chapter 16, pages 713–754. Janssens edition, 2004.
- [20] J. Sterpenich. *Altération des vitraux médiévaux, contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement*. PhD thesis, Henri Poincaré, Nancy 1, 1998.
- [21] S. Fearn, D.S. McPhail, B. Hagenhoff, and E. Tallarek. TOF-SIMS analysis of corroding museum glass. *Applied Surface Science*, 252(19) :7136–7139, jul 2006.
- [22] M-H. Chopinet and P. Lehuédé. Les problèmes d'altération rencontrés sur des verres industriels. *Verre*, 16 :20–27, 2010.
- [23] M-H. Chopinet, M. Verità, R. Falcone, P. Lehuédé, M. Vallotto, M. Nardone, and A. Sodo. Soda-lime-silica glass containers : chemical durability and weathering products. *Advanced Materials Research*, 39-40 :305–310, 2008.
- [24] J. J. Kunicki-Goldfinger, P. Targowski, M. Góra, P. Karaszkiwicz, and P. Dzierzanowski. Characterization of Glass Surface Morphology by Optical Coherence Tomography. *Studies in Conservation*, 54 :117–128, 2009.
- [25] C. Descatoire. La collection d'émaux peints du musée national du Moyen-Âge : les problèmes de conservation-restauration. In *Conservation, restauration du verre. Actualité et problématiques muséales - Trélon 28 septembre 2007*, pages 34–42. Écomusée de l'Avesnois, 2007.
- [26] I. C. Freestone, S. Wolf, and M. Thirlwall. Isotopic composition of glass from the Levant and the south-eastern Mediterranean Region. In *Studies in archaeological sciences - Isotopes in vitreous materials*, pages 31–52. 2009.
- [27] B. Velde. Glass compositions over several millennia in the western world. In J. A., editor, *Modern Methods for Analysing Archeological and Historical Glass*, chapter 1.4. Wiley edition, 2013.
- [28] J. Henderson. The raw materials of early glass production. *Oxford Journal of Archaeology*, 4(Sheratt 1972) :267–291, 1985.
- [29] K. Bange, O. Anderson, F. Rauch, P. Lehuédé, E. Rädlein, N. Tadokoro, P. Mazzoldi, V. Rigato, K. Matsumoto, and M. Farnworth. Multi-Method Characterization of Soda-Lime Glass Corrosion, Part 1. Analysis techniques and corrosion in liquid water. *Glasstechnische Berichte Science Technology*, 74 :127–138, 2001.

- 
- [30] A. Shortland, L. Schachner, I. Freestone, and M. Tite. Natron as a flux in the early vitreous materials industry : Sources, beginnings and reasons for decline. *Journal of Archaeological Science*, 33 :521–530, 2006.
- [31] S. Lagabrielle. La verrerie du XIIe à la fin du XVe siècle : évolution d’une technique. *Médiévales*, 19(39) :57–78, 2000.
- [32] R. H. Brill, B. Hanson, and P.M. Fenn. Some Miscellaneous Thoughts on Crizzling. In ICC, editor, *Proceedings of the XVIIIth International Congress on Glass*, San Francisco, 1998.
- [33] J. W. Lankton and L. Dussubieux. Early glass in the Asian maritime trade : a review and an interpretation of compositional analyses. *Journal of Glass Studies*, 48 :121–144, 2006.
- [34] R. H. Brill. The morphology of weathering on historical glasses. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro Sper. del Vetro*, 6 :7–8, 2000.
- [35] S. Fearn, D. S. McPhail, and V. Oakley. Investigation of the Corrosion of Seventeen-Century Façon De Venise Glass Using Advanced Surface Analysis Techniques. In *Annales du 16e congrès de l’association internationale pour l’histoire du verre, Londres, 7-13 septembre 2003*, pages 375–379, Nottingham, 2005. AIHV.
- [36] M Melcher and M Schreiner. Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 :368–379, 2006.
- [37] M. Perez y Jorba, M. Rommeluere, and L. Mazerolles. Étude de la détérioration d’une plaque d’émail peint de Limoges. *Studies in Conservation*, 38 :206–212, 1993.
- [38] M. Eveno. Étude de l’altération d’une plaque émaillée attribuée à la production de Limoges. In *Prétirages de la 9ème réunion triennale du comité de l’ICOM pour la conservation*, pages 18–23. ICOM, 1990.
- [39] R. G. Newton. The durability of glass - a review. *Glass technology*, 26 :21–37, 1985.
- [40] V Oakley. Five years on : a reassessment of aspects involved in the conservation of glass objects for a new gallery at the Victoria and Albert Museum. In Norman H. Tennent, editor, *Conservation of Glass and Ceramics*, pages 217–228. James & James, London, 1999.
- [41] F. Burghout and M. Slager. Cloudy Patches and Misty Glass : Early Signs of Glass Disease? In H Römich and K Van Lookeren, editors, *Recent advances in Glass, Stained-Glass, and Ceramics Conservation*, pages 327–329. ICOM-CC, 2013.
- [42] N. P. Mellott, S. L. Brantley, J. P. Hamilton, and C. G. Pantano. Evaluation of surface preparation methods for glass. *Surface and Interface Analysis*, 31(5) :362–368, 2001.
- [43] S. I. Amma, S. H. Kim, and C. G. Pantano. Analysis of Water and Hydroxyl Species in Soda Lime Glass Surfaces Using Attenuated Total Reflection (ATR)-IR Spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society*, 99(1) :128–134, 2016.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [44] M. Verità, R. Falcone, G. Sommariva, M. H. Chopinet, and P. Lehuédé. Weathering of the inner surface of soda-lime-silica glass containers exposed to the atmosphere. *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 50(1) :65–70, 2009.
- [45] E. A. Leed and C. G. Pantano. Computer modeling of water adsorption on silica and silicate glass fracture surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325 :48–60, 2003.
- [46] J Jupille. Les surfaces du verre : structure et physico-chimie. *C. R. Acad. Sci. Paris - Surfaces, interfaces, films*, t.2, série :303–320, 2001.
- [47] J. Barton and C. Guillemet. *Le Verre, Science et Technologie*. Paris, edp scienc edition, 2005.
- [48] R. K. Iler. *The chemistry of silica*. Wiley, New-York, 1979.
- [49] A. S. D’Souza, C. G. Pantano, and K. M. R. Kallury. Determination of the surface silanol concentration of amorphous silica surfaces using static secondary ion mass spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(3) :526–531, 1997.
- [50] D. B. Asay and S. H. Kim. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :16760–16763, 2005.
- [51] P. Fenter and N. C. Sturchio. Mineral-water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scattering. *Progress in Surface Science*, 77(5-8) :171–258, 2005.
- [52] V. Marry, B. Rotenberg, and P. Turqab. Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Physical chemistry chemical physics*, 10(32) :4676–7, 2008.
- [53] N. A. Saliba, H. Yang, and B. J. Finlayson-Pitts. Reaction of gaseous nitric oxide with nitric acid on silica surfaces in the presence of water at room temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(45) :10339–10346, 2001.
- [54] A-L. Sumner, E. J. Menke, Y. Dubowski, J. T. Newberg, R. M. Penner, J. C. Hemminger, L. M. Wingen, and B. J. Finlayson-pitts. The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 :604–613, 2004.
- [55] K. Cummings, W. A. Lanford, and M. Feldmann. Weathering of glass in moist and polluted air. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 136-138, 1998.
- [56] I. Munier, R. Lefèvre, F. Geotti-Bianchini, and M. Verita. Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses. *Glass technology*, 43(6) :225–237, 2002.
- [57] H. A. Al-Abadleh and V. H. Grassian. Oxide surfaces as environmental interfaces. *Surface Science Reports*, 52(3-4) :63–161, 2003.
- [58] T. E. Graedel and R. McGill. Degradation of materials in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 20(11) :1093–1100, 1986.

- 
- [59] D. Thickett and L. R. Lee. Selection of materials for the storage or display of museum objects. *The British Museum Occasional Paper*, 111 :30, 2004.
- [60] L. Robinet, K. Eremin, C. Coupry, C. Hall, and N. Lacombe. Effect of organic acid vapors on the alteration of soda silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :1546–1559, 2007.
- [61] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Paris, masson edition, 1982.
- [62] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(1) :3841–3851, 1932.
- [63] G. N. Greaves. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3) :203–217, 1985.
- [64] B. O. Mysen and J. D. Frantz. Silicate melts at magmatic temperatures : in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units, *Contrib. Mineral. Petrol. Contribution to Mineralogy and Petrology*, 117 :1–14, 1994.
- [65] A. Dietzel. Die Kationenfeldstarken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten 9–3. *Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 48 :3–8, 1942.
- [66] B. O. Mysen and P. Richet. Silicate glasses and melts : Properties and structure. In *Developments in Geochemistry 10*. Amsterdam, elsevier edition, 2005.
- [67] G. S. Henderson. The structure of silicate melts : a glass perspective. *Canadian Mineralogist*, 43 :1921–1958, 2005.
- [68] H. W. Nesbitt, G. S. Henderson, G. M. Bancroft, and R. Ho. Experimental evidence for Na coordination to bridging oxygen in Na-silicate glasses : Implications for spectroscopic studies and for the modified random network model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 409 :139–148, 2015.
- [69] J. D. Vienna, J. V. Ryan, S. Gin, and Y. Inagaki. Current Understanding and Remaining Challenges in Modeling Long-Term Degradation of Borosilicate Nuclear Waste Glasses. *International Journal of Applied Glass Science*, 4(4) :283–294, 2013.
- [70] R. Hellmann, R. Wirth, D. Daval, J-P. Barnes, J-M. Penisson, D. Tisserand, T. Epicier, B. Florin, and R. L. Hervig. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-reprecipitation : A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294-295 :203–216, 2012.
- [71] T. M. El-Shamy. The chemical durability of K<sub>2</sub>O–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 14 :1–5, 1973.
- [72] H. Scholze, D. Helmreich, and I. Bakardjiev. Untersuchungen über des Verhalten von Kalk-Natron Gläsern in verdunnten Säuren. *Glasstechnische Berichte Science Technology*, 48 :237–246, 1975.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [73] M. F. Dilmore and L. L. Hench. Chemical durability of Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of American Ceramic Society*, 61 :439–443, 1978.
- [74] R. Terai. The mixed alkali effect in the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 6 :121–135, 1971.
- [75] C. W. Sinton and W. C. Lacourse. Experimental survey of the chemical durability of commercial soda-lime-silicate glasses. *Materials Research Bulletin*, 36(13-14) :2471–2479, 2001.
- [76] G. N. Greaves, S. J. Gurman, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, S. Houde-Walter, C. M. B. Henderson, and B. R. Dobson. A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses. *Philosophical Magazine A*, 64(5) :1059–1072, 1991.
- [77] B. C. Bunker. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179(1) :300–308, nov 1994.
- [78] D. E. Clark, C. G. Pantano, and L. L. Hench. Weathering. In *Corrosion of Glass*, chapter 4, pages 40–54. Books for Industry, New-York, 1979.
- [79] F. Angeli, D. Boscarino, S. Gin, G. Della Mea, B. Boizot, and J. C. Petit. Influence of calcium on sodium aluminosilicate glass leaching behaviour. *Physics and Chemistry of Glasses*, 42 :279–286, 2001.
- [80] B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen. The leaching of sodium aluminosilicate glasses studied by secondary ion mass spectrometry. *Physics and Chemistry of Glasses*, 23 :83–87, 1982.
- [81] R. H. Doremus. Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19 :137–144, 1975.
- [82] H. Scholze. Chemical durability of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52 :91–103, 1982.
- [83] B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen. SIMS and XPS Investigation of the Leaching of Glasses. *Verres Réfractaires*, 35 :84–90, 1981.
- [84] B. M. J. Smets. On the mechanism of the corrosion of glass by water. *Philips Technical Review*, 42(2) :59–64, 1985.
- [85] W. A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen, R. Groleau, and R. H. Doremus. Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 33(2) :249–266, 1979.
- [86] P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J. E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. De Windt, and G. Santarini. SON68 nuclear glass dissolution kinetics : Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, 380(1-3) :8–21, 2008.
- [87] R. W. Douglas and T. M. El-Shamy. Reaction of glasses with aqueous solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 50(1) :1–8, 1967.



- 
- [88] C. Cailleteau, F. Devreux, O. Spalla, F. Angeli, and S. Gin. Why Do Certain Glasses with a High Dissolution Rate Undergo a Low Degree of Corrosion? *Journal of Physical Chemistry C*, 115(13) :5846–5855, apr 2011.
- [89] S. Gin, C. Guittonneau, N. Godon, D. Neff, D. Rebiscoul, M. Cabí, and S. Mostefaoui. Nuclear glass durability : New insight into alteration layer properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(38) :18696–18706, 2011.
- [90] S. Gin, P. Jollivet, M. Fournier, F. Angeli, P. Frugier, and T. Charpentier. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 6 :6360, 2015.
- [91] T. Geisler, T. Nagel, M. R. Kilburn, A. Janssen, J. P. Icenhower, R. O. C. Fonseca, M. Grange, and A. A. Nemchin. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 158 :112–129, 2015.
- [92] R. Hellmann, S. Cotte, E. Cadel, S. Malladi, L. S. Karlsson, S. Lozano-Perez, M. Cabié, and A. Seyeux. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nature Materials*, 14 :307–311, 2015.
- [93] S. Fearn, D. S. McPhail, and V. Oakley. Room temperature corrosion of museum glass : An investigation using low-energy SIMS. *Applied Surface Science*, 231-232 :510–514, 2004.
- [94] M. Melcher and M. Schreiner. Glass degradation by liquids and atmospheric agents. In Janssens Koen H. A., editor, *Modern Methods fo Analysing Archeological and Historical Glass*, chapter 7.2, pages 608–651. Wiley edition, 2013.
- [95] L. Robinet, C. Coupry, K. Eremin, and C. Hall. The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 :789–797, 2006.
- [96] L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry*, 81A(1) :89, 1977.
- [97] R. M. Organ. The safe storage of unstable glass. *Museums journal*, 56(11) :255–272, 1957.
- [98] R. Brill. The Use of Equilibrated Silica Gel for the Protection of Glass with Incipient Crizzling. *Journal of Glass Studies*, 20 :100–118, 1978.
- [99] V. Oakley. Fighting the inevitable : the continuing search for a solution to glass decay at the V&A. *Glass technology*, 42(3) :65–69, 2001.
- [100] J. J. Kunicki-Goldfinger, J. Kierzek, B. Malozewska-Bucko, and A. J. Kasprzak. Some observations on crizzled glass (preliminary results of a survey of 18th century central European tableware). *Glass technology*, 43C :364–368, 2002.
- [101] M Bailly. Le verre. In *La conservation en archéologie*, chapter IV, pages 120–162. Masson edition, 1990.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [102] A. Gall-Ortlik and B. Beillard. The conservation of enamels on metal : characterization and historical notes. In *ICOM Committee for conservation - Glass, ceramics and related materials*, pages 835–840, Rio de Janeiro, 2002. James & James.
- [103] J. L. Ryan, D. S. Mc Phail, P. S. Rogers, and V. Oakley. Glass détérioration in the museum environment : a study of the mechanisms of decay using secondary ion mass spectrometry. In *ICOM Committee for conservation - Glass, ceramics and related materials*, pages 843–844, Edinburgh, 1996. James & James.
- [104] R. G. Newton and B. Seddon. Organic coatings for medieval glass. In Norman H. Tennent, editor, *The conservation of glass and ceramics*, pages 66–71. James & James, London, 1999.
- [105] J. Edaine, C. Loisel, D. Geronazzo, and I. Pallot-Froissard. CONSTGLASS. Conservation materials for stained glass windows – assessment of treatments, studies on reversibility and performance of innovative restoration strategies and products. Final object report. Part I of IV. Technical report, 2010.
- [106] R. F. Errett, M. Lynn, and R. H. Brill. The use of silanes in glass conservation. In *The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works - Paris Congress*, number September, pages 185–190, 1984.
- [107] U. Brinkmann. CONSTGLASS. Conservation materials for stained glass windows – assessment of treatments, studies on reversibility and performance of innovative restoration strategies and products. Final object report. Part II of IV. Technical report, 2010.
- [108] M. Necaskova. Conservation Treatment of the Last Judgment Mosaïc. In T. Ball, editor, *Conservation of the Last Judgment Mosaïc, St Vitus Cathedral, Prague*, chapter 15, pages 211–222. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2004.
- [109] B. Dal Bianco, R. Bertoncello, A. Bouquillon, J-C. Dran, L. Milanese, S. Roehrs, C. Sada, J. Salomon, and S. Voltolina. Investigation on sol-gel silica coatings for the protection of ancient glass : Interaction with glass surface and protection efficiency. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(26) :2983–2992, may 2008.
- [110] B. Holubová, Z. Z. Cílová, I. Kučerová, and M. Zlámal. Weatherability of hybrid organic-inorganic silica protective coatings on glass. *Progress in Organic Coatings*, 88 :172–180, 2015.
- [111] S. E. T. Hogg, D. S. McPhail, and V. Oakley. Mono-functional organosilanes as candidates for treatments of crizzling in glasses. In A.B. Paterakis, editor, *Interim Meeting of the ICOM-CC Ceramics, Glass and Related Materials Working Group*, pages 53–57, Vantaa, Finland, 1998. EVTEK Institute of Arts and Design.
- [112] J. Ryan. Chemical Stabilisation of Weathered Glass Surfaces. *V & A Conservation Journal*, 16 :6–9, 1995.
- [113] P. Duffer. Glass Reactivity and its Potential Impact on Coating Processes. *39th Annual Technical Conference Proceedings - Society of Vacuum Coaters*, pages 1–11, 1996.

- 
- [114] M. Emonds and V. Villari. Protective coating of float glass by liquid anti-corrosion systems. *Glass Performance Days*, pages 649–653, 2009.
- [115] N. J. Smith and C. G. Pantano. Leached Layer Formation on Float Glass Surfaces in the Presence of Acid Interleave Coatings. *Journal of American Ceramic Society*, 91(3) :736–744, mar 2008.
- [116] R. Rullier. Procédé de Traitement des Surfaces de Verre. Brevet FR 2269500A1, 1975.
- [117] R. Lewchuk and F. Moser. Treatment of glass surfaces. Brevet CA 770571 A, 1967.
- [118] K. P. Martinek, C. Wang, G. Krausch, and E. Rädlein. Local clouding of glass after machine dishwashing. *Glass Science and Technology*, 78 :12–17, 2005.
- [119] P. S. Berger, B. X. Song, J. R. Schwartz, and R. W. Corkery. Zinc corrosion protection agents for treating glassware surfaces. Brevet US 7094740 B2, 2006.
- [120] G. S. Caravajal. Rinse additive compositions providing glassware protection. Brevet EP 0383480A1, 1990.
- [121] G. Keyes, B. Seaman, and J. Kassen. Liquid automatic dishwashing composition with glass ware protection. Brevet US 6448210, 2002.
- [122] T. Eiting, N. Mussman, T. Bastigkeit, K. Benda, A. Kessler, C. Maisey, and D. Schul. Dishwashing detergents with improved protection of decoration. Brevet WO 2012175292 A1, 2012.
- [123] T. N. T. Phan, N. Louvard, S-A. Bachiri, J. Persello, and A. Foissy. Adsorption of zinc on colloidal silica, triple layer modelization and aggregation data. *Colloids ans Surfaces A*, 244 :131–140, 2004.
- [124] J. Nunes de Carvalho, J. A. S. Cleaver, N. F. Kirkby, and P. A. Holmes. An experimental study of the effect of zinc treatment on float glass. *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology A*, 55(1) :14–22, 2014.
- [125] N. J. Cassingham, M. C. Stennett, P. A. Bingham, N. C. Hyatt, and G. Aquilanti. The Structural Role of Zn in Nuclear Waste Glasses. *International Journal of Applied Glass Science*, 2(4) :343–353, 2011.
- [126] G. Della Mea, A. Gasparotto, M. Bettinelli, A. Montenero, and R. Scaglioni. Chemical durability of zinc-containing glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84 :443–451, 1986.
- [127] G. Calas, L. Cormier, L. Galois, and P. Jollivet. Structure-property relationships in multicomponent oxide glasses. *Comptes Rendus Chimie*, 5(12) :831–843, 2002.



## Chapitre 2

# MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre présente en détail les matériaux et les méthodes expérimentales employés pour réaliser notre étude.

Cette recherche est basée sur le vieillissement accéléré en atmosphère humide de verres répliques, dont les compositions chimiques sont représentatives de certaines productions d'objets en verre du patrimoine aujourd'hui altérés. L'évolution de ces vieillissements est suivie à un taux d'hygrométrie constant (85 % HR) en faisant varier la température (40 à 80 °C), la durée des vieillissements (quelques heures à plusieurs mois), et la composition chimique du verre (silicates alcalins). À ces paramètres s'ajoute le fait de traiter ou non la surface du verre dans un esprit de conservation avec une solution à base de sels de zinc. Des expériences sont également engagées notamment pour initier l'étude de ce traitement sur des surfaces préalablement altérées, afin de se rapprocher des verres altérés du patrimoine culturel.

Une approche multi-échelle s'est avérée indispensable pour mettre en évidence des évolutions chimiques, morphologiques, structurales et micro-structurales de la surface et de la sub-surface du verre induites par l'altération atmosphérique, avec ou sans le traitement à base de sels de zinc. Pour se faire, la quantification de certains paramètres – peu étudiés par ailleurs – a nécessité de mettre au point des méthodes expérimentales spécifiques et originales, notamment pour la détermination des épaisseurs altérées, des taux d'hydratation, et de la teneur en ions  $Zn^{2+}$  déposés à la surface du verre.



Enfin, cette recherche s'est appuyée sur des caractérisations d'objets anciens de musée altérés afin de confronter notre approche expérimentale, reposant en grande partie sur des vieillissements accélérés, à des cas réels d'altération.

## 2.1 Matériaux

### 2.1.1 Objets anciens de musée altérés





Les objets d'art étudiés ont été choisis dans les réserves du musée du Louvre, des Arts Décoratifs, des Arts et Métiers (Paris), avec l'aide des conservateurs en charge suivant leur état de dégradation plus ou moins avancé. Nous disposons également d'un fragment d'un objet altéré de la verrerie de la Margeride du pays de Saint-Flour \*. Nous les caractérisons par des techniques non invasives. Des analyses plus approfondies nécessitant des techniques destructives sont effectuées sur des prélèvements réalisés en accord avec les conservateurs.

Ces différents objets, attribués à des productions d'Europe occidentale (France et Italie) de différentes périodes (Moyen-Âge tardif, Renaissance, XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles), sont regroupés dans le tableau 2.1. Il s'agit d'objets de vaisselle utilitaires ou d'objets de culte comme les émaux sur métal. Concernant les premiers, ils ont pu être utilisés comme contenant, possiblement en contact momentané avec un liquide. Leur(s) lieu(x) et conditions de conservation tout au long de leur histoire, et avant leur acquisition par le musée par leg ou achat (pour la plupart au cours du XX<sup>e</sup> siècle), sont très peu, voire non renseignés. De même, nous disposons de peu d'informations quant aux travaux de restauration (consolidation, nettoyage de la surface) qu'ils auraient pu subir. Il est probable que leur surface a été nettoyée des produits de l'altération à plusieurs reprises.



	Dénomination	Description	Origine identifiée	Lieu de conservation & n° d'inventaire
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>AD1</b>	sucrier rond côtelé verre soufflé	Venise XVIII <sup>e</sup> s	réserve du musée des Arts Décoratifs 17259
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>AD2</b>	gobelet évasé cannelé à la base verre soufflé et gravé à la roue	France début XIX <sup>e</sup> s	réserve du musée des Arts Décoratifs 22719

\*. étude C2RMF I. Biron, 2001. Pour l'histoire de la verrerie et ses pratiques, se reporter à l'étude de Lionel Teissèdre [1]

## 2.1. MATÉRIAUX

	Dénomination	Description	Origine identifiée	Lieu de conservation & n° d'inventaire
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>AD3</b>	verre à pied évasé verre soufflé	Bourgogne XVIII <sup>e</sup> s	réserve du musée des Arts Décoratifs 22754
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>AD4</b>	aiguière verre soufflé	Bourgogne XVIII <sup>e</sup> s	réserve du musée des Arts Décoratifs 23431
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>AD5</b>	verre à pied verre soufflé	France XVIII <sup>e</sup> s	réserve du musée des Arts Décoratifs PR 2016.6.2
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>AD6</b>	fragment d'un porte huilier verre soufflé	Bourgogne XVIII <sup>e</sup> s	réserve du musée des Arts Décoratifs 22747

## CHAPITRE 2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

	Dénomination	Description	Origine identifiée	Lieu de conservation & n° d'inventaire
 <p>(©C2RMF, F. Alloteau)</p>	<b>C1</b>	plaque Saint-Gobain verre coulé	France début XIX <sup>e</sup> s	réserve du musée des Arts et Métiers 13642-0008
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>L1</b>	coupe sur pied verre soufflé	Anonyme XVI <sup>e</sup> s	réserve du musée du Louvre OA 1086
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>L2</b>	flûte bleue turquoise verre soufflé	Venise ? XVI <sup>e</sup> s	réserve du musée du Louvre OA 1069
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	<b>L3</b>	coupe sur pied verre soufflé	Venise 1600-1800	réserve du musée du Louvre TH 210



## 2.1. MATÉRIAUX

	Dénomination	Description	Origine identifiée	Lieu de conservation & n° d'inventaire
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	L4	baiser de paix émail sur métal	Italie vers 1500	réserve du musée du Louvre OA 3085
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	L5	baiser de paix : la Nativité émail sur métal	Limoges 1500–1900	réserve du musée du Louvre OA 6184
 <p>(©C2RMF, A. Maigret)</p>	L6	baiser de paix émail sur métal	Anonyme vers 1500	réserve du musée du Louvre MR 2652
 <p>(©C2RMF, F. Alloteau)</p>	M1	fragment d'un objet de la Margeride verre soufflé	France fin XVIII <sup>e</sup> s	collection privée L. Teissèdre

Tableau 2.1 – Verres anciens sélectionnés dans les réserves de collections muséales ou de collection privée

Tous les objets, les fragments et les prélèvements d'objets ont été observés attentivement sous la loupe binoculaire\*. Les prélèvements étudiés proviennent des objets ou des fragments anciens repérés par **AD6**, **C1** et **M1** dans le tableau 2.1. Le prélèvement de l'objet ancien repéré par **C1** a été enrobé au cours d'une précédente étude†, nous le polissons à nouveau avant son analyse. Les deux autres prélèvements sont enrobés sur la tranche avec de la résine (EpoxiFix, Struers), puis polis mécaniquement jusqu'au 1/4 de micron, avec de la pâte diamantée et un liquide lubrifiant alcoolique (DP Lubricant Blue, Struers).

Des analyses par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX‡) sont conduites sur les zones saines de ces prélèvements enrobés et polis. Les compositions des verres anciens ainsi déterminées sont reportées dans le tableau 2.2. Il s'agit de trois compositions potassiques.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	ONP
<b>AD6</b>	76.2	0.3	-	0.6	1.4	20.5	0.2	0.2	0.1	0.6	-	-	18 %
<b>C1</b>	75.3	0.3	0.1	3.4	1.1	19.2	0.3	0.2	0.1	-	-	-	20 %
<b>M1</b>	77.1	0.2	0.1	0.5	1.2	19.1	0.4	0.4	0.1	0.3	0.6	0.1	17 %

Tableau 2.2 – Composition des verres anciens repérés par **AD6**, **C1** et **M1** (% m. en oxydes) (analyses EDX à 15 kV sur les zones saines des échantillons enrobés et polis). ONP : oxygène non-pontant

## 2.1.2 Verres de synthèse

### 2.1.2.1 Choix des compositions des silicates alcalins

Pour cette étude, les compositions de silicates alcalins de nos verres répliques sont sélectionnées sur la base de l'expérience acquise au C2RMF, après plusieurs dizaines d'années d'expertise d'objets en verre du patrimoine culturel, et complétée par la littérature. Chacune de ces compositions représente une ou plusieurs des productions d'objets en verre altérés à différents niveaux§.

De nombreux oxydes rentrent dans la composition chimique des verres anciens silicatés. Ils sont apportés par les matières premières principales (silice, alcalins, colorants, opacifiants), et par leur cortège d'impuretés qui varie selon leur origine et leur mode de préparation. Dans cette étude, nous choisissons de travailler sur des formulations plus simples pour une meilleure compréhension des phénomènes. Nous nous intéressons aux oxydes principaux que sont la silice (SiO<sub>2</sub>), les oxydes alcalins (Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O), les oxydes alcalino-terreux (CaO et MgO) et l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dont les proportions respectives ont une forte incidence sur la durabilité chimique du verre¶. Notre choix s'est ainsi porté sur trois compositions répliques simplifiées à 6 oxydes, la première de type alcalin mixte (dénommée **A**), la seconde de type sodocalcique (dénommée **SL**), et la dernière de type potassique (dénommée **P**) (tableau 2.3). Chacune de ces formulations a une teneur totale en alcalins (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) voisine et supérieure à 20 % m.. Il est attendu des différences marquées sur leur durabilité chimique du fait de leur ratio respectif Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O, ainsi que de leurs proportions différentes en éléments stabilisateurs et en alumine.

\*. un certain nombre d'images obtenues sont reportées en annexe C, p. 263

†. étude C2RMF P. Lehuédé, 2011

‡. energy dispersive X-ray spectroscopy

§. cf annexe A, p. 257

¶. cf paragraphe 1.1.3.1, p. 9

Verres et <i>Périodes de production</i>		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ONP
<b>A</b> – Silicate alcalin mixte	% m.	71.3	0.8	0.8	5.0	11.0	11.0	28 %
<i>Moyen-Âge, Renaissance, XIX<sup>e</sup> siècle</i>	% mol.	74.2	0.5	1.2	5.6	11.1	7.3	
<b>SL</b> – Silicate sodo-calcique	% m.	66.8	2.5	3.0	7.5	18.0	2.1	35 %
<i>Depuis l'Antiquité</i>	% mol.	67.0	1.5	4.6	8.1	17.5	1.4	
<b>P</b> – Silicate potassique	% m.	75.8	0.3	0.2	2.0	1.5	20.2	20 %
<i>XVI<sup>e</sup>, XVII<sup>e</sup>, XVIII<sup>e</sup> siècles</i>	% mol.	81.7	0.2	0.3	2.3	1.6	13.9	

Tableau 2.3 – Composition des verres répliques (% m. et mol. en oxydes), d'après des compositions anciennes avec leurs périodes de production. ONP : oxygène non-pontant

### 2.1.2.2 Matières premières et conditions d'élaboration des verres

Les verres répliques ont été élaborés à Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers) <sup>||</sup> afin de disposer de lots homogènes en quantité suffisamment importante pour l'étude (blocs de verre de 1 kg). Les matières premières employées sont des produits commerciaux de qualité laboratoire : silice, alumine calcinée, magnésie, carbonate de calcium, carbonate de sodium, carbonate de potassium. Pour chacune des compositions, les mélanges de poudres disposés dans un creuset en platine sont portés à 1450 °C / 1500 °C (palier de 2 h environ), puis les fontes sont coulées sous forme de blocs (fig. 2.1). L'opération de recuit des plaques de verre, permettant d'en libérer les contraintes accumulées au cours du refroidissement, est réalisée à 560 °C durant 1 h. Elle est suivie d'un refroidissement lent. Le verre **P** ayant présenté des difficultés d'élaboration \*\*, les trois compositions ont été affinées en ajoutant du sulfate de sodium, porteur de l'agent affinant SO<sub>3</sub>, en faible teneur au mélange en fusion. Les compositions des verres obtenus ont été vérifiées par analyse chimique. Sans tenir compte de l'agent affinant, les compositions correspondent aux compositions visées à ±0.1 % (m. en oxydes) avec des éléments traces Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cl. L'agent affinant SO<sub>3</sub> s'ajoute aux compositions globales à hauteur de 0.3 % (m.) environ.

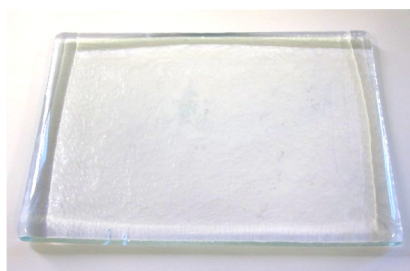


FIGURE 2.1 – Plaque de verre **A** de 1 kg coulé par Saint-Gobain Recherche.  
Dimensions : 20 × 13 × 1 cm<sup>3</sup>.

<sup>||</sup>. par Marie-Hélène Chopinet, Sophie Papin et Kamila Plevacova

\*\* de nombreuses bulles étaient présentes dans le verre coulé **P** lors des premières élaborations. La viscosité de la fonte, aux températures de travail considérées, est en effet plus élevée que celle des deux autres compositions du fait de sa plus forte teneur en silice et en oxyde de potassium [2]

### 2.1.2.3 Mise en forme et préparation des échantillons

Ces blocs de verre, coulés par Saint-Gobain Recherche, sont ensuite travaillés pour l'obtention d'échantillons sous forme de plaquettes polies et de poudres de verre calibrées.

Les plaquettes sont privilégiées pour une mise en parallèle directe avec les surfaces des verres anciens, en caractérisant l'évolution physico-chimique et structurale de leur surface et de leur sub-surface avec l'altération.

Le recours à des poudres de verre de granulométries faibles et contrôlées nous permet en particulier d'exposer une plus grande surface à l'atmosphère. Nous disposons ainsi d'un grand volume de matière altérée en des temps raisonnables pour sa caractérisation par des techniques dites de *bulk*<sup>\*</sup>, comme la résonance magnétique nucléaire (RMN) que nous employons pour l'étude structurale de la matière à l'échelle atomique.

#### Plaquettes de verre

À partir des blocs de verre, des plaquettes de  $1 \times 1 \times 0.3 \text{ cm}^3$  sont découpées et polies mécaniquement jusqu'à  $1 \mu\text{m}$  à l'aide d'une poudre d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ , qualité laboratoire) diluée en solution aqueuse. Ces opérations sont réalisées par la société Opticad (Mitry-Mory). Une centaine de plaquettes polies sont ainsi obtenues par bloc de verre (fig. 2.2). Elles sont conservées en dessiccateur à l'abri de la lumière avant les expériences.

Le polissage mécanique de qualité optique a été privilégié dans cette étude afin de minimiser les hétérogénéités de surface avant les tests de vieillissement et les traitements aux sels de zinc, pour être en mesure d'utiliser ultérieurement des techniques d'analyses de surface nécessitant des surfaces planes et lisses, ainsi que pour travailler sur des surfaces reproductibles. En laboratoire, outre le recours au polissage mécanique, d'autres méthodes de préparation des surfaces sont employées pour la conduite de tests d'altération sur le matériau vitreux, telles que le polissage au feu [3] ou encore le décapage à l'acide après polissage [4]. Chacune des surfaces ainsi préparées diffèrent au niveau atomique [5]. Il est certain que le polissage mécanique ne simule pas parfaitement l'état de surface initial des œuvres qui varie selon les périodes de production et sont le plus souvent polies au feu. Nous insistons sur le fait qu'il est très important dans cette étude d'assurer au mieux la reproductibilité des surfaces pour chacun des échantillons. En cela le polissage mécanique nous est apparu un bon compromis.

Durant l'heure qui précède les opérations de vieillissement ou de traitement aux sels de zinc, les plaquettes sont nettoyées avec un tensioactif anionique (sodium dodecyl sulfate (SDS) ultra pur, Carl Roth) en concentration 1 M pour retirer les possibles contaminations organiques de surface. Elles sont ensuite soigneusement rincées à l'eau milliQ, puis lavées aux ultrasons dans de l'éthanol absolu durant 10 min. Leur séchage est réalisé sous flux d'air ( $T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durant quelques secondes. A l'issue de cette procédure de nettoyage, l'angle de contact à la surface du verre a été mesuré nul. Un profil de composition élémentaire en profondeur depuis la surface obtenu par spectrométrie de masse en temps de vol à ionisation secondaire<sup>†</sup> (ToF-SIMS<sup>‡</sup>) montre l'effet des opérations de polissage et de nettoyage sur la composition surfacique des plaquettes (fig. 2.2(b)). Nous observons un enrichissement en sodium et en

---

\*. c.-à-d qui sondent tout le volume du matériau vitreux

†. les détails sur les conditions expérimentales et sur la détermination de la vitesse d'abrasion pour la présentation des profils sont donnés dans le paragraphe 2.4.3.1, p. 59

‡. time of flight-secondary ion mass spectrometry

calcium en extrême surface (sur 2 nm) et dans une moindre mesure en potassium. L'hydroxylation de la surface est visualisée par le ratio des intensités ioniques  $^{45}\text{SiOH}^+ / ^{28}\text{Si}^+$ . En sub-surface, le verre apparaît très légèrement appauvri en potassium sur environ 10 nm et appauvri en sodium sur environ 25 nm. Il est enrichi en espèces hydratées (dont des groupements silanols) dans cette zone. L'appauvrissement visualisé en calcium et en magnésium est attribué principalement à un artefact de l'analyse : le silicium est en effet préférentiellement décapé en début d'analyse jusqu'à atteindre un équilibre [6].

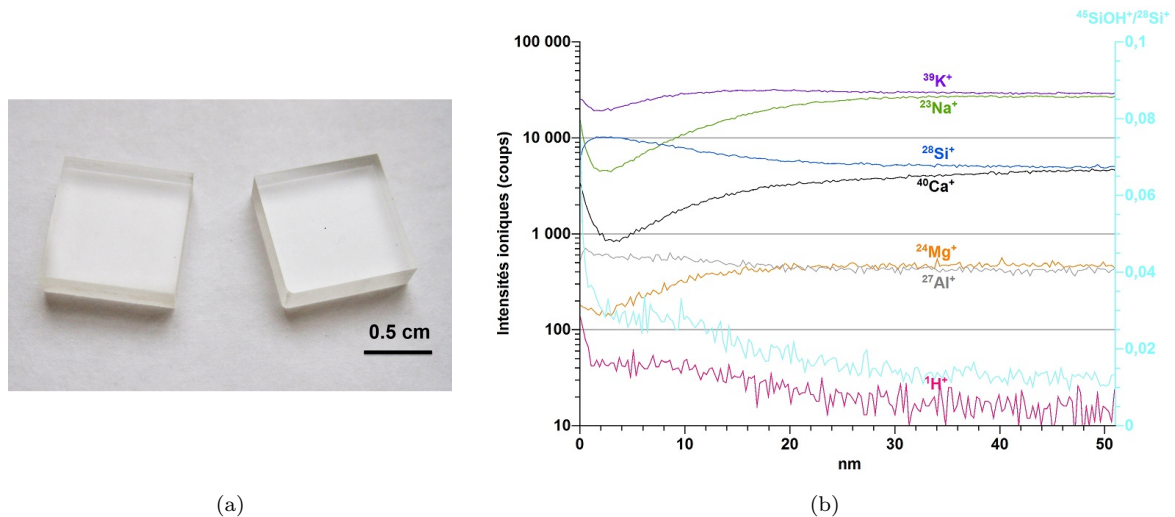


FIGURE 2.2 – (a) Plaquettes de verre **A** polies mécaniquement (qualité optique) et (b) profil ToF-SIMS d'une plaquette de verre **A** fraîchement polie mécaniquement et nettoyée.

### Poudres de verre

Des poudres de verre calibrées sont préparées par des opérations successives de broyage, tamisage et lavage. Le verre coulé est réduit en morceaux de quelques  $\text{mm}^2$  à l'aide d'un broyeur planétaire à billes équipé d'une jarre et de billes en agate. La poudre de verre résultante est ensuite récupérée pour tamisage. L'emploi d'une tamiseuse vibrante avec des tamis en inox de différentes tailles de maille permet une première séparation des poudres en tranches 125–180, 80–125, 50–80, 32–50 et 0–32  $\mu\text{m}$ . A l'issue de cette étape, il est nécessaire de laver les fractions granulométriques obtenues pour en enlever les fines particules de verre agglomérées à la surface des grains ainsi que pour obtenir des fractions granulométriques de plus faible amplitude. Le lavage est réalisé par sédimentation des poudres dans un solvant alcoolique. Puisque la vitesse de chute d'une particule solide au sein d'un fluide donné (de viscosité  $\eta_f$ ) dépend de la taille de cette particule selon la loi de Stokes (eqn. (2.1)), le temps de sédimentation, c'est-à-dire le temps nécessaire à la particule solide pour parcourir la hauteur de fluide  $h$  est facilement obtenu.

$$v = \frac{gd^2(\mu_s - \mu_f)}{18\eta_f} \quad (2.1)$$

$v$  : vitesse de déplacement de la particule (m/s)

$g$  : accélération ( $\text{m/s}^2$ )

$d$  : diamètre de la particule (m)

$\mu_s$  : masse volumique de la particule ( $\text{kg/m}^3$ )

$\mu_f$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg/m}^3$ )

$\eta_f$  : viscosité du fluide (décapoise)

Suivant cette loi, les grains de verre sont séparés selon la granulométrie recherchée par élimination du liquide surnageant (avec en suspension les grains de granulométrie inférieure) à un temps déterminé. Les lavages sont ainsi répétés plusieurs fois à l'acétone absolu, puis à l'éthanol absolu, jusqu'à l'obtention d'un liquide surnageant limpide. À la fin du processus, les poudres sont séchées en étuve à 50 °C durant 24 h, puis stockées dans des contenants hermétiques à l'air, eux mêmes placés en dessiccateur. L'homogénéité de la taille des grains par lots de poudre préparés est vérifiée ponctuellement au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB) (fig. 2.3). Des mesures de surface spécifique par la méthode BET\*, en utilisant le krypton comme gaz adsorbant, sont réalisées systématiquement sur les poudres nouvellement préparées (environ 1 m<sup>2</sup> de poudre par mesure). Le tableau 2.4 donne les fractions granulométriques utilisées dans notre étude, les surfaces spécifiques obtenues ( $\Sigma_{ex}$ ) et les facteurs de forme calculés à partir de la surface spécifique théorique dans l'hypothèse de grains sphériques ( $\Sigma_{th}$ †). Le facteur de forme traduit la différence entre la surface d'une sphère et la surface réelle d'un grain. Voisin de 2, il est d'autant plus grand que la granulométrie est faible (écart plus grand à la sphéricité).

Fraction granulométrique ( $\mu\text{m}$ )	$\Sigma_{ex}(\text{cm}^2/\text{g})$	$\Sigma_{th}(\text{cm}^2/\text{g})$	Facteur de forme
125–180	280 ±2	160	1.7
80–125	410 ±5	240	1.7
32–50	1300 ±100	600	2.2
10–20 3900 ±300	1700	2.3	
5–10	7800 ±900	3400	2.3
2–5	17500 ±100	7600	2.3

Tableau 2.4 – Surfaces spécifiques mesurées par BET (Kr) ( $\Sigma_{ex}$ ) des poudres préparées en laboratoire en comparaison des surfaces spécifiques théoriques ( $\Sigma_{th}$ ).

---

\*. Brunauer–Emmett–Teller

†.  $\Sigma_{th} = \frac{6}{\mu\sqrt{d_{min}d_{max}}}$  avec  $\mu$  la masse volumique du verre,  $d_{min}$  et  $d_{max}$  les diamètres minimum et maximum de la fraction granulométrique

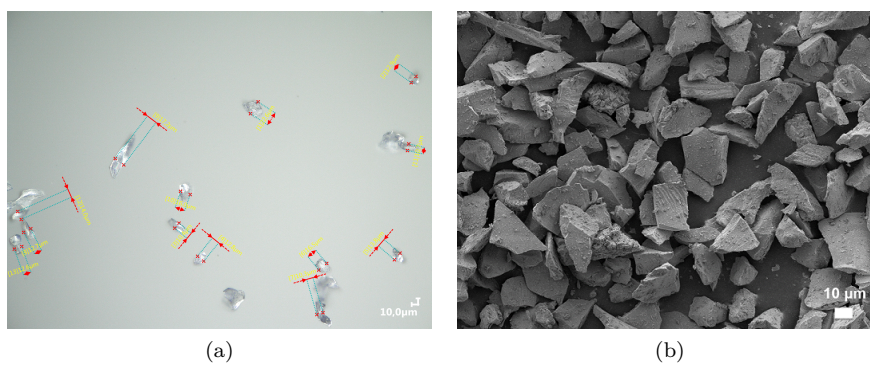


FIGURE 2.3 – Images des poudres préparées pour une fraction granulométrique 10–20 μm (a) image obtenue au microscope optique (b) image obtenue au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

## 2.2 Tests de vieillissement accélérés en atmosphère humide

Deux dispositifs distincts sont employés en parallèle, chacun pour un contrôle simultané de la température et de l'humidité relative de l'atmosphère de vieillissement sur des temps plus ou moins longs (de quelques heures à plusieurs mois) : enceinte climatique d'une part, boîte avec solution saline et placée en étuve d'autre part\*. Pour chacun d'entre eux, les tests sont effectués en mode statique (c'est-à-dire aucun cycle) et les conditions d'hygrométrie et de température sont choisies afin d'éviter le phénomène de condensation à la surface des échantillons. L'humidité relative (HR) visée est systématiquement de 85 % et nous choisissons une température de consigne en régime stationnaire de 40 °C, 50 °C, 60 °C ou 80 °C).

La bonne correspondance de ces deux méthodes de vieillissement, enceinte climatique et solution saline de KCl en eau milliQ, a été vérifiée par des vieillissements comparés d'une durée de 2 mois à 50 °C, et pour plusieurs compositions de verre.

Dans ce manuscrit, la durée totale de chacun des vieillissements accélérés est référée VXh, VXj ou VXm, avec V pour vieillissement accéléré, X la durée en heures (h), en jours (j), ou en mois (m). La date de leur démarrage est mentionnée  $t_0$ , celle de leur fin  $t_1$ .

### 2.2.1 Enceinte climatique

Nous employons une enceinte climatique hermétique calibrée en température ( $\pm 0.5$  °C) et en humidité relative ( $\pm 2$  %)†. L'humidité relative  $y$  est contrôlée par ajustement de la pression de vapeur dans la chambre selon les valeurs de consigne (% HR et T °C), grâce à un bain d'eau déminéralisée maintenu à la température de point de rosée et à une mesure psychrométrique de la teneur en vapeur dans la chambre. Pour notre première série de tests (principalement ceux réalisés à 80 °C), l'enceinte est un modèle MPC FN25-250 d'un volume de 250 L. Par la suite, nous utilisons un modèle Weiss WKL 100/+10, d'un volume de 100 L. D'après ces volumes, nous calculons une quantité de CO<sub>2</sub> au sein de l'enceinte, non renouvelé au cours d'un programme de vieillissement, de l'ordre de  $10^{-3}$  mol. Nous réalisons la calibration des deux enceintes en comparant les épaisseurs altérées mesurées sur des plaquettes de verre‡, selon qu'elles soient vieilles dans l'un ou l'autre des deux modèles d'enceinte climatique avec un même programme de vieillissement. La bonne correspondance des épaisseurs altérées obtenues sur des plaquettes de verre **A** avec les deux modèles d'enceinte a été vérifiée pour deux tests de vieillissement (80 °C, 85 % HR, V24h ou V72h).

Les programmes de consigne de nos différents tests de vieillissement incluent une rampe de montée et de descente en température et en humidité, en début et en fin de programme respectivement (fig. 2.4). La rampe descendante nous permet en outre d'évacuer une partie de l'eau mobile contenue dans les couches altérées développées à 85 % d'humidité relative. La durée du vieillissement accéléré telle qu'elle est donnée par la suite prend en compte les durées des rampes. Les échantillons sont placés au centre de l'enceinte, les plaquettes sont posées à plat face polie vers le haut et les poudres de verre sont réparties au sein d'un contenant en téflon (fig. 2.5).

---

\*. ce second dispositif est employé exclusivement pour les tests menés à 40 °C

†. la calibration est réalisée chaque année par une société extérieure

‡. cf paragraphe 2.4.3, p. 59 pour la détermination de l'épaisseur altérée sur plaquette



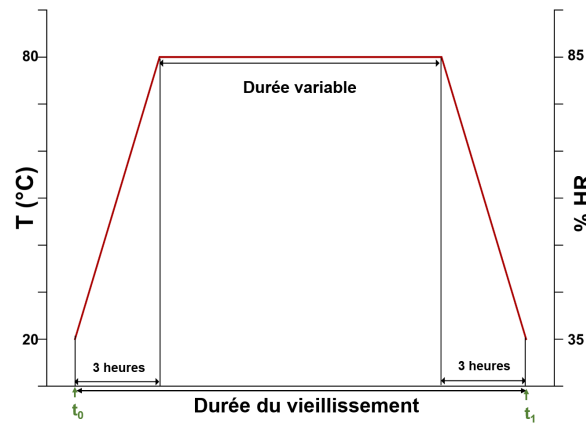


FIGURE 2.4 – Programmes de vieillissement en enceinte climatique schématisé pour  $T = 80\text{ °C}$ . Seule la température et les durées des régimes stationnaires sont modifiées dans les tests menés à  $60\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$  ou  $40\text{ °C}$  en enceinte climatique.

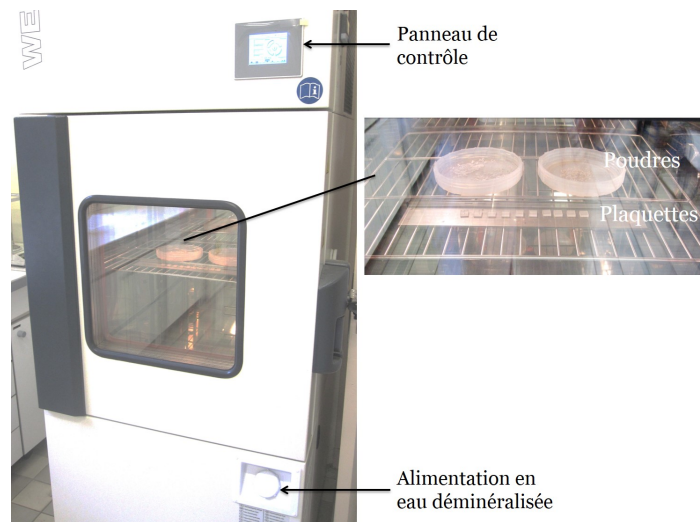


FIGURE 2.5 – Enceinte climatique en fonctionnement pour le vieillissement accéléré de plaquettes de verre (sur un support métallique) et de poudres de verre (sur un support en téflon).

### 2.2.2 Boîtes avec solutions salines en étuve

Le recours à un second dispositif pour la réalisation des tests de vieillissements accélérés s'est avéré nécessaire, d'une part pour pouvoir mener des tests sur des durées longues de plusieurs mois à  $40\text{ °C}$ , en parallèle de ceux menés en enceinte climatique, et d'autre part pour réaliser des tests de reprise d'altération en vapeur mixte  $D_2O-H_2O$ , puisque l'enceinte climatique ne le permet pas avec une consommation raisonnée d'eau lourde.

Au sein d'une boîte hermétique en acrylique, le contrôle hygrométrique est assuré cette fois par une solution saturée en sel. Il s'agit d'une méthode répandue pour la calibration des hygromètres [7] :

la présence d'un soluté non volatil en excès abaisse la pression de vapeur du solvant au-dessus de la solution. À l'équilibre, l'humidité relative est ainsi fixée pour une température et un sel donnés. Afin d'obtenir une humidité relative voisine de 85 %, KCl anhydre (Sigma Aldrich) est choisi comme soluté ( $82.32 \pm 0.25$  % à  $40$  °C d'après [7]). Ce sel est ajouté en large excès (environ 40 % massique) à un bain d'eau milliQ à température ambiante, afin que la solution reste saturée durant toute la durée des tests. Ce bain est placé dans la boîte hermétique qui comprend des étagères perforées pour la disposition des échantillons au sein de l'atmosphère humide ainsi créée. Comme avec l'enceinte climatique, les plaquettes de verre y sont posées à plat, face polie vers le haut, et les poudres sont réparties dans des récipients en téflon. L'enceinte hermétique est placée avant équilibre thermodynamique des trois phases (sel solide – eau milliQ liquide – vapeur air/eau) dans une étuve préalablement chauffée à  $41$  °C (fig. 2.6). Selon cette procédure, l'équilibre est atteint en un peu moins de 3 h, les valeurs affichées par le capteur externe étant de  $40 \pm 0.5$  °C et  $85 \pm 3$  % HR\*. En fin de test, la boîte de vieillissement est retirée de l'étuve et ouverte immédiatement afin de faire chuter simultanément et très rapidement la température et l'humidité en évitant le phénomène de condensation. Les échantillons, chargés en eau à la fin du test à 85 % HR, sont finalement placés en dessiccateur durant quelques jours afin d'en faire partir l'eau la plus libre.

Pour les tests de reprise d'altération avec traçage isotopique, les tests sont cette fois conduits avec KCl saturé dans un bain  $D_2O-H_2O$  60 %–40 % m.. Les pressions de vapeur respectives de  $D_2O$  et  $H_2O$  purs étant légèrement différentes (respectivement 6.550 kPa et 7.388 kPa à  $40$  °C [8]), il est attendu que la teneur de la vapeur en  $D_2O$  au-dessus du bain soit légèrement inférieure à celle dans le liquide et suffisante pour obtenir un signal du deutérium significatif en analyse SIMS des plaquettes vieilles (abondance naturelle de l'isotope  $^2H$  : 0.0115 % at. [8]). L'hygrométrie régnant au sein de cette enceinte est vérifiée proche de celle obtenue avec KCl saturé dans  $H_2O$  pur avec le capteur externe\* †.

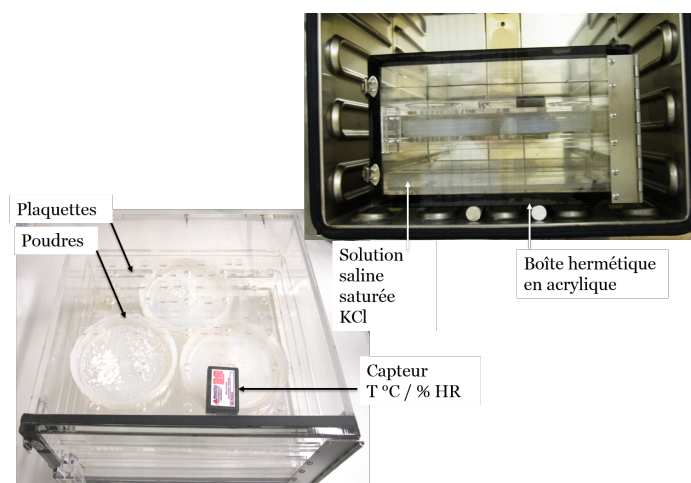


FIGURE 2.6 – Boîte en acrylique contenant une solution saline saturée en KCl et mise en étuve pour le vieillissement accéléré de plaquettes de verre et de poudres de verre (sur un support en téflon)

\*. utilisation d'un data logger MadgeTech PRHTemp101A, au préalable calibré (en même temps que l'enceinte climatique), et positionné à proximité des échantillons, pour une mesure de la température et de l'hygrométrie toutes les 5 minutes

†. avec KCl saturé dans  $H_2O$  ou  $D_2O$  purs, la différence d'humidité relative à  $20$  °C est reportée inférieure à 1 % [9]

## 2.3 Conservation des échantillons et tests de vieillissement en atmosphère naturelle

Les plaquettes de verre vieilles sont laissées dans l'atmosphère ambiante du laboratoire, protégée des poussières, immédiatement après les tests en enceinte climatique ou après leur séchage en dessiccateur lorsqu'il s'agit d'un vieillissement dans une boîte hermétique avec une solution saline. Nous y disposons également des plaquettes saines (c'est-à-dire non préalablement altérées), que nous laissons vieillir naturellement pour servir de témoins. Ce vieillissement naturel s'est déroulé sur des périodes de 1 et 2 ans.

Le suivi de la température et de l'hygrométrie de l'atmosphère de conservation est assuré par un capteur \* placé à proximité des échantillons, que nous programmons pour effectuer une mesure toutes les cinq minutes. Nous reportons en annexe D, p. 269, les fluctuations mensuelles d'hygrométrie relevées lors de la première année de conservation. Ce relevé met en évidence d'importantes variations saisonnières, avec des périodes hivernales relativement sèches et des périodes estivales et automnales plus humides, au cours desquelles des valeurs supérieures à 60 % HR sont atteintes. Ainsi, dans ces conditions de conservation en intérieur et non contrôlées, nous nous trouvons dans la gamme d'humidité préconisée pour la conservation des œuvres (entre les limites extrêmes 30 % et 44 %) environ 50 % du temps avec de nombreuses fluctuations en-deça et au-dessus. En ce qui concerne la température de conservation cette même année, elle varie de 19 à 27 °C et affiche une moyenne de  $22.2 \pm 0.5$  °C.

Les poudres de verre quant à elles sont conservées dans des contenants hermétiques (tube eppendorf) jusqu'à leur caractérisation, après les vieillissements accélérés ou leur séchage en dessiccateur. Elles sont éventuellement broyées avant leur caractérisation lorsqu'elles se sont agglomérées.

---

\*. data logger MadgeTech PRHTemp101A, au préalable calibré (en même temps que l'enceinte climatique). Les valeurs affichées sont données à  $\pm 0.5$  °C et à  $\pm 3$  % pour la température et l'humidité relative respectivement

## 2.4 Méthodes de caractérisation des verres répliques et des verres anciens

Autant que faire se peut, les opérations pouvant nuire à l'intégrité des couches altérées développées à la surface de nos verres répliques (rinçage, polissage), après vieillissement en condition atmosphérique et avant leur caractérisation, sont proscrites. Les surfaces de nos échantillons sont ainsi potentiellement recouvertes de produits de l'altération. Nous nous sommes attachés à employer et à mettre au point des méthodes compatibles avec ces contraintes pour la caractérisation multi-échelle de ces couches altérées.

Concernant les prélèvements de verres anciens, nous considérons l'impact du polissage moins critique pour l'intégrité physico-chimique des couches altérées, développées sur quelques centaines d'années, et qui apparaissent moins réactives que celles produites consécutivement aux vieillissements accélérés des verres répliques\*.

### 2.4.1 État de surface du verre

Les faces polies des plaquettes de verre répliques, non traitées et traitées aux sels de zinc, sont observées avant les tests de vieillissement, puis à différents temps après les vieillissements accélérés ou au cours des vieillissements naturels pour suivre l'évolution des surfaces sous l'atmosphère ambiante du laboratoire (morphologie des sels, fracturation, autres défauts de surface).

Ces observations systématiques, ainsi que celles des objets d'art sont réalisées au moyen d'une loupe binoculaire ou d'un microscope optique équipés d'une caméra Nikon DS-3. Pour une caractérisation micrométrique, un microscope numérique Keyence VHX-5000 offrant une grande profondeur de champ est utilisé (objectif Z500 avec des grossissements allant de  $\times 500$  à  $\times 2000$ ), en lumière directe et rasante.

L'observation de la surface des verres répliques est complétée au MEB (FEG-SEM<sup>†</sup>, JEOL 7800F), sur des plaquettes rendues conductrices par un dépôt superficiel de platine d'environ 1 nm. Elle nécessite la mise sous vide des échantillons (environ 1 Pa pour le dépôt de platine et  $5.10^{-5}$  Pa dans la colonne du MEB). Aussi, cette caractérisation « invasive » est faite sur des plaquettes de verre dédiées. Des tensions d'accélération relativement faibles sont utilisées (2 à 15 kV), principalement avec un détecteur d'électrons secondaires pour un contraste topologique. La distance de travail est généralement voisine de 9.5 mm<sup>‡</sup>. Elle se trouve réduite à quelques millimètres lors de l'utilisation du mode Gentle Beam, avec le détecteur dans la lentille. Dans cette configuration où la surface de l'échantillon polarisée à 2 kV est chargée négativement, la vitesse des électrons incidents est diminuée juste avant leur interaction avec la surface, tandis que celle des électrons collectés se trouve augmentée, ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution à très basse tension d'accélération.

---

\*. nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 3 de ce manuscrit

†. field electron gun – scanning electron microscopy

‡. il s'agit de la distance privilégiée pour la réalisation des analyses EDX qui seront détaillées ci-après

### 2.4.2 Analyse chimique des couches altérées et des phases néoformées

Les compositions élémentaires des couches altérées sont déterminées quantitativement par spectroscopie EDX couplée au MEB, avec le système Bruker QUANTAX 400.

Sur les tranches des prélèvements de verres anciens, les analyses sont réalisées en différentes zones depuis la surface jusqu'à l'interface verre sain-couche altérée pour mettre en évidence d'éventuels gradients de concentration en profondeur.

Sur les plaquettes de verres répliques, lorsque leur recouvrement de surface par les produits de l'altération n'est pas total, la surface est préférée à la tranche pour la réalisation des analyses, en dehors de tous défauts ou précipités. En effet, d'une part cela réduit la préparation de la plaquette, avant son analyse, à l'étape de métallisation, pour une meilleure conservation de son intégrité. D'autre part, nous devons considérer la résolution spatiale de cette technique puisque, si le faisceau d'électrons est focalisé avec une taille voisine du nm à la surface de l'échantillon (à 1 nA, 10 kV, [10]), il faut tenir compte de leur diffusion élastique et inélastique sur les atomes en sub-surface de l'échantillon, qui crée le volume ou « poire » d'interaction. Ce volume dépend de la matrice sondée, et est d'autant plus grand que l'énergie des électrons incidents est élevée puisque les pertes d'énergie par interaction électron-matière sont moindres à plus grande énergie cinétique des électrons. Aux tensions que nous employons, voisines de 10 kV, il est de l'ordre du micromètre cube [11]. C'est à l'intérieur de ce volume d'interaction que sont produits les rayons X caractéristiques des éléments de la matrice, issus de la relaxation de niveaux atomiques de cœur excités par le faisceau d'électrons suffisamment énergétique. Aussi, la résolution spatiale latérale de cette technique est limitante pour les analyses sur la tranche d'épaisseurs altérées faibles (de l'ordre ou inférieures au micron).

Après métallisation des échantillons, les analyses sont réalisées à une tension minimale de 7 kV pour l'analyse des raies d'émission O  $K_{\alpha}$ , Na  $K_{\alpha}$ , Al  $K_{\alpha}$ , Si  $K_{\alpha}$ , Mg  $K_{\alpha}$ , K  $K_{\alpha}$  et Ca  $K_{\alpha}$ . Nous la faisons varier jusqu'à 15 kV pour mettre en évidence d'éventuels gradients de concentration en profondeur lorsque la surface est sondée. L'intensité du courant électronique est d'environ 1 nA et les temps d'acquisition réduits à quelques dizaines de secondes pour éviter la migration des alcalins sous le faisceau d'électrons [12]. Pour une représentativité correcte, les résultats de ces analyses de surface sont moyennés en répétant sur différentes zones d'un même échantillon les analyses faites sur quelques  $\mu\text{m}^2$  (3 analyses minimum).

La quantification est effectuée en prenant comme témoin le verre de même composition à cœur que celui analysé mais non vieilli : plaquette de verre polie saine pour les analyses des surfaces des verres répliques, ou bien partie saine de l'échantillon pour les analyses sur la tranche. La déconvolution des signaux X est effectuée à l'aide du logiciel ESPRIT 2.1 de Bruker, et les effets de matrice corrigés avec le logiciel STRATAGem \*, selon le modèle PAP † [13]. Ce dernier tient compte des trois facteurs influant sur les rapports d'intensités par raie d'émission  $I_{\text{échantillon}}/I_{\text{témoin}}$  : les trajectoires électroniques dépendantes du numéro atomique des atomes diffuseurs, l'absorption des photons X par la matrice, et le phénomène de fluorescence qui induit des excitations supplémentaires.

Les analyses EDX (ou microsonde) classiques supposent que le volume analysé soit homogène. Ce n'est pas le cas avec nos échantillons puisque nous avons un empilement verre sain, couche altérée, éven-

\*. [http://www.samx.com/microanalysis/products/stratagem\\_us.html](http://www.samx.com/microanalysis/products/stratagem_us.html)

†. Pouchou and Pichoir

tuellement couche de ZnO<sup>‡</sup>, et couche de platine. Aussi, pour l'analyse des surfaces, le verre est modélisé en couches d'épaisseur connue dans STRATAGem : empilement couche altérée / (ZnO) / Pt ou bien verre sain / couche altérée / (ZnO) / Pt lorsque l'épaisseur de la couche altérée que nous déterminons au préalable<sup>§</sup> est inférieure à la profondeur d'analyse (variable d'environ 0.6  $\mu\text{m}$  à 1.4  $\mu\text{m}$ <sup>¶</sup>).

La nature des phases néoformées, à savoir aussi bien celles produites à la surface des verres répliqués au cours de l'attaque humide que celles consécutives au traitement aux sels de zinc, est étudiée systématiquement et conjointement par des analyses chimiques EDX à faible tension d'accélération (5 à 11 kV), par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie vibrationnelle micro-Raman.

Les diffractogrammes sont enregistrés sur les poudres de verre ou directement sur les plaquettes de verre avec un appareil X'Pert PRO PANalytical utilisant une anticathode de cuivre avec monochromateur (raie Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )) dans la configuration Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ), avec  $2\theta$  allant de  $5^\circ$  à  $70^\circ$  par pas de  $0.026^\circ$ . En raison de la faible concentration des phases à caractériser à la surface du verre, voire de leur taux de cristallinité médiocre, des acquisitions longues d'une nuit sont privilégiées (temps d'acquisition par pas voisin de 20 s). Les phases cristallines sont identifiées à l'aide du logiciel HighScore et par comparaison avec la base de données du centre international des données de diffraction (ICDD \*).

La spectroscopie Raman consiste à envoyer un rayonnement monochromatique très intense sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée inélastiquement par interaction avec les vibrations de l'échantillon. Dans cette étude, les signaux Raman sont collectés avec un spectromètre Renishaw Invia équipé d'un microscope optique Leica. Deux longueurs d'onde d'excitation sont employées : 473 nm (laser solide) et 633 nm (laser HeNe). Afin de limiter la réponse du verre sous-jacent aux phases sondées, l'objectif de plus grand grandissement disponible est employé ( $\times 100$ , ouverture numérique de 0.9) pour une mise au point faite avec le laser à la surface de la phase d'étude. L'intérêt d'employer la source de moindre énergie (633 nm) pour ces caractérisations est de diminuer le phénomène de fluorescence lorsqu'il a lieu. Elle est par contre moins sélective en profondeur que l'autre source, aussi les acquisitions peuvent être réalisées en mode haute confocalité (réduction du diamètre du trou confocal). Les spectres sont enregistrés dans la gamme  $200\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ , avec un réseau dispersif holographique et une caméra CCD. Le réseau est constitué de 2400 traits/mm ou 1800 traits/mm avec la source 473 nm ou 633 nm respectivement, soit une résolution spectrale de  $1.7 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$  ou  $1.2 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$  respectivement. Pour chacun des spectres, plusieurs acquisitions d'une dizaine de secondes sont moyennées. Nous présentons ces spectres après soustraction d'une ligne de base polynômiale de degré 3 par le logiciel Wire 4.0. Les phases sont identifiées par comparaison avec les données de la base minéralogique RRUFF<sup>†</sup>, des références disponibles dans la littérature et/ou avec les signatures que nous obtenons à partir de produits commerciaux ou synthétisés en laboratoire par nos soins.

---

‡. lorsque nos échantillons sont traités aux sels de zinc, cf paragraphe 2.4.8, p.70

§. cf paragraphe 2.4.3, p 59

¶. cf annexe E, p. 271

\*. international center for diffraction data

†. <http://rruff.info/>

### 2.4.3 Détermination de l'épaisseur de la couche altérée

La détermination des épaisseurs altérées en fonction de la durée de vieillissement nous permet de déduire les cinétiques de l'altération. Ces cinétiques sont comparées entre elles selon les compositions verrières et les conditions de vieillissement. De plus, cette mesure contribue à évaluer l'efficacité de nos traitements aux sels de zinc par comparaison des épaisseurs des couches altérées de plaquettes de même composition réplique, non traitées ou traitées, auxquelles nous faisons subir un même programme de vieillissement.

Pour la mesure, nous nous attachons à visualiser et à caractériser les interfaces couche hydratée-verre sain. Ces interfaces sont potentiellement nettes ou diffuses, avec des gradients de concentration (dont ceux des espèces protonées consécutivement à l'altération) plus ou moins marqués.

À la surface du verre sain, ces couches altérées peuvent varier de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de microns. Dans nos conditions expérimentales, une seule méthode de mesure ne permet donc pas de couvrir cette gamme. Nous détaillons ci-après la méthode privilégiée pour la mesure selon l'épaisseur de la couche altérée, à savoir par analyse ToF-SIMS ou par observation de la tranche au MEB.

Cette épaisseur altérée pourra être notée  $e_a$  dans le manuscrit et nous préciserons systématiquement la méthode employée pour sa détermination.

#### 2.4.3.1 Pour les très faibles épaisseurs des verres répliques : méthode ToF-SIMS

Pour la détermination des très faibles épaisseurs altérées des plaquette de verre réplique (de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres), nous avons recours au ToF-SIMS qui est une technique de surface extrêmement sensible permettant d'obtenir des profils de concentration élémentaire et isotopique en sub-surface de l'échantillon solide. L'échantillon, placé sous vide (de l'ordre de  $10^{-8}$  Pa), subit pour cela une succession de cycles d'abrasion (ou de décapage) en profondeur et d'analyses. L'abrasion est réalisée au moyen d'un faisceau d'ions primaires de quelques keV qui interagissent avec les premières couches atomiques surfaciques pour produire des ions secondaires analysés par spectrométrie de masse, la répétabilité de l'opération permettant l'obtention de profils en profondeur.

Les analyses sont conduites à l'IRCP avec Antoine Seyeux (équipe PCS\*), sur un appareil ToF-SIMS V de la société Ion-Tof : c'est le temps de parcours des ions secondaires, proportionnel à la racine carré de leur masse, qui permet leur discrimination. Un faisceau d'ions  $O_2^+$  avec une énergie voisine de 2 kV et une intensité de l'ordre de 150 nA (80 nA à 250 nA selon l'analyse) est employé pour l'abrasion. Pour l'analyse, il s'agit d'un faisceau d'ions bismuth  $Bi^+$  (25 kV, 0.3 pA). Nous utilisons d'autre part un faisceau d'électrons défocalisé de quelques eV pour neutraliser les charges à la surface des échantillons. Systématiquement, la superficie de la zone abrasée est de  $300 \times 300 \mu m^2$  et celle de la zone d'analyse se trouve réduite au centre de ce cratère à  $100 \times 100 \mu m^2$ .

Afin de déterminer la vitesse d'abrasion (directement proportionnelle au courant d'abrasion), la profondeur des cratères a été déterminée à l'issue des analyses pour nos trois compositions de verres répliques, sur des plaquettes altérées ou saines, par profilométrie mécanique. Nous obtenons des vitesses très similaires sur les couches altérées quelle que soit la composition, elles sont par contre déterminées moindres

\*. physico-chimie des surfaces

sur le verre sain. Avec un courant d'abrasion de 100 nA, nous évaluons en effet des vitesses d'abrasion de 0.34 nm/s ou de 0.29 nm/s dans la couche altérée ou dans le verre sain respectivement. Cette différence est attribuée principalement à une différence de porosité entre la couche altérée et le verre sain.

Dans ce travail, nous nous assurons d'atteindre le verre sain, en visualisant la stabilité de tous les signaux, avant de terminer les analyses. Nous présentons les profils en fonction de la profondeur (nm) depuis l'extrême surface de l'échantillon, en prenant la vitesse d'abrasion déterminée sur la couche altérée. L'épaisseur hydratée est déterminée à partir du rapport d'intensité  $^{45}\text{SiOH}^+ / ^{28}\text{Si}^+$ , en considérant la distance à laquelle le rapport est la moyenne de sa valeur de sub-surface\* et de celle à cœur comme marqueur de l'interface verre altéré-verre sain, par analogie avec une méthode décrite pour la détermination des épaisseurs hydratées de verres archéologiques à partir du ratio  $^1\text{H}^+ / ^{28}\text{Si}^+$  [14, 15]. Nous faisons le choix de ce ratio car nous supposons que les variations d'intensité dues à des variations de rendements d'ionisation et de pulvérisation sont identiques pour  $^{28}\text{Si}^+$  et  $^{45}\text{SiOH}^+$ . Les rendements d'ionisation peuvent en effet se trouver modifiés par rapport au verre sain, de composition et de porosité différentes, ce qui expliquerait en partie l'augmentation de ces signaux dans la couche altérée. Notre signal  $^1\text{H}^+$  est quant à lui relativement faible et peut de plus contenir une contribution des sels hydratés néo-précipités de surface qui nuisent à l'interprétation de ses variations d'intensité.

Les épaisseurs altérées  $e_a$  que nous évaluons suivant cette méthode reposent sur une, voire deux analyses de la surface d'une même plaquette. Cette mesure suppose ainsi des épaisseurs altérées relativement homogènes à la surface d'un même échantillon. Sur les figures Tof-SIMS présentées dans ce manuscrit, la région de l'interface verre sain-couche altérée est repérée par un rectangle de couleur bordeaux afin de faciliter la lecture de l'épaisseur altérée évaluée selon notre méthode.

La validité de la méthode est corroborée par la confrontation des épaisseurs évaluées par Tof-SIMS à celles estimées à partir de l'observation de la tranche des plaquettes au MEB (décrite dans le prochain paragraphe), lorsque les épaisseurs hydratées en question atteignent quelques centaines de nanomètres.

### 2.4.3.2 Pour les épaisseurs au-delà de la centaine de nanomètres : méthode MEB et microscopie optique

Pour les épaisseurs hydratées suffisamment importantes (environ 200 nm et au-delà), leur détermination par observation au MEB<sup>†</sup> est privilégiée, cette méthode permettant en outre un meilleur contrôle de l'homogénéité des épaisseurs. Sur les plaquettes de verres répliques vieilles, lorsque la desquamation<sup>‡</sup> partielle ou totale s'est produite, l'épaisseur des écailles peut être mesurée (fig. 2.7(a)) et associée à l'épaisseur hydratée en admettant que la desquamation s'est produite exactement à l'interface couche altérée-verre sain<sup>§</sup>. Autrement, l'observation est faite sur la tranche après fracturation de l'échantillon, préférentiellement en mode électrons rétrodiffusés<sup>¶</sup> pour mettre en évidence le contraste chimique à l'interface couche altérée-verre sain (fig. 2.7(b)). Il en est de même pour les prélèvements de verres anciens, cette fois enrobés et polis sur la tranche.

---

\*. passé l'enrichissement marqué d'extrême surface

†. cf paragraphe 2.4.1, p. 56 pour le détail des conditions d'observation au MEB

‡. ce terme a été introduit dans le paragraphe 1.1.1, p. 6

§. la vérification de la composition du verre sous-jacent est faite par analyse EDX systématiquement, et par analyse Tof-SIMS parfois

¶. dans ce manuscrit, seul ce mode est systématiquement spécifié en légende des images MEB, autrement les images ont été prises en mode électrons secondaires



Cette observation sur la tranche est réalisée en différentes zones d'une même plaquette vieillie et nous donnons systématiquement une épaisseur moyenne  $e_a$ .

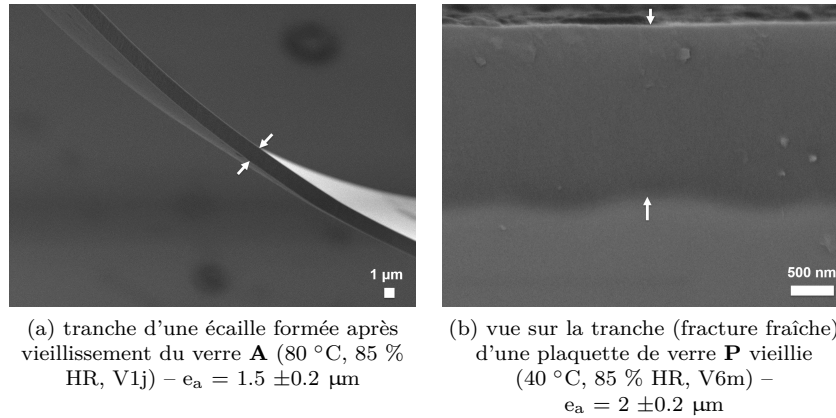


FIGURE 2.7 – Mesures des épaisseurs hydratées de plaquettes de verres vieillies par observation au MEB. (a) image MEB obtenue en mode électrons secondaires et (b) image MEB obtenue en mode électrons rétrodiffusés. En haut sur les images, la surface au contact de l'air. Les épaisseurs altérées ( $e_a$ ), repérées par des flèches blanches sur les images et données en légende, sont estimées à partir de l'observation des tranches des couches altérées réalisée en différentes zones d'une même plaquette. (©C2RMF, F. Alloteau)

Concernant les objets du patrimoine altérés pour lesquels nous ne pouvons pas envisager leur observation au MEB, lorsque le phénomène de desquamation s'est produit à la surface, l'évaluation grossière de l'épaisseur des écailles (à quelques microns près) est faite au microscope optique, par des mises au point successives à la surface des écailles partiellement détachées et à la surface du verre sous-jacent. Nous considérons cette épaisseur indicative du minimum de l'épaisseur hydratée de l'objet, ce dernier ayant pu perdre de la matière au cours de son histoire.

#### 2.4.4 Détermination du taux d'hydratation de la couche hydratée

Dans cette recherche, il nous est apparu essentiel d'accéder au taux d'hydratation des couches altérées et en particulier de façon localisée pour l'étude fine du comportement chimique de ces couches, selon les conditions de vieillissement et les compositions répliques.

À cette fin, nous réalisons d'une part des mesures de taux d'hydratation globaux sur des poudres de verre réplique par leur analyse thermogravimétrique (ATG), et d'autre part nous employons une méthode de quantification originale sur nos plaquettes de verre réplique ou sur les prélèvements d'objets anciens. Cette dernière repose sur le dosage de l'oxygène par EDX\*.

Nous employons également la spectroscopie infrarouge en transmission pour comparer les degrés d'altération de nos plaquettes répliques.

Ces trois méthodes sont détaillées dans ce qui suit.

\*. méthode développée avec P. Lehuédé

### 2.4.4.1 Taux d'hydratation moyen de l'ensemble de la couche : méthode ATG

Des analyses ATG sont réalisées sur les poudres de verre calibrées, saines ou vieilles, avec un appareil Netzch STA449 F3 Jupiter, pour la mesure des pertes de masse au chauffage. Les vieillissements des poudres de verre sont pour la plupart réalisés afin d'obtenir des poudres altérées « à cœur »<sup>†</sup>. Pour cela, les granulométries des poudres ainsi que les programmes de vieillissement employés pour leur altération sont choisis sur la base des épaisseurs altérées que nous mesurons sur les plaquettes de verre en fonction des conditions de vieillissement.

L'analyse ATG de ces poudres permet ainsi d'accéder directement au taux d'hydratation moyen de la couche altérée. Elle permet en outre l'estimation de la proportion des espèces hydratées ( $H_2O$  et  $SiOH$ ) selon l'intensité de leurs forces de liaison au sein de la couche altérée. Par chauffage, il est en effet attendu que les molécules d'eau physisorbées de la couche altérée disparaissent avant  $150\text{ °C}$  et les groupements silanols au-delà [16, 17].

Pour chacune des mesures, environ 150 mg de poudre de verre placé dans un creuset d'alumine est chauffé de  $20\text{ °C}$  à  $1000\text{ °C}$ , selon une rampe de  $10\text{ °C/min}$  et sous flux d'azote. Elles sont corrigées d'une ligne de base, acquise séparément avec un creuset en alumine vide (la référence est un creuset en alumine vide).

Une courbe type est présentée sur la figure 2.8 : nous observons une perte de masse globale voisine de 19 % par chauffe jusqu'à  $1000\text{ °C}$ .

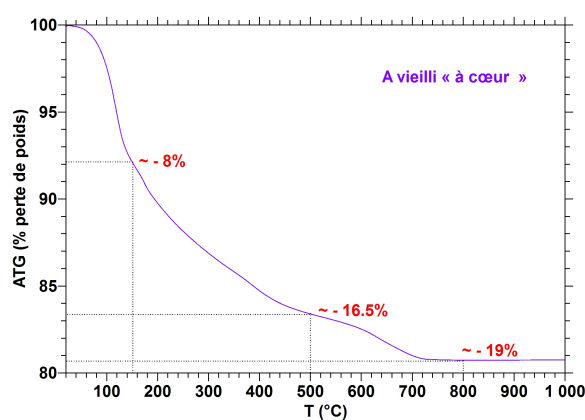


FIGURE 2.8 – Exemple de courbe ATG obtenue dans l'étude (poudre de verre **A** de granulométrie 32–50  $\mu\text{m}$  vieillie à  $60\text{ °C}$  et 85 % HR durant 12 j) pour le calcul du taux d'hydratation moyen des couches altérées.

Nous en faisons une lecture décomposée de la sorte : (1) en deça de  $150\text{ °C}$  : eau « libre », (2) entre  $150\text{ °C}$  et  $500\text{ °C}$  : eau liée, (3) au-delà de  $500\text{ °C}$  : décarbonatation des produits de l'altération de type carbonates alcalins et alcalino-terreux [18]. La masse de poudre totale analysée comprend ainsi le dioxyde de carbone ayant réagi avec les éléments extraits du verre, en plus de l'eau contenue dans la poudre altérée et dans les phases néoformées. Pour l'estimation des taux d'hydratation associés à (1) et (2), nous retirons

<sup>†</sup>. lorsque toute l'épaisseur des grains est altérée

donc la contribution de (3) à la masse de poudre totale analysée : la perte de masse de 16.5 % jusqu'à 500 °C correspondrait effectivement à un taux d'hydratation global voisin de 16.9 %. Sur ces 16.9 %, (1) contribue à hauteur de 8.2 % et (2) à hauteur de 8.7 % environ. Notons que (2) recouvre potentiellement l'eau liée de la couche altérée (eau moléculaire et  $-OH$  des groupements silanols), ainsi qu'une fraction minoritaire d'eau des phases néoformées hydratées.

#### 2.4.4.2 Variation du taux d'hydratation au sein de la couche altérée : méthode originale du dosage de l'oxygène par EDX

L'analyse quantitative de l'oxygène par fluorescence X en EDX est une méthode peu commune du fait de l'absorption de son rayonnement  $K\alpha$  de faible énergie (0.525 keV) par la matrice. Nous effectuons les analyses EDX avec un verre témoin sain, très proche en composition du verre altéré\*. De cette façon les effets de matrice peuvent être précisément corrigés. L'oxygène dosé par cette méthode (colonne grisée tableau 2.5) est comparé à celui calculé par stœchiométrie (colonne en rose tableau 2.5) à partir des pourcentages atomiques d'éléments (Si, Al, Mg, Ca, Na, K) normalisés à 100 en comptant l'oxygène. L'enrichissement en oxygène dosé ainsi mis en évidence est attribué à de l'oxygène associé à des protons, sous forme d'eau moléculaire interstitielle ou de groupements silanols apparus au cours du vieillissement. Il est employé pour une estimation du taux d'hydratation moyen de la couche altérée sur l'épaisseur analysée par EDX. Ce taux est associé aux espèces protonées liées ( $H_2O$  et  $-SiOH$ ) au sein de la couche, qui ne se sont pas évaporées durant les étapes de métallisation et d'analyse EDX effectuées sous vide. Nous reportons ce taux en % massique de la couche altérée (colonne bleutée tableau 2.5), voire en % molaire. Les variations de ce taux d'hydratation en sub-surface de la couche altérée (sur environ 1.5  $\mu m$ ) sont étudiées par des analyses de la surface du verre réplique à différentes tensions d'accélération†. Pour de grandes épaisseurs altérées, lorsque la résolution spatiale de la technique n'est pas limitative, en particulier pour les prélèvements d'objets anciens, les analyses sont faites sur leur tranche (fracture fraîche pour les verres répliques ou prélèvements enrobés et polis pour les verres anciens), à différentes profondeurs depuis la surface.

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O calc.	TH* % m.
<b>A sain</b>	59.55	7.58	0.42	0.33	25.22	4.98	1.90	59.55	–
<b>A vieilli</b>	62.87	6.82	0.40	0.30	23.01	4.60	2.00	54.58	7.1

Tableau 2.5 – Exemple de calcul du taux d'hydratation moyen (TH %) de la couche altérée analysée par EDX. En gris l'oxygène analysé par EDX et normalisé en % at., en rose celui calculé par stœchiométrie à partir des éléments Na, Mg, Al, Si, K, Ca normalisés en % at.. La différence entre les deux met en évidence l'enrichissement en oxygène au sein de la couche altérée et est utilisé pour le calcul du taux d'hydratation (TH) donné ici en % m. (colonne bleutée). L'exemple est donné pour le verre **A** vieilli à 80 °C, 85 % HR, durant 24 heures.

\*. cf paragraphe 2.4.2, p. 57

†. cf annexe E, p. 271

### 2.4.4.3 Méthode courante pour des mesures relatives des taux d'hydratation globaux sur des plaquettes répliques : spectroscopie infrarouge en transmission

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR<sup>‡</sup>) en transmission est employée pour une comparaison rapide des taux d'hydratation globaux des plaquettes de verre après vieillissement. L'appareil est un Bruker Tensor27 sur lequel les spectres sont enregistrés en mode absorbance avec le logiciel OPUS entre 4000 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  pour le suivi de la bande large d'absorption des groupements  $-\text{OH}$  (3700–2500  $\text{cm}^{-1}$ ). Cette bande comprend plusieurs contributions associées aux vibrations d'élongation de la liaison  $\text{O}-\text{H}$ , à la fois au sein de  $\text{H}_2\text{O}$  moléculaire et des groupements silanols  $\text{Si}-\text{OH}$  [19] présents au sein du verre. La déconvolution du signal est rendue difficile du fait des décalages en fréquence pour une même espèce ( $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Si}-\text{OH}$ ) selon les forces des liaisons qui les lient au réseau silicaté. Le signal autour de 2800  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux groupements  $-\text{OH}$  fortement liés<sup>§</sup> et celui autour 3550  $\text{cm}^{-1}$  aux groupements  $-\text{OH}$  « libres » [21]. L'intensité et les fréquences de ces signaux dépendent fortement de la composition du verre silicaté (fig. 2.9). En particulier le signal des groupements  $-\text{OH}$  fortement liés est plus intense et à plus basse fréquence pour le verre **P** en comparaison des autres verres répliques, ce qui tend à confirmer l'hypothèse de forces de liaisons plus grandes entre l'eau et le réseau en présence de potassium [22].

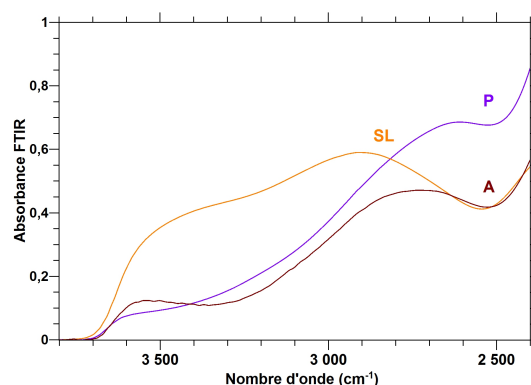


FIGURE 2.9 – Spectres infrarouge (en transmission) des verres sains **A**, **SL** et **P** entre 4000 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  (absorbance des groupements  $-\text{OH}$  et une contribution du  $\text{CO}_2$  ambiant à 2400  $\text{cm}^{-1}$ .)

En supposant une contribution minimale des produits de l'altération possiblement hydratés à la surface du verre, la comparaison des taux d'hydratation pour une même composition verrière est faite selon la méthode décrite par Fuchs [23], par différence de l'intensité du signal à 3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta E_{3300}$ ) avant et après vieillissement. Dans notre étude, la sensibilité de cette méthode la rend pertinente et sera donc employée pour la comparaison du degré d'altération de plaquettes non traitées et traitées aux sels de zinc d'un même programme de vieillissement, lorsque les épaisseurs altérées varient de quelques centaines de nm à une dizaine de  $\mu\text{m}$  et que les surfaces des plaquettes ne montrent pas de signe de desquamation.

‡. Fourier transform infrared spectroscopy

§. ce signal disparaît pour un verre désalcalinisé [20]

Les analyses FTIR avant et après grattage, à l'aide d'un papier de verre, de la face postérieure\* des plaquettes montrent que les deux faces s'hydratent de manière sensiblement équivalente au cours des vieillissements accélérés : un film d'eau recouvre également la face inférieure des plaquettes en contact avec le support métallique. L'hydratation de la face supérieure, qui est polie avant l'altération et n'est pas en contact avec le support, est mieux contrôlée. D'autre part il s'agit de la face que nous étudions avec les autres méthodes. Aussi, c'est celle qui est prise en compte ici et les analyses sont systématiquement effectuées après suppression de l'épaisseur altérée de la face postérieure, à l'aide d'un papier de verre, afin d'en retirer la contribution sur les spectres présentés. La résolution pour chacune de ces acquisitions est de  $10\text{ cm}^{-1}$  et 100 mesures pour le blanc et chacun des échantillons sont moyennées. Nous présentons les spectres après soustraction d'une ligne de base.

#### 2.4.4.4 Cohérence des résultats obtenus par ces différentes méthodes

Les méthodes de préparation des échantillons, des plaquettes et des poudres, induisent des différences quant à leur état de surface avant les tests de vieillissement. En particulier, l'état de surface des poudres est très certainement plus défectueux que celui des plaquettes à toutes les échelles, ce qui peut contribuer à augmenter leur cinétique d'altération.

Nous validons notre approche en confirmant les degrés d'altération attendus des poudres par spectroscopie RMN<sup>†</sup>, en sondant l'environnement proche des noyaux  $^{23}\text{Na}$  ou  $^{27}\text{Al}$ <sup>‡</sup>, tandis que les modifications structurales induites par l'altération sur plaquettes et sur poudres sont comparées en spectroscopie Raman<sup>§</sup>. Finalement nous obtenons des résultats cohérents en ATG et EDX, en considérant que la quantité d'eau faiblement liée qui s'évapore avant  $150\text{ °C}$  par chauffage des poudres correspond à celle qui disparaît par la mise sous vide des plaquettes pour leur analyse en EDX. Ces résultats sont mis à profit pour l'interprétation des analyses FTIR en transmission.

#### 2.4.5 Profils de composition dans la couche hydratée des verres répliques

Les profils de composition élémentaire dans la couche hydratée des verres répliques, depuis l'extrême surface et jusqu'à l'interface avec le verre sain, sont obtenus par analyse Tof-SIMS<sup>¶</sup>. Les zones analysées sont sélectionnées d'après l'image optique de la surface ( $500 \times 500\ \mu\text{m}^2$ ), afin de se placer autant qu'il est possible en dehors des précipités de surface, tout en restant proche du centre de l'échantillon. Dans ce travail, les profils Tof-SIMS sont basés sur la détection des ions positifs  $^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{23}\text{Na}^+$ ,  $^{39}\text{K}^+$ ,  $^{40}\text{Ca}^+$ ,  $^{24}\text{Mg}^+$ ,  $^{27}\text{Al}^+$ ,  $^1\text{H}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$ ,  $^{66}\text{Zn}^+$ ,  $^{68}\text{Zn}^+$  et  $^{45}\text{SiOH}^+$ . Ils sont normalisés pour chacune des compositions verrières à une même intensité du signal  $^{28}\text{Si}^+$  dans le verre sain.

#### 2.4.6 Étude structurale du verre altéré

L'organisation de la matière au niveau atomique est étudiée par les spectroscopies vibrationnelles Raman et FTIR, ainsi que par spectroscopie RMN. Il apparait en effet primordial de sonder la matière à

\*. celle en contact avec le support lors du vieillissement accéléré

†. résonance magnétique nucléaire

‡. cf paragraphe 2.4.6.2, p. 66

§. cf paragraphe 2.4.6.1, p. 66

¶. cf paragraphe 2.4.3.1, p. 59 pour le détail des conditions expérimentales

cette échelle pour tenter de mieux comprendre les phénomènes macro- et microscopiques. Nous cherchons en particulier à suivre l'évolution de la proportion des différentes unités  $Q^n$  \* selon les conditions de l'altération, ainsi que l'environnement proche des espèces hydratées (RMN  $^1\text{H}$ ) et du sodium (RMN  $^{23}\text{Na}$ ).

#### 2.4.6.1 Spectroscopie vibrationnelle Raman

En spectroscopie Raman, chaque unité  $Q^n$  produit un signal de vibration de déformation des liaisons Si–O–Si et d'élongation de la liaison Si–O spécifique dans les régions  $300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  respectivement, qui est dépendant de la composition du verre [24, 25, 26]. L'élargissement caractéristique de ces signaux témoigne d'une distribution des fréquences de vibration liée à la distribution des forces et des angles de liaisons induites par les différents cations. Par cette technique non invasive, nous étudions leur évolution avec l'altération du verre (objets d'art ou verres répliques) pour rendre compte des modifications structurales au sein du réseau. La transparence du verre limitant la résolution spatiale en profondeur de cette technique [27], nous travaillons dans des conditions optimisées pour limiter la profondeur sondée †, sur des épaisseurs altérées moyennes ou grandes (de plusieurs microns), l'objectif étant de récupérer exclusivement le signal de la couche altérée. Une autre difficulté peut être la présence massive de cristaux à la surface du verre qui répondent très bien à l'excitation Raman et viennent masquer le signal de la matrice. En micro-Raman, lorsque la résolution spatiale latérale ‡ et le recouvrement de surface par les précipités le permettent, nous faisons la focalisation sur les surfaces des plaquettes ou des poudres de verres vieilles au niveau de zones exemptes de défauts à l'échelle micrométrique. La focalisation peut également être réalisée sur des écailles prélevées ou sur la tranche d'une fracture fraîche de plaquette, ou encore en sub-surface des poudres vieilles « à cœur ». Les spectres sont présentés après soustraction d'une ligne de base polynomiale de degré 3 et normalisation à l'aire sous le signal.

#### 2.4.6.2 Spectroscopie RMN multi-nucléaire

En spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide (RMN), l'environnement immédiat des noyaux  $^1\text{H}$  (spin nucléaire 1/2),  $^{23}\text{Na}$  (spin nucléaire 3/2),  $^{29}\text{Si}$  (spin nucléaire 1/2) et  $^{27}\text{Al}$  (spin nucléaire 5/2) est sondé dans la poudre de verre saine ou altérée grâce aux interactions existant entre les moments magnétiques nucléaires et les champs magnétiques locaux. Ces études structurales sont réalisées au service Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie (NIMBE) du CEA (Saclay), avec Thibault Charpentier et Mélanie Moskura. Deux spectromètres sont utilisés en fonction des noyaux sondés : Bruker Avance I et Avance II fonctionnant à des champs magnétiques  $B_0$  de 7.02 T (300 WB) § et 11.72 T (500 WB) ¶ respectivement.

Dans le formalisme de la mécanique quantique, l'interaction entre ce champ magnétique externe et le système de spins nucléaires est représentée par l'hamiltonien Zeeman  $H_z$ . Elle se traduit par la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spin  $m_l$  ‖. Il en résulte une aimantation macroscopique des

---

\*. cf paragraphe 1.2.1, p. 16

†. cf paragraphe 2.4.2, p. 58

‡. de l'ordre du micron dans nos conditions expérimentales

§. pour les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$

¶. pour les noyaux quadripolaires  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$  voire  $^1\text{H}$

‖. nombre quantique magnétique

spins, dite aimantation nucléaire, correspondant à l'alignement des spins nucléaires le long du champ magnétique  $B_o$ . À  $H_z$  s'ajoutent les interactions des spins nucléaires avec les champs magnétiques internes liés à l'environnement chimique. Dans l'approximation séculaire ( $B_o \gg B_{\text{local}}$ ), le développement limité de l'hamiltonien des interactions internes s'écrit  $H_{\text{int}} \simeq H_{\text{CS}}^{(1)} + H_{\text{Q}}^{(1)} + H_{\text{Q}}^{(2)} + H_{\text{J}}^{(1)} + H_{\text{D}}^{(1)} + \dots$ . L'hamiltonien de déplacement chimique,  $H_{\text{CS}}$ , met en jeu le cortège électronique entourant le noyau. L'interaction quadripolaire,  $H_{\text{Q}}$ , ne concerne quant à elle que les noyaux  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$  dans notre étude. Il s'agit du couplage entre le moment quadripolaire du noyau (dû à la non-sphéricité des charges à l'intérieur du noyau lorsque le spin nucléaire est supérieur à 1/2), et du gradient de champ électrique local.  $H_{\text{J}}$  représente l'interaction indirecte à travers les liaisons chimiques faisant intervenir les électrons des liaisons présents entre les deux noyaux.  $H_{\text{D}}$  correspond à l'interaction entre deux moments magnétiques à travers l'espace (couplage dipolaire entre deux noyaux). Ces interactions sont traitées comme des perturbations en énergie des niveaux Zeeman. Nous mesurons les variations de fréquence résultantes par l'application d'un champ magnétique oscillant (onde électromagnétique radiofréquence) à la fréquence de résonance  $\nu_o = -\frac{\gamma B_o}{2\pi}$  (fréquence de Larmor avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau sondé) et perpendiculaire à  $B_o$ . Il est appliqué sous forme d'impulsions, le système de spin évolue alors librement sous l'effet de deux phénomènes. D'une part la précession de Larmor (de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ – $\text{ms}$ ), qui donne le signal RMN, et d'autre part la relaxation (de l'ordre de la  $\text{ms}$ – $\text{h}$ ), qui décrit le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale (temps de relaxation spin-réseau  $t_1$ ) et transversale (temps de relaxation spin-spin  $t_2$ ). La transformée de Fourier temporelle des signaux de précession libre collectés nous donne les spectres RMN. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, l'expérience est répétée autant de fois que nécessaire avec la contrainte d'un intervalle de temps suffisant pour que les spins nucléaires se réalignent le long du champ magnétique (relaxation longitudinale). Les spectres sont présentés en fonction des fréquences de résonances (ppm) par rapport à une référence connue (tétraméthylsilane (TMS) pour le proton et le silicium, solution aqueuse de NaCl pour le sodium et solution aqueuse de  $\text{AlNO}_3$  pour l'aluminium).

Pour nos échantillons solides, les interactions internes comprennent des contributions anisotropes qui limitent fortement la résolution spectrale en plus de l'élargissement inhomogène (lié au fait que nous travaillons sur des poudres d'un matériau amorphe). Ces interactions internes peuvent être représentées par des tenseurs de rang 2. Dans l'approximation séculaire, seules les composantes des tenseurs parallèles à  $B_o$  sont considérées. L'hamiltonien de déplacement chimique et son tenseur  $\sigma$  s'écrit ainsi  $H_{\text{CS}} = \gamma I_z \sigma_{zz} B_o$ , avec  $I_z$  la composante longitudinale du moment angulaire de spin. Au premier ordre, le terme anisotrope de  $\sigma_{zz}$  fait intervenir l'angle d'orientation  $\Theta$ , qui est caractéristique de l'interaction par un facteur  $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ . Aussi, afin de moyennner efficacement les effets de l'anisotropie au 1<sup>er</sup> ordre et partiellement ceux de l'interaction quadripolaire au 2<sup>nd</sup> ordre pour les noyaux  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ \*, les acquisitions sont réalisées en faisant tourner l'échantillon, compacté dans un rotor, autour d'un angle magique **MAS**†) de  $57.74^\circ$  (annulation du terme  $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ ).

Pour nos acquisitions, environ 100 mg de poudres est compacté dans des rotors en zircone de diamètre extérieur 4 mm, leur fréquence de rotation varie de 10 kHz (7.02 T) à 12.5 kHz (11.72 T). Les temps de recyclage appliqués pour une relaxation complète des magnétisations nucléaires sont de l'ordre de la seconde pour les noyaux  $^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ , de 20 à 200 s pour le noyau  $^{29}\text{Si}$ . Les spectres MAS  $^{23}\text{Na}$  sont acquis avec une impulsion courte (1  $\mu\text{s}$ ,  $20^\circ$ ) pour obtenir des spectres quantitatifs.

\*. de l'ordre de quelques MHz, cette interaction doit être prise en compte au second ordre

†. magic angle spinning

En ce qui concerne le noyau  $^{29}\text{Si}$ , à faible rapport gyromagnétique, nous employons la séquence **CPMG**<sup>‡</sup> (trains d'impulsions et d'écho) afin d'optimiser l'acquisition [28]. Le principe de l'écho de spin (**HE**<sup>§</sup>) est de rephaser les spins en appliquant une impulsion de  $180^\circ$ . Dans une même acquisition, une séquence d'écho de spin est répétée environ 20 à 40 fois sous la forme  $90^\circ - T_E - 180^\circ - T_E - \text{Acquisition}$ , avec  $T_E$  le temps d'écho variable. Les échos sont collectés durant chaque période entre les impulsions de  $180^\circ$  et sommés avant la transformée de Fourier. Nous réduisons ainsi les temps d'acquisitions à quelques dizaines de secondes pour le noyau  $^{29}\text{Si}$ .

L'intensité de l'écho varie avec le temps d'écho : il subit une atténuation exponentielle avec un temps caractéristique dit  $T_2$ . Ce temps  $T_2$  signe l'environnement du noyau et fournit donc une méthode de discrimination des différentes espèces chimiques, que nous avons employée pour les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{23}\text{Na}$ .

Dans cette étude, nous exploitons également l'interaction dipolaire  $^1\text{H}-^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}-^{23}\text{Na}$ , ou  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  afin de réaliser des transferts magnétiques entre les noyaux. Cette interaction fait intervenir la constante dipolaire  $D : D = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{h}{4\pi^2} \frac{\gamma_H \gamma_{Na}}{r_{H-Na}^3}$  (écrite pour l'interaction  $^1\text{H}-^{23}\text{Na}$  avec  $\mu_o$  la perméabilité du vide,  $\gamma_H$  et  $\gamma_{Na}$  les rapports gyromagnétiques de  $^1\text{H}$  et  $^{23}\text{Na}$  respectivement,  $r_{H-Na}$  la distance internucléaire  $^1\text{H}-^{23}\text{Na}$ ). Elle est ainsi très sensible à la distance entre les différents noyaux. En **CP\*MAS**, nous effectuons un transfert de polarisation du proton au silicium ( $^{29}\text{Si}$  CPMAS) ou du proton au sodium ( $^{23}\text{Na}$  CPMAS). Dans un premier temps, les spins du proton sont polarisés par une impulsion de  $90^\circ$ , puis verrouillés dans le plan perpendiculaire à  $B_o$ . Durant ce verrouillage d'aimantation, le transfert d'aimantation vers le second noyau ( $^{23}\text{Na}$  ou  $^{29}\text{Si}$ ) est réalisé durant un temps dit de contact  $T_{cp}$  que nous ajustons, de l'ordre de la ms. Ce temps de transfert est en effet limité par le temps de relaxation du spin  $^1\text{H}$  dans le référentiel tournant, à savoir le temps durant lequel l'aimantation de proton peut être verrouillée. L'acquisition est faite sur le canal de  $^{23}\text{Na}$  ou  $^{29}\text{Si}$  (fig. 2.10). Dans le cas du silicium, le transfert magnétique  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  permet en outre d'augmenter le signal de ce noyau car l'aimantation des protons est très grande.

Nous réalisons également des transferts magnétiques pour l'obtention de cartes de corrélation bidimensionnelles  $\delta(^1\text{H}) / \delta(\text{R})$ ,  $\text{R} = ^{23}\text{Na}$  ou  $^{29}\text{Si}$ . Nous employons la séquence **HETCOR**<sup>†</sup> qui est une extension de l'expérience CP bidimensionnelle pour des échanges  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  et  $^1\text{H} \rightarrow ^{23}\text{Na}$ . Dans cette séquence, une première impulsion de  $90^\circ$  est effectuée sur le canal du proton, et la précession de son aimantation est enregistrée durant  $t_1$ . L'aimantation du silicium ou du sodium est créée ensuite par CP puis enregistrée durant  $t_2$ . La corrélation étant fondée sur une expérience CP, les signaux de la carte 2D relient chaque déplacement chimique R ( $\text{R} = ^{23}\text{Na}$  ou  $^{29}\text{Si}$ ) aux déplacements chimiques des  $^1\text{H}$  les plus proches. La connectivité  $^1\text{H}-^1\text{H}$  est quant à elle évaluée au moyen de la séquence ( $90^\circ - t_1 - 90^\circ - t_{\text{Ech}} - 90^\circ$  Acquisition) qui met à profit la diffusion magnétique spin-spin homonucléaire avec des temps d'échange  $t_{\text{Ech}}$  de l'ordre de la ms.

Les spectres sont traités avec un programme développé par Thibault Charpentier adapté aux matériaux vitreux. Nous l'exploitons pour les simulations des spectres  $^{23}\text{Na}$  desquels nous tirons les valeurs moyennes de la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  et du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$ . L'évolution de ces paramètres avec l'altération nous renseigne sur celle de la symétrie de l'environnement électronique autour du sodium, ainsi que sur celle des longueurs de liaisons avec les atomes voisins.

---

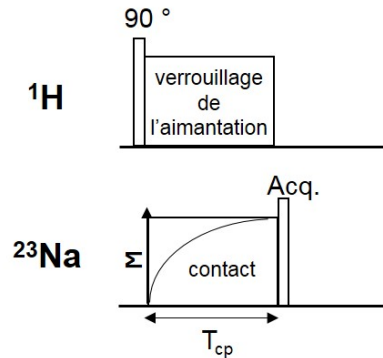
‡. Carr-Purcell-Meiboom-Gill

§. Hahn-echo

\*. cross-polarization

†. heteronuclear correlation



FIGURE 2.10 – Séquence de polarisation croisée CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{23}\text{Na}$  (M l'aimantation).

### 2.4.7 Caractérisations microstructurales par MET

La microscopie électronique en transmission (MET) est employée pour une caractérisation de la couche altérée et de son interface avec le verre sain à une échelle sub-micrométrique. Il s'agit d'une technique nécessitant des lames ultra-minces (épaisseur de l'ordre de la centaine de nm) pour leur transparence vis-à-vis des électrons. Nous employons la technique de la sonde ionique focalisée (FIB\*) pour leur découpe fine et précise. Ces préparations sont réalisées à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de l'université de Lille 1, par David Troadec, avec un microscope électronique à balayage équipé d'un canon d'ions  $\text{Ga}^+$ . Les échantillons sont métallisés au carbone et les découpes sont faites, soit depuis la surface des échantillons pour une observation sur la tranche, soit depuis des échantillons enrobés et polis sur la tranche. L'amincissement des coupes est réalisé avec des tensions d'accélération ioniques progressivement décroissantes jusqu'à quelques kV. Les lames ultra-minces (environ  $10 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ ) sont disposées sur des grilles de MET en cuivre. Pour limiter la dégradation de nos lames minces très réactives à l'air ambiant, les observations MET sont réalisées très rapidement à leur réception. Elles sont effectuées avec Nicolas Menguy à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) de l'université Paris VI, sur un appareil MET JEOL 2100F opérant à 200 kV. Nous employons principalement le mode balayage (STEM<sup>†</sup>) pour l'observation de nos lames et la réalisation conjointe de cartographies chimiques élémentaires par EDX. La taille du faisceau se trouve réduite à 0.7 nm et nous travaillons à très faible courant pour limiter la dégradation des lames minces sous faisceau. La résolution spatiale latérale avoisine le nanomètre dans nos conditions d'analyse.

### 2.4.8 Évaluation de la quantité d'ions $\text{Zn}^{2+}$ déposés à la surface du verre

Différents traitements à base de sels de zinc sont effectués sur des plaquettes et sur des poudres de verre. Ces traitements, privilégiés à faible teneur en ions  $\text{Zn}^{2+}$  pour l'application, nécessitent d'avoir recours à des méthodes à la fois très sensibles et précises pour la quantification de ces ions à la surface du verre. Dans cette thèse, cette quantité est exprimée en concentration massique  $C_{\text{Zn}^{2+}}$  en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ <sup>‡</sup>. Bien

\*. focused ion beam

†. scanning transmission electron microscopy

‡. 1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de  $\text{Zn}^{2+}$  équivaut à environ 92 at/nm<sup>2</sup>

que le dépôt réalisé ne soit pas celui d'une couche homogène de ZnO, cette quantité pourra également être reportée sous forme d'épaisseur équivalente de ZnO ( $e_{\text{ZnO}}$ ) en nm\*.

#### 2.4.8.1 Sur des plaquettes de verre

Nous souhaitons connaître non seulement la quantité moyenne d'ions Zn(II) déposée, mais aussi leur répartition à la surface du verre. Pour cela, nous avons recours soit à des techniques non résolues spatialement (émission de photons X induite par particules (PIXE<sup>†</sup>), spectroscopie de fluorescence à dispersion d'énergie (EDXRF<sup>‡</sup>), spectrométrie photoélectronique X (XPS<sup>§</sup>)), soit à une technique résolue spatialement (MEB-EDX). Ces techniques et leur mise en œuvre sont successivement décrites ci-après. Leurs apports respectifs sont présentés pour un compromis entre la sensibilité, la précision, la résolution spatiale latérale et l'invasivité de la méthode.

##### Quantité moyenne déposée : méthodes PIXE, EDXRF, XPS

Les techniques PIXE et EDXRF reposent toutes les deux sur la détection du rayonnement de fluorescence X issu de l'échantillon, consécutif à son bombardement par des particules énergétiques (protons de quelques MeV et photons X respectivement). Ainsi, contrairement aux techniques utilisant une source d'énergie primaire électronique, elles ne requièrent pas la mise sous vide l'échantillon¶. Cela en fait des méthodes de choix pour l'analyse chimique élémentaire d'objets du patrimoine.

Bien que les profondeurs sondées par ces deux techniques soient importantes||, nous mettons à profit leur bonne sensibilité pour l'évaluation de la quantité de zinc déposée à la surface du verre.

Nous vérifions par des analyses Tof-SIMS que le zinc est déposé majoritairement à l'extrême surface des plaquettes de verre traitées et nous faisons l'hypothèse de la formation d'une couche homogène de ZnO. Aussi, cette quantification par PIXE ou EDXRF est effectuée en négligeant les effets d'absorption du rayonnement  $K_{\alpha}$  du zinc, avec comme témoin un verre float couvert d'un film mince ZnO-SnO<sub>2</sub>\*\* et noté  $Z_{\text{fm}}$ . L'épaisseur de ce film (20 nm) ainsi que sa teneur en ions Zn<sup>2+</sup> (4.7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) sont déterminées préalablement par EDX à faible tension d'accélération††. Les analyses PIXE et EDXRF sont réalisées pour  $Z_{\text{fm}}$  et différentes zones de la surface des échantillons, à la fois sur les faces traitées et non traitées afin de retirer les contributions du zinc présent en trace dans les matrices de verre. Le signal corrigé obtenu sur les échantillons est donc exclusivement dû au zinc déposé à la surface. Une simple comparaison avec l'intensité obtenue sur le verre témoin dans les mêmes conditions expérimentales permet ainsi d'évaluer la quantité d'ions Zn<sup>2+</sup> déposée.

Les analyses PIXE sont effectuées sur AGLAE. Elles sont conduites avec un faisceau de protons incident d'énergie 1.5 MeV, focalisé sur une zone d'environ  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  et balayant une zone de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  pour l'obtention de cartographies chimiques élémentaires. Chaque acquisition dure une dizaine de

---

\*. 1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de Zn<sup>2+</sup> équivaut à environ 2.2 nm de ZnO en supposant une couche homogène de densité 5.61 g/cm<sup>3</sup>

†. particle induced X-ray emission

‡. energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

§. X-ray photoelectron spectroscopy

¶. concernant le PIXE, il s'agit d'une configuration spécifique à l'accélérateur grand Louvre d'analyse élémentaire (AGLAE) du C2RMF, qui utilise un flux d'hélium pour limiter l'absorption du rayonnement par les molécules d'air

||. plusieurs dizaines de microns pour l'élément zinc, cf annexe E, p. 271

\*\*.. fourni par Saint-Gobain Recherche

††. 5 kV, témoins externes zinc et étain métalliques, modélisation STRATAGem

minutes avec un courant de l'ordre du nA. Le signal de fluorescence est récupéré au moyen de deux détecteurs SDD\*, l'un pour les basses énergies et le second pour les hautes énergies avec l'utilisation d'un filtre en Mylar d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  pour stopper les ions rétrodiffusés. Il est traité à l'aide du logiciel GUPIXWIN 2.1 [29].

Les analyses EDXRF sont réalisées sur un appareil Bruker X1 avec un tube cathodique en molybdène (RTW MCB) comme source de rayons X ( $\text{Mo K}_\alpha = 17.48 \text{ keV}$ ,  $\text{Mo K}_\beta = 19.61 \text{ keV}$ ). Le faisceau incident est focalisé au moyen d'un collimateur de diamètre voisin de 1 mm. Les acquisitions d'une dizaine de minutes ont été optimisées avec une tension de 40 kV et un courant de 1000  $\mu\text{A}$ . Afin d'améliorer la sensibilité de cette technique, limitée par le rayonnement de freinage émis par le tube de rayons X, nous employons un filtre de cobalt de 25  $\mu\text{m}$ , placé en aval de la source. Ce filtre permet en effet d'absorber en grande partie le rayonnement de freinage dans la région d'intérêt (8–9 keV) pour la quantification de l'élément zinc<sup>†</sup>, tandis que plus de 50 % du rayonnement issu des raies K du molybdène y est transmis<sup>‡</sup> [30]. Le signal de fluorescence X est collecté via un spectromètre Amptek X123 équipé d'un détecteur SDD rapide et traité via le programme open source DppMCA. Dans nos conditions d'analyse, la limite de détection (LOD) du zinc est estimée à 0.05  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ <sup>§</sup>.

En XPS, le rayonnement photoélectronique des niveaux de coeur Zn 2p, Na 1s, O 1s, N 1s, Ca 2p, K 2p, C 1s, Si 2p, Al 2p, Mg 2p induit par une source de photons X est collecté pour l'analyse quantitative élémentaire de l'extrême surface des plaquettes de verre. Ces analyses sont effectuées sur un appareil Thermo Electron Escalab 250 travaillant à  $10^{-7}$  Pa, avec une source monochromatique Al  $\text{K}_\alpha$  (1486.6 eV). La zone bombardée est voisine de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  pour chacune des acquisitions et la détection est réalisée perpendiculairement à la surface. Nous traitons les signaux à l'aide du logiciel Thermo Electron Advantage pour une soustraction du fond continu et la correction de l'effet de charge par référence à l'émission 1s du carbone prise à 284.6 eV. Leurs intensités sont corrigées avec les facteurs de sensibilité obtenus par l'analyse d'une plaquette de verre réplique fraîchement fracturée. Les libres parcours moyen pour chacun des éléments sont évalués avec le programme open source QUASES-IMFP-TPP2M Ver. 3.0 [31]. Nous estimons l'épaisseur moyenne analysée sur nos plaquettes traitées à 3.5 nm en considérant les libres parcours moyens inélastiques (la probabilité qu'un électron s'échappe de la matrice sans perte d'énergie est prise à 1/e soit 36.8 %).

Les épaisseurs analysées par ces trois méthodes sont de fait très différentes. En XPS, nous sommes limités par le fait que le zinc déposé ne soit pas seulement en extrême surface<sup>¶</sup>. Finalement nous privilégions cette technique d'une sensibilité et d'une fidélité exceptionnelles pour comparer nos dépôts à très faibles concentrations en sels de zinc. L'EDXRF est privilégié pour des contrôles plus systématiques de la quantité d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  déposés. Le PIXE est employé plus ponctuellement du fait de la disponibilité limitée de l'accélérateur.

Dans le tableau 2.6, nous comparons ces trois méthodes pour notre traitement par spray de plus

\*. silicon drift detector

†. Zn  $\text{K}_\alpha = 8.62 \text{ keV}$

‡. <http://henke.lbl.gov/opticalconstants/filter2.html>

§.  $LOD = 3\sqrt{GrossArea - NetArea}$ , les aires étant données par le programme DppMCA après sélection de la région d'intérêt (ROI)

¶. nos dépôts de sels de zinc seront détaillés dans le paragraphe 6.2, p. 196

faible concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  (nommé **ZP\_40**). Notons qu'avec ce dernier, nous ne mettons pas en évidence de précipités contenant l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface du verre. Nous y reportons également les résultats obtenus par PIXE et EDXF pour notre traitement nommé **ZP\_600**, la solution de pulvérisation pour ce traitement étant environ 15 fois plus concentrée en ions  $\text{Zn}^{2+}$  que pour celui nommé **ZP\_40**.

Traitement	Méthode	Surface analysée	$C_{\text{Zn}^{2+}}$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
<b>ZP_40</b>	PIXE	$500 \times 500 \mu\text{m}^2$	0.06
	EDXRF	$1 \times 1 \text{mm}^2$	0.13
	XPS	$500 \times 500 \mu\text{m}^2$	0.10
	SIMS	$100 \times 100 \mu\text{m}^2$	0.12
	EDX 3 keV	$5 \times 5 \mu\text{m}^2$	0.07
<b>ZP_600</b>	PIXE	$500 \times 500 \mu\text{m}^2$	1.4
	EDXRF	$1 \times 1 \text{mm}^2$	1.6

Tableau 2.6 – Concentrations surfaciques moyennes ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) en ions  $\text{Zn}^{2+}$  mesurées à la surface de plaquettes de verre **A** traitées aux sels de zinc (traitement **ZP\_40** ou **ZP\_600**) selon la méthode de dosage employée.

Nous déterminons ainsi des concentrations en ions  $\text{Zn}^{2+}$  du même ordre de grandeur par ces différentes méthodes. Cependant, nous évaluons systématiquement une concentration surfacique plus importante par EDXRF que par PIXE d'après ces résultats. La différence est d'autant plus marquée pour les concentrations les plus faibles. Par EDXRF, nous obtenons une bonne corrélation entre les concentrations relatives des traitements par spray mesurées et celles attendues d'après les concentrations en ions  $\text{Zn}^{2+}$  des solutions pulvérisées. Par PIXE cette corrélation est moins satisfaisante. Par XPS, nous confirmons l'ordre de grandeur de  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , soit environ  $10 \text{at}/\text{nm}^2$ , trouvé à l'aide des deux autres méthodes pour notre traitement **ZP\_40**. Nous reportons également la concentration moyenne obtenue pour ce traitement lorsque nous comparons les rapports d'intensités ioniques  $(^{64}\text{Zn}^+ + ^{66}\text{Zn}^+ + ^{68}\text{Zn}^+)/^{28}\text{Si}^+$  en Tof-SIMS, obtenus sur quelques plaquettes traitées, avec ceux d'un verre sodo-calcique contenant du zinc et de concentration connue\*. La superficie analysée par Tof-SIMS est cette fois moindre tandis qu'avec ce traitement et contrairement à ceux de plus fortes concentrations, nous ne sommes pas gênés par les précipités de zinc répartis de manière plus ou moins homogène à la surface du verre à cette échelle.

#### 2.4.8.2 Détection du zinc et sa quantification à l'échelle micrométrique : méthode MEB-EDX

Si les techniques exposées dans le paragraphe précédent permettent une évaluation de la quantité moyenne d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  déposée, leur résolution spatiale latérale limitée ne permet pas de rendre compte quantitativement de l'inhomogénéité du dépôt à l'échelle micrométrique, comme le montrent les images de la surface des plaquettes traitées sur la figure 2.11.

Par MEB-EDX, nous sommes confrontés à une double difficulté pour détecter le zinc à la surface et hors des précipités : d'une part la sensibilité de la méthode, fortement limitée par le rayonnement continu de freinage des électrons incidents, et d'autre part la résolution spectrale de la méthode (de l'ordre du

\*. lamelle couvre-objet commerciale,  $\text{ZnO}$  5.7 % m.

dixième de keV) qui empêche de séparer des raies trop proches en énergie. La détection de l'élément zinc à partir de sa raie  $K_{\alpha}$  (8.62 keV) suppose de travailler à des tensions d'accélération au moins supérieures à 1.5 fois l'énergie de cette raie pour une bonne statistique. L'épaisseur de matière sondée à une tension excitatrice de 13 kV, voisine du micron, est trop grande pour la détection du zinc à des teneurs inférieures ou de l'ordre de quelques dixièmes de  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Quant à la raie de basse énergie du zinc  $L_{\alpha}$  (1.01 keV), son excitation est effective avec des tensions d'accélération moindres. Avec une tension excitatrice de 3 kV, l'épaisseur de matière sondée est réduite aux premières centaines de nanomètres, ce qui permet d'envisager la détection du zinc à de plus faibles concentrations. Mais cette fois, nous sommes fortement limités par la proximité de la raie  $Na K_{\alpha}$  (1.04 keV), qui se superpose en grande partie à la raie  $Zn L_{\alpha}$ , à moins de parvenir à faire migrer le sodium. Nous exploitons alors ce phénomène de migration, qui se produit lorsque l'échantillon est soumis à un bombardement électronique énergétique [12]. La zone à sonder est pour cela balayée durant plusieurs dizaines de minutes par un faisceau électronique intense (15 kV, environ 60 nA), à très fort grandissement ( $\times 100\,000$ ), et en défocalisant le faisceau incident. Nous vérifions la migration effective du sodium dans ces conditions, sur une zone de plusieurs micromètres de diamètre et de quelques centaines de nanomètres de profondeur (fig. 2.12). Nous pouvons remarquer d'après la figure 2.12(b) que cette opération fait également migrer fortement le potassium. Une très faible tension d'accélération de 3 kV (courant de quelques nA) est finalement employée pour analyser les premiers 100 nm de la surface du verre dans cette zone modifiée et possiblement détecter le zinc à des teneurs voisines de  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  \*. Les temps d'acquisitions sont pour ce faire augmentés à 1000 s. La quantification est faite à partir d'une référence externe de zinc métallique, par modélisation de la couche de ZnO à la surface de la matrice de verre avec STRATAGem †. La valeur moyenne obtenue par cette méthode pour le dosage des ions  $Zn^{2+}$  déposés très localement à la surface du verre selon le traitement **ZP\_40** est également reportée dans le tableau 2.6, p. 72. Elle corrobore les résultats obtenus avec les autres méthodes pour ce traitement (lorsque les précipités de zinc à la surface du verre ne sont pas mis en évidence), ce qui tend en outre à montrer la bonne homogénéité de ce dépôt.

### 2.4.8.3 Mesure de la quantité moyenne de zinc déposée sur des poudres de verre

Des poudres de verre sont également traitées aux sels de zinc par leur immersion dans une solution de nitrate de zinc hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , Sigma-Aldrich), suivant le protocole détaillé par Nunes et al [32], pour une adsorption des ions  $Zn^{2+}$  à la surface du verre. Nous contrôlons la quantité d'ions déposée par dosage en voie humide : les ions  $Zn^{2+}$  sont désorbés de ces surfaces par un rinçage avec HCl dilué et nous quantifions l'élément zinc présent dans la solution de rinçage acide, après sa filtration, par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES ‡) §.

\*. cf annexe E, p. 271

†. cf paragraphe 2.4.2, p. 57

‡. inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy

§. cf paragraphe 2.4.10, p. 77 pour la procédure d'étalonnage

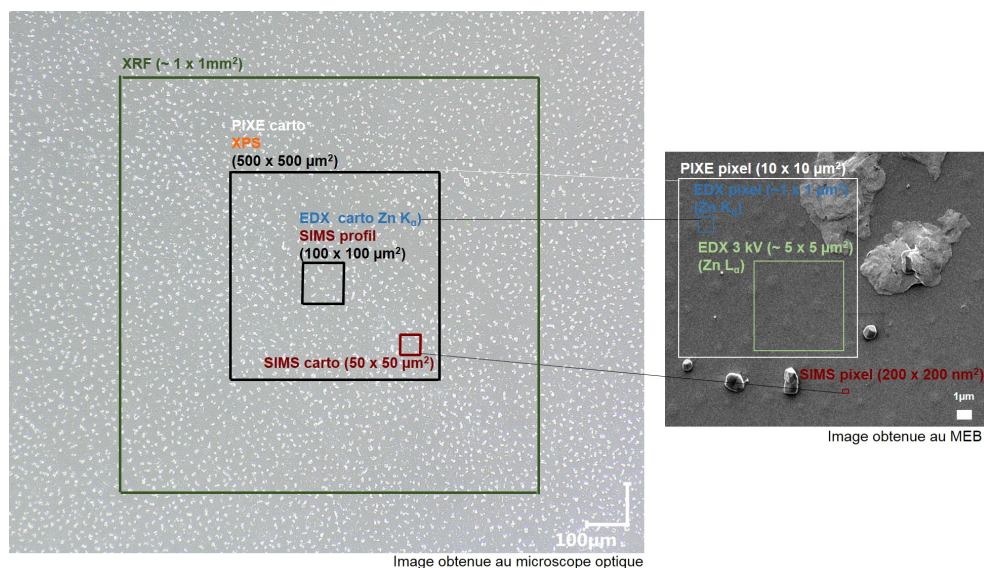


FIGURE 2.11 – Comparaison des résolutions spatiales latérales moyennes des différentes techniques employées pour le dosage du zinc (EDXRF, PIXE, MEB-EDX, ToF-SIMS, XPS). (À gauche image obtenue au microscope optique, à droite image obtenue au MEB ©C2RMF, F. Alloteau)

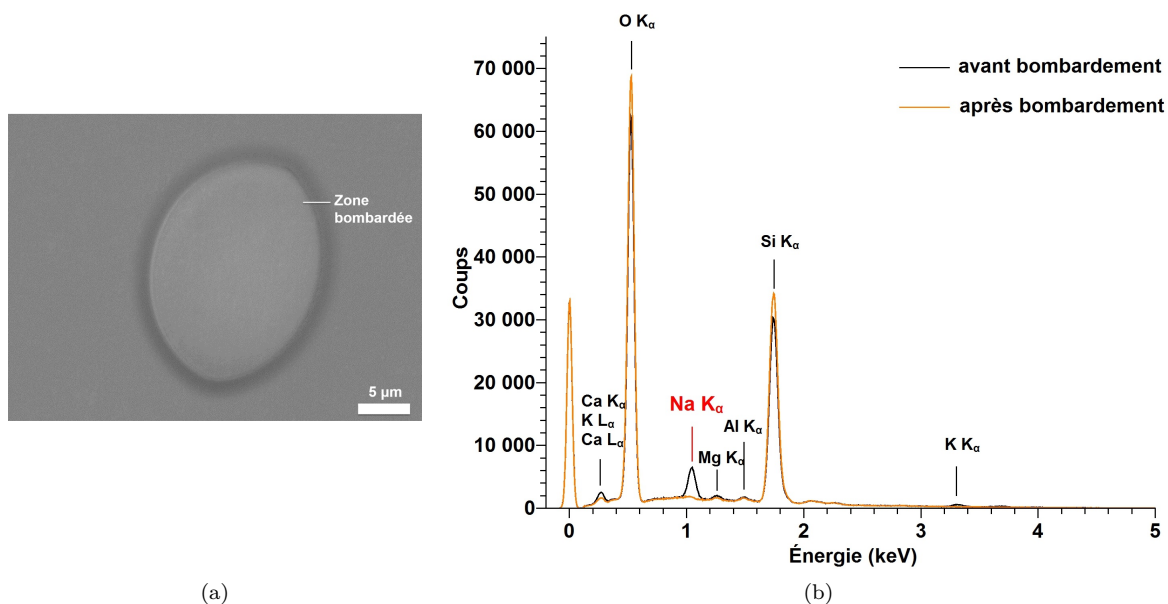


FIGURE 2.12 – (a) surface d'une plaquette de verre **A** saine et non traitée après le bombardement sous faisceau électronique énergétique (Image obtenue au MEB (©C2RMF, F. Alloteau)). (b) mise en évidence de la migration effective du sodium par analyse EDX à 5 kV avant et après le bombardement électronique.

### 2.4.9 Étude de la spéciation des ions $\text{Zn}^{2+}$ à la surface du verre

L'étude de la spéciation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface du verre, incluant leur évolution dans le temps au cours de l'altération atmosphérique, est primordiale dans cette recherche afin de progresser dans la compréhension des mécanismes de protection mis en jeu et ainsi d'évaluer son action à long terme.

La nature des phases précipitées consécutivement au traitement de la surface du verre par les sels de zinc est étudiée par DRX et micro-Raman\*. En ce qui concerne l'étude de l'environnement chimique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  potentiellement adsorbés à la surface du verre, les techniques pertinentes sont réduites : sa concentration est trop faible pour son étude par RMN, tandis que nous ne pouvons pas envisager des techniques de résonance magnétique électronique ou de spectroscopie optiques étant donné que le zinc(II) est diamagnétique et ne présente pas de propriétés optiques particulières. Nous l'étudions par spectroscopie d'absorption des rayons X en incidence rasante (GIXAS†) au seuil K du zinc (9660.8 eV), qui présente l'avantage d'être sélective de l'atome observé et de la surface de l'échantillon plan. Nous faisons l'étude du spectre dans la région près du seuil (spectre XANES‡ à environ 50 eV de part et d'autre du seuil). Cette technique nous renseigne sur la géométrie locale et la configuration électronique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sur nos surfaces de plaquettes traitées.

Les expériences sont menées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SAMBA§, caractérisée par l'exploitation de rayons X durs (4–40 keV) issus du rayonnement synchrotron. L'énergie du rayonnement incident est contrôlée par un monochromateur placé en amont de l'échantillon et la détection du rayonnement de fluorescence issu de l'échantillon est réalisée au moyen d'un cristal Si (211) avec comptage. Nous travaillons en incidence rasante à des angles voisins de  $1^\circ$ . Les surfaces de nos plaquettes sont ainsi balayées par le faisceau de rayons X d'environ 0.5 mm de diamètre sur toute leur longueur, afin de sonder une épaisseur de matière d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

Des composés sous forme de poudre, contenant des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sous différentes coordinences (IV ou mélange IV & VI) et susceptibles d'être ceux présents sur nos surfaces traitées au nitrate de zinc, sont employés comme référence (tableau 2.7). Un certain nombre d'entre eux sont préparés par nos soins¶. La pureté des différentes poudres est contrôlée par DRX. Elles sont dispersées dans de la cellulose et pastillées ( $\varnothing 13$  mm) pour la conduite des expériences XANES. La solution aqueuse ( $\text{Zn}^{2+}$  en coordinence VI) est quant à elle placée dans une cellule de  $5 \times 2 \times 3$  mm<sup>3</sup> afin d'obtenir une absorbance voisine de 0.2 et un saut d'absorbance au seuil de la raie K du zinc voisin de 1 par XAS|| en transmission.

Les spectres XANES sont traités avec le logiciel Demeter\*\* (interface Athena) et nous les présentons dans ce manuscrit après la soustraction d'une ligne de base et leur normalisation.

\*. cf paragraphe 2.4.2, p. 58

†. grazing incidence X-ray absorption spectroscopy

‡. X-ray absorption near edge structure

§. spectroscopy applied to material based on absorption

¶. pour les modes opératoires, se reporter au tableau 2.7

||. X-ray absorption spectroscopy

\*\*<https://bruceravel.github.io/demeter/>

Référence	Coordinnence de Zn <sup>2+</sup>	Préparation
ZnO <i>zincite</i>	IV	poudre commerciale
Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> <i>hydrozincite</i>	IV,VI	poudre commerciale
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O <i>zinc hydroxide nitrate hydrate</i>	IV,VI	poudre synthétisée par précipitation de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O, ZnO et NaOH selon [33]
Zn(OH) <sub>2</sub> <i>zinc hydroxyde</i>	IV	poudre synthétisée par précipitation de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O et NaOH selon [34]
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <i>willemite</i>	IV	poudre synthétisée par frittage de ZnO et SiO <sub>2</sub> à 1400 °C durant 24 h
A <sub>Zn</sub> <i>verre A contenant du zinc</i> <sup>†</sup>	IV	verre élaboré en laboratoire et réduit en poudre
Zn <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	VI	solution aqueuse de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O 10 mM

Tableau 2.7 – Références pour les expériences XANES réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SAMBA.

#### 2.4.10 Cinétiques de dissolution des poudres de verre

Ces expériences visent à comparer les cinétiques de l'altération de nos verres répliques en milieu immergé et en milieu atmosphérique, et à évaluer l'effet des sels de zinc sur les cinétiques de dissolution. En milieu immergé, les ions alcalins sortent presque totalement de la couche altérée et les cinétiques de l'altération sont déterminées par le dosage de ces cations en solution [35].

Les expériences sont menées sur des poudres de verre **A**, **SL** et **P**, en eau milliQ ou en solution aqueuse de sels de zinc ( $10^{-2}$  M à  $10^{-6}$  M), à pH libre, suivant la procédure de Tournié et al [36]. Les sels de zinc commerciaux employés sont le zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>, Fluka Chemica) et le citrate de zinc ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich). Chacune des cinétiques est réalisée à 80 °C avec 1 g de poudre de granulométrie 125–180 µm dans 500 mL de solution, pour un ratio S/V\* voisin de 0.5 cm<sup>-1</sup>. L'agitation et le prélèvement de solution avec un filtre de 0.45 µm (environ 15 mL) sont effectués à intervalles de temps contrôlés. Un volume de solution nouvelle, équivalent à celui échantillonné, est ajouté après chaque prélèvement afin de garder le volume de

†. verre **A** avec substitution de 2 % massique de Si par Zn : (m.) SiO<sub>2</sub> 68.9 %, Na<sub>2</sub>O 11 %, K<sub>2</sub>O 11 %, CaO 5 %, ZnO 2.6 %, MgO 0.8 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.8 % (composition contrôlée par EDX)

\*. rapport entre la surface de verre S et le volume de solution altérante V



solution d'altération total constant tout au long des quelques mois d'expériences. Nous mesurons le pH des prélèvements et nous déterminons leur teneur en éléments dissous Si, Ca, Na, K, Zn par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) sur un appareil Thermo Fisher iCAP 6000. Pour ces analyses quantitatives, le blanc est une solution d'eau milliQ acidifiée à 2 % en volume avec  $\text{HNO}_3$  (67–69 %, ThermoFisher, qualité analyse).

Cette acidification est faite systématiquement pour les étalons ainsi que pour les prélèvements afin d'éviter toute précipitation au sein de l'appareillage. Nous préparons ces étalons par dilutions successives (eau milliQ – dilution par 5, 10, 20, 50) d'un étalon de plus grande concentration, choisi en fonction des concentrations attendues dans les prélèvements et des limites observées à la linéarité des courbes d'étalonnage. Aussi, les prélèvements de plus forte concentration peuvent être dilués avec de l'eau milliQ avant analyse. L'étalon de plus grande concentration est lui-même préparé à partir de solutions standards commerciales à 1000 ppm (ThermoFischer, qualité analyse). L'étalonnage est réalisé pour chaque série d'analyse, de même que le choix des raies d'émission des différents éléments pour le dosage que nous sélectionnons pour une gamme de concentration.

Lors de ces analyses, le flux d'argon au nébuliseur est de 0.7 L/min, avec un flux de gaz auxiliaire dans le plasma de 0.5 L/min, une vitesse de pompe de 50 cycles par minute et une puissance RF de 1150 W pour créer le plasma. Pour chacun des éléments analysés, nous évaluons la limite de détection (LDD) en multipliant par trois l'écart-type obtenu sur dix analyses successives du blanc et la limite de quantification (LDQ) en le multipliant par dix [37]. Nous obtenons ainsi une LDD proche de 0.03 ppm et une LDQ voisine de 0.1 ppm pour les différents éléments et sur chaque série d'analyses.

Les résultats sont exprimés en pertes de masse normalisées pour chaque élément  $i$  ( $NL_i$ ), en  $\text{g/m}^2$  :

$$NL_i = \frac{C_i}{x_i S/V} \quad (2.2)$$

avec  $C_i$  la concentration massique de l'élément  $i$  en solution,  $x_i$  la fraction massique de l'élément  $i$  dans le verre sain et  $S/V$  le ratio surface de verre/volume de la solution d'altération.

À l'issue de ces expériences de dissolution, les poudres sont récupérées par filtration sous vide, rincées à l'eau milliQ durant quelques dizaines de secondes, puis séchées en étuve (60 °C durant une nuit). Elles sont finalement caractérisées par Raman, MEB et DRX pour la détermination des phases néoformées à la surface du verre ainsi que pour l'étude de la structure du verre altéré.

### 2.4.11 Tests de solubilisation des couches hydratées

Les tests de solubilisation de plaquettes de verres vieilles en atmosphère sont effectués en eau milliQ, à température ambiante, afin d'évaluer la proportion d'éléments de la couche altérée qui se dissolvent sur des durées allant de quelques minutes à plusieurs heures. Nous réalisons le dosage des eaux de solubilisation par ICP-AES\*. En ayant déterminé au préalable les épaisseurs altérées des plaquettes<sup>†</sup>, nous pouvons exprimer les résultats en fraction massique de la quantité initiale au sein de la couche altérée pour chacun

\*. cf paragraphe 2.4.10, p. 77 pour les conditions d'analyse

†. cf paragraphe 2.4.3, p. 59

des éléments ( $y_i$ ) :

$$y_i = \frac{C_i}{x_i e \mu S/V} \quad (2.3)$$

avec  $C_i$  la concentration massique de l'élément  $i$  en solution,  $x_i$  la fraction massique de l'élément  $i$  dans le verre sain,  $e$  l'épaisseur de la couche altérée,  $\mu$  la masse volumique du verre et  $S/V$  le ratio surface de verre/volume de la solution d'altération.

### 2.4.12 Mesures des charges de surface par acoustométrie

Les mesures de charges de surface des poudres de verre, non traitées ou traitées par immersion, sont réalisées par acoustométrie, afin d'évaluer l'influence du traitement sur la nature de la surface.

En chimie des colloïdes, la détermination des charges de surface (ou potentiel zêta), est réalisée couramment par l'application d'un champ électrique dans la suspension, favorisant leur mouvement. La mesure de la mobilité des particules se fait par optique (fréquence de la lumière diffusée) et permet de calculer le potentiel zêta. Cette technique apparaît limitative pour les échantillons absorbants ou à force ionique élevée. De récents développements ont permis la mise sur le marché d'appareils reposant sur l'électroacoustique, qui permettent de s'affranchir de ces limitations pour la mesure du potentiel zêta [38]. Les ondes acoustiques créées au moyen d'un signal radiofréquence, ce qui engendre le déplacement des particules par rapport à leur double couche électrique, et crée des dipôles momentanés. La mesure du courant alternatif permet de remonter au potentiel zêta [39]. Nous exploitons ainsi les performances de l'acoustomètre DT-300 de la société Quantachrome/Dispersion Technology, avec l'aide de Grégory Lefèvre de l'équipe Ressources et matériaux pour un monde durable (RM2D) de l'IRCP, afin d'évaluer l'influence des ions  $Zn^{2+}$  à la surface des poudres de verre traitées par immersion sur la modification des charges de surface. Avant les mesures, la calibration de l'appareil est réalisée avec de la silice colloïdale (granulométrie 28 nm) dispersée dans de l'eau miliQ (potentiel zêta = -38 mV). Entre chaque série de mesures, nous analysons l'électrolyte sans solide (blanc) afin de soustraire l'intensité du courant électrique aux mesures des suspensions.

---

## Bibliographie

- [1] L. Teissedre. *Pays de Saint-Flour – La Margeride – Une manufacture royale de verre au XVIIIe siècle*. Association Étude du patrimoine Auvergnat, 2001.
- [2] L. Shartis, S. Spinner, and W. Capps. Density, Expansivity, and Viscosity of Molten Alkali Silicates. *Journal of American Ceramic Society*, 35(6) :155–160, 1952.
- [3] S. Fearn, D. S. McPhail, and V. Oakley. Investigation of the Corrosion of Seventeen-Century Façon De Venise Glass Using Advanced Surface Analysis Techniques. In *Annales du 16e congrès de l'association internationale pour l'histoire du verre, Londres, 7-13 septembre 2003*, pages 375–379, Nottingham, 2005. AIHV.
- [4] J. P. Hamilton and C. G. Pantano. Effects of glass structure on the corrosion behavior of sodium-aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222 :167–174, 1997.
- [5] N. P. Mellott, S. L. Brantley, J. P. Hamilton, and C. G. Pantano. Evaluation of surface preparation methods for glass. *Surface and Interface Analysis*, 31(5) :362–368, 2001.
- [6] J.P Lacharme and P. Lehuédé. Interpretation of analyses of silicate glasses and minerals obtained by secondary-ion mass spectrometry. *Journal of American Ceramic Society*, 68 :C134–C135, 1985.
- [7] L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry*, 81A(1) :89, 1977.
- [8] W. M. Haynes, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 91st editi edition, 2010.
- [9] Y. Kou. Vapor pressure and water activity measurements of saturated salt solutions made with D2O at 20°C. *Food Chemistry*, 66(2) :253–255, 1999.
- [10] G. Fontaine. Microanalyse, Microscopie électronique à balayage, École d'été St-Martin d'Hères, 11-16 septembre 1978, 1978.
- [11] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin. Electron-Beam-Specimen Interactions. In *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, chapter 3, pages 53–122. Plenum Press, New-York and London, 1981.
- [12] S. E. T. Hogg, D. S. Mc Phail, V. Oakley, and P. S. Rogers. Modern instrumental methods for the study of the deterioration of vessel glass. In Norman H. Tennent, editor, *The conservation of glass and ceramics*, pages 42–56. James & James, London, 1999.
- [13] J-L. Pouchou. X-Ray microanalysis of stratified specimens. *Analytica Chimica Acta*, 283(1) :81–97, 1993.
- [14] L. R. Riciputi, J. M. Elam, L. M. Anovitz, and D. R. Cole. Obsidian diffusion dating by secondary ion mass spectrometry : A test using results from Mound 65, Chalco, Mexico. *Journal of Archaeological Science*, 29 :1055–1075, 2002.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [15] L. M. Anovitz, J. M. Elam, L. R. Riciputi, and D. R. Cole. Isothermal time-series determination of the rate of diffusion of water in Pachuca obsidian. *Archaeometry*, 46 :301–326, 2004.
- [16] F. M. Ernsberger. Properties of glass surfaces. *Annual Review of Materials Science*, 2 :529–572, 1972.
- [17] J. Barton and C. Guillemet. *Le Verre, Science et Technologie*. Paris, edp scienc edition, 2005.
- [18] a Palandri, P Gilot, and G Prado. A kinetic study of the decarbonation of CaCO<sub>3</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 21 :119–130, 1993.
- [19] A. M. Efimov, V. G. Pogareva, and A. V. Shashkin. Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 332(1-3) :93–114, dec 2003.
- [20] S. I. Amma, S. H. Kim, and C. G. Pantano. Analysis of Water and Hydroxyl Species in Soda Lime Glass Surfaces Using Attenuated Total Reflection (ATR)-IR Spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society*, 99(1) :128–134, 2016.
- [21] T. Suzuki, J. Konishi, K. Yamamoto, S. Ogura, and K. Fukutani. Practical IR extinction coefficients of water in soda lime aluminosilicate glasses determined by nuclear reaction analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 382 :66–69, 2013.
- [22] T. Uchino, T. Sakka, and M. Iwasaki. Interpretation of Hydrated States of Sodium Silicate Glasses by Infrared and Raman Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(2) :306–313, 1991.
- [23] D. R. Fuchs, H. Römich, and H. Schmidt. Glass-sensors : assessment of complex corrosive stresses in conservation research. *Materials issues in art and archaeology. Symposium on Materials Issues in Art and Archaeology*, 185 :239–251, 1991.
- [24] P. Mcmillan. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 69 :622–644, 1984.
- [25] S. Rossano and B. Mysen. Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems. In J. Dubessy, M-C. Caumon, and F. Rull, editors, *Raman spectroscopy applied to earth sciences and cultural heritage*, chapter 9, pages 321–328. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy - volume 12, U.K., 2012.
- [26] P. Colomban. Non-destructive Raman analysis of ancient glasses and glazes. In J. A., editor, *Modern methods for analysing archaeological and historical glass*, chapter Volume I, pages 275–300. Wiley edition, 2013.
- [27] P. Colomban. Imagerie Raman de matériaux et dispositifs nano / microhétérogènes. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0) :1–23, 2013.
- [28] F. H. Larsen and I. Farnan. <sup>29</sup>Si and <sup>17</sup>O (Q)CPMG-MAS solid-state NMR experiments as an optimum approach for half-integer nuclei having long T<sub>1</sub> relaxation times. *Chemical Physics Letters*, 357(5-6) :403–408, 2002.

- 
- [29] J. L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, and J. A. Maxwell. The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268 :3356–3363, 2010.
- [30] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions : photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E=50\text{--}30000$  eV,  $Z=1\text{--}92$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 :181–342, 1993.
- [31] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range. *Surface Interface Analysis*, 21 :165–176, 1994.
- [32] J. Nunes de Carvalho, J. A. S. Cleaver, N. F. Kirkby, and P. A. Holmes. An experimental study of the effect of zinc treatment on float glass. *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology A*, 55(1) :14–22, 2014.
- [33] A. Moezzi, M. Cortie, and A. M. McDonagh. Formation of zinc hydroxide nitrate by  $H^+$ -catalyzed dissolution-precipitation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 8(8) :1326–1335, 2013.
- [34] P. Li, Z. P. Xu, M. A. Hampton, Dang T. Vu, L. Huang, V. Rudolph, and A. V. Nguyen. Control preparation of zinc hydroxide nitrate nanocrystals and examination of the chemical and structural stability. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(18) :10325–10332, 2012.
- [35] H. Scholze. Chemical durability of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52 :91–103, 1982.
- [36] A. Tournié, O. Majérus, G. Lefèvre, M-N. Rager, S. Walmé, D. Caurant, and P. Barboux. Impact of boron complexation by Tris buffer on the initial dissolution rate of borosilicate glasses. *Journal of Colloid and Interface Science*, 400 :161–167, 2013.
- [37] J. Nölte. Method Development - Validation. In *ICP Emission Spectroscopy : a Practical Guide*, pages 157–168. Germany, wiley, vch edition, 2003.
- [38] W. N. Rowlands, R. W. O'Brien, R. J. Hunter, and V. Patrick. Surface Properties of Aluminum Hydroxide at High Salt Concentration. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 188 :325–335, 1997.
- [39] A. S. Dukhin, V. N. Shilov, H. Ohshima, and P. J. Goetz. Electroacoustic Phenomena in Concentrated Dispersions : New Theory and CVI Experiment. *Langmuir*, 15 :6692–6706, 1999.



## Chapitre 3

# PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

### RÉSUMÉ

Dans ce chapitre, nous présentons une étude approfondie, multi-échelle, de l'altération atmosphérique du verre alcalin mixte, noté verre **A**, à plusieurs températures de vieillissement et un taux d'humidité de 85 % HR. L'altération atmosphérique apparaît rapide pour le verre **A**, avec plusieurs microns d'épaisseur altérée dès les premiers jours de vieillissement à 80 °C. La progression de l'altération, en fonction du temps et de la température, ne suit pas un comportement d'Arrhénius, sous-entendant que plusieurs processus sont en jeu. De façon a priori surprenante, la désalcalination de la pellicule altérée est nulle à 80 °C, et limitée à 40 °C. L'eau liée, présente à hauteur de 10 % m. environ au sein de la pellicule, pour les différentes températures de vieillissement, existe sous la forme d'eau moléculaire et de groupements silanols. L'étude structurale fine de la couche altérée met en évidence une structure dépolymérisée avec une distribution des espèces hydratées et des ions sodium homogène à très petite échelle. La couche altérée apparaît comme une phase hydratée solide, au sein de laquelle la chimie de l'altération prend place.

### 3.1 Altération atmosphérique à 80 °C du verre A (85 % HR)

Pour nos premiers tests de vieillissements accélérés, nous avons fait le choix d'une température et d'une hygrométrie élevées, à savoir 80 °C et 85 % HR. Ces conditions de vieillissement visent l'obtention en des temps relativement courts d'épaisseurs altérées conséquentes afin de se rapprocher de celles observées sur les objets d'art en verre conservés en musée.

Les vieillissements accélérés sont menés sur des durées variant de quelques heures à plusieurs jours. Ils sont notés VXh, avec X la durée du vieillissement en enceinte climatique en heure. Nous mettons en évidence, après les tests de vieillissement en enceinte climatique, une dégradation de la surface des plaquettes qui se produit lors de leur conservation au sein de l'atmosphère ambiante du laboratoire (à partir de  $t_1$  \*). Aussi, les caractérisations morphologiques et chimiques des couches altérées sont répétées à différents instants après la sortie d'enceinte pour tenir compte du caractère évolutif de la couche altérée initialement développée à 80 °C. Dans ce paragraphe, nous considérons et mentionnons ainsi les deux durées que sont celle du vieillissement accéléré des plaquettes (VXh), et celle écoulée entre  $t_1$  et la caractérisation.

#### 3.1.1 Morphologie de la couche altérée

Nous détaillons ci-après nos principales observations macroscopiques et microscopiques des couches altérées développées en enceinte climatique à 80 °C, selon la durée du vieillissement accéléré et la date de la caractérisation à partir de  $t_1$ .

À  $t_1$ , les seules manifestations macroscopiques de l'altération que nous observons sont la fissuration et la desquamation de la surface des plaquettes vieilles pour nos durées de vieillissement les plus longues :

- pour un vieillissement V24h ou d'une durée moindre : aucun défaut de surface (fig. 3.1(a))
- pour un vieillissement V48h ou d'une durée supérieure : fissuration de la surface
- pour un vieillissement V72h ou d'une durée supérieure : desquamation † (fig. 3.1(b)) avec parfois des décollements complets d'écailles

À l'œil nu, nous observons à travers le hublot de l'enceinte climatique que la desquamation se produit lors de la rampe descendante en température et en hygrométrie du programme de vieillissement. Les écailles formées, de relativement grande taille (plusieurs centaines de microns de longueur), sont très facilement détachables et facilement manipulables : sous l'action d'une pince, elles présentent un comportement élastique.

D'autre part, la fissuration et la desquamation se produisent également à la surface des plaquettes vieilles 24 h lorsqu'elles sont mises sous vide au cours des premières heures après  $t_1$  pour leur observation au MEB. En revanche, cette fissuration ne se produit pas lorsque la plaquette est laissée plusieurs jours à l'atmosphère ambiante avant sa mise sous vide. Immédiatement après la sortie d'enceinte, la mise sous vide de la plaquette vieillie provoque un séchage rapide de la couche hydratée partiellement chargée en eau mobile favorisant sa fissuration ainsi que le soulèvement et la courbure des écailles (fig. 3.2(a)). Le moteur de ce phénomène tient probablement dans les forces capillaires qui s'exercent sur les parois de la

---

\*. cf fig. 2.4, p. 53

†. ce terme a été introduit dans le paragraphe 1.1.1, p. 6



### 3.1. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE À 80 °C DU VERRE A (85 % HR)

porosité interne de la couche. Il est possible que lors de la conservation de la plaquette sous atmosphère ambiante, l'évaporation lente de l'eau libre laisse le temps à la nanoporosité de se reconstruire. Ceci étant, nous ne sommes pas parvenus dans ce travail à obtenir des données sur la nanoporosité éventuelle de ces couches.

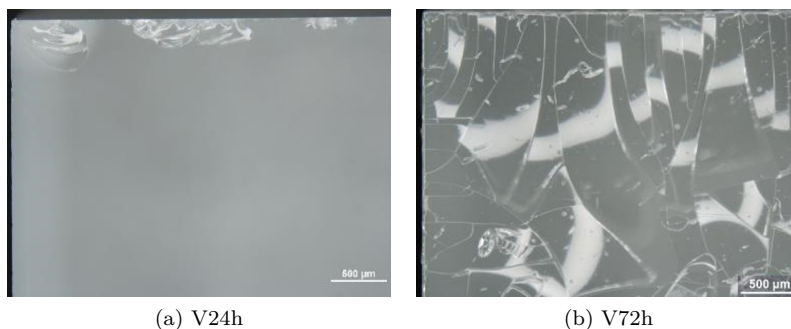


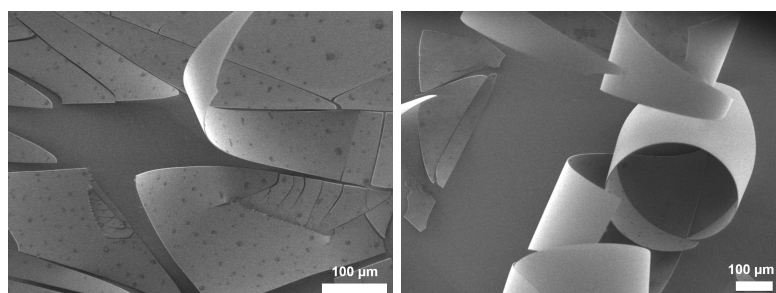
FIGURE 3.1 – État de surface des plaquettes de verre **A** à  $t_1$  pour différentes durées de vieillissement en enceinte climatique (80 °C, 85 % HR). Images obtenues à la loupe binoculaire. (©C2RMF, F. Alloteau)

À l'échelle du MEB, les défauts microscopiques que nous distinguons durant la première heure à partir de  $t_1$  sont des cupules de quelques centaines de nanomètres de diamètre à la surface des couches altérées, en creux, et sur les faces internes des écailles formées en relief (fig. 3.2(b)). Des défauts circulaires en relief et riches en carbone sont également observés et attribués à un artefact de l'enceinte climatique \*. De façon très remarquable, quelle que soit la durée du vieillissement en enceinte programmée (de 6 h à 144 h), nous ne mettons pas en évidence de sels alcalins à la surface des plaquettes au cours de cette première heure. Tout au plus nous pouvons distinguer à l'échelle sub-micrométrique quelques défauts contrastés blanc en mode électrons secondaires et localisés en certains endroits de faces externes d'écailles (fig. 3.2(b)). Ils ne sont pas identifiés à cette échelle.

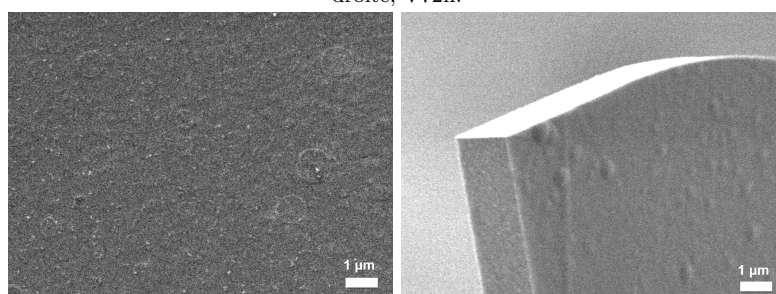
Cette première heure après  $t_1$  écoulée, nous observons au MEB les premiers précipités à la surface de nos plaquettes vieilles †, et ce pour nos différentes durées de vieillissement (fig. 3.2(c)). Lorsque des écailles sont soulevées, ils apparaissent sur leur face externe. Initialement distingués par leur morphologie circulaire (fig. 3.2(c)), les sels évoluent rapidement vers des formes allongées de plusieurs microns que nous qualifions de « pattes de corneille » (fig. 3.3(a) et 3.3(b)). Nous trouvons de façon plus aléatoire d'autres types de morphologie (fig. 3.3(c)). Cette apparition est progressive, elle est d'autant plus rapide que la durée de vieillissement en enceinte climatique est grande. Il en est de même pour la rapidité de leur évolution morphologique. Après quelques mois de conservation sous l'atmosphère ambiante du laboratoire, nous ne mettons plus en évidence d'évolution ni de la quantité, ni de la taille et de la morphologie de ces précipités. Cette quantité est d'autant plus importante que l'est la durée de vieillissement en enceinte climatique (fig. 3.4(a) et 3.4(b)). En particulier pour nos vieillissements les plus longs (V72h et V144h), le recouvrement des écailles par les sels est quasi total. Les plaquettes concernées apparaissent fortement blanchies à l'œil nu hormis en des zones où les écailles sont perdues.

\*. ces défauts non identifiés sont observés seulement dans l'un des deux modèles d'enceinte utilisés

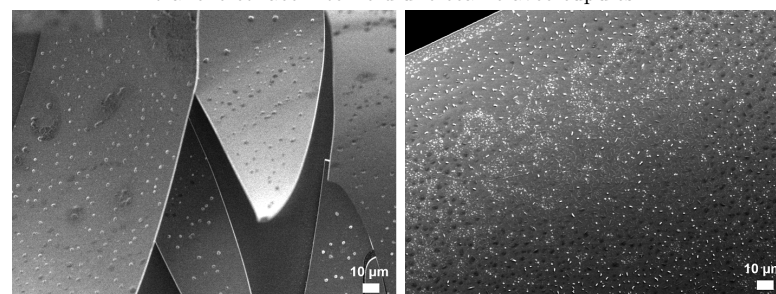
†. par microscopie optique, nous les distinguons clairement à la surface des plaquettes altérées et non mises sous vide plusieurs heures après  $t_1$



(a)  $t_1+1$  h – surfaces avec écailles décollées. À gauche, V24h (les défauts circulaires noirs sont attribués à un artefact de l'enceinte climatique). À droite, V72h.



(b) V24h  $t_1+1$  h – À gauche, surface d'une écaille (face externe). À droite, tranche et face interne d'une écaille avec cupules.



(c)  $t_1+1$  j – surfaces externes des écailles avec l'apparition de sels blanchâtres (les défauts circulaires noirs sont attribués à un artefact de l'enceinte climatique). À gauche, V24h. À droite, V72h.

FIGURE 3.2 – Évolution de l'état de surface des plaquettes de verre **A** en quelques heures à partir de  $t_1$ , pour différentes durées de vieillissement en enceinte climatique (80 °C, 85 % HR). Images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

Ces précipités, pour les différentes morphologies distinguées, sont riches en sodium, en carbone et en oxygène d'après l'analyse EDX. D'autre part, par un rinçage à l'eau milliQ de la plaquette vieillie, nous parvenons à retirer les sels à la surface qui sont donc tous solubles. La seule phase identifiée est un hydrogencarbonate de sodium de formule  $\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3)2\text{H}_2\text{O}$  appelé trona, à la fois sur les plaquettes et les poudres de verre vieilles et laissées à l'atmosphère ambiante \*. Il s'agit d'un sel référencé comme produit de l'altération atmosphérique de compositions verrières sodiques [1].

\*. en DRX, cette phase est identifiée seulement sur les plaquettes montrant le plus fort taux de recouvrement par les précipités de surface (quelques mois après un vieillissement V144h). En micro-Raman, l'attribution est faite à partir du pic principal vers  $1063\text{ cm}^{-1}$  (fig. 3.14, p. 103 et annexe G, p.275, fig. G.1)

### 3.1. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE À 80 °C DU VERRE A (85 % HR)

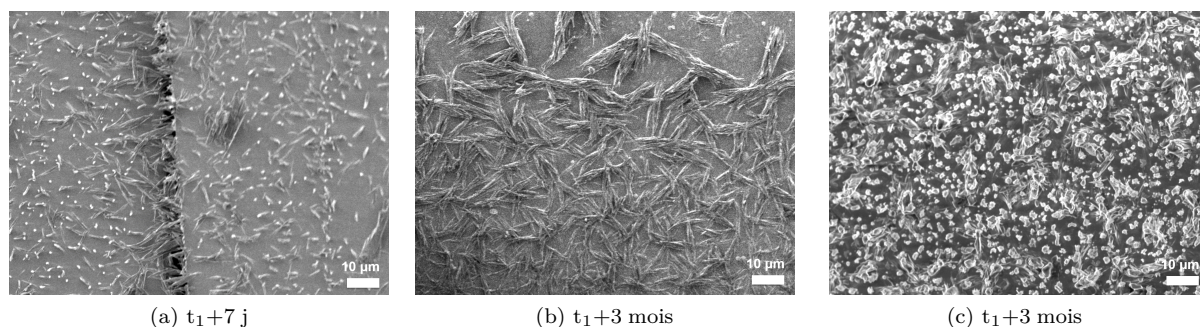


FIGURE 3.3 – Évolution de la morphologie des sels à la surface des plaquettes de verre **A** après  $t_1$  (vieillissement accéléré 80 °C, 85 % HR, V72h). Images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

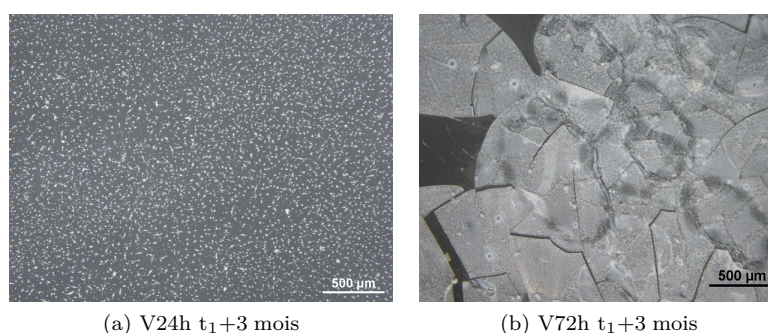


FIGURE 3.4 – Recouvrement de la surface des plaquettes de verre **A** par les sels sodiques 3 mois après  $t_1$  pour deux durées de vieillissement en enceinte climatique (80 °C, 85 % HR). Image obtenues à la loupe binoculaire. (©C2RMF, F. Alloteau)

Remarquons qu'aucun des défauts mentionnés ci-avant n'est observé sur le verre sous-jacent. D'autre part, à l'échelle du MEB, la fissuration parallèle à la surface semble se produire à l'interface couche altérée-verre sain et nous visualisons cette fissuration remarquablement nette et droite (fig. 3.2(b)). Nous devinons une nanotexture de porosité propre à la couche altérée sur les tranches des écailles formées, qui apparaît homogène sur toute l'épaisseur de l'écaille (fig. 3.5). L'observation de ces tranches ne met pas en évidence de microstructure particulière de type lamines telle que celles observées sur les verres archéologiques [2] ou sur les vitraux altérés [3]. Au contraire, les couches altérées développées semblent monolithiques à cette échelle.

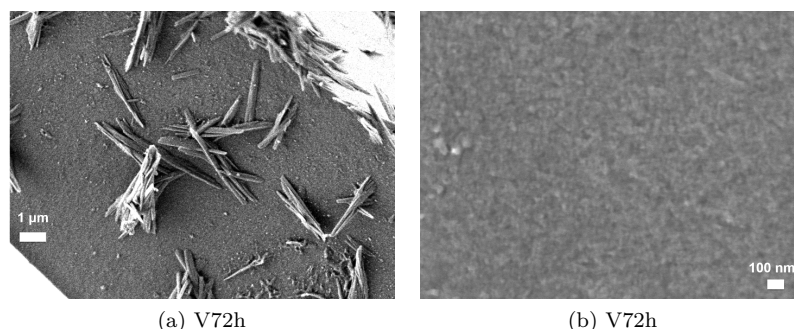


FIGURE 3.5 – Vues sur la tranche d'une écaille décollée de la surface du verre **A** observée quelques jours après  $t_1$  (vieillissement accéléré 80 °C, 85 % HR, V72h), (b) est un zoom de (a) suggérant une nanotexture de porosité. Images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

### 3.1.2 Épaisseur de la couche hydratée avec la durée de l'altération

L'épaisseur des couches altérées développées à la surface des plaquettes est mesurée pour nos différentes durées de vieillissement accélérés afin de révéler la cinétique de l'altération. Pour un test de vieillissement de 6 h ou de 12 h, l'épaisseur est estimée à partir des profils de composition en profondeur Tof-SIMS des plaquettes vieilles car elle ne dépasse pas 100 nm. Pour les durées de vieillissement supérieures, la mesure est réalisée au MEB sur la tranche.

En ce qui concerne l'évaluation de l'épaisseur hydratée par Tof-SIMS, nous la détaillons pour exemple avec notre test de vieillissement de 6 h, soit après une rampe en montée jusqu'à 80 °C, 85 % HR suivie immédiatement d'une rampe descendante jusqu'aux conditions ambiantes. À partir du ratio des intensités ioniques  $^{45}\text{SiOH}^+ / ^{28}\text{Si}^+$ , nous visualisons un enrichissement marqué en groupements silanols au niveau de l'extrême surface qui est associé à son hydroxylation (fig. 3.7(a)). Passé l'extrême surface, ce ratio est relativement constant sur environ 30 nm, puis diminue progressivement jusqu'à une profondeur proche de 80 nm. Nous estimons ainsi l'épaisseur altérée voisine de 55 nm\*.

Pour ce qui est de la mesure au MEB, des écailles sont formées et se sont soulevées à la surface des plaquettes concernées, à savoir celles ayant subies un test de vieillissement de 24 h ou plus†. Nous analysons systématiquement par EDX la composition du verre laissé à nu par le soulèvement des écailles. Elle est identique à celle du verre sain (les résultats de l'analyse EDX pour un vieillissement V72h sont reportés dans le tableau 3.1). Nous associons ainsi les épaisseurs des écailles mesurées au MEB aux épaisseurs altérées pour une durée de vieillissement de 24 h et plus.

Les valeurs numériques de ces différentes épaisseurs de couches hydratées sont données dans le tableau 3.2 et reportées graphiquement sur la figure 3.6 (courbe bordeaux). Nous mettons ainsi en évidence une accélération de la cinétique de l'altération atmosphérique du verre **A** sur nos durées de vieillissement. Remarquons que cette cinétique se différencie fortement des régimes diffusifs ou linéaires que nous trouvons habituellement en milieu immergé ou pour les quelques études cinétiques menées en milieu atmosphérique à plus basse température et humidité relative [4].

\*. cf paragraphe 2.4.3.1, p. 59. La région de l'interface verre sain–couche altérée est repérée par un rectangle de couleur bordeaux sur la figure 3.7(a).

†. concernant le vieillissement de 24 h, la fissuration et la desquamation de la surface se produisent lors de la mise sous vide de la plaquette à  $t_1$  comme cela a été décrit précédemment

### 3.1. ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE À 80 °C DU VERRE **A** (85 % HR)

Pour une comparaison, nous faisons également figurer dans ce tableau et sur ce graphique (courbe verte) les épaisseurs altérées obtenues en milieu immergé (eau milliQ), à une même température de vieillissement de 80 °C et pour un faible ratio de la surface du verre sur le volume de la solution altérante ( $S/V \simeq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces épaisseurs sont évaluées à partir de la quantité de sodium extraite du verre **A** et dosée en solution en fonction du temps<sup>‡</sup>. Nos conditions d'altération en condition atmosphérique sont ainsi beaucoup plus agressives que celles en milieu immergé pour notre composition de verre **A**.

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	total
<b>A</b> sain	44.82	8.19	0.48	0.42	33.32	9.17	3.59	100
<b>A</b> sous écaille	44.72	8.24	0.45	0.42	33.47	9.25	3.42	99.67

Tableau 3.1 – Composition chimique élémentaire moyenne du verre **A** sous les écailles formées par le vieillissement accéléré (80 °C, 85 % HR, V72h). Les résultats sont reportés en % massiques élémentaires. Analyses EDX à 7 kV.

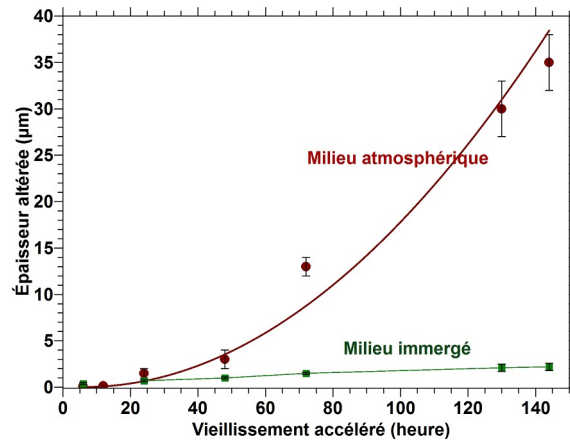


FIGURE 3.6 – Épaisseur de la couche altérée du verre **A** en fonction de la durée de vieillissement (80 °C, 85 % HR). Les épaisseurs obtenues en milieu immergé (eau milliQ à 80 °C,  $S/V \simeq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) sont reportées pour comparaison. Les valeurs numériques de ces épaisseurs sont reportées dans le tableau 3.6 dont la légende détaille leur méthode de détermination. Les lignes sont un guide pour les yeux.

<sup>‡</sup>. la cinétique de dissolution du verre **A** obtenue dans ces conditions expérimentales est donnée en annexe F, p. 273, fig. F.1(a)

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

		6h	12h	24h	48h	72h	130h	144h
épaisseur altérée ( $\mu\text{m}$ )	milieu atmosphérique	0.055 $\pm$ 0.01	0.07 $\pm$ 0.01	1.5 $\pm$ 0.5	3 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1	30 $\pm$ 3	35 $\pm$ 3
	milieu immergé ( $E_{\text{Na}}$ )	0.4 $\pm$ 0.1	–	0.7 $\pm$ 0.1	1 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 0.1	1.8 – 2.6	1.8 – 2.6

Tableau 3.2 – Comparaison des épaisseurs altérées selon que le verre **A** soit altéré en milieu atmosphérique (80 °C, 85 % HR) ou en milieu immergé (eau milliQ, 80 °C, S/V  $\simeq$  0.5 cm<sup>-1</sup>). En milieu atmosphérique, les épaisseurs sont déterminées par Tof-SIMS pour les durées de vieillissement courtes (V6h et V12h), et au MEB pour les autres. En milieu immergé, il s'agit de l'épaisseur équivalente de verre dissous ( $E_{\text{Na}}$ ) que nous calculons à partir des pertes de masse normalisées en sodium  $NL_{\text{Na}}$  dosées par ICP-AES ( $E_{\text{Na}} = \frac{NL_{\text{Na}}}{\mu}$ , avec  $\mu$  la masse volumique du verre).

#### 3.1.3 Composition et taux d'hydratation de la couche hydratée

La composition de la couche hydratée est étudiée par Tof-SIMS ou par MEB-EDX selon que l'épaisseur altérée est respectivement inférieure à 100 nm (V6h et V12h) ou qu'elle dépasse plusieurs centaines de nm (test de vieillissement accéléré de 24h et plus) respectivement. Au moyen du Tof-SIMS, nous suivons les profils cationiques depuis l'extrême surface des plaquettes vieilles et sur l'épaisseur de la couche altérée afin de mettre en évidence d'éventuels gradients de concentration. Ces analyses sont réalisées une fois pour chacune des durées de vieillissement (V6h et V12h), plusieurs jours après  $t_1$ . Les analyses EDX de la surface de couche hydratée (en dehors des dépôts précipités de surface) sont quant à elles réalisées à différents temps après  $t_1$  sur des plaquettes dédiées puisqu'il est attendu que cette composition évolue dans le temps, en lien avec l'efflorescence progressive des sels après le vieillissement en enceinte climatique comme cela a été décrit précédemment. Les analyses EDX de surface permettent en outre une étude quantitative incluant la mesure du taux d'hydratation, et ce à différents niveaux de profondeur de la couche altérée depuis la surface\*. Ces taux d'hydratation mesurés par EDX sont comparés aux taux d'hydratation globaux évalués par ATG des poudres de verre vieilles « à cœur ». Par cette comparaison, nous cherchons en particulier à apprécier la proportion d'eau mobile et ses variations au sein de la couche altérée. Par ailleurs, des expériences de RMN du proton, conduites avec de la poudre vieillie « à cœur », seront introduites afin de discuter de la nature des espèces hydratées quantifiées par EDX et ATG.

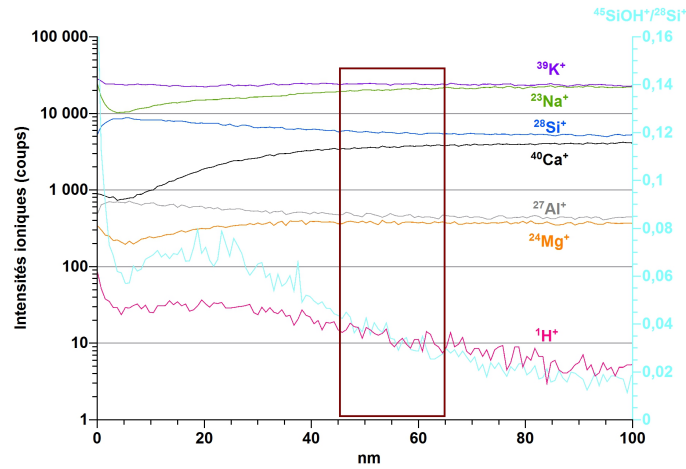
La figure 3.7(a) montre le profil brut de composition en profondeur d'une lame vieillie 6 h obtenue plusieurs jours après  $t_1$ , alors que la quantité de précipités à la surface est faible pour cette durée de vieillissement courte. Nous retrouvons une allure comparable pour chacun des profils cationiques à ceux obtenus sur le verre sain poli (fig. 2.2(b)), la stabilité des signaux étant cette fois obtenue à partir d'une profondeur voisine de 60 nm, hormis pour le signal  $^1\text{H}^+$ . Le signal du potassium est relativement stable sur toute l'épaisseur analysée. Celui du sodium serait représentatif d'une accumulation au niveau de l'extrême surface, possiblement sous la forme de nanocristaux sodiques, ainsi que d'un appauvrissement limité au sein de la couche altérée dont l'épaisseur a été évaluée précédemment proche de 55 nm. Lorsque nous comparons les profils du sodium et du potassium pour les plaquettes de verre saines et altérées (fig. 3.7(b) – les intensités ioniques sont ici reportées en échelle linéaire), nous visualisons une diminution

\*, cf paragraphes 2.4.2, p. 57 et 2.4.4.2, p. 63 pour les détails de la méthode de quantification

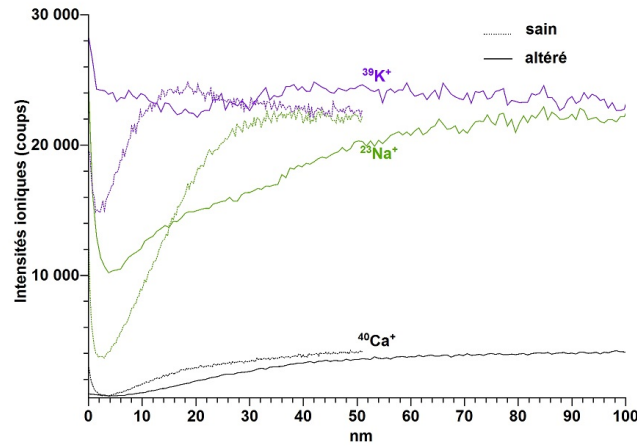
### 3.1. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE À 80 °C DU VERRE A (85 % HR)

des gradients de concentration des cations alcalins avec l'altération par effet de leur diffusion depuis l'intérieur du verre. Concernant le potassium, cette diffusion apparaît limitée depuis une profondeur proche de la zone initialement perturbée par l'opération de polissage (environ 30 nm). Le front de diffusion du sodium est par contre observé à une profondeur proche de l'interface couche altérée-verre sain.

Quant au calcium et au magnésium, leur profil n'évolue pas de façon significative avec l'altération. Leur perturbation dans les premières dizaines de nanomètres est principalement due à l'effet de l'abrasion et non représentative d'un appauvrissement réel comme cela a été explicité dans le paragraphe 2.1.2.3, p. 49.



(a)



(b)

FIGURE 3.7 – Profils de composition en profondeur Tof-SIMS du verre **A** après vieillissement accéléré (80 °C, 85 % HR, V6h) et plusieurs jours de conservation à l'atmosphère ambiante (a) profils bruts (la région de l'interface verre sain-couche altérée est repérée par le rectangle de couleur bordeaux) et (b) comparaison des intensités ioniques  $^{23}\text{Na}^+$ ,  $^{39}\text{K}^+$ ,  $^{40}\text{Ca}^+$  du verre vieilli et du verre sain (échelle linéaire).

Les analyses EDX de surface sont conduites sur des couches hydratées dont l'épaisseur varie de 1.5  $\mu\text{m}$



### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

environ (V24h) à plus de 10  $\mu\text{m}$ . Aussi, aux tensions d'analyse employées (7 à 15 kV), nous considérons que seule la couche altérée est analysée\*. Les résultats des analyses conduites à 10 kV, pour des tests de vieillissement de 24 h et 72 h, et à différentes dates après  $t_1$ , sont reportés en % massiques élémentaires sans normalisation dans le tableau 3.3. Nous remarquons que ces analyses ne bouclent jamais à 100 % : le déficit varie de 2.2 à 6.8 %. Il peut être attribué à différents facteurs. Nous identifions potentiellement (i) l'enrichissement en protons, (ii) l'effet de la contamination organique de la surface, (iii) l'effet de charge (dû aux défauts de surface dont la fissuration et le décollement des écailles), ainsi que (iv) la porosité interne de la couche altérée. La contribution des protons (i), elle est estimée inférieure à 1.5 % d'après les taux d'hydratation obtenus par EDX et détaillés dans ce qui suit. L'effet de la contamination au carbone de la surface de nos échantillons (ii) est négligeable d'après la modélisation de l'échantillon avec ou sans la présence d'une couche de carbone à sa surface, à l'aide du logiciel STRATAGem (épaisseur évaluée à partir de la raie C  $K_\alpha$ ). Pour l'évaluation des effets de charge (iii), nous comparons les spectres EDX obtenus pour le verre sain, parfaitement métallisé, avec ceux obtenus sur nos surfaces altérées et desquamées à une même tension d'accélération et dans la gamme d'énergie la plus grande. L'effet de charge maximal est évalué à 0.2 kV en regardant au niveau de la coupure du spectre EDX, et nous en tenons compte afin de corriger la tension de travail effective dans notre modélisation avec STRATAGem. Finalement, nous estimons la contribution de l'effet de charge à nos déficits inférieure à 1 %. En considérant ces différentes contributions (enrichissement en protons, effet de la contamination au carbone, effet de charge) que nous évaluons négligeables ou faibles, le déficit est encore de plusieurs pour cents. La porosité interne de la couche altérée (iv) en serait peut-être à l'origine bien que nous n'ayons pas été en mesure d'en évaluer la contribution.

	date après $t_1$	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	total
<b>A</b>		44.82	8.19	0.48	0.42	33.32	9.17	3.59	100
	1j	47.13	7.35	0.46	0.38	30.28	8.42	3.75	97.77
<b>A V24h</b>	13j	46.39	7.30	0.45	0.36	29.11	8.21	3.79	95.61
	48j	45.49	5.91	0.45	0.34	29.64	8.33	3.87	94.03
	171j	44.61	5.32	0.44	0.32	29.87	8.20	4.46	93.22
<b>A V72h</b>	1h	48.69	7.04	0.36	0.38	28.72	7.58	3.03	95.80

Tableau 3.3 – Évolution après  $t_1$  de la composition moyenne de l'épaisseur altérée du verre **A** analysée en surface par EDX à 10 kV (vieillissement 80 °C, 85 % HR, V24h ou V72h). Les résultats sont reportés en % massiques élémentaires.

Nous normalisons systématiquement ces résultats afin de les comparer à ceux du verre sain. En particulier, la comparaison des % atomiques normalisés et des ratios R/Si ( $R = \text{Na}, \text{K}$ ) pour le verre sain et la couche altérée, à différents temps après  $t_1$ , nous permet de suivre l'évolution de la teneur en alcalins au sein de la couche altérée (tableau 3.4). Durant les premières semaines après la sortie d'enceinte,

\*. cf annexe E, p. 271 pour l'estimation des profondeurs analysées en fonction de la tension d'accélération



### 3.1. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE À 80 °C DU VERRE A (85 % HR)

nous ne mettons pas en évidence d'appauvrissement significatif en alcalins sur l'épaisseur analysée qui est relativement proche de l'épaisseur altérée pour le vieillissement V24h. L'extraction du sodium s'effectue progressivement par la suite et reste limitée : un mois et demi après  $t_1$  nous calculons un ratio Na/Si proche de 0.24 at., soit environ 19 % de sodium extrait de l'épaisseur analysée altérée. À presque six mois après  $t_1$ , alors que nous ne mettons plus en évidence d'évolution des sels à la surface des plaquettes (nous évaluons leur taux de recouvrement par les précipités proche de 40 %), nous trouvons environ 28 % de sodium extrait. Aucun appauvrissement en potassium n'est mis en évidence par ces analyses ce qui corrobore l'absence de sels potassiques à la surface des plaquettes vieilles. Notons qu'il en est de même pour les éléments alcalino-terreux.

Dans ce tableau figure également le taux d'hydratation moyen (TH) de l'épaisseur altérée analysée, que nous estimons à partir du dosage de l'oxygène. Ce taux recouvre la contribution de l'ensemble des espèces hydratées suffisamment liées au réseau pour ne pas s'évaporer sous vide (liaisons –OH des groupements silanols, eau moléculaire liée et ions hydroxyde possiblement formés selon les réactions (R1.1), (R1.2) ou (R1.3) données paragraphe 1.2.2, p. 18). Nous trouvons des valeurs comprises entre 5.6 % et 12 % d'eau en poids (soit entre 17 % et 32 % mol.) selon la durée de vieillissement en enceinte et la durée de conservation en atmosphère ambiante après celle-ci. Il est possible que la quantité d'eau évaporée par la mise sous vide varie d'une analyse à l'autre. Nous remarquons une légère diminution du taux d'hydratation avec la durée de conservation à l'atmosphère ambiante pour un même vieillissement V24h. Elle pourrait suggérer une évolution de la couche altérée par condensation des groupements silanols (réaction inverse dans (R1.3)) et échappement de l'eau formée.

Ces résultats EDX, détaillés pour une tension excitatrice de 10 kV, varient peu avec les autres tensions employées (tableau 3.5) : nous ne mettons pas en évidence de gradient de concentration en profondeur significatif au sein des couches altérées développées à 80 °C.

	date après $t_1$	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O calc.	$\frac{Na}{Si}$	$\frac{K}{Si}$	TH* % m.	TH* % mol.
<b>A</b>		59.55	7.58	0.42	0.33	25.22	4.98	1.90	59.55	0.30	0.20	–	–
	1j	62.87	6.82	0.40	0.30	23.01	4.60	2.00	54.58	0.30	0.20	7.1	21.0
<b>A</b> V24h	13j	63.17	6.92	0.40	0.29	22.58	4.57	2.06	53.81	0.31	0.20	8.0	23.3
	48j	63.23	5.72	0.41	0.28	23.47	4.74	2.15	55.15	0.24	0.20	6.9	20.5
	171j	62.88	5.22	0.41	0.27	23.98	4.73	2.51	56.26	0.22	0.20	5.6	17.1
<b>A</b> V72h	1h	65.16	6.56	0.32	0.30	21.89	4.15	1.62	51.53	0.30	0.19	11.8	31.7

Tableau 3.4 – Suivi du taux d'hydratation et de l'appauvrissement en alcalins de l'épaisseur altérée du verre **A** analysée en surface par EDX à 10 kV après sortie d'enceinte (vieillissement 80 °C, 85 % HR, V24h ou V72h). Les résultats sont reportés en % atomiques normalisés. \*Taux d'hydratation (TH) moyen de l'épaisseur altérée analysée, massique ou molaire

CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

	date après $t_1$	kV	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O calc.	$\frac{Na}{Si}$	$\frac{K}{Si}$	TH* % m.
<b>A</b>			59.55	7.58	0.42	0.33	25.22	4.98	1.90	59.55	0.30	0.20	–
<b>A</b> V24h	48j	7	63.26	5.89	0.39	0.26	23.14	4.81	2.26	54.67	0.25	0.21	7.3
		10	63.23	5.72	0.41	0.28	23.47	4.74	2.15	55.15	0.24	0.20	6.9
		15	62.72	5.71	0.41	0.30	24.07	4.79	2.00	56.24	0.24	0.20	5.5
<b>A</b> V72h	1h	7	64.69	6.65	0.32	0.33	22.10	4.13	1.78	52.19	0.30	0.19	10.8
		10	65.16	6.56	0.32	0.30	21.89	4.15	1.62	51.23	0.30	0.19	11.8

Tableau 3.5 – Compositions moyennes des couches altérées du verre **A** après sortie d'enceinte (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V24h ou V72h) à différentes profondeurs depuis la surface obtenues par analyse EDX à 7, 10 et 15 kV (d'environ 0.5 à 1.4  $\mu\text{m}$ , cf annexe E). Les résultats sont reportés en % atomiques normalisés. \*Taux d'hydratation (TH) massique moyen de l'épaisseur altérée analysée

Les taux d'hydratation globaux sont mesurés par ATG sur des poudres de verre vieillesse « à cœur ». Nous faisons le choix de la granulométrie 32–50  $\mu\text{m}$  avec un vieillissement V72h. En effet, l'épaisseur altérée sur les plaquettes de verre est évaluée à  $13 \pm 1 \mu\text{m}$  et nous supposons une attaque humide uniforme sur toute la surface du grain de géométrie non parfaitement sphérique \*. À  $t_1$ , les poudres sont placées en tube eppendorf, lui-même parfois disposé dans un dessiccateur contenant NaOH dans le but de limiter leur interaction avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. De cette façon, nous évitons la formation des précipités de carbonates alcalins hygroscopiques à la surface des poudres. Cela nous permet d'une part de relier directement le taux d'hydratation mesuré par ATG aux espèces hydratées contenues au sein même de la couche altérée, et d'autre part de se prémunir des contributions des carbonates alcalins lorsque nous sondons l'environnement chimique du sodium au sein de la couche hydratée par des expériences de RMN du noyau  $^{23}\text{Na}$  †.

Les thermogrammes des poudres vieillesse sont présentées figure 3.8, selon que le tube eppendorf soit mis en dessiccateur à  $t_1$  (courbe rouge) ou non (courbe orange). Des pertes de masse significatives sont mesurées jusqu'à une température voisine de 500 °C. Au-delà de cette température, la disparition des espèces hydratées est confirmée par l'analyse des poudres chauffées par RMN du proton (spectre non présenté). La très faible marche entre 600 °C et 700 °C, qui apparaît seulement sur la courbe orange, est associée à la décarbonatation des précipités de surface ‡.

La perte de masse mesurée entre 20 °C et 150 °C est attribuée à de l'eau libre ou faiblement liée. Les taux d'hydratation mesurés par EDX ne prennent pas en compte l'eau libre. Ils sont donc comparés à la perte de masse entre 150 °C et 500 °C. Cette dernière avoisine les 8 % pour les deux thermogrammes présentés. Nous obtenons ainsi une bonne corrélation avec nos mesures EDX.

Entre 20 et 150 °C, nous évaluons par contre jusqu'à 50 % de différence de perte de masse pour des poudres de même granulométrie, ayant subi le même programme de vieillissement en enceinte climatique,

\*. le degré d'altération de ces poudres vieillesse « à cœur » est confirmé par des expériences RMN avec le noyau  $^{23}\text{Na}$  qui seront détaillées dans le paragraphe 3.1.5, p.106

†. ces expériences seront présentées dans le paragraphe 3.1.5, p.106

‡. cf paragraphe 2.4.4.1, p. 62

mais conservées différemment après  $t_1$ . La perte de masse  $y$  est ainsi variable et fortement dépendante des conditions de conservation de la poudre vieillie : une proportion non négligeable d'eau moléculaire mobile peut pénétrer ou s'évaporer de la couche altérée selon les conditions hygrométriques. En outre, la conservation du tube eppendorf en dessiccateur avec NaOH, fortement hygroscopique, a favorisé l'évaporation de l'eau la plus mobile de la couche altérée.

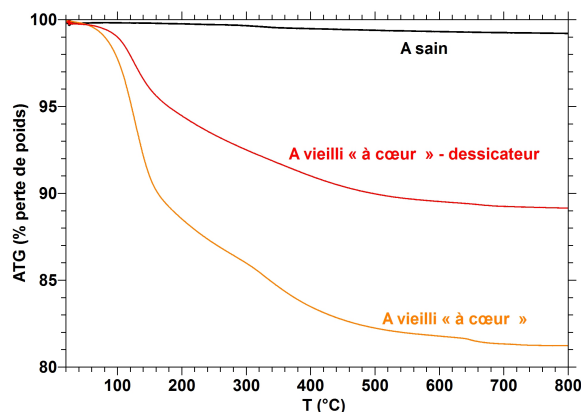


FIGURE 3.8 – Perte de masse en chauffe des poudres de verre **A** saine et vieilles « à cœur » (granulométrie 32–50  $\mu\text{m}$ , vieillissement 80 °C, 85 % HR, V72h). Les poudres vieilles sont conservées en tube eppendorf à partir de  $t_1$  et jusqu'à leur caractérisation. Ce tube a pu être placé dans un dessiccateur contenant NaOH (courbe rouge) ou non (courbe orange).

La nature des espèces hydratées en jeu est étudiée par RMN MAS du noyau  $^1\text{H}$ . Tandis qu'aucun signal n'est détecté sur la poudre de verre saine (spectre non présenté), le signal principal large, obtenu avec la poudre conservée en dessiccateur \*, se situe entre  $-5$  ppm et  $+20$  ppm (fig. 3.9). Les contributions des différentes espèces hydratées sont discriminées par des expériences en écho de spin (HE) puisque les signaux des protons qui ont les interactions dipolaires homonucléaires les plus fortes avec leur voisins protons diminuent plus rapidement avec le temps d'écho [5]. La comparaison des signaux obtenus en RMN MAS avec une impulsion ou un temps d'écho  $T_E$  de 100  $\mu\text{s}$  permet l'identification des deux contributions principales (fig. 3.9). Nous attribuons le signal asymétrique prédominant et à plus grand déplacement chimique aux groupements silanols (intensité maximale voisine de  $+14$  ppm). Nous associons le signal d'intensité maximale voisine de  $+5$  ppm et qui diminue plus rapidement que le précédent avec le temps d'écho à de l'eau moléculaire [6, 7, 8]. Les deux espèces sont fortement liées au réseau par liaison  $-\text{H}$ , nous reviendrons en détail sur ce point dans notre étude structurale de la couche altérée paragraphe 3.1.5, p. 104. Suivant cette attribution, les silanols sont présents en plus grande proportion que l'eau moléculaire au sein de la poudre vieillie, l'acquisition directe en MAS nous donnant en outre une information quantitative. Remarquons qu'avec nos expériences en écho de spin, nous voyons systématiquement apparaître des signaux de faible amplitude entre 0 et  $+1$  ppm. Nous les attribuons à des espèces hydratées et isolées du réseau en très faible proportion [8, 6].

Comme nous l'attendions, nous observons une augmentation de la contribution attribuée à l'eau

\*. le thermogramme obtenu à partir de cette poudre correspond à la courbe rouge sur la figure 3.8

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

moléculaire consécutive à la mise à l'air durant quelques jours de la poudre vieillie (fig. 3.10(a)). D'autre part, le spectre RMN obtenu après le chauffage à 150 °C durant 1 h de cette poudre montre une diminution significative de la contribution associée à l'eau moléculaire, celle attribuée aux groupements silanols devenant majoritaire (fig. 3.10(b)). Pour autant, la contribution de l'eau moléculaire n'est pas nulle. Nous insistons sur le fait que nous prenons cette limite autour de 150 °C pour une indication de l'amplitude des forces des liaisons des espèces hydratées ( $H_2O$  et  $-SiOH$ ) au sein de la couche altérée.

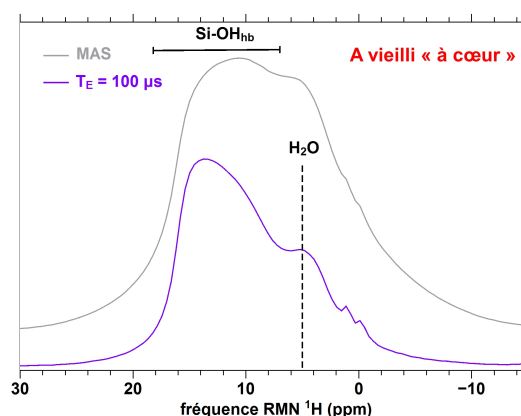


FIGURE 3.9 – Spectres RMN MAS  $^1H$  en acquisition directe ou en écho de spin ( $T_E = 100 \mu s$ ) de la poudre de verre **A** vieillie « à cœur » (granulométrie 32–50  $\mu m$ , vieillissement 80 °C, 85 % HR, V72h) et conservée en dessiccateur contenant NaOH à partir de  $t_1$ . (hb : lié au réseau par liaisons  $-H$ )

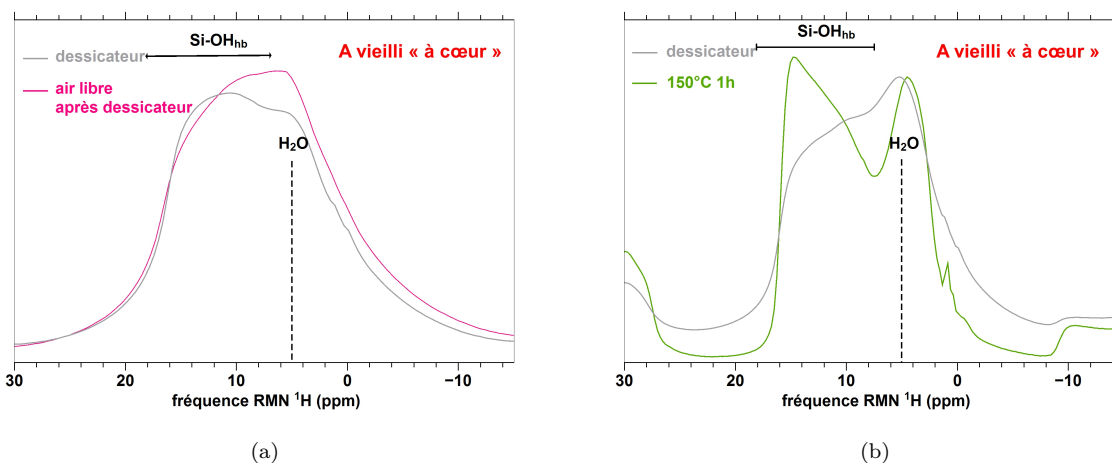


FIGURE 3.10 – Spectres RMN MAS  $^1H$  en acquisition directe de la poudre de verre **A** vieillie « à cœur » (granulométrie 32–50  $\mu m$ , vieillissement 80 °C, 85 % HR, V72h) pour une mise en évidence de l'évolution des signaux après (a) mise à l'air libre de la poudre vieillie. Spectromètre 300WB. (b) chauffage à 150 °C de la poudre vieillie (les spectres sont normalisés à l'intensité maximale autour de +5 ppm). Spectromètre 500WB.

### 3.1.4 Mise en évidence de la solubilité de la couche hydratée

Des tests d'immersion en eau milliQ des plaquettes vieilles sont réalisés à température ambiante, à  $t_1$ , et sur des durées d'immersion allant de quelques minutes à plusieurs heures. La quantité d'éléments du verre, ainsi passée en solution, est déterminée par ICP-AES afin de mettre en évidence la mobilité des alcalins alors qu'aucun précipité n'est observé à la surface, ainsi que le caractère soluble de la couche hydratée. Il s'agit d'expériences inhabituelles, le caractère soluble des couches altérées développées en condition atmosphérique n'ayant encore jamais été reporté à notre connaissance. Nous avons été amenés à le considérer à la suite d'analyses ToF-SIMS menées sur des plaquettes vieilles et immergées, le but de cette immersion étant initialement de nettoyer la surface des précipités. Nous avons en effet constaté avec surprise une profonde modification des différents profils ToF-SIMS des plaquettes vieilles consécutivement à leur immersion. Il est reporté pour exemple figure 3.11(a) les profils de composition en profondeur de la plaquette vieillie 6 h et immergée 6 h dans de l'eau milliQ à température ambiante. La comparaison de ce profil avec celui de la lame vieillie non immergée montre une diminution de l'épaisseur altérée d'environ 15 nm\* et un appauvrissement de la teneur en alcalins plus marqué au sein de la couche altérée ayant été immergée (fig. 3.7(a) – les intensités ioniques sont ici reportées en échelle linéaire). De plus, cette couche altérée modifiée est enrichie en aluminium. De tels changements apparaissent également sur les profils ToF-SIMS des plaquettes vieilles 12 h ou 24 h et immergées (profils non présentés).

Nous choisissons de réaliser les tests d'immersion avec des plaquettes vieilles 24 h. L'épaisseur altérée est en effet suffisamment grande pour un dosage quantitatif des éléments potentiellement extraits de la couche altérée, tandis que la surface des plaquettes ne montre pas de signe de fissuration. Le rapport S/V dans ces tests avoisine  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , nous nous trouvons ainsi en-deça de la limite de solubilité du silicium à température ambiante et quel que soit le pH, dans l'hypothèse extrême où toute la couche altérée se dissout [9]. Ces mêmes tests sont réalisés sur des plaquettes témoins non vieilles, la quantité d'éléments du verre passée en solution est alors inférieure aux limites de détection. Concernant les plaquettes altérées, les expériences ont été reproduites trois fois en donnant les mêmes résultats. Dans le tableau 3.6, les résultats sont donnés en masses d'éléments dissous normalisées à la surface totale de la plaquette †. Nous exprimons ces résultats également en fractions  $y_i$  ‡, qui représentent les proportions d'éléments dissous de la couche altérée, en prenant l'épaisseur altérée de  $1.5 \mu\text{m}$  évaluée au préalable. Durant les premières minutes, nous mettons en évidence l'extraction d'une partie des alcalins. En particulier, la proportion de sodium extrait sur ce temps court ( $y_{Na}$ ) est alors très proche de la proportion de sodium extraite de la plaquette de verre vieillie et laissée quelques semaines en atmosphère ambiante (environ 18 % de Na extrait à comparer aux 19 % évalué par EDX (tableau 3.4)). D'autre part, nous dosons du potassium en solution tandis que son extraction de la couche altérée non immergée n'est pas mise en évidence. Après 6 h d'immersion, nous dosons une proportion équivalente de silicium et de calcium partis en solution qui correspondrait à environ 18 % de ces éléments contenue dans la couche altérée dissoute. L'extraction du sodium et du potassium s'est poursuivie jusqu'à une quantité équivalente qui représente environ 30 %

\*. en supposant une même vitesse de pulvérisation au sein de la couche altérée avant et après son immersion

†. L'hydratation des deux faces des plaquettes est sensiblement équivalente d'après nos mesures FTIR en transmission et nous considérons également les côtés des plaquettes

‡.  $y_i = \frac{m}{x_i e_a \mu S}$ , avec  $m$  la masse d'élément  $i$  dissous normalisée à la surface de la plaquette,  $x_i$  la fraction massique de l'élément  $i$  dans le verre sain,  $e_a$  l'épaisseur de la couche altérée,  $\mu$  la masse volumique du verre, et  $S$  la surface du verre, cf paragraphe 2.4.11, p.77

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

---

de la teneur initiale en alcalins au sein de la couche altérée. Pour des durées d'immersion supérieures, aucune évolution de la quantité d'éléments dissous n'est observée.

Ces résultats démontrent qu'une partie de la couche altérée se dissout aisément dans l'eau froide, cette partie contenant de l'ordre de 20 % des éléments Si et Ca et 30 % des éléments Na et K. Cette partie est vraisemblablement composée d'espèces silicatés fortement dépolymérisées et dissociées du reste du réseau, et d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  eux-mêmes dissociés de leur contre-anion silicate. Nous pouvons formuler deux hypothèses extrêmes quant à la localisation de cette partie soluble au sein de la couche hydratée :

- (i) elle est présente en surface, de sorte que la couche hydratée est constituée de deux couches, une couche soluble en surface et une couche insoluble en dessous,
- (ii) elle est distribuée uniformément dans le volume de la couche hydratée, qui se trouve homogène à l'échelle micronique.

Ainsi, après l'extraction des différents éléments suite à l'opération d'immersion, la couche altérée diminuerait d'épaisseur (d'environ  $0.3 \mu\text{m}$ ) selon (i), ou la couche altérée verrait sa porosité augmenter sur toute l'épaisseur selon (ii).

Les profils ToF-SIMS des plaquettes immergées sont cohérents avec l'une ou l'autre des hypothèses. En effet, selon (i), la vitesse de pulvérisation au sein de la couche altérée ne serait pas modifiée et la diminution de l'épaisseur que nous visualisons sur le profil serait effective. Selon (ii), la vitesse de pulvérisation serait augmentée dans la couche altérée plus poreuse et les épaisseurs reportées en abscisse sur la figure 3.11(a) seraient sous-estimées.

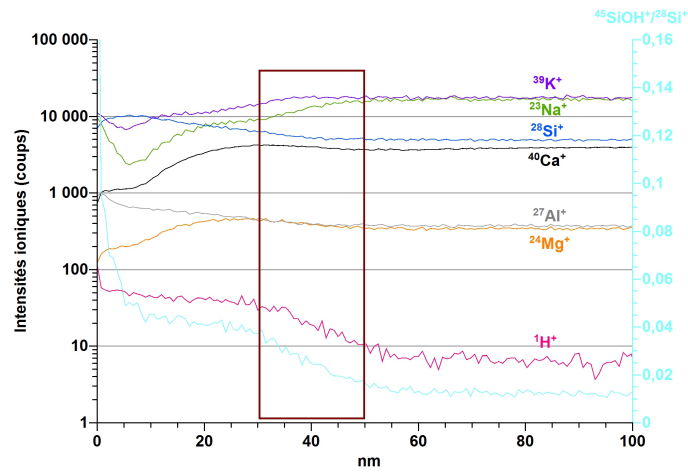
À l'échelle du MEB, nous distinguons une microtexture de porosité de surface propre à ces surfaces altérées et immergées durant plusieurs heures (fig. 3.12). Sur cette surface, des analyses EDX sont répétées plusieurs fois en différentes zones à 7 et 10 kV. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.7 en pourcentages massiques élémentaires non normalisés. Selon l'une ou l'autre de nos hypothèses, nous nous attendons à analyser exclusivement la couche altérée à ces tensions d'accélération (épaisseur altérée voisine de  $1.2 \mu\text{m}$  ou  $1.5 \mu\text{m}$  selon (i) ou (ii) respectivement). Les analyses ne bouclent jamais à 100 %, les déficits étant relativement proches de ceux rapportés paragraphe 3.1.3, p. 92. Aussi, si la porosité de la couche altérée contribue effectivement au déficit, le bouclage de ces analyses ne permet pas de trancher en faveur de l'hypothèse (ii). Ces résultats mettent en évidence un appauvrissement en alcalins d'après la comparaison des ratios R/Si ( $R = \text{Na}, \text{K}$ ) avec ceux du verre sain. L'appauvrissement semble plus marqué dans les premières centaines de nanomètres de la couche altérée (ratio R/Si à 7 kV inférieur à celui obtenu à 10 kV). À 10 kV, nous calculons d'après ces ratios des pertes de masse en Na et K voisines de 11 % et 10 % respectivement. Elles sont comparables aux valeurs attendues d'après notre dosage ICP-AES. En effet, si nous supposons que 18 % de la couche altérée est dissoute, et considérant qu'environ 27 % de Na et 25 % de K sont sortis de la couche par notre test d'immersion \*, alors la couche altérée résiduelle doit se trouver appauvrie de 9 % et 7 % en Na et K respectivement.

Notons que le taux d'hydratation que nous évaluons à partir du dosage EDX de l'oxygène, voisin de 3 % (tableau 3.7), se trouve diminué en comparaison de ceux mesurés avant immersion. Il semblerait d'après ces résultats que l'immersion ait conduit à la dissolution des parties les plus hydratées de la couche. Les parties restantes, moins riches en eau, piègeraient les alcalins. Il serait intéressant de vérifier ce taux d'hydratation par des mesures ATG sur poudres.

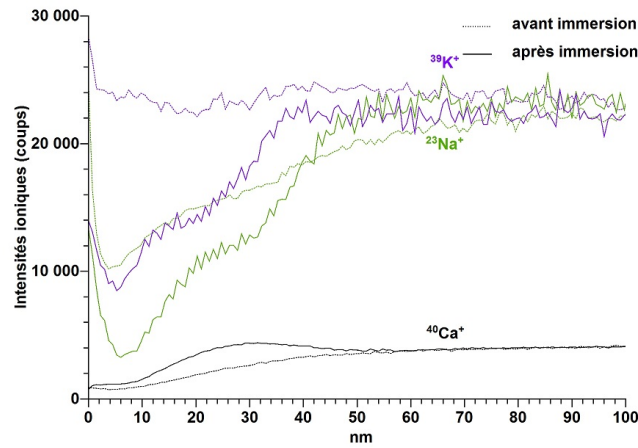
---

\*, d'après les valeurs de  $y_i$  données dans le tableau 3.6

### 3.1. ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE À 80 °C DU VERRE A (85 % HR)



(a)



(b)

FIGURE 3.11 – Profils de composition en profondeur ToF-SIMS du verre **A** après vieillissement accéléré (80 °C, 85 % HR, V6h), plusieurs jours de conservation à l'atmosphère ambiante et immersion en eau milliQ durant 6 h (a) profils bruts (la région de l'interface verre sain-couche altérée est repérée par le rectangle de couleur bordeaux) (b) comparaison des rapports d'intensité  $R^+ / {}^{28}\text{Si}^+$  du verre avant et après immersion,  $R^+ = {}^{23}\text{Na}^+, {}^{39}\text{K}^+, {}^{40}\text{Ca}^+$  (échelle linéaire).

CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

		durée de l'immersion	Si	Na	K	Ca
A V24h	5 min	m (mg/m <sup>2</sup> )	4.4*	51 ± 1.6	27.8 ± 0.3	1.6*
		y <sub>i</sub>	0.003	0.17	0.08	0.01
	6 h	m (mg/m <sup>2</sup> )	219 ± 0.3	82 ± 1.6	87.2 ± 0.3	25.0 ± 0.3
		y <sub>i</sub>	0.18	0.27	0.25	0.19
	21 h	m (mg/m <sup>2</sup> )	229 ± 0.3	84 ± 1.6	85.6 ± 0.3	26.9 ± 0.3
		y <sub>i</sub>	0.18	0.27	0.25	0.2

Tableau 3.6 – Quantité d'éléments dissous de la couche altérée d'une plaquette de verre **A** (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V24h) par son immersion à t<sub>1</sub> en eau milliQ durant 5 minutes, 6 et 21 heures. Les résultats du dosage par ICP-AES sont reportés en masses d'éléments dissous normalisées à la surface totale d'une plaquette (3.2 cm<sup>2</sup>) et exprimés en fraction de la teneur initiale dans la couche altérée y<sub>i</sub> (avec e<sub>a</sub> = 1.5 μm) pour les éléments Si, Na, K et Ca. \* valeurs sous la limite de quantification

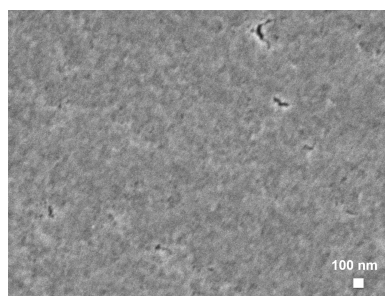


FIGURE 3.12 – État de surface d'une plaquette de verre **A** après vieillissement accéléré (80 °C, 85 % HR, V24h) et son immersion 21 h en eau milliQ. Image obtenue au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

	kV	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Total	Na Si	K Si	TH* % m.
<b>A</b>		44.82	8.19	0.48	0.43	33.32	9.17	3.59	100	0.25	0.22	–
<b>A</b> V24h immergée	7	44.50	6.41	0.41	0.58	31.96	7.06	3.00	93.92	0.20	0.22	2.9
21 h	10	45.10	7.05	0.43	0.51	32.31	8.04	3.20	96.64	0.22	0.25	2.5

Tableau 3.7 – Composition moyenne de l'épaisseur altérée du verre **A** (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V24h) analysée par EDX à 7 et 10 kV après son immersion en eau milliQ durant 21 h. Les résultats sont reportés en % m. non normalisés. \*Taux d'hydratation (TH) massique moyen de la couche altérée analysée



### 3.1.5 Structure de la couche hydratée

Après avoir vu le comportement et les propriétés physico-chimiques des couches altérées développées à 80 °C, nous étudions maintenant les modifications structurales à l'échelle atomique induites par cette altération.

Ces études structurales sont réalisées par spectroscopie Raman et RMN, quasi exclusivement sur des poudres altérées « à cœur » de granulométrie 32–50  $\mu\text{m}$  (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V72h) ou altérées « partiellement » de granulométrie 80–125  $\mu\text{m}$  (mêmes conditions de vieillissement)\*.

La caractérisation comprend notamment le suivi de la proportion des différentes unités  $Q^n$  avec l'altération que nous détaillons en premier lieu.

Au sein du verre sain, la population des différentes espèces  $Q^n$  est déterminée quantitativement par RMN MAS du silicium. Pour une composition de verre silicaté alcalin donnée, il est possible en effet de discriminer les contributions de ces différentes unités selon les déplacements chimiques  $^{29}\text{Si}$  qui dépendent de la nature des premiers et seconds voisins de l'atome de silicium ainsi que des longueurs et des angles de liaisons. En particulier, plus le degré de polymérisation de l'espèce  $Q^n$  est grand, plus son déplacement chimique est négatif [10]. Dans l'hypothèse d'une distribution homogène des ONP, nous calculons pour le verre **A** sain † 35 % d'unités  $Q^4$  et 65 % d'unités  $Q^3$ . Ces valeurs permettent une modélisation correcte du spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du verre sain (fig. 3.13, paramètres dans le tableau 3.8) : nous obtenons une contribution majoritaire des unités  $Q^3$  autour de  $-92$  ppm et une contribution à plus bas déplacement chimique, autour de  $-103$  ppm, attribué aux espèces symétriques  $Q^4$ . Notons que les déplacements obtenus sont très proches de ceux référencés pour des verres binaires silicates alcalins (Na ou K) [10, 11, 12].

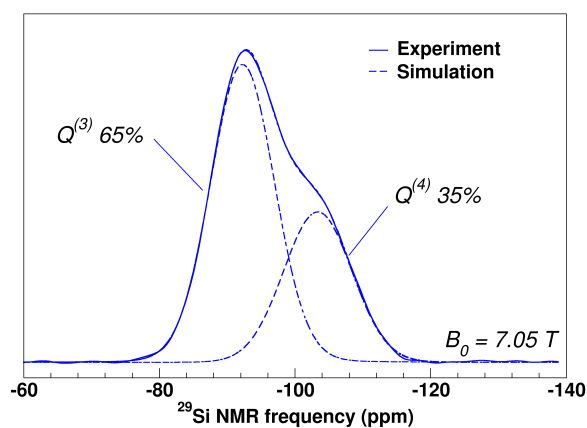


FIGURE 3.13 – Spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du verre **A** sain expérimental (ligne pleine) et modélisé (ligne en pointillé) pour sa décomposition en unités  $Q^n$ .

\*.  $e_a \simeq 13\mu\text{m}$  (sur plaquette)

†. proportion d'ONP : 28 %

CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

$\delta$		fwmh* (ppm)	population (%)
-103	Q <sup>4</sup>	13	35
-92	Q <sup>3</sup>	12.3	65

Tableau 3.8 – Déplacements chimiques  $\delta$  (ppm), largeur à mi-hauteur fwmh (ppm) et population (%) des unités Q<sup>n</sup> du verre **A** sain obtenus par modélisation du spectre RMN MAS <sup>29</sup>Si (fig. 3.13).

En spectroscopie Raman, les signaux larges et intenses des unités Q<sup>n</sup> se situent pour le verre sain entre 300 et 700 cm<sup>-1</sup> et entre 1000 et 1250 cm<sup>-1</sup> (fig. 3.14, courbe noire). En cohérence avec notre déconvolution du spectre <sup>29</sup>Si, ils sont attribués respectivement aux vibrations de déformation Si–O–Si des unités Q<sup>4</sup> (300–500 cm<sup>-1</sup>) et Q<sup>3</sup> (autour de 550 cm<sup>-1</sup>), et aux vibrations d'élongation des liaisons Si–O des unités Q<sup>3</sup> (1000–1200 cm<sup>-1</sup>) et Q<sup>4</sup> (1050–1250 cm<sup>-1</sup>) [13, 14]. Le signal de faible intensité autour de 800 cm<sup>-1</sup> est quant à lui attribué à un mode de vibration interne des tétraèdres SiO<sub>4</sub> (à la fois de vibration et de déformation) [15, 16]. La modification de la signature Raman du réseau silicaté avec l'altération est comparable sur plaquettes (tranche d'une couche altérée de plus de 10 μm, courbe pourpre sur la figure 3.14) et sur poudres de verre (altérées « à cœur », courbe orange sur la figure 3.14). Pour ces deux signatures, nous supposons la contribution du verre sain négligeable. L'altération se traduit par une diminution des fréquences de vibration d'élongation (850–1200 cm<sup>-1</sup>), que nous attribuons à l'apparition d'espèces dépolymérisées Q<sup>2</sup> (vibrations d'élongation Si–O reportées entre 900 et 1000 cm<sup>-1</sup>), voire d'unités Q<sup>1</sup>, au détriment des espèces Q<sup>n</sup> à indice n supérieur. Un faible déplacement à basses fréquences de la réponse des unités Q<sup>3</sup> avec l'altération est également possible, les longueurs de liaisons Si–O se trouvant augmentées lorsque l'oxygène non-pontant est lié à un proton [17, 18]. L'évolution du signal dans la région des vibrations de déformation des liaisons Si–O–Si corroborent la formation d'espèces à plus faible degré de polymérisation. En particulier, de plus fortes intensités sont observées dans la région 600–700 cm<sup>-1</sup>. Cette région correspondrait aux vibrations de déformation d'espèces =SiO<sub>2</sub><sup>2-</sup> ou –SiO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, Q<sup>2</sup> et Q<sup>1</sup> respectivement au sein de verres silicatés [15]. Nous y distinguons un signal autour de 664 cm<sup>-1</sup> qui est relativement fin en comparaison des signaux de verre silicatés habituellement rencontrés dans cette région. Il pourrait provenir d'espèces très dépolymérisés isolées du réseau, comme des anions silicatés Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>. Un signal similaire en position et en largeur est en effet attribué aux vibrations de déformation dans les chaînes symétriques de pyroxènes Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>4-</sup> [19], ainsi que dans les unités Q<sup>2</sup> de CSH (calcium silicate hydrate) [20]. De façon remarquable, nous retrouvons un signal comparable pour un verre réplique romain (composition sodique) altéré sous atmosphère humide à différentes températures et en l'absence de gaz polluants acides. Sa position et son intensité seraient dépendantes de la composition verrière et des conditions de l'altération (hygrométrie, température) [21].

\*. full width at half maximum

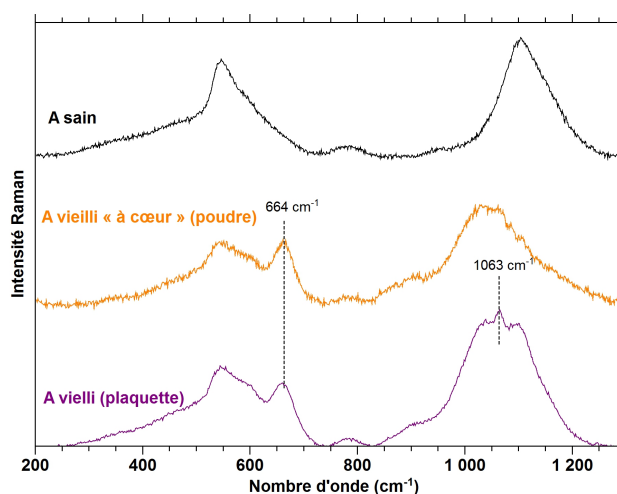


FIGURE 3.14 – Spectres Raman du verre **A** sain, de la poudre de verre de granulométrie 32–50  $\mu\text{m}$  altérée « à cœur » et de la tranche d’une couche altérée de plaquette (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V72h). Les spectres sont normalisés à l’aire sous les courbes. Le pic fin à 1063  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au carbonate sodique trona (cf annexe G, p.275, fig. G.1) et celui centré autour de 663  $\text{cm}^{-1}$  à des espèces silicatées très dépolymérisées.

Les sections efficaces Raman des espèces  $Q^2$  et  $Q^1$  sont plus importantes que celles des espèces  $Q^3$  et  $Q^4$ . Aussi la technique met en évidence une dépolymérisation du réseau, mais ne permet pas sa quantification. Nous exploitons la RMN MAS du silicium pour un suivi plus quantitatif des différentes espèces  $Q^n$ . Ces expériences mettent clairement en évidence la diminution de la contribution des espèces  $Q^4$  avec l’augmentation du degré d’altération (fig. 3.15). Nous observons également l’élargissement du signal principal vers les plus grands déplacements chimiques. Nous l’attribuons à la formation de groupements Si–OH qui se traduit par une plus grande diversité chimique des unités  $Q^n$  au sein de la couche altérée. Remarquons que pour la poudre altérée « à cœur » (courbe rouge sur la figure 3.15), deux pics résolus au niveau de la contribution des  $Q^3$  sont présents. Celui à plus grand déplacement chimique (autour de  $-90$  ppm) pourrait correspondre aux  $Q^3$  lorsque l’oxygène non-pontant est lié à un proton (Si–OH), le second (autour de  $-94$  ppm) serait le  $Q^3$  du verre (Si–OR, R = Na, K, Ca, Mg). Nous n’avons pas été en mesure de progresser sur cette hypothèse car nos essais de polarisation croisée  $^{29}\text{Si}$ – $^1\text{H}$  se sont révélés infructueux sur la poudre altérée à 80 °C. Ces expériences corroborent la formation d’espèces  $Q^2$  (signal autour de  $-77$  ppm [10]). L’absence de signal à plus grand déplacement chimique nous amène à considérer la formation d’espèces  $Q^1$  au contraire négligeable.

La diminution des espèces  $Q^4$ , le maintien des espèces  $Q^3$  et l’apparition des espèces  $Q^2$  traduisent la dépolymérisation du réseau par l’altération. Cette dépolymérisation est cohérente avec la présence en importante proportion de groupements silanols au sein de la couche altérée précédemment reportée\*.

\*. cf paragraphe 3.1.3, p. 95

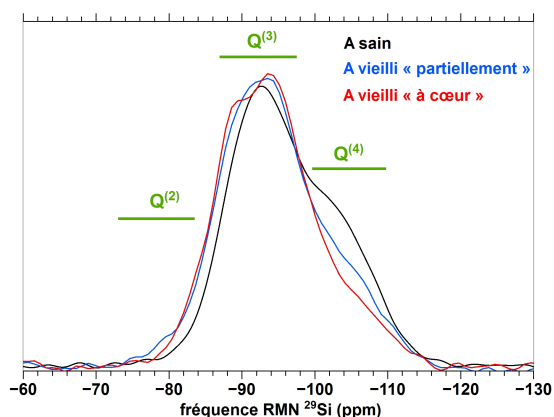


FIGURE 3.15 – Spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de la poudre de verre **A** saine, altérée « partiellement » et altérée « à cœur » (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V72h). Les spectres sont normalisés à l'aire sous les courbes.

Nos expériences de RMN MAS du proton ont été introduites dans le paragraphe 3.1.3, p. 95, avec l'identification des deux contributions principales centrées autour de +14 ppm et +5 ppm associées aux groupements silanols et à l'eau moléculaire respectivement. Nous en faisons ici une seconde lecture, complétée par des expériences de couplage  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , afin d'étudier la nature des interactions et la connectivité de ces espèces hydratées au sein de la couche altérée.

Les spectres MAS  $^1\text{H}$  des poudres de verre altérées « à cœur » et « partiellement » avec leurs bandes de rotation (\*) sont reportés figure 3.16. Ces bandes de rotation apparaissent particulièrement intenses pour nos deux degrés d'altération et témoignent d'un couplage dipolaire homonucléaire ( $^1\text{H}$ ) important. De plus, le déplacement chimique du signal principal MAS à +14 ppm et attribué aux groupements silanols est grand en comparaison de ceux obtenus dans le cas d'une altération en milieu immergé pour un verre borosilicaté alcalin (inférieurs à +6.5 ppm, fig. 3.17(a)) [6]. Il serait important de mesurer les spectres de la phase altérée du verre **A** obtenue en milieu immergé, pour une comparaison directe. Ces déplacements sont par contre proches de contributions observées sur les spectres protons d'un disilicate de sodium hydraté à l'air libre ( $\text{H}_2\text{O}$  de 4 % à 23 % m.) [8] ou encore pour un verre silicate sodique hydraté par incorporation d'eau dans la fonte sous pression ( $\text{H}_2\text{O}$  3-4 % m.) (fig. 3.17(b)) et conduisant à la dépolymérisation du réseau [22, 23]. Ainsi, la force du couplage dipolaire homonucléaire et les déplacements chimiques élevées révèlent de façon remarquable un réseau très dense d'espèces hydratées ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $-\text{SiOH}$ ) liées entre elles par liaisons  $-\text{H}$ , et ce pour nos deux degrés d'altération (« à cœur » ou « partiellement »).

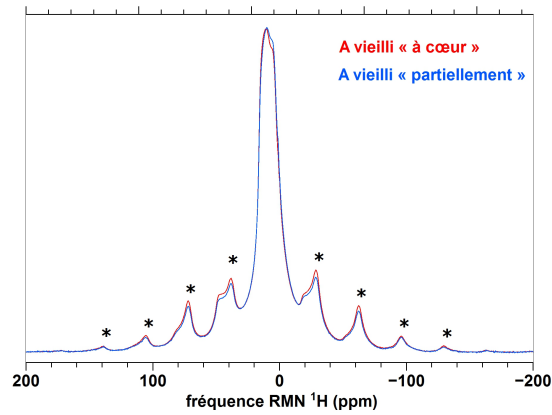


FIGURE 3.16 – Spectre RMN MAS  $^1\text{H}$  de la poudre de verre vieillie « à cœur » et « partiellement » (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V72h). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale. \* : bande de rotation

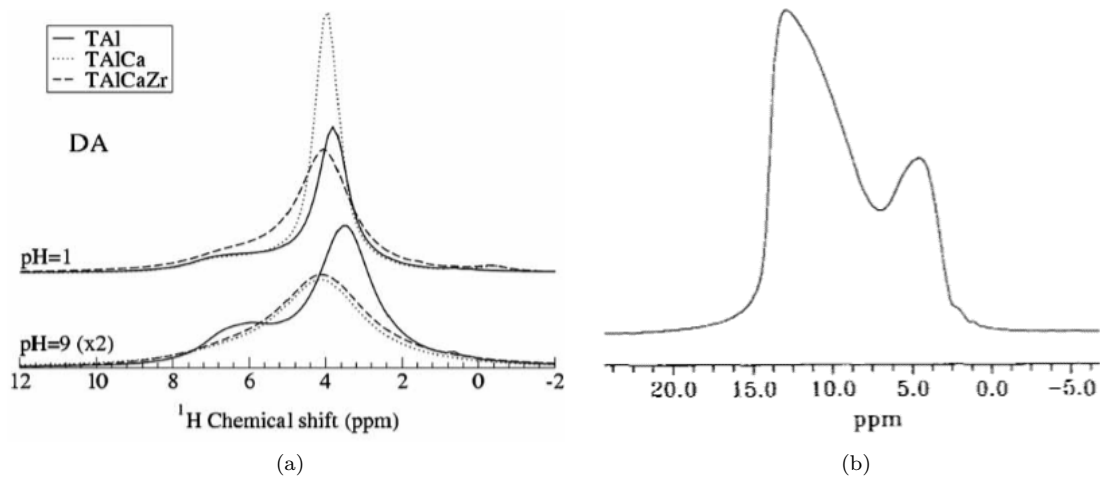


FIGURE 3.17 – Spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  de poudres de verre hydratées (a) acquisition directe (DA) pour des verres borosilicates sodiques altérés en milieu immergé, en condition acide ou basique, à 90 °C. La contribution principale sur chacun des spectres, autour de +4 ppm, est attribuée à de l'eau moléculaire liée au réseau par liaisons  $-\text{H}$ . La seconde contribution autour de +6.5 ppm est associée à des groupements silanols dont le proton est lié à un autre atome d'oxygène (©Angeli al [6]). (b) acquisition directe pour un verre tetrasilicate de sodium hydraté par incorporation d'eau dans la fonte sous pression ( $\text{H}_2\text{O}$  4 % m.). La contribution principale autour de +13 ppm est attribuée à des groupements silanols fortement liés au réseau (©Schaller al [22]).

La connectivité entre les principales espèces hydratées est étudiée par des expériences de diffusion des spins  $^1\text{H}-^1\text{H}$ . Nous reportons les spectres en deux dimensions obtenus pour la poudre altérée « à cœur » avec un temps d'échange magnétique de 1 ms (fig. 3.18(a)) ou 4 ms (fig. 3.18(b))<sup>\*</sup>. Les déplacements

\*. ceux obtenus avec la poudre altérée « partiellement » sont comparables (non présentés)

chimiques considérés dans les deux dimensions sont ceux présentés figure 3.9 : la contribution des silanols autour de +14 ppm et celle de l'eau moléculaire autour de +5 ppm. Pour les deux temps d'échange magnétique, nous observons des bandes intenses de corrélation entre les espèces hydratées  $-\text{SiOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , ce qui met en évidence l'homogénéité de la distribution de ces deux espèces au sein de la couche altérée.

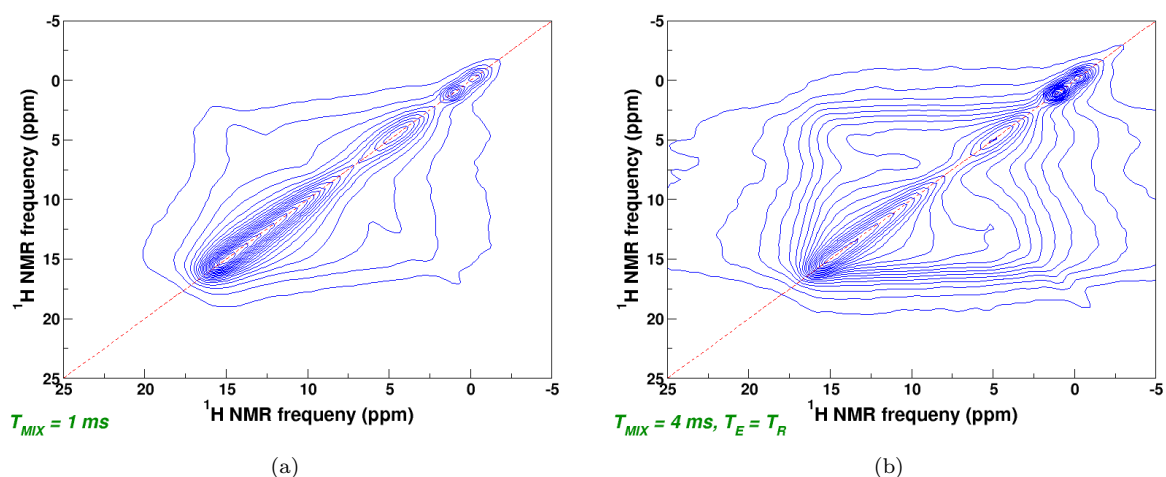


FIGURE 3.18 – Spectres RMN de diffusion spin–spin  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  en 2D de la poudre de verre altérée « à cœur » (granulométrie 32–50  $\mu\text{m}$ , vieillissement 80  $^\circ\text{C}$ , 85 % HR, V72h) obtenus avec deux temps d'échange magnétique différents (a) 1 ms (b) 4 ms. Le spectre  $^1\text{H}$  MAS pour référence est celui présenté figure. 3.9.

Nous avons montré par nos caractérisations chimiques que la majeure partie des alcalins reste dans la couche altérée\*. Il est intéressant alors de sonder l'environnement proche du sodium en son sein par RMN  $^{23}\text{Na}$ . Sur la figure 3.19, les spectres MAS  $^{23}\text{Na}$  des poudres altérées « à cœur » ou « partiellement »<sup>†</sup> sont comparés à celui du verre sain. La similarité des spectres  $^{23}\text{Na}$  obtenus en acquisition directe MAS et en polarisation croisée  $^{23}\text{Na}$ – $^1\text{H}$  pour la poudre altérée « à cœur » (fig. 3.20(d)) confirme que cette poudre est totalement altérée. Le degré d'altération de la poudre altérée « partiellement » peut ainsi être estimé en décomposant son spectre MAS en somme pondérée du verre sain et du verre altéré « à cœur » : nous trouvons de cette façon environ 46 % de matière altérée (fig. 3.19).

Les paramètres correspondants aux spectres MAS  $^{23}\text{Na}$  de la poudre saine et celle altérée « à cœur » sont données dans le tableau 3.9<sup>‡</sup>. Nous observons une réduction de la largeur du signal et une augmentation de sa symétrie avec le degré d'altération. De la diminution du couplage quadripolaire avec l'altération (de 4.3 MHz à 1.6 MHz), nous déduisons un environnement plus symétrique du sodium comme cela a déjà été reporté dans des couches altérées d'aluminosilicates [25, 26]. De la diminution du déplacement chimique isotrope avec l'altération (de +3 ppm à –1 ppm), nous supposons une augmentation de la distance

\*. cf paragraphe 3.1.3, p. 90

†. ces poudres ont été conservées en tube eppendorf disposés dans un dessiccateur contenant NaOH jusqu'à leur caractérisation afin d'éviter leur carbonatation et de sonder exclusivement l'élément sodium présent au sein même de la couche altérée

‡. ces paramètres sont calculés à partir d'un modèle standard pour le sodium dans le matériau vitreux [24]

moyenne Na–O [24].

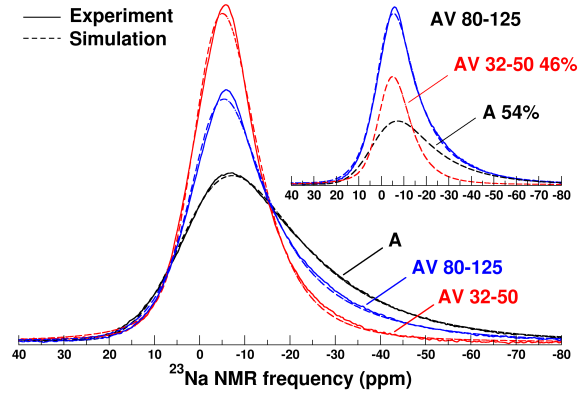


FIGURE 3.19 – Spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  expérimentaux (lignes pleines) et modélisés (lignes en pointillés) de la poudre de verre **A** saine, altérée « partiellement » (AV 80-125) et altérée « à cœur » (AV 32-50) (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V72h). Ils sont normalisés à l'aire sous les courbes. Le graphique inséré en haut à droite montre la décomposition du spectre MAS  $^{23}\text{Na}$  de la poudre altérée « partiellement » à partir des spectres du verre sain et de celui altéré « à cœur ».

	$\delta_{iso}$ (ppm) – ( $\sigma\delta_{iso}$ )	$C_Q$ (MHz) – ( $\sigma C_Q$ )
<b>A</b> sain	+3 – (9)	4.3 – (1.4)
<b>A</b> altéré « à cœur »	-1 – (4)	1.6 – (0.7)

Tableau 3.9 – Paramètres RMN (valeurs moyennes du déplacement chimique  $\delta_{iso}$  (ppm) et de la constante de couplage quadrupolaire  $C_Q$  (MHz), et les écarts types  $\sigma$  de leur distribution entre parenthèses) obtenus par modélisation des spectres  $^{23}\text{Na}$  MAS (fig. 3.19) pour le verre **A** sain et altéré « à cœur » (granulométrie 32–50  $\mu\text{m}$ , vieillessement 80 °C, 85 % HR, V72h).

Par des expériences de polarisation croisée  $^{23}\text{Na}$ – $^1\text{H}$  (séquence HETCOR avec un temps de contact de 800  $\mu\text{s}$ ), nous cherchons à mettre en évidence la nature des espèces hydratées en contact direct avec les ions sodium. Sur la figure 3.20, les spectres HETCOR obtenus en deux dimensions sont présentés ainsi que leurs projections  $^1\text{H}$  et  $^{23}\text{Na}$  pour une comparaison directe avec les spectres obtenus en acquisition directe (MAS). Il en ressort une proximité de tous les ions sodium avec les espèces hydratées, que la poudre soit altérée « à cœur » ou « partiellement » (fig. 3.20(d)). En particulier, la contribution centrée autour de +14 ppm (sur l'échelle des déplacements chimiques  $^1\text{H}$ ) témoigne de la proximité des ions sodium avec les groupements silanols. La seconde contribution majoritaire sur le spectre de la figure 3.20(c) se situe autour de +6 ppm, elle est très légèrement décalée par rapport au signal que nous attribuons à l'eau moléculaire sur le spectre MAS  $^{23}\text{Na}$  (+5 ppm). Cette contribution à +6 ppm n'apparaît jamais sur les spectres MAS  $^1\text{H}$  et sa nature n'a pu être établie au cours de l'étude. D'autre part, la mise en évidence de la présence d'eau moléculaire dans l'environnement immédiat des groupements silanols par les expériences

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

de diffusion spin-spin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  tend à prouver que les ions sodium, en contact direct avec les groupements  $-\text{SiOH}$ , le sont également avec  $\text{H}_2\text{O}$ . Notons bien qu'il est possible que le temps de relaxation de l'eau moléculaire soit trop court pour un échange magnétique efficace avec l'ion sodium. D'autre part, avec ces expériences HETCOR, nous ne pouvons rien conclure directement à partir des intensités respectives de ces deux bandes du fait de la complexité de la dynamique impliquée dans le transfert magnétique [27].

La présence des espèces  $-\text{SiOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'environnement des ions  $\text{Na}^+$  est très probablement responsable de l'augmentation de la symétrie et de la distance  $\text{Na}-\text{O}$  moyenne de la sphère de coordinence de ces ions.

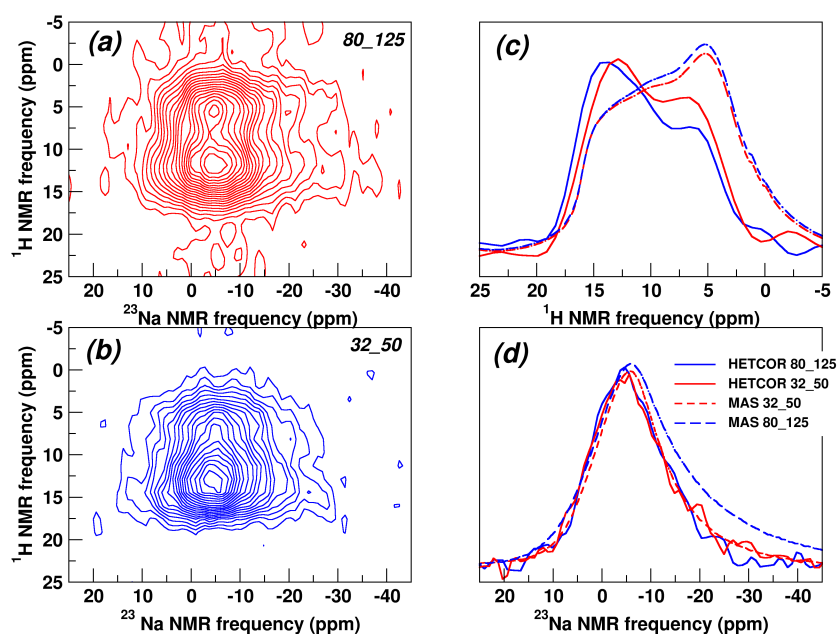


FIGURE 3.20 – À gauche, spectres RMN HETCOR  $^{23}\text{Na}$ - $^1\text{H}$  de la poudre de verre **A** (a) altérée « partiellement » (80-125) et (b) altérée « à cœur » (32-50) (vieillessement 80 °C, 85 % HR, V72h). À droite, les projections (c)  $^1\text{H}$  et (d)  $^{23}\text{Na}$ . Les spectres MAS en acquisition directe sont montrés en lignes pointillées pour comparaison. Spectromètre 500WB.

Ces différents résultats structuraux, et en particulier ceux obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{23}\text{Na}$ , révèlent des propriétés tout à fait notables de la couche altérée développée à 80 °C sur le verre **A**. En son sein, les espèces hydratées, eau moléculaire et groupements silanols, sont en effet réparties de façon homogène à petite échelle et fortement liées entre elles ainsi qu'au réseau silicaté par liaisons  $-\text{H}$ . Les alcalins, présents en importante proportion au sein de la couche altérée, s'y trouveraient « piégés ».

Nous proposons sur cette base de possibles configurations structurales des espèces hydratées et des ions sodium au sein de la couche altérée sur la figure 3.21. Dans cette représentation schématique, la pénétration de 4 molécules d'eau au sein du réseau silicaté a conduit à la rupture de deux ponts  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  et à la coordination de deux molécules d'eau à l'ion  $\text{Na}^+$ , liées par liaisons  $-\text{H}$  aux groupements silanols et à l'oxygène non-pontant du réseau silicaté, coordonné à  $\text{Na}^+$ .



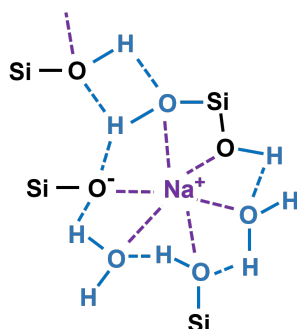


FIGURE 3.21 – Configurations structurales possibles de la couche altérée développée par vieillissement accéléré du verre A à 80 °C, 85 % HR.

### 3.1.6 Synthèse

Dans cette étude basée sur le vieillissement accéléré du verre alcalin mixte A, à une température de 80 °C et une hygrométrie de 85 %, nous mettons en évidence le développement d'une couche altérée à la surface du verre, celle-ci :

- est dépourvue de sels alcalins à sa surface à la fin du programme de vieillissement et se recouvre progressivement de carbonates de sodium après le vieillissement accéléré,
- apparaît fissurée lorsque son épaisseur est au moins supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . La desquamation se produit dans la région de l'interface avec le verre sain. Les écailles formées, d'environ 100  $\mu\text{m}$  de côté et plus, sont remarquablement courbes et peu adhérentes au verre sous-jacent,
- contient une importante proportion d'espèces hydratées très liées (de l'ordre de 10 % m.), à la fois sous la forme d'eau moléculaire et de groupements silanols,
- présente une composition chimique, relativement homogène sur toute son épaisseur, qui évolue sous atmosphère ambiante après le vieillissement accéléré :
  - ✦ immédiatement en sortie d'enceinte, seule la présence d'une importante proportion d'eau en son sein la différencie de la composition du verre sain,
  - ✦ elle s'appauvrit progressivement en élément sodium par la suite, mais en proportion limitée (nous évaluons environ 30% de Na extrait de la couche altérée après 6 mois sous atmosphère ambiante), en lien avec l'efflorescence progressive des sels sodiques à sa surface,
  - ✦ sa proportion d'eau « mobile » peut varier selon les conditions hygrométriques de l'environnement de conservation.
- présente une microstructure homogène à l'échelle du MEB,
- est fortement dépolymérisée,
- se caractérise par une distribution homogène des espèces  $-\text{SiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}^+$  à petite échelle, avec des ions  $\text{Na}^+$  coordonnés aux espèces hydratées,
- présente un caractère partiellement soluble dans l'eau,
- évolue à 80 °C en fonction du temps avec une cinétique qui s'accélère.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication, placée en annexe O, p. 291.

## 3.2 Altération atmosphérique du verre A à plus basse température (85 % HR)

Nous allons maintenant présenter les résultats de nos expériences menées avec une température de vieillissement accéléré de 60 °C, 50 °C ou 40 °C (85 % HR), avec notre verre **A**. Ces expériences visent à montrer l'influence de la température de vieillissement sur les phénomènes vus précédemment et à se rapprocher des conditions réelles en musée. Pour cette dernière raison, les phénomènes à 40 °C sont plus particulièrement explorés. Les résultats sont exposés suivant la même progression que celle détaillée ci-avant à 80 °C, à savoir depuis la description des phénomènes macroscopiques jusqu'aux modifications structurales à l'échelle atomique.

Ces vieillissements sont pour la plupart conduits en enceinte climatique, hormis certains menés à 40 °C pour lesquels nous employons une boîte hermétique avec une solution saline de KCl en eau milliQ, placée en étuve, et que nous spécifions dans le texte\*.

### 3.2.1 Morphologie de la couche altérée

#### 3.2.1.1 Efflorescence des sels aux temps de vieillissement courts

De la même façon que pour nos vieillissements conduits à 80 °C, les observations macroscopiques et microscopiques des surfaces des plaquettes altérées à plus basse température sont effectuées immédiatement après la fin du programme de vieillissement accéléré ( $t_1$ ).

Après un vieillissement accéléré mené à 60 °C durant 144 heures, à savoir la même durée que notre vieillissement le plus long réalisé à 80 °C, les plaquettes de verre nous apparaissent complètement blanchies à l'œil nu en sortie d'enceinte. Durant la première heure après  $t_1$ , nous visualisons par microscopie optique leur surface recouverte par des sels blanchâtres leur conférant un important relief (fig. 3.22(a)). Elles ne nous apparaissent pas fissurées à cette échelle. Contrairement à un vieillissement à 80 °C, nous n'observons pas d'évolution, ni de la quantité, ni de la morphologie des sels, sous atmosphère ambiante après  $t_1$ . Au MEB, nous distinguons trois morphologies différentes de cristaux (fig. 3.22(a)) que nous attribuons à (1) la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), 2) la vatérite ( $\text{CaCO}_3$ ) (d'après les spectres Raman de la figure 3.23) et (3) à des carbonates riches en sodium (numérotation en rouge sur l'image de droite de la figure 3.22(a)). Par DRX, seules les deux premières phases sont identifiées. Des deux carbonates de calcium, la calcite est la phase majoritaire à la surface de nos couches altérées. Il est connu qu'elle est thermodynamiquement favorisée par rapport à la vatérite [28]. Sa remarquable orientation verticale et son empilement horizontal à la surface du verre tracent des lignes de plusieurs dizaines de microns qui s'entrecroisent sur toute la surface. Ces lignes peuvent être traversées par des fissures, auquel cas la fissuration de la surface s'est produite post-efflorescence, très probablement lors de la mise sous vide de la plaquette de verre. L'épaisseur altérée est évaluée voisine de 1.5  $\mu\text{m}$  par son observation au MEB sur la tranche.

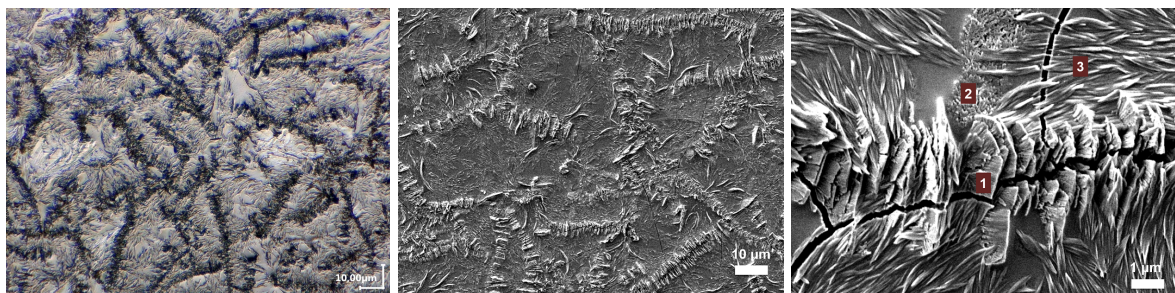
Consécutivement à un vieillissement accéléré effectué à 40 °C, nous observons également la formation de sels en enceinte climatique sur des temps courts, tandis que les épaisseurs des couches altérées développées sont inférieures à 100 nm. Comme le montre la figure 3.22(b), des sels micrométriques formés durant

---

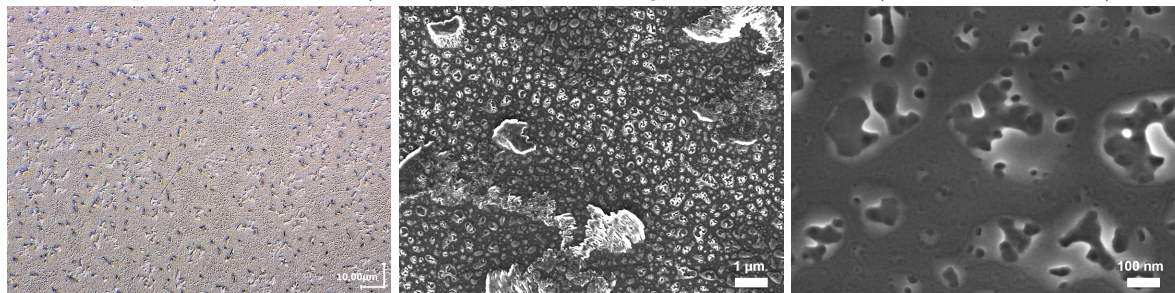
\*. pour le raccord entre ces deux dispositifs, enceinte climatique et solution saline, se référer au paragraphe 2.2, p. 52

### 3.2. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DU VERRE A À PLUS BASSE TEMPÉRATURE

les 12 jours en enceinte sont disséminés sur la surface des plaquettes. Des défauts sub-micrométriques recouvrant une grande partie de la surface sont également distingués (image MEB de gauche sur la figure 3.22(b)). Par MEB-EDX et micro-Raman, nous attribuons les premiers à de la calcite. Les seconds, de taille trop réduite pour leur analyse, apparaissent comme des phases néoformées aux formes tortueuses au MEB. Notons que ces précipités de surface sont beaucoup moins nombreux que ceux présents sur les plaquettes altérées à 60 °C durant 6 jours. Il n'est pas non plus mis en évidence d'évolution de ces surfaces altérées à 40 °C lors de leur conservation sous atmosphère ambiante sur quelques mois. Ceci est valable pour tous nos tests réalisés à 60 °C, 50 °C et 40 °C. Aussi, dans le texte qui suit, nous ne spécifierons pas la date de la caractérisation après le vieillissement accéléré.



(a) 60 °C, 85 % HR, V144h – enceinte climatique. À gauche, image obtenue au microscope optique durant la première heure après  $t_1$  (lumière rasante). Au centre et à droite, images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)



(b) 40 °C, 85 % HR, V12j – enceinte climatique. À gauche, image obtenue au microscope optique durant la première heure après  $t_1$  (lumière rasante). Au centre et à droite, images obtenues au MEB. Les phases repérées par (1), (2) et (3) sur l'image de droite sont attribuées respectivement à de la calcite, de la vatérite et des carbonates de sodium. (©C2RMF, F. Alloteau)

FIGURE 3.22 – État de surface des plaquettes de verre **A** après un vieillissement accéléré de quelques jours (a) réalisé à 60 °C, (b) réalisé à 40 °C.

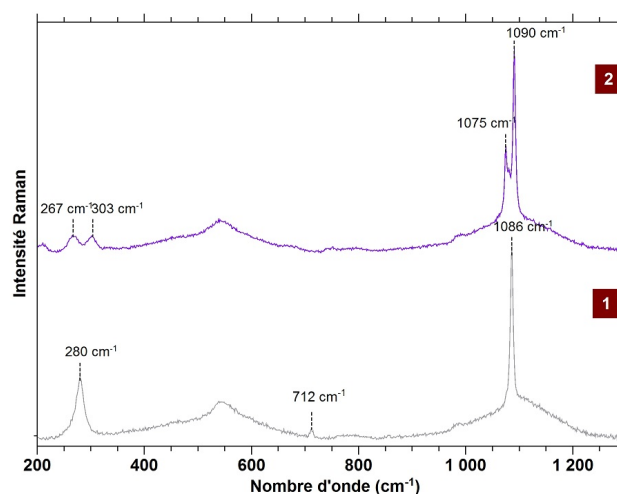


FIGURE 3.23 – Signatures Raman des phases néoformées sur les plaquettes vieilles **A** (morphologies de types (1) et (2) sur la la figure 3.22(a)) identifiées comme (1) : de la calcite (cf annexe G, p. 275, fig. G.1), (2) : de la vaterite [29]. Les signaux larges centrés autour de 550 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  sont une contribution du verre sous-jacent.

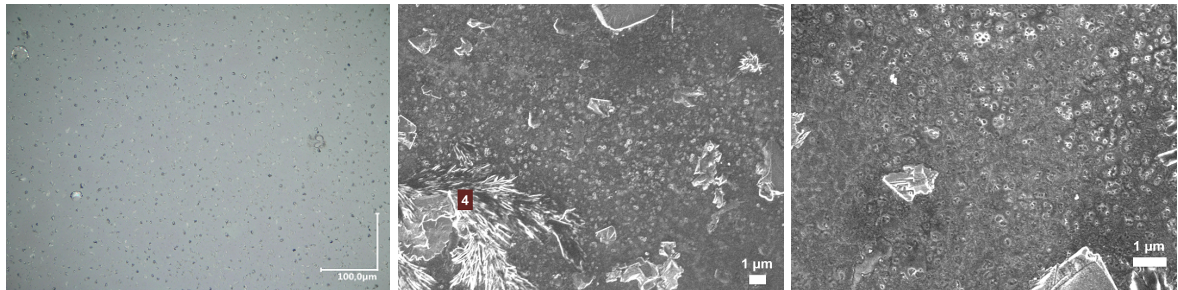
### 3.2.1.2 Évolution avec la durée de vieillissement

L'état de surface des lames après un vieillissement accéléré à 40 °C est visualisable pour différentes durées de vieillissement sur la figure 3.24 : 22 jours (en enceinte climatique), 3 mois et 9 mois (en boîte hermétique avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O). Après un vieillissement de 22 jours (fig. 3.24(a)), nous retrouvons les défauts sub-micrométriques aux formes tortueuses décrits à 12 jours (fig. 3.22(b)). À nouveau la calcite est identifiée à la surface par Raman et DRX, mais également des carbonates riches en sodium par MEB-EDX, qui sont repérés sur l'image MEB centrale par le chiffre (4). Après 3 mois de vieillissement, nous visualisons un recouvrement quasi-total de la surface des plaquettes par des précipités (fig. 3.24(b)), que nous identifions comme (5) du carbonate riche en sodium (de type « pattes de corneille ») (6) de la calcite (numérotation en rouge sur l'image MEB de droite). A proximité des formes géométriques et plates associées à la calcite, nous trouvons des dépôts de précipités informes et également riches en carbone, en calcium et en oxygène (7). La fissuration de la surface de la plaquette est mise en évidence au MEB tandis que nous n'observons pas sa desquamation. Après 6 mois de vieillissement, les surfaces des plaquettes sont complètement fissurées (fig. 3.24(c)). Nous pouvons observer par microscopie optique des franges d'interférences sur les plaquettes vieilles durant 9 mois (fig. 3.24(d)), qui indiquent le soulèvement partiel d'écaillés d'environ 100  $\mu\text{m}$  de côté et dont l'épaisseur, évaluée sur la tranche au MEB, est de  $6.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ . Ce soulèvement, invisible à l'œil nu, est beaucoup moins prononcé qu'à la surface des plaquettes vieilles à 80 °C, même lorsque ces dernières sont altérées sur une moindre épaisseur. Nous retrouvons les morphologies de précipités attribués à de la calcite et à des carbonates de sodium. Au MEB, la surface apparaît recouverte par des dépôts de précipités, riches en calcium, en sodium, en carbone et en oxygène d'après nos analyses EDX. En micro-Raman, sur de la poudre de verre vieillie « à cœur »



### 3.2. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DU VERRE A À PLUS BASSE TEMPÉRATURE

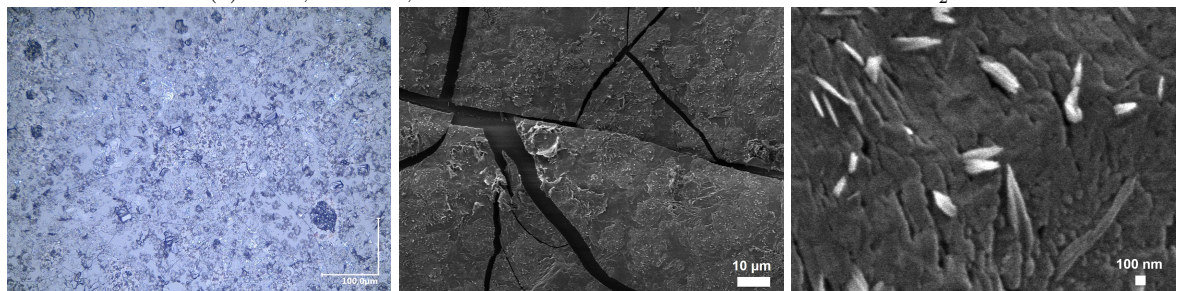
à 40 °C, 85 % HR\*, nous obtenons une signature de carbonates se rapprochant de carbonates mixtes sodiques et calciques de type pirssonite ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ ), en plus du signal de la calcite (fig. 3.34).



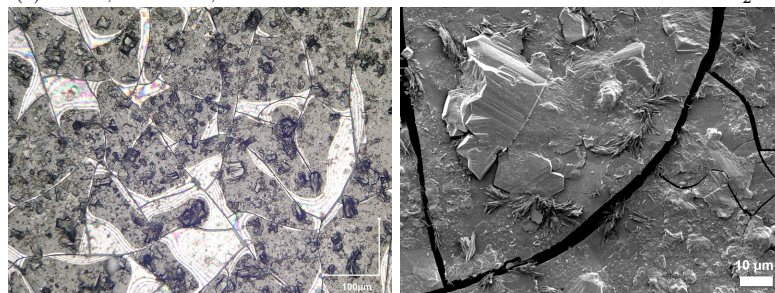
(a) 40 °C, 85 % HR, V22j – enceinte climatique



(b) 40 °C, 85 % HR, V3m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O



(c) 40 °C, 85 % HR, V6m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O



(d) 40 °C, 85 % HR, V9m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O

FIGURE 3.24 – État de surface des plaquettes de verre A selon la durée de vieillissement accéléré à 40 °C, 85 % HR (a) 22 j, (b) 3 mois, (c) 6 mois, (d) 9 mois. À gauche, images obtenues au microscope optique. Au centre et à droite, images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

\*. granulométrie 5–10 μm, V6m

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

Ces surfaces développées au cours des vieillissements accélérés à 40 °C tendent à se rapprocher, avec l'augmentation de la durée de vieillissement, de celles obtenues à 50 °C sur des temps plus courts. Nous visualisons sur la figure 3.25 l'état de surface des plaquettes de verre vieilles à 50 °C durant 2 mois. L'épaisseur altérée après ce programme, voisine de 8.5 µm\*, est légèrement supérieure à celle d'une plaquette vieillie 9 mois à 40 °C (6.5 ± 0.5 µm). La surface apparaît également complètement fissurée et montre des écailles d'environ 100 µm légèrement soulevées. Nous reconnaissons les mêmes morphologies de phases néo-formées décrites à 40 °C. Le relief sur l'intégralité de la surface est associé à des dépôts de précipités carbonatés riches en calcium majoritairement, et également en sodium.

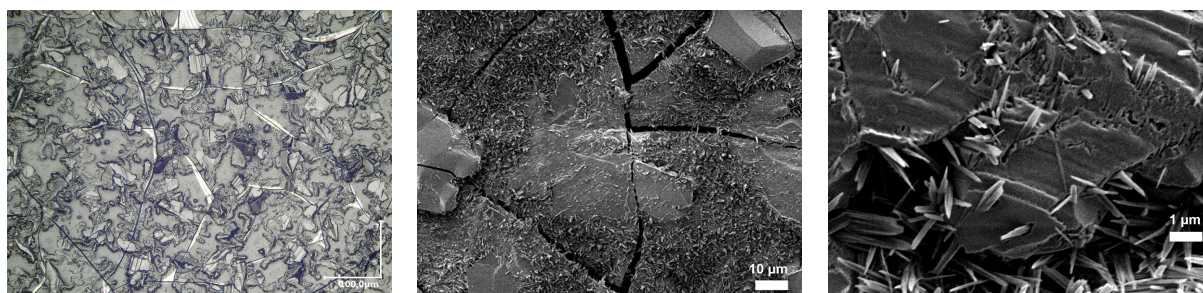


FIGURE 3.25 – État de surface d'une plaquette de verre **A** après vieillissement accéléré à 50 °C (85 % HR, V2m – enceinte climatique). À gauche, image obtenue au microscope optique. Au centre et à droite, images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

Les observations sur la tranche des couches altérées développées à 50 °C et 40 °C sont réalisées sur des écailles prélevées (fig. 3.26(a) et 3.26(c)) ou bien sur une fracture fraîche lorsque les épaisseurs altérées sont faibles (fig. 3.26(b)). Nous vérifions que la fissuration parallèle à la surface et responsable du décollement des écailles se produit systématiquement à l'interface couche altérée-verre sain à l'échelle du MEB (la composition du verre sous les écailles est alors similaire à celle du verre sain d'après nos analyses EDX). Cela laisse fortement supposer que cette fissuration parallèle s'est produite à la fin du programme de vieillissement, lors de la descente en température et en hygrométrie.

Par analyse Tof-SIMS du verre sous les écailles, nous obtenons un profil de composition en profondeur comparable à notre surface de départ après le polissage (fig. 2.2(b)). Le profil sous les écailles du verre vieilli à 50 °C durant 2 mois est présenté sur la figure 3.27. L'épaisseur modifiée par rapport au verre sain avoisine les 20 nm. L'appauvrissement en calcium et en magnésium en sub-surface est attribué à un artefact du décapage et se trouve corrélé à l'enrichissement en silicium<sup>†</sup>. La perturbation du profil du sodium pourrait indiquer que la desquamation se produit très légèrement au-dessus de l'interface (environ 20 nm au-dessus). Il est probable que cette faible perturbation traduise l'altération atmosphérique du verre laissé à nu par le soulèvement des écailles, possiblement lors de la descente en température et en hygrométrie à la fin du programme de vieillissement, ou bien à l'air libre entre la fin du programme de vieillissement et l'analyse Tof-SIMS.

À l'échelle du MEB, la fissuration parallèle à la surface au niveau de l'interface avec le verre sain est visualisée remarquablement nette et droite. Lorsque la couche altérée est complètement adhérente

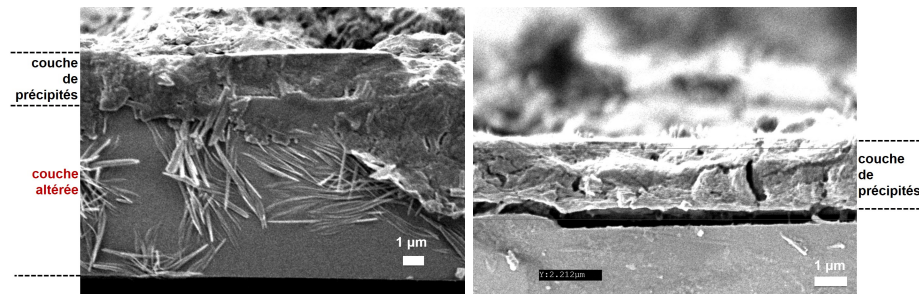
\*. d'après notre observation au MEB sur la tranche

†. cf paragraphe 2.1.2.3, p. 49

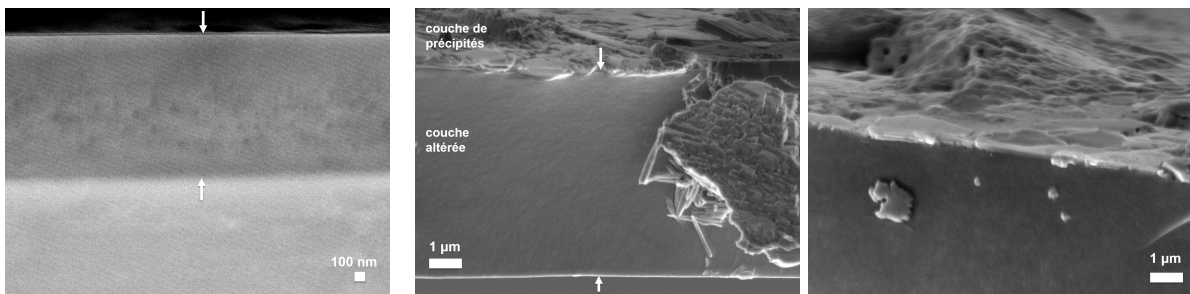


### 3.2. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DU VERRE A À PLUS BASSE TEMPÉRATURE

au verre sous-jacent, l'interface observée en électrons rétrodiffusés au MEB apparaît diffuse sur quelques dizaines de nanomètres tout au plus (fig. 3.26(b)). Le contraste observé sur cette image témoigne d'une couche hydratée moins dense, plus poreuse, que le verre sous-jacent. Notons que les défauts qui sont observés au sein de la couche altérée avec ce contraste seraient liés à des défauts de topographie d'après nos observations en mode électrons secondaires.



(a) 50 °C, 85 % HR, V2m – enceinte climatique. Couche altérée décollée du verre sous-jacent. À droite, vue sur la partie supérieure de la couche altérée montrant la couche continue de précipités à sa surface.



(b) 40 °C, 85 % HR, V3m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O. Couche altérée solidaire du verre sous-jacent. Les flèches blanches montrent l'épaisseur altérée.

(c) 40 °C, 85 % HR, V9m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O. Couche altérée décollée du verre sous-jacent. À droite, vue sur la partie supérieure de la couche altérée montrant la couche continue de précipités à sa surface.

FIGURE 3.26 – Vue sur la tranche des couches altérées (vers le haut sur les images, la surface du verre au contact de l'air ambiant) pour différentes températures et durées de vieillissement accélérés. Images obtenues au MEB (a) électrons secondaires et (b) électrons rétrodiffusés). (©C2RMF, F. Alloteau)

Ces observations MEB sur la tranche mettent en évidence les dépôts de précipités à la surface des couches altérées. Pour des épaisseurs altérées au moins supérieures au micron, ces dépôts forment une couche superficielle, continue et d'épaisseur irrégulière. Cette épaisseur augmente graduellement avec l'épaisseur de la couche altérée. Pour notre vieillissement à 50 °C de 2 mois, nous observons en certains endroits le soulèvement de la couche continue de précipités riches en calcium, en sodium, en carbone et en oxygène, alors qu'elle peut atteindre jusqu'à plus de 2 µm d'épaisseur (fig. 3.26(a)). D'autre part, pour ce test de vieillissement spécifiquement, la partie supérieure de la couche altérée apparaît accidentée en quelques zones (fig. 3.26(a)). Cela laisse à penser qu'en certains endroits toute une partie de la couche altérée a reprécipité, bien que nous n'ayons pas mis en évidence de silicium dans la couche de précipités. Aussi, pour ce vieillissement, l'évaluation de l'épaisseur de la couche altérée est rendue plus délicate.

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

Nous trouvons une épaisseur proche de 8.5  $\mu\text{m}$  d'après cette observation au MEB, et nous constatons par analyse EDX que sa teneur en calcium est quasi-nulle. Dans l'hypothèse extrême où tout le calcium des 8.5  $\mu\text{m}$  de verre originel aurait migré à la surface pour précipiter sous forme de carbonate de calcium, l'épaisseur équivalente de  $\text{CaCO}_3$  calculée avoisinerait les 0.7  $\mu\text{m}$ .

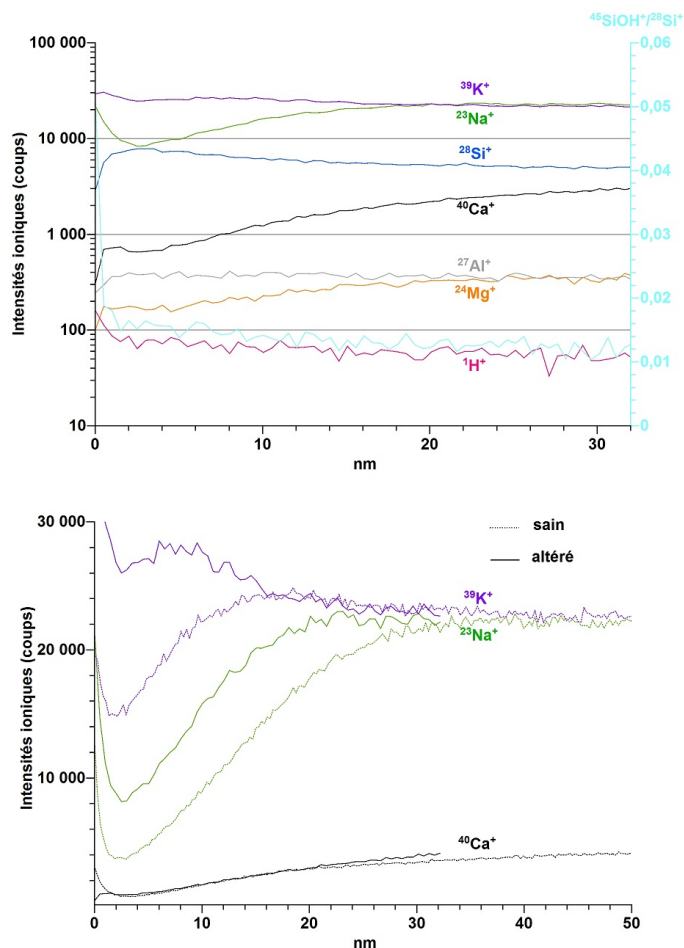


FIGURE 3.27 – Profils de composition en profondeur ToF-SIMS du verre **A** sous les écailles décollées (vieillessement 50 °C, 85 % HR, V2m). En haut les profils bruts, en bas la comparaison des intensités ioniques  $^{23}\text{Na}^+$ ,  $^{39}\text{K}^+$ ,  $^{40}\text{Ca}^+$  du verre sous les écailles et du verre sain (échelle linéaire).

#### 3.2.2 Épaisseur de la couche hydratée développée à 40 °C avec la durée de l'altération

Les épaisseurs des couches altérées ( $e_a$ ) développées à 40 °C (85 % HR) sont déterminées à 17 jours de vieillissement par analyse ToF-SIMS (fig. 3.29(a)), et à 3, 6 et 9 mois de vieillissement à partir des observations au MEB sur la tranche décrites dans le paragraphe précédent. Ces mesures nous renseignent sur la cinétique de l'altération du verre **A** durant les 9 premiers mois de vieillissement accélérés, comme



cela a pu être fait à 80 °C sur quelques jours\*.

La couche continue de précipités telle que nous l'avons décrite ci-avant est formée sur toute la surface pour les vieillissements de 6 et 9 mois. Elle se distingue clairement de la couche altérée comme nous pouvons le voir sur la figure 3.26(c) et ne gêne pas la lecture de l'épaisseur altérée. Ces épaisseurs sont reportées dans le tableau 3.10 et graphiquement sur la figure 3.28. Il apparaît ainsi une accélération de la vitesse de l'altération, à une température de 40 °C et une hygrométrie de 85 %.

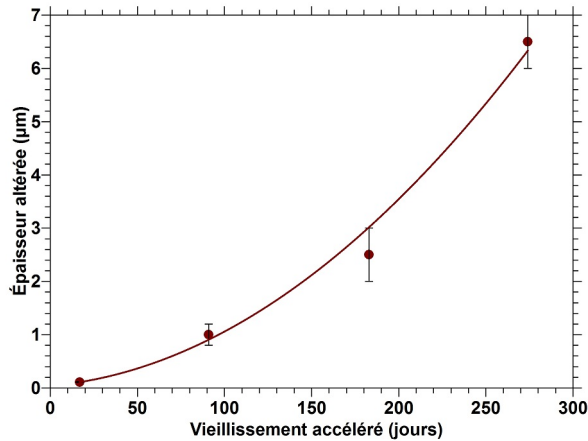


FIGURE 3.28 – Épaisseur de la couche altérée du verre **A** (µm) en fonction de la durée de vieillissement (40 °C, 85 % HR). Le vieillissement de 17 jours est réalisé en enceinte climatique, les autres avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O. Les valeurs numériques de ces épaisseurs sont reportées dans le tableau 3.10 dont la légende détaille leur méthode de détermination. La ligne est un guide pour les yeux.

	17 j	3 mois	6 mois	9 mois
$e_a$ (µm)	0.11 ± 0.01	1.0 ± 0.2	2.5 ± 0.2	6.5 ± 0.5

Tableau 3.10 – Épaisseurs altérées ( $e_a$ ) (µm) en fonction de la durée de vieillissement du verre **A** à 40 °C (85 % HR). Le vieillissement de 17 jours est réalisé en enceinte climatique et l'épaisseur altérée évaluée par Tof-SIMS. Les autres vieillissements sont effectués avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O et les épaisseurs altérées sont déterminées au MEB par observation de la tranche.

### 3.2.3 Composition et taux d'hydratation de la couche altérée développée à 40 °C

La composition de la couche altérée formée au cours de nos tests de vieillissement à 40 °C est étudiée par Tof-SIMS pour le programme court de 17 jours, et par MEB-EDX pour une étude quantitative des compositions des couches altérées développées consécutivement à des tests de vieillissement accélérés de plusieurs mois. De la même façon que dans notre étude à 80 °C, le taux d'hydratation global de la couche

\*, cf paragraphe 3.1.2, p. 88

altérée est évalué par ATG sur de la poudre de verre vieillie « à cœur », et nous le confrontons aux taux d'hydratation calculés à partir du dosage de l'oxygène par EDX.

Les profils élémentaires en profondeur Tof-SIMS de la plaquette vieillie durant 17 jours sont présentés figure 3.29(a). Nous visualisons une interface à environ 110 nm que nous associons à l'épaisseur hydratée. Cette épaisseur correspond à la zone de perturbation pour le sodium. Quant aux signaux des autres éléments, leur stabilité est atteinte à une profondeur moindre. Les intensités cationiques sont systématiquement plus faibles dans la couche altérée que dans le verre sain, hormis celle du silicium et de l'aluminium que nous rapprochons des profils observés sur le verre sain (fig. 2.2(b)). Les effets du décapage ainsi que les potentiels appauvrissements en alcalins et alcalino-terreux au sein de la couche altérée peuvent en être à l'origine. Pour l'interprétation des autres profils cationiques, nous considérons la présence possible des dépôts de précipités identifiés à la surface des plaquettes vieilles. En effet, sur la zone d'analyse de  $100 \mu\text{m}^2$  se trouvent potentiellement quelques carbonates de calcium micrométriques voire quelques carbonates de sodium (fig. 3.22(b) et 3.24(a)). Les premiers sont d'épaisseur plus grande que les seconds, nous le vérifions par analyse EDX à basse tension d'accélération (5 kV), qui montrent une contribution moindre de la couche altérée sous-jacente pour les carbonates de calcium. La vitesse de pulvérisation, ainsi que les rendements d'ionisation des cations constitutifs de ces phases néoformées et issus du verre, sont probablement différents de ceux au sein de la couche altérée. De fait, la rugosité du dépôt de précipités à la surface induit une rugosité du front de décapage pendant toute l'analyse, que nous expliquons au moyen de la figure 3.29(b). Pour la durée de vieillissement de 17 jours, la quantité et l'épaisseur des dépôts de précipités étant relativement faibles, nous considérons qu'ils ne gênent pas l'évaluation de l'épaisseur altérée. Ils influent par contre sur les profils des différents éléments en déformant les gradients. Le profil du calcium est clairement modifié par rapport à celui du verre sain : d'une valeur inférieure à celle du verre sain au niveau de l'extrême surface, il diminue sur les premières dizaines de nanomètres jusqu'à augmenter progressivement et se stabiliser à une profondeur voisine de 70 nm. Sur ces premières dizaines de nanomètres, le signal du calcium provient à la fois de cristaux de carbonates de calcium (rendement d'ionisation inconnu) et de la couche altérée appauvrie en calcium (entre les cristaux). Concernant le profil du potassium qui est perturbé sur une même épaisseur, nous corrélons son appauvrissement à la présence de précipités calciques et sodiques à la surface. Nous ne pouvons ainsi conclure à un appauvrissement réel en potassium au sein de la couche altérée. Ainsi, suivant la séquence chronologique de décapage schématisée sur la figure 3.29(b) et en supposant la présence de quelques précipités dans la surface d'analyse, nous aurions dans les premiers temps numérotés (1) et (2) \* une contribution plus importante des précipités, avec principalement des précipités calciques en (2). Cette contribution diminue graduellement jusqu'à n'avoir plus que la contribution de la couche altérée (3) ou de la couche altérée et du verre sain, et enfin celle du verre sain (4). Notons qu'il s'agit d'un schéma simplifié réalisé pour une même vitesse de pulvérisation aux différentes épaisseurs. Au niveau des zones (1) et (2), il y aurait également une forte influence des précipités calciques sur les profils du sodium et du magnésium. En particulier, le point d'inflexion entre (2) et (3) est similaire pour le sodium et le potassium. L'appauvrissement en sodium au sein de la couche altérée serait par contre réel, limité, et sur une épaisseur voisine de l'épaisseur hydratée.

---

\*. cette numérotation est reportée sur le profil Tof-SIMS de la figure 3.29(a)

### 3.2. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DU VERRE A À PLUS BASSE TEMPÉRATURE

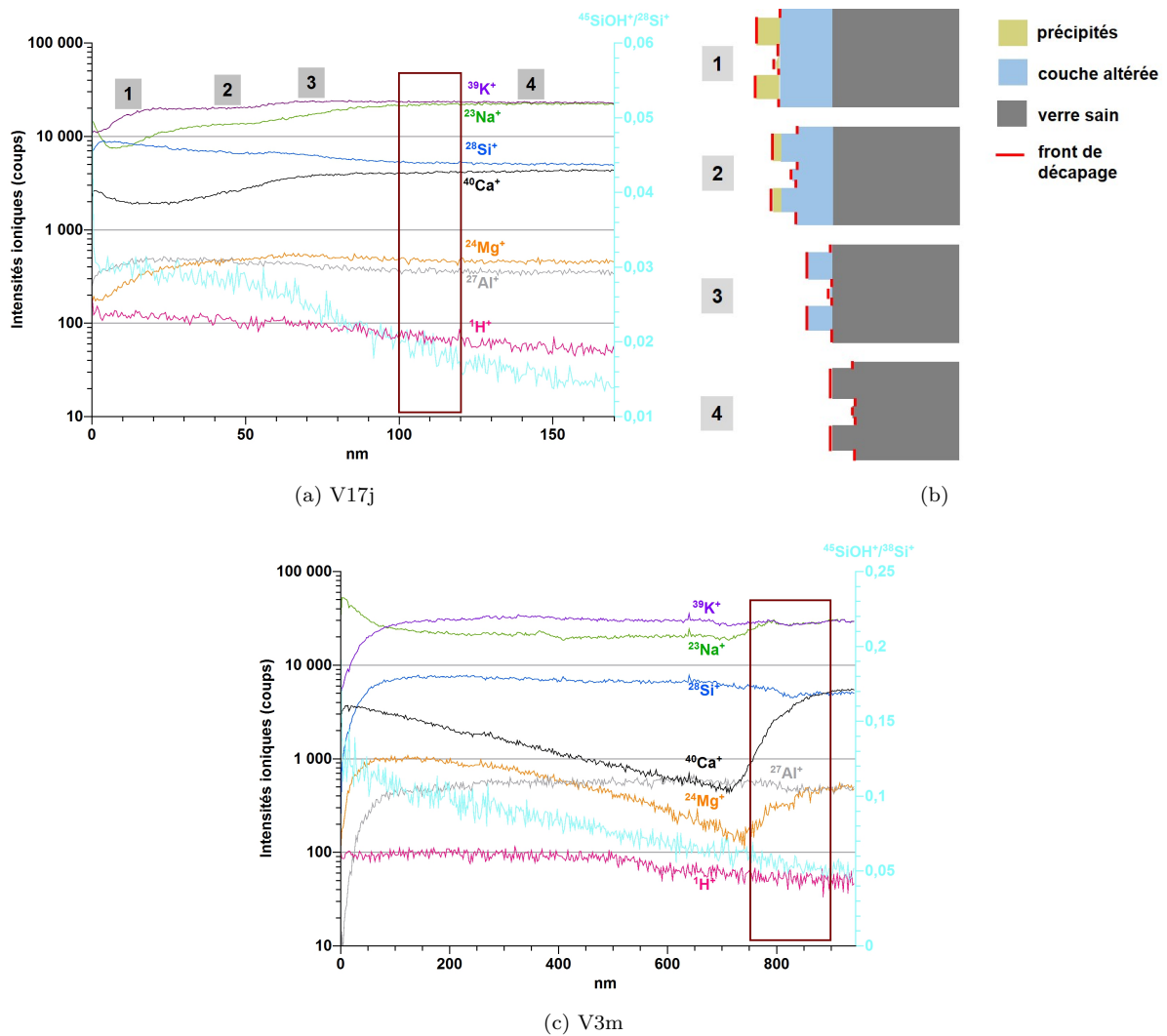


FIGURE 3.29 – Profils de composition en profondeur ToF-SIMS du verre **A** après vieillissement accéléré (40 °C, 85 % HR) (a) durant 17 jours et (c) durant 3 mois (la région de l’interface verre sain–couche altérée est repérée par le rectangle de couleur bordeaux) et (b) représentation schématique de la tranche de l’échantillon vieilli 17 jours et décapé à différents temps de pulvérisation lors de l’analyse ToF-SIMS) (aux premiers instants (1) jusqu’à la fin de la séquence de décapage (4)).

Comme cela est attendu, l’influence des dépôts de précipités sur les profils ToF-SIMS apparaît d’autant plus marquée pour les plaquettes vieilles sur des durées plus longues. Nous donnons pour exemple le profil d’une plaquette vieillie 3 mois à 40 °C (fig. 3.29(c)). À l’extrême surface, les faibles intensités cationiques pour K, Si, Mg et Al s’expliquent par la présence de précipités calciques et sodiques. La contribution de ces précipités diminuent au fur et à mesure de l’abrasion ce qui explique le fort gradient observé pour le calcium (la couche altérée est très fortement appauvrie en calcium d’après nos analyses EDX \*). Passée l’extrême surface, les intensités cationiques pour le silicium, l’aluminium et le potassium au sein de la

\*, cf tableau 3.11, p. 121

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

---

couche altérée sont de fait plus importantes que dans le verre sain. La relative planéité des profils Si, Na et K est trompeuse et pourrait traduire une diminution des teneurs en Si, Na et K au sein de la couche altérée, depuis la surface jusqu'au verre sain. L'incertitude sur la vitesse d'abrasion et sur les rendements ioniques dans les différentes phases rend cependant impossible une interprétation sûre de ces profils. En ce qui concerne le sodium, nous supposons une contribution des précipités et du sodium résiduel de la couche altérée. Quant au profil du magnésium, dont le gradient est très similaire à celui du calcium passé l'extrême surface, nous l'expliquons plus difficilement. Il semblerait qu'il ait été en partie extrait de la couche altérée. D'ailleurs, nos analyses MEB-EDX corroborent l'existence d'un enrichissement superficiel en magnésium<sup>†</sup>. Sur ce profil ToF-SIMS, le ratio des intensités ioniques  $^{45}\text{SiOH}^+ / ^{28}\text{Si}^+$  ne permet plus la mesure de l'épaisseur altérée selon notre méthode habituelle. Ce ratio apparaît en effet graduellement décroissant sur toute l'épaisseur analysée. La stabilité des autres signaux est en revanche atteinte à une profondeur voisine de 850 nm qui correspond à l'épaisseur altérée évaluée par l'observation de la tranche au MEB ( $1.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ).

Pour un vieillissement de 3 et 6 mois, les épaisseurs altérées sont voisines de  $1 \pm 0.2 \mu\text{m}$  et  $2.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$  respectivement d'après l'observation des tranches au MEB. Les analyses EDX des surfaces des plaquettes vieilles sont réalisées dans le peu de zones exemptes de précipités à l'échelle du MEB. Dans le tableau 3.11, nous reportons les résultats des analyses effectuées à 7 kV. Ils sont normalisés en pourcentages atomiques alors qu'une fois encore nous constatons des déficits de bouclage des résultats massiques élémentaires (de 5 % à 7.5 %)<sup>‡</sup>. Avec des tensions supérieures, nous sommes fortement limités par les effets de charge induits par les nombreux défauts de surface. Ces analyses montrent un appauvrissement quasi-total du calcium et un enrichissement en magnésium sur les premières centaines de nanomètres pour les deux durées de vieillissement. L'appauvrissement est par contre limité en sodium, et n'est pas mis en évidence pour le potassium, ce qui corrobore nos observations morphologiques des surfaces altérées<sup>§</sup>.

Les analyses EDX des plaquettes vieilles 9 mois sont effectuées sur la tranche des écailles décollées, à différents niveaux de profondeur depuis la surface. L'épaisseur altérée développée avec ce vieillissement est en effet suffisamment grande pour des analyses sur la tranche. Nous reportons dans le tableau 3.11 les résultats obtenus à 7 kV à deux niveaux de profondeur extrêmes : une première zone d'environ  $1 \mu\text{m}^2$  proche de la surface et sous l'épaisseur de précipités (zone 1), une seconde zone de même superficie proche de l'interface couche altérée-verre sain (zone 2). L'appauvrissement en sodium avoisine les 40 % et nous n'observons pas de gradient de concentration pour cet élément au sein de la couche altérée. L'intégralité du calcium ainsi qu'une partie du magnésium de la couche altérée aurait migré à la surface d'après ces analyses bien qu'aucun précipité contenant du magnésium ne soit mis en évidence à la surface des plaquettes.

---

†. cf tableau 3.11, p. 121

‡. cf paragraphe 3.1.3, p. 92 pour la discussion des différents effets pouvant contribuer à expliquer le bouclage

§. avec nos vieillissements menés à 60 °C et 50 °C, nous mettons également en évidence le très fort appauvrissement en calcium des couches altérées ainsi que l'appauvrissement en sodium plus limité

### 3.2. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DU VERRE A À PLUS BASSE TEMPÉRATURE

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O calc.	$\frac{Na}{Si}$	$\frac{K}{Si}$	$\frac{Ca}{Si}$	$\frac{Mg}{Si}$	TH* % m.
sain	59.55	7.58	0.42	0.33	25.22	4.98	1.90	59.55	0.30	0.20	0.075	0.017	–
V3m surface	63.54	5.29	0.58	0.31	25.19	4.95	0.13	56.68	0.21	0.20	0.005	0.023	6
V6m surface	64.44	5.87	0.63	0.29	23.61	5.06	0.11	58.29	0.25	0.21	0.004	0.027	9
V9m tranche zone 1	64.00	4.72	0.37	0.34	25.62	4.95	0.00	56.96	0.18	0.19	0.00	0.015	6.1
V9m tranche zone 2	63.73	4.71	0.27	0.42	25.76	5.12	0.00	57.32	0.18	0.20	0.00	0.010	5.6

Tableau 3.11 – Composition moyenne de l'épaisseur altérée analysée par EDX à 7 kV pour le verre **A** (vieillessement 40 °C, 85 % HR, 3 mois, 6 mois ou 9 mois). Pour les vieillissements de 3 et 6 mois, les analyses sont conduites à la surface des couches altérées (en dehors des dépôts de précipités), pour celui de 9 mois, elles sont réalisées sur la tranche des écailles formées. Les résultats sont reportés en % at. normalisés. \*Taux d'hydratation (TH) massique moyen de la couche altérée analysée

À partir de ces analyses, le taux d'hydratation associé aux espèces hydratées liées avoisine 6 ou 9 % m. à 3 mois, 9 mois ou 6 mois respectivement. Sur les poudres de verre de granulométrie 5–10 $\mu$ m, vieilles « à cœur » durant 6 mois<sup>†‡</sup> et carbonatées, nous estimons le taux d'hydratation global voisin de 18 % de la masse du verre hydraté, en retirant la masse des carbonates<sup>§</sup> (fig. 3.30). La proportion d'eau liée (évaporée entre 150 °C et 500 °C) avoisine les 12.4 % m. et comprend probablement une fraction d'eau très minoritaire associée à des phases carbonatées hydratées. Nous supposons que la différence observée avec le taux d'hydratation obtenu par EDX tient en grande partie à la température limite prise à 150 °C pour notre estimation. Lorsque nous comparons ce thermogramme avec celui obtenu à partir de poudre de verre vieillie « à cœur » à 80 °C, également reporté sur la figure 3.30\*, la différence des pertes de masse est importante sur l'intervalle 150 °C – 300 °C. Une température limite de 200 °C rapprocherait les taux d'hydratation estimés par EDX et par ATG.

La perte de masse mesurée entre 500 °C et 800 °C pour la poudre vieillie à 40 °C représente environ 4.4 % de la masse totale de la matière altérée si nous retirons la masse de l'eau accumulée dans ces poudres. Nos caractérisations au MEB-EDX suggèrent que cette perte de masse est issue principalement de la décarbonatation de CaCO<sub>3</sub> ainsi que de celle des carbonates de sodium. Dans l'hypothèse extrême où tout le calcium de la couche altérée aurait migré à la surface du verre pour former des carbonates de calcium CaCO<sub>3</sub>, la quantité de CO<sub>2</sub> évaporée entre 500 °C et 800 °C y contribuerait pour environ 3.9 %.

†. en boîte hermétique avec une solution saline K<sub>2</sub>O dans H<sub>2</sub>O

‡.  $e_a \simeq 2.5\mu$ m (sur plaquette). Le degré d'altération de la poudre est vérifié par RMN MAS de l'aluminium (cf annexe I, p. 279, fig. I.1(a))

§. cf paragraphe 2.4.4.1, p. 62

\*. des thermogrammes comparables sont obtenus à partir de poudres vieilles « à cœur » à 60 °C, 50 °C et 40 °C (85 % HR)

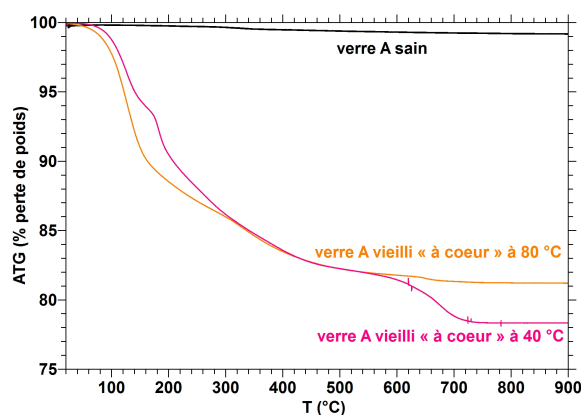


FIGURE 3.30 – Perte de masse en chauffe de la poudre de verre **A** saine et vieillie « à coeur » (granulométrie 5–10  $\mu\text{m}$ , vieillissement 40 °C, 85 % HR, V6m).

### 3.2.4 Mise en évidence de la solubilité de la couche hydratée développée à 40 °C

Des tests d'immersion des plaquettes vieilles à 40 °C sont effectués dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites avec nos échantillons vieillis à 80 °C<sup>†</sup>, durant 5 minutes ou 24 heures. Les durées de vieillissement des plaquettes vieilles avant leur immersion sont de 17 jours ( $e_a \simeq 110 \text{ nm}$ ) ou de 40 jours ( $e_a \simeq 350 \text{ nm}$ ) pour le test d'immersion de 5 minutes ou de 24 heures respectivement. Celui de 5 minutes est répété deux fois en donnant les mêmes résultats, celui de 24 heures a été réalisé une fois seulement.

Les résultats du dosage en ICP-AES, exprimés en fraction de la teneur initiale dans la couche altérée ( $y_i$ ), sont reportés dans le tableau 3.12. Le test à 5 minutes met en évidence la sortie en solution d'une importante proportion d'alcalins de la couche altérée. Cette proportion est quasiment quatre fois plus importante pour le sodium, et plus de six fois plus grande pour le potassium en comparaison de la quantité extraite d'une couche altérée développée à 80 °C (tableau 3.6). Pour le calcium, la différence est encore plus accentuée. Le calcium en solution proviendrait à la fois de la couche altérée, mais également de quelques précipités calciques de surface.

Le fort appauvrissement en alcalins au sein de la couche altérée, induit par le rinçage, est confirmé par l'analyse Tof-SIMS de la plaquette vieillie 17 jours puis rincée 5 minutes. Nous observons figure 3.32 l'accroissement de la perturbation des profils du potassium et du sodium avec l'immersion, les deux points d'inflexion de chacun des deux profils étant d'autant plus marqués. Le profil du calcium témoignerait au contraire d'un enrichissement dans la zone analysée. Nous retrouvons la stabilité de son signal vers 120 nm. L'analyse de la plaquette après son immersion a pu être conduite sur une zone plus riche en carbonates de calcium, non complètement solubilisés lors de l'opération d'immersion, que celle de la plaquette non immergée. La sur-concentration de carbonate de calcium supposée pourrait avoir une incidence sur la lecture de l'épaisseur appauvrie en alcalins. Nous évaluons en effet une épaisseur altérée très légèrement

<sup>†</sup>. cf paragraphe 3.1.4, p. 97

### 3.2. ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DU VERRE A À PLUS BASSE TEMPÉRATURE

supérieure (d'environ 10 nm) sur la plaquette immergée. Il est également possible que cela relève d'une inhomogénéité de l'épaisseur altérée pour ces durées de vieillissements courtes.

Nous remarquons une nouvelle fois la solubilité d'une partie de la couche altérée sur des durées d'immersion de plusieurs heures tandis que nous extrayons quasiment la totalité des alcalins. Dans le tableau 3.12, nous donnons la quantité d'éléments du verre qui sont dosés en solution suite à l'immersion durant 24 heures de la plaquette présentant une épaisseur altérée voisine de 350 nm. Nous extrayons cette fois une proportion moindre de calcium de la couche altérée. L'observation de la surface de la plaquette vieillie avant et après son immersion suggère une solubilisation seulement partielle des carbonates de calcium (nous retrouvons les morphologies de précipités attribuées à la calcite, mais en moindre quantité et de plus faible taille). La proportion de silicium extraite avoisine quant à elle 40 %. Au MEB, la couche altérée apparaît fortement texturée après son immersion de 24 h (fig. 3.31) et enrichie en silicium. Sa texture suggère une reprecipitation de silice amorphe.

durée de l'immersion			Si	Na	K	Ca
<b>A V17j</b>	5 min	m (mg/m <sup>2</sup> )	2.4*	16.3 ± 1.6	14.6 ± 0.3	7.6 ± 0.3
		$y_i$	0.03	0.72	0.58	0.77
<b>A V40j</b>	24 h	m (mg/m <sup>2</sup> )	118.6 ± 0.3	61.1 ± 1.6	79.1 ± 0.3	7.2 ± 0.3
		$y_i$	0.41	0.85	0.98	0.23

Tableau 3.12 – Quantité d'éléments dissous de la couche altérée de plaquettes de verre **A** (vieillessement 40 °C, 85 % HR, V17j ou V40j) par leur immersion en eau milliQ durant 5 min ou 24 h respectivement.

Les résultats du dosage par ICP-AES sont reportés en masses d'éléments dissous normalisées à la surface totale d'une plaquette (3.2 cm<sup>2</sup>) et exprimés en fraction de la teneur initiale dans la couche altérée ( $y_i$ ) pour les éléments Si, Na, K et Ca, en prenant une épaisseur altérée de 110 nm (V17j) ou 350 nm (V40j). \* Valeurs sous la limite de quantification

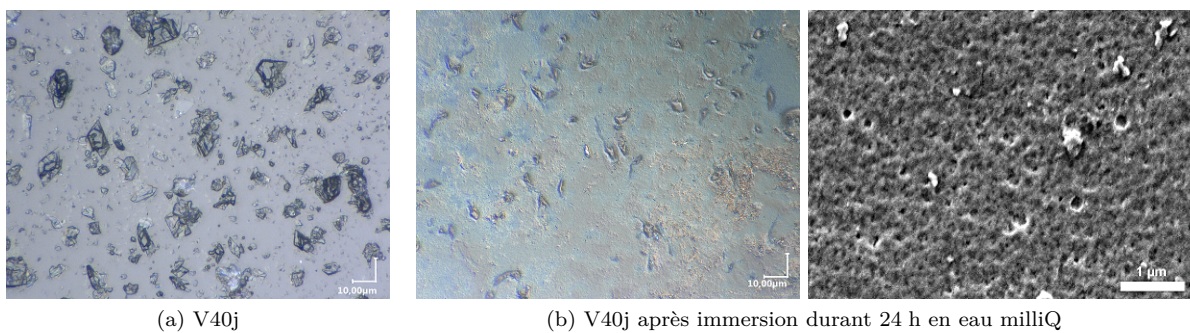


FIGURE 3.31 – État de surface d'une plaquette de verre **A** après vieillissement accéléré (40 °C, 85 % HR, V40j) (a) avant son immersion, et (b) après son immersion durant 24 h en eau milliQ. À gauche et au centre images obtenues au microscope optique, à droite image obtenue au MEB.  
(©C2RMF, F. Alloteau)

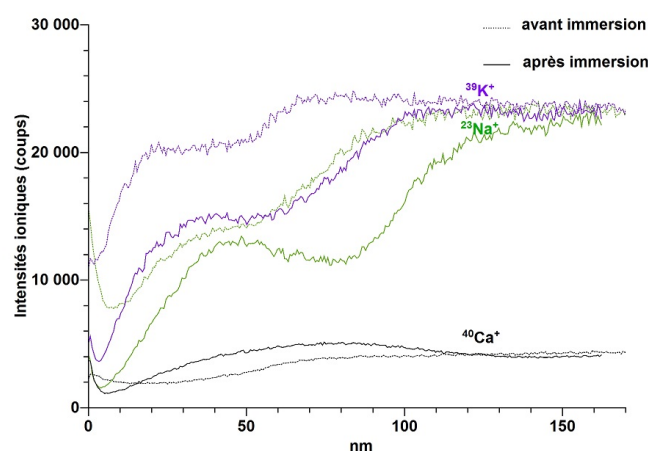


FIGURE 3.32 – (a) Profils élémentaires (Na, K, Ca) en profondeur ToF-SIMS d'une plaquette de verre **A** vieillie (40 °C, 85 % HR, V17j) avant (ligne pointillée) et après son immersion 5 min en eau milliQ (ligne pleine).

### 3.2.5 Structure de la couche hydratée

Nous allons maintenant nous intéresser à l'organisation de la matière altérée à l'échelle atomique, en employant les techniques spectroscopiques Raman et RMN. De la poudre de verre altérée « à cœur » est privilégiée à cette fin. Sur la base de nos mesures d'épaisseurs altérées sur plaquettes, des poudres de granulométrie 32–50  $\mu\text{m}$ , 10–20  $\mu\text{m}$  ou 5–10  $\mu\text{m}$  sont vieillies durant 12 j à 60 °C\*, 2 mois à 50 °C† ou 6 mois à 40 °C‡ respectivement§. Les expériences RMN MAS du proton en acquisition directe et en écho de spin, conduites à partir de la poudre vieillie à 40 °C, montrent trois contributions principales centrées autour de +14 ppm, +10 ppm et +5 ppm, ainsi qu'une contribution minoritaire autour de 0 ppm (fig. 3.33(a)). À la vue de leur réponse avec le temps d'écho, et en cohérence avec les attributions explicitées pour les spectres  $^1\text{H}$  de la poudre vieillie à 80 °C¶, nous associons les deux premières aux groupements silanols, la troisième à l'eau moléculaire et la dernière à des espèces hydratées isolées. Les déplacements chimiques des principaux signaux sont ainsi grands et similaires à ceux mis en évidence dans notre étude à 80 °C. Nous observons des bandes de rotation toujours très intenses sur les spectres  $^1\text{H}$  MAS. Ces observations témoignent encore une fois d'espèces hydratées fortement liées par liaison –H dans la matière altérée, que ce soit l'eau moléculaire ou les groupements silanols. La bande –SiOH autour de +10 ppm n'apparaît que pour les températures de vieillissement de 40 °C, 50 °C et 60 °C (fig. 3.33(b)). Pour ces températures, nous avons montré qu'une plus grande proportion d'alcalins et d'alcalino-terreux était dissociée du réseau silicaté dans la couche hydratée, et avait été précipitée à la surface ou était rapidement dissoute par immersion. Nous proposons ainsi d'associer cette contribution à +10 ppm à des groupements silanols éloignés des ions modificateurs. L'intensité des forces de liaison pour ces silanols serait globalement

\*. vieillissement en enceinte climatique.  $e_a \simeq 10 \mu\text{m}$  (sur plaquette)

†. vieillissement en enceinte climatique.  $e_a \simeq 8.5 \mu\text{m}$  (sur plaquette)

‡. vieillissement en boîte hermétique avec une solution saline  $\text{K}_2\text{O}$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ .  $e_a \simeq 2.5 \mu\text{m}$  (sur plaquette)

§. les degrés d'altération des poudres sont vérifiés par RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  (cf annexe I, p. 279, fig. I.1(a))

¶. cf paragraphe 3.1.3, p. 95



### 3.2. ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DU VERRE A À PLUS BASSE TEMPÉRATURE

réduite, expliquant le positionnement de leur bande à moindre déplacement chimique en comparaison de la celle attribuée aux silanols entourés d'éléments modificateurs dans leur environnement immédiat (centrée autour de +14 ppm). Ceci étant, le déplacement à +10 ppm reste élevé en comparaison de ceux observés avec des verres altérés en milieu immergé (fig. 3.17(a)). Notons que l'existence de silanols moins fortement liés au sein de la couche altérée n'est pas mis en évidence par la comparaison des thermogrammes des poudres vieilles à 80 °C et à plus basse température (fig. 3.30). Il serait intéressant de poursuivre l'étude avec des expériences de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{23}\text{Na}$  pour corroborer cette hypothèse.

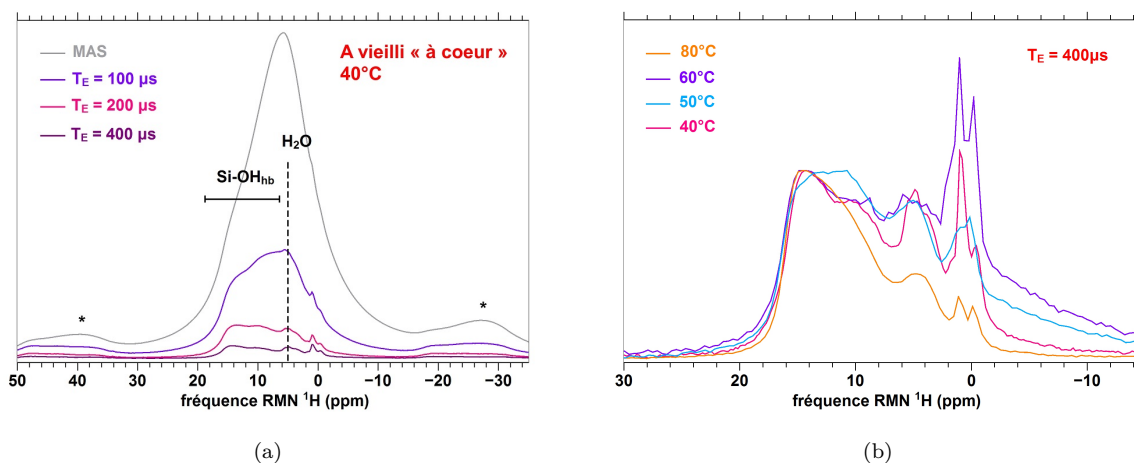


FIGURE 3.33 – Spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  de la poudre de verre **A** vieillie « à cœur » (a) à 40 °C, acquisition directe et en écho de spin (avec des temps d'écho  $T_E$  variables) (hb : lié au réseau par liaisons  $-\text{H}$ , \* : bande de rotation), (b) acquisitions en écho de spin ( $T_E = 400 \mu\text{s}$ ) pour différentes températures de vieillissement étudiées, les spectres sont normalisés à l'intensité du pic centré autour de +14 ppm.

En spectroscopie Raman, nous observons avec l'altération le déplacement vers les plus bas nombres d'onde de la bande d'élongation des liaisons Si-O centrée autour de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  pour le verre sain. Sur les poudres altérées « à cœur »\*, cette bande est en effet centrée autour de  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ce qui indique clairement la formation d'espèces  $\text{Q}^2$  et de groupements silanols (déplacement de la bande des  $\text{Q}^3$  par formation de liaisons Si-OH) (fig. 3.34). Concernant la bande de déformation des liaisons Si-O-Si, le suivi de son évolution avec l'altération ne permet pas de rendre compte de la dépolymérisation avec autant d'évidence. Nous visualisons figure 3.34 la bande relativement fine centrée autour de  $664 \text{ cm}^{-1}$  après un vieillissement mené à 50 °C et que nous avons attribuée à des espèces fortement dépolymérisées et isolées du réseau dans notre étude à 80 °C<sup>†</sup>. Ce signal n'est pas observé pour nos deux autres températures de vieillissement (60 °C et 40 °C). En revanche, nous voyons apparaître une composante de type « silice polymérisée » dans ces différents spectres de poudres vieilles (repérée par (\*) sur les spectres). Il est possible qu'une repolymérisation prenne place dans les parties les plus vieilles de la couche altérée.

\*. degré d'altération vérifié par RMN MAS de l'aluminium (annexe I, p. 279, fig. I.1(a))

†. cf paragraphe 3.1.5, p. 102

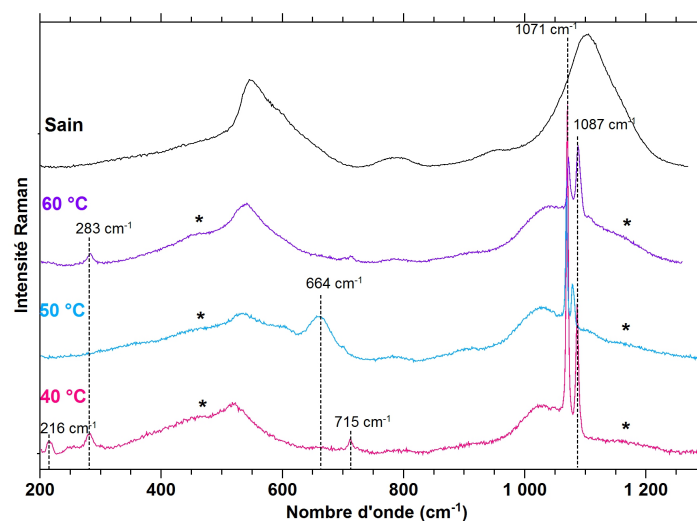


FIGURE 3.34 – Spectres Raman du verre **A** sain et de la poudre de verre altérée « à cœur » à différentes températures de vieillissement (60 °C / 50 °C / 40 °C, 85 % HR). Les spectres sont normalisés à l'aire sous les courbes. (\*) : composante « silice polymérisée ». Les pics très fins sont attribués à de la calcite et à des phases mixtes Ca, Na, C de type pirssonite (cf annexe G, p. 275, fig. G.1), et celui centré autour de 664 cm<sup>-1</sup> à des espèces silicatés très dépolymérisées.

Nous menons des expériences de RMN avec le noyau <sup>29</sup>Si à partir de ces poudres altérées pour l'évaluation quantitative des différentes unités Q<sup>n</sup> au sein de la matière altérée. Le spectre <sup>29</sup>Si obtenu par CPMG avec notre poudre altérée « à cœur » à 40 °C est présenté figure 3.35(a) (courbe rose). Contrairement à nos acquisitions Raman, ces expériences ne mettent pas en évidence de silice polymérisée. Au contraire, la bande des espèces Q<sup>4</sup> diminue fortement au profit des espèces dépolymérisées Q<sup>3</sup> et Q<sup>2</sup>. La contribution des espèces Q<sup>1</sup> apparaît quant à elle négligeable. Le déplacement de la bande principale autour de -93 ppm vers les plus grands déplacements chimiques serait lié à la substitution des alcalins au sein des unités Q<sup>3</sup> par les protons, par analogie avec notre attribution des différentes contributions au spectre <sup>29</sup>Si de la poudre vieillie à 80 °C\*. Contrairement au spectre obtenu à partir de la poudre vieillie à 80 °C (courbe orange sur la figure 3.35(a)), nous visualisons seulement le déplacement de la bande principale avec un vieillissement à 40 °C et non pas son élargissement. Selon nos attributions, la contribution des unités Q<sup>3</sup> liées aux éléments modificateurs serait minoritaire par rapport à celle des Q<sup>3</sup> comprenant un groupement silanol dans la poudre vieillie à 40 °C. Notons que ces observations sont également valables pour la poudre vieillie à 60 °C et 50 °C (spectres <sup>29</sup>Si non présentés). Elles sont cohérentes avec l'extraction d'une plus importante proportion d'alcalins et d'alcalino-terreux par un vieillissement réalisé à plus basse température.

\*. cf paragraphe 3.1.5, p. 103

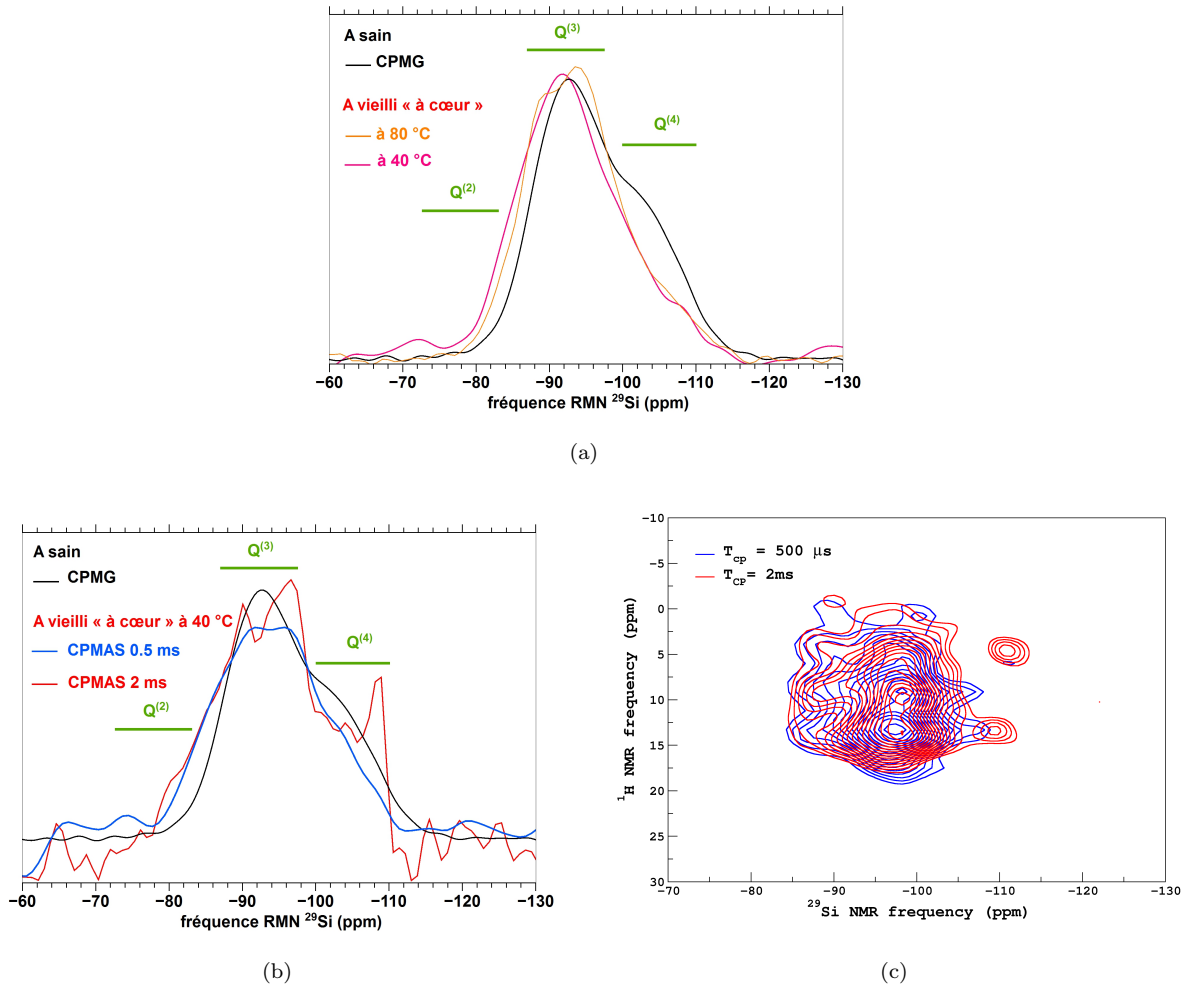


FIGURE 3.35 – Spectres RMN de la poudre de verre **A** vieillie « à cœur » (a)  $^{29}\text{Si}$  MAS de la poudre vieillie à 80 °C et à 40 °C (85 % HR) (b)  $^{29}\text{Si}$  CPMAS de la poudre vieillie à 40 °C (85 % HR) pour deux temps de contact ( $T_{\text{CP}}$ )  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  et (b) séquence HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  de la poudre vieillie à 40 °C (85 % HR) pour les deux temps de contact.

Par ailleurs, contrairement à 80 °C, nous parvenons à réaliser un transfert de polarisation efficace des spins nucléaires du proton vers ceux du silicium avec ces poudres altérées. Les spectres CPMAS  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  obtenus à partir de la poudre vieillie à 40 °C, et avec deux temps d'échange (0.5 ou 2 ms), sont reportés sur la figure 3.35(b). Les contributions des espèces  $Q^3$  et  $Q^2$  sont observées avec le temps d'échange le plus court (courbe bleue). Sur ce spectre, nous visualisons la contribution des espèces  $Q^3$  liées aux éléments modificateurs selon l'attribution que nous avons détaillée précédemment. Cela suggère une proximité directe de ces unités avec les espèces hydratées, et un transfert d'aimantation particulièrement efficace entre elles. L'augmentation du temps d'échange, qui permet de réaliser des transferts entre des protons et des silicium plus éloignés entre eux, tend à confirmer cette hypothèse puisque les deux contributions apparaissent désormais clairement sur la courbe rouge avec la prédominance de celle que

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

nous associons aux unités  $Q^3$  liés aux alcalins ou alcalino-terreux. Sur ce même spectre, nous visualisons un pic relativement fin autour de  $-109$  ppm que nous rapprochons d'espèces  $Q^4$ . Comme cela a été mentionné précédemment, cette contribution apparaît très minoritaire sur le spectre CPMG en comparaison de la proportion des unités  $Q^3$  et  $Q^2$ . La finesse de ce pic n'est pas habituelle dans le matériau vitreux et se rapproche étonnamment de signatures de structures cristallines de type cristobalite, pour laquelle nous trouvons référencé le même déplacement chimique [30]. Nous confirmons que ce pic fin à  $-109$  ppm n'est pas un artefact de l'expérience avec les acquisitions réalisées suivant la séquence HETCOR  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  pour des mêmes temps d'échange magnétiques. L'augmentation du temps d'échange jusqu'à 2 ms fait bien apparaître la contribution autour de  $-109$  ppm que nous visualisons figure 3.35(c) sur l'axe des déplacements chimiques  $^{29}\text{Si}$  et qui est corrélée aux déplacements associés à la fois à l'eau moléculaire et aux groupements silanols (autour de  $+5$  ppm et  $+14$  ppm respectivement sur l'axe des déplacements chimiques  $^1\text{H}$ ). Cette carte bidimensionnelle met en outre en évidence la proximité des différentes espèces hydratées majoritaires que nous identifions, à savoir l'eau moléculaire et les groupements silanols, avec les espèces  $Q^3$ .

Le spectre MAS  $^{23}\text{Na}$  de la poudre altérée « à cœur » à  $40^\circ\text{C}$  est présenté figure 3.36 et comparé au signal MAS  $^{23}\text{Na}$  du verre sain et de la poudre altérée « à cœur » à  $80^\circ\text{C}$ . L'unique contribution observée sur le spectre de la poudre vieillie à  $40^\circ\text{C}$  est attribuée au sodium présent au sein même de la couche hydratée. Il est symétrique et légèrement déplacé vers les hautes fréquences, tandis qu'il apparaît élargi en comparaison du signal de la poudre altérée à  $80^\circ\text{C}$ . Ces observations suggèrent un environnement plus symétrique du cation modificateur au sein de la couche hydratée et l'augmentation de sa distance moyenne avec l'oxygène du fait de la présence d'espèces hydratées dans son environnement proche, comme cela a été explicité dans l'étude menée à  $80^\circ\text{C}$ \*. D'autre part sa forme lorentzienne semble très inhabituelle pour de tels échantillons. Elle pourrait indiquer une plus grande mobilité du sodium au sein de la couche altérée.

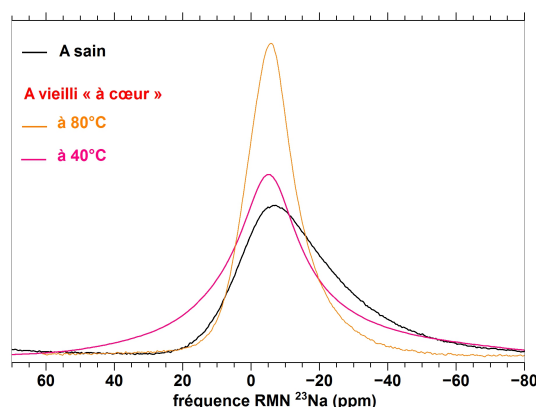


FIGURE 3.36 – Spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  de la poudre de verre **A** saine et vieillie « à cœur » à  $80^\circ\text{C}$  ou  $40^\circ\text{C}$  (85 % HR). Les spectres sont normalisés à l'aire sous les courbes.

\*, cf paragraphe 3.1.5, p. 106

Des expériences en écho de spin et en polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{23}\text{Na}$  devraient être menées pour tenter de comprendre la différence sur la largeur du signal selon la température de vieillissement d'une part, et faire apparaître les contributions des phases sodiques néo-précipitées que nous caractérisons à la surface des plaquettes vieilles d'autre part.

Sur la base de ces différents résultats structuraux, nous mettons en évidence la présence d'une eau très liée au sein de la couche altérée, et nous supposons l'existence de différents types d'environnements chimiques pour les groupements silanols selon qu'ils sont à proximité directe d'éléments modificateurs ou non. Dans notre proposition de configurations structurales figure 3.37, donnée avec l'ion  $\text{Na}^+$ , les deux types de groupements silanols que nous mettons en évidence par RMN  $^1\text{H}$  sont distingués : le type I en interaction directe avec un élément modificateur ou le type II. Les premiers seraient ceux visualisés autour de +14 ppm sur le spectre RMN MAS  $^1\text{H}$ , alors que les seconds sortiraient autour de +10 ppm.

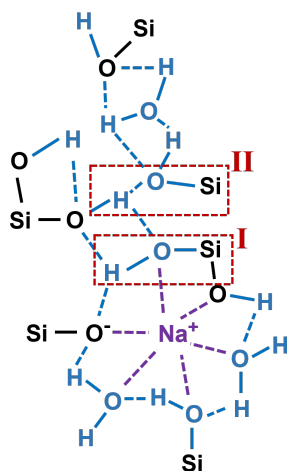


FIGURE 3.37 – Configurations structurales possibles de la couche altérée développée par vieillissement accéléré du verre **A** à 40 °C, 85 % HR, distinguant deux types d'environnement chimique pour les groupements silanols (I et II).

La configuration représentée ici se serait formée consécutivement à la pénétration de sept molécules d'eau, conduisant à la libération d'un ion  $\text{Na}^+$  et d'un ion  $\text{OH}^-$ , non représentés, à la rupture de trois ponts  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , et à la fixation de trois molécules d'eau par liaisons H (dont deux sont coordonnées à un ion  $\text{Na}^+$ ).

### 3.2.6 Synthèse

Les couches altérées développées sur le verre alcalin mixte **A** consécutivement à un vieillissement accéléré mené à 60 °C, 50 °C ou 40 °C (85 % HR) présentent un comportement physico-chimique et une organisation structurale à l'échelle atomique relativement similaires. Contrairement à 80 °C, elles n'évoluent pas significativement après la sortie d'enceinte. Nos résultats montrent en effet des couches altérées :

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

---

- se recouvrant de dépôts de précipités au cours du vieillissement accéléré. Lorsque les épaisseurs altérées atteignent plusieurs microns, il se forme une couche continue de précipités d'épaisseur irrégulière à la surface des couches altérées. Les dépôts sont formés majoritairement de carbonates de calcium et de sodium,
- fissurées lorsque leur épaisseur est au moins supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . La desquamation se produit dans la région de l'interface avec le verre sain. Les écailles formées, d'environ 100  $\mu\text{m}$  de côté, sont peu soulevées,
- contenant une importante proportion d'espèces hydratées très liées (de l'ordre de 10 % m.), à la fois sous la forme d'eau moléculaire et de groupements silanols,
- dont la composition chimique est très fortement appauvrie en calcium et en magnésium (non expliqué par les précipités pour Mg). L'appauvrissement en sodium est limité, il n'excède pas 40 %. Par ailleurs, nous n'observons pas d'appauvrissement en potassium,
- dont la microstructure apparaît homogène à l'échelle du MEB,
- dont le réseau silicaté est majoritairement dépolymérisé,
- au sein desquelles nous pensons distinguer deux types de distribution d'environnement chimique pour les groupements silanols selon qu'ils sont ou non en interaction directe avec des alcalins,
- présentant un caractère partiellement soluble lorsqu'elles sont formées à 40 °C ou 60 °C\*.

Comme à 80 °C, la cinétique de l'altération atmosphérique à 40 °C va en s'accéléralant dans la durée de nos expériences. Cette observation témoigne du comportement non arrhénien de l'altération atmosphérique, qui met en jeu différents processus élémentaires activés thermiquement. En approximant une progression linéaire de l'altération en fonction du temps, nous obtenons une vitesse voisine de 6  $\mu\text{m}/\text{j}$  à 80 °C (85 % HR) et de 24  $\text{nm}/\text{j}$  à 40 °C (85 % HR). Ces vitesses sont calculées à partir des épaisseurs altérées obtenues pour nos expériences de vieillissement les plus longues à chacune des deux températures (6 jours à 80 °C et 9 mois à 40 °C). De façon très intéressante, la comparaison de ces deux vitesses, à 80 °C et à 40 °C, montre que le processus global de l'altération est fortement activé thermiquement.

---

\*. les tests d'immersion n'ont pas été menés pour la température de 50 °C

### 3.3 Proposition de mécanisme pour l'altération atmosphérique du verre A

Nous dressons dans le tableau 3.13 un récapitulatif des principales propriétés physico-chimiques et structurales des couches altérées développées en condition atmosphérique sur le verre **A**, aux différentes échelles. Elles sont différenciées et mises en regard pour les températures de vieillissement de 80 °C et de 40 °C.

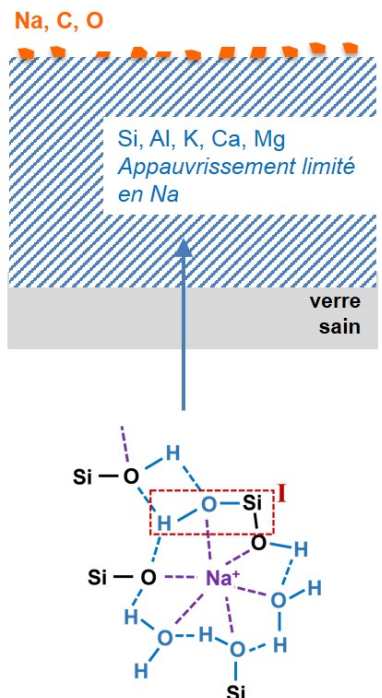
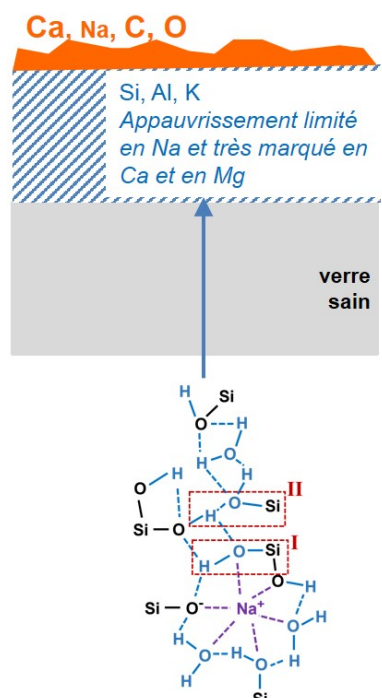
	80 °C	40 °C
<b>Macro</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ absence de dépôts de précipités à l'issue du test de vieillissement et apparition limitée de carbonates de Na, progressivement après le vieillissement accéléré</li> <li>◆ fissuration et desquamation dans la région de l'interface avec le verre sain</li> <li>◆ écailles peu adhérentes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ formation de carbonates de Ca et de Na (Ca principalement), au cours du vieillissement accéléré</li> <li>◆ fissuration et desquamation dans la région de l'interface avec le verre sain</li> <li>◆ écailles plus fortement adhérentes</li> </ul>
<b>Micro</b> ... <b>Nano</b>	<p>microstructure après l'évolution sous atmosphère ambiante du verre vieilli à 80 °C, sur quelques mois :</p> 	<p>microstructure à 40 °C et après l'évolution sous atmosphère ambiante du verre vieilli, sur quelques mois :</p> 

Tableau 3.13 – Comparaisons des propriétés physico-chimiques et structurales des couches altérées du verre **A** développées à 80 °C ou à 40 °C (85 % HR)

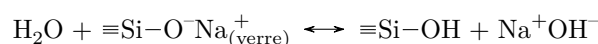
### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

Une différence majeure entre les couches altérées développées à 80 °C et à plus basse température, à 85 % HR, réside dans leurs proportions respectives en éléments modificateurs. À 80 °C, l'extraction partielle des ions  $\text{Na}^+$  de la couche altérée, après le vieillissement accéléré, se traduit par la précipitation des sels sodiques à la surface. À 40 °C, l'extraction partielle des ions  $\text{Na}^+$  et celle massive des ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la couche altérée, au cours du vieillissement accéléré, engendre quant à elle le développement d'une couche continue de précipités à la surface.

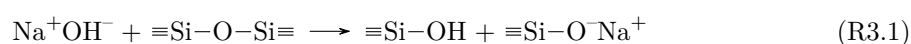
Ces couches silicatées dépolymérisées et fortement transformées par rapport au verre sain sont par contre systématiquement enrichies en espèces hydratées ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SiOH}$ ) très liées, les ions  $\text{Na}^+$  se trouvant en contact direct avec elles d'après nos expériences de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{23}\text{Na}$ . Nous considérons ainsi être en présence d'une **phase hydratée solide**, homogène à très petite échelle. La nature de l'interface entre cette phase hydratée et le verre sain reste une question ouverte\*. C'est à l'intérieur de cette phase que la chimie de l'altération se produirait et non au sein d'une phase aqueuse. Par l'emploi du terme **phase hydratée solide**, nous différencions ces couches altérées d'un gel<sup>†</sup>, correspondant à une couche transformée « imbibée » d'une eau liquide.

Sur la base de ces différents résultats, nous proposons l'enchaînement des processus élémentaires suivants comme étant à l'origine du développement des couches altérées dans nos conditions expérimentales d'altération atmosphérique :

- (a) Chimisorption des molécules d'eau à la surface du verre et formation d'un film de l'ordre du nanomètre (environ 2 nm à 85 % HR ou environ 6 couches de molécules d'eau [31]),
- (b) Diffusion de l'eau moléculaire dans les interstices du réseau silicaté,
- (c) Dissociation des molécules d'eau sur les ONP selon la réaction acido-basique (R1.2) :



- (d) Dépolymérisation du réseau selon la réaction d'hydrolyse :



À 80 °C en particulier, nous supposons que le processus (d) se produit très rapidement après (c), l'hydrolyse du réseau silicaté étant prédominante à température élevée [32]. Un nouveau site  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$  serait donc généré à l'issue de (d). Ces sites conduiraient ainsi à la « fixation » d'un grand nombre de molécules d'eau sous la forme de groupements silanols. La dépolymérisation du réseau selon ce schéma accentuerait la pénétration de l'eau moléculaire capable de se lier par liaisons hydrogène aux groupements silanols et augmenterait le nombre de ONP accessibles, ce qui pourrait expliquer l'augmentation au cours du temps de la cinétique de l'altération. Dans notre hypothèse mécanistique, la plupart des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  libérés par (c) n'auraient pas le temps d'être complètement solvatés par les molécules d'eau avant leur consommation selon (d), en lien avec le caractère fortement lié de l'eau présente dans cette phase solide. Ceci expliquerait le fait que nous n'observons pas de changement de composition dans la masse

\*. cf paragraphe 1.2, p. 15

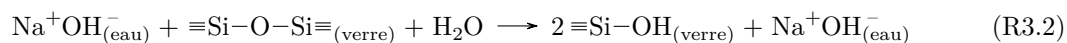
†. terme couramment employé pour décrire les couches altérées formées en milieu immergé, cf paragraphe 1.2.2, p.19



### 3.3. PROPOSITION DE MÉCANISME POUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DU VERRE A

de la couche altérée, par rapport au verre sain, hormis l'importante proportion d'eau, ni de carbonates sodiques se former à la surface du verre durant le vieillissement à 80 °C.

Remarquons que (c)+(d) équivaut à la réaction d'hydrolyse catalysée par les ions hydroxydes qui est couramment rapportée en milieu immergée (d) :



La principale différence dans notre proposition de mécanisme, par rapport à ce qui se passe en milieu immergé, réside dans le fait que l'étape (d) est extrêmement rapide à 80 °C par rapport à la solvation des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Le site  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$  est ainsi (ré-)généralisé avant que les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  ne s'accumulent en phase liquide. En milieu immergé au contraire, ces ions sont solvatés en phase liquide et extraits du verre.

Nous supposons qu'à une température moindre, le ralentissement du processus (d), fortement activé thermiquement, laisse le temps aux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  libérés dans (c) d'être solvatés au sein de l'eau liée. Ceci expliquerait le fait que leur extraction de la couche altérée est effective au cours des vieillissements menés à 60 °C ou à plus basse température.

La notion d'eau liée, qui émerge de notre étude de la couche altérée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$ , FTIR en transmission et thermogravimétrie, est difficile à définir. Dans nos résultats, il peut s'agir à la fois de groupes hydroxyles et d'eau moléculaire structurale, comme dans des phases minérales hydratées telles que les hydrates ou les argiles. Nous nous attendons alors à ce que cette eau contribue aux signaux d'élongation O-H à basse fréquence en IR, et à la perte de masse à haute température en ATG. Il peut s'agir aussi d'une eau interfaciale, adsorbée à la paroi d'une texture de nano- ou microporosité, ainsi que de l'eau confinée à l'intérieur de ces nanopores. Les propriétés de cette eau, sa réponse aux spectroscopies comme ses propriétés physico-chimiques à proprement parler, ne sont pas bien connues mais il est largement admis qu'elles sont différentes de celles de l'eau liquide [33]. Des résultats expérimentaux et des simulations montrent que l'eau interfaciale, définie par une à trois couches moléculaires adsorbées sur une paroi hydrophile (typiquement la silice), est très peu mobile [33, 34]. La transition entre une eau de type interfaciale, et une eau de type liquide (*bulk* en anglais), est située autour de 2 nm de taille de pores. La densité et la structure de cette eau ne sont pas clairement établies, mais ne sont pas celles de la glace. Des simulations de dynamique moléculaire, portant sur de l'eau confinée dans des pores aux parois neutres (non chargées), ont montré que la constante diélectrique de cette eau était très significativement abaissée, de l'ordre de 50%. Avec des parois chargées, la baisse serait encore plus forte [35]. Cela signifie que le pouvoir solvant de cette eau, vis-à-vis des ions, est plus faible. Cette propriété, ainsi que le caractère peu mobile de cette eau, contribuent aux phénomènes de l'altération atmosphérique et peuvent expliquer une partie de nos observations « inattendues », comme la structure particulière de la couche hydratée et le piégeage des alcalins.

Au sein de la couche hydratée se trouve également de l'eau faiblement liée en proportion non négligeable comme le montrent nos mesures ATG. Nous pouvons nous interroger sur le rôle de cette eau qui se trouve possiblement sous la forme d'eau condensée au sein de la porosité interne de la couche altérée par effet de pression capillaire. En effet, au cours du vieillissement, la dépolymérisation du réseau silicaté

### CHAPITRE 3. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE ALCALIN MIXTE

---

induit très certainement le développement d'une nano- voire d'une microporosité. Bien que dans ce travail nous n'avons pu l'évaluer, elle est suggérée par l'augmentation de la vitesse de pulvérisation au sein des couches altérées lors des études par Tof-SIMS\*, par leur observation au MEB (fig. 3.5 et 3.26), que ce soit en mode électrons secondaires ou rétrodiffusés, ou encore par les analyses EDX qui ne bouclent pas à 100 %.

Nous estimons le diamètre de pore maximal entièrement rempli par de l'eau condensée à 80 °C, 85 % HR, à environ 14 nm en supposant des pores sphériques : 10 nm d'après la loi de Kelvin† [36], et environ 4 nm d'eau chimiquement adsorbée à la surface intérieure des pores [31]. À la surface des pores, les toutes premières couches d'eau adsorbées (environ 1 nm) présenteraient le comportement de type *ice-like* du film interfacial comme il est décrit à la surface du verre‡. Aussi nous considérons que seuls les pores de diamètre supérieurs à 2 nm peuvent se remplir d'une eau présentant les propriétés de diffusion et de solvatation d'une eau liquide, conformément aux simulations de dynamiques moléculaires de la référence [34]. La solvatation des cations pourrait prendre place passée cette taille critique de pores, très certainement atteinte après les premiers stades de l'altération atmosphérique. Dans cette hypothèse, au cours du vieillissement à 80 °C, des ions Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> libérés par le processus (c) pourraient être solvatés au sein de l'eau de nanoporosité. Dans ce cas, l'évaporation de l'eau mobile sous atmosphère ambiante se traduirait par l'efflorescence de sels alcalins évaporitiques. Leur apparition progressive pourrait être liée à des effets limitants de diffusion et de capillarité [37]. Cependant, une importante quantité d'eau s'évapore rapidement lors de la descente en température et en hygrométrie dans l'enceinte climatique et par équilibrage avec l'atmosphère ambiante à la sortie de l'enceinte. Or, cette évaporation ne s'accompagne pas de l'apparition des sels dans la même proportion. Ceux-ci apparaissent très progressivement. D'après ces observations, il est probable que la solvatation des ions Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> libérés par (c) se produise après le vieillissement accéléré, lorsque le processus (d) est fortement ralenti.

Quoiqu'il en soit, la proportion limitée d'ions Na<sup>+</sup> extraits de la couche altérée après le vieillissement accéléré à 80 °C (moins de 30 % au bout de 6 mois) tend en tout cas à montrer qu'une quantité limitée d'ions Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> sont effectivement solvatés dans les pores de la couche altérée, que cette solvatation se produise au cours ou après le vieillissement accéléré.

Avec un vieillissement réalisé à 40 °C, la proportion de sodium extraite de la couche altérée est légèrement plus importante en comparaison d'un vieillissement conduit à 80 °C (40 % avec un vieillissement de 9 mois). D'autre part, nous mettons en évidence une plus grande mobilité du sodium au sein de la couche altérée par des tests d'immersion d'une très courte durée.

Cette proposition de mécanisme est donnée avec le cation Na<sup>+</sup>. Il s'agit en effet de l'élément dont nous avons sondé l'environnement chimique proche par RMN, tandis que nous observons son extraction partielle effective de la couche altérée. L'extraction de l'ion K<sup>+</sup> au contraire n'est pas mise en évidence, et ce quelle que soit la température de vieillissement employée. Cet ion est présent en moindre concentration que Na<sup>+</sup> dans la composition du verre **A** (4.98 % vs 7.58 % at.). Comme nous le décrivons par la

---

\*. cf paragraphe 2.4.3.1, p. 59

†.  $d_{max} = \frac{-4V_m\sigma}{RT \ln \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)}}$  avec  $\sigma$  la tension superficielle à l'interface eau liquide-air voisine de 64 mN.m<sup>-1</sup> à 80 °C

‡. cf paragraphe 1.1.4.1, p. 12

### 3.3. PROPOSITION DE MÉCANISME POUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DU VERRE **A**

suite, les expériences menées dans les mêmes conditions avec le verre potassique montrent son extraction partielle de la couche altérée. Nous rapprochons cette observation de l'effet alcalin mixte décrit en milieu immergé : l'alcalin en moindre concentration diffuserait moins rapidement, quel que soit sa taille (cf paragraphe 1.2.2, p. 18). Le processus (c), écrit avec  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$ , est valable avec le site  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{K}^+$ . L'équilibre du processus (c) est d'ailleurs plus déplacé vers la droite avec l'espèce  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{K}^+$ , cette dernière étant plus basique que  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$ . Par le test d'immersion de quelques minutes de la couche altérée développée à 80 °C, nous extrayons environ 8 % du potassium de la couche altérée sans que soit solubilisé l'élément silicium. Nous en retirons plus de 50 % de la couche altérée développée à 40 °C par le même test. Ces résultats tendent à montrer la libération effective du potassium vis-à-vis des ONP et son piégeage au sein de la couche altérée, sauf à forcer la solvatation par immersion. Cette libération serait beaucoup plus limitée à 80 °C du fait, comme nous le supposons, de la formation très rapide du site  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{K}^+$  selon le processus (d). Le piégeage total sur nos durées d'observation est très probablement lié à la présence des ions  $\text{Na}^+$  en importante concentration, selon un effet alcalin mixte bloquant la diffusion du potassium lié à l'eau.

Quant au calcium, nous n'en mesurons pas d'appauvrissement au sein de la couche altérée développée à 80 °C, même après son immersion en eau milliQ sur une courte durée. En suivant le mécanisme proposé, il est supposé que le processus (c) soit très fortement limité lorsque l'ONP est lié au calcium. Ceci est cohérent avec le caractère moins basique de l'espèce  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Ca}^{2+}$  en comparaison des espèces  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{R}^+$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ ). Nous observons au contraire son extraction massive des couches altérées développées à 60 °C ou en deça. Nous le retrouvons sous forme de calcite et de vatérite à la surface des couches altérées, voire possiblement au sein de phases mixtes sodiques et calciques, jusqu'à former des couches de précipités de plusieurs microns d'épaisseur lorsque les couches hydratées atteignent des épaisseurs de plusieurs microns. L'extraction quasi-totale du Ca, qualifié d'élément stabilisateur dans les verres sodo-calciques et présent en concentration relativement modérée dans la composition verrière **A**, apparaît tout à fait surprenante et reste incomprise dans notre étude. En particulier, l'effet de la température nous apparaît contre-intuitive si nous nous basons sur des considérations thermodynamiques, la solubilité de la calcite diminuant avec l'augmentation de la température [38]. Le comportement différent de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  par rapport à l'ion  $\text{Na}^+$  pourrait être lié à son caractère plus polarisant rendant sa solvatation plus efficace une fois l'étape (c) réalisée.

Il est finalement attendu que sous atmosphère ambiante, tandis que les processus élémentaires de l'altération sont fortement ralentis par rapport aux températures envisagées dans ce chapitre, la couche altérée développée au cours des vieillissements accélérés mûrisse par condensation des groupements silanols (réaction inverse dans (R1.3)). Nos observations sur quelques mois d'évolution à l'ambiante vont bien vers une diminution du taux d'hydratation de la couche altérée (analyses EDX). Des analyses pour des durées plus longues d'évolution pourraient venir confirmer cette hypothèse.

## Bibliographie

- [1] R. Falcone, F. Licenziati, E. F. Orsega, and M. Verità. The dependence of the weathering of soda-lime-silica glass on environmental parameters : A preliminary investigation. *European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 52(1) :23–29, 2011.
- [2] L. Dohmen, C. Lenting, R. O. C. Fonseca, T. Nagel, A. Heuser, T. Geisler, and R. Denkler. Pattern formation in silicate glass corrosion zones. *International Journal of Applied Glass Science*, 4(4) :357–370, 2013.
- [3] L. Gentaz, T. Lombardo, A. Verney-Caron, A. Chabas, C. Loisel, D. Neff, S. Gin, and E. Leroy. Ubiquitous presence of laminae in altered layers of glass artefacts. In *Integrated Approaches to the Study of Historical Glass - IAS12*, volume 8422, pages C1–C8, 2012.
- [4] J. L. Ryan. *The atmospheric deterioration of glass : studies of decay mechanisms and conservation*. PhD thesis, Imperial College - University of London, 1995.
- [5] C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, and G. E. Maciel. Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface. *Journal of the American Chemical Society*, 110(7) :2023–2026, 1988.
- [6] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, and T. Charpentier. Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure : A solid-state NMR investigation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 70(10) :2577–2590, may 2006.
- [7] S. C. Kohn, R. Dupree, and M. E. Smith. Proton environments and hydrogen-bonding in hydrous silicate glasses from proton NMR. *Nature*, 337(6207) :539–541, feb 1989.
- [8] X. Ai, F. Deng, J. Dong, L. Chen, and C. Ye. Stability of layered sodium disilicate during hydration process as studied by multinuclear solid state NMR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(36) :9237–9244, 2002.
- [9] R. K. Iler. *The chemistry of silica*. Wiley, New-York, 1979.
- [10] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa. The structural groups of alkali silicate glasses determined from  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127 :53–64, 1991.
- [11] F. Angeli, D. Boscarino, S. Gin, G. Della Mea, B. Boizot, and J. C. Petit. Influence of calcium on sodium aluminosilicate glass leaching behaviour. *Physics and Chemistry of Glasses*, 42 :279–286, 2001.
- [12] E. Robert, A. Whittington, F. Fayon, M. Pichavant, and D. Massiot. Structural characterization of water-bearing silicate and aluminosilicate glasses by high-resolution solid-state NMR. *Chemical Geology*, 174(1-3) :291–305, 2001.
- [13] S. Rossano and B. Mysen. Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems. In J. Dubessy, M-C. Caumon, and F. Rull, editors, *Raman spectroscopy applied to earth sciences and cultural heritage*, chapter 9, pages 321–328. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy - volume 12, U.K., 2012.

- 
- [14] L. Robinet, C. Coupry, K. Eremin, and C. Hall. The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 :789–797, 2006.
- [15] P. Mcmillan. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 69 :622–644, 1984.
- [16] D. W. Matson, S. K. Sharma, and J. A. Philpotts. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A raman spectroscopic investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58 :323–352, 1983.
- [17] A. Tournie, P. Ricciardi, and P. Colomban. Glass corrosion mechanisms : A multiscale analysis. *Solid State Ionics*, 179(38) :2142–2154, nov 2008.
- [18] L. De Ferri, D. Bersani, P. Colomban, P. P. Lottici, G. Simon, and G. Vezzalini. Raman study of model glass with medieval compositions : artificial weathering and comparison with ancient samples. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(11) :1817–1823, nov 2012.
- [19] H. Ohashi and M. Sekita. Raman Spectroscopic Study of the Si-O-Si Stretching Vibration in Clinopyroxenes. *Journal of the Japan Association of Mineralogical and Petrological Sciences*, 77 :455–459, 1982.
- [20] R. James Kirkpatrick, J.L. Yarger, Paul F. McMillan, Ping Yu, and Xiandong Cong. Raman Spectroscopy of C-S-H, Tobermorite, and Jennite. *Advanced Ceramics Based Materials*, 5 :93–99, 1997.
- [21] L. Robinet, K. Eremin, C. Coupry, C. Hall, and N. Lacombe. Effect of organic acid vapors on the alteration of soda silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :1546–1559, 2007.
- [22] T. Schaller and A. Sebald. One- and two-dimensional 1H magic-angle spinning experiments on hydrous silicate glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 5(1) :89–102, 1995.
- [23] C. Le Losq, G. D. Cody, and B. O. Mysen. Alkali influence on the water speciation and the environment of protons in silicate glasses revealed by 1H MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 100 :466–473, 2015.
- [24] Frédéric Angeli, Olivier Villain, Sophie Schuller, Simona Ispas, and Thibault Charpentier. Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(9) :2453–2469, may 2011.
- [25] S. C. Kohn, M. E. Smith, P. J. Dirken, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, and R. Dupree. Sodium environments in dry and hydrous albite glasses : Improved Na-23 solid state NMR data and their implications for water dissolution mechanisms. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 62(1) :79–87, 1998.
- [26] B. C. Schmidt, T. Riemer, S. C. Kohn, F. Holtz, and R. Dupree. Structural implications of water dissolution in haplogranitic glasses from NMR spectroscopy : Influence of total water content and mixed alkali effect. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 65(17) :2949–2964, 2001.
- [27] F Brunet, Ph Bertani, Th Charpentier, A Nonat, and J Virlet. Application of 29 Si Homonuclear and 1 H-29 Si Heteronuclear NMR Correlation to Structural Studies of Calcium Silicate Hydrates. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :15494–15502, 2004.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [28] D. Kralj, L. Brecević, and A. E. Nielsen. Vaterite growth and dissolution in aqueous solution II. Kinetics of dissolution. *Journal of crystal growth*, 143(3-4) :269–276, 1994.
- [29] R. Bertonecello, L. Milanese, U. Russo, D. Pedron, P. Guerriero, and S. Barison. Chemistry of cultural glasses : The early medieval glasses of Monselice’s hill (Padova, Italy). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 306(3) :249–262, 2002.
- [30] D. R. Spearing, I. Farnan, and J. F. Stebbins. Dynamics of the  $\alpha$ - $\beta$  phase transitions in quartz and cristobalite as observed by in-situ high temperature  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19(5) :307–321, 1992.
- [31] D. B. Asay and S. H. Kim. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :16760–16763, 2005.
- [32] H. Scholze. Chemical durability of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52 :91–103, 1982.
- [33] Y. Wang. Nanogeochemistry : Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chemical Geology*, 378-379(1) :1–23, 2014.
- [34] I. C. Bourg and C. I. Steefel. Molecular dynamics simulations of water structure and diffusion in silica nanopores. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(21) :11556–11564, 2012.
- [35] S. Senapati and A. Chandra. Dielectric constant of water confined in a nanocavity. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(22) :5106–5109, 2001.
- [36] A.W. Adamson and A. P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, wiley 6th edition, 1997.
- [37] J. Peixinho, G. Lefèvre, F. X. Coudert, and O. Hurisse. Water evaporation in silica colloidal deposits. *Journal of Colloid and Interface Science*, 408(1) :206–211, 2013.
- [38] L. N. Plummer and E. Busenberg. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . *Geochimica Cosmochimica Acta*, 46(1974), 1982.

## Chapitre 4

# PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES

## RÉSUMÉ

Les phénomènes associés à l'altération atmosphérique de deux autres compositions de verre d'intérêt pour le patrimoine, une composition potassique notée **P** et une composition sodo-calcique notée **SL**, ont été étudiés selon l'approche expérimentale déjà mise en œuvre pour le verre **A**, basée sur les vieillissements accélérés (paragraphe 4.1). La caractérisation chimique et structurale poussée de la couche altérée a été menée pour la température de vieillissement de 40 °C, par EDX, Tof-SIMS, RMN du solide et Raman. Sur le plan de la cinétique de l'altération (épaisseur altérée pour une certaine durée), de la microstructure et de la structure de la couche altérée, deux compositions ont un comportement similaire (alcalin mixte **A** et potassique **P**), tandis que la composition sodo-calcique **SL** se démarque nettement. Les compositions **A** et **P**, très altérables, développent des couches altérées fortement dépolymérisées, riches en silanols, dont l'appauvrissement en alcalin est seulement partiel (correspondant à des carbonates alcalins observés en surface). La composition **SL**, beaucoup plus durable, montre un comportement plus complexe avec une couche altérée divisée en deux parties : une partie superficielle formée de silice, et une « couche intermédiaire », contenant encore une proportion importante d'alcalins. Par ailleurs, un comportement varié et complexe est observé pour le calcium dans les trois verres. Ces observations permettent de mieux cerner à la fois la spécificité de l'altération atmosphérique et l'influence très importante de la composition du verre, ce qui sera discuté en fin de paragraphe et dans la synthèse générale, après le chapitre 5.

Des expériences de remise en altération ont été menées sur les trois verres pour la température de 40 °C, consistant en une étape de pré-altération, suivie d'une remise en altération avec de l'eau deutérée (paragraphe 4.2.1), ou suivie d'une étape de rinçage par immersion puis remise en altération (paragraphe 4.2.2). Ces expériences ont apporté des résultats très intéressants notamment dans le contexte de la conservation des verres. La remise en altération avec de l'eau deutérée montre la fixation du deutérium essentiellement dans la région de l'interface avec le verre sain. Cette région est donc la plus active chimiquement, la région près de la surface étant plus inerte. La remise en altération, après une étape de rinçage par immersion, montre quant à elle un ralentissement très fort, voire un arrêt, de l'altération atmosphérique. L'apport de ces résultats à notre compréhension des mécanismes, et les pistes qu'ils ouvrent pour la protection des verres, seront là aussi discutés en fin de paragraphe et dans notre synthèse générale.



## 4.1 Effet de la composition : résultats sur les verres SL et P

Nous allons à présent nous intéresser aux compositions sodo-calcique **SL** et potassique **P\***. Ces verres sont vieillis dans des conditions identiques à celles employées pour l'altération du verre **A** (80 °C ou 40 °C, 85 % HR), afin d'étudier l'effet de la composition sur les phénomènes. Les vieillissements à 80 °C sont conduits en enceinte climatique. Ceux à 40 °C sont menés en enceinte climatique pour des durées relativement courtes (jusqu'à quelques semaines), et en boîte hermétique avec une solution saline de KCl en milliQ, placée en étuve, pour des durées de vieillissement de quelques mois<sup>†</sup>.

Comme dans les paragraphes précédents pour la composition **A**, nous présentons successivement les caractérisations morphologiques, chimiques et enfin structurales des couches altérées développées sur les verres **SL** et **P**.

### 4.1.1 Morphologie de la couche altérée

L'efflorescence des sels se produit majoritairement en enceinte de vieillissement à 80 °C pour nos compositions **SL** et **P** d'après nos observations des surfaces altérées à  $t_1$  (fig. 4.1(a) et 4.2(a)), ce qui constitue une différence notable avec le verre **A**.

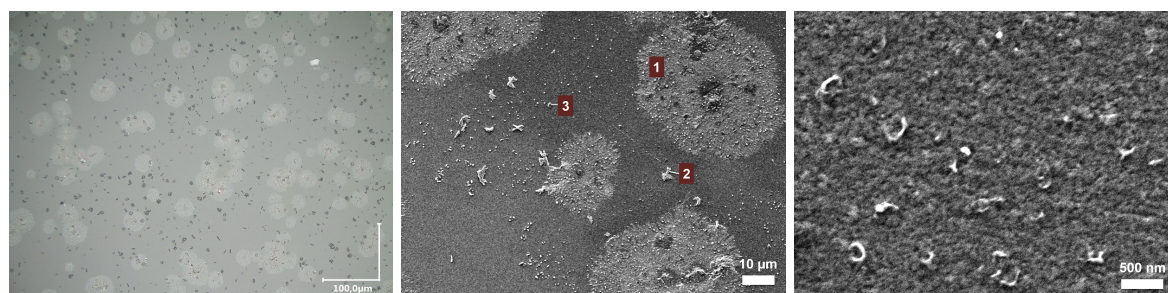
Concernant le verre **SL**, les plaquettes n'apparaissent jamais fissurées après les tests de vieillissement. Après un vieillissement accéléré de 17 jours à 80 °C et alors que l'épaisseur altérée avoisine les 200 nm<sup>‡</sup>, les précipités sont en majorité concentrés au sein d'amas circulaires riches en calcium, en carbone et en oxygène (1) d'après nos analyses EDX. Nous identifions également des cristaux de carbonates de calcium répartis de façon plus éparse (2), ainsi que des cristaux de chlorures de sodium de taille sub-micrométrique très minoritaires et présentant une morphologie circulaire de type (3) (numérotation en rouge sur la figure 4.1(a)). Ces chlorures sont supposés provenir de l'eau d'alimentation de l'enceinte climatique pour le maintien de l'humidité relative à 85 % RH. De nombreux précipités calciques sont également présents après un vieillissement réalisé à 40 °C. Dès quelques dizaines de jours de vieillissement, certains d'entre eux dépassent la centaine de nanomètre (fig. 4.1(b)). Après plusieurs mois de vieillissement, nous identifions de la calcite (4), ainsi que des morphologies allongées de type (5) ou (6) que nous attribuons à des phases mixtes riches en calcium, en sodium, en carbone et en oxygène (numérotation en rouge sur la figure 4.1(d)). En dehors de ces précipités alcalins et alcalino-terreux, la surface des couches altérées nous apparait fortement texturée pour ces deux températures de vieillissement (image MEB de droite sur les figures 4.1(c) et 4.1(d)). Ces observations suggèrent l'occurrence d'une reprécipitation de silice au cours de l'altération.

\*. leur composition respective est reportée dans le tableau 2.3, p. 47

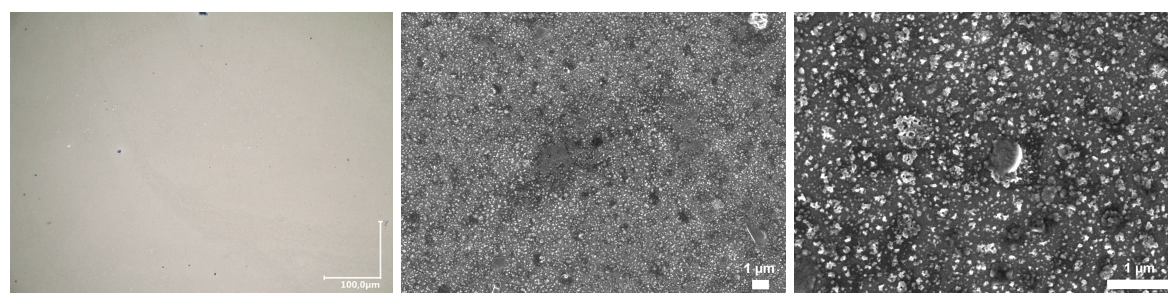
†. pour le raccord entre ces deux dispositifs, enceinte climatique et solution saline, se référer au paragraphe 2.2, p. 52

‡. épaisseur évaluée par observation de la tranche au MEB

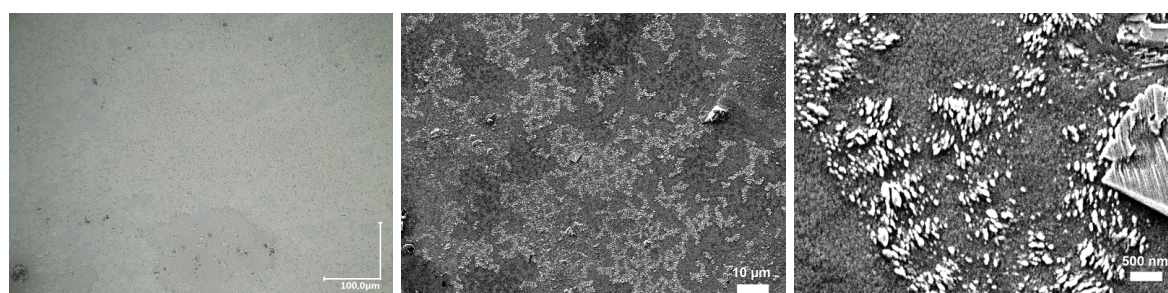
CHAPITRE 4. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES



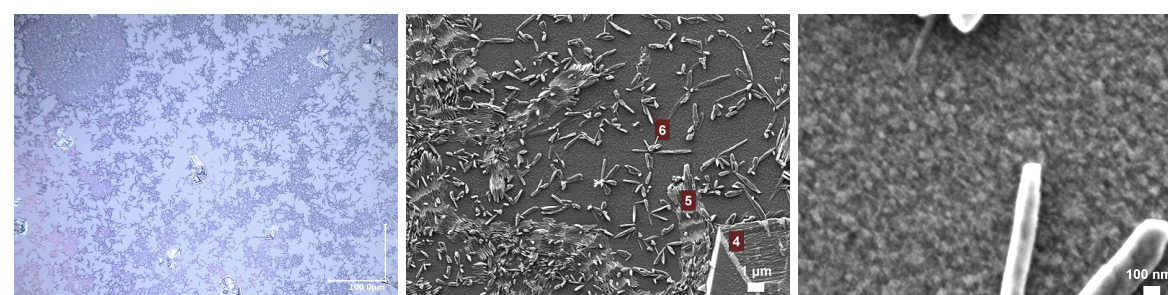
(a) 80 °C, 85 % HR, V17j – enceinte climatique



(b) 40 °C, 85 % HR, V22j – enceinte climatique



(c) 40 °C, 85 % HR, V3m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O



(d) 40 °C, 85 % HR, V6m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O

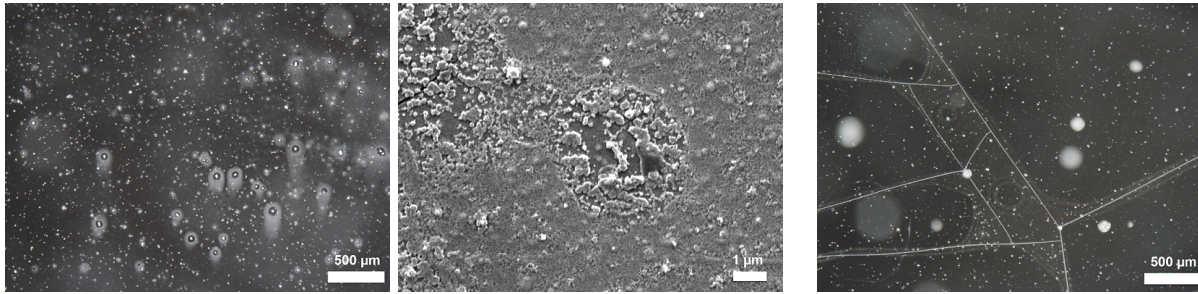
FIGURE 4.1 – États de surface des plaquettes de verre **SL** après vieillissements accélérés. À gauche, images obtenues au microscope optique à  $t_1$  en sortie d'enceinte, au centre et à droite images obtenues au MEB plusieurs jours après  $t_1$ . (©C2RMF, F. Alloteau)

En ce qui concerne le verre **P**, avec un programme de vieillissement conduit à 80 °C durant 24 h,



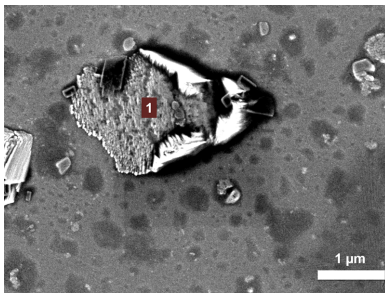
#### 4.1. EFFET DE LA COMPOSITION : RÉSULTATS SUR LES VERRES SL ET P

la surface des plaquettes n'apparaît pas fissurée, mais blanchie par des sels déliquescents (fig. 4.2(a)). Au MEB, nous visualisons une précipitation superficielle. La fissuration de la surface des plaquettes se produit pour des durées de vieillissement accélérés supérieures. Le soulèvement des écailles est observé avec un programme de vieillissement de 72 h (fig. 4.2(b)), comme pour le verre **A** (fig. 3.1(b)). Cependant, les écailles semblent beaucoup plus adhérentes au verre sous-jacent que celles observées avec le verre **A**, tandis que les épaisseurs altérées sont proches \*

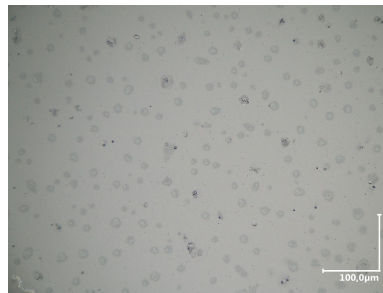


(a) 80 °C, 85 % HR, V24h – enceinte climatique. À gauche image obtenue au microscope optique, à droite image obtenue au MEB quelques heures après  $t_1$ .  
(©C2RMF, F. Alloteau)

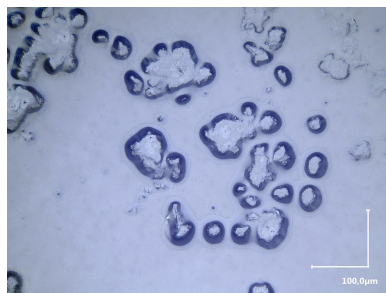
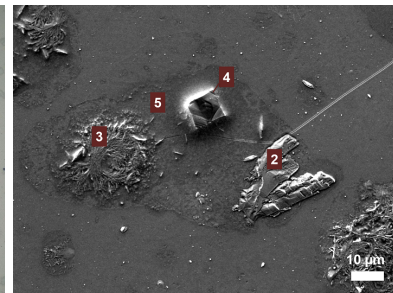
(b) 80 °C, 85 % HR, V72h – enceinte climatique. Image obtenue au microscope optique à  $t_1$ .  
(©C2RMF, F. Alloteau)



(c) 40 °C, 85 % HR, V22j – enceinte climatique. Image obtenue au MEB.  
(©C2RMF, F. Alloteau)



(d) 40 °C, 85 % HR, V3m – boîte avec une solution saline de KCl dans  $H_2O$ . À gauche image obtenue au microscope optique à  $t_1$ , à droite image obtenue au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)



(e) 40 °C, 85 % HR, V6m – boîte avec une solution saline de KCl dans  $H_2O$ . À droite image obtenue au microscope optique à  $t_1$ , au centre et à gauche images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

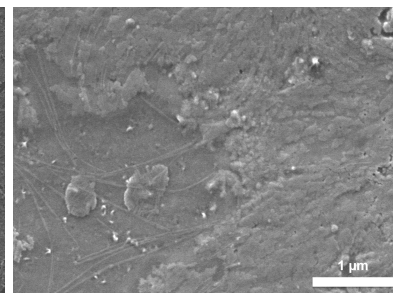
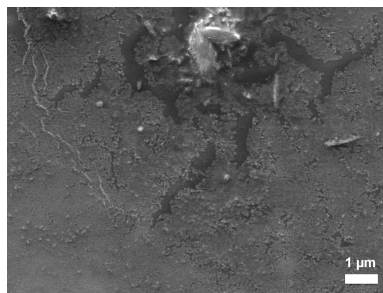


FIGURE 4.2 – États de surface des plaquettes de verre **P** après vieillissements accélérés.

Pour un programme de vieillissement mené à 40 °C, alors que nous évaluons des épaisseurs altérées

## CHAPITRE 4. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES

comparables pour nos verres **P** et **A**\*, les surfaces du premier apparaissent beaucoup moins accidentées en comparaison de celles du second.

Par microscopie optique, nous visualisons à la surface du verre **P** des sels déliquescents (fig. 4.2(d) et 4.2(e)). Au MEB, il apparaît des précipités de morphologies diverses qui semblent pour la plupart auréolés de tâches assombries par contraste topologique (fig. 4.2(d)). Les précipités peuvent être riches en calcium, en carbone et en oxygène (numérotés (1) figure 4.2(c) et (2) figure 4.2(d)), en potassium, en sodium, en calcium, en soufre et en oxygène (3), en potassium, en sodium, en soufre et en oxygène (4). Nous trouvons au sein des zones assombries un fort enrichissement en potassium et en carbone ((5) figure 4.2(d)). Seule la calcite est clairement identifiée à la surface de ces plaquettes. À petite échelle, les surfaces des couches altérées semblent recouvertes de petites cupules aux temps courts de vieillissement (fig. 4.2(c)). Avec l'augmentation de la durée de vieillissement (jusqu'à 6 mois), nous observons une précipitation accrue au niveau de l'extrême surface (fig. 4.2(e)), comparable à celle observée sur les surfaces vieilles à 80 °C (fig. 4.2(b)), bien qu'elle reste limitée par rapport aux surfaces altérées des verres **A** et **SL**. D'autre part, la surface des plaquettes **P** ne se fissure pas jusqu'à une durée de vieillissement de 6 mois contrairement au verre **A**, alors que les épaisseurs altérées sont proches et supérieures au micron\* (fig. 4.6).

Sur la figure 4.3, nous comparons les tranches des plaquettes de verre de nos trois compositions, après avoir subi un même programme de vieillissement accéléré à 40 °C, 85 % HR, durant 6 mois. Les épaisseurs altérées sont relativement homogènes. Pour la composition **SL** cependant, la partie supérieure apparaît accidentée et non homogène (fig. 4.3(b)). Il est difficile de distinguer s'il s'agit d'une précipitation de surface. La couche altérée du verre **P** semble au contraire uniforme (fig. 4.3(c)), mais avec une petite zone de transition au niveau de son interface avec le verre sain.

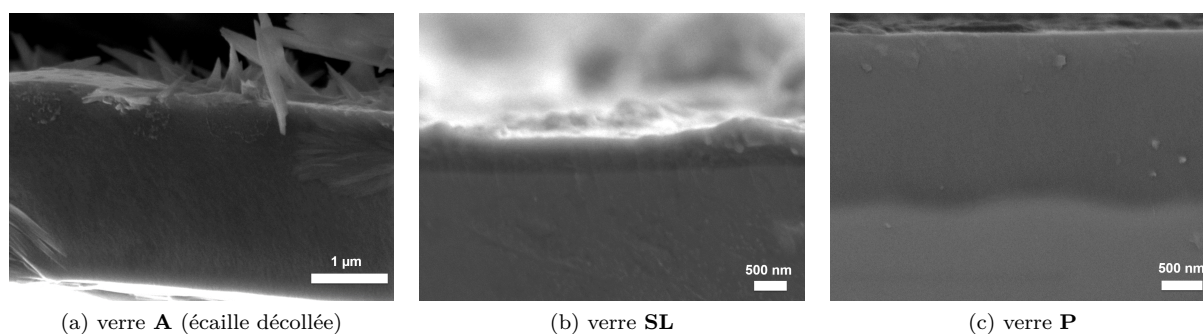


FIGURE 4.3 – Vue sur la tranche des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P** après un vieillissement accéléré conduit à 40 °C, 85 % HR, durant 6 mois (boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O). Vers le haut sur les images, la surface du verre au contact de l'air ambiant. Images obtenues au MEB, (a) et (b) en mode électrons secondaires, (c) en mode électrons rétrodiffusés. (©C2RMF, F. Alloteau)

Des préparations FIB de tranches du verre **SL** altéré à 80 °C ou à 40 °C<sup>†</sup> sont observées au MET. Les couches altérées étant très réactives, nous avons en effet privilégié cette composition qui apparaît la plus

\*. les épaisseurs altérées sont comparées en fonction de la composition dans le paragraphe 4.1.2, p. 146

†. elles sont réalisées depuis la surface de la plaquette vieillie et jusqu'à une profondeur de quelques microns, cf paragraphe 2.4.7, p. 69

stable pour ces caractérisations\*. D'autre part, nous avons fait le choix de programmes de vieillissement relativement courts afin d'observer les premiers temps de l'altération, à savoir 6 jours à 80 °C et 22 jours à 40 °C. Les épaisseurs altérées sont alors de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Quelques images STEM obtenues à partir de ces plaquettes vieilles sont données dans la figure 4.4 (vieillissement à 80 °C) et figure 4.5 (vieillissement à 40 °C). Le contraste de niveau de gris observé en champ sombre sur ces images peut être comparé à celui observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Systématiquement, nous identifions des chlorures de sodium disséminés à la surface des lames (numéroté 1 sur la figure 4.4(a)) et que nous attribuons à un artefact expérimental†.

Sur la tranche de la lame vieillie à 80 °C, nous pensons visualiser trois zones numérotées de 1 à 3 depuis l'interface avec le verre sain comme cela est indiqué sur les figures 4.4(b) et 4.4(c). Les zones 1 et 2 correspondraient à la couche altérée, qui serait donc non uniforme et voisine de 100 nm. La zone 3 est associée à des précipités de surface. La couche altérée semble plus poreuse et/ou appauvrie en éléments les plus lourds par rapport au verre sain. Cela est plus marqué pour la zone 2 que pour la zone 1. De façon plus marginale, nous distinguons également des phases précipitées, non identifiées, entre les zones 1 et 2 (numérotées 4 sur la figure 4.4(c)).

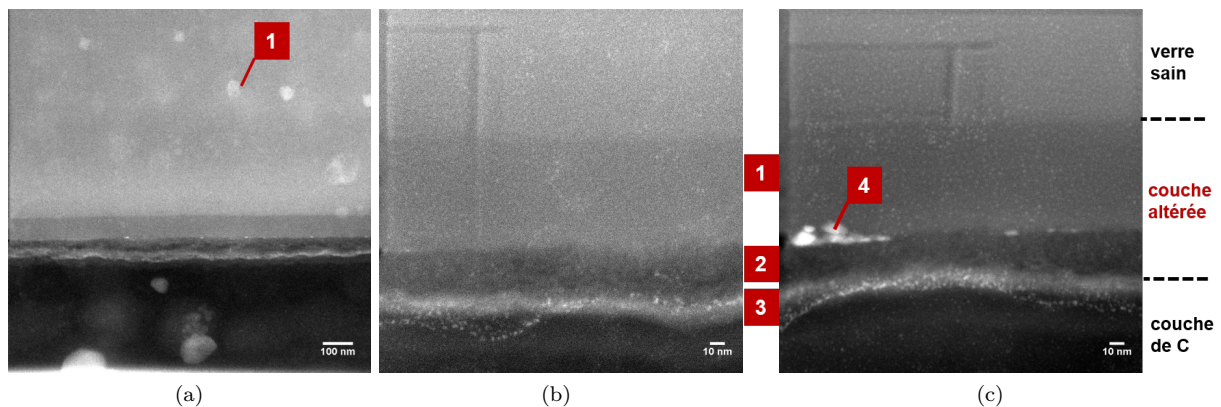


FIGURE 4.4 – Vues sur la tranche d'une plaquette de verre **SL** après un vieillissement accéléré conduit à 80 °C, 85 % HR, durant 6 jours (enceinte climatique). Vers le bas sur les images, la surface du verre au contact de l'air ambiant, recouverte d'une couche de carbone (préparation FIB). Images obtenues au MET (STEM champ sombre). (©IMPMC, N. Menguy)

La plaquette de verre vieillie à 40 °C est métallisée avec une couche de platine superficielle avant sa métallisation au carbone pour la découpe FIB. Cette couche de platine est visualisée par le liseré blanc au-dessus de la couche de carbone sur la figure 4.5. La couche altérée apparaît relativement homogène sur la plupart des zones observées, avec une nanotexture que nous ne différencions pas de celle du verre sain, et d'une épaisseur voisine de 50 nm. En quelques zones cependant, nous visualisons une nanotexture particulière (fig. 4.5(d)). Remarquons que l'interface avec le verre sain peut apparaître plus diffuse en certaines zones (fig. 4.5(d)). Pour autant, cette zone de transition reste limitée à une dizaine

\*. les lames FIB de tranches de plaquettes de verre **A**, altérées à 80 °C, n'ont pas permis de caractériser les couches altérées au MET. Nous supposons que ces lames se sont dégradées très rapidement après leur préparation au FIB

†. ces chlorures ne sont pas observés au MEB immédiatement après la découpe FIB



de nanomètres.

Les analyses chimiques élémentaires par cartographie des échantillons sur les tranches n'ont pas permis de mettre en évidence les modifications chimiques au sein de ces couches altérées de faibles épaisseurs. En effet, nous avons été limités par la fragilité de nos échantillons, qui se déformaient au cours du balayage avec le faisceau électronique, malgré nos précautions quant aux conditions d'analyse \*. Cette déformation ainsi que les marques laissées à la surface de l'échantillon analysé sont visibles sur la figure 4.5(b).

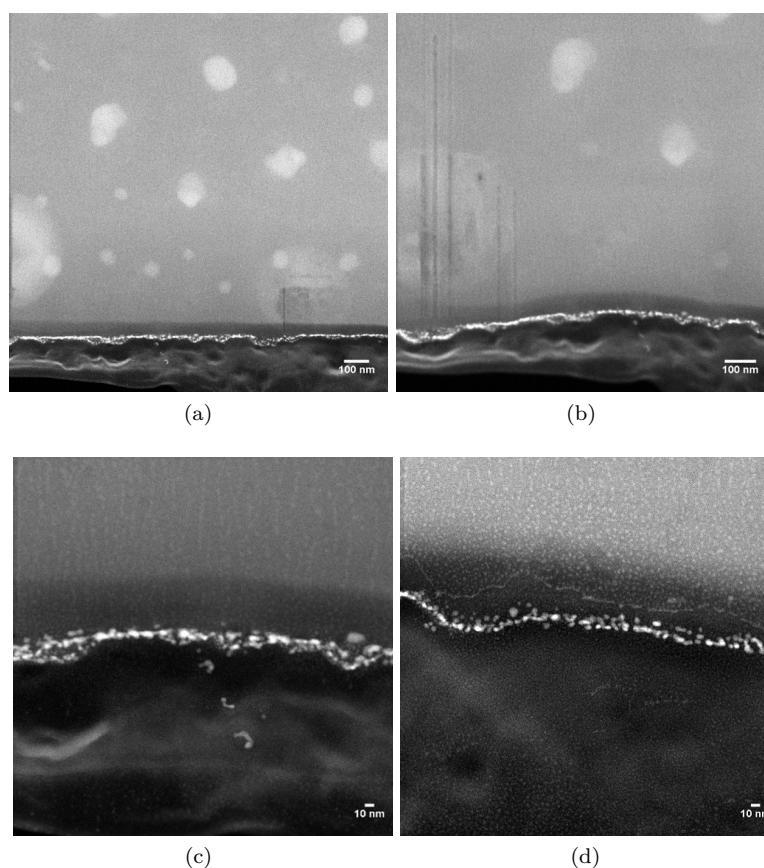


FIGURE 4.5 – Vues sur la tranche d'une plaquette de verre **SL** après un vieillissement accéléré conduit à 40 °C, 85 % HR, durant 22 jours (enceinte climatique). Vers le bas sur les images, la surface du verre au contact de l'air ambiant, recouverte d'une couche de platine et de carbone (préparation FIB). Images obtenues au MET (STEM champ sombre). (©IMPMC, N. Menguy)

#### 4.1.2 Épaisseurs des couches altérées avec la durée de l'altération

Nous reportons dans le tableau 4.1 et sur la figure 4.6 les épaisseurs altérées évaluées pour chacune de nos compositions verrières ayant subi un même programme de vieillissement. Ces épaisseurs ont été

\*. la superficie balayée est de plusieurs centaines de nm<sup>2</sup> avec un courant de très faible intensité. Les analyses sont arrêtées au bout de quelques dizaines de minutes lorsque nous nous rendons compte de la déformation des lames, alors que nous ne comptabilisons qu'une centaine de coups dans le détecteur.

évaluées systématiquement par observation de la tranche des plaquettes altérées au MEB pour les verres **A** et **P**. Concernant le verre **SL**, seule la tranche de la plaquette vieillie 6 mois à 40 °C a été observée au MEB. Les épaisseurs pour un vieillissement de 3 et 9 mois reposent sur une analyse ToF-SIMS. Comme nous l'avons explicité ci-avant, la détermination des épaisseurs altérées au MEB pour cette composition est rendue plus délicate du fait de la précipitation de surface et de la très faible épaisseur de la couche altérée.

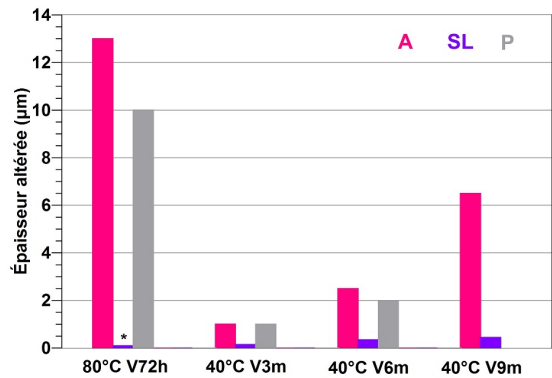


FIGURE 4.6 – Comparaison des épaisseurs altérées selon la composition verrière pour un même programme de vieillissement accéléré. Le vieillissement à 80 °C (85 % HR) est conduit en enceinte climatique, ceux à 40 °C (85 % HR) dans une boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O. Les valeurs numériques des épaisseurs altérées sont reportées dans le tableau 4.1 dont la légende détaille leur méthode de détermination. \* L'épaisseur n'a pas pu être déterminée au MEB, et est estimée inférieure à 100 nm.

	80 °C V72h	40 °C V3m	40 °C V6m	40 °C V9m
<b>A</b>	13 ± 1 μm	1 ± 0.2 μm	2.5 ± 0.2 μm	6.5 ± 0.5 μm
<b>SL</b>	< 100 nm	0.15 ± 0.02 μm	0.35 ± 0.1 μm	0.45 ± 0.1 μm
<b>P</b>	10 ± 1 μm	1 ± 0.2 μm	2 ± 0.2 μm	–

Tableau 4.1 – Épaisseurs altérées ( $e_a$ ) des verres **A**, **SL** et **P** pour un même programme de vieillissement. Le vieillissement à 80 °C (85 % HR) est réalisé en enceinte climatique et ceux à 40 °C (85 % HR) dans une boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O. Les épaisseurs altérées sont déterminées au MEB par observation de la tranche, hormis pour le verre **SL** vieilli 3 mois ou 9 mois à 40 °C (profil ToF-SIMS).

Le verre **SL** résiste le mieux à l'attaque atmosphérique comme attendu. Après 9 mois de vieillissement accéléré à 40 °C (85 % HR), l'épaisseur altérée développée à la surface de ce verre sodocalcique est au moins dix fois moindre que pour le verre **A**. La différence la plus marquée pour ces deux compositions est observée avec un vieillissement réalisé à 80 °C. Nous mesurons en effet une épaisseur altérée au moins cent fois moindre pour la composition **SL** après trois jours de vieillissement accéléré. Les écarts apparaissent

par contre beaucoup moins marqués entre les compositions **A** et **P**.

D'après ces épaisseurs altérées, nous ne mettons pas en évidence l'augmentation de la cinétique de l'altération pour les verres **SL** et **P** à 40 °C (85 % HR). La vitesse de l'altération apparaît au contraire constante sur nos temps d'étude pour ces deux compositions. Ces résultats montreraient ainsi une différence notable avec la composition **A** \*. Ils devront être confirmés par l'observation des tranches au MEB des plaquettes de verre **SL** et **P** vieilles à 40 °C durant 9 mois.

### 4.1.3 Composition et taux d'hydratation des couches altérées développées à 40 °C

Nous évaluons les modifications chimiques des couches altérées des verres **SL** et **P** par l'analyse ToF-SIMS de la surface des plaquettes vieilles, ainsi que par des analyses MEB-EDX de surface. Comme cela a été réalisé précédemment, la mesure des taux d'hydratation par EDX est comparée aux analyses thermogravimétriques des poudres vieilles.

Les profils de composition en profondeur ToF-SIMS des couches altérées développées à 40 °C sont présentés sur la figure 4.7. Nous les comparons aux profils des plaquettes saines polies reportés en annexe J.

**Pour notre composition sodo-calcique SL** et une durée de vieillissement courte, nous observons un appauvrissement en calcium sur une profondeur voisine de l'épaisseur altérée † (fig. 4.7(a)). Il en est de même pour le sodium, mais sur une profondeur moindre. Bien que nous n'ayons pas été en mesure d'identifier les précipités de taille sub-micrométriques à la surface des plaquettes, nous supposons la présence de phases sodiques et calciques. Cela expliquerait l'enrichissement observé au niveau de l'extrême surface pour ces deux éléments et l'appauvrissement corrélé en potassium, en silicium et en aluminium.

Avec l'augmentation de la durée de vieillissement à 3 mois, la perturbation des différents profils s'accroît fortement et nous pensons visualiser maintenant sous le dépôt de carbonates une couche altérée formée de deux parties distinctes, tel que représenté sur le schéma de synthèse relatif au verre **SL** dans le tableau 4.3, p. 4.3.

**La première couche** voisine de 30 nm sous la surface montre des profils du calcium et du magnésium anti-corrélés aux profils du silicium et du potassium. De façon remarquable, nous observons un appauvrissement très marqué en Al tandis que l'intensité de Si y est comparable à celle dans le verre sain. Cette différence suggère une reprécipitation de l'élément silicium dans les premières dizaines de nanomètres. Nous pouvons d'ailleurs l'associer à la texture rugueuse observée à la surface des plaquettes sous les cristaux de carbonates (fig. 4.1(c)).

**La seconde couche** se situe entre 30 nm et l'interface avec le verre sain à 130 nm et sera appelée « couche intermédiaire ». Nous observons la décroissance des intensités ioniques du calcium et du magnésium associée aux carbonates calciques, dont l'épaisseur peut être estimée à 130 nm. La présence des carbonates induit automatiquement la baisse des signaux des éléments du verre. Pourtant, nous observons des signaux Si, K, et Al plus élevés relativement au verre sain. Les ions  $\text{Na}^+$  sont encore partiellement retenus dans cette couche (fig. 4.8(b)).

---

\*. cf fig. 3.28, p. 117

†. voisine de 90 nm d'après ce profil



Notons que l'existence de deux parties au sein de la couche altérée du verre **SL**, développée à 80 °C, 85 % HR, est suggérée par nos observations au MET sur la tranche<sup>‡</sup>. Par MET, nous pensons également distinguer ces deux parties sur quelques zones de la tranche d'une plaquette vieillie 22 jours à 40 °C<sup>§</sup>.

D'autre part, il est intéressant de relever qu'un appauvrissement en alumine peut également être visualisé sur des profils Tof-SIMS de verres industriels, de type verre creux ou verre float, altérés en condition atmosphérique, sur les premières dizaines de nanomètres sous la surface [1, 2]. Rappelons que la composition de ces verres n'est pas très éloignée du verre **SL**. Sur du verre float, lorsque la face altérée sous atmosphère est la face bain, nous observons aussi un appauvrissement en étain sur les premières dizaines de nanomètres sous la surface, en plus de celui en alumine [2]. Cet appauvrissement en étain, visualisé par Tof-SIMS sous la surface, n'est pas exceptionnel\*. Comme celui en alumine, il révélerait une reprecipitation de silice à la surface du verre industriel.

La couche altérée du verre **SL** vieilli 6 mois a une épaisseur de 350 nm environ (tableau 4.1). Il a donc été possible d'estimer sa composition par EDX sur la surface. Ces analyses, qui intègrent les deux parties de la couche altérées, sont reportées dans le tableau 4.2 et montrent un appauvrissement global en sodium voisin de 70 % et la perte quasi-totale du calcium. Notons que ces analyses sont réalisées en dehors des cristaux de carbonates, mais que nous sondons la surface de texture rugueuse associée à de la silice reprecipitée. Ces résultats montrent que la couche altérée est également appauvrie en potassium, avec un appauvrissement global de 50 %.

**Les profils Tof-SIMS du verre P** apparaissent beaucoup moins accidentés que ceux obtenus pour nos deux autres compositions verrières ayant subi un même programme de vieillissement. Ceci est cohérent avec la moindre précipitation observée à la surface de notre verre potassique altéré. Le profil obtenu après un vieillissement de 3 mois à 40 °C est présenté sur la figure 4.7(c). D'après ce profil, l'épaisseur de la couche altérée est estimée à 825 nm environ, en bon accord avec la mesure par MEB ( $1 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ). Nous observons un enrichissement local de sub-surface sur environ 200 nm en potassium et en sodium, ainsi que l'anti-corrélation de leur profil avec ceux des éléments Si, Ca et Mg probablement liée à la présence de précipités sodiques et potassiques de surface (fig. 4.2(d)). Les profils Na et K présentent un appauvrissement graduel et limité depuis une profondeur voisine de 800 nm et jusqu'au point d'inflexion vers 200 nm (fig. 4.8(c)). Remarquons que contrairement aux deux autres compositions, la couche altérée retient une large proportion du calcium, sauf dans sa partie superficielle.

L'extraction d'une partie des alcalins et du calcium est mise en évidence par nos analyses EDX pour la composition **P**. Elles sont reportées dans le tableau 4.2 pour un vieillissement de 6 mois, au cours duquel l'épaisseur de la couche altérée atteint 2  $\mu\text{m}$ , valeur légèrement supérieure à l'épaisseur totale analysée à 15 kV. Notons que ces analyses sont effectuées en dehors des carbonates identifiés. 20 % du potassium, une proportion voisine de sodium et plus de 50 % du calcium sont extraits du verre au cours de l'altération<sup>†</sup>.

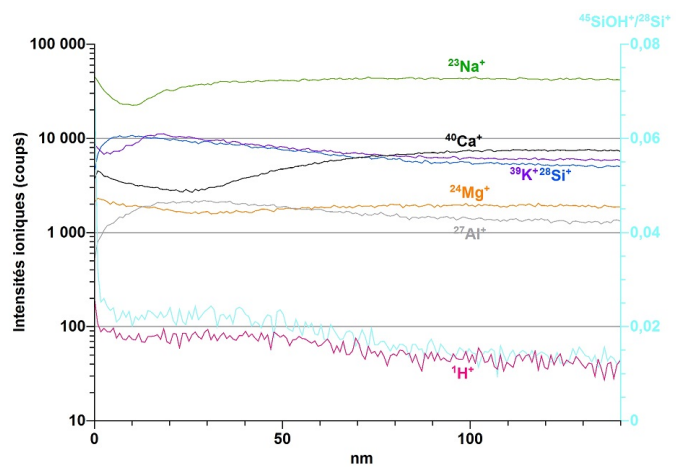
‡. cf paragraphe 4.1.1, p. 145, fig. 4.4

§. cf paragraphe 4.1.1, p. 146, fig. 4.5(d)

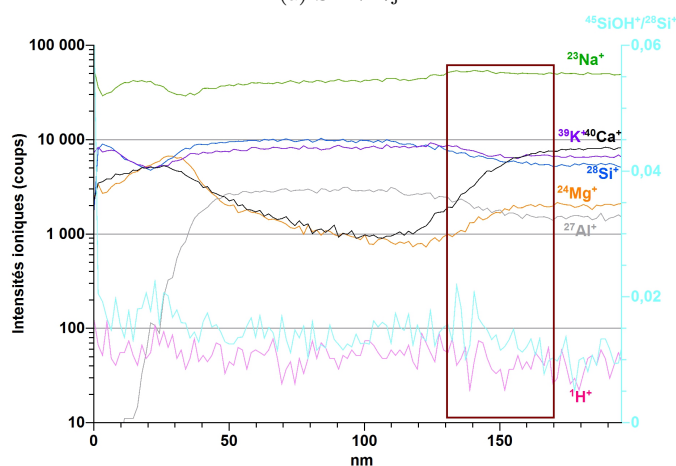
\*. communication orale P. Lehuédé

†. valeur peut-être légèrement sous-estimée du fait de la présence d'une très fine pellicule de précipités (fig. 4.2(e), p. 143)

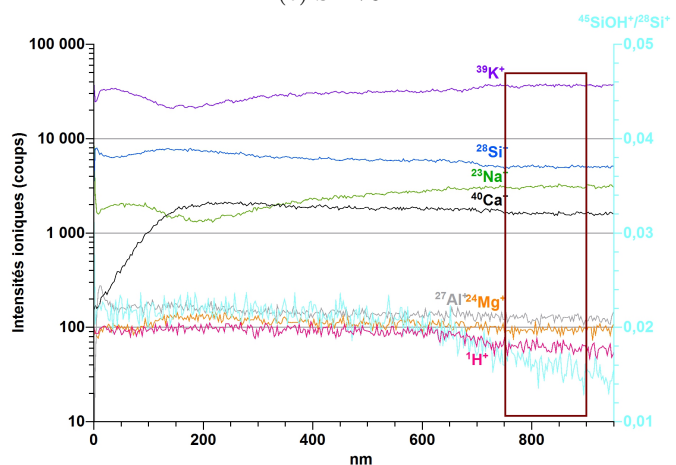
CHAPITRE 4. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES



(a) SL V17j



(b) SL V3m



(c) P V3m

FIGURE 4.7 – Profils de composition en profondeur Tof-SIMS après vieillissement accéléré (40 °C, 85 % HR) du verre **SL** (a) durant 17 jours (b) durant 3 mois, et (c) du verre **P** durant 3 mois (la région de l'interface verre sain–couche altérée après un vieillissement de 3 mois est repérée par le rectangle de couleur bordeaux sur les figures (b) et (c)).

#### 4.1. EFFET DE LA COMPOSITION : RÉSULTATS SUR LES VERRES SL ET P

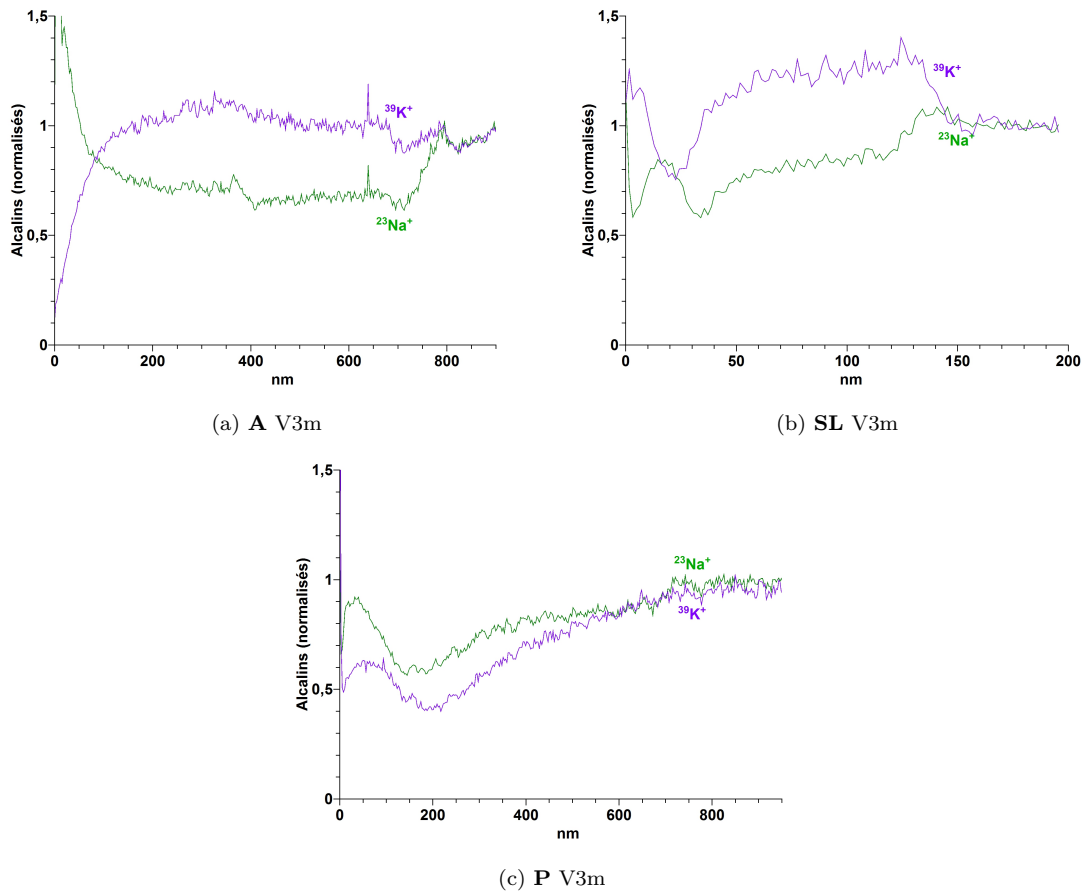


FIGURE 4.8 – Comparaison des profils ToF-SIMS des alcalins normalisés à l'intensité ionique pour les 3 verres répliques, après un vieillissement accéléré à 40 °C, 85 % HR, durant 3 mois.

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O calc.	$\frac{Na}{Si}$	$\frac{K}{Si}$	$\frac{Ca}{Si}$	$\frac{Mg}{Si}$	TH* % m.
<b>SL</b> sain	58.53	12.09	1.57	1.01	23.07	0.94	2.79	58.53	0.52	0.04	0.12	0.07	–
<b>SL</b> V6m 7 kV	66.91	3.66	2.18	0.95	25.68	0.52	0.09	57.15	0.14	0.02	0.003	0.08	8.8
<b>P</b> sain	61.16	1.05	0.11	0.13	27.45	9.33	0.78	61.16	0.04	0.34	0.03	0.004	–
<b>P</b> V6m 15 kV	65.01	0.78	0.09	0.12	26.59	7.13	0.28	57.69	0.03	0.27	0.01	0.003	6.2

Tableau 4.2 – Composition des épaisseurs altérées analysées par EDX à 7 ou à 15 kV des verres **SL** ou **P** respectivement, après vieillissement accéléré (40 °C, 85 % HR, V6m). Les résultats sont reportés en % atomiques normalisés. \*Taux d'hydratation (TH) massique moyen de la couche altérée analysée

Les thermogrammes des poudres **SL** et **P** vieilles « à cœur »\* sont reportés sur la figure 4.9. Nous

\*, poudre de granulométrie 2–5 µm ou 5–10 µm vieillie à 40 °C, 85 % HR, durant 6 mois pour les verres **SL** ou **P**

## CHAPITRE 4. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES

calculons une perte de masse d'eau liée voisine de 11.3 % ou 9.3 % pour la composition **SL** ou **P** respectivement<sup>†</sup>, en cohérence avec les taux d'hydratation mesurés par EDX pour chacune des deux compositions (tableau 4.2). Ces pertes de masse sont proches des 12.4 % précédemment reportés pour la composition **A** et peuvent contenir une contribution minoritaire des précipités hydratés à la surface des couches altérées.

La distribution de la perte de masse entre 150 °C et 500 °C est différente dans les trois compositions, mais la différence est la plus marquée avec la composition **SL**. Pour cette composition, l'essentiel de la perte de masse liée au départ d'eau se produit entre 150 °C et 225 °C (70 % environ de la perte totale). Ce résultat suggère que l'eau présente au sein de la couche altérée **SL** est globalement moins liée que dans les deux autres compositions. D'autre part, la perte de masse associée à la décarbonatation, vers 600 °C, y est supérieure pour la composition **SL**. Nous la trouvons voisine de 7.1 %. Cette information corrobore nos caractérisations chimiques des couches altérées et des phases néoformées : avec le verre sodo-calcique nous estimons une plus grande proportion d'alcalins et d'alcalino-terreux extraits de la couche altérée pour réagir avec le CO<sub>2</sub> de l'atmosphère de vieillissement.

Concernant le thermogramme du verre **P** (courbe grise), la perte de masse associée à la décarbonatation des produits de l'altération apparaît minime. Nous mesurons d'autre part une faible perte de masse avant 150 °C : environ 4 %. Cette poudre est séchée en dessiccateur avant son analyse thermogravimétrique, exactement dans les mêmes conditions que les poudres **A** et **SL** vieilles 6 mois. Cela suggère que la couche altérée du verre **P** possède moins d'eau « libre », sous réserve que cette poudre soit altérée « à cœur ». Ceci peut également être en lien avec une quantité moindre de précipités à la surface de la couche altérée du verre **P**, ces précipités étant par nature hygroscopiques. Des expériences de RMN MAS <sup>27</sup>Al doivent être menées afin de confirmer le degré d'altération de cette poudre.

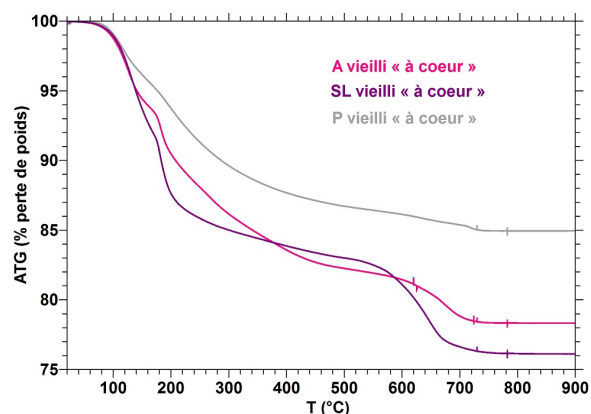


FIGURE 4.9 – Pertes de masse en chauffe des poudres de verre **A** (granulométrie 5–10 μm) et **SL** (granulométrie 2–5 μm) vieilles « à cœur » (40 °C, 85 % HR, V6m).

respectivement. Vieillissement en boîte hermétique avec une solution saline KCl dans H<sub>2</sub>O. Sur les plaquettes de verre ayant subies un même programme de vieillissement,  $e_a \simeq 0.35 \mu\text{m}$  ou  $e_a \simeq 2 \mu\text{m}$  pour les verres **SL** ou **P** respectivement. Le degré d'altération de la poudre **SL** est confirmée par RMN MAS <sup>27</sup>Al, cf annexe I, p. 279, fig. I.1(b). Celui de la poudre **P** n'a pas pu être confirmé.

<sup>†</sup>. perte de masse prise au-dessus de 150 °C et en tenant compte des pertes de masse au-delà de 500 °C, cf paragraphe 2.4.4.1, p. 62

4.1.4 Synthèse intermédiaire sur l'effet de la composition des verres

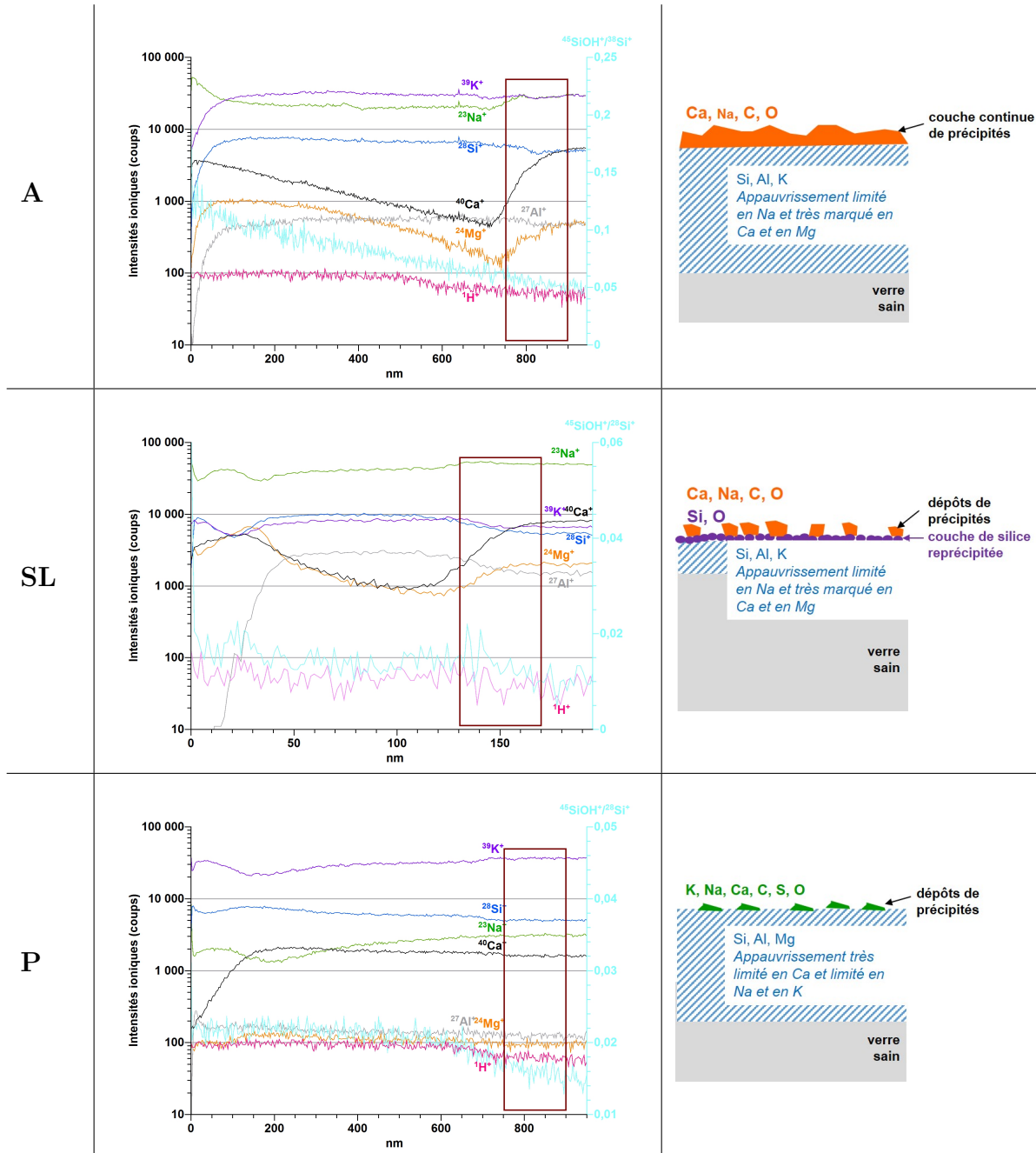


Tableau 4.3 – À gauche, profils de composition en profondeur ToF-SIMS des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P** (la région de l'interface verre sain-couche altérée est repérée par le rectangle de couleur bordeaux). À droite, représentations schématiques de la tranche des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P** depuis leur surface (vers le haut sur les schémas, la surface au contact de l'air). Vieillessement réalisé à 40 °C, 85 % HR, durant 3 mois (en boîte hermétique avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O).

## CHAPITRE 4. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES

---

Nous sommes en présence de trois compositions différentes, dont deux s'altèrent très vite (composition alcalin mixte et composition potassique) et l'autre s'altère beaucoup plus lentement (composition sodocalcique) (fig. 4.6).

Les caractérisations réalisées mettent en avant une forte dépendance du comportement physico-chimique des couches altérées selon la composition verrière. À 80 °C, nous observons la formation de précipités à la surface de ces couches au cours du vieillissement accéléré pour les verres **SL** et **P**, contrairement au verre **A**. Pour le verre **SL**, nous les identifions comme des carbonates calciques et sodiques ce qui montre l'extraction effective de ces cations de la couche altérée au cours de l'altération à haute température.

La comparaison a été investie de façon plus poussée pour une température de vieillissement de 40 °C, plus proches des conditions muséales. Le tableau 4.3, qui regroupe les profils Tof-SIMS obtenus pour les trois compositions après un même vieillissement d'une durée de 3 mois et propose une représentation schématique des tranches des couches de surface (non à l'échelle), synthétise les principales différences observées.

En particulier, la couche altérée du verre **SL** apparaît la plus fortement transformée. Cette couche est en effet largement appauvrie en alcalins et en alcalino-terreux, qui ont majoritairement précipité sous forme de carbonates à sa surface. La couche altérée semble se diviser en deux parties, une couche superficielle formée de silice et dépourvue d'aluminium, et une couche intermédiaire avec de l'aluminium et retenant une partie des alcalins.

Les verres alcalins mixte **A** et potassique **P** sont quant à eux comparables en terme d'épaisseur altérée pour ce même programme de vieillissement de trois mois. La couche altérée du second apparaît beaucoup moins appauvrie en alcalins et présente de fait une moindre quantité de dépôts de précipités à sa surface. Nous supposons que ceci est en lien avec sa teneur en calcium, inférieure à celle des autres compositions, puisque cet élément contribue fortement à la précipitation de surface observée pour les compositions **A** et **SL**, à 40 °C.

En ce qui concerne la proportion d'espèces hydratées liées au sein des couches altérées, nous l'estimons systématiquement voisine de 10 % m.. Pour le verre **SL** en particulier, nous avançons que ces espèces seraient moins fortement liées au sein du réseau en comparaison des deux autres compositions, sur la base des analyses ATG. Il est alors intéressant de sonder l'environnement des protons par RMN  $^1\text{H}$  au sein de ces poudres vieilles, comme cela est présenté dans le prochain paragraphe.

### 4.1.5 Structure des couches altérées

Dans cette étude structurale, nous présentons successivement des expériences menées en spectroscopie RMN MAS  $^1\text{H}$ , en RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , ainsi qu'en spectroscopie Raman sur les poudres **SL** et **P** saines ou vieilles « à cœur ». Pour le verre **SL**, de la poudre de granulométrie 2–5  $\mu\text{m}$  est vieillie durant 17 jours à 80 °C\* ou durant 6 mois à 40 °C<sup>†</sup>. Concernant le verre **P**, de la poudre de granulométrie 5–10  $\mu\text{m}$  est altérée durant 6 mois à 40 °C<sup>‡</sup>. Seuls les degrés d'altération des poudres **SL** ont pu être vérifiés par RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ §.

---

\*. en enceinte climatique.  $e_a \simeq 0.33 \mu\text{m}$  (sur plaquette)

†. en boîte hermétique avec une solution saline KCl dans  $\text{H}_2\text{O}$ .  $e_a \simeq 0.35 \mu\text{m}$  (sur plaquette)

‡. en boîte hermétique avec une solution saline KCl dans  $\text{H}_2\text{O}$ .  $e_a \simeq 2 \mu\text{m}$  (sur plaquette)

§. cf annexe I, p. 279, fig. I.1(b)

Sur la figure 4.10(a), nous présentons les spectres RMN MAS bruts obtenus à partir de la poudre **SL** de granulométrie 2–5  $\mu\text{m}$  saine ou vieillie. Le signal du proton apparaît négligeable pour la poudre saine. Nous confirmons ainsi une altération très minime de cette poudre de faible granulométrie consécutivement à son mode de préparation ¶. Les spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  obtenus à partir du verre **SL** vieilli à 80 °C, en acquisition directe ou pour différents temps d'écho selon la séquence Hahn écho, sont exposés sur la figure 4.10(b). Ceux obtenus à partir de la poudre **SL** vieillie à 40 °C sont reportés sur la figure 4.10(c) et nous y faisons également figurer le spectre MAS  $^1\text{H}$  en acquisition directe de la poudre de verre **A** vieillie « à cœur » à 40 °C || pour comparaison. Les spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  de la poudre vieillie **P**, en acquisition directe ou pour les mêmes temps d'écho, sont quant à eux donnés sur la figure 4.10(d). Notons que le calcul de l'aire des spectres MAS bruts, acquis à partir des poudres de verre vieilles à 40 °C, sont comparables pour les 3 verres. Cela tend à confirmer que la poudre de verre **P** est altérée « à cœur ».

Sur le spectre MAS en acquisition directe de la poudre **SL** vieillie à 80 °C, nous visualisons 3 contributions centrées autour de +16 ppm, +5 ppm et 0 ppm, que nous associons aux groupements silanols fortement liés, à l'eau moléculaire et aux espèces hydratées isolées respectivement \*. Remarquons que la contribution de l'eau moléculaire semble majoritaire. Ceci est confirmé par les expériences en écho de spin, lorsque tous les signaux apparaissent déjà faibles pour nos temps d'écho les plus courts. D'autre part, les espèces hydratées isolées du réseau seraient en proportion plus importante qu'au sein de la couche altérée du verre **A** vieilli dans les mêmes conditions. Pour ce dernier en effet, la contribution à 0 ppm apparaît seulement avec des expériences en écho de spin (fig. 3.9). Avec l'augmentation du temps d'écho, nous pensons voir apparaître la contribution autour de +10 ppm que nous avons rapproché précédemment des groupements silanols non coordonnés à un élément modificateur †. Avec ce programme de vieillissement en effet, nous extrayons des alcalins et des alcalino-terreux d'après nos caractérisations morphologiques.

Avec un vieillissement conduit à 40 °C (85 % HR), tandis que nous obtenons des spectres comparables pour les verres **A** et **P** par des expériences MAS en acquisition directe et en écho de spin (fig. 3.33(a) et 4.10(d)), nous observons des différences notables pour le verre **SL**. Sur la figure 4.10(c), nous visualisons en effet une unique contribution au spectre RMN MAS  $^1\text{H}$  en acquisition directe de la poudre de verre **SL** vieillie « à cœur ». Elle est centrée autour de +5 ppm, à savoir le déplacement chimique associé à l'eau moléculaire. Avec l'augmentation du temps d'écho, la contribution à plus bas déplacement chimique (autour de 0 ppm) et associée aux espèces hydratées isolées apparaît, mais aucune à plus grand déplacement chimique. Nous trouvons référence dans la littérature de signatures  $^1\text{H}$  MAS (acquisition directe) d'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) et de phonolite ‡ hydratées comparables et centrées autour de +4 ppm [3, 4]. Roberts & al, dans leur étude sur la phonolite, avancent que cette signature recouvre la contribution d'eau moléculaire et de groupements silanols et voient apparaître différentes contributions à plus grands déplacements chimiques avec des temps d'écho de quelques ms, qu'ils attribuent à des groupements SiOH fortement liés au réseau [3]. Dans notre cas, nous ne distinguons pas de contributions supplémentaires avec un temps d'écho de 1.6 ms (spectre non présenté). Les espèces hydratées au sein de la couche altérée **SL** développées à 40 °C seraient en grande majorité de l'eau moléculaire liée d'après ces expériences, et minoritairement des groupements silanols faiblement liés.

¶. détaillé dans le paragraphe 2.1.2.3, p. 49

||. cf paragraphe 3.2.5, p. 124

\*. cf paragraphe 3.1.3, p. 95

†. cf paragraphe 3.2.5, p. 124

‡. % mol.  $\text{SiO}_2$  65.4,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12.7,  $\text{MgO}$  3.1,  $\text{CaO}$  2.8,  $\text{Na}_2\text{O}$  10,  $\text{K}_2\text{O}$  5.3,  $\text{TiO}_2$  5.3

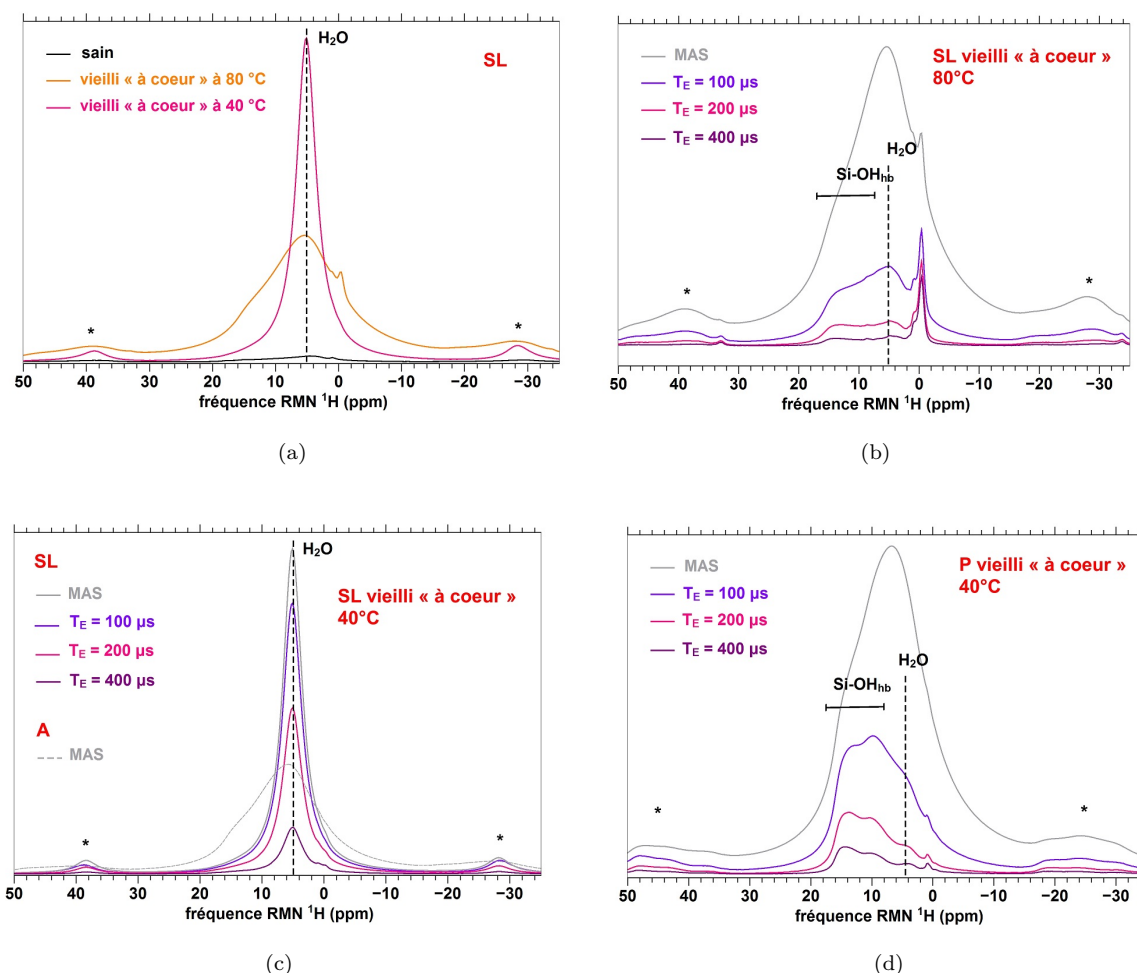


FIGURE 4.10 – Spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  en acquisition directe ou en écho de spin avec des temps d'échange ( $T_E$ ) variables (a) et (b) de la poudre de verre **SL** vieillie « à coeur » (a) à 80 °C, 85 % HR, V17j (granulométrie 2–5  $\mu\text{m}$ ) et (b) à 40 °C, 85 % HR, V6m (granulométrie 2–5  $\mu\text{m}$ ), (c) de la poudre de verre **P** vieillie à 40 °C, 85 % HR, V6m (granulométrie 5–10  $\mu\text{m}$ ). hb : lié au réseau par liaisons –H), \* : bande de rotation

En RMN du silicium, nous évaluons la proportion des différentes unités  $Q^n$  au sein des verres sains **SL** et **P** de la même façon que cela a été réalisé pour le verre **A** \*. Les modélisations des spectres  $^{29}\text{Si}$  pour ces deux compositions sont montrées en annexe K, p. 283. Nous obtenons deux modélisations correctes du spectre CPMG  $^{29}\text{Si}$  du verre **SL** correspondant au pourcentage d'ONP calculé à partir de la composition verrière †. Dans les deux cas, la contribution des espèces  $Q^3$  est largement majoritaire, 86 % ou 77 %, et celle des espèces  $Q^2$  est respectivement nulle ou très faible (5 %). Pour le verre **P**, nous obtenons une proportion équivalente d'espèces  $Q^4$  et  $Q^3$  (51 % et 47 % respectivement) et une proportion très faible

\*, cf paragraphe 3.1.5, p. 101

†. proportion d'ONP : 35 %



d'espèces  $Q^2$  (2 %) par la modélisation du spectre CPMG  $^{29}\text{Si}$ . Cela correspond à un pourcentage d'ONP voisin de 24 %, légèrement supérieur à celui attendu (20 %).

Nous suivons l'évolution de ces signatures spectrales avec l'altération sur la figure 4.11(a) pour la poudre de verre **SL** vieillie « à cœur » à 80 °C, ainsi que sur les figures 4.11(b) et 4.11(c) pour les poudres de verre **SL** et **P** respectivement, vieilles « à cœur » à 40 °C. Les expériences sur les poudres altérées sont réalisées en acquisition CPMG et également en CPMAS  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ , avec des temps d'échange variables, afin de révéler les espèces  $Q^n$  selon l'intensité de leur couplage hétéronucléaire avec les protons.

Concernant le verre **SL**, et pour les deux températures de vieillissement (80 °C et 40 °C), les acquisitions en CPMG montrent une repolymérisation manifeste du réseau altéré. Par rapport au verre sain (courbe noire), les contributions de la poudre altérée « à cœur » (courbes rose) sont clairement décalés vers les bas déplacements chimiques. L'intensité du signal autour de -110 ppm, attribué aux espèces  $Q^4$ , témoigne de leur prédominance au sein de la matière altérée. Les expériences de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  avec un temps court de 0.5 ms révèlent quant à elles les espèces présentant les couplages hétéronucléaires les plus forts avec les protons, à savoir les espèces  $Q^2$  autour de -90 ppm et  $Q^3$  autour de -98 ppm (courbe grise), comme attendu.

Bien que la spectroscopie Raman ne nous permette pas d'obtenir des informations aussi précises sur la distribution des espèces  $Q^n$  au sein du verre altéré, nos acquisitions sur des poudres vieilles « à cœur » corroborent la prédominance de la repolymérisation au sein de la couche altérée du verre **SL**. Sur la figure 4.12, nous visualisons une composante marquée de type « silice polymérisée » pour le verre **SL** (repéré par (\*) sur le spectre). Notons que cette signature spectrale reste différente de celle obtenue sur une poudre de verre **SL** altérée en milieu immergé, lorsque la couche altérée très majoritairement repolymérisée est désalcalinisée et se rapproche du spectre de la silice vitreuse\*.

Concernant le verre **P**, l'analyse Raman révèle au contraire un réseau dépolymérisé après son altération à 40 °C, comme pour le verre **A** †. Les modifications spectrales engendrées par l'altération sont comparables à celles décrites pour notre composition **A** ‡ (fig. 4.12).

En RMN  $^{29}\text{Si}$  de la composition **P**, nous obtenons des signatures comparables pour notre verre sain (MAS, courbe noire) et altéré à 40 °C (CPMG, courbe rose) (fig. 4.11(c)). Ceci apparaît étonnant et il serait nécessaire de reproduire ces résultats. En effet, bien que le degré d'altération de cette poudre n'a pu être vérifié par des expériences RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , les mesures des épaisseurs altérées sur plaquettes de verre pour un même programme de vieillissement §, ainsi que les expériences menées en ATG et en RMN MAS  $^1\text{H}$ , nous indiquent que cette poudre de granulométrie 5–10  $\mu\text{m}$  est altérée sur quasiment toute son épaisseur. D'ailleurs, en CPMAS, nous mettons en évidence une importante proportion d'espèces  $Q^2$  dans l'environnement proche des protons, tandis que l'augmentation du temps d'échange magnétique de 0.5 à 2 ms ne modifie pas significativement le signal attribué aux  $Q^4$  (autour de -106 ppm), qui reste faible. D'après ces acquisitions en CPMAS, l'altération engendre une forte diminution des espèces  $Q^4$  et une augmentation des unités  $Q^2$  qui seraient en partie hydroxylées. Ces interprétations sont basées sur les

\*. cf annexe H, p. 277

†. la prédominance de la dépolymérisation est également observée à une température de vieillissement de 80 °C pour le verre **P** d'après nos expériences de RMN  $^{29}\text{Si}$  conduits sur de la poudre de verre vieillie « à cœur » à 80 °C (spectres non présentés)

‡. cf paragraphe 3.2.5, p. 125

§.  $e_a \simeq 2 \mu\text{m}$  par observation au MEB sur la tranche

CHAPITRE 4. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES

mêmes observations que celles décrites pour notre verre **A**<sup>¶</sup>. Remarquons que nos spectres CPMAS du verre **P** altéré sont mieux résolus que ceux du verre **A** acquis dans les mêmes conditions. Cela témoignerait d'un ordre local plus important dans le verre **P** que dans le verre **A**.

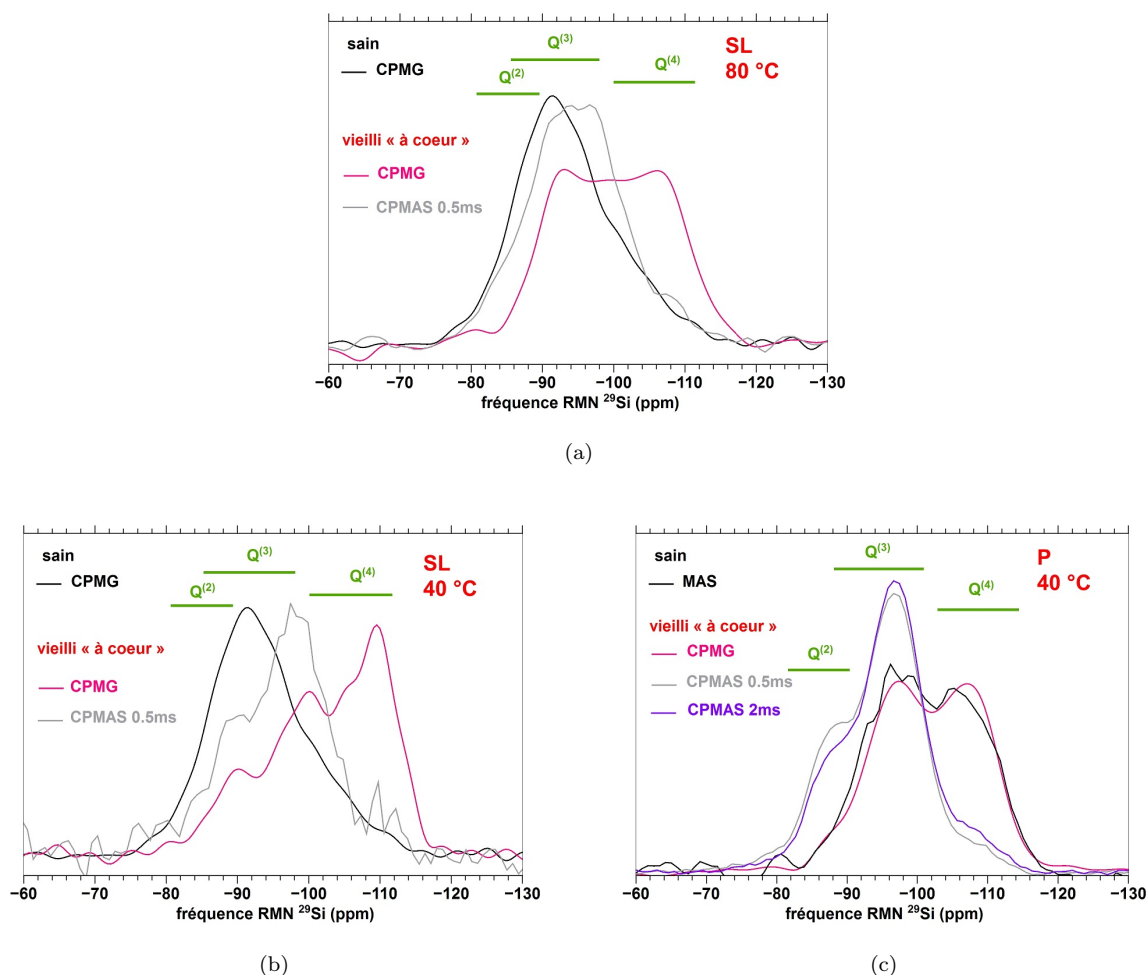


FIGURE 4.11 – Spectres RMN MAS, CPMG et CPMAS  $^{29}\text{Si}$  (a) et (b) de la poudre de verre **SL** vieillie « à cœur » (a) à 80 °C, 85 % HR, V17j (granulométrie 2–5  $\mu\text{m}$ ), (b) à 40 °C, 85 % HR, V6m (granulométrie 2–5  $\mu\text{m}$ ) et (c) de la poudre **P** vieillie à 40 °C, 85 % HR, V6m (granulométrie 5–10  $\mu\text{m}$ ). Les spectres sont normalisés à l'aire sous les courbes.

¶. cf paragraphe 3.2.5, p. 126

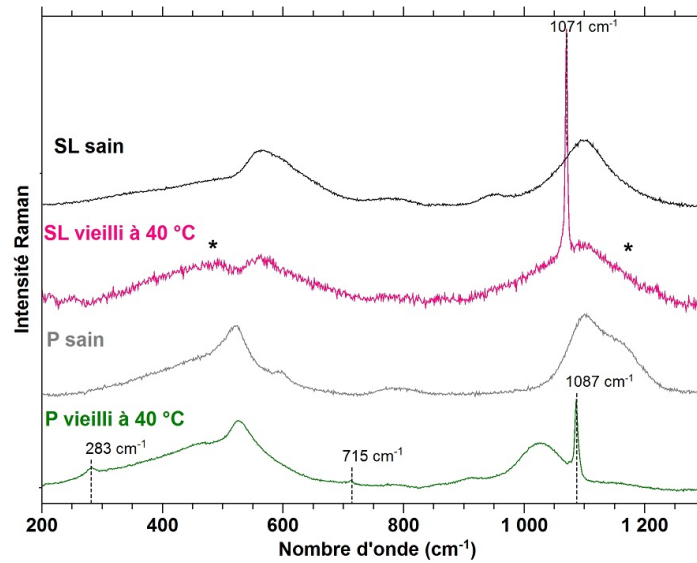


FIGURE 4.12 – Spectres Raman des poudres de verre **SL** et **P**, saines et altérées à 40 °C, 85 % HR (granulométrie 2–5  $\mu\text{m}$  et 5–10  $\mu\text{m}$  respectivement, V6m). Les spectres sont normalisés à l’aire sous les courbes. (\*) : composante « silice polymérisée ». Les pics fins sont attribués à de la calcite et à des phases mixtes Ca, Na, C de type pirssonite (cf annexe G, p. 275, fig. G.1).

#### 4.1.6 Synthèse

Les propriétés des couches altérées développées à 40 °C dans nos conditions expérimentales et mises en évidence dans cette étude, pour nos trois compositions, sont résumées dans le tableau 4.4. Ces couches altérées apparaissent toutes nettement transformées par rapport au verre sain. Néanmoins, il ressort de cette comparaison des différences prononcées selon la composition. En particulier, la composition sodocalcique **SL** se démarque fortement des deux autres :

- il s’agit de la composition la plus durable chimiquement, loin devant les autres, avec des épaisseurs altérées nettement plus faibles à toutes les températures,
- l’effet de la température sur sa cinétique d’altération est beaucoup moins marqué. En effet, l’épaisseur altérée obtenue pour un vieillissement de 17 jours avoisine 330 nm à 80 °C et 90 nm à 40 °C. Pour le verre **A**, l’écart n’a rien de comparable : environ 35  $\mu\text{m}$  après 6 jours à 80 °C et 110 nm après 17 jours à 40 °C,
- la réorganisation chimique et structurale de la couche altérée est très différente. Elle se caractérise par une perte importante en Na et en Ca, et par la nette repolymérisation de tout le réseau silicaté, dont une partie se retrouve sous la forme d’une couche superficielle de silice. En dessous existe une couche intermédiaire très appauvrie en calcium mais qui retient encore une partie des alcalins.

La durabilité chimique bien meilleure pour cette composition est très certainement liée à la réorganisation particulière de la couche altérée. Nous pouvons imaginer que la perte des alcalins, et de leur

## CHAPITRE 4. PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE SUR D'AUTRES COMPOSITIONS ET EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES

---

contre-ion associé ( $\text{ONP}$  ou  $\text{OH}^-$ ), contribue à neutraliser et à stabiliser le réseau silicaté face à l'hydrolyse. Il est possible que ce départ des alcalins favorise aussi la recondensation des silanols, conduisant à la repolymérisation du réseau. Au bilan, il semble que cette composition apporte les conditions nécessaires pour un mûrissement plus rapide de la phase hydratée solide vers de la silice repolymérisée. Inversement, la mauvaise durabilité chimique des verres **A** et **P** pourrait être liée à leur propension à retenir une certaine proportion d'alcalins dans la phase hydratée solide. Ces effets de composition ont souvent pour origine des différences structurales et la diffusion plus difficile d'un gros alcalin comme le potassium.

Pour les trois compositions, avec une température de vieillissement de 40 °C, nous observons l'extraction quantitative du calcium des couches altérées et sa précipitation à la surface sous forme de carbonates. Pour la composition potassique **P**, la moins riche en cet élément, le Ca est plus retenu dans la couche altérée, en accord avec très peu de carbonates calciques en surface. Les ions potassium sont remarquablement retenus dans la couche altérée pour les trois compositions. Seule la composition potassique **P** montre un gradient très limité de diffusion de cet élément.

Pour les trois compositions, nous pouvons relever que les gradients chimiques des alcalins ne sont jamais très forts d'après les analyses Tof-SIMS. Il est intéressant d'examiner l'interface couche altérée-verre sain telle qu'elle apparaît au MEB-FEG : celle-ci n'est pas parfaitement nette, elle occupe une certaine épaisseur, en particulier pour la composition **P** (fig. 4.3(c)). La nature de l'interface est évidemment un élément important pour comprendre les mécanismes de l'altération. Toutefois, dans le cas des verres, nous ne nous attendons pas à observer une interface très fine du fait des hétérogénéités nanométriques de la structure.

L'étude que nous avons ainsi initiée révèle un fort effet de la composition verrière sur les mécanismes de l'altération atmosphérique. Comme nos trois compositions diffèrent par de nombreux paramètres chimiques (teneur en silice, en alumine, rapports alcalins/silice, nature des alcalins...), la rationalisation de l'effet de composition sur les mécanismes est rendue très compliquée. Il apparaît paradoxalement que la composition verrière présentant le moindre degré de polymérisation (**SL**) est également celle la plus durable chimiquement et la plus sujette au processus de condensation des groupements silanols au sein du réseau. C'est également la composition la plus riche en éléments stabilisateurs (Ca, Mg) et en alumine\*. La propension de la composition et de la structure associée à retenir les alcalins dans la couche hydratée peut être une clé pour comprendre ces effets de composition. Il apparaît ainsi essentiel de mener des études avec des variations systématiques de composition afin de progresser sur ces aspects.

---

\*.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.5 % dans le verre **SL**, 0.8 % dans le verre **A** et 0.3 % dans le verre **P** (% m.)

4.1. EFFET DE LA COMPOSITION : RÉSULTATS SUR LES VERRES SL ET P

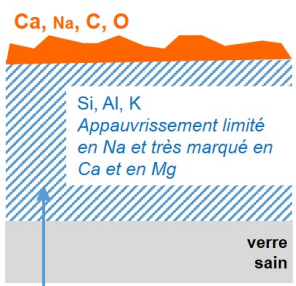
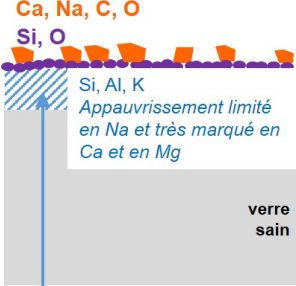
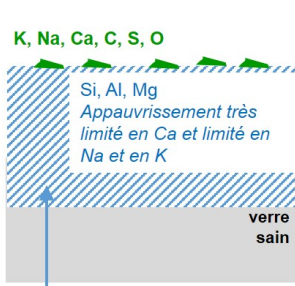
	A	SL	P
<b>Macro</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ carbonates de Ca et de Na</li> <li>◆ fissuration et desquamation dans la région de l'interface avec le verre sain</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ carbonates de Ca et de Na et SiO<sub>2</sub> reprécipitée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ carbonates et sulfates de K, Ca et Na</li> </ul>
<b>Micro</b> ...	 <p>Ca, Na, C, O</p> <p>Si, Al, K Appauvrissement limité en Na et très marqué en Ca et en Mg</p>	 <p>Ca, Na, C, O</p> <p>Si, O</p> <p>Si, Al, K Appauvrissement limité en Na et très marqué en Ca et en Mg</p>	 <p>K, Na, Ca, C, S, O</p> <p>Si, Al, Mg Appauvrissement très limité en Ca et limité en Na et en K</p>
<b>Nano</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ dépolymérisation majoritaire</li> <li>▪ -SiOH et H<sub>2</sub>O très liés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ repolymérisation majoritaire</li> <li>▪ -SiOH très minoritaires</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ dépolymérisation majoritaire</li> <li>▪ -SiOH et H<sub>2</sub>O très liés</li> </ul>

Tableau 4.4 – Comparaisons des propriétés physico-chimiques et structurales des couches altérées des verres **A**, **SL** et **P** développées à 40 °C (85 % HR) sur une durée maximale de 6 mois.

## 4.2 Expériences complémentaires

### 4.2.1 Suivi isotopique de la pénétration de l'eau au sein des couches altérées – Apport pour la compréhension des mécanismes

Les conditions expérimentales de ces vieillissements spécifiques sont décrites dans le paragraphe 2.2.2, p. 53. Nous décrivons ici ces tests réalisés sur des durées de vieillissement relativement courtes, lorsque les couches altérées formées à la surface ne sont pas fissurées.

Au cours d'une première étape, nos plaquettes de verre sont altérées à 40 °C (85 % HR) durant 17 jours en vapeur H<sub>2</sub>O (enceinte climatique). Suite à cette pré-altération, elles sont remises à vieillir sur une durée moindre (12 jours) en vapeur D<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O (60 %–40 % m.) dans des conditions de température et d'hygrométrie très proches des premières (boîte hermétique avec solution saline de KCl). Nous souhaitons de la sorte tracer la diffusion de l'eau au sein de la couche altérée développée lors de la pré-altération par le suivi de l'isotope ionique <sup>2</sup>H<sup>+</sup> (ou D<sup>+</sup>) en Tof-SIMS.

Les profils Tof-SIMS obtenus sur les plaquettes **A** et **SL** pré-altérées 17 jours ont été présentés respectivement dans le paragraphe 3.2.3, p. 117 (fig. 3.29(a)) et dans le paragraphe 4.1.3, p. 148 (fig. 4.7(a)). Les épaisseurs pré-altérées sont voisines de 110 nm pour le verre **A** et de 90 nm pour le verre **SL**.

**Concernant le verre A**, après la mise en vapeur D<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O des plaquettes pré-altérées, nous n'observons pas d'évolution significative des différents profils cationiques (fig. 4.13(a)). La reprise de l'altération se manifeste essentiellement par la présence de deutérium.

**Concernant le verre SL**, les différents profils cationiques apparaissent cette fois plus perturbés après la remise en atmosphère de vieillissement (figure 4.13(b)). Comme nous l'avons déjà décrit pour le profil Tof-SIMS de la plaquette vieillie 3 mois\*, nous pouvons distinguer deux interfaces sur ce nouveau profil. La première zone, sur environ 10 nm, apparaît fortement appauvrie en aluminium. Elle traduirait une néo-précipitation de surface. Nous visualisons la seconde interface autour de 100 nm et l'associons à l'interface avec le verre sain. Au sein de la seconde zone, les gradients sur les profils du sodium et du calcium sont plus marqués qu'à 17 jours. Le deutérium est détecté essentiellement à l'interface de la seconde zone avec le verre sain.

À partir des profils de l'hydrogène et du deutérium présentés sur la figure 4.13, nous calculons pour ces deux compositions un rapport <sup>2</sup>H<sup>+</sup>/<sup>1</sup>H<sup>+</sup> compris entre 0.0031 et 0.053 lorsque nous détectons le deutérium, soit 20 à 300 fois plus élevé que le rapport des abondances naturelles. Aussi, nous confirmons que le deutérium de l'atmosphère de vieillissement est bien à l'origine du signal <sup>2</sup>H<sup>+</sup> détecté en Tof-SIMS. Il est par contre très faible par rapport à sa proportion dans la phase vapeur<sup>†</sup>. Nous attribuons la très faible intensité du signal <sup>2</sup>H<sup>+</sup> dans ces expériences à un échange isotopique très rapide avec l'eau atmosphérique, lorsque les échantillons sont retirés de l'atmosphère de vieillissement, comme cela a déjà été reporté dans la littérature [5]<sup>‡</sup>.

---

\*. cf paragraphe 4.1.3, p. 148

†.  $\frac{D}{H}$  voisin de 1.7 at.

‡. 1 jour s'est écoulé entre la fin du test et l'analyse Tof-SIMS sans que nous ne prenions de précautions particulières pour la conservation des plaquettes. Nos expériences répétées sur des temps plus longs et en limitant la durée entre la fin du test vieillissement et l'analyse à quelques dizaines de minutes ne nous ont pas permis d'obtenir un signal plus intense (profils non présentés)

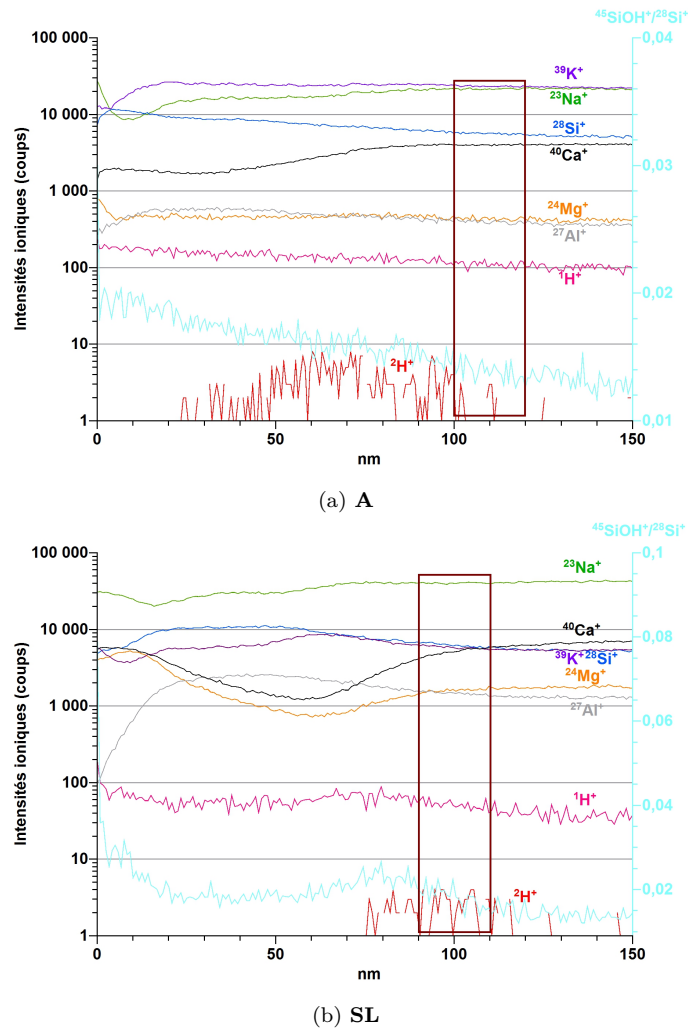


FIGURE 4.13 – Profils de composition en profondeur Tof-SIMS après le vieillissement accéléré (a) d’une plaquette de verre **A**, et (b) d’une plaquette de verre **SL** (40 °C, 85 % HR) durant 17 jours en phase vapeur  $\text{H}_2\text{O}$  puis 12 jours en phase vapeur  $\text{D}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  (boîte hermétique avec solution saline KCl) (la région de l’interface verre sain–couche altérée est repérée par le rectangle de couleur bordeaux).

Nous ne détectons pas de deutérium sur les premières dizaines de nanomètres des couches altérées, et ce de façon systématique pour nos 3 compositions \*. Le signal est au contraire détecté plus en profondeur et jusqu’à l’interface avec le verre sain. Dans le cas où  $\text{D}_2\text{O}$  se serait fixé au sein de la couche altérée, c’est clairement en moindre concentration et/ou moins fortement qu’à l’interface. En revanche, à l’interface, les molécules  $\text{D}_2\text{O}$ , fortement liées, n’ont pas pu être évacuées par la remise en atmosphère ambiante puis la mise sous vide. Nous ne mettons donc pas en évidence d’équilibre actif d’hydrolyse–condensation qui fixerait le deutérium dans cette couche de pré-altération. Cela peut s’expliquer par le caractère solide de cette phase hydratée tel que nous l’avons proposé à partir de nos résultats structuraux. Nous supposons

\*. le profil n’est pas présenté pour le verre **P**

à partir de ces observations que  $D_2O$  et  $H_2O$ , provenant de la seconde atmosphère de vieillissement, diffusent à travers une « porosité ouverte », à travers le dépôt de précipités, puis au sein de la couche altérée et jusqu'à l'interface, avant d'observer une reprise de l'altération.

Nous rapprochons ces résultats de ceux obtenus par des expériences de reprise de l'altération en eau lourde menées par Verney-Carron & al [6]. Un échantillon de verre de vitrail de l'époque médiévale\* est soumis à une succession de cycle de mouillage et de « séchage » en atmosphère humide, le mouillage étant réalisé au moyen d'un nébulisateur avec de l'eau enrichie en deutérium. Il y est avancé que la circulation de l'eau jusqu'à l'interface avec le verre sain s'effectue via les pores et les fissures de la couche altérée du verre ancien, sur la base de cartographies élémentaires nano-SIMS.

Nos expériences mettent en évidence le rôle joué par l'eau présente à l'interface, qui forme le front réactionnel de l'altération.

#### 4.2.2 Influence de l'état de surface et de la désalcalinisation de la couche altérée

Comme cela a été décrit paragraphe 1.3.1.3, p. 25, les scientifiques du patrimoine recommandent aux restaurateurs de nettoyer régulièrement la surface des œuvres dans une visée esthétique, mais également curative. Les défauts de surface et en particulier les sels hygroscopiques sont en effet très préjudiciables pour l'œuvre, puisqu'ils favorisent localement la condensation d'eau à sa surface<sup>†</sup>. Aussi, lorsque nous avons cherché à nous rapprocher de surfaces d'objets anciens en verre à partir de nos plaquettes répliques pour tester l'action de notre traitement aux sels de zinc<sup>‡</sup>, nous nous sommes intéressés dans nos tests de reprise d'altération à nettoyer nos surfaces pré-altérées des sels solubles et à favoriser leur désalcalinisation par leur immersion en eau milliQ durant quelques minutes<sup>§</sup>.

Nous présentons ici l'effet de cette étape d'immersion sur la reprise de l'altération, pour les trois compositions, à travers une série d'expériences qui se sont déroulées en trois temps :

1. pré-altération de plaquettes répliques à 80 °C ou 40 °C (85 % HR) sur une durée que nous désignons  $PX_1h$  ( $X_1$  la durée en heures) ou  $PX_1m$  ( $X_1$  la durée en mois), en enceinte climatique,
2. à la fin du premier programme de vieillissement, un lot de plaquettes pré-altérées est conservé à l'atmosphère ambiante durant un jour. Les plaquettes pré-altérées du second lot sont immergées durant 5 minutes en eau miliQ, puis séchées précautionneusement au sèche-cheveux ( $T < 40$  °C) et enfin conservées à l'atmosphère ambiante durant 1 jour,
3. les deux lots de plaquettes sont remis en atmosphère de vieillissement, avec les mêmes conditions de température et d'hygrométrie que lors de l'étape de pré-altération sur une durée que nous désignons  $VX_2h$  ( $X_2$  la durée en heures) ou  $VX_2m$  ( $X_2$  la durée en mois) supérieure à  $X_1$ , en enceinte climatique.

---

\*. silicate potasso-calcique, cf annexe A, p. 257

†. cf paragraphe 1.1.3.2, p. 11

‡. nous reviendrons sur la préparation de ces surfaces pré-altérées dans le paragraphe 6.5, p. 244

§. l'influence de cette immersion sur l'extraction en solution des éléments de la couche altérée a été montrée pour le verre **A** dans le paragraphe 3.1.4, p. 97 (pour un vieillissement à 80 °C) et dans le paragraphe 3.2.4, p. 122 (pour un vieillissement à 40 °C)



Dans ce qui suit, nous employons la lettre majuscule R pour distinguer le lot de plaquettes ayant été immergé au cours de l'étape 2. Ainsi une plaquette de verre A pré-altérée à 80 °C durant 18 h, puis immergée et enfin remise à vieillir à 80 °C durant 24 h est désignée **A\_P18h\_R\_V24h** et celle n'ayant pas été immergée : **A\_P18h\_V24h**.

Nous visualisons sur la figure 4.14 l'état de surface des plaquettes à l'issue d'un tel test, mené à une température de vieillissement de 80 °C, selon que la plaquette a été immergée ou non avant la remise en atmosphère de vieillissement. La durée du programme de pré-altération est choisie relativement courte (18 h), afin de travailler sur des plaquettes non desquamées \*. Par l'opération d'immersion après ce premier programme de vieillissement, nous extrayons environ 20 % et 10 % d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  respectivement †. De façon évidente, nous observons un état de surface nettement meilleur de la plaquette ayant été immergée (**A\_P18h\_R\_V24h**) (fig. 4.14). Elle n'apparaît pas fissurée et présente à sa surface une quantité réduite de produits de l'altération comparé à son homologue non immergé (**A\_P18h\_V24h**). Notons que pour cette plaquette **A\_P18h\_R\_V24h**, la quantité de sels à la surface n'évolue pas semble-t-il, d'après nos observations menées sur plusieurs jours.

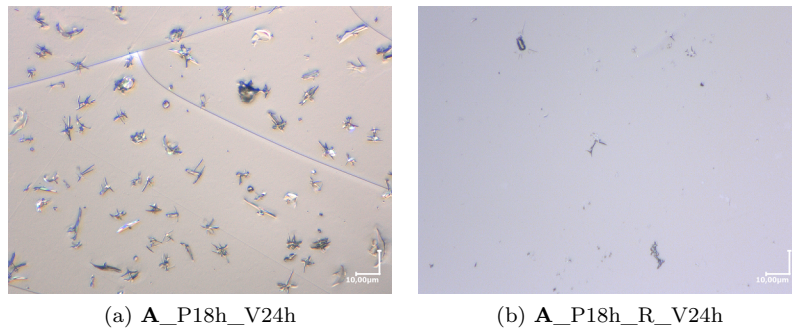


FIGURE 4.14 – États de surface des plaquettes de verre **A** après reprise de l'altération selon que la plaquette a été immergée après la pré-altération (b) ou non (a). Vieillissement accéléré à 80 °C, 85 % HR, pré-altération durant 18 heures, immersion en eau milliQ durant 5 min, reprise de l'altération durant 24 h (enceinte climatique). Images obtenues au microscope optique plusieurs heures après  $t_1$ .  
(©C2RMF, V. Valbi)

Sur la figure 4.15, nous reportons le spectre FTIR en transmission de ces plaquettes dans la région d'absorbance des groupements  $-\text{OH}$ , avant leur remise en atmosphère de vieillissement (**A\_P18h**, courbe marron) et après (**A\_P18h\_V24h**, courbe rose, et **A\_P18h\_R\_V24h**, courbe bleue). Tandis que ces analyses montrent clairement la reprise de l'altération de la plaquette non immergée en suivant une cinétique qui s'accélère ‡, il semble que la reprise n'ait pas lieu sur les 24 h d'altération consécutives à l'immersion des plaquettes pré-altérées (comparaison des spectres bleu et marron de la figure 4.15). Les signaux de

\*. la desquamation est mise en évidence pour des vieillissements d'une durée au moins supérieure à 24 h à 80 °C, cf paragraphe 3.1.1, p. 84

†. cf paragraphe 3.1.4, p. 97 dans lequel les proportions d'éléments dissous  $y_i$  sont donnés pour un test de vieillissement de 24 h

‡. en supposant un taux d'hydratation constant au sein des couches altérées, l'épaisseur altérée aurait quadruplé suite à la remise en atmosphère de vieillissement durant 24 h, d'après la comparaison des  $\Delta E_{3300}$  sur les courbes bleue et rose de la figure 4.15

**A\_P18h** et **A\_P18h\_R\_V24h** sont en effet comparables dans cette région d'absorbance. Nous ne relevons pas de différence à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et celle observée autour de  $2800\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à une proportion un peu plus importante d'eau liée au sein de la couche altérée de **A\_P18h\_R\_V24h**.

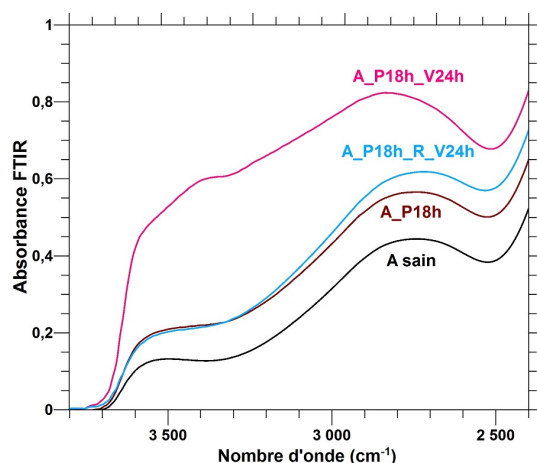


FIGURE 4.15 – Spectres FTIR en transmission des plaquettes de verre **A** selon que la plaquette ait été immergée après la pré-altération ou non (vieillessement accéléré  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $85\text{ \% HR}$ , pré-altération durant 18 h, immersion en eau milliQ durant 5 min, reprise de l'altération durant 24 h.

Avec une température de vieillissement de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nous cherchons à évaluer l'effet d'une étape d'immersion en eau milliQ sur les cinétiques de reprise d'altération pour nos trois compositions. L'étape de pré-altération d'une durée de trois mois conduit à la formation de couches altérées en partie appauvries en éléments modificateurs, non fissurées, et recouvertes de précipités alcalins et alcalino-terreux comme nous l'avons vu précédemment. Par leur immersion, nous retirons effectivement une grande partie de ces précipités de surface, qui peuvent laisser leur empreinte à la surface du verre (tâches sombres sur la figure 4.16(b)).

La reprise de l'altération pour les 3 compositions est clairement mise en évidence par l'observation des états de surface des plaquettes à l'issue des tests. Nous visualisons sur les surfaces **SL\_P3m\_V6m**, **A\_P3m\_V6m** et **P\_P3m\_V6m** une accentuation de la précipitation de surface, et pour les deux dernières leur fissuration (fig. 4.16(c) pour la composition **SL** et fig. L.1 en annexe L, p. 285 pour les deux autres compositions). Ces états de surface apparaissent par contre nettement améliorés lorsque la plaquette a subi une « désalcalinisation forcée » par immersion avant la remise en atmosphère de vieillissement (fig. 4.16(d)). Pour les verres **A** et **P**, la fissuration de la surface n'a alors pas lieu. La quantité de précipités de surface est également considérablement réduite.

Cette diminution des symptômes de l'altération (précipités de surface et fissuration) met en évidence la réduction des cinétiques de l'altération.

Nous l'évaluons par exemple pour la composition **SL**, à partir de l'analyse Tof-SIMS de ces plaquettes, qui sont les seules à ne pas être fissurées à l'issue des 9 mois de test. Les profils obtenus pour les plaquettes **SL\_P3m\_V6m** et **SL\_P3m\_R\_V6m** sont comparés sur la figure 4.17. Pour référence, le profil de la plaquette pré-altérée correspond à la figure 4.7(b) donnée précédemment. A partir de ce dernier, nous

évaluons l'épaisseur altérée à l'issue de l'étape de pré-altération à 150 nm. Sur le profil de la plaquette **SL\_P3m\_V6m**, nous visualisons les deux zones précédemment décrites, à savoir la zone de précipités de surface sur la première cinquantaine de nanomètres, dont l'épaisseur a légèrement augmenté avec la reprise de l'altération, et la seconde zone correspondant à la couche altérée, profondément modifiée par rapport au verre sain, jusqu'à 320 nm de profondeur environ.

D'après le profil de la plaquette **SL\_P3m\_R\_V6m** 4.16(d), l'épaisseur altérée apparaît fortement réduite du fait de l'immersion. Nous la visualisons cette fois proche de 200 nm d'après le ratio des intensités ioniques  $^{45}\text{SiOH}^+ / ^{28}\text{Si}^+$ , valeur voisine de celle évaluée avant la reprise d'altération. Remarquons d'ailleurs que la zone de perturbation pour le profil du calcium et du magnésium est comparable pour **SL\_P3m** et **SL\_P3m\_R\_V6m**.

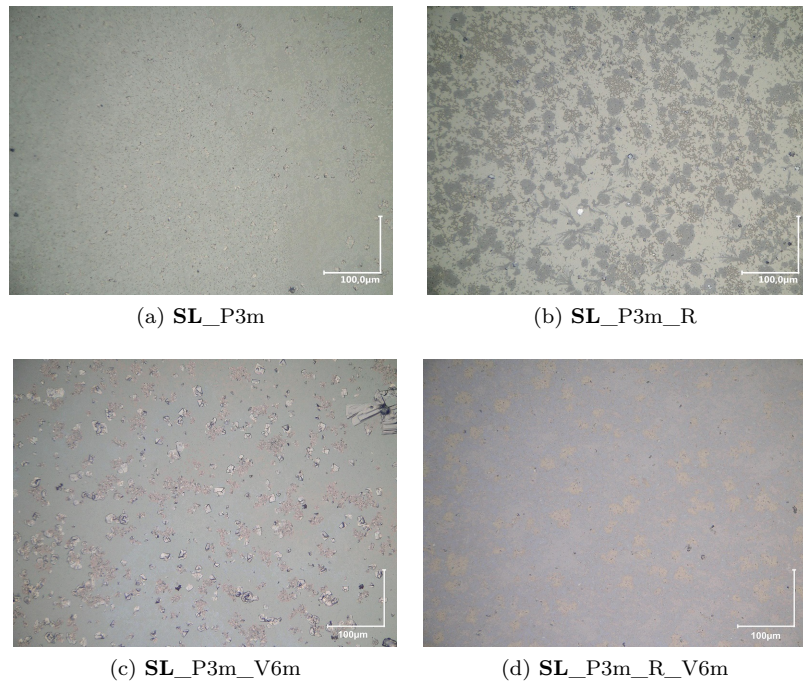
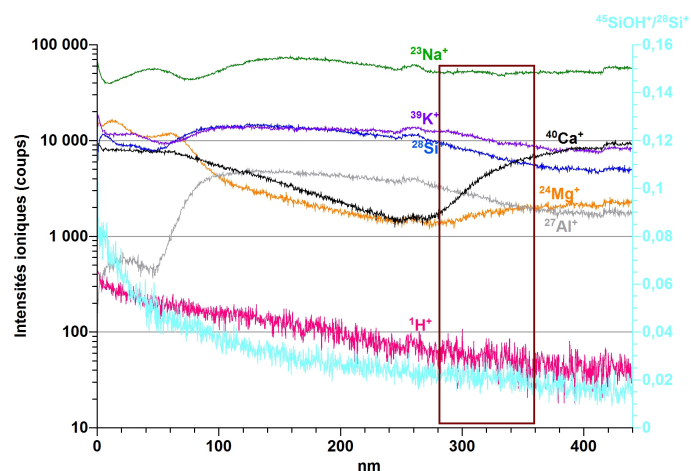
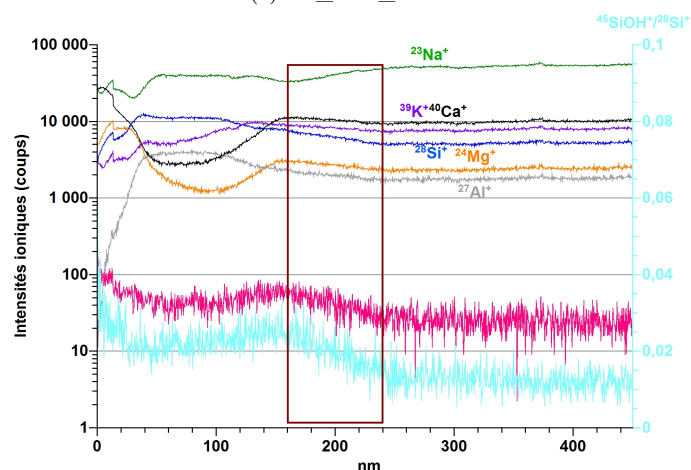


FIGURE 4.16 – Effets d'une immersion en eau milliQ des plaquettes pré-altérées **SL** sur leur état de surface avant et après la reprise de l'altération. Vieillessement accéléré à 40 °C, 85 % HR, pré-altération durant 3 mois, immersion en eau milliQ durant 5 min, reprise de l'altération durant 6 mois (boîte hermétique avec une solution saline KCl. Images obtenues au microscope optique.

(©C2RMF, F. Alloteau)



(a) SL\_P3m\_V6m



(b) SL\_P3m\_R\_V6m

FIGURE 4.17 – Profils de composition en profondeur ToF-SIMS du verre **SL** après reprise de l'altération selon que la plaquette ait été immergée après la pré-altération (b) ou non (a) (vieillesse accéléré 40 °C, 85 % HR, pré-altération durant 3 mois, immersion en eau milliQ durant 5 min, reprise de l'altération durant 6 mois) (la région de l'interface verre sain–couche altérée est repérée par le rectangle de couleur bordeaux).

Ces expériences mettent en évidence la stabilisation des couches altérées, pour les trois compositions, du fait de leur immersion en eau. En effet, l'étape d'immersion réduit considérablement la vitesse de l'altération atmosphérique, à tel point que la reprise de l'altération est à peine détectable, par FTIR (expériences à 80 °C) ou par ToF-SIMS (expériences à 40 °C). **La quasi-absence de reprise de l'altération à 80 °C, alors que les processus sont très activés thermiquement, est tout à fait surprenante. Nous supposons, outre le bénéfice du nettoyage des surfaces, un effet important de la perte en ions modificateurs ainsi que des ions hydroxydes de la couche altérée induite par cette immersion.** Cela rejoint une hypothèse avancée dans le paragraphe 4.1.6, p. 159, à savoir que la progression de l'altération atmosphérique est fortement liée à la rétention des alcalins au

sein de la couche altérée. D'autre part, le fait que la reprise d'altération n'ait pas été observée à 80 °C pourrait suggérer que l'immersion, même durant quelques minutes seulement, entraîne une réorganisation de la matière altérée favorable à la fermeture de chemins de diffusion pour l'eau moléculaire.

Notons que l'immersion d'émaux anciens altérés dans une solution acide a été pratiquée à notre connaissance il y a plusieurs dizaines d'années, par un restaurateur de Baltimore \*. Il semblerait que ce traitement ait montré de très bonnes performances dans le temps.

---

\*, communication orale I. Biron

## Bibliographie

- [1] M-H. Chopinet, M. Verità, R. Falcone, P. Lehuédé, M. Vallotto, M. Nardone, and A. Sodo. Soda-lime-silica glass containers : chemical durability and weathering products. *Advanced Materials Research*, 39-40 :305–310, 2008.
- [2] M-H. Chopinet and P. Lehuédé. Les problèmes d’altération rencontrés sur des verres industriels. *Verre*, 16 :20–27, 2010.
- [3] E. Robert, A. Whittington, F. Fayon, M. Pichavant, and D. Massiot. Structural characterization of water-bearing silicate and aluminosilicate glasses by high-resolution solid-state NMR. *Chemical Geology*, 174(1-3) :291–305, 2001.
- [4] S. C. Kohn, R. Dupree, and M. E. Smith. Proton environments and hydrogen-bonding in hydrous silicate glasses from proton NMR. *Nature*, 337(6207) :539–541, feb 1989.
- [5] L. M. Anovitz, D. R. Cole, and L. R. Riciputi. Low-temperature isotopic exchange in obsidian : Implications for diffusive mechanisms. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 73 :3795–3806, 2009.
- [6] A. Verney-Carron, M. Saheb, C. Loisel, R. Duhamel, and L. Remusat. Use of Hydrogen Isotopes to Understand Stained Glass Weathering. *Procedia Earth and Planetary Science*, 13 :64–67, 2015.

## Chapitre 5

# CONFRONTATION DE NOS RÉSULTATS AVEC L'OBSERVATION DES VERRES DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHÈRE

### RÉSUMÉ

Les résultats sur l'étude de l'altération atmosphérique par l'approche des vieillissements accélérés sont confrontés dans ce chapitre à l'observation de verres altérés « réels » du patrimoine. En plus de l'observation macroscopique de plusieurs objets, des prélèvements ont pu être effectués sur deux d'entre eux, de composition potassique, rendant possible l'analyse chimique et structurale de leur couche altérée par EDX et Raman. Des similarités sont observées avec les couches altérées des verres répliques, au niveau de la composition chimique et de la structure : la teneur en eau liée, la rétention d'une partie du potassium, la présence de composantes dépolymérisées se retrouvent dans les deux cas. Des différences notables sont cependant relevées, en particulier avec le comportement du calcium, et suggèrent que nous devons poursuivre la recherche pour comprendre l'influence d'autres paramètres que la température, comme le taux d'humidité relative ou la concentration en gaz polluants.

## 5.1 Caractérisations morphologiques et chimiques des couches altérées de verres anciens

### 5.1.1 État de surface

Dans la description qui suit, nous nous basons en particulier sur les images présentées en annexe C, p. 263, en reprenant la dénomination des différents objets du tableau 2.1, p. 45.

Nous retrouvons à la surface des objets d'art anciens, étudiés dans ce travail, les principales manifestations macroscopiques de l'altération qui ont été décrites au tout début de ce manuscrit \*. D'une part les sels blanchâtres † dont certains, déliquescents, sont présents sous forme de gouttelettes liquides (fig. C.3(a)), et d'autre part la fissuration avec la formation d'écaillés pouvant quitter la surface du verre en certaines zones. Nous pouvons ainsi observer des pertes totales de matière comme sur les figures C.1(e) et C.2(f), ou bien le décollement seulement partiel d'écaillés qui avoisinent 100 µm ou plusieurs centaines de microns de côté (en particulier, fig. C.1(d), C.2(e) (image centrale), et C.3(d)).

Notons que les émaux peints (repérés par **L4**, **L5** et **L6**) sont en partie recouverts d'un vernis (fig. C.3(c) et C.4), appliqué par les restaurateurs. La fissuration et la rayure de la surface telles que nous les visualisons apparaissent être celles du revêtement. Ce dernier donne à l'objet un aspect brillant et jauni. Sur les zones qui ne semblent pas recouvertes d'une enduction (comme sur l'image de droite de la figure C.3(b)), l'objet apparaît fortement « poisseux » du fait, de la présence de nombreux sels hygroscopiques, de poussière et de contaminations organiques. Sur l'objet **L6** (fig. C.4(c) et C.4(d)), le revêtement gêne particulièrement la lecture de l'œuvre. En un grand nombre de zones sur cet objet, l'émail a complètement disparu, laissant entrevoir la plaque de métal sous-jacente.

Ces différentes manifestations, à savoir les sels, la fissuration et la desquamation de la couche altérée, apparaissent plus ou moins prononcées selon les objets et parfois sur un même objet. Par exemple, sur l'objet repéré par **L2**, seul le pied présente ces symptômes visibles de l'altération sous la loupe binoculaire. D'autre part, nous pouvons observer sur certains objets de vaisselle utilitaires des faciès de fissuration légèrement différenciés entre la face externe et la face interne. Par exemple, sur la face externe de l'objet nommé **AD1** (fig. C.1(a)), le réseau de fissures apparaît beaucoup moins compact que sur sa face interne (fig. C.1(b)). Concernant l'objet **AD5**, c'est sur la face interne que le réseau de fissures semble le moins compact (fig. C.2(a) et C.2(b)). Cela pourrait traduire une composition superficielle différente pour les deux faces, cette composition étant dépendante du traitement de recuit qu'elles ont subies, ou une vitesse de séchage différente de la couche hydratée à l'intérieur ou à l'extérieur de l'objet. En outre, les couleurs roses des couches hydratées des objets ou fragments d'objets initialement incolores, repérés par **AD3**, **AD4**, **AD5**, **AD6** et **M1**, sont attribuées à l'oxydation du manganèse au sein des couches altérées ‡. Notons que la teinte rose sur un même objet semble relativement uniforme. Le fragment **AD6**, pour lequel nous dosons une plus importante proportion de manganèse par rapport au fragment **M1**, présente une teinte rose plus prononcée que le fragment **M1**.

---

\*. cf paragraphe 1.1.1, p. 5

†. nous les visualisons en particulier sur l'image de droite de la figure C.2(c) et C.2(e)

‡. cf paragraphe 1.1.1, p. 6



### 5.1.2 Caractérisation des prélèvements sur la tranche

Nos observations au MEB des tranches des couches altérées sont réalisées à partir des prélèvements enrobés et polis sur la tranche des fragments de deux verres potassiques du XVIII<sup>e</sup> siècle, **AD6** et **M1** § (fig. 5.1 et 5.2). Nous les complétons par des analyses EDX conduites à différentes niveaux de profondeur depuis la surface ou en mode cartographie (fig. 5.3). Elles mettent en évidence :

- des épaisseurs altérées de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  pour ces deux fragments de composition potassique datant de la même période (en supposant qu'ils n'aient pas perdu de matière au cours de leur histoire), avec des variations d'épaisseur de quelques dizaines de microns sur un même prélèvement (fig. 5.1(a), 5.1(c) et 5.3(a)). Sur le prélèvement **AD6** par exemple, nous mesurons des épaisseurs variant de 90  $\mu\text{m}$  à 130  $\mu\text{m}$ . Notons que sur la plaque de verre potassique **C1**, datant du XIX<sup>e</sup> siècle, nous mesurons des écailles d'une épaisseur voisine de 30  $\mu\text{m}$  par leur observation depuis la surface au microscope optique, lorsqu'elles sont en partie soulevées,
- une fissuration perpendiculaire à la surface, qui pénètre par endroit à l'intérieur du verre sain, favorisant la progression de l'eau dans la zone du verre sain fissuré. Ceci semble évident sur la figure 5.3(a), lorsque la fissure est clairement visible. Nous supposons qu'une fissuration sub-micrométrique est également responsable de la progression de l'attaque localisée visible sur les figures 5.1(c) et 5.1(d). La fissuration peut également se produire parallèlement à la surface du verre (fig. 5.1(a)). Elle apparaît ici au sein de la couche altérée sans que nous puissions conclure si elle s'est effectivement produite dans la couche hydratée, ou au niveau du front de l'altération qui aurait ensuite continué de progresser. Toujours est-il que toutes les observations sur la tranche reportent une zone de couche altérée qui adhère encore au verre sous-jacent,
- une couche altérée relativement homogène en composition, enrichie en oxygène et partiellement appauvrie en alcalins (fig. 5.3) \*. Pour ces deux compositions potassiques, très pauvres en éléments stabilisateurs (Ca, Mg), l'appauvrissement moyen est de l'ordre de 60 % en potassium et 70 % en sodium. Il est très limité en calcium et le taux d'hydratation avoisine 8 % d'après nos résultats reportés dans le tableau 5.1,
- une couche altérée dont la microstructure semble homogène et qui apparaît « trouée », peut-être à cause de l'opération de polissage, suggérant une porosité interne micrométrique et/ou une plus grande fragilité de la couche altérée par rapport au verre sain (fig. 5.1(b) et 5.1(d)),
- une interface qui semble présenter une petite zone de diffusion sub-micrométrique (fig. 5.2(a) et 5.2(b)). Dans nos observations, l'épaisseur de l'interface est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et ressemble à l'interface produite par nos expériences sur le verre **P**.

---

§. les compositions de ces verres, déterminées par EDX, sont reportées dans le tableau 2.2, p. 46

\*. l'appauvrissement en Mn au sein du verre sain tel que nous le voyons sur la cartographie chimique du prélèvement **M1** est attribué à une hétérogénéité de composition.

CHAPITRE 5. CONFRONTATION DE NOS RÉSULTATS AVEC L'OBSERVATION DES VERRES  
DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHÈRE

---

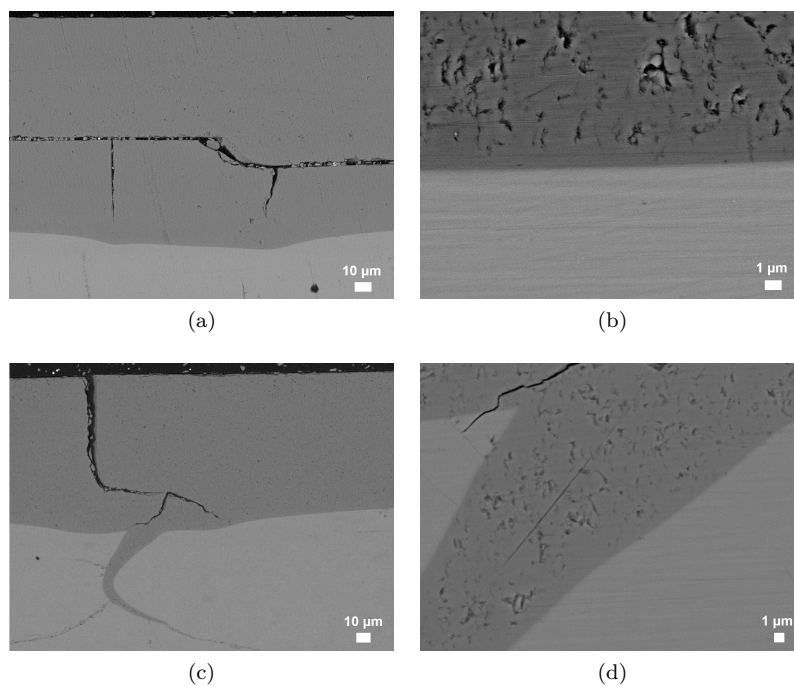


FIGURE 5.1 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la tranche du fragment de verre ancien repéré par **AD6** dans le tableau 2.1, prises à partir d'un prélèvement enrobé et poli. Vers le haut sur les images, la surface du verre au contact de l'air ambiant. (©C2RMF, F. Alloteau)

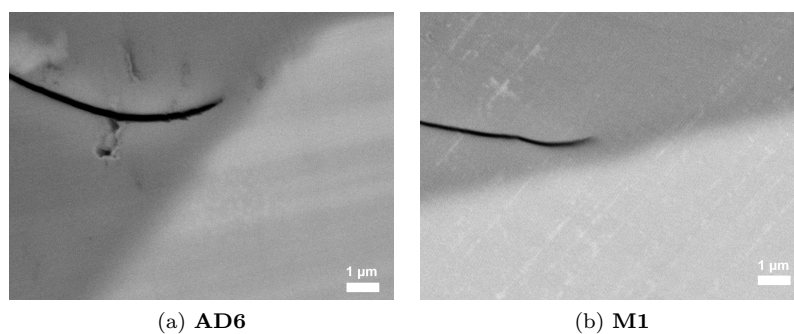


FIGURE 5.2 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) de l'interface couche altérée-verre sain des fragments de verre anciens repérés par **AD6** et **M1** dans le tableau 2.1, prises à partir de prélèvements enrobés et polis. En gris foncé la couche altérée, en gris clair le verre sain. (©C2RMF, F. Alloteau)

## 5.1. CARACTÉRISATIONS MORPHOLOGIQUES ET CHIMIQUES DES COUCHES ALTÉRÉES DE VERRES ANCIENS

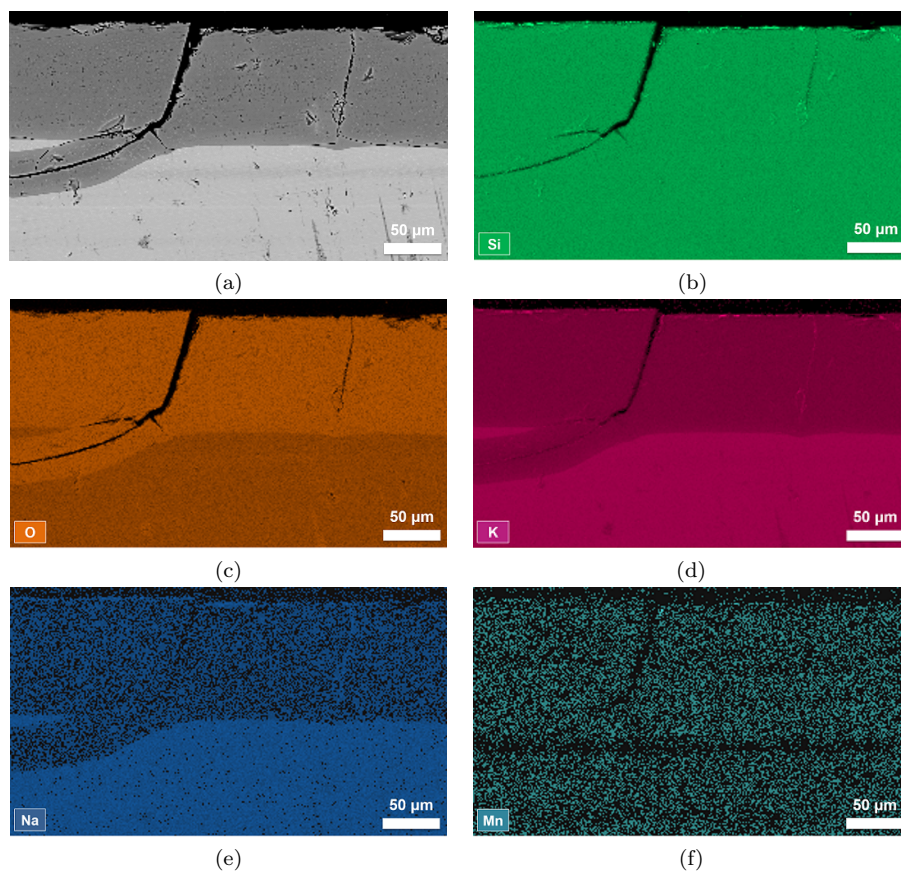


FIGURE 5.3 – Cartographies chimiques élémentaires EDX (15 kV) de la tranche du fragment de verre ancien repéré par **M1** dans le tableau 2.1, réalisée à partir d'un prélèvement enrobé et poli. L'image MEB de la zone analysée, en haut à gauche, est obtenue en mode électrons rétrodiffusés. Vers le haut sur les images, la surface du verre au contact de l'air ambiant. (©C2RMF, F. Alloteau)

Pour une caractérisation morphologique et chimique des couches altérées d'objets anciens à une échelle plus fine, nous avons initié l'étude au MET. La caractérisation est conduite sur une lame FIB préparée à partir du prélèvement du fragment de l'objet **M1**, enrobé et poli sur la tranche, afin de visualiser la couche altérée et son interface avec le verre sain\*. Nous reportons en annexe M, p. 287 quelques observations conduites au MEB et au MET de la lame FIB. De façon inattendue, nous avons été confronté à la présence massive de chlorures de potassium à la surface de la lame. Alors que nous pensions visualiser l'interface couche altérée-verre sain sur l'image MEB de la lame immédiatement après sa préparation (fig. M.1(b)), cette précipitation a rendu très délicate la distinction de l'interface couche altérée-verre sain au MET.

Nous avons également identifié des chlorures de sodium à la surface des lames FIB du verre réplique sodo-calcique **SL**†. L'identification de précipités de chlorures lors de la caractérisation au MET de verres anciens est également reportée dans la littérature [1, 2]. Il y est supposé que la précipitation se produit

\*. la zone du prélèvement où le bombardement ionique est effectué pour la découpe de la lame FIB est visualisé sur la figure M.1(a), dans l'annexe M, p. 287

†. cf paragraphe 4.1.1, p. 145

## CHAPITRE 5. CONFRONTATION DE NOS RÉSULTATS AVEC L'OBSERVATION DES VERRES DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHERE

au cours de la fabrication du verre. Dans notre cas, cette précipitation semble être survenue après la préparation de la lame, comme le montrent les images MEB. De plus, la quantité de chlore que nous pouvons évaluer dans ces cristaux est bien supérieure à la teneur en cet élément dans le verre **M1**. Nous supposons donc que cet élément provient d'une contamination extérieure.

C'est finalement le faciès de ces précipités et leur répartition à la surface de la lame qui nous guident pour l'identification de l'interface. Ils apparaissent en effet majoritairement de petite taille et densément distribués dans la zone supposée correspondre à la couche altérée, et au contraire de plus grande taille et plus espacés au niveau du verre sain comme nous pouvons le voir sur l'image MEB de la figure M.1(c). À l'échelle du MET, la couche altérée apparaît ainsi en grande partie reprécipitée (fig. M.1(c)).

Si ces expériences ne nous ont pas permis d'observer directement la structure de la couche altérée, ni l'interface avec le verre sain à l'échelle nanométrique, elles confirment l'existence d'importantes différences structurales à l'échelle atomique entre la couche altérée et le verre sain, par le biais d'artefact expérimentaux se traduisant par une morphologie de précipitation différenciée à leur surface.

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	P	S	Cl	Mn	Fe	Ti	O calc.	TH* % m.
<b>AD6</b> sain	61.22	0.99	-	0.11	27.61	9.48	0.25	-	0.05	0.12	0.14	0.02	-	61.22	-
<b>AD6</b> altéré	67.39	0.26	-	0.10	27.57	4.09	0.20	-	0.08	0.11	0.16	0.03	-	58.13	8.1
<b>M1</b> sain	61.63	0.85	0.04	0.10	27.76	8.77	0.18	0.18	0.12	0.26	0.08	0.02	0.01	61.64	-
<b>M1</b> altéré	67.77	0.26	0.02	0.09	27.50	3.50	0.13	0.20	0.16	0.26	0.09	0.01	0.02	58.29	8.3

Tableau 5.1 – Composition moyenne des couches altérées des fragments d'objets anciens repérés par **AD6** et **M1** dans le tableau 2.1. Les résultats sont reportés en % atomiques normalisés. \*Taux d'hydratation (TH) massique moyen de la couche altérée

### 5.1.3 Caractérisations structurales des verres anciens

Les différences structurales entre la couche altérée et le verre sain sont étudiées par spectroscopie Raman à partir des fragments ou des prélèvements de verres anciens de composition potassique, **C1** et **M1**. Nous présentons les spectres obtenus sur la figure 5.4.

Que ce soit pour le verre **C1** ou **M1**, le spectre obtenu sur la zone saine est très proche de celui de notre verre réplique potassique **P** (fig. 4.12). Les couches altérées ont quant à elles une signature Raman qui se rapproche nettement de celle de la silice vitreuse dans la région associée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si entre 300 et 500  $\text{cm}^{-1}$ . Pour le verre **C1**, le faible signal autour de 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondrait à des espèces  $Q^2$  et/ou  $Q^1$ . La présence d'espèces dépolymérisées de type  $Q^3$  et  $Q^2$  est suggérée par le signal obtenu entre 900 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations d'élongation des liaisons Si-O) pour ces deux verres. Ceci est cohérent avec la présence d'éléments modificateurs au sein des couches altérées.

## 5.1. CARACTÉRISATIONS MORPHOLOGIQUES ET CHIMIQUES DES COUCHES ALTÉRÉES DE VERRES ANCIENS

Les couches altérées de ces deux prélèvements apparaissent ainsi majoritairement repolymérisées. À notre connaissance, très peu de caractérisations structurales ont été réalisées sur des verres anciens altérés sous atmosphère humide. Robinet, dans son étude menée sur quelques verres anciens altérés du National Museum Scotland, met également en évidence la repolymérisation du réseau des couches altérées par spectroscopie Raman [3].

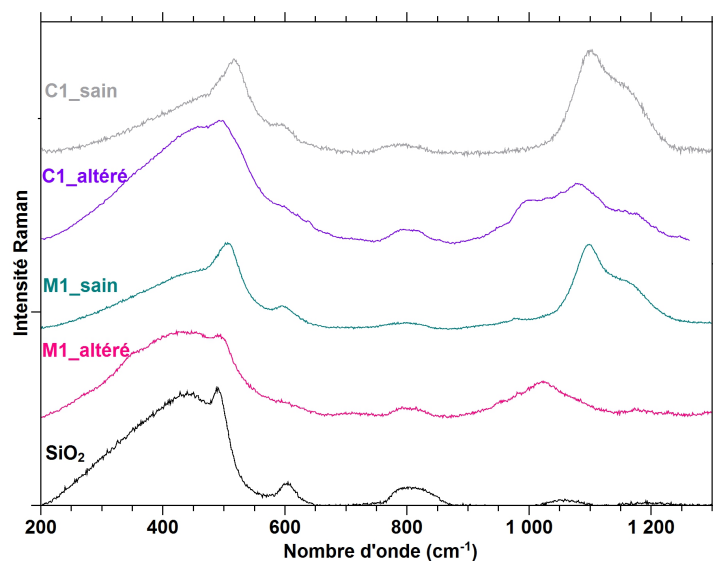


FIGURE 5.4 – Spectres Raman obtenus à partir des prélèvements d’objets ou de fragments d’objets anciens repérés par **C1** et **M1** dans le tableau 2.1, sur une zone saine ou altérée. Le spectre obtenu sur de la silice vitreuse est donné pour référence.

## 5.2 Limites de validité de notre méthodologie basée sur le vieillissement accéléré

Des couches altérées de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de microns d'épaisseur ont été obtenues sur des verres répliques par la conduite de nos tests de vieillissement accéléré. Ces couches altérées, comme celles observées sur les verres anciens, apparaissent profondément modifiées physiquement et chimiquement par rapport au verre sain. Elles présentent des similitudes et des différences par rapport aux verres du patrimoine [4].

Nous reproduisons sur nos verres répliques les écailles de verre altérées, d'une centaine de microns de côté, plus ou moins détachées de la surface du verre. La fissuration perpendiculaire à la surface des plaquettes répliques, limitée à l'épaisseur de la couche altérée, s'accompagne d'ailleurs le plus souvent de la fissuration parallèle conduisant à la desquamation. Cette fissuration parallèle semble se produire systématiquement à l'interface de la couche altérée et du verre sain. Nous la mettons en évidence pour des épaisseurs altérées de l'ordre du  $\mu\text{m}$  ou supérieures. En ce sens, nous distinguons ce faciès de fissuration de celui caractérisé sur les objets anciens, pour lesquels la fissuration horizontale est visualisée à l'intérieur de la couche hydratée. Sur les verres anciens, nous observons en particulier des couches altérées de plus de  $100\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, avec un réseau de fissures verticales pouvant progresser dans le verre sain, encore totalement adhérentes au verre sous-jacent. Avec nos vieillissements accélérés, la fissuration horizontale a lieu vraisemblablement lors du séchage de la couche altérée chargée en eau libre à 85 % HR et nous incriminons les forces capillaires s'exerçant sur les parois des pores, tout le long de la couche hydratée, lors de son séchage « rapide ».

De façon générale, le faciès de fissuration dépend du cycle d'hydratation / de séchage qui est bien sûr différent entre les verres répliques et les verres anciens.

La modification chimique induite par l'altération atmosphérique, que ce soit pour les verres répliques ou les verres anciens altérés, se traduit par un enrichissement important en espèces hydratées et un appauvrissement partiel en éléments modificateurs, de façon assez homogène sur toute l'épaisseur altérée.

Les taux d'hydratation associés à de l'eau liée que nous évaluons par EDX sur nos verres répliques vieillies sont relativement constants et proches de ceux mesurés sur les quelques prélèvements de verres anciens altérés. Ils avoisinent 10 % (m.). En plus de cette eau liée, nous évaluons une proportion d'eau libre au sein des couches altérées des verres répliques, variable selon les conditions d'hygrométrie environnantes. Bien que dans ce travail nous n'ayons pas été en mesure d'évaluer le taux d'hydratation des couches altérées de verres anciens autrement que par la mise sous vide des échantillons, nous supposons que ces couches contiennent également de l'eau libre. Cela est suggéré par les résultats de Biron & al, lorsqu'ils mesurent par faisceau d'ions (sans mise sous vide) un taux d'hydratation compris entre 10 et 15 % pour des émaux peints altérés [4].

Notre étude sur les verres répliques met en exergue l'influence de la température de vieillissement sur la nature et sur la proportion des éléments modificateurs extraits du verre par l'attaque humide. Les couches altérées de nos verres répliques développées à  $80\ ^\circ\text{C}$ , 85 % HR, apparaissent moins appauvries en éléments modificateurs que celles obtenues par un vieillissement réalisé à  $40\ ^\circ\text{C}$ , 85 % HR. En particulier,

## 5.2. LIMITES DE VALIDITÉ DE NOTRE MÉTHODOLOGIE BASÉE SUR LE VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ

---

ces dernières sont très fortement appauvries en calcium. De plus, nous n'observons jamais la sortie du potassium des couches altérées pour le verre alcalin mixte **A**, qu'il soit vieilli à 80 °C ou à 40 °C, laissant supposer un effet alcalin mixte prononcé pour cette composition. Ces deux dernières observations, l'extraction du calcium et l'effet alcalin mixte, peuvent être difficilement confrontées aux caractérisations que nous avons réalisées sur nos prélèvements de verres anciens, à savoir des compositions de type potassique très pauvres en éléments stabilisateurs. D'après des études menées sur des émaux anciens, de compositions proches de celle du verre réplique alcalin mixte **A**, il semblerait que les couches altérées de ces objets d'art soient fortement appauvries en sodium et en potassium, et peu, voire pas, en calcium et en magnésium. Notons toutefois qu'une concentration résiduelle de l'ordre de quelques % m. est reportée pour ces couches altérées [5, 6, 4].

Concernant le calcium, les objets d'art altérés conservés en atmosphère ne semblent pas présenter à leur surface de couches de précipités telles que celles riches en calcium que nous décrivons à la surface de nos verres répliques (vieillessement 40 °C, 85 % HR). Cette surface reprécipitée se rapprocherait plus des faciès d'altération décrits pour les vitraux de composition riche en calcium ( $\text{CaO} \geq 14$  % m.) [7, 8].

La solvatation du calcium au sein des couches altérées et sa sortie massive pourraient être favorisées par nos conditions hygrométriques de vieillissement. En effet, si le diamètre de pore maximal pouvant être rempli par de l'eau condensée apparaît peu dépendant de la température entre 25 °C et 40 °C, il varie par contre significativement selon l'hygrométrie. Ce diamètre maximal est de 5 nm à 50 % HR, correspondant à un taux d'humidité proche de celui régnant autour des œuvres, et à plus de 15 nm à 85 % HR (fig. 5.5). Ces considérations devraient évidemment être appuyées par des mesures de porosimétrie des couches altérées. Quoiqu'il en soit, nos observations suggèrent que l'hygrométrie, comme la température, influe non seulement sur les cinétiques de l'altération mais également sur les phénomènes.

Nos expériences basées sur des vieillissements accélérés à 40 °C permettent de reproduire un certain nombre de caractères observés sur les objets du patrimoine : les couches altérées sont fissurées, hydratées et partiellement appauvries en alcalins. Toutefois, une différence notable se situe au niveau du comportement du calcium. Il sort significativement du verre dans nos expériences de vieillissement (sauf pour le verre **P**), tandis qu'il est retenu dans la couche altérée des verres du patrimoine [5, 6, 4, 3].

Dans cet exercice de rapprochement des verres répliques et des verres anciens altérés, il faut garder à l'esprit que les propriétés physico-chimiques et structurales relevées sur les verres du patrimoine dépendent aussi des conditions de conservation, ou encore des opérations de restauration dont l'œuvre a pu faire l'objet. Il est important d'accumuler un certain nombre d'observations ce qui dépasse le cadre de ce travail.

Nous insistons sur le fait qu'aucune condition de vieillissement n'apparaît complètement satisfaisante dans le temps imparti pour l'étude. Il s'est avéré nécessaire d'accélérer les processus, contraints par cette échelle de temps. Les conditions de vieillissement accéléré ainsi choisies nous permettent de progresser dans notre compréhension des mécanismes de l'altération du verre et du mode d'action des sels de zinc à sa surface, qui sera exploré dans le chapitre 6 de cette thèse. Une des limites de ce travail, et probablement la plus grande difficulté, réside dans la simulation de surfaces altérées convaincantes, produites par des vieillissements accélérés, pour l'évaluation des performances d'un traitement aux sels de zinc sur des verres altérés. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le sixième chapitre.

CHAPITRE 5. CONFRONTATION DE NOS RÉSULTATS AVEC L'OBSERVATION DES VERRES DU PATRIMOINE CONSERVÉS EN ATMOSPHÈRE

---

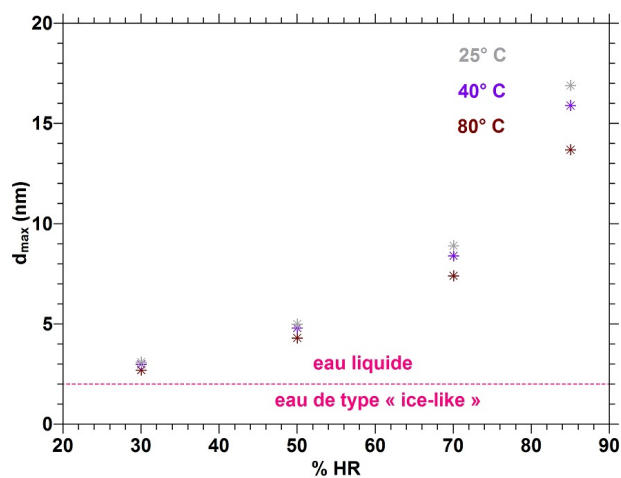


FIGURE 5.5 – Influence de la température et de l’humidité relative sur la taille de pore maximale remplie par de l’eau condensée (diamètre d’un pore sphérique calculé à partir de la loi de Kelvin \* [9] et de l’épaisseur du film d’eau adsorbé à la surface des pores [10]).



---

## Bibliographie

- [1] P. Fredrickx, I. De Ryck, K. Janssens, D. Schryvers, J. P. Petit, and H. Docking. EPMA and micro-SRXRF analysis and TEM-based microstructure characterization of a set of Roman glass fragments. *X-Ray Spectrometry*, 33 :326–333, 2004.
- [2] D. J. Barber and I. C. Fresstone. An investigation of the origin of the color of the lycurgus cup by an analytical transmission electron. *Archaeometry*, 32 :33–45, 1990.
- [3] L. Robinet. *The role of organic pollutants in the alteration of historic soda silicate glasses*. PhD thesis, Edinburgh - Paris VI, 2006.
- [4] I. Biron and M. Belassene. Reproduction de l'altération des émaux peints. *ICOM Committe for conservation*, II :764–769, 1999.
- [5] M. Eveno. Étude de l'altération d'une plaque émaillée attribuée à la production de Limoges. In *Prétirages de la 9ème réunion triennale du comité de l'ICOM pour la conservation*, pages 18–23. ICOM, 1990.
- [6] M. Perez y Jorba, M. Rommeluere, and L. Mazerolles. Étude de la détérioration d'une plaque d'émail peint de Limoges. *Studies in Conservation*, 38 :206–212, 1993.
- [7] G.A. Cox, O.S. Heavens, R.G. Newton, and A.M. Pollard. A study of the weathering behavior of medieval glass from York Minster. *Journal of Glass Studies*, 21 :54–75, 1979.
- [8] R. Collongues, M. Perez y Jorba, G. Tilloca, and J. P. Dallas. Nouveaux aspects du phénomène de corrosion des vitraux anciens des églises françaises. *Verres Réfractaires*, 30 :43–55, 1976.
- [9] A.W. Adamson and A. P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, wiley 6th edition, 1997.
- [10] D. B. Asay and S. H. Kim. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :16760–16763, 2005.



# DISCUSSION, SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES SUR NOTRE ÉTUDE DE L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

Dans cette étude, nous avons conduit des vieillissements accélérés sur trois verres répliques de type silicates alcalins représentatifs de compositions chimiquement altérables du patrimoine. Ces vieillissements ont été réalisés sur des plaquettes de verres polies mécaniquement et sur des poudres de verre, à un taux d'humidité de 85%, une température de 80 °C, 60 °C, 50 °C ou 40 °C et sur des durées variables.

Les couches altérées ainsi formées à la surface des plaquettes de verre montrent les signes courants de l'altération atmosphérique que sont la précipitation de sels alcalins et alcalino-terreux à leur surface, leur fissuration et leur desquamation. Ces manifestations sont la conséquence de l'hydratation du verre, souvent accompagnée de l'extraction partielle des alcalins de la couche hydratée.

Nous nous sommes attachés dans ce travail à caractériser à différentes échelles, et de façon la plus complète possible, les transformations induites par l'altération, en fonction de nos conditions expérimentales et de la composition du verre. Dans ce travail, nous avons mis en évidence des artefacts tel que l'effet du rinçage des couches hydratées qui modifie la composition de la couche et notamment sa teneur en alcalins. Ces artefacts peuvent induire des erreurs d'interprétation et n'ont pas été relevés à notre connaissance dans la littérature.

En premier lieu, l'étude approfondie menée avec le verre alcalin mixte **A** nous a permis de révéler un comportement et des propriétés notables des couches altérées, contribuant selon nous à progresser dans la compréhension des mécanismes de l'altération atmosphérique des verres.

Pour cette composition en effet, nous mettons en évidence, à 80 °C, le développement extrêmement rapide d'une couche altérée relativement homogène en composition, fortement dépolymérisée, présentant un réseau dense de protons, et partiellement soluble. La composition élémentaire de cette couche correspond à celle du verre sain, plus une teneur en eau liée voisine de 10% m., 30% mol.. Nos études structurales à l'échelle atomique (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{23}\text{Na}$ ) révèlent une organisation remarquable de la matière altérée, avec une distribution homogène à petite échelle des ions  $\text{Na}^+$  et des espèces hydratées, ces der-

---

nières étant majoritairement présentes sous la forme d'eau moléculaire et de groupements silanols très liées par liaisons hydrogènes. Les ions  $\text{Na}^+$  apparaissent « piégés » au sein du réseau et leur extraction de la couche altérée s'effectue progressivement et de façon limitée après le vieillissement accéléré.

La couche hydratée s'apparente ainsi à une phase hydratée solide, contenant une eau liée, contenant toujours les alcalins, au sein de laquelle toute la chimie prend place dans les premiers stades de l'altération atmosphérique. C'est probablement l'avancée la plus intéressante de cette étude sur l'altération atmosphérique des verres. Nous supposons que c'est cette eau qui réagit avec les ONP basiques et conduit à la libération des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ . C'est également elle qui solvaterait ces ions en premier lieu, cependant, moins rapidement qu'une eau liquide. Aussi, à 80 °C, lorsque l'hydrolyse du réseau prédomine et engendre une dépolymérisation massive du réseau très rapidement, les ions  $\text{OH}^-$  seraient consommés dans cette réaction, avant leur solvataion effective, tandis que les ions  $\text{Na}^+$  se lieraient à un nouvel ONP.

À une température de vieillissement plus basse, la réaction d'hydrolyse qui est une réaction thermiquement activée se trouve fortement ralentie. La solvataion des alcalins et des ions hydroxydes a alors le temps de se produire, conduisant à l'extraction d'une partie des alcalins de la couche hydratée, l'autre partie restant retenue dans la couche altérée. Le moteur de l'extraction tient vraisemblablement au gradient de concentration dû à la précipitation des carbonates à la surface.

La description structurale à l'échelle atomique se révèle ainsi cruciale dans l'étude et doit être poursuivie, notamment sur des verres anciens représentant des cas réels de l'altération atmosphérique. Afin de progresser dans cette recherche, il s'avère également nécessaire d'obtenir une meilleure vision de la matière à l'échelle nanométrique. Nos expériences suggèrent le développement d'une porosité interne et nous supposons d'ailleurs que la reprise de l'altération s'effectue via la porosité ouverte de la couche altérée. Cependant, au cours de ce travail, nous n'avons pas été en mesure d'évaluer cette porosité. Nous avons en effet été confrontés à la grande fragilité de nos couches altérées ainsi qu'à leur recouvrement de surface par des précipités carbonatés, limitant la possibilité de recourir à des techniques telles que le MET, l'ellipsométrie ou encore la réflectométrie X.

En second lieu, l'étude de l'altération atmosphérique comparée à 40 °C, entre le verre **A** et les deux autres compositions de verre, sodo-calcique **SL** et potassique **P**, a permis de mettre en évidence l'influence majeure de la composition sur les phénomènes et d'appuyer nos hypothèses concernant la spécificité de l'altération atmosphérique. La cinétique de l'altération apparaît très différenciée entre les verres **A** et **P**, d'une part, qui s'altèrent très vite, et le verre **SL** d'autre part, beaucoup plus durable, conformément à ce qui était attendu d'après les connaissances empiriques des effets de composition. L'apparition de carbonates calciques et alcalins est observée sur les 3 verres, bien qu'en proportion différente. Mais surtout, au niveau de la composition et de la structure des couches altérées, notre étude met en évidence une distinction nette entre les verres **A** et **P**, d'une part, et **SL** d'autre part. Pour les verres **A** et **P**, la couche hydratée est monolithique, fortement dépolymérisée, avec une proportion relative élevée de silanols par rapport à l'eau moléculaire. Les alcalins y sont présents en proportion importante. Les éléments potassium et sodium se comportent différemment : le potassium est totalement retenu dans la couche altérée du verre **A**, tandis qu'il montre un gradient de diffusion très limité dans la composition potassique **P**. Un gradient de diffusion limité est suggéré pour le sodium dans les 2 verres. Pour le verre **SL**, la couche altérée n'est pas monolithique mais au contraire divisée en deux strates. À la surface,

---

sous les cristaux de carbonates, une strate superficielle formée de silice, vraisemblablement reprécipitée d'après sa texture au MEB et l'absence totale d'aluminium observée au ToF-SIMS. En dessous, une couche intermédiaire, contenant encore une partie des alcalins (gradient limité de Na et tout le K). Cette couche ressemble à la couche altérée des verres **A** et **P** mais elle est toutefois beaucoup moins dépolymérisée et beaucoup moins riche en groupements silanols. Nos conclusions sont ainsi les suivantes :

- Sur les trois verres, de composition pourtant bien différente, nous observons la présence d'une couche altérée retenant une proportion importante des alcalins, de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcents. Cette observation appuie le mécanisme et la spécificité que nous proposons pour l'altération atmosphérique : une partie des ions alcalins ne sont pas efficacement solvatés et diffusent difficilement au sein de la couche altérée, caractérisée par une eau très liée. La présence des alcalins, avec leur contre-ion associé (ONP ou OH<sup>-</sup>), accélère l'hydrolyse du réseau silicaté et la pénétration de l'eau,
- Le niveau de diffusion et de rétention des alcalins au sein de la couche altérée dépend de la composition. Dans notre étude portant sur 3 verres, 2 verres retiennent fortement les alcalins (**A** et **P**), tandis que le verre **SL** perd totalement ses ions Na<sup>+</sup> dans la partie superficielle de la couche altérée. Cet effet de composition a vraisemblablement une origine structurale, liée à la nature des alcalins (le potassium est systématiquement plus retenu que le sodium) et au reste de la composition (alcalino-terreux, teneur en silice, teneur en alumine),
- Un lien est fortement suggéré entre le niveau de diffusion/rétention des alcalins et la durabilité chimique du verre : les verres qui forment des couches « alcalines » et dépolymérisées s'altèrent beaucoup plus vite que les verres qui perdent leurs alcalins et forment des couches repolymérisées. Nous ne pouvons pas l'affirmer car nos 3 compositions ont trop de paramètres qui diffèrent, mais cela soulève des pistes pour une étude plus poussée des effets de composition sur la durabilité chimique.

Le comportement du calcium est lui aussi fortement dépendant de la composition. Dans les verres **A** et **SL**, il est massivement sorti de la couche altérée (sauf pour le verre **A** à 80 °C). Dans le verre **P**, il y est retenu sauf en surface. Dans les verres altérés du patrimoine, le calcium apparaît toujours retenu dans la couche d'altération [1, 2, 3, 4]. Ce comportement du calcium (vraisemblablement suivi par le magnésium) dans nos expériences est mal compris et semble relié à nos conditions de vieillissement accéléré, comme peut-être l'humidité relative élevée. Dans le verre **SL**, riche en CaO et en MgO, et corrélativement plus pauvre en silice que les 2 autres verres, la perte quasi-totale en Ca et en Mg peut expliquer la désintégration complète de la couche altérée en surface, conduisant à la formation d'une strate superficielle de silice, et contribue peut-être à la repolymérisation plus effective de la couche altérée intermédiaire. Dans cette hypothèse, la bonne résistance du verre **SL** à l'altération atmosphérique pourrait être due au comportement particulier des alcalino-terreux, dont on sait qu'il ne correspond pas au comportement en conditions ambiantes. Tout cela souligne que nous devons être réservé sur les effets de composition, tels qu'ils apparaissent en comparaison des 3 verres, et nous attacher aussi à comprendre la sensibilité du comportement du calcium aux conditions de vieillissement.

Dans un troisième temps, nous avons présenté des résultats d'expériences de reprise de l'altération, soit avec une atmosphère riche en eau deutérée, soit après une étape de rinçage par immersion. Les

---

expériences de reprise de l'altération en atmosphère deutérée montrent la fixation du deutérium essentiellement à l'interface avec le verre sain. Cela révèle l'existence probable d'une porosité ouverte dans la couche altérée. Surtout, cela indique que l'interface est la région la plus réactive chimiquement, par comparaison à la couche altérée qui apparaît beaucoup plus inerte. Les expériences de reprise de l'altération, après une étape de rinçage par immersion, apportent un résultat surprenant et extrêmement intéressant dans le contexte de la conservation des verres du patrimoine : l'immersion, qui conduit à un relâchement quantitatif des alcalins comme nous l'avons montré par nos analyses, provoque le ralentissement voire l'arrêt de l'altération atmosphérique. Ces deux résultats des expériences de reprise de l'altération font écho à notre discussion des mécanismes et des effets de composition sur l'altération atmosphérique : les alcalins (et leur contre-ion associé, ONP ou OH<sup>-</sup>) retenus dans la couche hydratée sembleraient jouer un rôle majeur dans la vitesse de l'altération. Comme ils sont présents en plus forte concentration près de l'interface, c'est cette région qui apparaît fixer un plus grand nombre de molécules d'eau dans nos expériences de reprise de l'altération avec de l'eau deutérée. D'autre part, les expériences de remise en conditions de vieillissement accéléré, après rinçage par immersion de la couche altérée, indiquent clairement un lien direct entre la perte des alcalins et le ralentissement très net, voire l'arrêt de l'altération.

Par ailleurs, il était essentiel dans ce travail de confronter nos résultats obtenus avec le vieillissement accéléré de verres réplique, avec l'observation de verres altérés du patrimoine. Nous avons pu étudier des prélèvements de verres anciens altérés en atmosphère, de composition potassique. Dans cette démarche, il est évident que certaines propriétés ne peuvent pas être directement comparées : la vitesse de l'altération, et le faciès de fissuration. En effet, ces deux propriétés sont, par nature, modifiées par le caractère accéléré de nos expériences de vieillissement. Il est possible toutefois de comparer la composition et la structure des couches altérées\*. Les similarités concernent la teneur en eau, de l'ordre de 10% massique, et l'appauvrissement en alcalins. Il est difficile de juger le niveau d'appauvrissement en alcalin dans les couches altérées des verres du patrimoine, du fait du très peu d'échantillons disponibles, des interventions que ces verres ont subies, et des protocoles de préparation des prélèvements. Toutefois, dans les deux échantillons de verres potassiques du patrimoine que nous avons analysés, nous mesurons une rétention de l'ordre de 30% du potassium dans la couche altérée. Les différences portent essentiellement sur le comportement du calcium (et probablement du magnésium), comme nous l'avons décrit plus haut. Comme nous l'avons déjà relevé, il est possible qu'une des plus grandes difficultés des études sur l'altération et la conservation des verres du patrimoine réside dans la possibilité de reproduire des couches altérées satisfaisantes dans un temps limité. Ce problème est analogue à celui rencontré dans un autre champ d'application de l'altération des verres : la maîtrise du comportement à long terme des verres nucléaires.

Ainsi, afin de mieux comprendre l'altération atmosphérique des verres et identifier les pistes de leur conservation, il apparaît nécessaire de continuer les recherches dans au moins les deux directions suivantes :

- L'effet des conditions environnementales sur l'altération, en particulier le taux d'humidité relative qui pourrait expliquer certains comportements comme celui du calcium. La composition de l'atmosphère (nature et quantités des gaz polluants) a un rôle important sur l'altération, comme montré

---

\*. il est intéressant de comparer également la nature des sels à la surface, cependant les diverses interventions subies par les œuvres du patrimoine rendent cette tâche difficile. La composition de la couche altérée fournit cette information sur l'extraction des éléments modificateurs

---

dans de précédentes études [4] et doit être aussi considérée.

- L'effet de composition, en faisant varier de façon séparée et systématique certains paramètres comme la nature des alcalins (variation du rapport  $K_2O/Na_2O$ , la proportion relative  $CaO/(Na_2O+K_2O)$ , la teneur en silice...

Pour terminer, nous souhaitons souligner les résultats surprenants des expériences de remise en altération, après rinçage par l'immersion du verre altéré : cette manipulation a eu pour effet de ralentir très fortement l'altération. Le nettoyage des œuvres avec de l'eau a déjà été relevé comme ayant des effets stabilisants dans le milieu du patrimoine. Cette piste, par son efficacité ainsi suggérée et par sa simplicité, apparaît extrêmement intéressante pour la conservation des verres. Il serait important de poursuivre les recherches en ce sens, notamment d'étudier les transformations induites dans la couche altérée par l'immersion.

---

## Bibliographie

- [1] M. Eveno. Étude de l'altération d'une plaque émaillée attribuée à la production de Limoges. In *Prétirages de la 9ème réunion triennale du comité de l'ICOM pour la conservation*, pages 18–23. ICOM, 1990.
- [2] M. Perez y Jorba, M. Rommeluere, and L. Mazerolles. Étude de la détérioration d'une plaque d'émail peint de Limoges. *Studies in Conservation*, 38 :206–212, 1993.
- [3] I. Biron and M. Belassene. Reproduction de l'altération des émaux peints. *ICOM Committe for conservation*, II :764–769, 1999.
- [4] L. Robinet. *The role of organic pollutants in the alteration of historic soda silicate glasses*. PhD thesis, Edinburgh - Paris VI, 2006.



## Chapitre 6

# EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES

## RÉSUMÉ

Dans ce chapitre, nous évaluons la potentialité d'un traitement de surface à base de sels de zinc pour la protection des objets en verre du patrimoine contre l'altération atmosphérique. L'approche expérimentale consiste à privilégier un protocole de dépôt compatible avec l'application visée, et à en mesurer les performances sur les surfaces des verres répliques **A**, **SL** et **P**, par la conduite de tests de vieillissement à différentes températures. Une étape de pré-altération des surfaces, avant leur traitement, a également été mise en œuvre afin d'évaluer l'incidence de l'état de surface initial du verre. En parallèle de ces tests, l'action des sels de zinc en solution aqueuse sur la cinétique de dissolution des verres répliques est évaluée pour une confrontation avec les résultats obtenus en condition atmosphérique.

La diminution de la cinétique de l'altération atmosphérique est observée pour les trois compositions à 40 °C, 85% HR, lorsque les surfaces sont non préalablement altérées. Sur le verre **A**, le traitement apparaît d'autant plus efficace que la température de vieillissement est élevée. Différentes hypothèses de protection sont discutées dans ce chapitre. En particulier, nous mettons en évidence de différentes façons la formation d'une espèce de zinc chimisorbée à la surface du verre et son insertion progressive en sub-surface du verre au cours de l'altération. Cette espèce semble avoir un rôle prédominant dans la protection des verres contre l'altération atmosphérique. Sa formation est thermiquement activée, ce qui peut expliquer l'efficacité du traitement à plus haute température. L'effet de type « tampon » des sels de zinc, qui serait l'effet protecteur prédominant en milieu immergé, apparaît par contre minoritaire en milieu atmosphérique. Finalement, l'influence de l'état de surface avant le traitement (non altéré ou altéré), comme celle de la température, apparaît limitative pour la conservation des verres anciens.

## 6.1 L'effet des sels de zinc sur la cinétique de dissolution des verres répliques

L'étude des effets des sels de zinc en solution aqueuse sur la cinétique de dissolution des verres répliques vise à comprendre le mode d'action des ions  $\text{Zn}^{2+}$  vis-à-vis de l'altération des verres silicatés en milieu immergé, pour une confrontation aux observations faites en condition atmosphérique, qui seront détaillées à partir de la troisième partie de ce chapitre.

L'évaluation de la cinétique de l'altération de nos trois verres répliques en milieu immergé, avec ou sans sels de zinc, est menée à 80 °C sur des poudres de verre ( $S/V \simeq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ )\*. Nous étudions en particulier l'influence de la concentration et de la nature du sel de zinc en solution sur le départ des éléments du verre.

### 6.1.1 Résultats

Ces expériences ont été conduites dans un premier temps avec le verre **A** et différentes concentrations de chlorure de zinc initialement en solution (de  $10^{-2}\text{M}$  à  $10^{-6}\text{M}$ ), en parallèle des expériences de dissolution menées en eau milliQ sans ajout de sels<sup>†</sup>.

Nous présentons sur la figure 6.1 les pertes de masse normalisées pour les éléments sodium ( $\text{NL}_{\text{Na}}$ ) et silicium ( $\text{NL}_{\text{Si}}$ ) du verre **A**, obtenues sur plus de 60 jours d'expérience de dissolution en eau milliQ, ainsi qu'en solution de sels de zinc pour nos deux concentrations en ions  $\text{Zn}^{2+}$  les plus élevées en solution initialement :  $10^{-2}\text{M}$  et  $10^{-3}\text{M}$ . Nous visualisons des vitesses de départ en solution de l'élément sodium très similaires, quelle que soit la concentration initiale en  $\text{ZnCl}_2$  de la solution d'altération (fig. 6.1(a)). Notons qu'il en est de même avec l'élément potassium<sup>‡</sup>. En ce qui concerne le silicium, nous observons par contre un retard à son départ en solution pour des concentrations en  $\text{ZnCl}_2$  de  $10^{-3}\text{M}$  et supérieures. Comme nous pouvons le voir sur la figure 6.1(b), ce retard est d'autant plus important que la teneur initiale en zinc dans la solution est élevée. Il est évalué à plus de 30 jours avec une solution initialement concentrée à  $10^{-3}\text{M}$  par rapport à une solution ultra pure, tandis que sur la durée de notre expérience, nous ne mettons pas en évidence la dissolution du silicium avec une solution de  $\text{ZnCl}_2$  dix fois plus concentrée. Notons qu'un effet comparable est observé pour l'élément calcium. Nous avons ainsi privilégié des solutions concentrées à  $10^{-3}\text{M}$  pour étudier leur influence sur les cinétiques de dissolution des trois verres répliques, **A**, **SL** et **P**, en des temps raisonnables. Seuls les résultats obtenus avec cette concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  initialement en solution sont présentés dans ce qui suit.

Sur la figure 6.2, nous reportons l'évolution du pH ainsi que celle de la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  de la solution d'altération de  $\text{ZnCl}_2$  sur la durée de l'expérience conduite avec le verre **A**, en plus des pertes de masse normalisées pour les éléments sodium et silicium. Alors qu'en eau ultra-pure nous atteignons un pH fortement basique en solution dès les premières heures d'expériences<sup>§</sup> ( $\text{pH} > 10$ ), en solution de  $\text{ZnCl}_2$ , nos mesures montrent une stagnation autour d'un pH neutre durant au moins 26 jours d'expérience

\*. cf paragraphe 2.4.10, p. 76 pour le détail des conditions expérimentales

†. la cinétique de dissolution du verre **A** en eau milliQ est reportée en annexe F, p. 273 (fig. F.1(a)). Elle montre une dissolution incongruente de ce verre en solution, avec le départ préférentiel des alcalins suivant un régime diffusif, ainsi que la sortie limitée du silicium et du calcium suivant un régime linéaire.

‡. nous estimons avoir fait partir environ 90 % des alcalins en solution à l'issue des 60 jours d'expérience

§. cf annexe F, p. 273, fig. F.1(a), croix orange

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

(fig. 6.2(a), croix orange). Il augmente ensuite pour atteindre une valeur proche de 10 au 60<sup>ème</sup> jour. Nous rapprochons cette durée de stagnation au retard à la dissolution de l'élément silicium, mais également à celle au cours de laquelle nous dosons l'élément zinc en solution. En effet, la concentration en ions  $Zn^{2+}$  diminue régulièrement pendant les 30 premiers jours de l'altération, et passe en dessous de la limite de quantification au-delà (fig. 6.2(b), losanges cyan).

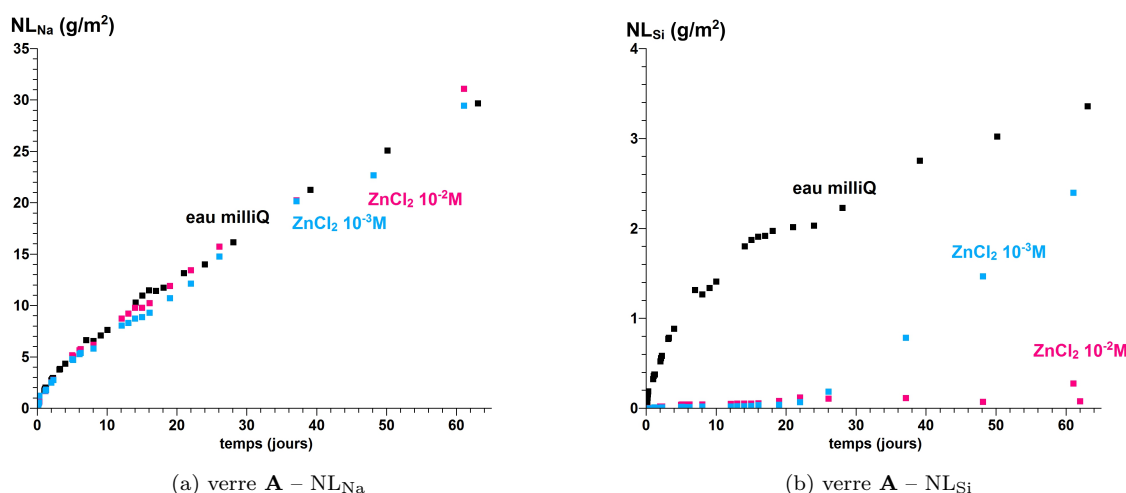


FIGURE 6.1 – Influence de la concentration initiale en chlorure de zinc dans la solution d'altération sur le départ en solution des éléments sodium et silicium du verre **A** (altération effectuée à 80 °C, S/V  $\simeq$  0.5 cm<sup>-1</sup>). Les résultats sont reportés en pertes de masse normalisées pour les éléments Na et Si ( $NL_{Na}$  et  $NL_{Si}$  en g/m<sup>2</sup>).

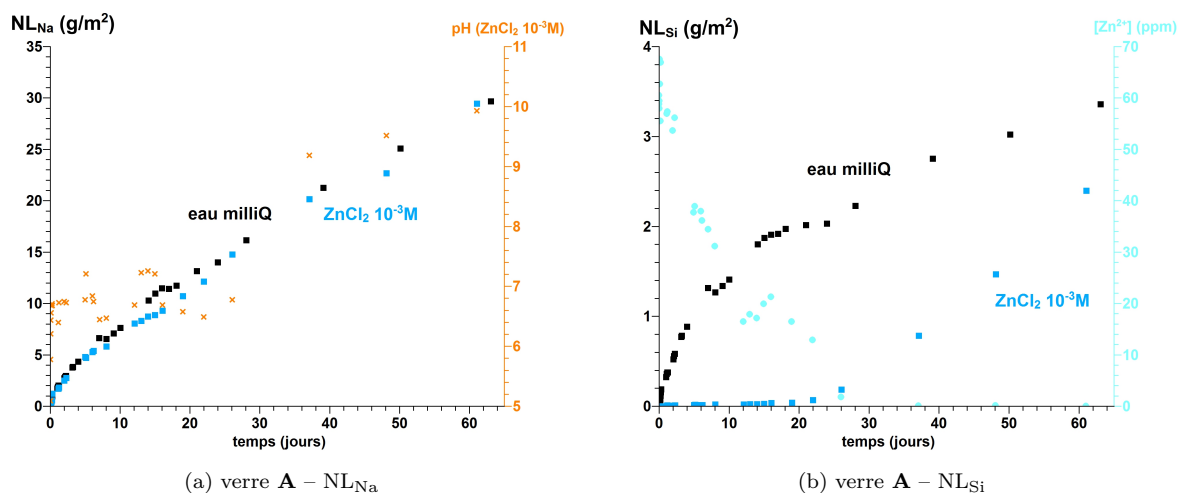


FIGURE 6.2 – Effet de la présence de chlorure de zinc dans la solution d'altération (10<sup>-3</sup>M initialement) sur le départ en solution des éléments sodium et silicium du verre **A** (altérations effectuées à 80 °C, S/V  $\simeq$  0.5 cm<sup>-1</sup>). Les résultats sont reportés en pertes de masse normalisées pour les éléments Na et Si ( $NL_{Na}$  et  $NL_{Si}$  en g/m<sup>2</sup>). Sur l'axe de droite sont reportés le pH de la solution d'altération (graphique de gauche) ou la concentration restante en ions  $Zn^{2+}$  dans la solution d'altération (graphique de droite).

## 6.1. L'EFFET DES SELS DE ZINC SUR LA CINÉTIQUE DE DISSOLUTION DES VERRES RÉPLIQUES

D'après les cinétiques de dissolution en eau pure, le verre **SL** est plus durable chimiquement par rapport au verre **A**. Le verre **P**, lui, est moins durable\*.

Pour ces deux compositions, **SL** et **P**, le départ des alcalins en solution ne semble pas non plus influencé par la présence de chlorure de zinc † (annexe N, p. 289). Nous remarquons la même corrélation que pour le verre **A** entre la disparition de l'élément zinc en solution, la montée du pH et la sortie de l'élément silicium. La concentration en zinc passe en dessous de la limite de quantification au bout de 2 mois pour le verre **SL** et au bout de quelques jours pour le verre **P**, en lien avec leur vitesse de dissolution différenciée.

L'influence du contre-ion ( $\text{Cl}^-$  ci-dessus) sur les cinétiques de l'altération est étudiée avec des expériences de dissolution des trois verres répliques en présence de nitrate de zinc hexahydrate  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou de citrate de zinc dihydrate  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Zn}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les cinétiques mesurées sont systématiquement comparables à celles obtenues en présence de chlorure de zinc pour une même concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Nous donnons pour exemple les pertes de masse normalisées obtenues avec le verre **SL** pour l'élément sodium (fig. 6.3(a)) et l'élément silicium (fig. 6.3(b)) selon la nature du sel de zinc en solution. Nous vérifions ainsi une influence négligeable du contre-ion de  $\text{Zn}^{2+}$  sur le départ des éléments du verre en solution.

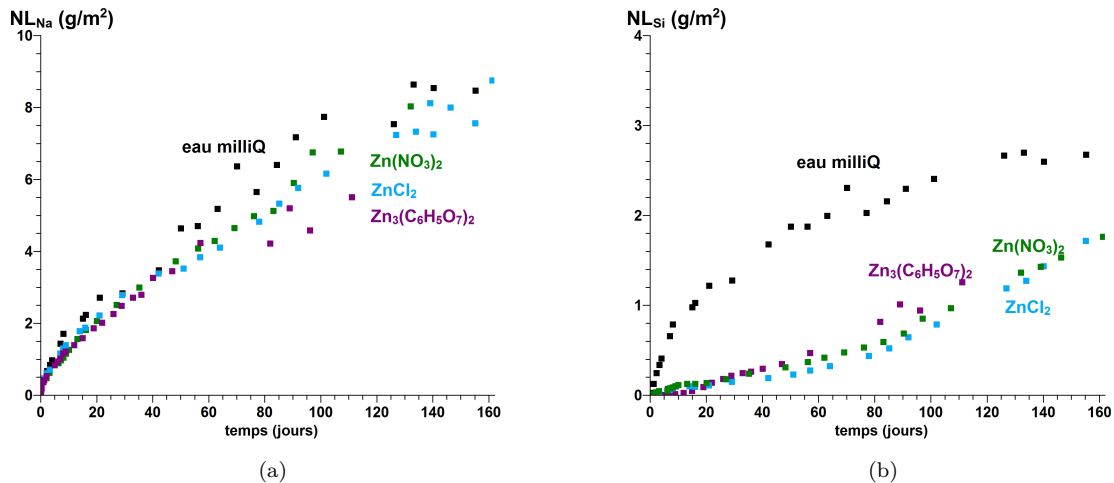


FIGURE 6.3 – Influence de la nature du sel de zinc ( $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$  en solution initialement) sur le départ en solution des éléments sodium et silicium du verre **SL** (altérations effectuées à  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{S}/\text{V} \simeq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Les résultats sont reportés en pertes de masse normalisées pour les éléments Na et Si ( $\text{NL}_{\text{Na}}$  et  $\text{NL}_{\text{Si}}$  en  $\text{g}/\text{m}^2$ ).

L'étude structurale Raman ‡ et FTIR § des poudres de verre séchées à l'issue des tests montre une repolymérisation largement majoritaire de la couche altérée pour nos trois compositions, que les expériences aient été menées en eau milliQ ou en solution de sels de zinc. Concernant les poudres de verre

\*. les cinétiques de dissolution en eau pure des trois verres répliques sont reportées en annexe F, p. 273

†. nous estimons avoir fait partir environ 30 % des alcalins du verre **SL** et plus de 95 % des alcalins du verre **P** en solution sur la durée de chacune des expériences (160 jours et 40 jours pour le verre **SL** et **P** respectivement)

‡. les spectres Raman des poudres altérées en eau milliQ pour nos différentes compositions répliques sont donnés en annexe H, p. 277

§. spectres non présentés

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

altérées en solution de sels de zinc, nous observons le recouvrement de leur surface par des amas cristallins (fig. 6.4) identifiés par DRX comme étant de l'hémimorphite ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), et ce quelles que soient la composition du verre réplique et la nature du sel de zinc. Il s'agit d'une phase très stable dont la solubilité est comparable à celle du quartz à 80 °C [1]. Notons que d'après nos calculs, la quantité de silicium immobilisée dans l'hémimorphite est inférieure à la quantité de silicium qui aurait dû être dissoute si il n'y avait pas eu de zinc en solution\*.

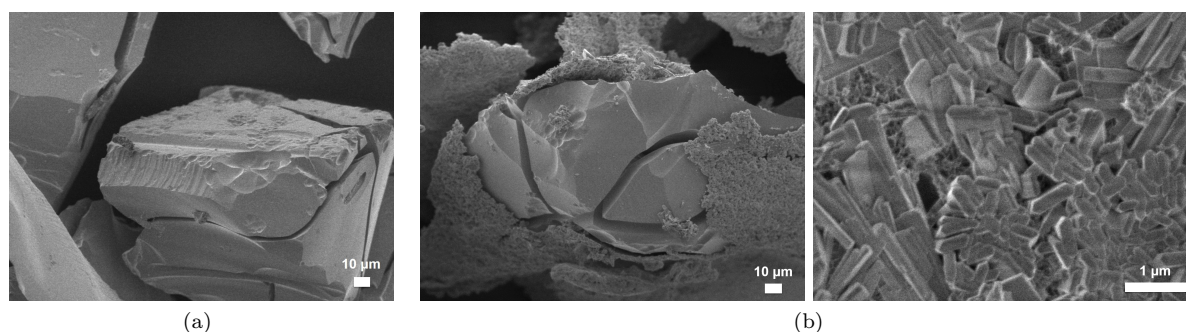


FIGURE 6.4 – États de surface des poudres de verre **A** altérées durant 60 jours (a) en eau milliQ et (b) en solution de chlorure de zinc ( $10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-2}\text{M}$  initialement pour la poudre sur l'image de gauche et sur celle de droite respectivement). Les amas cristallins recouvrant les poudres de verre sur les images de la figure (b) sont associés à l'hémimorphite. Images obtenues au MEB (à gauche et au centre, ©C2RMF, F. Alloteau, à droite ©C2RMF, P. Lehuédé).

### 6.1.2 Interprétation : l'effet « tampon » des ions $\text{Zn}^{2+}$ en solution

Dans nos conditions expérimentales, nous mettons en évidence la précipitation progressive des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface du verre, sous forme de silicate cristallisé, jusqu'à sa disparition de la solution d'altération. Tant que ces ions restent en solution, le départ de l'élément silicium est très limité tandis que le pH reste proche du pH neutre<sup>†</sup>. Au contraire, lorsque le zinc disparaît de la solution d'altération, nous observons l'augmentation de son pH et l'accélération de la sortie de l'élément silicium en solution. Nous associons la stagnation du pH à des valeurs voisines de 7 à la précipitation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec les ions hydroxydes, lorsque ces derniers sont libérés en solution simultanément avec les alcalins. Il s'agit de l'effet « tampon » des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en solution. De fait, lorsque nous comparons les concentrations molaires en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  en solution, quand le zinc finit d'être consommé, avec la concentration en  $\text{Zn}^{2+}$  initiale en solution, nous trouvons bien un rapport  $\frac{\Delta(\text{Na}^++\text{K}^+)_{\text{libérés}}}{\Delta(\text{Zn}^{2+})_{\text{consommés}}}$  voisin de 2 (ces concentrations sont reportées sur la figure 6.5 pour le verre **SL** altéré en solution de  $\text{ZnCl}_2$ ). La précipitation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec les ions hydroxydes compense l'arrivée des alcalins en solution.

Selon nos calculs thermodynamiques de solubilité des phases hydroxydes  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$  et  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ , à 80 °C et pour un pH de 6.5<sup>‡</sup>, la solution se trouve saturée à des concentrations en ions  $\text{Zn}^{2+}$  de  $5.2 \times 10^{-4}\text{M}$

\*. au bout de 25 jours d'expériences de dissolution du verre **A** en solution de  $\text{ZnCl}_2$  ( $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$  initialement), la quantité de silicium immobilisée dans l'hémimorphite correspond à environ un tiers de celle dissoute en eau milliQ à la même date

†. hormis pour le verre **SL** altéré en solution de chlorure ou de citrate de zinc ( $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$  initialement), avec lequel nous mesurons une montée du pH sur une dizaine de jours au début du test

‡. effectués à l'aide du logiciel JChess

## 6.1. L'EFFET DES SELS DE ZINC SUR LA CINÉTIQUE DE DISSOLUTION DES VERRES RÉPLIQUES

et  $1.4 \times 10^{-4} \text{M}$  respectivement. À une concentration de  $10^{-3} \text{M}$  en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution d'altération, nous nous trouvons donc en condition de légère sursaturation devant la précipitation d'hydroxyde de zinc. À la surface du verre, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont adsorbés en quantité très minime par rapport à la quantité en solution\*. La surface du verre jouerait le rôle d'une interface nucléante favorisant la précipitation des hydroxydes de zinc en condition de sursaturation. Ce rôle nucléant est démontré car le front de sorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  se déplace à plus bas pH en présence de silice [2].

Nous pouvons nous interroger sur le rôle de la phase insoluble formée avec le silicium qu'est l'hémimorphite. Par des expériences de dissolution avec des sels de cuivre  $\text{CuCl}_2$  au lieu de ceux au zinc, nous faisons les mêmes observations sur des échelles de temps comparables, que ce soit sur le départ des différents éléments du verre en solution ou sur la disparition du cuivre. Nous corrélons de la même façon les concentrations en solution des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  avec les valeurs de pH. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution auraient le même effet « tampon » que les ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Ces ions  $\text{Cu}^{2+}$  précipitent à la surface du verre sous forme de phases amorphes riches en Cu, en Si et en Mg, tandis que nous vérifions l'inexistence de phases hydroxysilicates insolubles†. Ces résultats tendent à prouver que la formation d'hémimorphite n'est pas la force motrice de la précipitation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec les ions hydroxydes.

**Finalement, nous supposons que la propension des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à précipiter à la surface du verre avec les ions hydroxydes, et ainsi à maintenir le pH neutre en solution, stabilise le réseau silicaté en ralentissant fortement sa cinétique de dissolution.**

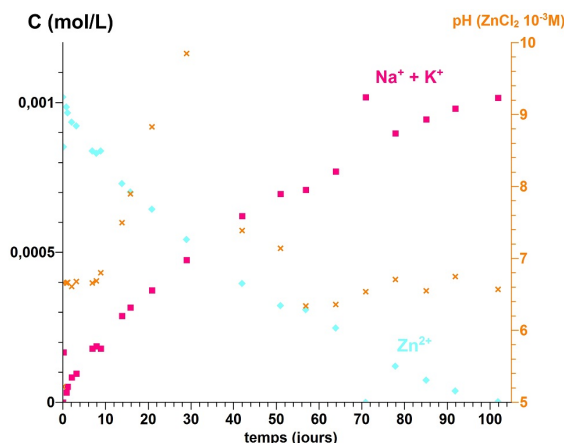


FIGURE 6.5 – Évolution des concentrations molaires en alcalins ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution d'altération sur les 100 premiers jours d'expériences de dissolution du verre **SL** (altérations effectuées à  $80^\circ\text{C}$ ,  $S/V \simeq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Le pH de la solution d'altération au chlorure de zinc est reporté sur l'axe de droite.

\*. nous vérifions par analyses Tof-SIMS et XPS d'une plaquette de verre altérée dans les mêmes conditions que les poudres, que la quantité de zinc adsorbée à sa surface est très faible ( $\simeq 0.5 \%$  at.) 6 heures après le début de l'expérience, alors que la diminution de la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution d'altération n'est pas mise en évidence

†. les diagrammes d'équilibre chimique en solution en fonction du pH sont obtenus à l'aide du logiciel Medusa (I.Puigdomenech, Université KTH, Suède)

## 6.2 Mise au point de méthodes de dépôt des ions $\text{Zn}^{2+}$ à la surface du verre

L'étude des effets des sels de zinc vis-à-vis de l'altération atmosphérique des verres est basée sur des dépôts d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface des plaquettes de verre réplique. Deux types de dépôts ont été mis en œuvre, à savoir un traitement par pulvérisation d'une solution de sels de zinc et un traitement par immersion, à chaud (60 °C), dans une solution de sels de zinc. Le premier a été privilégié durant l'étude, en vue d'une potentielle transposition à la conservation des objets d'art en verre. Le second a été employé afin d'évaluer les effets des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en fonction de leur mode de spéciation à la surface du verre.

### 6.2.1 Traitement par pulvérisation d'une solution de sels de zinc – Adaptation à la conservation des œuvres

Dès le début de cette étude, nous nous sommes attachés à conduire nos expériences avec un dépôt de sels de zinc qui puisse potentiellement répondre aux exigences de la conservation des objets anciens en verre. De ce point de vue, nous avons cherché à mettre au point une méthode de dépôt qui soit simple, à savoir facile à déposer avec des consommables accessibles et une manipulation très limitée de l'échantillon, qui s'effectue à température ambiante et sans immersion du matériau vitreux, qui mette en œuvre des produits chimiques compatibles avec le verre altéré, qui permette de déposer une très faible quantité de matière de façon relativement homogène à la surface du verre sans en altérer son aspect visuel, et qui soit bien évidemment reproductible d'une expérience à l'autre.

Très rapidement nous nous sommes orientés vers une méthode de dépôt par pulvérisation réalisée à température ambiante à l'aide d'un spray qui, outre sa facilité de mise en œuvre, permet de limiter notre action manuelle directe sur l'échantillon vitreux ainsi que la quantité de liquide en contact avec la surface du verre.

Pour une meilleure homogénéité du dépôt, nous avons privilégié deux sels de zinc solubles dans l'eau et les solvants alcooliques : le chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  et le nitrate de zinc hexahydrate  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  \*. Quelques tests ont également été menés avec le citrate de zinc  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Zn}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , peu soluble dans l'eau † et très peu soluble dans l'éthanol. En ce qui concerne le solvant, des essais ont été menés avec de l'eau milliQ, de l'éthanol absolu ainsi que des mélanges à ratios variables eau milliQ–éthanol. Ces deux solvants sont en effet couramment employés pour le nettoyage de la surface des œuvres, comme cela a été mentionné auparavant ‡. Nous pouvons y adjoindre quelques grains d'un tensioactif non ionique et à faible pouvoir moussant (pluronic F-127, BASF) pour son rôle d'agent mouillant.

La quantité d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  déposée à la surface du verre peut être estimée par plusieurs méthodes détaillées dans le paragraphe 2.4.8.1, p. 70. Elle dépend de la concentration de la solution de sels de zinc, du nombre de pulvérisations et du type de spray utilisé. Nous avons pu vérifier qu'elle est reproductible pour un même protocole sur les plaquettes de verre, et relativement faible.

Lorsqu'à partir de sels de zinc solubles dans le solvant eau ou éthanol nous déposons une quantité

---

\*. les solubilités pour ces deux sels dans l'eau et l'éthanol à 25 °C sont supérieures à 4000 g/L et 1000 g/L respectivement

†. de l'ordre de 100 g/L à 25 °C

‡. cf paragraphe 1.3.1.3, p. 25



## 6.2. MISE AU POINT DE MÉTHODES DE DÉPÔT DES IONS $Zn^{2+}$ À LA SURFACE DU VERRE

d'ions  $Zn^{2+}$  au moins supérieure à  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  sur des surfaces saines et nettoyées<sup>§</sup>, nous retrouvons les ions  $Zn^{2+}$  principalement sous forme de précipités à la surface du verre. La répartition de ces précipités à la surface ainsi que l'aspect visuel général du dépôt apparaissent très dépendants du solvant employé, avec sa tension superficielle<sup>¶</sup> et sa pression de vapeur<sup>||</sup> propres.

Avec le solvant eau milliQ (seul ou en mélange avec l'éthanol), le dépôt de sels de zinc par spray favorise la formation de gouttes millimétriques. Leur séchage laisse des empreintes sous la forme de *coffee ring*\*. L'effet de *coffee ring* est attribué à une différence de vitesse d'évaporation du liquide au sein de la goutte, le liquide au centre ayant tendance à s'évaporer moins vite que celui au niveau des bords. Ainsi, par effet de pression capillaire, le liquide au centre migre vers les bords [3]. Cet effet est d'autant plus marqué pour les solvants de forte tension superficielle comme l'eau et peut être réduit par l'emploi d'un agent mouillant. Au sein du liquide présent dans les bords de ces gouttes, nous observons la formation de précipités durant les premières heures après le dépôt (fig. 6.6). Ces précipités se trouvent ainsi majoritairement au niveau des contours des *coffee ring*, même lorsque nous ajoutons l'agent mouillant, et présentent des tailles variables allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Par MEB-EDX, ils apparaissent riches en zinc, en azote, en oxygène et en alcalins, lorsque le sel employé est le nitrate de zinc.

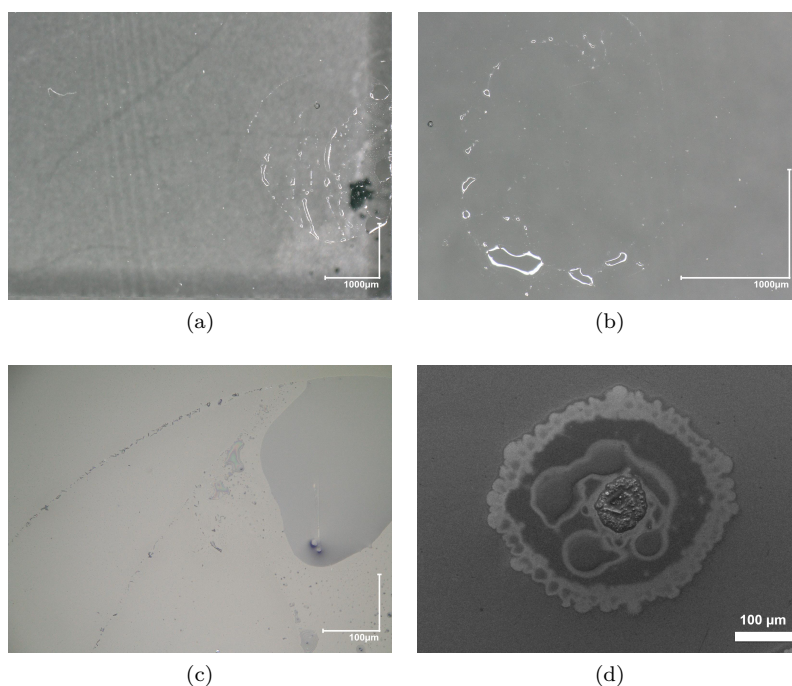


FIGURE 6.6 – Dépôts de nitrate de zinc à la surface de plaquettes de verre saines, réalisés par pulvérisation à froid ( $C_{Zn^{2+}} \simeq 1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  à la surface du verre) avec le solvant eau milliQ + pluronic F-127 (séchage sous flux d'air à  $T < 40 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant quelques secondes). (a), (b), (c) Images obtenues au microscope optique durant la première heure après le dépôt. (d) Images obtenues au MEB quelques heures après le dépôt. (©C2RMF, F. Alloteau)

§. le protocole de nettoyage est décrit dans le paragraphe 2.1.2.3, p. 48

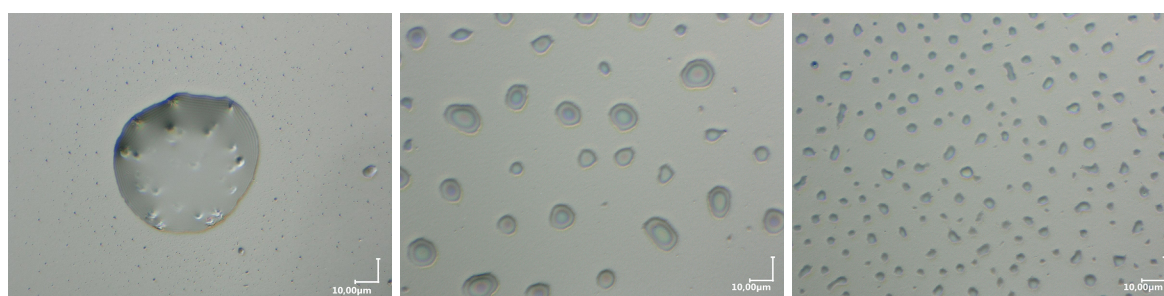
¶.  $73 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  et  $22 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  pour l'eau et l'éthanol respectivement

||. à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2.3 \text{ kPa}$  et  $5.9 \text{ kPa}$  pour l'eau et l'éthanol respectivement

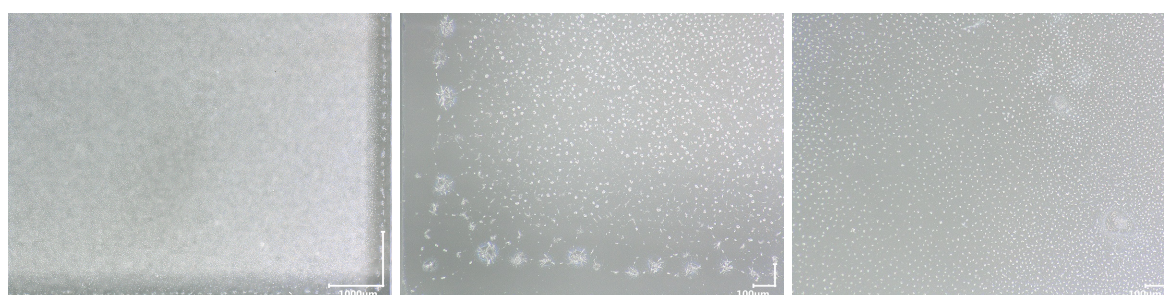
\*. terme anglo-saxon employé pour décrire l'empreinte circulaire laissée par un solvant après son évaporation

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES

Avec le solvant éthanol absolu, dont l'évaporation est beaucoup plus rapide que l'eau (pression de vapeur saturante plus grande), la pulvérisation se traduit par la formation de gouttelettes liquides à la surface des plaquettes de verre, au sein desquelles se forment en quelques heures des précipités que nous identifions riches en zinc par MEB-EDX (fig. 6.7). Nous insistons sur le fait que l'homogénéité de ce dépôt à petite échelle est très sensible à l'état de surface du verre. Le moindre défaut à la surface du verre sain se comporte comme une interface nucléante pour les précipités de zinc. Aussi, bien que ce traitement soit réalisé immédiatement après le nettoyage des plaquettes et amélioré de surcroît par l'emploi de pluronic F-127, nous pouvons trouver des tailles variables de gouttelettes, puis de précipités, en différentes zones de la surface de nos échantillons (de l'ordre du micron à quelques dizaines de microns). En conséquence, ces précipités se retrouvent plus ou moins espacés les uns des autres (de quelques microns à plusieurs dizaines de microns) (fig. 6.7(a)). En particulier, des précipités de plus grande taille et relativement bien alignés se retrouvent systématiquement aux extrémités des plaquettes par un effet « de bord » (fig. 6.7(b)). De fait, nous estimons une homogénéité correcte de la quantité surfacique d'ions  $Zn^{2+}$  déposée selon ce protocole à une échelle de quelques centaines de  $\mu m$ . Cette homogénéité à « petite » échelle apparaît ainsi bien meilleure qu'avec l'emploi d'eau milliQ comme solvant.



(a) 1<sup>ère</sup> heure après le dépôt – différentes zones de la surface d'une même plaquette de verre



(b) plusieurs heures après le dépôt – différentes zones de la surface d'une même plaquette de verre (les bords de la plaquette sont visibles en partie sur l'image de gauche et du centre)

FIGURE 6.7 – Dépôts de nitrate de zinc à la surface de plaquettes de verre saines, réalisés par pulvérisation à froid ( $C_{Zn^{2+}} \simeq 1.5 \mu g/cm^2$  à la surface du verre) avec le solvant éthanol + pluronic F-127 (séchage naturel). Images obtenues au microscope optique. (©C2RMF, F. Alloteau)

Le protocole de dépôt par pulvérisation d'une solution éthanolique de sels de zinc permet en outre un séchage rapide, à l'air ambiant, de la surface du verre après la pulvérisation, sans laisser de trace visible à l'œil nu sur nos échantillons transparents. Aussi, nous l'avons privilégié pour la conduite des tests de

## 6.2. MISE AU POINT DE MÉTHODES DE DÉPÔT DES IONS $Zn^{2+}$ À LA SURFACE DU VERRE

vieillessement. Ce type de traitement est nommé dans la suite de ce texte **ZP1**, **ZP2** ou **ZP3**, selon que nous employons respectivement le chlorure de zinc, le nitrate de zinc ou le citrate de zinc.

La concentration en ions  $Zn^{2+}$  de la solution pulvérisée varie de 40 ppm à 1200 ppm dans nos expériences. Cela équivaut à une quantité d'ions  $Zn^{2+}$  déposée à la surface du verre qui varie d'environ  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  à environ  $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  \*. Dans le texte qui suit, nous spécifions systématiquement la concentration en ppm de la solution pulvérisée afin de distinguer les différents traitements par spray. Ainsi, un traitement par pulvérisation d'une solution éthanolique de chlorure de zinc à 600 ppm en ions  $Zn^{2+}$  est repéré par **ZP1\_600**.

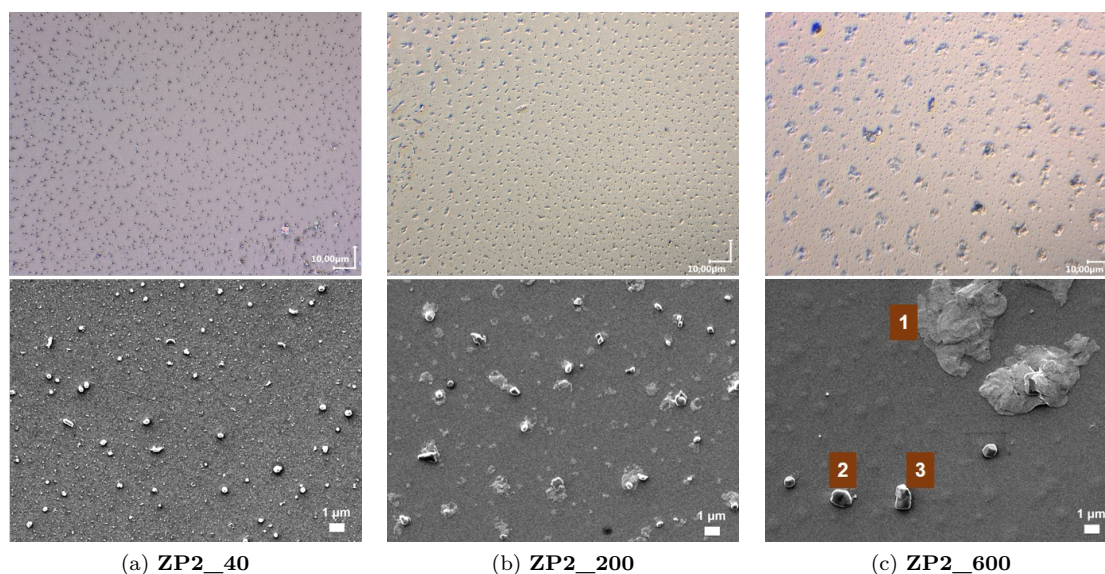


FIGURE 6.8 – Dépôts de nitrate de zinc à la surface de plaquettes de verre saines, réalisés par pulvérisation à froid d'une solution éthanolique de concentration variable en ions  $Zn^{2+}$ . Images obtenues plusieurs heures après les dépôts (en haut au microscope optique, en bas au MEB). (©C2RMF, F. Alloteau)

L'augmentation de la quantité d'ions  $Zn^{2+}$  déposée à la surface du verre selon ce protocole favorise la formation de précipités de zinc de plus grande taille comme nous pouvons le voir sur la figure 6.8 pour le traitement au nitrate de zinc (repéré en marron par (1) sur l'image MEB de la figure 6.8(c)). Ces phases riches en zinc sont très rarement mises en évidence à la surface de nos plaquettes de verre traitées selon **ZP2\_40**, et seulement par MEB-EDX †. Nous identifions en majorité des sels sodiques et potassiques à la surface de ces plaquettes de verre traitées à très faible concentration (fig. 6.8(a)). De taille micrométrique ou sub-micrométrique, ces sels sont formés avec le contre-ion apporté par le sel de zinc dans la solution de traitement et les alcalins du verre. Ils sont repérés par (2) et (3), en marron, sur l'image MEB de la figure 6.8(c), pour le nitrate de sodium et le nitrate de potassium respectivement ‡. Cette réaction du contre-ion avec les alcalins du verre se produit quasi-immédiatement. Nous les visualisons au microscope

\*. les différentes techniques employées pour ce dosage sont détaillées dans le paragraphe 2.4.8.1, p 70

†. ces traitements à très faibles concentrations ont été réalisés exclusivement avec le nitrate de zinc

‡. l'identification de ces phases est faite par spectroscopie Raman (fig. 6.11)



## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES

optique durant la première heure autour des gouttelettes liquides riches en  $\text{Zn}^{2+}$  sur la figure 6.7(a) pour le traitement au nitrate de zinc.

Lorsque le dépôt est réalisé avec le chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$ , nous mettons en évidence par DRX la formation de chlorure de sodium et de potassium à la surface du verre (fig. 6.12), que nous associons par MEB-EDX aux morphologies sphériques de taille sub-micrométrique (repérés par (4), en marron, sur la figure 6.9).

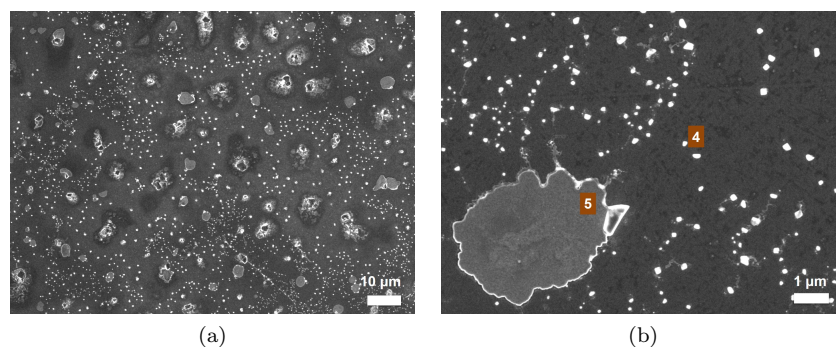


FIGURE 6.9 – Dépôt de chlorure de zinc à la surface de plaquettes de verre saines, réalisé par pulvérisation à froid d'une solution éthanolique selon **ZP2\_600**. Images obtenues au MEB plusieurs heures après les dépôts. (©C2RMF, F. Alloteau)

Les précipités riches en zinc que nous identifions à la surface de ces plaquettes de verre fraîchement traitées sont l'hydroxynitrate de zinc  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (repéré par (1), en marron, sur la figure 6.8(c)) par DRX (fig. 6.10) et par Raman (fig. 6.11), ou la simonkolleite  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  par DRX (fig. 6.12) pour un dépôt réalisé selon **ZP2** ou **ZP1** respectivement. Notons que l'hydroxynitrate de zinc n'est pas systématiquement identifié par DRX. Cette phase apparaît en effet peu cristallisée à la surface du verre et la concentration surfacique en ions  $\text{Zn}^{2+}$  doit être au moins supérieure  $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  pour la détecter. Par micro-Raman, cette phase n'est identifiée qu'à partir des cristaux les plus massifs, lorsque leur taille est au moins de quelques microns, et sans nitrates de sodium ou de potassium à proximité. En effet, par Raman, nous discriminons l'hydroxynitrate de zinc des nitrates alcalins principalement par les pics de très faible intensité autour de  $400$  et  $440 \text{ cm}^{-1}$  (courbe violette sur la fig. 6.11). La phase hydroxyde semble répondre moins bien à l'excitation Raman que les nitrates alcalins.

Sur les diffractogrammes des plaquettes de verre traitées au chlorure de zinc (fig. 6.12), nous visualisons au contraire des pics fins et intenses, associés aux plans réticulaires (001) pour la simonkolleite. Ils traduisent l'orientation préférentielle de cette phase que nous associons par MEB-EDX aux morphologies plates et de taille micrométrique à la surface du verre (repérées par (5), en marron, sur la figure 6.9).

## 6.2. MISE AU POINT DE MÉTHODES DE DÉPÔT DES IONS $Zn^{2+}$ À LA SURFACE DU VERRE

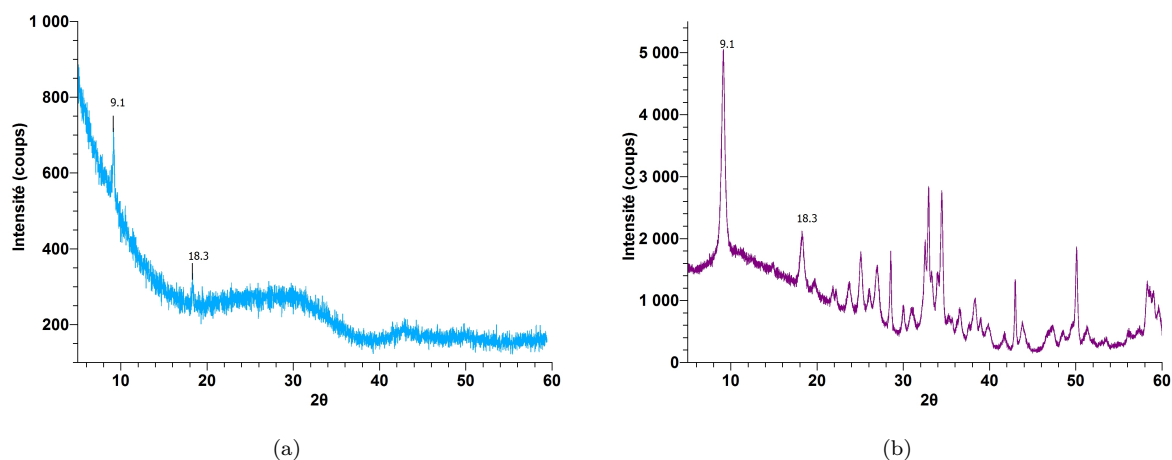


FIGURE 6.10 – Caractérisation de l’hydroxynitrate de zinc par DRX (a) diffractogramme obtenu à partir d’une plaquette de verre **A** fraîchement traitée selon **ZP2\_600** et (b) diffractogramme obtenu à partir de la poudre  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  synthétisée au laboratoire (code de référence ICDD : 04-011-5571).

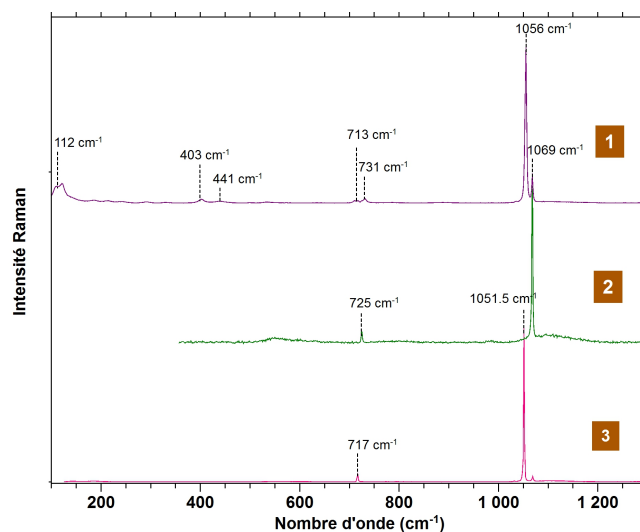


FIGURE 6.11 – Caractérisation Raman des phases formées à la surface d’une plaquette de verre **A** consécutivement au traitement **ZP2\_600** : en cohérence avec la numérotation des précipités sur la figure 6.8(c), la signature numérotée (1) est associée à l’hydroxynitrate de zinc  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , avec une contribution minoritaire de nitrate de sodium  $NaNO_3$ , la signature numérotée (2) au nitrate de sodium  $NaNO_3$  avec une contribution minoritaire du verre autour de  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  et celle numérotée (3) au nitrate de potassium  $KNO_3$  avec une contribution très minoritaire du nitrate de sodium  $NaNO_3$  (cf annexe G, fig. G.2 et fig. G.3).

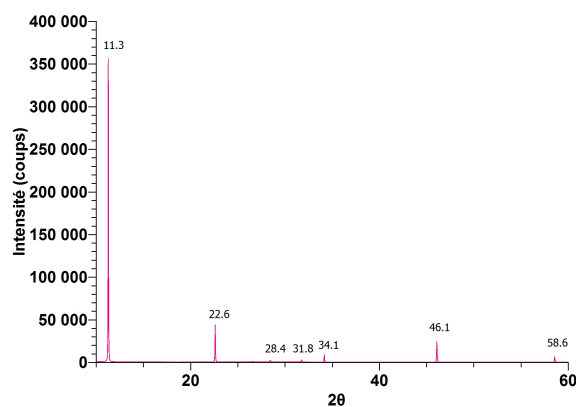


FIGURE 6.12 – Caractérisation DRX des phases formées à la surface d'une plaquette de verre **A** fraîchement traitée selon **ZP1\_600** : identification de la simonkolleite, du chlorure de sodium et du chlorure de potassium (codes de référence ICDD : 01-074-3156, 01-079-9877 et 01-076-3372).

En dehors des précipités de surface, nous parvenons à détecter les ions  $Zn^{2+}$  par MEB-EDX après avoir fait migrer le sodium\*. Nous estimons leur concentration surfacique voisine de  $0.1 \mu g/cm^2$ , une valeur très proche de la quantité d'ions dosée à la surface du verre selon le traitement **ZP2\_40**.

Les modifications chimiques de surface et de sub-surface induites par le traitement sont étudiées par spectrométrie ToF-SIMS. Les profils de composition en profondeur obtenus sur des plaquettes de verre **A** saines et traitées selon **ZP2\_600** ou **ZP2\_40** sont présentés sur la figure 6.13. Nous les comparons au profil de la plaquette de verre saine non traitée (fig. 2.2).

Sur le profil ToF-SIMS de la plaquette de verre traitée selon **ZP2\_600** (fig. 6.13(a)), l'enrichissement marqué en élément zinc en extrême surface peut être associé aux précipités de zinc, de taille micrométrique et de forme relativement plate, présents dans la zone d'analyse. Le profil de cet élément diminue fortement sur les dix premiers nanomètres puis présente un gradient beaucoup moins prononcé sur plusieurs dizaines de nanomètres. Les précipités de zinc contribuent certainement au signal sur toute l'épaisseur analysée.

Il devient alors intéressant de suivre le profil du zinc obtenu depuis la surface d'une plaquette de verre traitée à moindre concentration (**ZP2\_40**), lorsque l'analyse peut être réalisée dans une zone exempte de précipités de zinc, d'après son image optique. Sur la figure 6.13(b), nous visualisons un enrichissement d'extrême surface pour le zinc, limité aux premiers nanomètres. Le signal de cet élément diminue graduellement ensuite, sur une trentaine de nanomètres. Cette épaisseur correspond à celle désalcalinisée consécutivement à l'opération de polissage. La présence de zinc à ces profondeurs, avec ce traitement, suggère une diffusion d'ions  $Zn^{2+}$  au sein du réseau silicaté.

Avec ces deux traitements, les profils ToF-SIMS du sodium et du potassium apparaissent perturbés par rapport à ceux de la plaquette de verre saine (fig. 6.14). Pour ces deux éléments en effet, nous visualisons des gradients de concentrations plus marqués sur les premières dizaines de nanomètres. Sur ces profils, nous associons l'enrichissement en alcalins d'extrême surface à la présence de nitrates de sodium et de

\*. cf paragraphe 2.4.8.2, p. 72 pour le détail de nos conditions d'analyse

## 6.2. MISE AU POINT DE MÉTHODES DE DÉPÔT DES IONS $Zn^{2+}$ À LA SURFACE DU VERRE

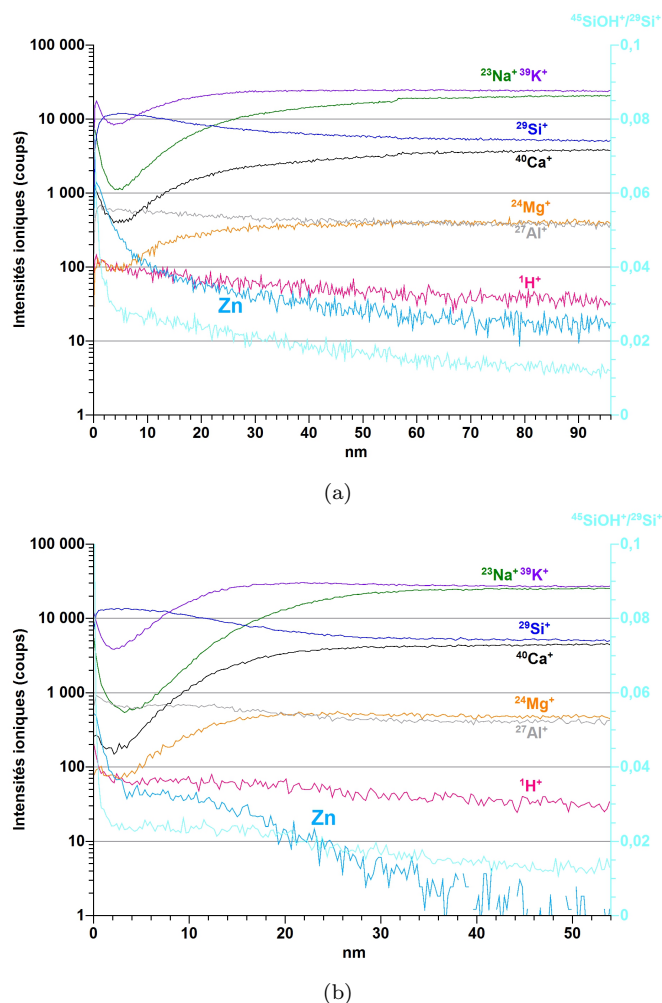


FIGURE 6.13 – Profils de composition en profondeur ToF-SIMS d'une plaquette de verre **A** saine et traitée selon (a) **ZP2\_600** ou (b) **ZP2\_40**.

potassium à la surface des plaquettes de verre traitées, si l'on excepte les enrichissements d'extrême surface qui peuvent être imputables à des contaminations. L'appauvrissement en alcalins qui s'en suit apparaît plus prononcé avec le traitement au zinc de plus faible concentration, mais sur une moindre épaisseur qu'avec le traitement **ZP2\_600**. Nous devons considérer une possible influence des précipités de surface riches en alcalins et en zinc afin d'interpréter ces différents gradients. En effet, la quantité plus importante de sels alcalins à la surface de la plaquette de verre traitée selon **ZP2\_600** pourrait expliquer le fait que les gradients des signaux Na et K soient moins abrupts sur les premières dizaines de nanomètres en comparaison de ceux obtenus avec le traitement aux sels de zinc de moindre concentration. D'après le signal du zinc sur la figure 6.13(a), qui apparaît relativement faible après vingt nanomètres, son influence sur les intensités ioniques des autres éléments est négligeable passée la profondeur de 20 nm. Nous observons la perturbation des signaux jusqu'à une profondeur d'au moins 55 nm pour l'élément sodium (courbe orange, fig. 6.14(a)) et d'au moins 30 nm pour le potassium (courbe orange, fig. 6.14(b)).

Cela suggère que le traitement favorise effectivement la désalcalinisation sur une épaisseur d'autant plus grande que le traitement est concentré en sels de zinc. Cette épaisseur reste cependant limitée à une cinquantaine de nanomètres avec le traitement **ZP2\_600**.

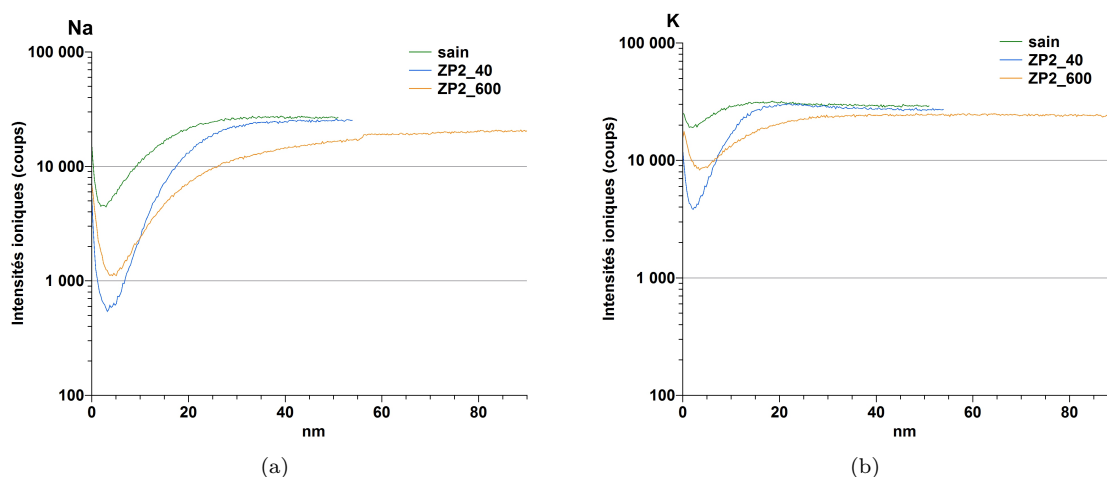


FIGURE 6.14 – Comparaison des signaux (a) Na et (b) K, obtenus par ToF-SIMS à partir d'une plaquette de verre **A** saine et non traitée (courbes vertes), et à partir de plaquettes de verre **A** saines et traitées selon **ZP2\_600** (courbes orange) ou **ZP2\_40** (courbes bleues).

### 6.2.2 Traitement alternatif : l'adsorption d'ions $Zn^{2+}$ à la surface du verre par une immersion à chaud

Dans cette étude, nous avons recours à un deuxième type de traitement, à savoir l'immersion à chaud du verre dans une solution de sels de zinc, afin de favoriser l'adsorption d'une très faible quantité d'ions  $Zn^{2+}$  à la surface des plaquettes ou des poudres de verre. La température permet en effet d'accélérer la cinétique d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  à la surface du verre [4]. Ce traitement, relativement agressif, n'est pas envisagé dans cette recherche pour la conservation des œuvres. Nous l'employons afin d'évaluer l'influence du mode de spéciation des ions  $Zn^{2+}$  à la surface du verre sur sa protection vis-à-vis de l'altération atmosphérique. La comparaison de ces deux types de traitement doit contribuer en particulier à mieux comprendre la spéciation des ions  $Zn^{2+}$  déposés par pulvérisation, ainsi que son évolution avec le vieillissement.

Dans ce travail, le traitement par immersion a été réalisé exclusivement à partir de nitrate de zinc hexahydrate et nous le nommons **ZN2** dans le texte qui suit.

Le protocole employé se rapproche de celui décrit par Nunes de Carvalho & al pour le traitement de poudres de verre [5]. Les échantillons sains et nettoyés (plaquettes ou poudres de verre) sont immergés durant 10 secondes dans une solution de nitrate de zinc ( $C_{Zn^{2+}} = 100$  ppm), chauffée à 60 °C. Lorsqu'il s'agit de plaquettes de verre, cinq minutes après l'immersion à chaud, les échantillons sont rincés durant une dizaine de secondes sous un flux d'eau milliQ, à température ambiante durant 10 secondes, puis séchés sous un flux d'air chaud ( $T < 40$  °C). Lorsqu'il s'agit de poudres de verre, leur filtration de la solution d'immersion est effectuée à vide, avec un entonnoir Büchner. Cinq minutes plus tard, les poudres sont



## 6.2. MISE AU POINT DE MÉTHODES DE DÉPÔT DES IONS $Zn^{2+}$ À LA SURFACE DU VERRE

rincées et filtrées trois fois sous un flux d'eau milliQ (environ 5 mL à chaque fois) avant d'être placées en étuve à 50 °C, durant 24 heures, pour leur séchage.

Selon ce protocole, nous vérifions déposer systématiquement une quantité d'ions  $Zn^{2+}$  voisine de  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ \*, soit très proche de celle estimée pour le dépôt **ZP2\_40**.

Nous donnons des premiers éléments de comparaison des traitements par immersion et par pulvérisation à partir de l'observation au MEB des surfaces fraîchement traitées selon l'un ou l'autre des traitements, pour une même quantité d'ions  $Zn^{2+}$  déposée, ainsi que par leur analyse ToF-SIMS et XPS.

L'observation au MEB des surfaces des plaquettes de verre fraîchement traitées selon **ZN2** ne permet pas de les différencier de surfaces saines. En particulier, aucune phase néoformée consécutive au traitement n'est mise en évidence, tandis que comme nous l'avons précédemment décrit, des nitrates de sodium et de potassium sont présents à la surface des plaquettes traitées selon **ZP2\_40**, voire de quelques précipités riches en zinc de façon très ponctuelle.

Le profil ToF-SIMS de l'élément zinc apparaît très similaire pour les deux traitements (courbe bleu foncé et rose sur la figure 6.15(a)). Nous observons en effet le même enrichissement d'extrême surface en élément zinc, puis la diminution des signaux suivant un gradient comparable et sur environ 30 nm. Pour une information quantitative, nous analysons ces plaquettes de verre par XPS. Nous obtenons des signaux Zn2p d'intensité comparable pour les deux traitements (courbes bleu foncé et rose sur la figure 6.15(b)), ce qui indique que nous déposons une quantité d'ions  $Zn^{2+}$  équivalente sur les premiers nanomètres de la surface du verre avec ces deux traitements.

Les analyses ToF-SIMS de ces plaquettes de verre traitées montrent une désalcalinisation plus prononcée sur les premières dizaines de nanomètres avec le traitement **ZN2** (courbes rose sur la figure 6.16) en comparaison du traitement **ZP2\_40** (courbes bleues sur la figure 6.16). L'épaisseur appauvrie en alcalins est par contre équivalente pour les deux traitements. Pour comprendre cela, nous rappelons que le traitement **ZN2** correspond à une immersion du verre à chaud (60 °C) dans une solution de nitrate de zinc, tandis que le traitement **ZP2** correspond au dépôt de la solution par pulvérisation, à froid. Or, d'après nos propres expériences d'immersion suivies d'analyses ICP-AES, l'immersion de poudres de verre dans de l'eau à chaud conduit à extraire plus d'alcalins que dans de l'eau à froid, que cette eau contienne ou non des sels de zinc. La profondeur de désalcalinisation est donc probablement liée à ces différences de température.

Par XPS, nous confirmons que la quantité de nitrates à la surface des plaquettes de verre traitées selon **ZN2** est négligeable. L'intensité du signal N1s autour de 405 eV, associée à des nitrates, pour la plaquette traitée par immersion (en rose sur la figure 6.15(c)) est en effet faible en comparaison du signal de la surface traitée selon **ZP2\_40** (en bleu foncé sur la figure 6.15(c)). Nous montrons ainsi que les ions  $Zn^{2+}$  déposés à la surface du verre par une immersion à chaud le sont sans leur contre-ion.

En outre, les analyses XPS et ToF-SIMS d'une plaquette de verre traitée selon **ZP2\_40**, puis rincée suivant la même opération de rinçage que dans le protocole du traitement **ZN2**, montrent une forte diminution des signaux associés à l'élément zinc (courbes bleu clair sur les figures 6.15(a) et 6.15(b), à comparer aux courbes bleu foncé obtenues à partir de plaquettes de verre traitées selon **ZP2\_40** et non rincées). Ces expériences révèlent que le mode de spéciation des ions  $Zn^{2+}$  déposés par pulvérisation à la

\*. les méthodes pour cette quantification à la surface des plaquettes ou des poudres de verre sont détaillées dans le paragraphe 2.4.8.1, p. 70 ou dans le paragraphe 2.4.8.3, p. 73 respectivement

CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

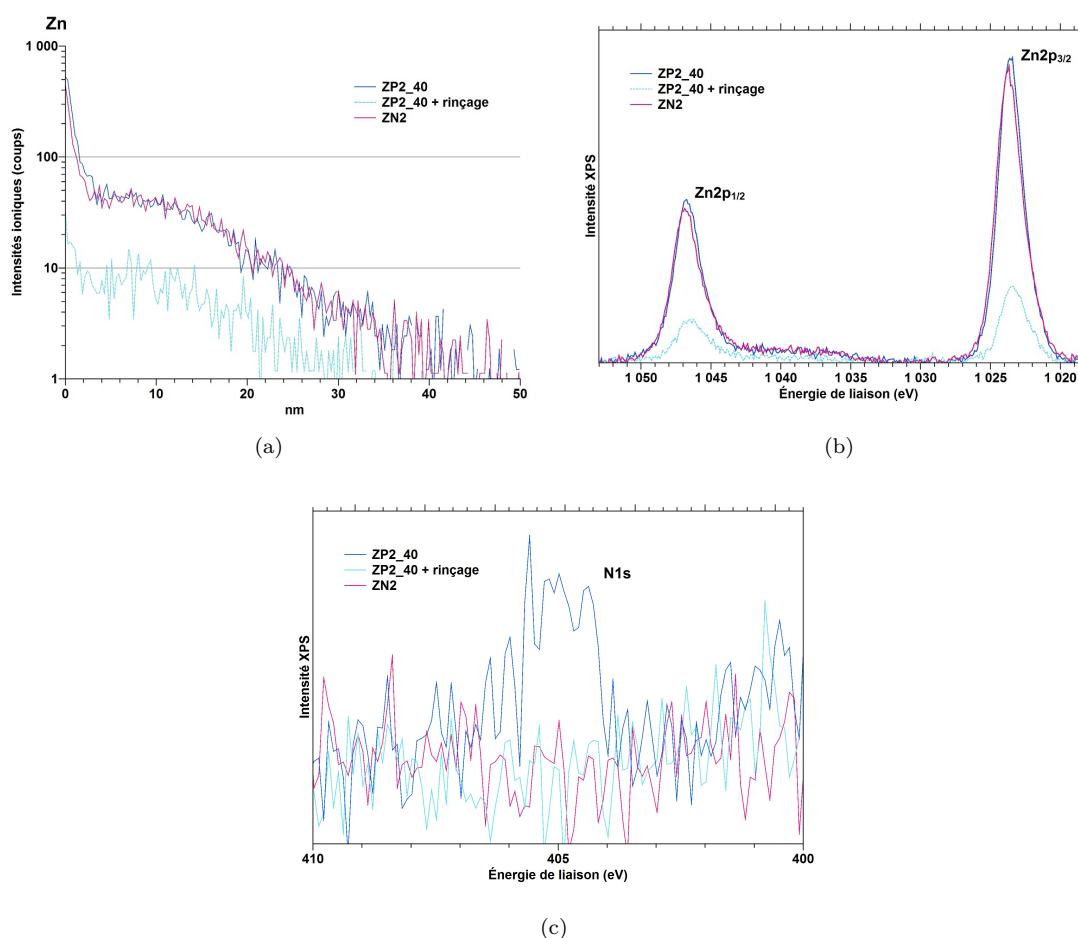


FIGURE 6.15 – Comparaison des traitements **ZP2\_40** et **ZN2** réalisés à la surface d'une plaquette de verre **A** à partir (a) des profils en profondeur ToF-SIMS de l'élément zinc (somme des intensités ioniques  $^{64}\text{Zn}^+ + ^{66}\text{Zn}^+ + ^{68}\text{Zn}^+$ ), (b) des spectres XPS Zn2p et (c) des spectres XPS N1s.

surface du verre diffère de celui engendré par l'immersion, ce dernier favorisant la chimisorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface.

## 6.2. MISE AU POINT DE MÉTHODES DE DÉPÔT DES IONS $Zn^{2+}$ À LA SURFACE DU VERRE

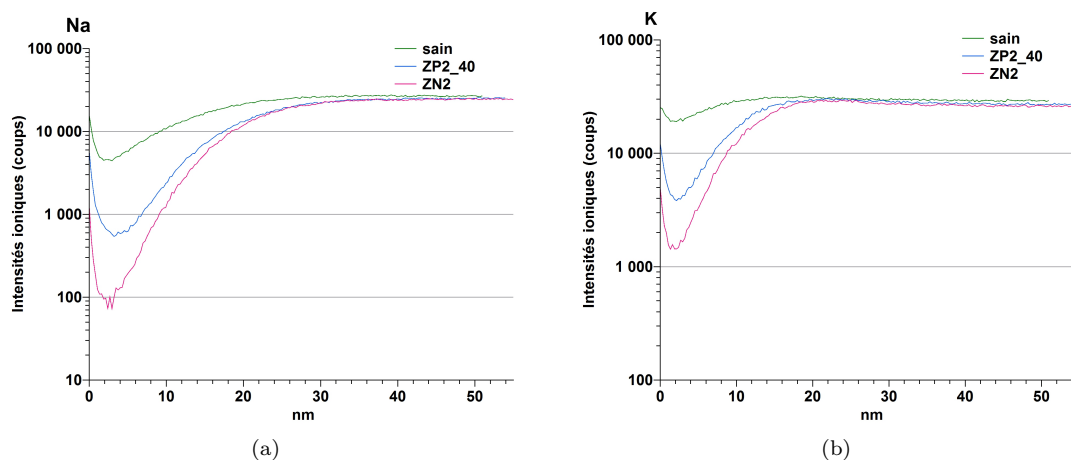
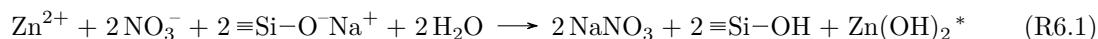


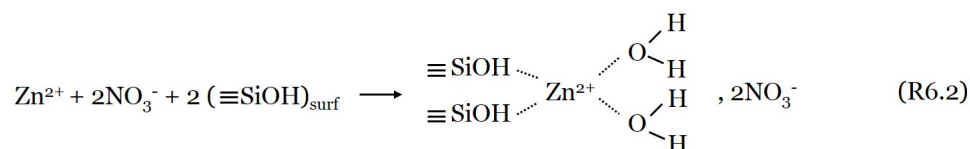
FIGURE 6.16 – Comparaison des signaux (a) Na et (b) K, obtenus par ToF-SIMS à partir d’une plaquette de verre **A** saine et non traitée (courbes vertes), et à partir d’une plaquette de verre **A** saine et traitée selon **ZP2\_40** (courbes bleues) ou **ZN2** (courbes rose).

Pour résumer et être le plus clair possible par rapport au vocabulaire employé par la suite, nous donnons ci-dessous les 3 hypothèses concernant la réactivité des sels de zinc à la surface du verre ainsi que les différentes espèces en résultant :

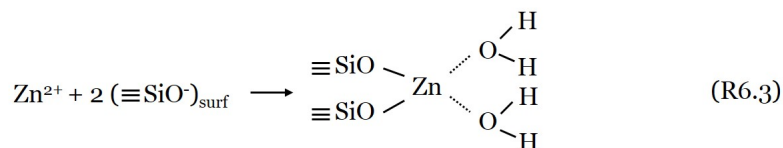
- précipitation sous forme d’hydroxyde :



- fixation des ions  $Zn^{2+}$  par physisorption à la surface :



- fixation des ions  $Zn^{2+}$  par chimisorption à la surface



Nous reviendrons plus en détail sur le mode de spéciation des ions  $Zn^{2+}$  en fonction du type de traitement, et leur évolution avec le vieillissement, dans le paragraphe 6.3.4, p. 233.

\*.  $5Zn^{2+} + 10NO_3^- + 8\equiv Si-O^-Na^+ + 8H_2O \longrightarrow Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 + 8NaNO_3 + 8\equiv Si-OH$  pour la formation d’hydroxynitrate de zinc spécifiquement

### 6.3 Effets des sels de zinc sur l'altération atmosphérique d'un verre préalablement non altéré

Les performances des traitements ont été évaluées par la conduite simultanée de vieillissements accélérés de plaquettes de verre non traitées et traitées. Afin de mieux comprendre la réactivité des sels de zinc à la surface du matériau vitreux, les expériences ont été menées dans un premier temps et principalement sur des surfaces non préalablement altérées. Elles font l'objet de cette partie.

Nous évaluons dans un premier temps les effets du traitement par pulvérisation vis-à-vis de l'altération atmosphérique des verres répliques. Pour cela, nous comparons systématiquement les modifications physico-chimiques de la surface et de la sub-surface des plaquettes de verre, non traitées et traitées aux sels de zinc, induites par un même programme de vieillissement conduit à un taux d'humidité de 85%, une température de 80 °C ou de 40 °C, et sur des durées variables. Aussi, nous nous appuyons sur les résultats exposés dans les chapitres 3 et 4 pour mettre en relief les différences entre les couches altérées, selon que la surface est traitée aux sels de zinc avant le vieillissement ou non. Notons que le traitement par pulvérisation ne pouvant être réalisé de façon satisfaisante sur des poudres de verre, nous n'employons pas de méthodes dites de *bulk*, comme l'ATG ou la RMN, pour cette comparaison.

Nous détaillons d'abord les résultats obtenus avec la plus haute température de vieillissement accéléré employée (80 °C), et dans un second temps avec la température de 40 °C. Encore une fois, la plupart des résultats présentés reposent sur le vieillissement accéléré du verre **A**. L'efficacité du traitement selon la composition est discutée sur la base des vieillissements à 40 °C et 85 % HR, que nous avons menés avec les trois compositions répliques. Nous exposons par la suite les performances du traitement par immersion, que nous évaluons sur des surfaces saines par des tests de vieillissement à 80 °C, 85 % HR, pour une comparaison directe avec le traitement par pulvérisation. Les effets de ces deux types de traitement sont rapprochés du mode de spéciation des ions  $Zn^{2+}$  à la surface du verre. Nous présentons pour cela l'étude menée par GI-XAS, au seuil de la raie K du zinc, qui nous permet de suivre l'évolution de l'environnement chimique des ions  $Zn^{2+}$  avec le vieillissement.

#### 6.3.1 Effets des sels de zinc sur l'altération à une température de vieillissement de 80 °C (85 % HR)

Les vieillissements accélérés à 80 °C, 85 % HR, sont menés en enceinte climatique avec le verre **A**, sur des durées variant de 24 h à 144 h. Nous détaillons en particulier l'effet des traitements par pulvérisation nommés **ZP1\_600** ou **ZP2\_600** dans ce manuscrit, avant d'introduire l'effet de la nature du sel de zinc employé et de la concentration en ions  $Zn^{2+}$  à la surface du verre vis-à-vis de l'altération atmosphérique des verres non altérés.

##### 6.3.1.1 Effets d'une quantité d'ions $Zn^{2+}$ voisine de 1.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ déposée à la surface du verre **A** par pulvérisation

Nous évaluons ici les performances du traitement par pulvérisation **ZP1\_600** ou **ZP2\_600**, qui correspond à un dépôt d'environ 1.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  d'ions  $Zn^{2+}$  à la surface des plaquettes de verre, pour le verre **A**. Notons que le citrate de zinc a été écarté pour la conduite de ces tests. En effet, sa solubilité médiocre dans

### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

l'éthanol ne permet pas de contrôler de façon satisfaisante la quantité de zinc déposée par pulvérisation à partir d'une solution à 600 ppm en ions  $Zn^{2+}$ . Aussi, seuls les résultats obtenus à partir de chlorure ou de nitrate de zinc (respectivement ZP1\_600 ou ZP2\_600) sont présentés.

#### États de surface et nature des précipités

L'observation sous la loupe binoculaire des plaquettes de verre non traitées ou traitées aux sels de zinc selon ZP1\_600 ou ZP2\_600, après leur vieillissement accéléré, met en évidence une très nette amélioration de l'état de surface des plaquettes de verre avec le traitement. En particulier, pour nos deux vieillissements les plus longs, à savoir 72 h ou 144 h, les surfaces des plaquettes de verre traitées ne montrent aucun signe de fissuration alors que celles non traitées exhibent les symptômes avancés de l'altération que sont la desquamation et la perte de matière à leur surface (fig. 6.17).

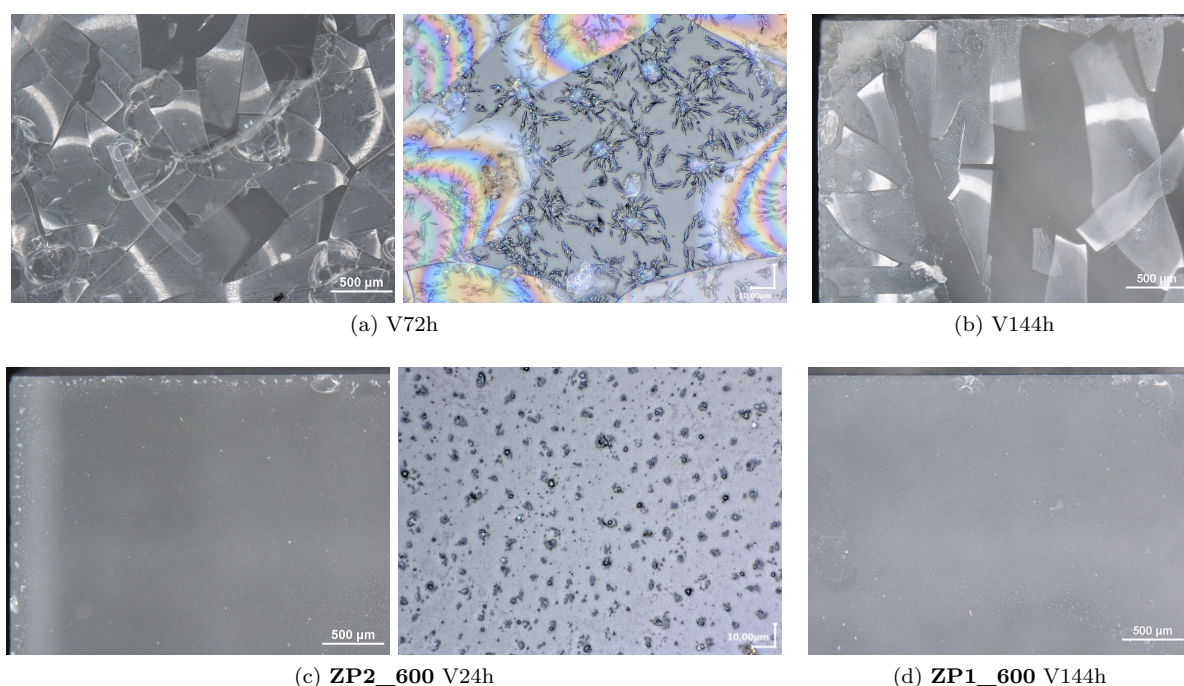


FIGURE 6.17 – États de surface de plaquettes de verre **A** (a), (b) non traitées et (c), (d) traitées selon **ZP2\_600** ou **ZP1\_600**, après un vieillissement accéléré à 80 °C, 85 % HR, durant 72 h ou 144 h. Images obtenues à la loupe binoculaire ou au microscope optique (plusieurs jours après la sortie de l'enceinte climatique). (©C2RMF, F. Alloteau)

L'observation des surfaces des plaquettes de verre traitées vise en particulier à suivre l'évolution des précipités observés quelques heures après le traitement\*, et de mettre en évidence des phases formées consécutivement à l'altération.

Nous présentons sur les figures 6.18 et 6.19 quelques images MEB représentatives de l'état de surface des plaquettes de verre traitées selon **ZP2\_600** ou **ZP1\_600** et vieilles durant 24 h ou 144 h. Les morphologies de précipités y apparaissent comparables à celles visualisées avant le vieillissement. En particulier, par analyse EDX, nous ne mettons jamais en évidence de carbonates alcalins à la surface

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES

des plaquettes de verre traitées et vieilles, même plusieurs mois après la sortie de l'enceinte climatique, contrairement aux plaquettes de verre non traitées\*.

Sur la figure 6.18, nous pouvons voir la répartition des éléments zinc, azote, sodium et potassium sur une zone de plusieurs dizaines de microns d'une plaquette de verre traitée selon **ZP2\_600** et vieillie durant 24 h, obtenue par cartographie élémentaire EDX à 15 kV. L'analyse pour le zinc est ainsi effectuée à partir de sa raie  $K_{\alpha}$  (8.62 keV). Pour le sodium, sa raie  $K_{\alpha}$  se superposant à la raie  $L_{\alpha}$  du zinc, la cartographie révèle sa présence dans les précipités seulement lorsque le zinc n'est pas détecté. Sur cette zone analysée, les précipités les plus massifs apparaissent riches en zinc, en azote et en oxygène. Ceux de taille plus réduite sont riches en azote, en sodium, et en oxygène ou en azote, en potassium et en oxygène. Par micro-Raman, nous détectons sur quelques précipités la même phase qu'avant le vieillissement, à savoir l'hydroxynitrate de zinc<sup>†</sup>. Par DRX, seuls les nitrates de sodium et de potassium sont identifiés.

En ce qui concerne le traitement **ZP1\_600**, nous identifions également les précipités les plus massifs comme étant riches en zinc et en oxygène et cette fois en chlore (fig. 6.19). Les autres se montrent riches en chlore, en oxygène et en sodium ou en chlore, en oxygène et en potassium. Par DRX, nous identifions la même phase qu'avant le vieillissement, à savoir la simonkolleite<sup>†</sup>.

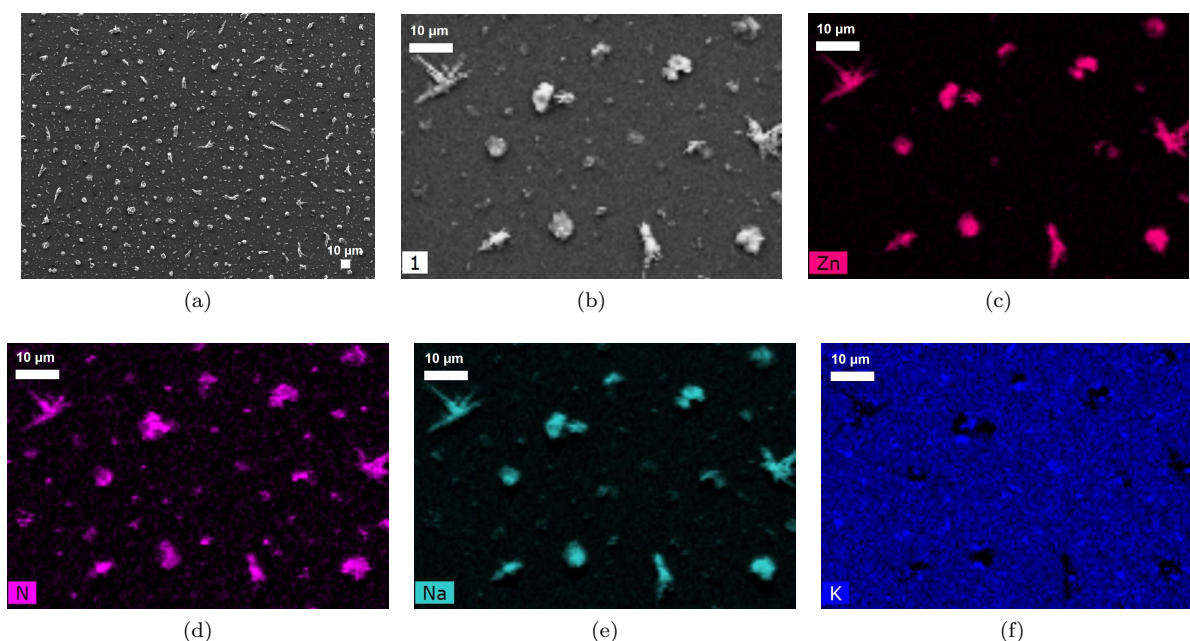


FIGURE 6.18 – (a) Image MEB (électrons rétrodiffusés) et (b), (c), (d), (e), (f) cartographie chimique élémentaire obtenue par EDX (15 kV à partir de la surface d'une plaquette de verre **A** traitée selon **ZP2\_600** et vieillie à 80 °C, 85 % HR, durant 24 h). Le contraste sur la cartographie du Na est dû à la superposition de la raie K du Na avec la raie L du Zn et reflète autant la distribution du Na que du Zn. (©C2RMF, F. Alloteau)

Il est difficile à partir de ces observations de juger de l'évolution de la quantité des précipités à la surface du verre, car ils sont répartis de façon non homogène à l'échelle de quelques dizaines de

\*. cf paragraphe 3.1.1, p. 86

†. cf paragraphe 6.2.1, p. 200



### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

microns. Tels que nous les visualisons sur certaines zones des plaquettes de verre vieilles, il semblerait que leur morphologie a évolué. En particulier pour le traitement **ZP1\_600**, les précipités de zinc avant le vieillissement présentent pour la plupart des formes géométriques distinguables et plates (fig. 6.9). Ils apparaissent plus amorphes sur certaines zones surfaciques après le vieillissement (fig. 6.19), sans mettre en évidence de différence significative entre la surface de la plaquette de verre vieillie 24 h et celle vieillie 144 h.

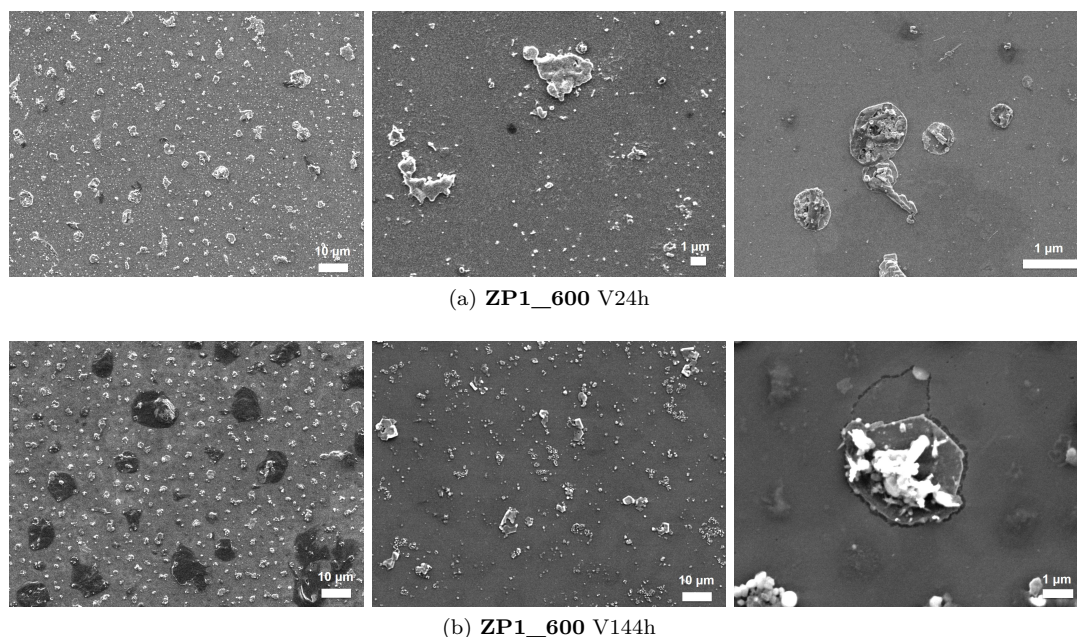


FIGURE 6.19 – États de surface de plaquettes de verre **A** traitées selon **ZP1\_600** et vieilles à 80 °C, 85 % HR, durant (a) 24 h et (b) 144 h (sur la figure 6.19(b), les tâches noires sur l'image de gauche sont attribuées à un artefact de l'enceinte climatique). Images obtenues au MEB (électrons rétrodiffusés). (©C2RMF, F. Alloteau)

#### Épaisseurs altérées

L'absence de signe de fissuration à la surface des plaquettes de verre vieilles 72 h ou 144 h suggère une forte diminution des épaisseurs altérées avec le dépôt par pulvérisation. Nous cherchons de fait à comparer les épaisseurs hydratées selon que le verre ait été traité ou non avant le vieillissement accéléré, afin d'évaluer l'effet du traitement sur la cinétique de l'altération. Les épaisseurs altérées des plaquettes de verre non traitées sont mesurées par leur observation au MEB, comme cela a été décrit dans le paragraphe 3.1.2, p. 88. Nous employons également cette méthode pour les plaquettes de verre traitées et vieilles durant 144 h. La méthode Tof-SIMS est par contre privilégiée pour les plaquettes de verre traitées et vieilles durant 24 h ou 72 h, puisque leur observation au MEB sur la tranche ne permet pas de distinguer de couche altérée.

Ces épaisseurs, pour les plaquettes de verre non traitées ou traitées au chlorure de zinc, sont rassemblées dans le tableau 6.1 et nous les reportons graphiquement sur la figure 6.20. Avec un traitement réalisé au nitrate de zinc (**ZP2\_600**), seule l'épaisseur de la couche altérée développée après un vieillissement

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

de 24 h a pu être évaluée par Tof-SIMS. Notons qu'elle est équivalente à celle mesurée sur la plaquette de verre traitée selon **ZP1\_600** pour le même programme de vieillissement.

Nous évaluons ainsi une diminution des épaisseurs altérées avec le traitement **ZP1\_600**, d'un facteur 10, 65 ou 100 pour un test de vieillissement de 24 h, 72 h ou 144 h respectivement.

Il apparaît donc qu'une couche altérée se développe en s'épaississant en sub-surface des plaquettes de verre traitées, avec l'augmentation de la durée de vieillissement. Cependant, la vitesse de développement en profondeur de la couche altérée, associée à la vitesse de l'altération, est considérablement réduite avec le traitement. De plus, la vitesse de l'altération semble constante pour les plaquettes de verre traitées, sur 6 jours à 80 °C, contrairement aux plaquettes de verre non traitées pour lesquelles nous mettons en évidence une accélération de la cinétique de l'altération.

	V24h	V72h	V144h
<b>A non traité</b>	1.5 ±0.5 µm	13 ±1 µm	35 ±3 µm
<b>A traité ZP1_600</b>	0.15 ±0.02 µm *	0.21 ±0.02 µm *	0.35 ±0.1 µm

Tableau 6.1 – Épaisseurs altérées ( $e_a$ ) des plaquettes de verre **A** non traitées ou traitées selon **ZP1\_600**, pour un même programme de vieillissement en enceinte climatique. Les épaisseurs altérées sont déterminées par observation de la tranche au MEB ou par Tof-SIMS pour les épaisseurs repérées par (\*) dans le tableau.

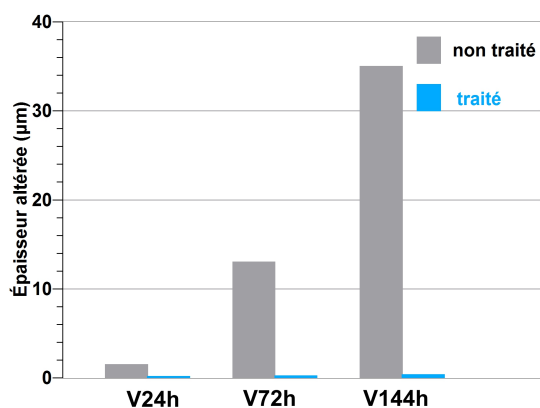


FIGURE 6.20 – Comparaison des épaisseurs altérées avec ou sans traitement **ZP1\_600**, selon la durée de vieillissement accéléré à 80 °C, 85 % HR. Les valeurs numériques des épaisseurs altérées sont reportées dans le tableau 6.20, dont la légende détaille les méthodes employées pour leur détermination.

### Composition et taux d'hydratation des couches altérées

Les effets du traitement sur les modifications chimiques de sub-surface sont évalués par des analyses Tof-SIMS et MEB-EDX, depuis la surface des plaquettes de verre **A**.

Notons qu'aucune évolution de la composition chimique des couches altérées des plaquettes de verre



### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

---

traitées n'est mise en évidence sous atmosphère ambiante, sur les quelques mois qui suivent la fin du vieillissement accéléré, contrairement aux plaquettes de verre non traitées vieilles à 80 °C<sup>†</sup>. Aussi, nous ne mentionnons pas ci-après la date à laquelle est menée l'analyse chimique après le vieillissement accéléré.

Les profils de composition en profondeur Tof-SIMS obtenus à partir des plaquettes de verre traitées et vieilles durant 24 h (pour les deux traitements **ZP1\_600** et **ZP2\_600**) ou 72 h (pour le traitement **ZP1\_600**) sont reportés sur la figure 6.21.

Les profils des plaquettes de verre traitées au chlorure ou au nitrate de zinc et vieilles selon le même programme de vieillissement de 24 h apparaissent très similaires (fig. 6.21(a) ou 6.21(c) respectivement). Nous visualisons l'interface avec le verre sain à une profondeur voisine de 150 nm. L'enrichissement en Na et en K au niveau de l'extrême surface est corrélé à l'appauvrissement en Si et en Al. Nous l'associons à la présence de précipités sodiques et potassiques à la surface des plaquettes de verre, en plus des précipités riches en élément zinc. Nous retrouvons la perturbation des profils de Ca et de Mg sur les premières dizaines de nanomètres, due à l'effet du décapage\*. Quant aux profils de Zn, nous supposons une contribution majoritaire des précipités de surface riches en zinc.

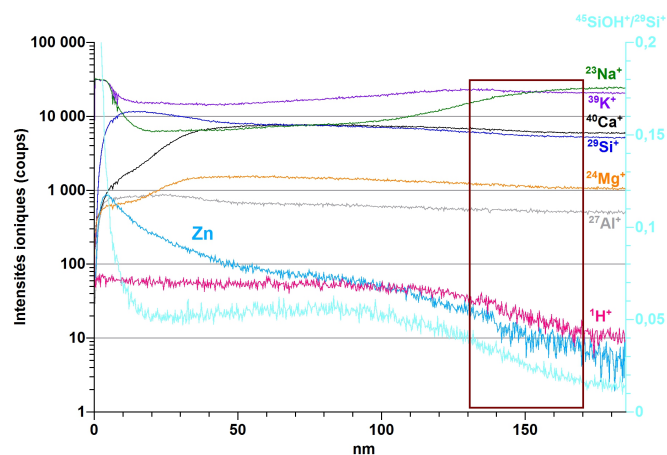
Passées les premières dizaines de nanomètres, les différents profils des éléments du verre sont relativement stables jusqu'à environ 100 nm de profondeur. À partir de la figure 6.22, nous pouvons comparer l'effet du vieillissement accéléré (24 h) sur les profils respectifs des alcalins, pour un traitement **ZP2\_600** (les profils de ces éléments obtenus sur une plaquette de verre saine, non traitée, y sont reportés pour référence). Nous visualisons nettement l'avancée du front de diffusion avec l'altération pour Na et pour K, sur 70 nm environ.

Les gradients des signaux des différents éléments du verre sont ainsi très similaires quelle que soit la nature du sel de zinc employé pour le traitement (chlorure ou nitrate de zinc), après 24 h de vieillissement accéléré. D'autre part, ces gradients apparaissent peu modifiés pour une durée de vieillissement triple (72 h, fig. 6.21(c)). La seule différence notable mise en évidence par la comparaison des profils à 24 h et à 72 h réside dans la légère avancée du front d'altération avec l'augmentation de la durée d'altération, sur une cinquantaine de nanomètres environ.

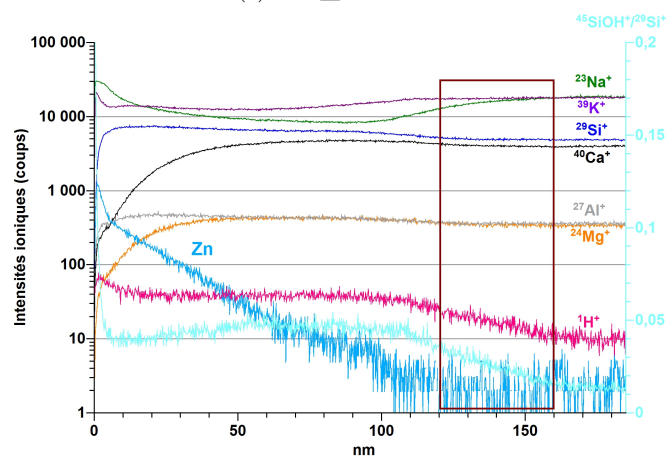
---

\*. cf paragraphe 2.1.2.3, p. 49

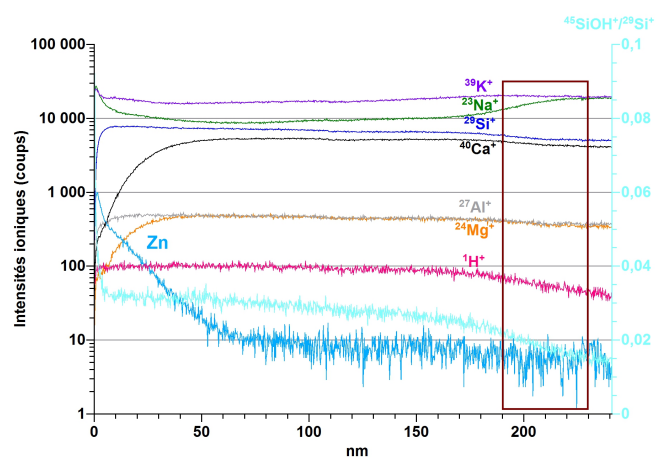
CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES



(a) ZP1\_600 V24h



(b) ZP2\_600 V24h



(c) ZP1\_600 V72h

FIGURE 6.21 – Profils de composition en profondeur Tof-SIMS d'une plaquette de verre **A** traitée selon **ZP1\_600** ou **ZP2\_600** et vieillie durant (a) et (b) 24 h, (c) 72 h (vieillessement accéléré à 80 °C, 85 % HR) (la région de l'interface verre sain–couche altérée est repérée par le rectangle de couleur bordeaux).

### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

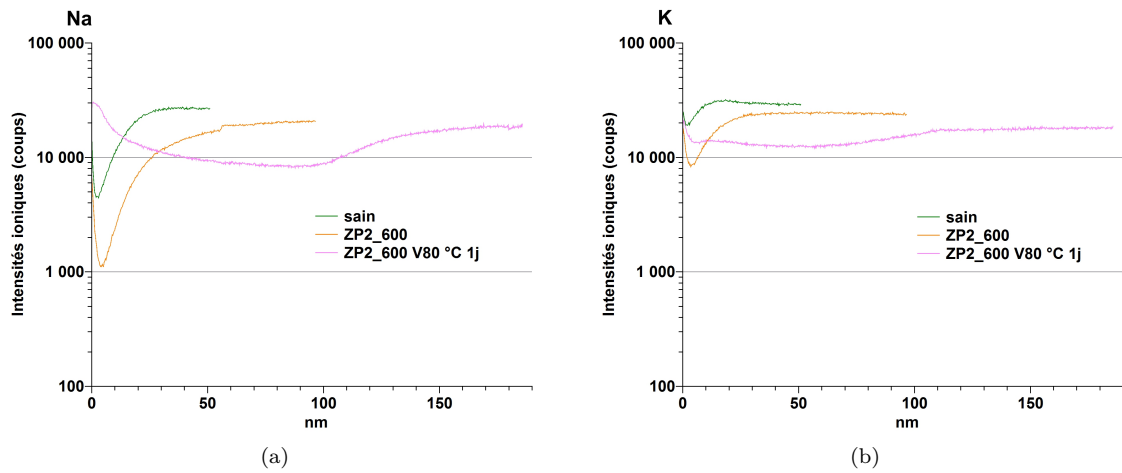


FIGURE 6.22 – Comparaison des signaux (a) Na et (b) K, obtenus par ToF-SIMS à partir d'une plaquette de verre **A** saine et non traitée (courbes vertes), et à partir d'une plaquette de verre **A** saine et traitée selon **ZP2\_600**, non vieillie (courbes orange) ou vieillie à 80 °C, 85 % HR, durant 24 h (courbes rose).

Les analyses EDX de surface des plaquettes de verre traitées et vieilles sont effectuées hors des précipités, sur des épaisseurs altérées de quelques centaines de nanomètres tout au plus (tableau 6.1), à une tension excitatrice de 7 kV. Les épaisseurs analysées sont ainsi plus grandes que les épaisseurs altérées. Aussi, pour corriger les effets de matrice, nous tenons compte à la fois de la faible quantité d'ions  $Zn^{2+}$  détectée à la surface, hors des précipités\*, de l'épaisseur de la couche altérée†, ainsi que de la composition du verre sain sous-jacent, selon la méthode décrite dans le paragraphe 2.4.2, p.57‡. Pour une comparaison avec la composition des couches altérées des plaquettes de verre non traitées, nous nous appuyons sur les résultats des analyses EDX détaillés dans le chapitre 3 de cette thèse§.

Les résultats EDX sont reportés dans le tableau 6.2, pour les plaquettes de verre traitées selon l'un ou l'autre des deux traitements (**ZP1\_600** ou **ZP2\_600**) et vieilles durant 24 h, ainsi que pour les plaquettes de verre traitées selon **ZP1\_600** et vieilles à 80 °C durant 72 h ou 144 h. Notons que pour ces analyses, les déficits de bouclage des résultats massiques élémentaires n'excèdent jamais 2.5%. Les couches altérées, pour les deux traitements et les différentes durées de vieillissement, apparaissent similaires en terme de composition. Nous remarquons un appauvrissement en sodium, de l'ordre de 30 % m., et en potassium, inférieur à 15 % m., par rapport au verre sain. Cet appauvrissement en sodium est voisin de celui évalué pour les couches altérées des plaquettes de verre non traitées, au bout de quelques mois d'évolution sous atmosphère ambiante après le vieillissement accéléré (tableau 3.3). Le taux d'hydratation associé aux espèces hydratées liées avoisine 6 % m. d'après ces analyses. Il apparaît ainsi proche de celui évalué au sein des couches altérées des plaquettes de verre non traitées (tableau 3.4).

\*. environ 0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , cf paragraphe 6.2.1, p. 202, équivalent à environ 0.2 nm de ZnO en supposant une couche homogène de densité 5.61  $\text{g}/\text{cm}^3$

†. nous considérons les valeurs des épaisseurs altérées données dans le tableau 6.1, p. 212

‡. la modélisation est effectuée en prenant une densité de 2.0 pour la couche altérée

§. cf paragraphe 3.1.3, p. 92

CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O calc.	$\frac{Na}{Si}$	$\frac{K}{Si}$	$\frac{Ca}{Si}$	TH* % (m.)
<b>A</b> sain	59.55	7.58	0.42	0.33	25.22	4.98	1.90	59.55	0.30	0.20	0.075	–
<b>A</b> ZP1_600 V24h	63.58	5.41	0.55	0.32	23.95	4.10	2.09	55.77	0.23	0.17	0.085	6.7
<b>A</b> ZP2_600 V24h	63.44	5.21	0.53	0.28	24.39	4.51	1.64	56.23	0.21	0.18	0.065	6.2
<b>A</b> ZP1_600 V72h	63.73	5.02	0.39	0.32	24.39	4.61	1.54	56.00	0.21	0.19	0.065	6.6
<b>A</b> ZP1_600 V144h	63.59	4.81	0.41	0.32	24.74	4.18	1.94	56.81	0.19	0.17	0.08	5.8

Tableau 6.2 – Résultats des analyses EDX (7 kV) de la surface des plaquettes de verre **A** traitées selon **ZP1\_600** ou **ZP2\_600** et vieilles (vieillessement accéléré 80 °C, 85 % HR, durées variables). Les résultats sont reportés en % at. normalisés. \*Taux d'hydratation (TH) massique moyen de la couche altérée

### 6.3.1.2 Effets de la concentration et de la nature du sel de zinc

Des tests sont menés avec le nitrate de zinc pour évaluer les performances d'un dépôt d'une moindre quantité d'ions  $Zn^{2+}$  à la surface du verre avec un vieillissement d'une durée de 24 h. Les dépôts en question sont réalisés pour une concentration en ions  $Zn^{2+}$  proche de  $0.1 \mu g/cm^2$  (**ZP2\_40**) et  $0.5 \mu g/cm^2$  (**ZP2\_200**), que nous comparons au dépôt d'une quantité voisine de  $1.5 \mu g/cm^2$  (**ZP2\_600**) précédemment exposé.

L'observation de l'état de surface de plaquettes de verre, plusieurs semaines après la fin du vieillissement accéléré de 24 h montre des morphologies différentes de précipités. Nous reconnaissons les carbonates sodiques à la surface des plaquettes de verre non traitées (fig. 6.23(a)) et les précipités riches en zinc ainsi que les nitrates de sodium et de potassium à la surface des plaquettes de verre traitées selon **ZP2\_200** ou **ZP2\_600** (fig. 6.23(c) ou 6.23(d) respectivement). À la surface des plaquettes de verre traitées selon **ZP2\_40**, la quantité de précipités apparaît moindre (fig. 6.23(b)). Nous identifions majoritairement des nitrates alcalins, quelques précipités riches en zinc de façon très minoritaire, ainsi que des chlorures de sodium aux formes allongées (les chlorures sont supposés provenir de l'eau d'alimentation de l'enceinte climatique).

Nous montrons sur la figure 6.24(a), les spectres d'absorbance FTIR dans la région  $3700-2500 \text{ cm}^{-1}$ , associée aux groupements  $-OH$ , obtenus à partir de plaquettes de verre non traitées ou traitées selon **ZP2\_600**, **ZP2\_200** ou **ZP2\_40**, après leur vieillissement. Nous observons une diminution de l'absorbance dans cette région pour chacune des plaquettes de verre traitées, en comparaison des verres non traités (courbe rouge), reflétant la réduction de l'hydratation avec le traitement. En particulier, la mesure des  $\Delta E_{3300}$  \*, reportés dans le tableau 6.3, permet de comparer les taux d'hydratation de ces différentes plaquettes de verre. L'effet bénéfique du traitement contre l'altération atmosphérique à 80 °C, 85 % HR,

\*, cf paragraphe 2.4.4.3, p. 64

### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

apparaît ainsi d'autant plus marqué que la quantité d'ions  $Zn^{2+}$  déposée à la surface du verre est grande. Ceci étant, d'après ces mesures, la diminution du taux d'hydratation ne suit pas une relation de proportionnalité avec la quantité de zinc déposée. Notons qu'avec un vieillissement de 72 h, nous ne mettons plus en évidence l'effet bénéfique du traitement **ZP2\_40** par des mesures FTIR.

Ces expériences suggèrent que les précipités riches en zinc jouent un rôle dans l'effet protecteur que nous tentons de comprendre, mais également les ions  $Zn^{2+}$  présents à la surface en dehors de ces précipités, puisque c'est la seule espèce présente dans le traitement **ZP2\_40**.

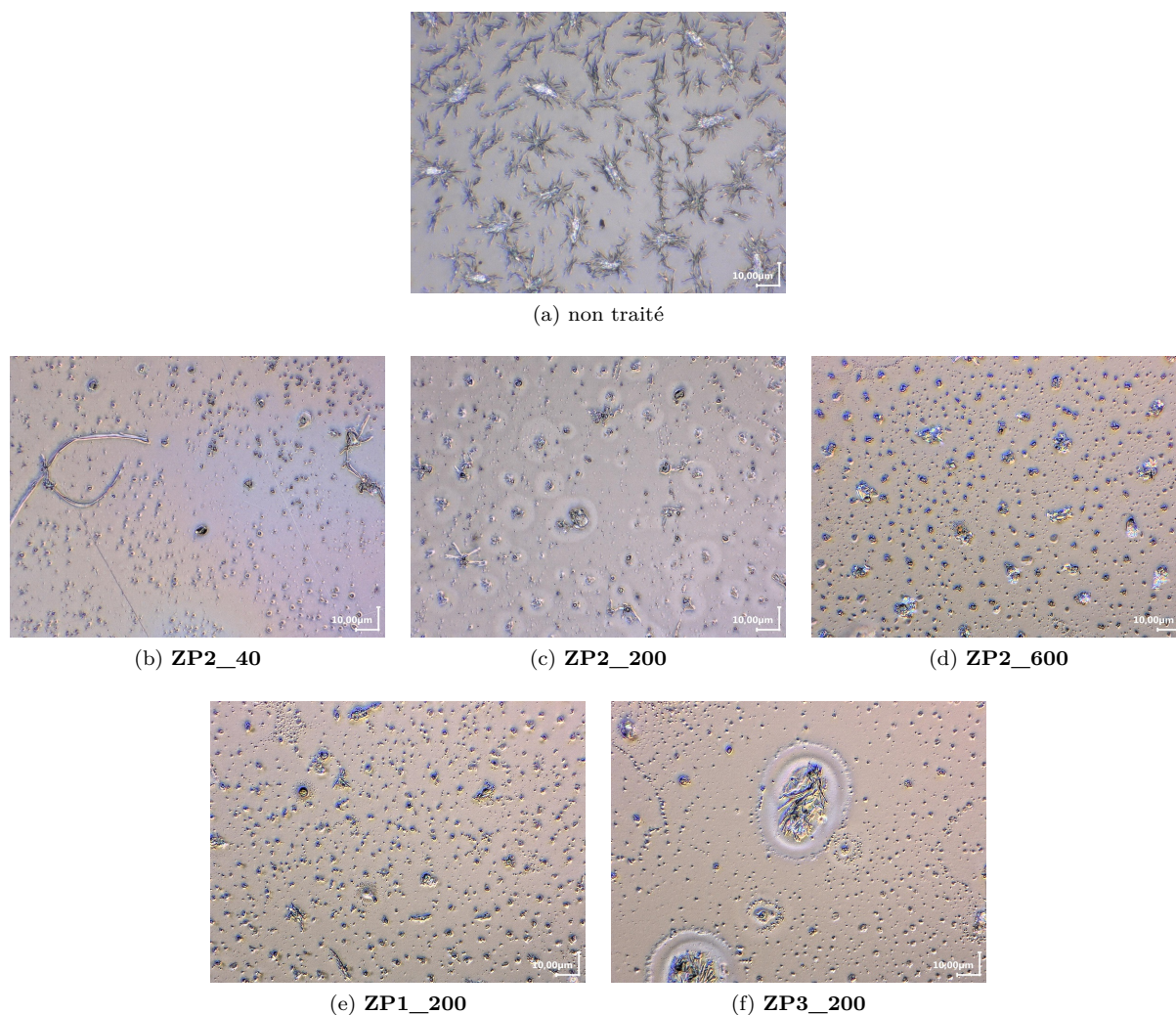


FIGURE 6.23 – États de surface de plaquettes de verre **A** (a) non traitées, (b), (c), (d), (e) et (f) traitées à différentes concentrations en ions  $Zn^{2+}$  et différents sels de zinc, après un vieillissement accéléré mené à 80 °C, 85 % HR, durant 24 h. Images obtenues à la loupe binoculaire ou au microscope optique (plusieurs semaines après la sortie de l'enceinte climatique). (©C2RMF, F. Alloteau)

Comme cela a été exposé précédemment, nous observons des effets comparables des traitements **ZP1\_600** et **ZP2\_600** sur la réduction des épaisseurs altérées et sur les transformations chimiques

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

des couches altérées, évaluées avec un vieillissement de 24 h à 80 °C, 85 % HR. Nous cherchons à comparer les performances de ces sels (chlorure et nitrate de zinc) avec l'action d'un sel très peu soluble, à savoir le citrate de zinc, à partir de solutions concentrées à 200 ppm en ions  $Zn^{2+}$  et pulvérisées à la surface du verre. À cette concentration en effet, nous maîtrisons relativement bien la quantité d'ions  $Zn^{2+}$  déposée à la surface du verre (environ  $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) en employant le citrate de zinc, ce qui n'est pas le cas avec des solutions plus concentrées. Par ce traitement, nous visualisons également des précipités riches en zinc à la surface des plaquettes de verre. Avec leur forme non géométrique, ils apparaissent majoritairement de plus grande taille et plus espacés les uns des autres à la surface du verre, par rapport aux traitements réalisés à partir des sels solubles.

Après un vieillissement effectué durant 24 h, nous ne mettons pas en évidence de carbonates alcalins à la surface des plaquettes de verre traitées, quelle que soit la nature du sel de zinc employé. Les précipités riches en zinc sont également identifiés sur la plaquette de verre traitée selon **ZP3\_200** et vieillie (fig. 6.23(f)). Ils semblent d'ailleurs avoir peu évolué avec le vieillissement.

Sur la figure 6.24(b), nous présentons les spectres d'absorbance FTIR entre  $3700$  et  $2500 \text{ cm}^{-1}$  pour les trois traitements (**ZP1\_200**, **ZP2\_200** et **ZP3\_200**), après le vieillissement accéléré. Ils sont comparés au spectre d'une plaquette de verre non traitée et vieillie (courbe rouge). Nous observons une même réduction de l'absorbance des groupements  $-OH$  autour de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . Ces trois traitements semblent ainsi avoir protégé la surface du verre de l'hydratation de façon comparable.

Dans ce travail, nous n'avons pas été plus loin sur l'effet de la nature du sel de zinc. Ceci étant, l'effet apparaît très limité d'après ces expériences. Afin de réduire le nombre de paramètres expérimentaux, nous nous sommes attachés à employer un seul et même sel, à savoir le nitrate de zinc, pour la poursuite de l'étude.

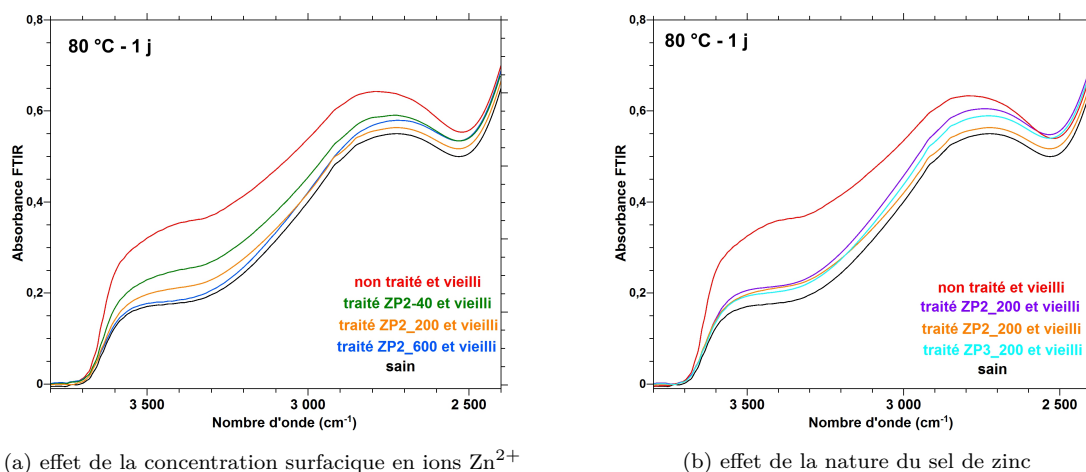


FIGURE 6.24 – Spectres FTIR en transmission entre  $2400 \text{ cm}^{-1}$  et  $3800 \text{ cm}^{-1}$  obtenus à partir de plaquettes de verre **A**, traitées ou non traitées aux sels de zinc puis vieilles à 80 °C et 85 % HR durant 24 h (a) pour différentes concentrations d'ions  $Zn^{2+}$  à la surface du verre et (b) pour différents sels de zinc à une même concentration surfacique en ions  $Zn^{2+}$ .

6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

	$\Delta E_{3300}$
non traité V24h	0.17
<b>ZP1_600</b> V24h	0.01
<b>ZP1_200</b> V24h	0.03
<b>ZP1_40</b> V24h	0.07

Tableau 6.3 – Comparaison des taux d'hydratation des plaquettes de verre **A** non traitées ou traitées selon **ZP2\_600**, **ZP2\_200** ou **ZP2\_40** et vieilles à 80 °C et 85 % HR durant 24 h, à partir des bandes d'absorbance FTIR à 3300 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta E_{3300}$  \*) présentées sur la figure 6.24(a).

6.3.1.3 Localisation des ions Zn<sup>2+</sup> au cours du vieillissement

A l'issue de ces différents tests de vieillissement, nous localisons les ions Zn<sup>2+</sup> majoritairement sous la forme de précipités à la surface du verre traité, hormis pour le traitement par pulvérisation de plus faible concentration, **ZP2\_40**. Mais, que ce soit avant ou après le vieillissement, des ions Zn<sup>2+</sup> sont aussi détectés en dehors des précipités de surface par MEB-EDX.

Nous nous interrogeons en particulier sur l'évolution de la localisation, avec le vieillissement, des ions Zn<sup>2+</sup> identifiés initialement en dehors des précipités de surface et au niveau de l'extrême surface \*. Cela nous fournirait en effet des informations précieuses pour mieux comprendre le mode d'action du zinc à la surface du verre vis-à-vis de l'attaque humide. Nous pouvons en effet imaginer qu'ils restent majoritairement au niveau de l'extrême surface, en dehors des précipités, ou bien qu'ils diffusent en sub-surface du verre, comme il est supposé par quelques auteurs [6, 7, 5], bien que cela n'ait pas été démontré à notre connaissance †.

Ce suivi est rendu difficile par nos méthodes de caractérisation, du fait de leur très faible concentration surfacique et de la présence des précipités de zinc à la surface, répartis de façon non homogène à petite échelle.

Sur la figure 6.25(a), nous comparons les profils ToF-SIMS de l'élément zinc pour des plaquettes de verre traitées selon **ZP2\_600**, l'une non vieilles (courbe noire) et les autres vieilles durant 24 h (courbe orange) ou 72 h (courbe violette). L'enrichissement en zinc en extrême surface semble équivalent, puis les gradients diffèrent jusqu'à une profondeur voisine de 100 nm au-delà de laquelle l'intensité du signal est négligeable. Les différences observées entre ces signaux sont certainement dues à des disparités quant à la quantité et la taille des précipités de zinc au sein des différentes zones analysées. Elles ne permettent pas de rendre compte d'une éventuelle diffusion des ions Zn<sup>2+</sup> en sub-surface des plaquettes de verre.

Nous regardons pour cela les profils ToF-SIMS de l'élément zinc pour des plaquettes de verre traitées selon **ZP2\_40**, la première non vieilles (courbe noire sur la figure 6.25(b)) et la seconde vieilles durant 24 h (courbe orange sur la figure 6.25(b)), alors que nous n'observons pas de précipités de zinc dans la zone analysée. La principale différence entre ces deux profils se situe sur la première dizaine de nanomètres. L'intensité du signal pour la plaquette vieilles apparaît en effet moindre d'une décennie, et légèrement

\*, d'après le profil ToF-SIMS de l'élément zinc pour une plaquette de verre traitée selon **ZP2\_40**, cf paragraphe 6.2.1, p. 202

†. cf paragraphe 1.4.3, p. 30



supérieure dans la zone 4–10 nm, par rapport au signal de la plaquette de verre non vieillie. Cette différence est faible, mais elle suggère néanmoins une légère progression des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en sub-surface du verre, sur quelques nanomètres, au cours du vieillissement. Nous reviendrons plus en détail sur ce point lors de notre étude de la spéciation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par GI-XAS\*.

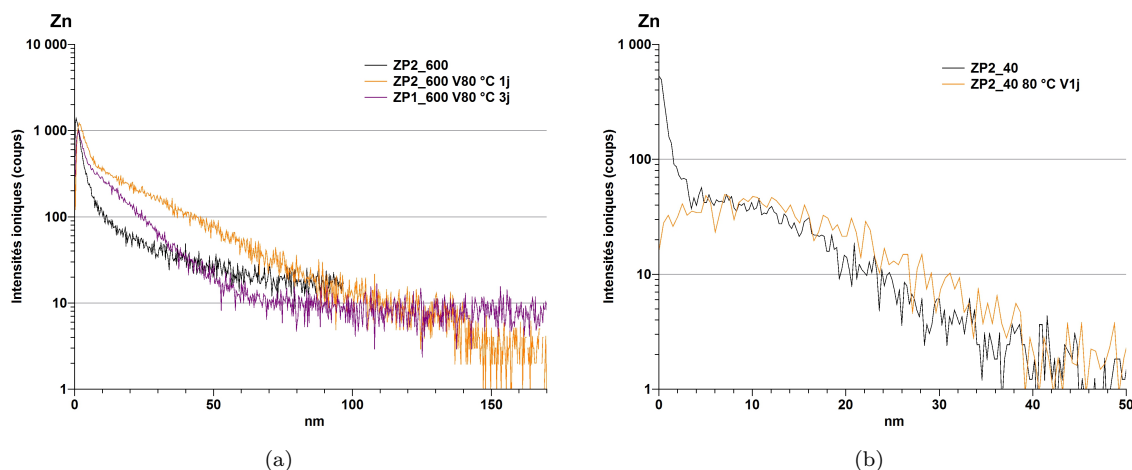


FIGURE 6.25 – Profils de composition en profondeur pour l'élément zinc avant et après vieillissement d'une plaquette de verre **A** traitée selon (a) **ZP1\_600** ou **ZP2\_600** (vieillissement 80 °C, 85 % HR, durant 24 h ou 72 h) et (b) **ZP2\_40** (vieillissement 80 °C, 85 % HR, durant 24 h).

### 6.3.2 Effets des sels de zinc sur l'altération à une température de vieillissement de 40 °C (85 % HR)

Nous évaluons dans cette partie l'action protectrice du traitement **ZP2\_600**<sup>†</sup> à la surface des plaquettes de verre à 40 °C, 85 % HR, vis-à-vis de l'altération atmosphérique des verres répliques **A**, **SL** et **P**. Les vieillissements accélérés sont conduits sur une période de 17 ou de 22 jours en enceinte climatique, ou sur une durée de 3 mois ou de 6 mois par l'emploi d'une boîte hermétique avec une solution saline de KCl en eau milliQ, placée en étuve<sup>‡</sup>.

#### États de surface et nature des précipités

Dans le tableau 6.4, nous comparons les états de surface des trois verres répliques après un vieillissement à 40 °C, 85 % HR, en fonction de la durée de vieillissement, selon que les plaquettes de verre aient été traitées ou non avant le vieillissement. Nous nous appuyons en particulier sur les observations décrites précédemment pour les plaquettes non traitées<sup>§</sup>, ainsi que sur la caractérisation optique et MEB-EDX des plaquettes traitées, pour lesquelles nous reportons quelques images de surface sur les figures 6.26, 6.31 et 6.28.

\*. cf paragraphe 6.3.4, p.233

†. pulvérisation d'une solution de nitrate de zinc pour le dépôt d'environ 1.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$

‡. pour le raccord entre ces deux dispositifs, enceinte climatique et solution saline, se référer au paragraphe 2.2, p. 52

§. dans le paragraphe 3.2.1.2, p 112 pour le verre **A**, et dans le paragraphe 4.1.1, p. 141 pour les verres **SL** et **P**



### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

Il en ressort une très nette amélioration de l'état de surface du verre **A** (aucune fissuration, absence de couche continue de précipités), ainsi que de celui du verre **SL** (absence de couche continue de précipités), avec le traitement. En ce qui concerne le verre **P**, l'amélioration semble beaucoup moins évidente.

	<b>A</b>	<b>A traité ZP2_600</b>
fissuration	<b>observée</b> perpendiculaire à la surface au bout de 3 mois de vieillissement – desquamation au bout de 6 mois de vieillissement (avec des écailles peu soulevées)	<b>non observée</b> , même après 6 mois de vieillissement (fig. 6.26)
précipitation	recouvrement progressif de la surface par des <b>carbonates de Ca et de Na</b> , présents dès 22 jours de vieillissement, jusqu'à former une <b>couche continue de précipités</b>	relativement <b>peu de phases précipitées</b> – aucun carbonate de Ca et/ou Na mis en évidence après 3 mois de vieillissement (fig. 6.26(b)) – après 6 mois de vieillissement, quelques carbonates de Na sont identifiés par MEB-EDX (repérés par (6), en marron, sur la figure 6.26(c)), mais <b>pas de carbonates de Ca</b>
	<b>SL</b>	<b>SL traité ZP2_600</b>
fissuration	non observée après 6 mois de vieillissement	non observée après 6 mois de vieillissement (fig. 6.31)
précipitation	recouvrement progressif de la surface par des carbonates de Ca et de Na, présents dès 22 jours de vieillissement accéléré, et par de la <b>silice reprécipitée</b>	relativement <b>peu de phases précipitées</b> – aucun carbonate de Ca et/ou Na mis en évidence après 3 mois de vieillissement (fig.6.27(b)) – après 6 mois de vieillissement accéléré, quelques carbonates de Na sont identifiés par MEB-EDX (repérés par (9), en marron, sur la figure 6.27(c)), mais <b>pas de carbonates de Ca – aucune texture suggérant une reprécipitation de silice à la surface</b>
	<b>P</b>	<b>P traité ZP2_600</b>
fissuration	non observée après 6 mois de vieillissement	non observée après 6 mois de vieillissement (fig. 6.28)
précipitation	<b>carbonates et sulfates de Ca, Na et K</b> deliquescents – recouvrement progressif de la surface par une couche continue de précipités « fine », dont la nature n'est pas identifiée	sels déliquescents (fig. 6.28) – <b>aucune phase riche en Ca et en Na</b> identifiée

Tableau 6.4 – Comparaison des états de surface des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P**, non traitées et traitées selon **ZP2\_600**, et vieilles à 40 °C (85 % HR) sur une durée maximale de 6 mois.

De façon évidente, la morphologie de précipitation induite par le traitement évolue au cours du vieillissement.

Pour le verre **A**, au bout de 22 jours de vieillissement, la surface apparaît similaire à celle avant le vieillissement (fig. 6.26(a)). Nous repérons les cristaux micrométriques associés à l'hydroxynitrate de

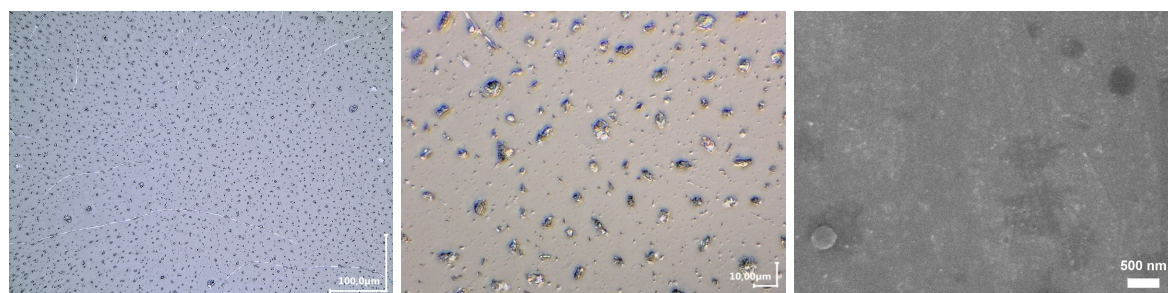
## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRÉS

---

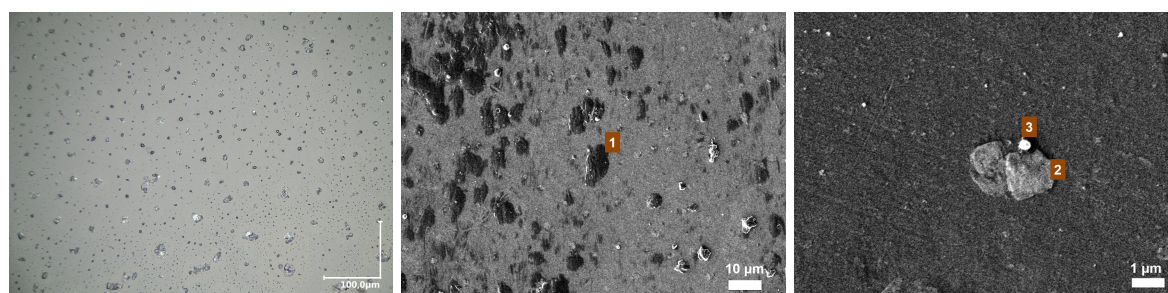
zinc d'après la caractérisation par micro-Raman. Par DRX, nous identifions également des nitrates de sodium et de potassium. Au bout de 3 mois, les phases riches en zinc, en azote et en oxygène apparaissent pour la plupart également enrichies en carbone d'après les analyses EDX (de type (1), numérotation en marron sur l'image centrale de la figure 6.26(b)), voire en sodium. Quelques unes d'entre elles réparties de façon disparates ne montrent pas cet enrichissement en carbone et présentent une morphologie proche de celle associée à l'hydroxynitrate de zinc (de type (2), numérotation en marron sur l'image de droite de la figure 6.26(b)). Pour autant, cette phase n'a pas pu être identifiée à la surface de ces plaquettes que ce soit par micro-Raman ou par DRX. Par ces deux techniques, nous obtenons les signaux associés aux nitrates de sodium et de potassium (assimilés aux cristaux de type (3), numérotation en marron sur l'image de droite de la figure 6.26(b)). Au bout de 6 mois, nous caractérisons encore les nitrates alcalins, ainsi que des phases riches en zinc, en azote, en oxygène par MEB-EDX. Ces dernières présentent des morphologies variables et apparaissent systématiquement enrichies en carbone (de type (4) et (5), numérotation en marron sur l'image centrale et sur celle de droite de la figure 6.26(c)), voire en sodium. La nature de ces phases riches en zinc n'a pas pu être déterminée. Nous distinguons pour cette durée de vieillissement quelques carbonates de sodium disséminés sur la surface. Ils peuvent apparaître à la surface des phases riches en zinc (repéré par (6), numérotation en marron sur l'image de droite de la figure 6.26(c)). En dehors de ces précipités, la surface ne semble pas accidentée. En particulier, nous ne distinguons, ni de texture de rugosité, ni de porosité de surface, qui auraient pu la différencier d'une surface saine.

Pour le verre **SL**, l'hydroxynitrate de zinc est identifié à la surface des plaquettes de verre vieilles 22 jours. Sur l'image centrale de la figure 6.27(a), elle est montrée sous une forme circulaire dont le diamètre peut dépasser dix microns, le dépôt par pulvérisation ayant favorisé la formation de précipités de grande taille et plus espacés les uns des autres en cette zone de la plaquette. Elle est repérée par le numéro (6), en marron, sur l'image MEB de la figure 6.27(a). Nous n'observons aucune texture de rugosité ou de porosité de surface particulière après le vieillissement, quels que soient la taille et l'espacement des précipités d'hydroxynitrate de zinc à proximité. Après un vieillissement de 3 mois ou de 6 mois, l'hydroxynitrate de zinc n'est plus identifié, tandis que par MEB-EDX, nous dosons systématiquement un enrichissement en carbone, voire en sodium, dans les précipités riches en zinc, en azote et en oxygène (de type (7) ou (8), numérotation en marron sur les figures 6.27(b) et 6.27(c)). En particulier, à 6 mois, la transformation morphologique des précipités riches en zinc apparaît évidente (fig. 6.27(c)). Ils semblent plus aplatis et de forme tortueuse, et ce quelle que soit leur taille originelle (du micron à plus de dix microns). Comme pour le verre **A**, nous identifions quelques carbonates de sodium disséminés à la surface des plaquettes vieilles durant 6 mois (de type (9), numérotation en marron sur la figure 6.27(c)). En dehors de ces précipités, la surface n'est pas différenciée de celle d'une plaquette de verre saine.

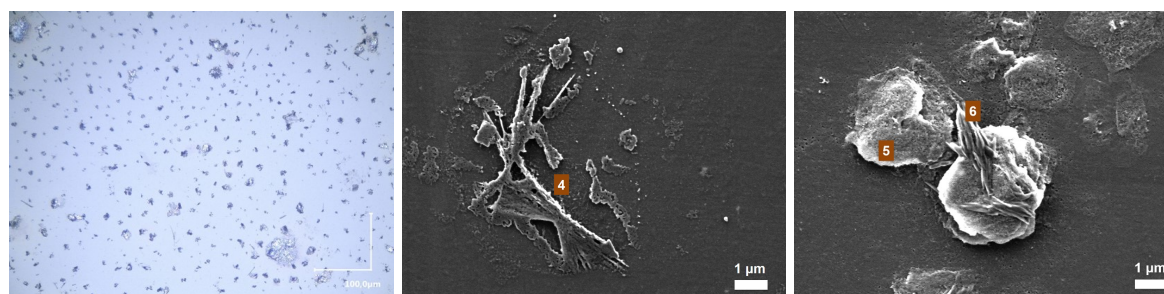
6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ



(a) V22j – enceinte climatique



(b) V3m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O



(c) V6m – boîte avec une solution saline de KCl dans H<sub>2</sub>O

FIGURE 6.26 – États de surface des plaquettes de verre **A**, traitées selon **ZP2\_600**, après un vieillissement accéléré à 40 °C, 85 % HR. Images obtenues au microscope optique ou au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES

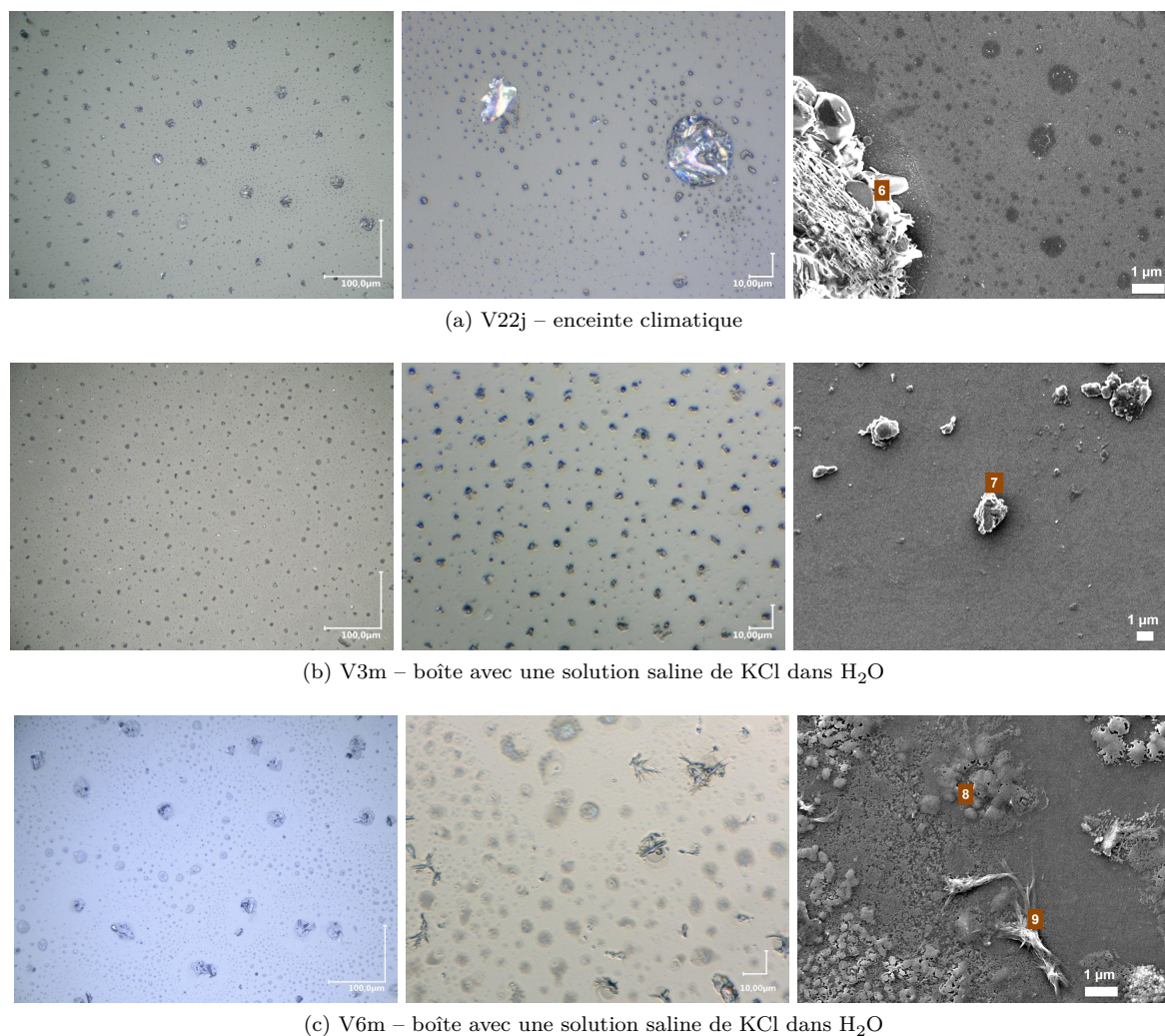


FIGURE 6.27 – États de surface des plaquettes de verre **SL**, traitées selon **ZP2\_600**, après un vieillissement accéléré à 40 °C, 85 % HR. À gauche et au centre, images obtenues au microscope optique, à droite images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

Nous remarquons à la surface du verre **P** une morphologie de précipitation différente des deux autres, dès 22 jours de vieillissement. En effet, les sels apparaissent déliquescents et nous n'identifions plus l'hydroxynitrate de zinc, présent avant le vieillissement accéléré. Par micro-Raman, comme par DRX, seul le nitrate de potassium est identifié à la surface de ces plaquettes de verre. Les précipités observés au MEB et associés aux sels déliquescents (numérotés (10) et (11) sur l'image MEB de la figure 6.28(a)) sont riches en zinc, en azote, en oxygène voire en zinc, en azote, en oxygène et en potassium d'après nos analyses EDX. Avec l'augmentation de la durée de vieillissement à 3 ou à 6 mois, le phénomène de déliquescence semble légèrement accentué à la surface. Les précipités sont encore riches en zinc, en azote et en oxygène, voire en potassium. Comme nous pouvons le voir sur les images MEB des figures 6.28(b) et 6.28(c), la surface apparaît recouverte d'une fine couche dépôt de précipités en certaines zones, tandis



### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

qu'en d'autres, elle semble préservée.

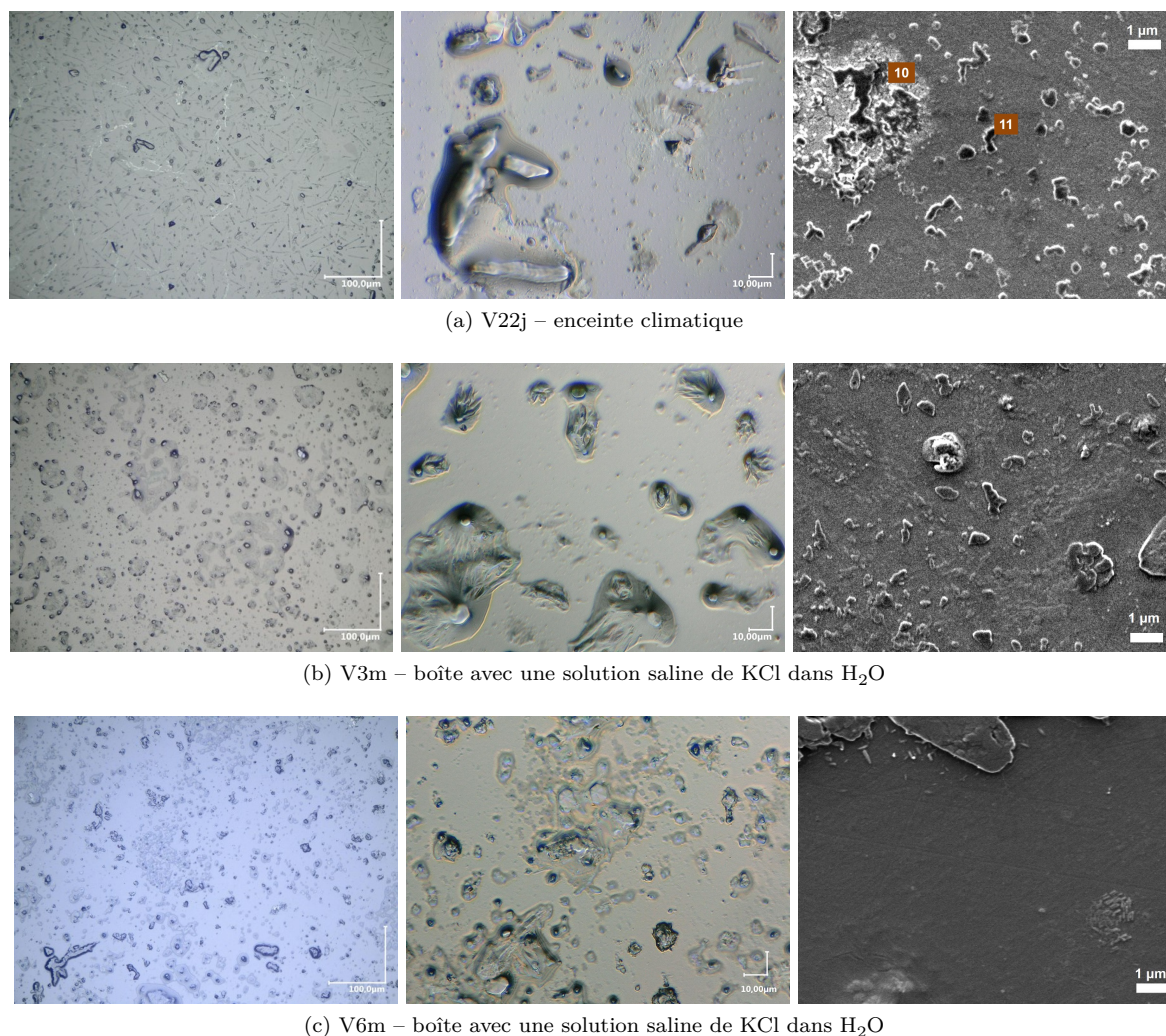


FIGURE 6.28 – États de surface des plaquettes de verre **P**, traitées selon **ZP2\_600**, après un vieillissement accéléré à 40 °C, 85 % HR. À gauche, images obtenues au microscope optique, au centre et à droite images obtenues au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

#### Épaisseurs altérées

Nous cherchons à évaluer l'effet du traitement au nitrate de zinc sur les cinétiques de l'altération des trois verres répliques, à 40 °C, 85 % HR. Pour cela, nous comparons les épaisseurs altérées après le vieillissement accéléré, selon que la plaquette ait été traitée ou non. Cette comparaison est faite avec des durées de vieillissement accéléré de 17 jours, 3 et 6 mois, durées pour lesquelles les épaisseurs altérées des plaquettes non traitées ne dépassent pas 50 nm, l'épaisseur perturbée des plaquettes traitées selon **ZP2\_600**\*. Nous nous basons pour cela sur la figure 6.29, sur laquelle sont reportées graphiquement

\*. cf paragraphe 6.2.1, p. 202

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

---

les épaisseurs altérées mesurées pour les trois compositions à 3 et à 6 mois de vieillissement, ainsi que sur le tableau 6.5, dans lequel figurent aussi les valeurs mesurées à partir des plaquettes de verre **A**, non traitées et traitées, à 17 jours de vieillissement. Notons que lorsque les couches altérées des plaquettes de verre traitées et vieilles sont suffisamment grandes pour les distinguer du verre sain par leur observation au MEB sur la tranche, nous visualisons des épaisseurs homogènes.

Sur la durée la plus courte de vieillissement (17 jours), nous constatons une très légère progression de l'altération en sub-surface du verre **A**. D'après les analyses ToF-SIMS, l'épaisseur altérée avoisine en effet 70 nm. Cette épaisseur est cependant plus faible que pour la plaquette traitée (110 nm). La couche altérée du verre **A** traité continue de s'épaissir avec la durée de vieillissement (120 nm et 200 nm à 3 mois et à 6 mois respectivement), mais beaucoup moins rapidement que sur les plaquettes de verre non traitées, comme nous pouvons le voir sur la figure 6.29. Cette couche altérée apparaît en effet environ huit fois moins épaisse que celle du verre non traité au bout de 3 mois de vieillissement accéléré, et environ douze fois moins épaisse au bout de 6 mois. D'après les épaisseurs altérées des plaquettes de verre traitées, la cinétique de l'altération est légèrement supérieure entre 3 et 6 mois, qu'entre 17 jours et 3 mois. Cela pourrait traduire une diminution de l'efficacité du traitement, après les trois premiers mois de l'altération.

En ce qui concerne le verre **SL**, nous observons également une réduction des épaisseurs altérées avec le traitement, après 3 ou 6 mois de vieillissement accéléré. Comme pour le verre **A**, la couche altérée se développe en sub-surface du verre traité. Au bout de 3 mois de vieillissement accéléré, la couche altérée du verre traité est environ 1.6 fois moins épaisse que celle du verre non traité (tableau 6.29). Le rapport est sensiblement le même après 6 mois de vieillissement. Ainsi, pour la composition sodo-calcique **SL**, nous mettons en évidence une diminution de la vitesse de l'altération avec le traitement durant les trois premiers mois seulement.

Pour le verre **P**, nous évaluons aussi une contribution positive du traitement sur la réduction des épaisseurs altérées à 3 mois ou à 6 mois de vieillissement accéléré. Au bout de 3 mois de vieillissement accéléré, la couche altérée de la plaquette traitée est environ 1.8 fois moins épaisse que celle du verre non traité (tableau 6.29). Le rapport est voisin de 2 après 6 mois de vieillissement. Les cinétiques de l'altération des plaquettes non traitées et traitées sont proches entre 3 et 6 mois, ce qui traduit une moindre efficacité du traitement après les trois premiers mois.

Ces expériences mettent en évidence l'effet protecteur du traitement **ZP2\_600** vis-à-vis de l'altération atmosphérique des trois verres répliques sains, à 40 °C et 85 % HR. Dans ces conditions expérimentales, le traitement n'empêche pas l'hydratation du verre, mais montre un effet bénéfique sur le ralentissement des cinétiques de l'altération. L'effet apparaît nettement plus prononcé pour le verre **A**, et sensiblement équivalent pour les verres **SL** et **P**. Par ailleurs, nous mettons en évidence une diminution de l'efficacité du traitement sur quelques mois d'expériences. En particulier, pour les verres **SL** et **P**, il semblerait que le traitement n'ait plus d'effet sur la réduction des cinétiques d'hydratation après les 3 premiers mois de vieillissement accéléré.

### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

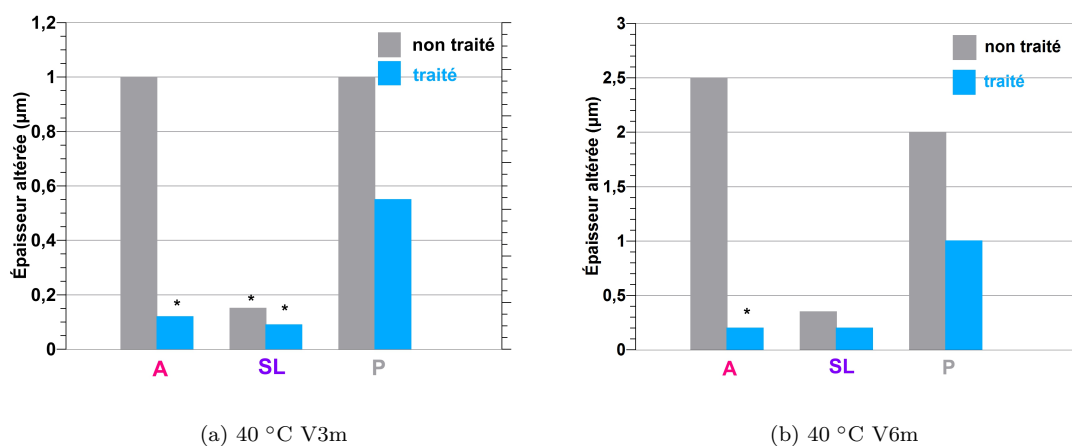


FIGURE 6.29 – Comparaison des épaisseurs altérées avec ou sans traitement **ZP2\_600** selon la composition verrière, pour un même programme de vieillissement accéléré à 40 °C, 85 % HR. \* épaisseurs déterminées à partir des profils ToF-SIMS des plaquettes

		A	A traité	SL	SL traité	P	P traité
$e_a$ (µm)	V17j	0.11 ±0.01	0.07 ±0.01	–	–	–	–
	V3m	1 ±0.2	0.12 ±0.02 *	0.15 ±0.02 *	0.09 ±0.02 *	1 ±0.2	0.55 ±0.05 *
	V6m	2.5 ±0.2	0.2 ±0.02	0.35 ±0.1	0.2 ±0.02	2 ±0.2	1 ±0.2

Tableau 6.5 – Épaisseurs altérées ( $e_a$ ) des plaquettes de verre **A** non traitées ou traitées selon **ZP2\_600** pour un même programme de vieillissement en enceinte climatique. Les épaisseurs altérées sont déterminées par observation de la tranche au MEB ou par ToF-SIMS pour les épaisseurs repérées par (\*) dans le tableau.

#### Composition et taux d'hydratation des couches altérées

Les modifications chimiques en sub-surface du verre, induites par le traitement puis le vieillissement, sont étudiées par ToF-SIMS pour un vieillissement accéléré de 3 mois, et par MEB-EDX pour un vieillissement de 6 mois. Afin d'évaluer la contribution du traitement sur ces transformations chimiques, nous nous appuyons donc sur les résultats obtenus à partir des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P** non traitées et vieilles, que ce soit par ToF-SIMS pour un vieillissement de 3 mois (tableau 4.3), ou par MEB-EDX pour un vieillissement de 6 mois (tableau 3.11 et 4.2).

En particulier, les analyses EDX de surface des plaquettes traitées et vieilles sont effectuées hors des précipités de zinc, à 7 kV. Pour les compositions **A** et **SL**, les épaisseurs altérées à 6 mois sont plus faibles que la profondeur analysée à cette tension d'accélération (tableau 6.5). Nous corrigeons les effets de matrice comme cela a été décrit pour les analyses MEB-EDX des plaquettes traitées et vieilles à 80 °C, 85 % HR\*, en tenant compte de la faible quantité de zinc à la surface, de l'épaisseur des couches

\*. cf paragraphe 6.3.1.1, p. 215

altérées et de la composition du verre sous-jacent\*.

En ce qui concerne les verres **A** et **SL** non traités et vieillis durant 3 mois, nous avons mis en évidence une profonde modification des profils Tof-SIMS des éléments Ca et Mg, attribuée à la présence de précipités riches en Ca voire en Mg à la surface du verre et à leur appauvrissement au sein de la couche altérée, influant sur les profils des autres éléments<sup>†</sup>.

Avec le traitement et après le vieillissement de 3 mois, nous visualisons des profils Tof-SIMS beaucoup moins perturbés pour ces deux verres (fig. 6.30(a) et 6.30(b)). Pour les deux compositions en effet, l'affaiblissement du signal de Ca et de Mg est limité aux premières dizaines de nanomètres sous la surface, comme pour une plaquette de verre fraîchement polie (fig. 2.2(b)). Encore une fois, cet affaiblissement est corrélé à un signal plus intense pour l'élément silicium sur la même épaisseur, et nous l'attribuons à un effet du décapage<sup>‡</sup>. En cohérence avec l'observation de l'état de surface des plaquettes de verre non traitées ou traitées et vieilles durant trois mois, le traitement empêcherait l'extraction du calcium de la couche altérée dans les conditions de vieillissement accéléré. Pour les deux compositions, l'enrichissement en alcalins et l'appauvrissement en Si et en Al au niveau de l'extrême surface traduit la présence des sels alcalins (nitrates) et des précipités de zinc à la surface du verre. Pour le verre **A**, nous observons un appauvrissement en Na et en K sur une profondeur voisine de l'épaisseur altérée ( $e_a \simeq 120$  nm). Cet appauvrissement apparaît plus marqué en sodium. Pour le verre **SL**, l'appauvrissement en Na semble également concerner une épaisseur voisine de l'épaisseur altérée ( $e_a \simeq 90$  nm). L'appauvrissement en K semble moins prononcé et sur une moindre épaisseur.

Les effets de rugosités mis en évidence pour les plaquettes non traitées et induits par la présence massive de précipités à la surface, sont de fait fortement réduits avec le traitement.

D'autre part, sur le profil Tof-SIMS du verre **SL** traité et vieilli durant 3 mois, nous n'observons pas l'appauvrissement en aluminium mis en évidence pour le profil du verre non traité, sur environ 30 nm sous la surface, et que nous avons corrélé à une reprécipitation de l'élément silicium sur les premières dizaines de nanomètres<sup>§</sup>. En cohérence avec nos observations de l'état de surface des plaquettes de verre **SL** non traitées ou traitées et vieilles, le traitement semble empêcher la précipitation de silice à la surface du verre.

En ce qui concerne le verre **P** non traité et vieilli durant 3 mois, nous avons observé par Tof-SIMS des profils de composition élémentaire nettement moins perturbés que pour les deux autres compositions, en lien avec la moindre quantité de précipités à sa surface. D'après ces profils, pour le verre **P** (fig. 4.7(c)), un enrichissement en alcalins est tout de même mis en évidence sur les premières centaines de nanomètres, suivi de leur appauvrissement limité jusqu'à une profondeur proche de l'interface<sup>¶</sup> (900 nm). Avec le traitement, l'enrichissement en alcalins au niveau de l'extrême surface apparaît plus marqué, mais il est cette fois limité à une épaisseur voisine de 20 nm (fig. 6.30(c)). Il pourrait traduire la présence de nitrates alcalins d'épaisseur faible dans la zone d'analyse. Nous corrélons d'ailleurs la diminution de l'intensité du signal du silicium dans cette zone à la présence des précipités alcalins et à ceux riches en zinc. Passée l'extrême surface, l'appauvrissement en alcalins apparaît jusqu'à une profondeur voisine de l'interface

---

\*. la modélisation est effectuée en prenant une densité de 2.0 pour la couche altérée

†. cf paragraphe 3.2.3, p. 117, et 4.1.3, p. 148

‡. cf paragraphe 2.1.2.3, p. 49

§. cf paragraphe 4.1.3, p. 148

¶. cf paragraphe 4.1.3, p. 149



### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

---

(550 nm environ). D'après les gradients des signaux Na et K, cet appauvrissement est graduel et limité jusqu'à la zone d'enrichissement sous la surface. Nous pouvons remarquer que les profils du calcium et du magnésium sont très similaires à ceux obtenus à partir d'une plaquette de verre saine \*. Comme pour les deux autres compositions, **A** et **SL**, il semble que le traitement empêche la sortie du calcium de la couche altérée.

Après 6 mois de vieillissement accéléré, les couches altérées de chacun des trois verres répliques traités ne semblent pas non plus appauvries en calcium d'après les résultats des analyses MEB-EDX de surface † (tableau 6.6). L'appauvrissement en sodium au sein de la couche altérée avoisine 20% pour le verre **A**, 30% pour le verre **SL**, et 25% pour le verre **P**. Remarquons que cet appauvrissement n'est pas très éloigné de celui mesuré au sein de la couche altérée du verre **A** et du verre **P**. Il est par contre bien moindre pour le verre **SL** en comparaison de la couche altérée du verre non traité (environ 70%). L'appauvrissement en potassium au sein de la couche altérée apparaît quant à lui faible pour le verre **A** et voisin de 20% pour le verre **P**, comme celui mesuré pour le verre **P** non traité.

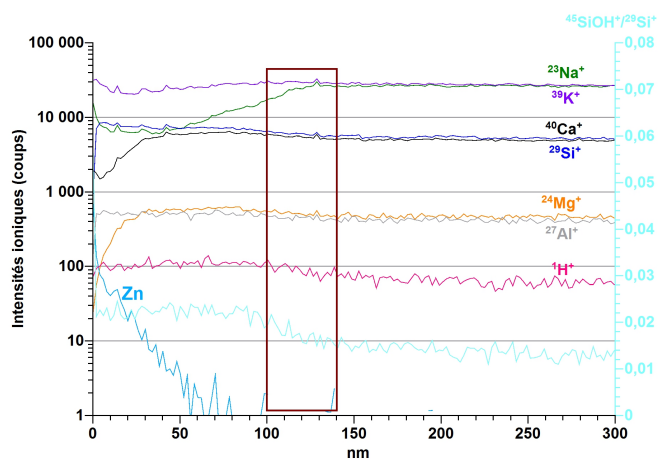
Les taux d'hydratation des couches altérées mesurés par MEB-EDX à partir des plaquettes de verre traitées et vieilles 6 mois à 40 °C, 85 % HR, sont respectivement de 4.8 %, 2.5 % et 3.2 % pour les verres **A**, **SL** et **P** (tableau 6.6). Ils apparaissent ainsi beaucoup plus bas que ceux mesurés par la même méthode pour les trois verres répliques non traités et vieillis selon un même programme de vieillissement (respectivement 9 %, 8.8 % et 6.2 % pour les verres **A**, **SL** et **P**, tableau 3.11 et 4.2). Cette comparaison peut suggérer que la couche altérée est effectivement moins hydratée avec le traitement, ou que son épaisseur n'est pas homogène, auquel cas nous aurions pu surestimer les épaisseurs altérées des plaquettes traitées et vieilles 6 mois. Notons que la couche altérée du verre **A** traité et vieilli n'a pas pu être distinguée du verre sain par l'observation au MEB sur la tranche, ce qui corrobore le fait que son épaisseur avoisine 200 nm (mesure ToF-SIMS) ou moins. La mesure par observation au MEB sur la tranche a par contre été possible pour les verres **SL** et **P** traités et vieillis. Par ces observations, réalisées sur quelques zones d'une tranche d'une plaquette de chacune des deux compositions, les couches altérées nous apparaissent relativement homogènes en épaisseur.

---

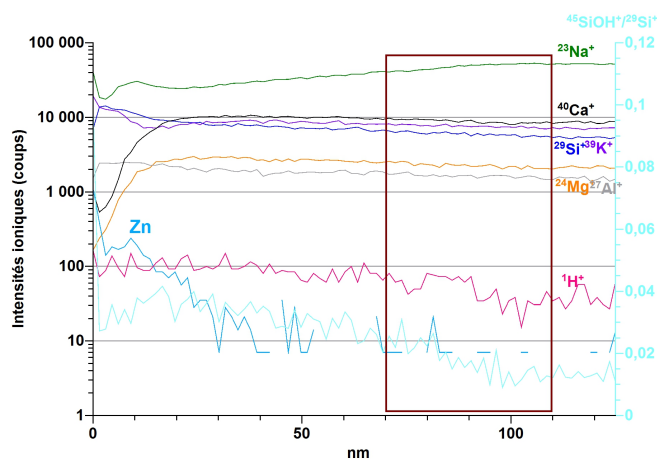
\*. cf annexe J, p. 281, fig. J.1(b)

†. pour ces analyses, les déficits de bouclage des résultats massiques élémentaires n'excèdent jamais 2%

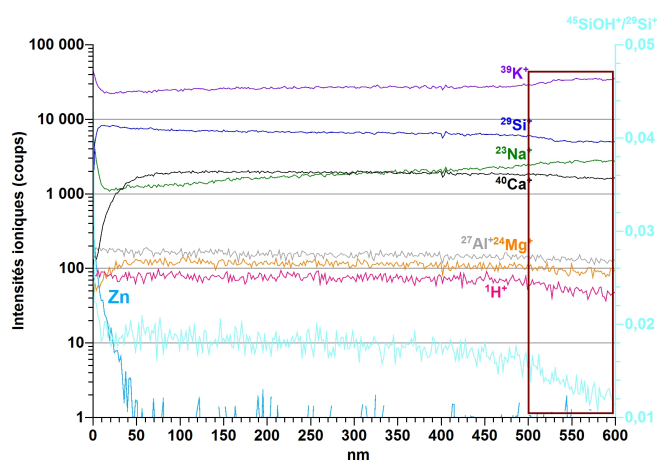
CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES



(a) A ZP2\_600 V3m



(b) SL ZP2\_600 V3m



(c) P ZP2\_600 V3m

FIGURE 6.30 – Profils de composition en profondeur ToF-SIMS des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P** traitées selon **ZP2\_600** et vieilles durant 3 mois à 40 °C (85 % HR) (la région de l'interface verre sain-couche altérée est repérée par le rectangle de couleur bordeaux).

6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O calc.	$\frac{Na}{Si}$	$\frac{K}{Si}$	$\frac{Ca}{Si}$	TH* % (m.)
<b>A</b> sain	59.55	7.58	0.42	0.33	25.22	4.98	1.90	59.55	0.30	0.20	0.075	–
<b>A</b> ZP2_600 V6m	62.83	5.31	0.38	0.32	24.88	4.64	1.64	57.24	0.25	0.19	0.07	4.8
<b>SL</b> sain	58.53	12.09	1.57	1.01	23.07	0.94	2.79	58.53	0.52	0.04	0.12	–
<b>SL</b> ZP2_600 V6m	61.16	8.75	1.52	0.97	23.80	1.02	2.78	58.24	0.37	0.04	0.12	2.5
<b>P</b> sain	61.16	1.05	0.11	0.13	27.45	9.33	0.78	61.16	0.04	0.34	0.03	–
<b>P</b> ZP2_600 V6m	63.38	0.87	0.09	0.13	27.19	7.60	0.73	59.64	0.03	0.28	0.03	3.2

Tableau 6.6 – Résultats des analyses EDX (7 kV) de la surface des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P** traitées selon **ZP2\_600** et vieillies à 40 °C, 85 % HR, durant 6 mois. Les résultats sont reportés en % atomique normalisés. \*Taux d'hydratation massique moyen de l'épaisseur de couche altérée analysée

### 6.3.3 Effets du traitement par immersion et éléments de comparaison avec le traitement par pulvérisation

Les effets du traitement par immersion, nommé **ZN2**, sont évalués par des tests de vieillissement en enceinte climatique, à 80 °C, 85 % HR, pour la composition **A**. En particulier, nous comparons ses performances avec un traitement par pulvérisation, pour une même concentration surfacique d'ions  $Zn^{2+}$  déposée à la surface (environ  $0.1 \mu g/cm^2$ ), obtenu par le traitement **ZP2\_40**, ainsi que pour une concentration quinze fois plus grande, obtenu avec le traitement **ZP2\_600**.

Après un vieillissement accéléré de 24 h, en sortie d'enceinte climatique, l'observation au microscope optique de la surface des plaquettes de verre traitées selon **ZN2** ne montre pas de signe de fissuration (fig 6.31(a)). Comme pour les plaquettes de verre non traitées, nous n'observons pas de sels à leur surface durant la première heure après la fin du programme de vieillissement. Après plusieurs jours d'évolution sous atmosphère ambiante, nous discernons des sels à la surface, répartis de façon éparse et en quantité relativement limitée (fig 6.31(b)). Par MEB-EDX, nous identifions des carbonates de sodium. Aucune évolution ultérieure de la quantité de sels présents à la surface n'est mise en évidence, sur les quelques mois d'observations réalisées à partir de la fin du programme de vieillissement. Quelques mois après le vieillissement accéléré, nous visualisons ainsi une surface avec nettement moins de sels que lorsque la plaquette n'est pas traitée (fig. 3.4(a)).

L'observation au MEB sur la tranche de la plaquette traitée selon **ZN2** et vieillie durant 24 h ne permet pas de repérer de couche altérée. Son épaisseur est vraisemblablement inférieure ou voisine de 200 nm.

Sur la figure 6.32, nous reportons le spectre moyen d'absorbance FTIR entre  $3700$  et  $2500 \text{ cm}^{-1}$ , obtenu à partir de cette plaquette traitée selon **ZN2** et vieillie durant 24 h (courbe rose). Il est comparé au spectre obtenu à partir d'une plaquette de verre traitée par pulvérisation (**ZP2\_600** ou **ZP2\_40**)

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

ou non traitée, et vieillie dans les mêmes conditions, ainsi qu'au spectre d'une plaquette de verre saine.

Nous observons une diminution de l'absorbance des groupements  $-OH$  avec le traitement (selon **ZN2**, **ZP2\_600** ou **ZP2\_40**). Comme cela a été décrit précédemment, cette diminution est plus marquée pour le traitement **ZP2\_600** que pour le traitement **ZP2\_40**. Elle est par contre très similaire pour les deux traitements **ZN2** et **ZP2\_600** et suggère des performances comparables en terme de diminution de la cinétique d'hydratation du verre **A**, dans les conditions de vieillissement accéléré décrites. Il ressort de cette comparaison une plus grande efficacité du traitement par immersion que celui par pulvérisation, pour une même quantité d'ions  $Zn^{2+}$  déposée à la surface du verre, contre l'altération atmosphérique à 80 °C et 85 % HR, durant 24 h. Notons qu'avec un vieillissement de 72 h, nous ne mettons plus en évidence l'effet bénéfique du traitement **ZN2** par des mesures FTIR.

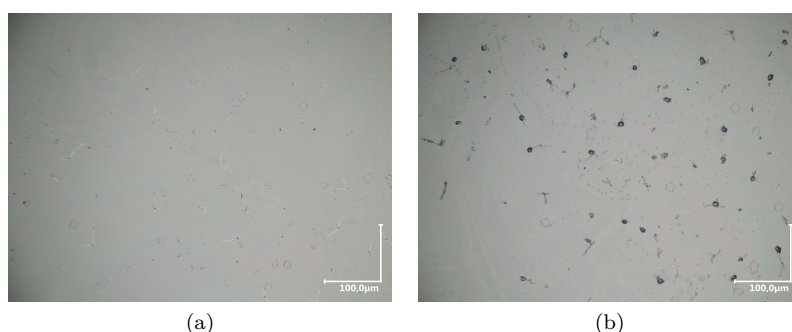


FIGURE 6.31 – État de surface d'une plaquette de verre **A** traitée selon **ZN2** et vieillie à 80 °C, 85 % HR durant 24 heures (a) quelques heures après la fin du programme de vieillissement et (b) plusieurs jours après la fin du programme de vieillissement. Images obtenues au microscope optique.  
(©C2RMF, F. Alloteau)

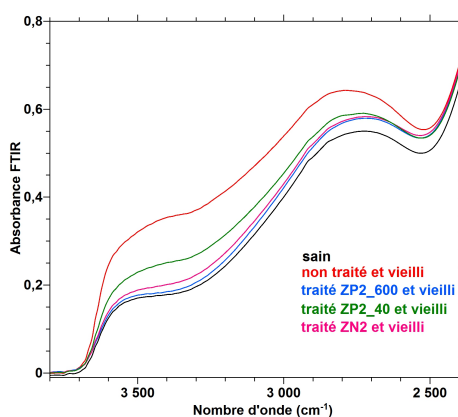


FIGURE 6.32 – Spectres FTIR en transmission de plaquettes de verre **A** saines, non traitées ou traitées selon **ZP2\_600**, **ZP2\_40** ou **ZN2** et vieilles, pour un suivi de l'absorbance des groupements  $-OH$  entre 2400 et 3800  $cm^{-1}$  (vieillissement accéléré 80 °C, 85 % HR, V24h).

Par Tof-SIMS, nous suivons l'évolution de la localisation des ions  $Zn^{2+}$ , déposés à la surface du verre

### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

par immersion, avec le vieillissement. Les profils en profondeur de l'élément zinc, depuis l'extrême surface de la plaquette de verre, avant et après un vieillissement à 80 °C durant 24 h, ou à 40 °C durant 10 jours (85 % HR), sont reportés sur la figure 6.33. Les profils apparaissent très similaires avant et après le vieillissement à 40 °C (courbes rose et grise). Les ions  $Zn^{2+}$  sont présents majoritairement au niveau de l'extrême surface. En revanche, le profil du zinc après le vieillissement à 80 °C (courbe verte) est dissemblable. Le signal est de plus faible intensité au niveau de l'extrême surface, mais reste à peu près constant sur 60 nm sous la surface. Ces profils suggèrent que le vieillissement à 80 °C favorise la diffusion des ions  $Zn^{2+}$ , déposés par immersion, en sub-surface du verre. Remarquons qu'avec le traitement par pulvérisation **ZP2\_40**, permettant le dépôt d'une même quantité d'ions  $Zn^{2+}$  à la surface du verre que le traitement **ZN2**, nous avons également décrit la diminution du signal ToF-SIMS de l'élément zinc au niveau de l'extrême surface, après un vieillissement à 80 °C (fig. 6.25(b)). Cependant, les ions  $Zn^{2+}$  semblent avoir progressé plus en profondeur sous la surface avec le traitement **ZN2** d'après ces profils.

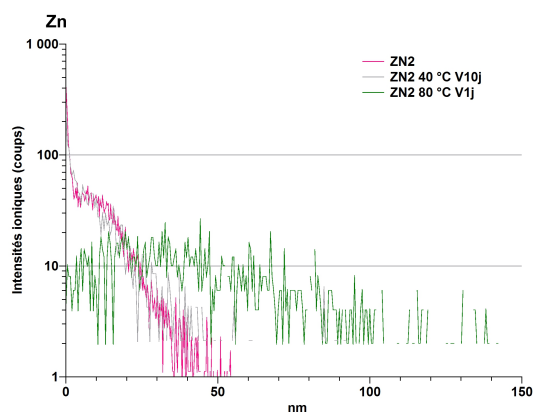


FIGURE 6.33 – Profil de composition en profondeur ToF-SIMS pour l'élément zinc avant et après vieillissement d'une plaquette de verre **A** traitée selon **ZN2** et vieillie à 80 °C durant 24 h (courbe verte) ou à 40 °C durant 10 jours (courbe grise) (85 % HR).

#### 6.3.4 Étude de la spéciation des ions $Zn^{2+}$ à la surface du verre avant et après vieillissement par GI-XAS

L'étude de l'environnement chimique des ions  $Zn^{2+}$  par GI-XAS, au seuil K du zinc (9660.8 eV), vise à mieux comprendre l'interaction des ions  $Zn^{2+}$  avec la surface vitreuse, dans le temps et en fonction du type de dépôt (pulvérisation à froid ou immersion). Pour cela, nous comparons les spectres XANES du zinc, pour nos plaquettes traitées, non vieilles ou vieilles, et pour des composés de référence contenant du zinc(II) sous différentes coordinences (tableau 2.7). Nous faisons le choix des traitements **ZP2\_600**, **ZP2\_40** et **ZN2** pour cette étude, réalisés exclusivement à la surface de plaquettes de verre **A**. En particulier, les traitements **ZP2\_40** et **ZN2** sont employés afin de comparer directement la différence de spéciation des ions  $Zn^{2+}$  lorsqu'ils sont déposés à la surface du verre à froid et avec leur contre-ion, ou lorsqu'ils sont chimisorbés à la surface du verre. Les plaquettes traitées ont pu être vieilles à 80 °C (85 % HR) durant 24 h, conditions pour lesquelles un effet bénéfique de chacun des trois traitements sur la diminution des cinétiques de l'altération est mis en évidence. Cet effet bénéfique apparaît plus prononcé

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

avec les traitements **ZP2\_600** et **ZN2\***. Nous réalisons également un vieillissement à 40 °C (85 % HR) durant 10 jours, afin de mettre en évidence une éventuelle évolution de l'environnement chimique du zinc à plus basse température, sur une durée relativement courte.

Les spectres XANES obtenus à partir des sept composés de référence sont présentés sur la figure 6.34. Des signatures spectrales comparables sont référencées dans la littérature pour ZnO, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Zn<sup>2+</sup><sub>aq</sub> et Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> [8]. Ces spectres montrent qualitativement l'influence de la composition et de la structure de la phase contenant des ions Zn<sup>2+</sup> sur le signal au seuil K du zinc. En particulier, la position du pic au seuil apparaît dépendante de la coordinence des ions Zn<sup>2+</sup> [9]. Lorsque ces ions se trouvent en coordinence IV, le pic au seuil se situe autour de 9665 eV. Lorsqu'ils se trouvent en mélange IV et VI, ce pic est légèrement déplacé à plus grande énergie de 2–3 eV. Il se rapproche ainsi de la position du pic au seuil observé pour les ions Zn<sup>2+</sup> en coordinence VI (9668 eV).

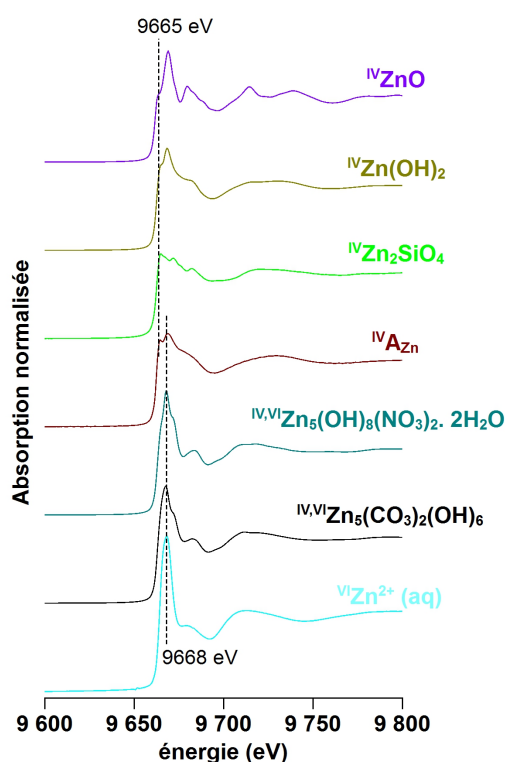


FIGURE 6.34 – Spectres XANES obtenus au seuil K du zinc à partir des composés de référence. La référence A<sub>Zn</sub>) correspond à un verre **A** dopé avec 2.6 % m. de ZnO.

Les spectres XANES obtenus à partir des plaquettes de verre traitées et non vieilles sont reportés sur la figure 6.35(a) pour les trois traitements. Nous distinguons trois signatures spectrales dissemblables. En particulier, le pic au seuil K du zinc se situe autour de 9668 eV pour le traitement **ZP2\_600**. En ce qui concerne le traitement **ZP2\_40**, nous distinguons un épaulement autour de 9665 eV, en plus du

\*. cf paragraphe 6.3.1.1, p. 211 et paragraphe 6.3.3, p. 231

### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

pic principal autour de 9668 eV. Quant au traitement **ZN2**, le pic au seuil K du zinc apparaît nettement autour de 9665 eV, et nous visualisons également un pic d'intensité comparable autour de 9668 eV.

La signature spectrale de la plaquette traitée selon **ZP2\_600** apparaît semblable à celle de la référence hydroxynitrate de zinc, en cohérence avec nos caractérisations par micro-Raman et par DRX de la plaquette traitée et non vieillie (fig. 6.35(b)). Pour les deux autres traitements, nous ne parvenons pas à simuler correctement leur spectre par somme pondérée des spectres de nos références, bien que celui de la plaquette traitée selon **ZP2\_40** semble se rapprocher le plus du signal de l'hydroxynitrate de zinc. Il semble ainsi que l'environnement chimique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  adsorbés à la surface du verre, vraisemblablement en coordinence IV, du fait de l'épaule clairement marqué autour de 9665 eV, est spécifique.

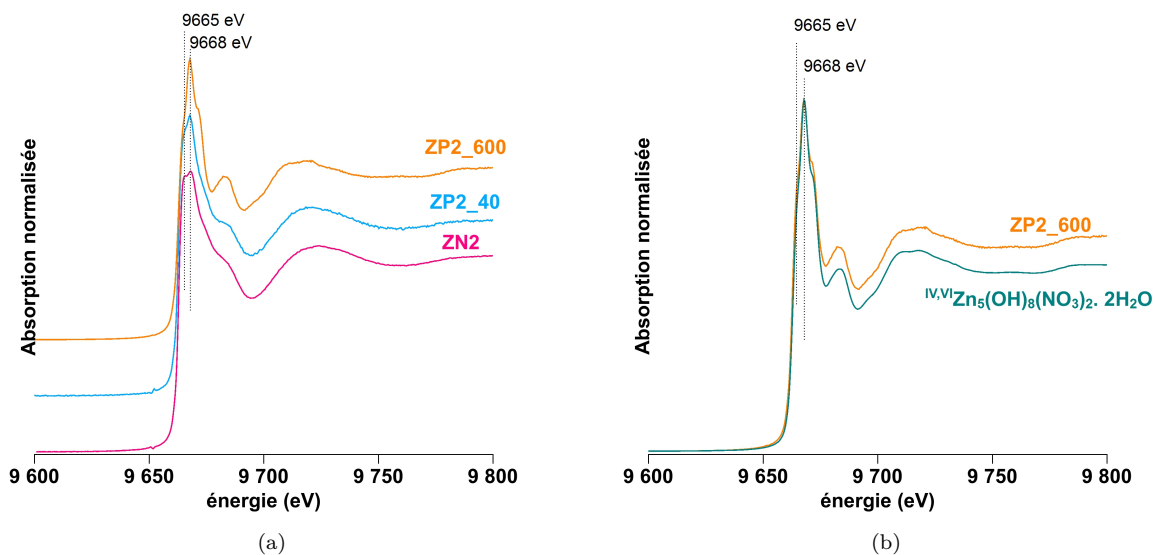


FIGURE 6.35 – Spectres XANES au seuil K du zinc, obtenus à partir de plaquettes de verre traitées selon **ZP2\_600**, **ZP2\_40** ou **ZN2**, non vieilles.

Nous suivons l'évolution du spectre XANES associé à la plaquette traitée selon **ZN2**, avec le vieillissement réalisé à 40 °C ou à 80 °C, sur la figure 6.36(a). Cette évolution apparaît plus prononcée avec le vieillissement à 80 °C. Nous observons maintenant deux pics bien séparés, le premier autour de 9665 eV et le second autour de 9668 eV. De façon très intéressante, cette signature spectrale peut être rapprochée de celle du verre **A** contenant une faible proportion de zinc (nommé  $A_{\text{Zn}}$ )\*. Lorsque nous simulons ce spectre en somme pondérée des spectres obtenus à partir de la plaquette traitée, non vieillie, et de la poudre de verre  $A_{\text{Zn}}$ , nous obtenons une contribution de cette dernière de plus de 80 % (fig. 6.36(c)). Cela suggère que le vieillissement à 80 °C, 85 % HR, a favorisé en un jour la diffusion massive des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en sub-surface du verre, qui se retrouvent vraisemblablement tétracoordinés au réseau silicaté. Pour le vieillissement à 40 °C, nous parvenons à simuler de façon assez satisfaisante le spectre XANES en somme pondérée du spectre associé à la lame non vieillie et du spectre du verre de référence  $A_{\text{Zn}}$  (fig. 6.36(b)). Selon cette simulation, la contribution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  adsorbés à la surface du verre (**ZN2**) serait large-

\*. ZnO 2.6 % m. dans la composition verrière

CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES

ment majoritaire (85 %), et nous aurions tout de même plus de 10 % d'ions  $Zn^{2+}$  dans une configuration semblable à celle des ions  $Zn^{2+}$  liés au réseau vitreux. Il semble ainsi que la diffusion des ions  $Zn^{2+}$  ait été initiée à 40 °C, 85 % HR, durant les dix premiers jours de vieillissement.

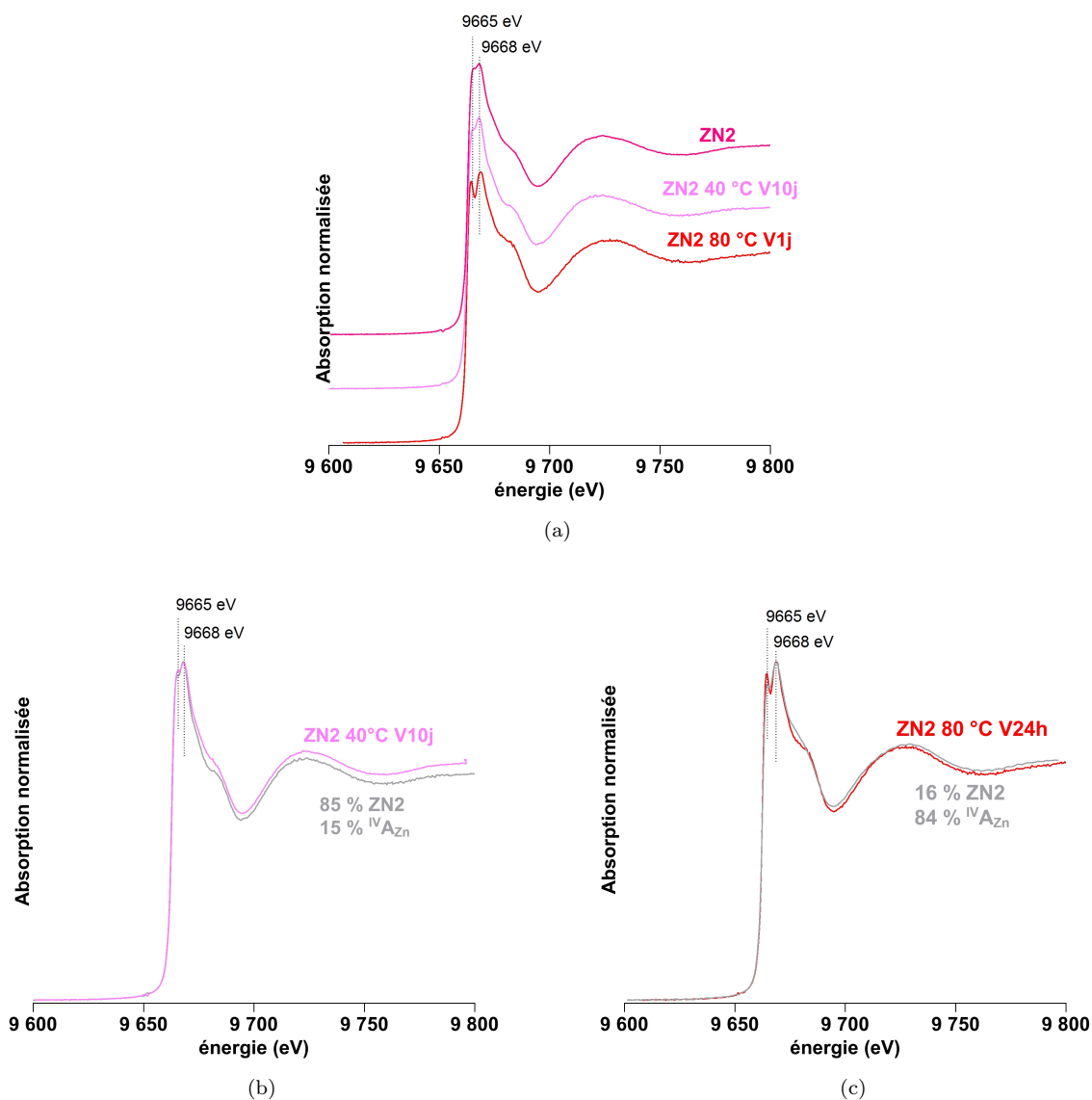


FIGURE 6.36 – Spectres XANES au seuil K du zinc, obtenus à partir d'une plaquette de verre traitée selon **ZN2**, non vieillie ou vieillie à 40 °C, 85 % HR, durant 10 jours ou vieillie à 80 °C, 85 % HR, durant 24 heures. (b) et (c) montrent la superposition des spectres des plaquettes vieilles avec les simulations en somme pondérée du spectre de la lame non vieillie et de la référence  $A_{Zn}$ .

Nous réalisons la même comparaison pour le traitement **ZP2\_40**, avant et après vieillissement à 40 °C ou à 80 °C (fig. 6.37(a)). Des signatures spectrales dissemblables sont observées avant et après les vieillissements accélérés. En particulier, après un vieillissement à 80 °C, les deux pics à 9665 eV et



### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

9668 eV apparaissent bien séparés. Ce spectre semble se rapprocher de celui de la référence  $A_{Zn}$ .

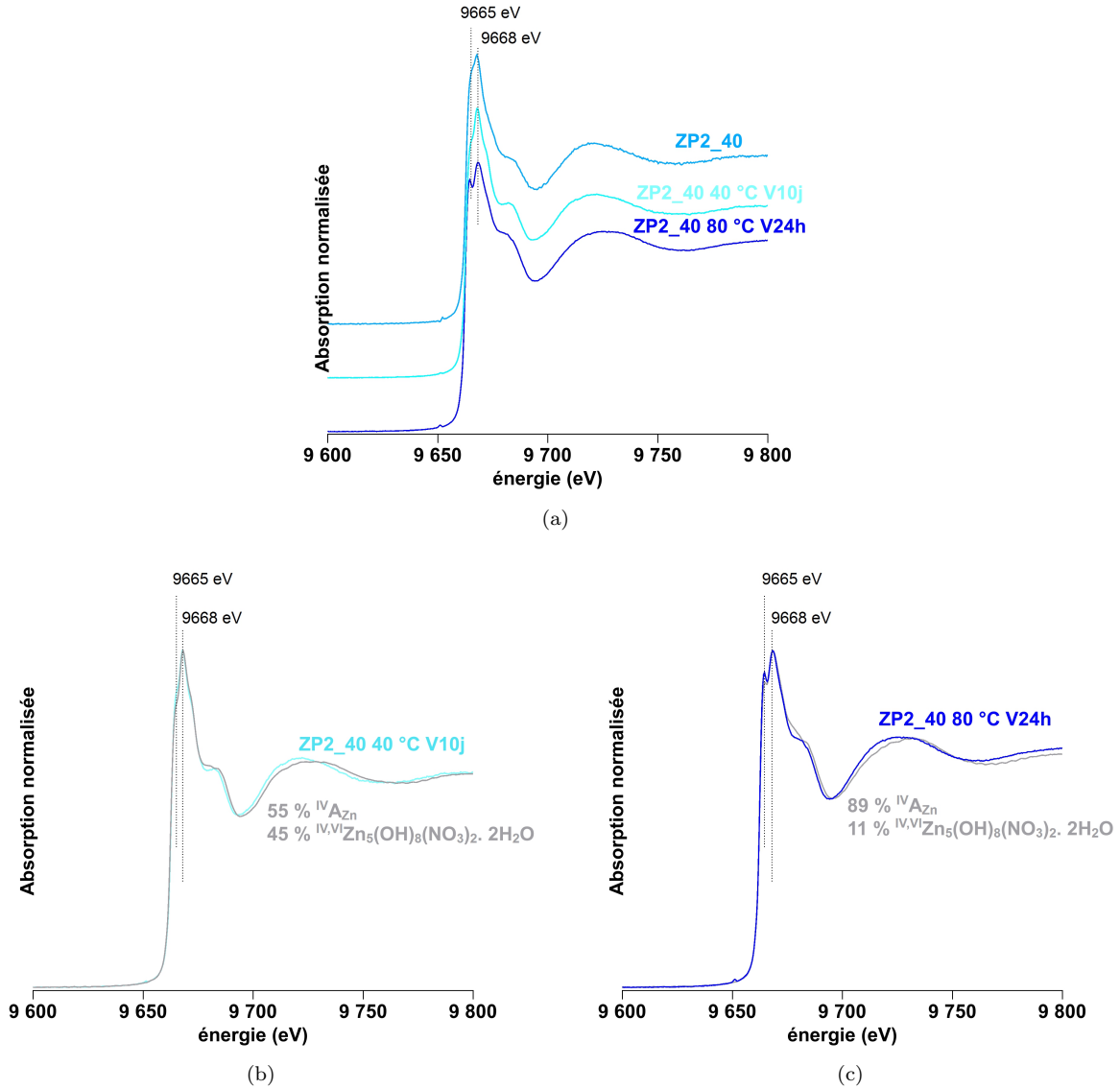


FIGURE 6.37 – Spectres XANES au seuil K du zinc, obtenus à partir d'une plaquette de verre traitée selon **ZP2\_40** non vieillie ou vieillie à 40 °C, 85 % HR, durant 10 jours ou vieillie à 80 °C, 85 % HR, durant 24 heures. (b) et (c) montrent la superposition des spectres des plaquettes vieilles avec les simulations en somme pondérée du spectre de l'hydroxynitrate de zinc et de la référence  $A_{Zn}$ .

Pour les deux vieillissements, la meilleure simulation des spectres est obtenue par somme pondérée des spectres de  $A_{Zn}$  et de l'hydroxynitrate (fig. 6.37(b) et 6.37(c)). Nous obtenons une contribution du verre  $A_{Zn}$  de 55 % pour le vieillissement à 40 °C, et de 89 % pour celui réalisé à 80 °C. Cette hypothèse de répartition suggère que la phase hydroxynitrate de zinc est présente à la surface des plaquettes traitées selon **ZP2\_40** et vieilles, bien que nous ne l'ayons pas identifiée par d'autres techniques de caractérisa-

tion, et que la température favoriserait la diffusion des ions  $Zn^{2+}$  au sein du réseau vitreux, comme pour le traitement **ZN2**.

En ce qui concerne le traitement **ZP2\_600**, nous ne mettons pas en évidence d'évolution du signal XANES après le vieillissement conduit à 40 °C sur 10 jours (fig. 6.37(b)). L'hydroxynitrate de zinc resterait la phase majoritaire à la surface des plaquettes traitées. Le signal évolue par contre après le vieillissement réalisé à 80 °C. En particulier, nous distinguons maintenant clairement l'épaulement autour de 9665 eV. L'environnement chimique des ions  $Zn^{2+}$  semble ainsi évoluer en partie durant le premier jour du vieillissement réalisé à 80 °C. L'épaulement à 9665 eV pourrait suggérer l'apparition d'une contribution des ions  $Zn^{2+}$  insérés au sein du réseau vitreux, bien que nous ne soyons pas parvenus à réaliser une simulation correcte du spectre à partir de nos références. Nous reportons pour exemple la simulation faite à partir des références  $A_{Zn}$  et  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , cette dernière étant l'unique phase riche en zinc identifiée à la surface des plaquettes vieilles à 80 °C durant 24 heures (par micro-Raman).

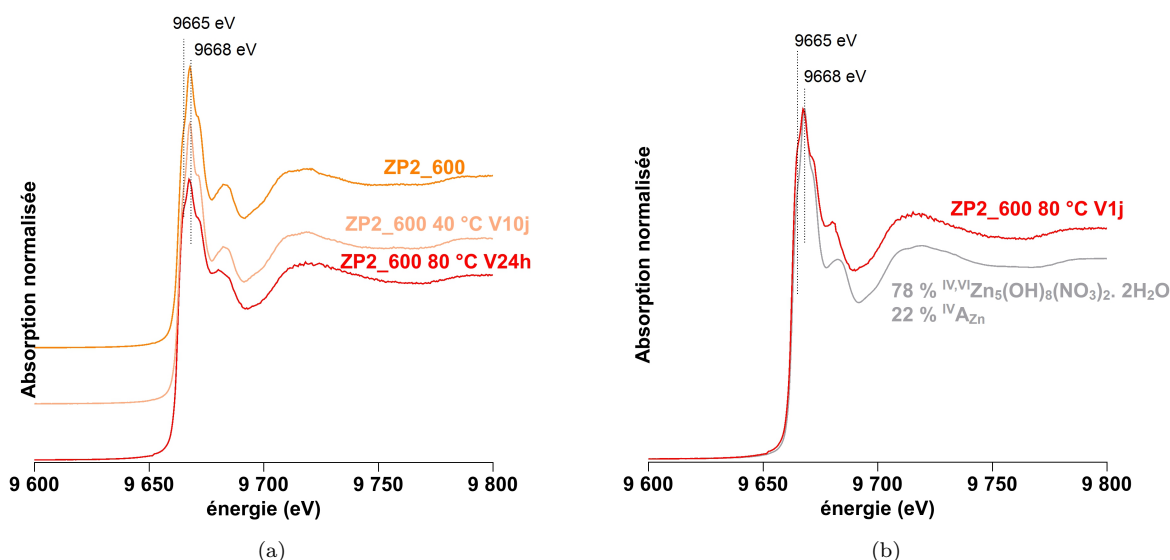


FIGURE 6.38 – Spectres XANES au seuil K du zinc, obtenus à partir d'une plaquette de verre traitée selon **ZP2\_600** non vieilles ou vieilles à 40 °C, 85 % HR, durant 10 jours ou vieilles à 80 °C, 85 % HR, durant 24 heures. (b) montre la superposition du spectre de la plaquette vieilles à 80 °C avec la simulation en somme pondérée du spectre de l'hydroxynitrate de zinc et de la référence  $A_{Zn}$ .

### 6.3.5 Observations sur deux années de l'évolution naturelle de plaquettes non traitées ou traitées

Sur la figure 6.39 sont présentées quelques images de la surface des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P**, non traitées ou traitées selon **ZP1\_600**, après leur conservation sous atmosphère ambiante durant 2 ans. L'observation au microscope optique montre le recouvrement des surfaces traitées et non traitées par des précipités quelle que soit la composition du verre. Les précipités à la surface du verre **P** non traité (fig. 6.39(g)) apparaissent déliquescents et de plus grande taille par rapport aux deux autres compositions

### 6.3. EFFETS DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN VERRE PRÉALABLEMENT NON ALTÉRÉ

---

(fig. 6.39(a) pour la composition **A** et 6.39(a) pour la composition **SL**). D'autre part, les cristaux de sels apparaissent de moins grande taille lorsque les plaquettes sont traitées (fig. 6.39(b), 6.39(f) et 6.39(h) pour les verres **A**, **SL** et **P** respectivement).

Les précipités des plaquettes traitées semblent avoir évolué avec le vieillissement naturel. À la surface du verre **P** en particulier, nous les observons de plus grande taille que pour les deux autres compositions.

À la surface du verre **A** non traité, par MEB-EDX nous identifions principalement des carbonates riches en sodium (morphologie de type (1), repérée en marron sur la figure 6.39(c)) et des sulfates riches en potassium (morphologie de type (2), repérée en marron sur la figure 6.39(c)). Remarquons que la sortie de l'élément K se produit donc pour le verre **A** à température ambiante, ce qui n'est pas le cas avec nos vieillissements accélérés détaillés dans le chapitre 3 de cette thèse. Aucun sel riche en calcium n'est observé à la surface.

À la surface du verre **A** traité selon **ZP1\_600**, par MEB-EDX nous identifions principalement des précipités riches en zinc, en chlore, en carbone, en oxygène (morphologie de type (3), repérée en marron sur la figure 6.39(d)) et des sulfates de potassium ou de sodium (morphologie sphérique de type (4), repérée en marron sur la figure 6.39(d)). Remarquons que les précipités de zinc ne se présentent plus sous la forme plate repérée avant le vieillissement et associée à la simonkolleite \*. La caractérisation MEB-EDX met ainsi en évidence l'évolution de l'hydroxyde de zinc avec le vieillissement.

La diminution de la cinétique de l'altération avec le traitement n'a pu être mise en évidence. Par Tof-SIMS en effet, nous évaluons l'épaisseur altérée voisine de 150 nm pour la plaquette non traitée et pour celle traitée, au bout de 2 ans de vieillissement naturel.

---

\*. cf paragraphe 6.2.1, p. 200

CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES

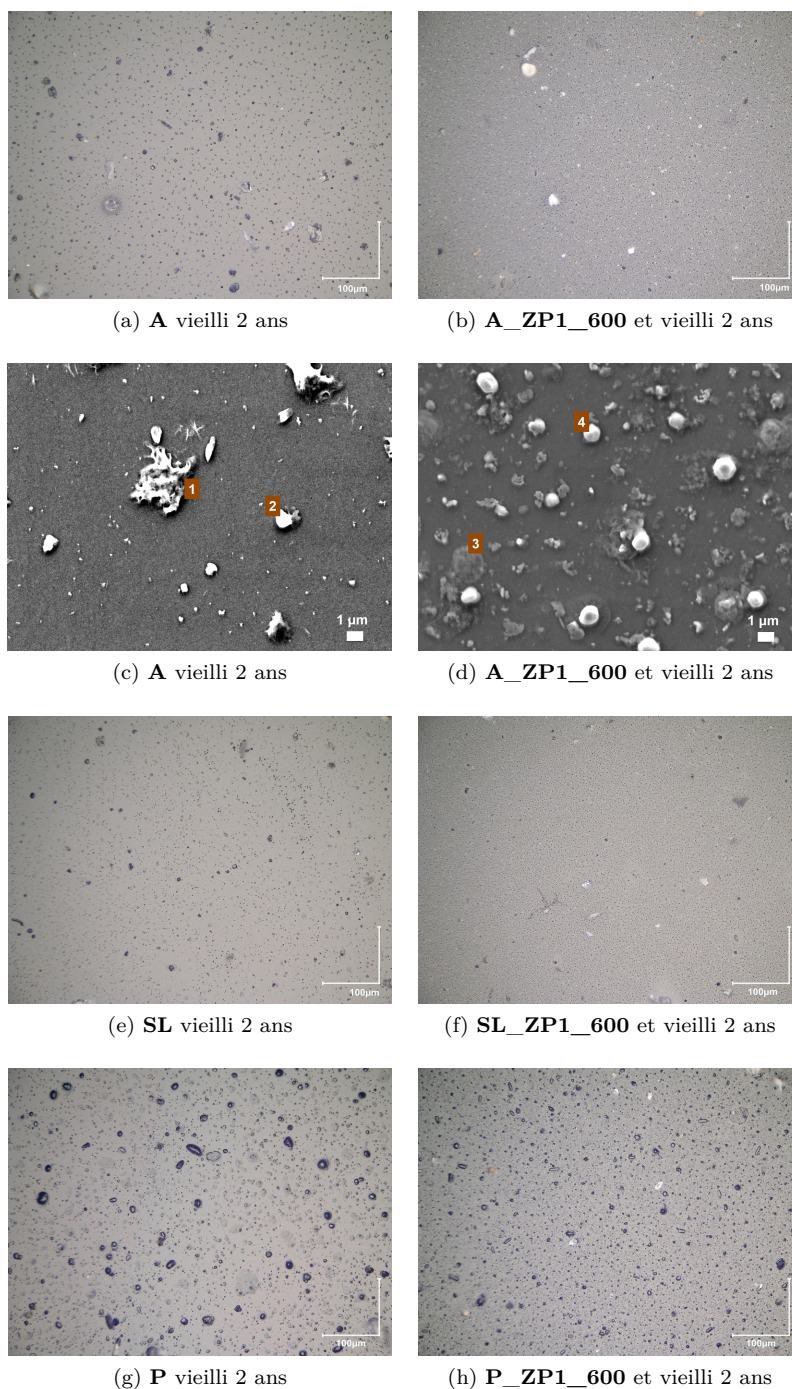


FIGURE 6.39 – États de surface des plaquettes de verre **A**, **SL** et **P**, non traitées ou traitées selon **ZP1\_600**, après 2 ans de conservation sous atmosphère ambiante. Images obtenues au microscope optique ou au MEB. (©C2RMF, F. Alloteau)

## 6.4 Hypothèses sur les mécanismes d'action des ions $Zn^{2+}$ déposés à la surface du verre

Dans cette partie, nous nous proposons de discuter de l'origine de l'effet protecteur des ions  $Zn^{2+}$  déposés à la surface du verre, en grande partie sur la base de notre travail expérimental exposé ci-avant, comprenant l'évaluation des effets des traitements par pulvérisation et par immersion sur l'altération atmosphérique des verres répliques à 40 °C ou à 80 °C, ainsi que l'étude de la spéciation des ions  $Zn^{2+}$  au cours des vieillissements. Les principaux résultats sont les suivants :

- à 40 °C, diminution de tous les symptômes de l'altération atmosphérique (hydratation du verre en sub-surface, apparition des carbonates, fissuration) pour les 3 compositions de verre. Notamment le traitement supprime le phénomène de sortie du calcium et sa précipitation à la surface,
- le bénéfice le plus fort est observé pour le verre **A** et en particulier à 80 °C,
- l'effet du traitement dépend de la quantité déposée en ions  $Zn^{2+}$  et se manifeste sur des durées limitées (à 40 °C, avec le traitement **ZP2\_600**, une diminution des effets est observée après 3 mois)
- le traitement par immersion montre que les espèces chimisorbées à la surface contribuent à la protection,
- d'après l'étude du vieillissement par GI-XAS et par Tof-SIMS, les ions  $Zn^{2+}$  diffusent en sub-surface sur moins de 100 nm en s'insérant vraisemblablement au sein du réseau silicaté, cette nouvelle espèce peut être représentée comme sur la figure 6.40,
- avec la durée de vieillissement, les précipités d'hydroxynitrates évoluent morphologiquement et en composition et tendent à diminuer en quantité,
- avec un vieillissement de deux ans en conditions naturelles (température et hygrométrie ambiante), nous n'avons pas pu mettre en évidence d'effet bénéfique du traitement.

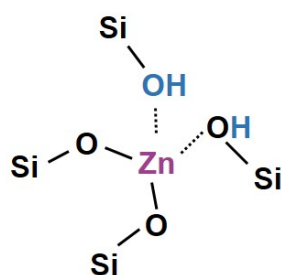


FIGURE 6.40 – Configuration structurale possible pour l'élément zinc inséré en sub-surface du verre au cours d'un vieillissement accéléré à 80 °C ou à 40 °C, 85 % HR. Cette configuration est inspirée de l'environnement local des ions  $Zn^{2+}$  dans les verres silicatés tel que mis en évidence dans la référence [10].

Afin de mener cette discussion, nous tentons de différencier les contributions des ions  $Zn^{2+}$  au ralentissement de l'attaque humide, selon les modes de spéciation mis en évidence dans nos expériences : sous

forme de précipités à la surface, physisorbés à la surface, chimisorbés à la surface ou insérés en sub-surface.

**Quatre hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'effet protecteur du traitement :**

- (i) **la précipitation de l'hydroxyde de zinc selon (R6.1)\*, retarde l'accumulation d'ions hydroxydes au niveau de la surface,**
- (ii) **la neutralisation des charges de surface, que nous démontrons par la suite, rendant la surface moins hydrophile et donc moins favorable à la pénétration de l'eau,**
- (iii) **les ions  $Zn^{2+}$  chimisorbés à la surface et insérés en sub-surface gênent la diffusion de l'eau formant ainsi une barrière de passivation,**
- (iv) **les ions  $Zn^{2+}$  insérés en sub-surface stabilisent la surface du verre, qui devient moins soluble.**

La protection selon (i) se rapprocherait de l'effet « tampon » des ions  $Zn^{2+}$ , mis en évidence dans le cas de l'altération en milieu immergé<sup>†</sup>, lorsqu'en captant les ions hydroxydes formés par l'altération du verre, les ions  $Zn^{2+}$  neutralisent et stabilisent la sub-surface. Cependant, lorsque le dépôt par pulvérisation est réalisé à la surface d'une plaquette de silice vitreuse, dépourvue d'ONP et donc non susceptible de produire des ions hydroxydes, nous observons également l'hydroxynitrate de zinc se former à la surface durant les premières heures. De plus, aucune augmentation de la quantité de précipités d'hydroxydes de zinc n'est mise en évidence avec le vieillissement des verres répliques, voire au contraire. Dans notre cas, la précipitation des ions  $Zn^{2+}$  suit immédiatement leur dépôt et il est difficile d'évaluer la contribution de l'acidification qui en résulte par rapport aux autres effets, mais nous pouvons penser qu'elle est très limitée, au moins dans le temps.

La protection selon (ii) relève de l'espèce chimisorbée qui modifie la nature de la surface (couverture avec des fonctions ZnOH). Pour le mettre en évidence, nous avons cherché à mesurer les charges de surface avant et après la chimisorption des ions  $Zn^{2+}$  par immersion. Les mesures sont effectuées par acoustométrie, une technique peu courante mais bien adaptée aux poudres de taille micrométrique<sup>‡</sup>. Des poudres de verre, non traitées ou traitées par immersion<sup>§</sup>, sont dispersées dans un électrolyte de pH voisin de 10.3 et de concentration en KCl de  $10^{-2}$ M.

Les résultats sont reportés dans le tableau 6.7. À pH 10.3, la surface du verre est très fortement chargée, ce que la mesure confirme (-23.8 mV). La poudre traitée a une charge beaucoup moins négative (-3.9 mV). Le point de charge nulle de ZnO étant très élevé (entre 8 et 10 [11]), une surface de type de ZnOH est faiblement chargée à pH 10.3. Nous mettons ainsi en évidence que la chimie de surface est dominée par les liaisons ZnOH des espèces chimisorbées.

Des acidifications successives sont réalisées avec HCl pour la mesure de la charge de surface des suspensions à un pH voisin de 8, de 7 ou de 5. Nous cherchons ainsi à mettre en évidence l'augmentation du point de charge nulle, lorsque les poudres sont traitées. Dans les poudres non traitées, la charge de

---

\*. cf paragraphe 6.2.2, p. 207

†. cf paragraphe 6.1.2, p. 194

‡. cf paragraphe 2.4.12, p. 78

§. cf paragraphe 2.4.8.3, p. 73

#### 6.4. HYPOTHÈSES SUR LES MÉCANISMES D'ACTION DES IONS $Zn^{2+}$ DÉPOSÉS À LA SURFACE DU VERRE

surface diminue régulièrement à mesure que nous acidifions, comme cela est attendu pour un verre silicaté dont le point de charge nulle est assez bas. Au contraire, dans les poudres traitées avec du zinc, la charge de surface diminue près de 0 à pH 8, puis redevient plus négative quand le pH passe à 7 puis 5. Cela s'explique par la désorption des ions zinc en dessous de pH 7. D'ailleurs, nous confirmons par analyse ICP-AES de la solution, après la filtration des poudres, avoir totalement désorbé les ions  $Zn^{2+}$  à un pH de 5.

pH	poudre non traitée	poudre traitée
10.3	-23.8 mV	-3.9 mV
7.9	-9.9 mV	-1.3 mV
7	-8.2 mV	-2.3 mV
5	-6.8 mV	-4.8 mV

Tableau 6.7 – Potentiels zêta mesurés à partir de solutions de poudres de verre non traitées ou traitées, pour différentes valeurs de pH.

La protection (iii) ralentirait la pénétration de l'eau moléculaire au sein du réseau, mais ne l'empêcherait pas de rentrer, car nous observons toujours la progression de l'épaisseur hydratée avec le traitement. Cette protection pourrait expliquer que le calcium ne sorte pas du verre. Les propriétés des ions  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ , tous deux divalents, pourraient être assez proches : ils emprunteraient les mêmes chemins de diffusion au sein du réseau.

La protection (iv) contribuerait à stabiliser la surface. D'un point de vue thermodynamique en effet, les espèces ioniques  $HZnO_2^-$  et  $ZnO_2^{2-}$  deviendraient prédominantes devant  $ZnO$  à un pH supérieur à 13. L'augmentation du pH critique de dissolution des verres silicatés, avec l'incorporation de  $ZnO$ , est avancée pour expliquer la meilleure durabilité chimique des verres silicatés en milieu immergé lorsqu'ils contiennent l'oxyde  $ZnO$  [12].

A l'issue de cette analyse, il apparaît que les espèces les plus efficaces pour la protection du verre sont les espèces chimisorbées et insérées en sub-surface. Cela correspond à l'ensemble de nos résultats des expériences de vieillissement. Ces espèces chimisorbées se forment avec une activation thermique. Cette activation thermique favoriserait d'ailleurs la libération progressive des ions  $Zn^{2+}$  par les précipités de zinc présents à la surface et augmenterait la durée de la protection. Cela peut expliquer qu'à température ambiante, après les 2 ans de l'expérience, aucun effet bénéfique n'ait été observé.

## 6.5 Effet des sels de zinc sur l'altération en atmosphère d'un verre pré-altéré

Il est évidemment crucial dans cette recherche d'appréhender les effets du traitement aux sels de zinc sur des surfaces déjà altérées, puisque l'application visée concerne le traitement de verres anciens déjà altérés, à un degré plus ou moins avancé. L'étude a été amorcée en incluant une étape de pré-altération des surfaces, par la conduite de vieillissements accélérés, avant leur traitement aux sels de zinc par pulvérisation.

### 6.5.1 Difficulté de l'étude

Dans cette étude, nous nous interrogeons en particulier sur le mode de spéciation des ions  $Zn^{2+}$  sur des surfaces altérées. Est-il comparable à celui observé sur des surfaces non préalablement altérées ? Est-ce que la diffusion de ces ions est favorisée au sein de la couche altérée, qui nous apparaît plus poreuse que le verre sain sous-jacent ? Auquel cas, ces ions permettraient-ils de fermer des chemins de diffusion pour l'eau moléculaire, voire de stabiliser l'interface couche altérée-verre sain ? Quelle est l'incidence de la discontinuité de la couche altérée des verres anciens, provoquée par les fissurations internes, perpendiculaires ou parallèles à la surface, sur la pénétration des ions  $Zn^{2+}$  ?

Afin de progresser dans cette compréhension, nous sommes directement confrontés à la problématique de reproduire des surfaces altérées pouvant simuler de façon satisfaisante des faciès d'altération rencontrés sur les objets d'art en verre du patrimoine. Comme cela a été exposé dans le chapitre 5 de cette thèse, par la conduite de vieillissements accélérés, nous mettons en évidence des similitudes entre les propriétés des couches altérées formées à la surface des verres répliques et celles des verres anciens altérés en condition atmosphérique (teneur en eau liée, appauvrissement partiel en alcalins, composantes dépolymérisées). Pour autant, nous relevons certaines disparités, notamment physiques, qui s'avèrent limitatives pour l'étude. En effet, lorsque les épaisseurs des couches altérées produites en laboratoire avoisinent le micron, la desquamation de la couche hydratée se produit, systématiquement dans la région de l'interface avec le verre sain. La partie inférieure des couches altérées des verres anciens apparaissent au contraire totalement adhérentes au verre sous-jacent, d'après l'observation des tranches au MEB. La fissuration dans la région de l'interface pour les verres répliques favorise l'accessibilité du verre sain sous-jacent pour le produit de traitement. Aussi, travailler sur de telles surfaces de verres répliques se rapproche de l'étude menée sur des surfaces non préalablement altérées.

Il est ainsi apparu extrêmement difficile dans le temps imparti pour l'étude de reproduire des couches altérées épaisses (au moins quelques microns), non fissurées ou dont le faciès de fissuration puisse se rapprocher de cas réels d'altération. Nous avons donc privilégié des épaisseurs altérées relativement faibles (inférieures ou de l'ordre du micron), non fissurées avant le traitement, afin de mieux comprendre la réactivité et les effets des sels de zinc sur des surfaces altérées.

### 6.5.2 Choix d'un protocole d'étude

Considérant l'effet de la température sur les mécanismes de l'altération atmosphérique mis en évidence dans le chapitre 3 de cette thèse, nous avons fait le choix de travailler à une température de 40 °C et à



## 6.5. EFFET DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION EN ATMOSPHÈRE D'UN VERRE PRÉ-ALTÉRÉ

un taux d'humidité de 85% HR, pour les programmes de pré-altération et de reprise d'altération, afin d'accélérer les phénomènes en se rapprochant des conditions réelles en musée.

Comme pour l'étude de l'influence d'une étape d'immersion sur la reprise de l'altération \*, cette série d'expériences s'est déroulée en trois temps :

1. pré-altération de plaquettes répliques à 40 °C (85 % HR) sur une durée que nous désignons  $PX_{1j}$  ( $X_1$  la durée en jours), ou  $PX_{1m}$  ( $X_1$  la durée en mois),
2. à la fin du premier programme de vieillissement, un lot de plaquettes pré-altérées est conservé à l'atmosphère ambiante durant un jour. Les plaquettes pré-altérées du second lot sont traitées selon **ZP2\_600**, puis conservées à l'atmosphère ambiante durant 1 jour,
3. les deux lots de plaquettes sont remis en atmosphère de vieillissement, avec des conditions de température et d'hygrométrie très proches de celles employées lors de l'étape de pré-altération, sur une durée que nous désignons  $VX_{2h}$  ( $X_2$  la durée en heures) ou  $VX_{2m}$  ( $X_2$  la durée en mois).

Les vieillissements sont réalisés en enceinte climatique, en vapeur  $H_2O$ , ou en boîte hermétique avec une solution de KCl, en vapeur  $H_2O$  ou en vapeur mixte  $D_2O-H_2O$  (60 %-40 % m.)<sup>†</sup>. L'atmosphère  $D_2O-H_2O$  est employée spécifiquement pour certains programmes de reprise de l'altération (étape 3), afin d'évaluer l'influence du traitement sur la diffusion de l'eau au sein de la couche altérée en traçant l'isotope ionique  $^2H^+$  (ou  $D^+$ ) par Tof-SIMS.

### 6.5.3 Résultats

La majeure partie de ce travail a fait l'objet d'un stage de master d'une durée de six mois pendant notre travail de thèse, par Valentina Valbi de l'université de Bologne en Italie. Son rapport détaille les effets du traitement par pulvérisation **ZP2\_600**, évalués sur les surfaces des verres répliques préalablement altérées sur une durée de 17 jours en enceinte climatique [13]. Les épaisseurs altérées avant le traitement sont de l'ordre de la centaine de nanomètres pour les trois compositions (mesures par Tof-SIMS). La reprise de l'altération est réalisée en vapeur  $D_2O-H_2O$  durant 12 jours, ou en vapeur  $H_2O$ , durant 25 jours en enceinte climatique. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de faire une synthèse de ces résultats.

Les caractérisations Raman, DRX, MEB-EDX et GI-XAS au seuil K du zinc mettent en évidence une réactivité différente des sels de zinc sur les surfaces pré-altérées par rapport à celles non préalablement altérées. Des précipités riches en zinc se forment à la surface des couches altérées, consécutivement au traitement **ZP2\_600**. Leur morphologie et leur taille est variable pour une même plaquette de verre réplique. Ils peuvent apparaître de taille sub-micrométrique et concentrés en amas, voire de taille micrométrique et répartis de façon plus éparse. La nature de ces phases n'a pas pu être identifiée. Il est intéressant de relever que le spectre GI-XAS du verre pré-altéré puis traité, sans remise en atmosphère de vieillissement, ressemble à celui du verre non préalablement altéré, traité selon **ZP2\_600**, puis vieilli à 80 °C (85 % HR) durant 24 heures (fig. 6.38(b), p. 238). Des nitrates de sodium et de potassium sont également présents à la surface des plaquettes préalablement altérées puis traitées, indiquant que le contre-ion de  $Zn^{2+}$  réagit avec les alcalins du verre, comme pour les plaquettes non préalablement

\*. cf paragraphe 4.2.2, p. 164

†. pour le raccord entre ces deux dispositifs, enceinte climatique et solution saline, se référer au paragraphe 2.2, p. 52

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHÉRIQUE DES VERRES

---

altérées. Par Tof-SIMS, nous observons effectivement un appauvrissement plus prononcé en alcalins au sein de la couche altérée, après le traitement de la surface.

Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  semblent localisés principalement au niveau de l'extrême surface d'après les profils Tof-SIMS, et pénètrent dans la couche altérée tout au plus sur les 100 premiers nm sous la surface, pour les trois compositions.

Après la remise en atmosphère de vieillissement, durant 12 jours ou 25 jours, l'inhibition de la formation de carbonates alcalins apparaît évidente lorsque les plaquettes préalablement altérées ont été traitées. Cependant, par Tof-SIMS, nous mettons en évidence l'augmentation de l'épaisseur altérée des plaquettes traitées, après 12 jours de remise en atmosphère de vieillissement  $\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ , pour les trois compositions. Pour la plaquette de verre **SL**, l'augmentation avoisine 10 nm, comme pour le verre non traité\*, et quelques centaines de nm pour les verres **A** et **P**.

D'ailleurs, pour les trois compositions, nous visualisons systématiquement un signal  $^2\text{H}^+$  au-delà de l'interface couche altérée-verre sain identifiée à l'issue de l'étape de pré-altération, ce qui tend à prouver que le traitement n'empêche pas la pénétration de l'eau au sein de la couche altérée.

Notons que ces profils ne mettent pas en évidence une progression des ions  $\text{Zn}^{2+}$  plus en profondeur au sein de la couche altérée.

Des expériences sont menées sur des durées plus longues pour tenter de mettre en évidence un effet bénéfique du traitement lorsque les épaisseurs altérées sont plus importantes. L'étape de pré-altération est pour cela réalisée sur une durée de 3 mois (P3m) et la remise en atmosphère de vieillissement sur 6 mois (V6m). Les épaisseurs altérées, après l'étape de pré-altération, avoisinent 1  $\mu\text{m}$ , 150 nm et 1  $\mu\text{m}$  pour le verre **A**, **SL** et **P** respectivement†.

Sur ces surfaces pré-altérées 3 mois, le traitement laisse des empreintes du film éthanolique. Au microscope optique, les zones traitées apparaissent assombries, mettant en évidence des effets de bord prononcés et un recouvrement non parfaitement homogène. Sur la figure 6.41(a), nous pouvons observer ces effets sur une plaquette de verre **SL**, alors que la surface pré-altérée avant le traitement est recouverte d'une couche de silice reprécipitée, ainsi que de carbonates de calcium et de sodium (fig. 4.1(c), p. 142). Avec ce traitement, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont localisés majoritairement au niveau de l'extrême surface d'après les analyses Tof-SIMS. D'ailleurs, seule la présence de zinc sur les premières dizaines de nanomètres sous la surface nous permet vraiment de différencier ce profil de celui avant le traitement.

Après la remise en atmosphère de vieillissement, la précipitation de surface s'est accentuée (fig. 6.41(b)) et l'état de surface général nous semble moins satisfaisant que pour la plaquette non traitée (fig. 4.16(c), p. 167).

En ce qui concerne les deux autres compositions, **A** et **P**, après la reprise de l'altération, les états de surface apparaissent similaires que la plaquette ait été ou non traitée à l'issue de l'étape de pré-altération. D'ailleurs, ces différentes plaquettes montrent des signes de fissuration.

---

\*. cf paragraphe 4.2.1, p. 162

†. cf tableau 4.1, p. 147

## 6.5. EFFET DES SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION EN ATMOSPHÈRE D'UN VERRE PRÉ-ALTÉRÉ

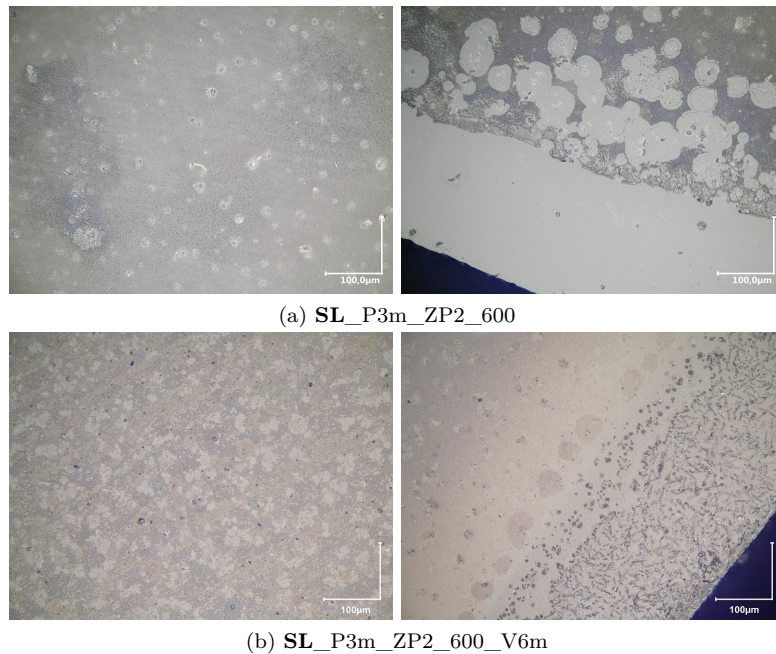


FIGURE 6.41 – États de surface de plaquettes de verre **SL** (a) plaquette pré-altérée 3 mois et traitée selon **ZP2\_600**, (b) pré-altérée 3 mois, traitée selon **ZP2\_600** et remise en atmosphère de vieillissement durant 6 mois (vieillessement accéléré 40 °C, 85 % HR)

L'analyse ToF-SIMS est conduite pour le verre **SL** pré-altéré durant 3 mois, traité selon **ZP2\_600** et remis en atmosphère de vieillissement durant 6 mois. Il s'agit en effet de la seule plaquette non fissurée à l'issue de ces tests de 9 mois, avec son homologue non traité dont le profil ToF-SIMS a été présenté sur la figure 4.17, p. 168. À partir de ce dernier, l'épaisseur altérée sans traitement est évaluée à 300 nm environ, elle a augmenté d'environ 150 nm durant les 6 mois de reprise de l'altération\*. Avec le traitement, l'interface couche altérée-verre sain apparaît également autour de 300 nm.

D'après ces résultats, le traitement de la surface pré-altérée ne permettrait pas de diminuer la cinétique de l'altération à 40 °C, 85 % HR.

\*, cf paragraphe 4.2.2, p. 166

## 6.6 Synthèse et Perspectives

Dans cette étude, nous avons cherché à évaluer et à comprendre les effets d'une faible quantité d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  (de  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  à  $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) à la surface du verre vis-à-vis de l'altération atmosphérique, déposée selon un protocole a priori compatible avec les exigences de la conservation des œuvres d'art, en fonction de la température de vieillissement, de la composition du verre réplique et de son état de surface. Ce traitement consiste à pulvériser une solution éthanolique de sels de zinc sur la surface du verre, à température ambiante. Sur ces surfaces fraîchement traitées, lorsque la quantité d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  est au moins supérieure à  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , ces ions précipitent à la surface du verre sous forme de phases hydroxydes et une faible quantité se trouve vraisemblablement physisorbée à la surface (de l'ordre de  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

Dans un premier temps, les effets du traitement ont été appréciés sur des surfaces non préalablement altérées. Son effet bénéfique sur la réduction des cinétiques de l'hydratation des verres répliques **A**, **SL** et **P** est mis en évidence par des vieillissements accélérés en condition atmosphérique. Le traitement engendre une désalcalinisation superficielle des surfaces, et réduit fortement le phénomène d'efflorescence de carbonates alcalins et alcalino-terreux, ainsi que celui de fissuration, tels qu'ils sont observés à la surface des plaquettes non traitées, après les vieillissements accélérés. Cette diminution des manifestations de l'altération est une conséquence directe de la diminution des cinétiques de l'hydratation et de la réaction des alcalins à la surface du verre avec le contre-ion de  $\text{Zn}^{2+}$ . Ces expériences montrent un effet notable de la température : les performances du traitement apparaissent remarquables à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $85 \text{ \% HR}$  pour le verre **A** (au bout de 144h,  $350 \text{ nm}$  altérés pour la plaquette traitée avec  $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ , contre  $35 \mu\text{m}$  altérés pour la plaquette non traitée) et moindres à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $85 \text{ \% HR}$  (au bout de 3 mois,  $120 \text{ nm}$  altérés pour la plaquette de verre **A** traitée avec  $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ , contre  $1 \mu\text{m}$  altéré pour la plaquette non traitée). Par ailleurs, pour un vieillissement naturel d'une durée de deux ans de ce même verre **A**, nous ne mettons pas en évidence d'effet bénéfique du traitement. Les expériences menées à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $85 \text{ \% HR}$  montrent que la protection est limitée dans le temps, comme cela est décrit pour le traitement industriel du verre float [14], et que ses performances dépendent de la composition du verre réplique. En effet, après quelques mois de vieillissement accéléré, nous observons la reprise de l'altération pour les trois compositions répliques. De plus, sur les premiers mois de vieillissement, la réduction de la cinétique de l'altération apparaît plus prononcée pour la composition alcalin mixte **A** que pour la composition potassique **P**, alors que les cinétiques de l'altération, sans traitement, sont comparables pour ces deux compositions. D'autre part, pour les trois compositions, la couche altérée du verre traité ne s'appauvrit pas en calcium au cours du vieillissement. Pour les verres non traités, l'extraction du calcium et sa précipitation sous forme de carbonates à la surface apparaît au contraire totale.

Dans un second temps, les performances du traitement par pulvérisation ont été évaluées sur des surfaces préalablement altérées, à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $85 \text{ \% HR}$ , sur des durées telles que les surfaces ne montrent aucun signe de fissuration, pour les trois compositions de verres répliques. Après la remise en atmosphère de vieillissement dans les mêmes conditions de température et d'hygrométrie, durant quelques jours, nous visualisons une quantité moindre de carbonates alcalins et calciques formés à la surface des plaquettes de verre, lorsqu'elles sont traitées. La diminution de la quantité de carbonates alcalins est vraisemblablement liée à l'extraction d'une partie des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  de la couche altérée lors du traitement, qui réagissent

avec le contre-ion de  $\text{Zn}^{2+}$ . En revanche, aucune réduction des cinétiques de l'altération n'est observée avec le traitement sur ces durées courtes de quelques semaines, comme sur des durées plus longues de quelques mois.

L'effet de la température apparaît directement corrélé à son influence sur le mode de spéciation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface et en sub-surface du verre. En effet, dans cette étude, nous mettons en évidence, d'une part un environnement chimique spécifique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  lorsqu'ils sont chimisorbés à la surface du verre, qui est un processus activé thermiquement, et d'autre part l'évolution de la spéciation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  déposés à la surface du verre, avec le vieillissement. En particulier, que ces ions soient physisorbés ou chimisorbés, le vieillissement accéléré favorise leur diffusion en sub-surface du verre et leur insertion au sein du réseau silicaté.

Lorsque les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont chimisorbés à la surface du verre, ils pourraient être à l'origine d'un effet hydrophobe favorable à la protection du verre contre l'altération atmosphérique. Ils pourraient également être à l'origine d'un effet passivant, tout comme les ions  $\text{Zn}^{2+}$  chimisorbés en sub-surface du verre, ce qui générerait la diffusion de l'eau moléculaire. Nous supposons que les précipités de sels de zinc, déposés par pulvérisation, constituent un « réservoir » d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ , libérés progressivement au cours du vieillissement. Cela contribuerait à expliquer que la période de passivation avant la reprise de l'altération est prolongée avec l'augmentation de la quantité d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  déposés par pulvérisation.

La protection apportée par les ions  $\text{Zn}^{2+}$ , lorsqu'ils sont encore sous la forme de précipités ou physisorbés à la surface du verre, apparaît moins évidente. Aussi, lorsque le traitement est réalisé à froid et que les surfaces évoluent sous atmosphère ambiante, l'évolution de la spéciation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  serait trop lente pour permettre une protection efficace de la surface du verre contre son hydratation.

La réactivité des ions  $\text{Zn}^{2+}$  vis-à-vis des surfaces altérées reproduites dans ce travail, lorsque ces ions sont déposés par pulvérisation, serait spécifique d'après nos mesures GI-XAS. Avec le dépôt d'une quantité voisine de  $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , ces ions restent majoritairement au niveau de l'extrême surface, sous forme de précipités, comme pour une surface saine. Leur spéciation se rapprocherait de celle observée sur des surfaces non préalablement altérées et traitées, lorsque ces dernières ont évolué avec le vieillissement. Il semble que la porosité de la couche altérée ne favorise pas la progression du zinc sous la surface et n'empêche pas la diffusion de l'eau moléculaire, supposée se produire via une porosité « ouverte » au sein de la couche altérée.

D'après nos résultats, ce traitement à base d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  montre une efficacité certaine pour la protection du verre initialement non altéré, lorsque le verre est suffisamment chauffé ( $60^\circ\text{C}$  et  $> 40^\circ\text{C}$ ), probablement parce que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  passent en position chimisorbée à la surface et en sub-surface du verre. En revanche, ce traitement tel qu'il avait été envisagé initialement avec une pulvérisation de la solution à froid ne protège pas le verre dans des conditions de vieillissement naturel (température et hygrométrie ambiantes) sur une durée de deux ans. Par conséquent, ce traitement ne pourrait être envisagé sur les objets en verre que si une étape de chauffage modéré était possible.

Enfin, l'emploi de ce traitement sur du verre déjà altéré n'apparaît pas évidente dans l'état actuel de nos recherches, étant donné non seulement la difficulté de reproduire des surfaces hydratées représentatives de celles des objets d'art, mais aussi l'incertitude quant au comportement des surfaces produites

## CHAPITRE 6. EFFETS DU TRAITEMENT À BASE DE SELS DE ZINC SUR L'ALTÉRATION ATMOSPHERIQUE DES VERRES

---

artificiellement à 40 °C comparées à celles formées en conditions naturelles sur des dizaines, voire des centaines d'années.

---

## Bibliographie

- [1] D. C. Mcphail, E. Summerhayes, V. Jayaratne, and A. Christy. Hemimorphite solubility and stability of low-T zinc minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 70(18) :A414, 2006.
- [2] K. M. Spark, B. B. Johnson, and J. D. Wells. Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European Journal of Soil Science*, 46(4) :621–631, 1995.
- [3] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653) :827–829, 1997.
- [4] A. Kozawa. Ion-exchange adsorption of zinc and copper ions on silica. *Nuclear Chemistry*, 21(324) :315–324, 1961.
- [5] J. Nunes de Carvalho, J. A. S. Cleaver, N. F. Kirkby, and P. A. Holmes. An experimental study of the effect of zinc treatment on float glass. *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology A*, 55(1) :14–22, 2014.
- [6] R. Lewchuk and F. Moser. Treatment of glass surfaces. Brevet CA 770571 A, 1967.
- [7] P. S. Berger, B. X. Song, J. R. Schwartz, and R. W. Corkery. Zinc corrosion protection agents for treating glassware surfaces. Brevet US 7094740 B2, 2006.
- [8] A. C. Cismasu, C. Levard, F. M. Michel, G. E. Brown, and A. C. Cismasu. Properties of impurity-bearing ferrihydrite II : Insights into the surface structure and composition of pure, Al- and Si-bearing ferrihydrite from Zn(II) sorption experiments and Zn K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 119 :46–60, 2013.
- [9] G. A. Waychunas, C. C. Fuller, J. A. Davis, and J. J. Rehr. Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite : II. XANES analysis and simulation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 67(15) :1031–1043, 2003.
- [10] M. Le Grand, A. Y. Ramos, G. Calas, L. Galois, D. Ghaleb, and F. Pacaud. Zinc environment in aluminoborosilicate glasses by Zn K-edge extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 15(09) :2015–2019, 2000.
- [11] R. Marsalek. Particle Size and Zeta Potential of ZnO. *APCBEE Procedia*, 9 :13–17, 2014.
- [12] A. Paul. Chemical durability of glasses ; a thermodynamic approach. *J. Mater. Sci.*, 12(11) :2246–2268, 1977.
- [13] V. Valbi. Study of the interaction between glass surfaces altered in atmospheric conditions and a zinc(II) salts deposit. Potentiality of a zinc salts protective treatment. Technical report, C2RMF - IRCP, 2016.
- [14] M-H. Chopinet and P. Lehuédé. Les problèmes d’altération rencontrés sur des verres industriels. *Verre*, 16 :20–27, 2010.





# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de cette thèse était de **contribuer à la recherche de solutions efficaces pour ralentir l'altération atmosphérique des œuvres en verre du patrimoine**. Pour ce faire, nous avons d'une part étudié les mécanismes de l'altération atmosphérique de verres silicatés selon une approche multi-échelle, et d'autre part nous avons évalué la potentialité d'un traitement à base de sels de zinc pour la protection des objets d'art en verre.

Des expériences ont été menées sur trois compositions de verre réplique, représentatives de compositions plus ou moins altérables du patrimoine. La grande partie de l'étude repose sur le vieillissement artificiel de ces verres (non traités ou traités aux sels de zinc), en contrôlant la température et l'hygrométrie et en faisant varier la durée du vieillissement. Les modifications physico-chimiques, morphologiques et structurales des verres, induites par les tests de vieillissement, ont été caractérisées par microscopie optique, MEB-EDX, Tof-SIMS, ATG, micro-Raman, et par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{29}\text{Si}$ , en fonction des conditions de vieillissement et de la composition du verre. L'étude a été complétée par la caractérisation de quelques objets en verre anciens (compositions potassiques), altérés dans des conditions réelles en musée. Les vieillissements accélérés en atmosphère humide ont permis de former des couches hydratées à la surface des verres répliques, en reproduisant les signes courants de l'altération atmosphérique (sels alcalins à la surface et formation d'écaillés). L'épaisseur de ces couches altérées varie de plusieurs dizaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres, selon nos conditions de vieillissement et la composition du verre.

L'étude de l'altération atmosphérique a été conduite de façon approfondie sur un verre alcalin mixte (Na,K), avec deux températures de vieillissement accéléré (80 °C et 40 °C), à 85 % HR. Pour cette composition, l'altération atmosphérique est « rapide », relativement à l'altération en milieu immergé. Elle conduit à la formation d'une couche hydratée, dont une importante proportion d'eau se trouve liée sous forme d'eau moléculaire et de groupements silanols. Cette couche altérée retient en partie les alcalins. En particulier, au cours du vieillissement à 80 °C, seule la présence d'eau distingue sa composition de celle du verre sain. L'eau est donc entrée dans le verre sans pour autant déplacer vers la surface les cations alcalins : cette observation a été un premier résultat important de notre étude. À plus basse température, la couche hydratée est partiellement appauvrie en ions sodium, et totalement appauvrie en ions calcium, en relation avec la formation de carbonates calciques ou mixtes en surface. Toutefois, elle retient les ions potassium. Pour les deux températures considérées (40 °C et 80 °C), la couche hydratée apparaît homogène à très petite échelle d'après son étude par RMN du solide. Son réseau silicaté est dépolymérisé par rapport au verre sain. L'eau moléculaire et les groupements silanols, fortement liés au réseau et entre

---

eux par liaisons hydrogènes, piègent les ions sodium. Ces résultats nous ont amené à l'idée d'une phase hydratée solide et homogène à très petite échelle, bien différente des gels d'altération formés en milieu immergé pour lesquels on distingue toujours la phase solide et la phase liquide. Afin de rendre compte de la formation de cette phase, nous proposons un mécanisme reprenant les réactions bien connues de l'altération des verres, mais en avançant l'idée que l'eau issue du milieu atmosphérique, étant fortement liée au verre, solvate plus lentement les ions alcalins et hydroxydes. Par conséquent, ces ions restent dans la couche hydratée et jouent un rôle catalytique pour l'attaque hydrolytique du réseau. Il est probable qu'une nano- ou microporosité se développe à un certain stade de l'altération, et que la condensation capillaire de l'eau dans les pores modifie les processus en les faisant se rapprocher de ceux en milieu immergé. Cette échelle de la nano- microporosité et le développement de l'altération à plus long terme restent encore à étudier.

La comparaison des phénomènes de l'altération atmosphérique sur les trois compositions de verre a mis en exergue l'influence majeure de la composition. Cette étude a confirmé que la quantité de sels alcalins et alcalino-terreux formée à la surface et la quantité d'eau entrée dans le verre (épaisseur hydratée) n'ont que peu de rapport entre elles. Les trois verres développent une couche hydratée, dont la composition et la structure dépendent des compositions et des structures initiales. Notamment, les alcalins et alcalino-terreux ne sont pas retenus de la même façon dans les trois compositions. Il sera très intéressant de poursuivre la recherche sur ces effets de composition, afin de relier composition, structure et durabilité du verre face à l'altération atmosphérique.

Des expériences de remise en altération en phase vapeur deutérée, menées à partir des trois compositions de verres répliques, montrent la fixation du deutérium essentiellement dans la région de l'interface avec le verre sain. La progression de l'altération s'effectue vraisemblablement par diffusion de l'eau au sein de la couche altérée via une porosité « ouverte », jusqu'à l'interface avec le verre sain, qui apparaît être la zone active de l'altération atmosphérique. Lorsque la remise en altération en phase vapeur est réalisée après une étape d'immersion en eau milliQ du verre préalablement altéré, la cinétique de reprise de l'altération est considérablement réduite, voire non mise en évidence dans nos conditions expérimentales. Cet effet très remarquable est attribué au bénéfice de la désalcalinisation partielle de la couche altérée, forcée par l'étape d'immersion. Le taux de rétention des alcalins au sein de la couche altérée a vraisemblablement une très grande influence sur la cinétique de l'altération, en cohérence avec notre étude comparative des trois compositions de verres répliques. Ces premiers résultats ouvrent ainsi des perspectives intéressantes pour la conservation des objets en verre anciens en musée. Le contact des œuvres de musée en verre avec une eau légèrement acide s'est déjà produit ponctuellement en restauration pour le nettoyage de leur surface. Cet aspect n'est pas étayé scientifiquement à notre connaissance. Cela justifie probablement certaines réticences à envisager un traitement de ce type pour la conservation des œuvres, qui peut paraître invasif, particulièrement lorsqu'une partie de la couche altérée n'est pas totalement adhérente au verre sous-jacent. Aussi, il apparaît très important dans le cadre donné à cette recherche de mener une étude plus approfondie (i) sur les effets d'une étape d'immersion en solution aqueuse du verre déjà altéré, notamment pour tenter de mieux comprendre les réarrangements de la matière à l'échelle atomique, (ii) sur les protocoles de rinçage et (iii) sur les protocoles de séchage, ces protocoles apparaissant critiques pour l'intégrité physique des œuvres.

L'étude des couches altérées de verres anciens a été réalisée sur un nombre restreint d'objets d'art

---

en verre (compositions potassiques), du fait de leur valeur patrimoniale qui limite les techniques de caractérisation et les possibilités de prélèvements. Avec une réserve sur la généralisation des propriétés mises en évidence pour ces couches altérées, leur comparaison avec les couches hydratées développées à la surface des verres répliques par les vieillissements accélérés met en évidence un certain nombre de similitudes et de différences. Que ce soit sur les objets anciens ou sur les verres répliques, ces couches altérées apparaissent profondément modifiées par rapport au verre sain, denses, relativement homogènes en composition, enrichies en eau dans des proportions équivalentes, et non totalement appauvries en alcalins. Leur interface avec le verre sain présente une petite zone de transition à l'échelle du MEB, de quelques dizaines de nanomètres tout au plus. Cependant, l'appauvrissement en alcalino-terreux au sein des couches altérées des verres répliques vieillis à 40 °C, 85 % HR, est très marqué, alors que ces éléments sont retenus dans les couches hydratées des verres du patrimoine. Lorsqu'ils sont extraits de la couche altérée, nous les retrouvons sous la forme de carbonates calciques ou mixtes à la surface des verres répliques. L'état de surface des couches altérées artificiellement apparaît ainsi beaucoup plus accidenté. D'un point de vue structural, les couches altérées des verres historiques sont majoritairement repolymérisées. Par nos tests de vieillissement, la couche altérée du verre potassique, le plus proche des objets anciens en composition chimique, est majoritairement dépolymérisée. D'autre part, le séchage « rapide » des couches altérées des verres répliques à la fin des tests de vieillissement conduit à la fissuration de la surface, par des effets de pression capillaire, lorsque l'épaisseur des couches altérées est au moins supérieure au micron. La fissuration parallèle à la surface se produit dans la région de l'interface avec le verre sain, et laisse à nu un verre qui apparaît sain à l'échelle du MEB. Sur les objets anciens, le faciès de fissuration est différent, en particulier les fissurations parallèles à la surface sont visualisées à l'intérieur de la couche altérée, et non dans la région de l'interface. La partie inférieure de la couche altérée apparaît ainsi totalement adhérente au verre sous-jacent, avec une épaisseur de plusieurs dizaines de microns. Ceci est bien sûr en lien avec les cycles d'hydratation et de séchage des couches altérées, très différents dans le cas de vieillissements naturels et artificiels.

Les tests de vieillissement à 80 °C et 40 °C (85 % HR) ont montré une efficacité du traitement aux sels de zinc contre l'altération atmosphérique des verres répliques. Cependant, lorsque le dépôt de sels de zinc est réalisé par pulvérisation, à froid, et que le verre est vieilli naturellement, nous n'observons pas de bénéfice du traitement sur la réduction de la cinétique de l'altération. Nos expériences mettent en évidence le rôle prédominant d'espèces de zinc chimisorbées à la surface ou en sub-surface du verre dans sa protection contre l'attaque humide. Ces espèces, dont la formation est activée thermiquement, agiraient comme une barrière de passivation en combinant vraisemblablement plusieurs effets, tels que la neutralisation de la surface, la fermeture des chemins de diffusion et la stabilisation de la pellicule de surface enrichie en zinc. Considérant la nécessité d'une activation thermique, un traitement de protection aux sels de zinc ne serait donc envisageable qu'en incluant une étape de chauffage des œuvres (autour de 60 °C). L'étude sur des surfaces déjà altérées (pré-altération à 40 °C) a été menée à partir d'épaisseurs altérées faibles (inférieures au micron), du fait du temps imparti pour l'étude et des limites relatives à la reproduction d'épaisseurs altérées d'au moins quelques microns, non fissurées dans la région proche de l'interface. Dans ces expériences, le traitement par pulvérisation de sels de zinc ne semble pas ralentir la progression de l'eau au sein de la couche altérée. Ce résultat doit être pris avec réserve, car les couches altérées produites par les vieillissements accélérés et celles formées dans les conditions ambiantes sur de

---

très longues durées ont probablement des caractères et des propriétés différents, notamment au regard du transport des fluides. Nous pensons que cela constitue la plus grande difficulté de ce projet.

Par son approche délibérément multi-disciplinaire (chimique, physique et structurale) et multi-échelle (nanométrique, micronique et millimétrique) avec l'usage de nombreuses techniques expérimentales performantes et l'environnement de spécialistes œuvrant dans des domaines complémentaires (sciences, industrie et patrimoine), cette recherche a permis de faire avancer de façon importante notre connaissance des couches hydratées et des mécanismes mis en jeu dans ces processus complexes.

La recherche de moyens efficaces de conservation doit donc être poursuivie en considérant les nouvelles voies expérimentées dans ce travail aussi bien que les difficultés rencontrées. Cela comprend l'étude plus poussée, notamment à l'échelle nanométrique, des couches altérées artificielles et de leurs différences avec les couches altérées naturelles des objets anciens, afin de progresser dans la compréhension des mécanismes. Concernant la recherche d'un traitement, les effets et la potentialité d'une étape de rinçage de la surface devraient être considérés, ainsi que la recherche d'autres modalités d'application et de fixation des ions zinc, incluant vraisemblablement une étape de chauffage. L'émergence de nouvelles solutions efficaces pour la conservation des œuvres en verre ne pourra se faire que par une connaissance toujours plus approfondie des mécanismes.

## Annexe A

# Familles de compositions de verres anciens de type silicates alcalins

Nous distinguons quelques grandes familles de silicates alcalins dans les objets du patrimoine culturel à partir du Moyen Âge en Europe [1, 2], parmi lesquelles les compositions suivantes qui sont susceptibles de s'altérer (la première d'entre elles étant la plus stable chimiquement) :

- **Les silicates sodo-calciques (Na, Ca)** Employée depuis l'Antiquité, cette famille est la plus représentée à travers les époques. Lorsque des cendres de plantes sont employées comme porteur de soude, les teneurs en oxyde de potassium et de magnésium sont très souvent de l'ordre de quelques pourcents. Ces compositions sont qualifiées de *high magnesia* ( $K_2O$  et  $MgO > 1.5$  % m.), pour les discriminer des compositions *low magnesia* caractéristiques de l'emploi de natron dans les formulations ( $K_2O$  et  $MgO \leq 1.5$  % m.) [3].
- **Les silicates potasso-calciques (K, Ca)** Les teneurs en potassium et en calcium y sont toutes deux élevées ( $K_2O \geq 13$  %,  $CaO \geq 14$  % m.), la teneur en magnésium de plusieurs pourcents, celle en sodium faible. Elle se distingue des autres familles entre autres par une teneur en  $P_2O_5$  de quelques pourcents. Ces compositions correspondent à celles de vitraux médiévaux principalement et sont fabriquées à partir de cendres continentales (bois, fougères) non purifiées.
- **Les silicates potassiques (K)** Les compositions verrières sont riches en potassium ( $K_2O$  voisin de 20 % m.), pauvres en sodium, en oxyde de calcium et en alumine. Elles apparaissent au XVI<sup>e</sup> siècle et ont perduré jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle, principalement pour des productions de vaisselles incolores vénitiennes et françaises [4, 5], par l'emploi de cendres de plantes continentales purifiées.
- **Les silicates sodiques aux cendres purifiées (Na)** Les teneurs en oxyde de calcium y sont faibles ( $CaO \leq 4$  % m.) ainsi qu'en alumine du fait de la purification des matières premières. Nous trouvons ces compositions pour les verres vénitiens (recette « cristallos ») et ceux faits à la *façon de Venise* principalement au XVI<sup>e</sup> et au XVII<sup>e</sup> siècles [6, 7, 8, 9].
- **Les silicates alcalins mixtes (Na, K)** Les teneurs en sodium et en potassium y sont variables mais proches, par l'utilisation concomitante de cendres de plantes du littoral (possiblement purifiées) et de sels de tartre ou de salpêtre comme porteur de potassium. Les teneurs en oxyde de calcium,

ANNEXE A. FAMILLES DE COMPOSITIONS DE VERRES ANCIENS DE TYPE SILICATES  
ALCALINS

---

en magnésie et en alumine sont variables. Ces compositions sont caractéristiques d'émaux sur métal du Moyen-Âge, de la Renaissance et du XIX<sup>e</sup> siècle [10].

---

## Bibliographie

- [1] M. Verità. Modern and ancient glass : nature, composition and deterioration mechanisms. In R-A. Lefèvre, editor, *The Materials of Cultural Heritage in their Environment*, pages 119–132. Bari, edipuglia edition, 2006.
- [2] R. H. Brill. The morphology of weathering on historical glasses. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro Sper. del Vetro*, 6 :7–8, 2000.
- [3] J. Henderson. The raw materials of early glass production. *Oxford Journal of Archaeology*, 4(Sherratt 1972) :267–291, 1985.
- [4] A. Neri and C. Merret (traducteur). *The world's most famous book on glassmaking (The Art of Glass)*. The Society of Glass Technology, Sheffield, 2001.
- [5] R. H. Brill. Crizzling - A Problem in Glass Conservation. In *Conservation in Archeology and the Applied Arts, Stockholm Congress 2-6 June 1975*, pages 121–124, London, 1975. International Institute for Conservation.
- [6] S. Fearn, D. S. McPhail, and V. Oakley. Investigation of the Corrosion of Seventeen-Century Façon De Venise Glass Using Advanced Surface Analysis Techniques. In *Annales du 16e congrès de l'association internationale pour l'histoire du verre, Londres, 7-13 septembre 2003*, pages 375–379, Nottingham, 2005. AIHV.
- [7] M. Verità. L'invenzione del cristallo muranese : una verifica analitica delle fonti storiche. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 15 :17–29, 1985.
- [8] M. Verità and S. Zecchin. Thousand years of Venetian glass : the evolution of chemical composition from the origins to the 18th century. In K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen, and L. Van't dack, editors, *Annales of the 17th AIHV Congress*, pages 602–613, Antwerp, 2009. University press Antwerp.
- [9] M. Verità. Venetian soda glass. In J. A., editor, *Modern Methods fo Analysing Archeological and Historical Glass*, pages 515–533. West Sussex, Chichester, wiley edition, 2013.
- [10] I. Biron. *Émaux sur Métal – du IXe au XIXe Siècle. Histoire, Technique et Matériaux*. Faton edition, 2015.





## Annexe B

# Rayons cationiques

Atome	Electro - négativité	Charge ionique	Rayon ionique effectif (Å °)					
			Coordinance					
			4	6	8	9	10	12
Al	1.61	+3	0.39	0.54				
Ca	1.0	+2		1	1.12		1.23	1.34
Cu	1.9	+2	0.57	0.73				
K	0.82	+1	1.37	1.38	1.51			1.64
Mg	1.31	+2	0.57	0.72	0.89			
Mn	1.55	+2	0.66	0.83	0.96			
Mn		+3		0.58				
Na	0.93	+1	0.99	1.02	1.18	1.24		1.39
Si	1.92	+4	0.26	0.40				
Zn	1.65	+2	0.60	0.74	0.90			

Tableau B.1 – Rayons cationiques en fonction de la charge et de la coordinnence. D'après W.M. Haynes, Handbook of Chemistry and Physics, 91st edition, 2010.

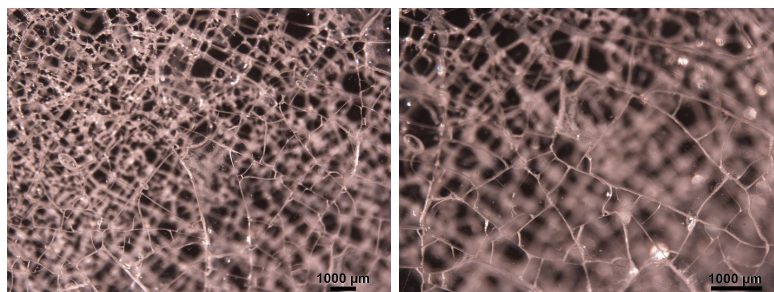


## Annexe C

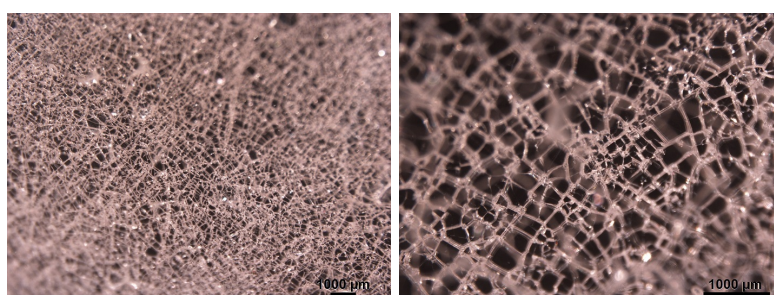
# Caractérisation des objets en verre du patrimoine à la loupe binoculaire

ANNEXE C. CARACTÉRISATION DES OBJETS EN VERRE DU PATRIMOINE À LA LOUPE BINOCULAIRE

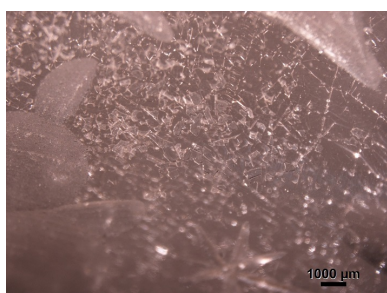
---



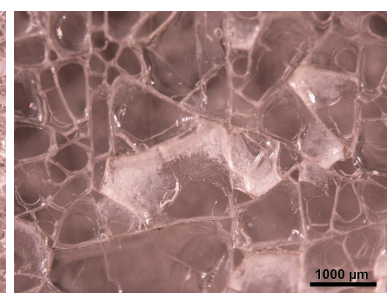
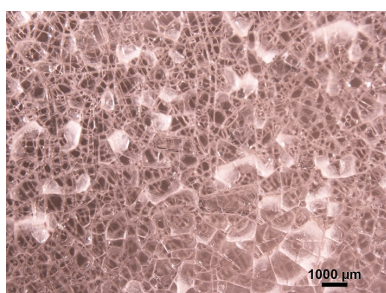
(a) AD1 - surface (face externe)



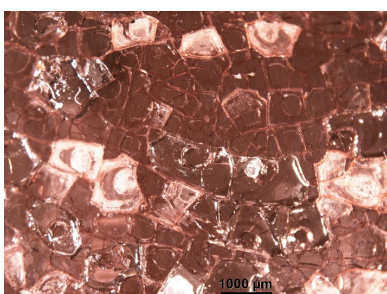
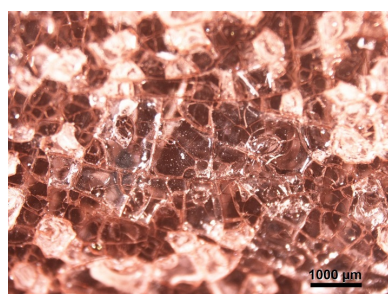
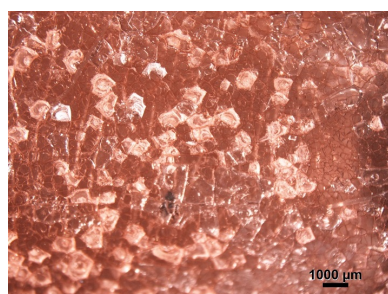
(b) AD1 - surface (face interne)



(c) AD2



(d) AD4 - surface



(e) AD3 - surface

FIGURE C.1 – Caractérisation des objets anciens repérés par **AD1**, **AD2**, **AD3** et **AD4** (cf tableau 2.1, p. 45) à la loupe binoculaire. (©C2RMF, F. Alloteau)



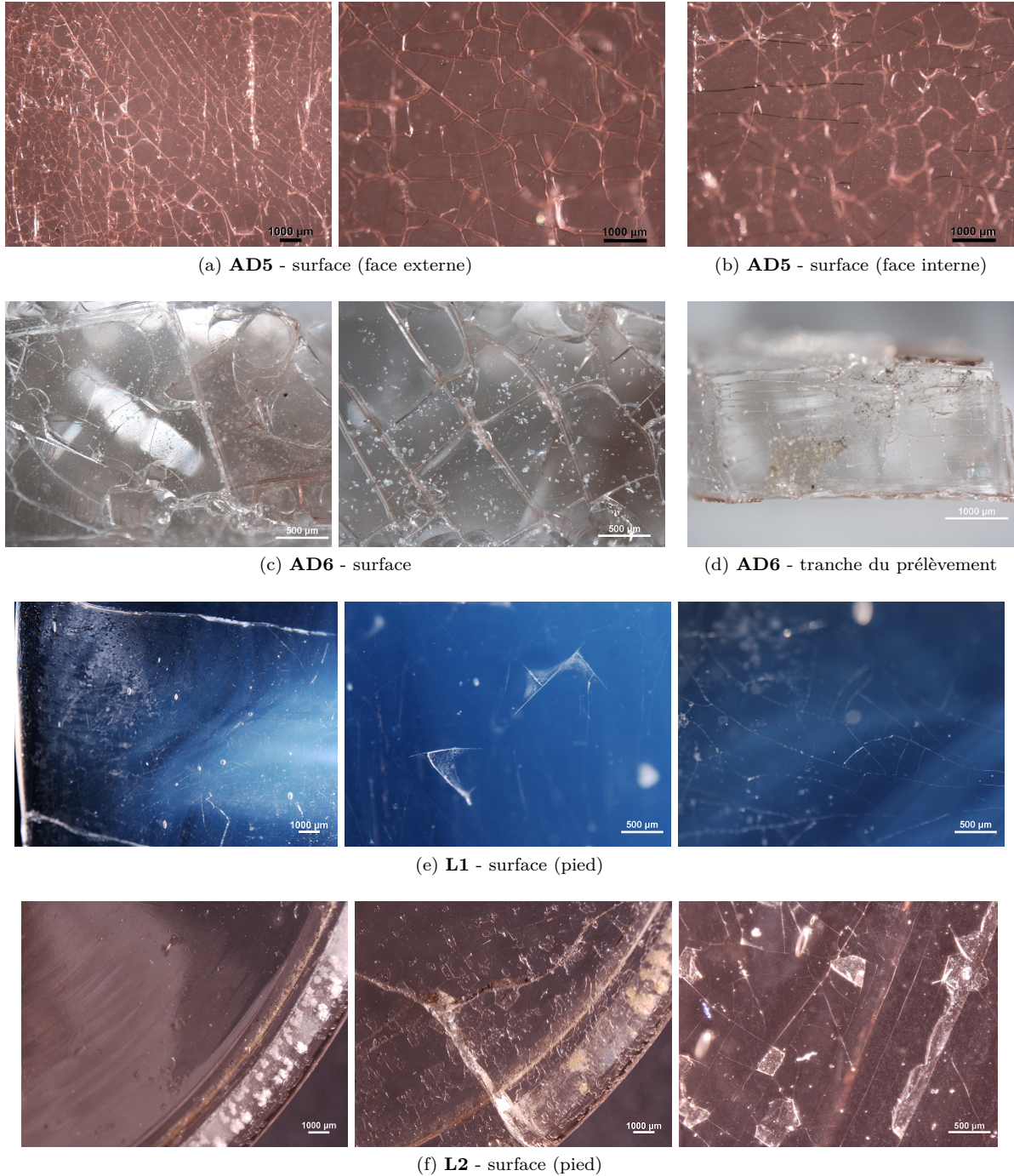
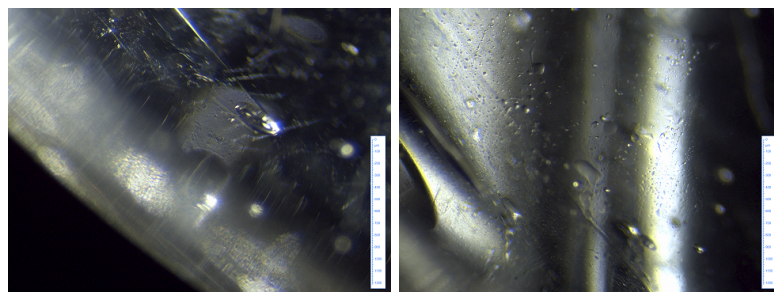


FIGURE C.2 – Caractérisation des objets anciens repérés par **AD5**, **AD6**, **L1** et **L2** (cf tableau 2.1, p. 45) à la loupe binoculaire. (©C2RMF, F. Alloteau)



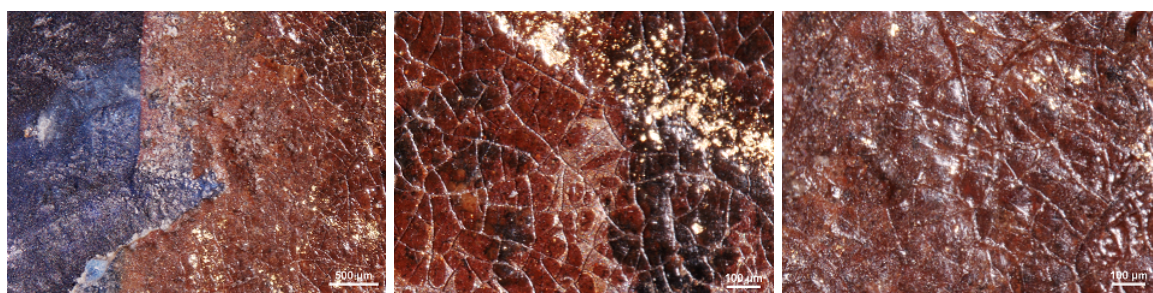
ANNEXE C. CARACTÉRISATION DES OBJETS EN VERRE DU PATRIMOINE À LA LOUPE BINOCULAIRE



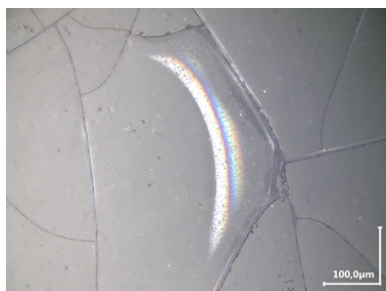
(a) L3 - surface



(b) L4 - surface



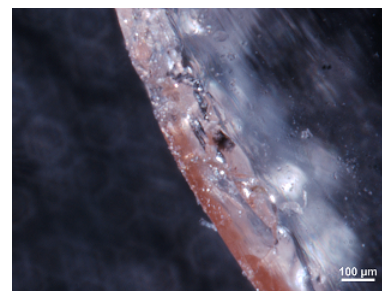
(c) L4 -surface



(d) C1 - surface



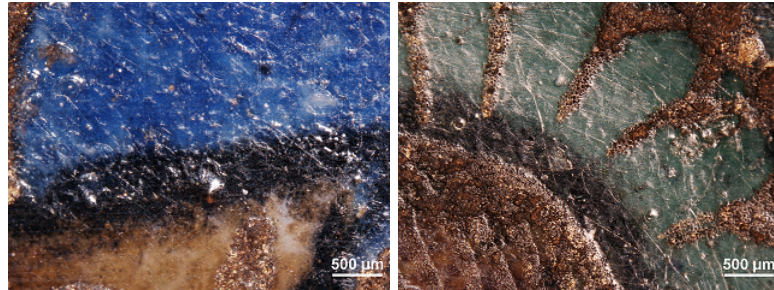
(e) M1 - surface d'un prélèvement



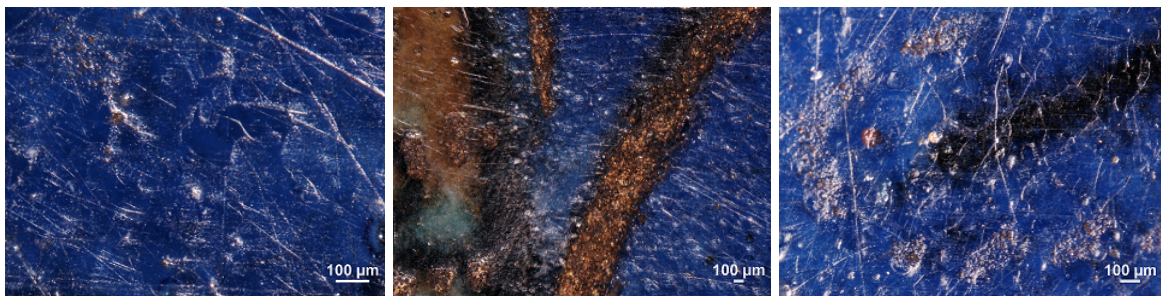
(f) M1 - tranche d'un prélèvement

FIGURE C.3 – Caractérisation des objets anciens repérés par **L3**, **L4**, **C1** et **M1** (cf tableau 2.1, p. 45) à la loupe binoculaire. (©C2RMF, F. Alloteau)





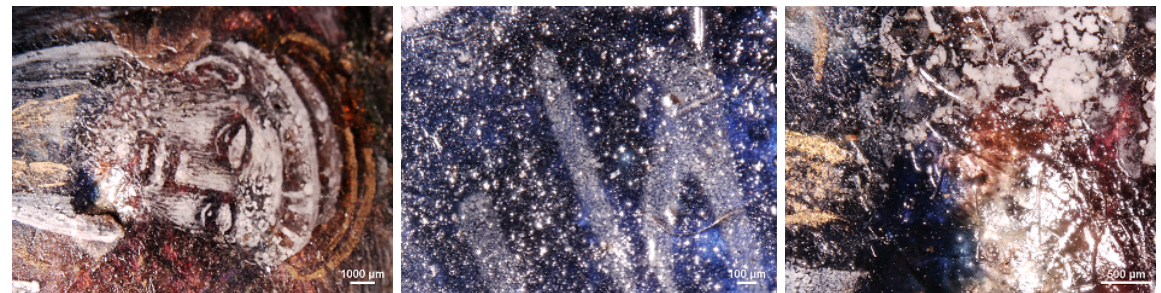
(a) **L5** - surface



(b) **L5** - surface



(c) **L6** - surface



(d) **L6** - surface

FIGURE C.4 – Caractérisation des objets anciens repérés par **L5** et **L6** (cf tableau 2.1, p. 45) à la loupe binoculaire. (©C2RMF, F. Alloteau)





## Annexe D

# Relevé hygrométrique sur une année (mars 2015 - février 2016)

	HR < 30 %	30 % ≤ HR ≤ 44 %	44 % < HR < 60 %	HR ≥ 60 %
	Nombre de jours			
Mars 15	17.7	12.7	0.6	0
Avril 15	4.8	19.5	5.7	0
Mai 15	2.2	18.9	9.9	0
Juin 15	0	13.5	16.5	0
Juillet 15	0	12.7	17.4	0.9
Août 15	0	13	16.4	1.6
Septembre 15	0	13.5	14.1	2.4
Octobre 15	2.5	19.8	6.2	2.5
Novembre 15	4.5	19.2	6.3	0
Décembre 15	0.3	27.6	3.1	0
Janvier 16	5.6	23.2	2.2	0
Février 16	17.7	9.6	1.7	0
Total	55.3	203.2	100.1	7.4
	15.1 %	55.5 %	27.4 %	2.0 %

Tableau D.1 – Dispersion hygrométrique mensuelle de l’environnement de conservation des échantillons sur une année, décrite par plage d’humidité relative (% HR) et rapportée en nombre de jours. La plage d’humidité colorée correspond aux limites extrêmes d’hygrométrie préconisées pour la conservation des œuvres en verre en musée.



## Annexe E

# Variations de la profondeur d'analyse en fonction de la source excitatrice

### EDX

kV	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
10	1	1	1	1	1	0.8	0.8
15	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.2	1.2

Tableau E.1 – Profondeurs d'analyse EDX par éléments ( $\mu\text{m}$ ) évaluées pour différentes tensions d'accélération (7 / 10 / 15 kV) pour le verre **A** à partir de la fonction  $\phi(\rho z)$  obtenue à l'aide du logiciel STRATAGEM

Spectroscopies pour la quantification du zinc

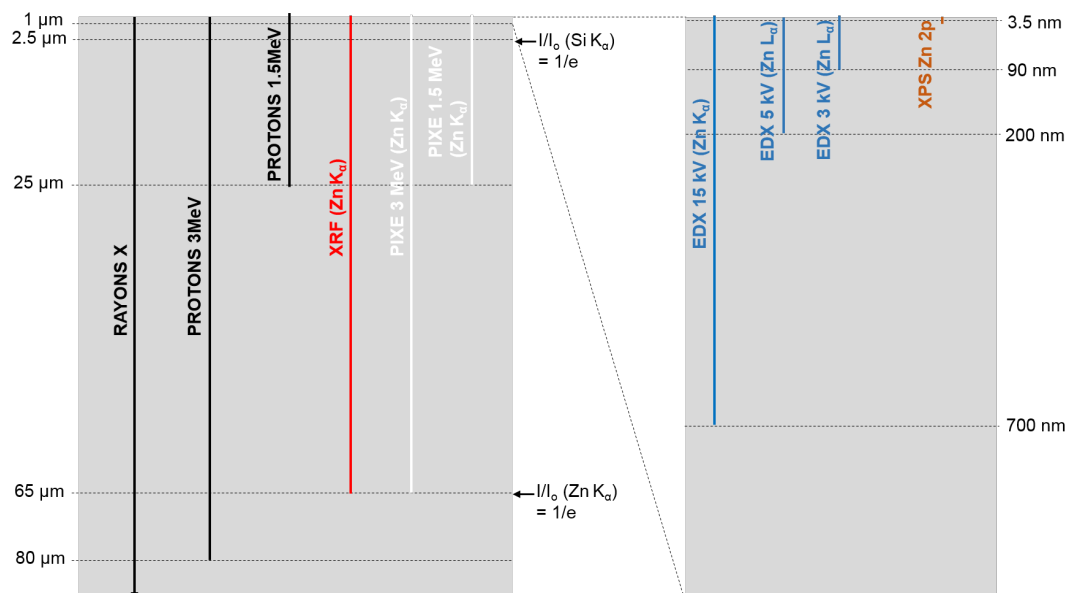


FIGURE E.1 – Comparatif des épaisseurs analysées (élément zinc) selon la technique spectroscopique. Épaisseur évaluée avec le verre **A**.

La profondeur de pénétration des protons dans notre matrice en fonction de leur énergie est évaluée à l'aide du logiciel SRIM\*. Les profondeurs d'analyse sont évaluées par élément pour un rapport  $I/I_0$  (intensité des photons X de fluorescence absorbés par la matrice / intensité initiale du signal de fluorescence) de  $1/e$ .

$$\frac{I(z)}{I_0} = \exp(-\rho\nu z) \cos \theta \tag{E.1}$$

avec

$\rho$  la masse volumique de l'échantillon

$\nu$  le coefficient d'absorption massique

$\theta$  l'angle faisceau-détecteur ( $\theta = 50^\circ$ )

Les coefficients d'absorption massique  $\nu$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) par éléments et par raies d'émission sont calculés à l'aide du logiciel Gucca à partir des pourcentages massiques élémentaires de la matrice. Nous vérifions qu'ils varient très peu avec la composition de la matrice verrière.

\*, <http://srim.org/>

## Annexe F

# Cinétiques de dissolution des verres répliques en eau pure

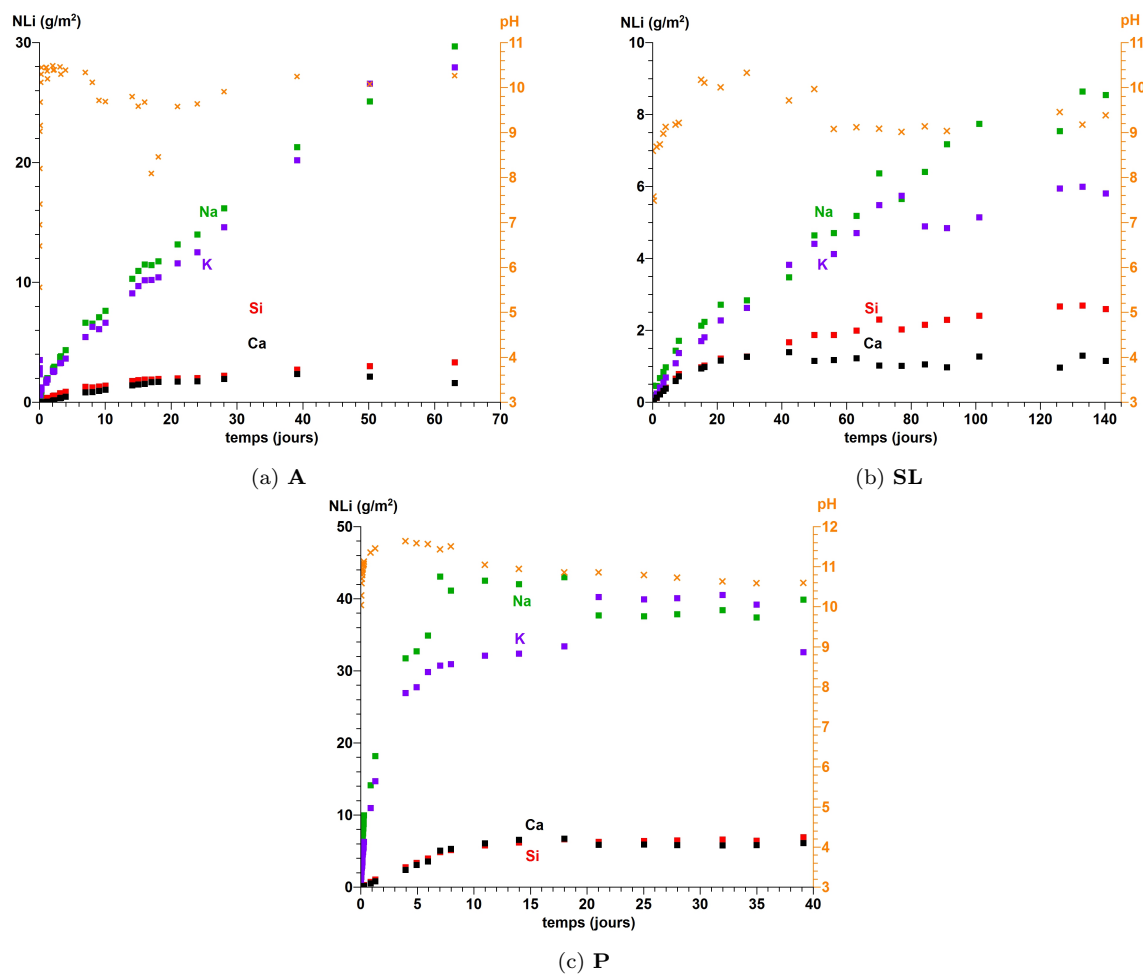


FIGURE F.1 – Cinétiques de dissolution des poudres de verre réplique en eau milliQ (80 °C,  $S/V \simeq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ).

## Annexe G

# Signatures Raman de références

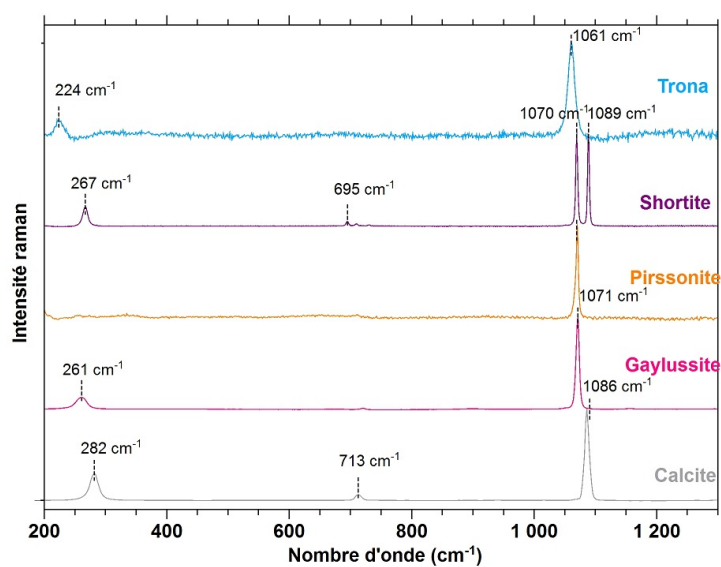


FIGURE G.1 – Spectres Raman de quelques références de carbonates (ID base ruff) : Trona (R050228)  $\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3)2\text{H}_2\text{O}$ , Shortite (R040184)  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2$ , Pirssonite (R070192)  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_22\text{H}_2\text{O}$ , Gaylussite (R040146)  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_25\text{H}_2\text{O}$ , Calcite (R040070)  $\text{CaCO}_3$ .

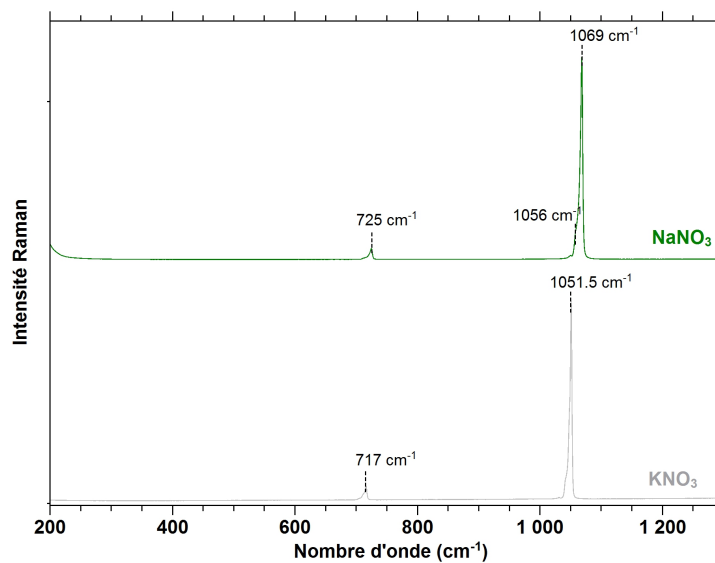


FIGURE G.2 – Spectres Raman du nitrate de sodium et du nitrate de potassium (ID base ruff) : Niter (R090001)  $\text{KNO}_3$ , Nitratine (R050394)  $\text{NaNO}_3$ .

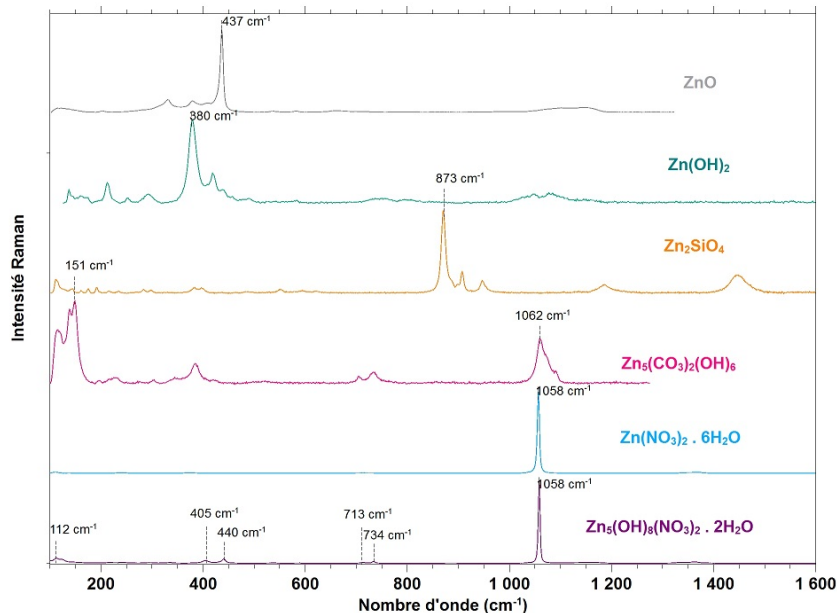


FIGURE G.3 – Spectres Raman obtenus à partir de nos composés de référence au zinc ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  et  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont des produits commerciaux ; les poudres  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ont été synthétisées au laboratoire.



## Annexe H

# Spectres Raman des poudres de verre altérées en eau pure à 80°C

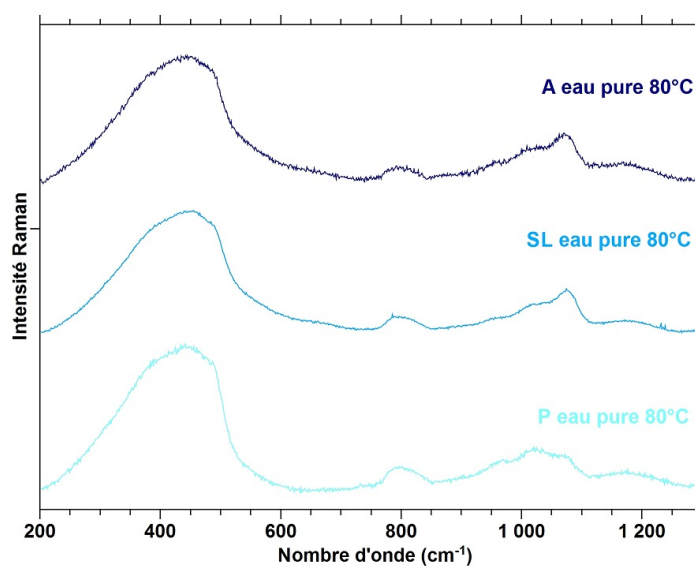


FIGURE H.1 – Spectres Raman des poudres de verre **A**, **SL** et **P** altérées en eau pure à 80 °C ( $S/V \simeq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres sont normalisés à l'aire sous les courbes.



## Annexe I

# Spectres RMN MAS $^{27}\text{Al}$ des poudres de verre saines et vieilles

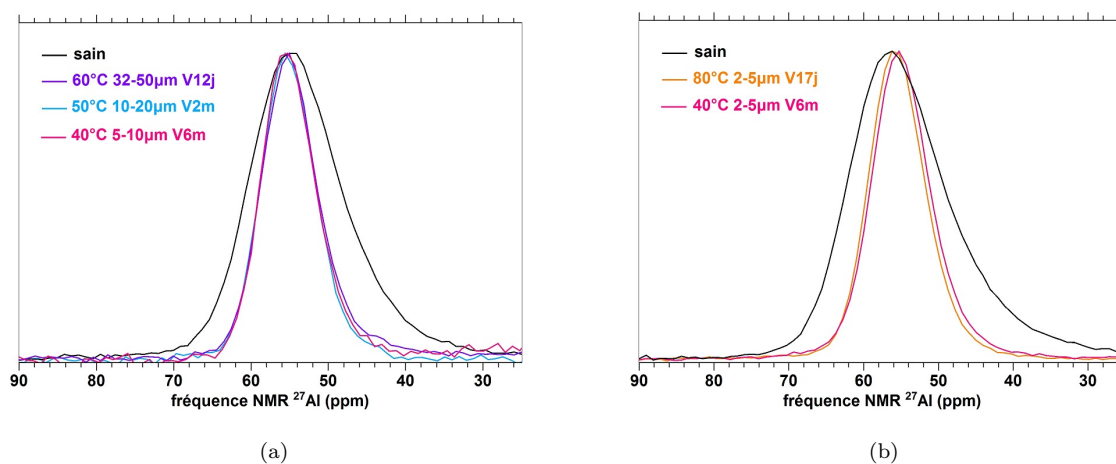


FIGURE I.1 – Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des poudres de verre saines et altérées « à cœur » (a) verre **A** vieilli à 40 °C durant 6 mois (granulométrie 5-10  $\mu\text{m}$ ) (b) verre **SL** vieilli à 80 °C ou 40 °C, durant 17 j ou 6 mois respectivement (granulométrie 2-5  $\mu\text{m}$ ). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.



## Annexe J

# Profils Tof-SIMS des plaquettes de verre SL et P fraîchement polies

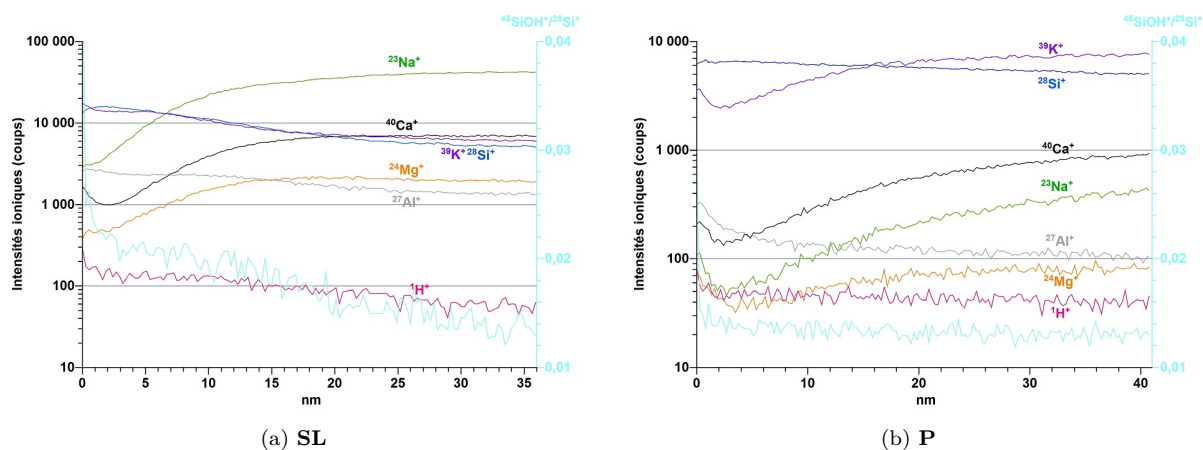


FIGURE J.1 – Profils Tof-SIMS des plaquettes de verre **SL** et **P** saines (après leur polissage mécanique).



## Annexe K

Évaluations de la proportion des différentes unités  $Q^n$  au sein des verres SL et P

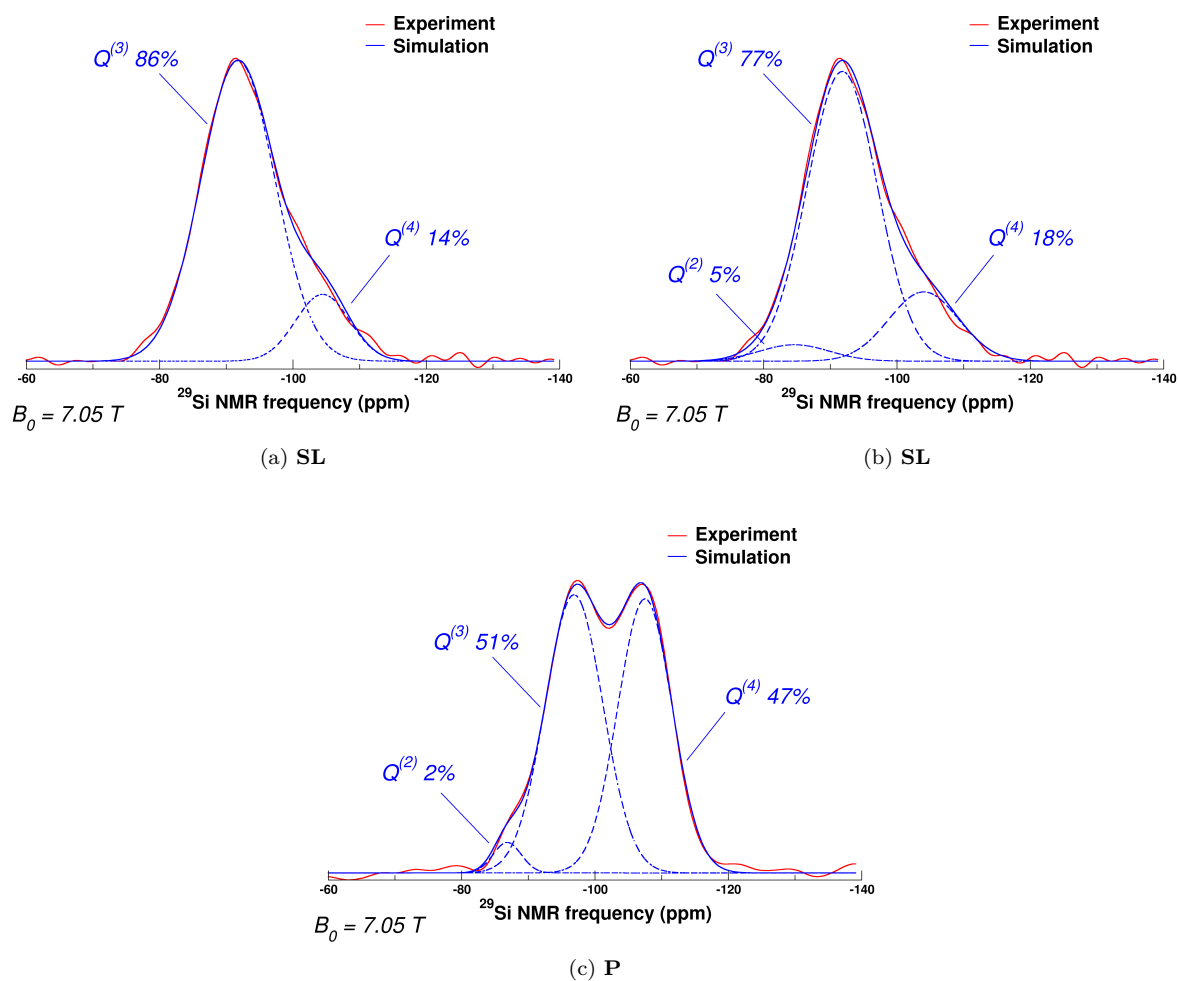


FIGURE K.1 – Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  du verre sain (a), (b) **SL** (MAS) et (c) **P** (CPMG), expérimental (ligne pleine) et modélisé (ligne en pointillé) pour sa décomposition en unités  $Q^n$ .



## Annexe L

# Influence d'une étape d'immersion sur la reprise de l'altération - État de surface des plaquettes de verre A et P

ANNEXE L. INFLUENCE D'UNE ÉTAPE D'IMMERSION SUR LA REPRISE DE L'ALTÉRATION

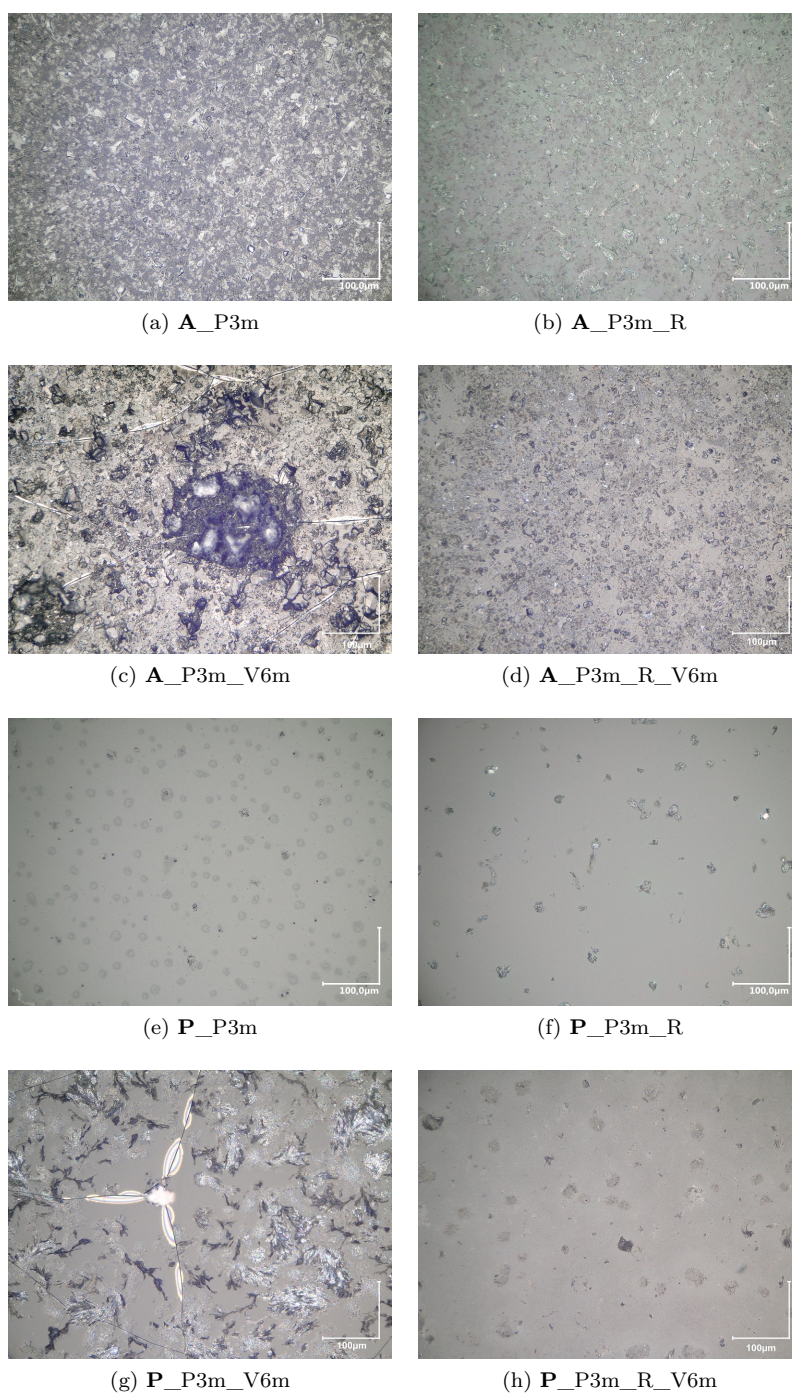


FIGURE L.1 – Effet d’une immersion en eau milliQ des plaquettes pré-altérées **A** et **P** sur leur état de surface avant et après la reprise de l’altération. Vieillessement accéléré à 40 °C, 85 % (HR), pré-altération durant 3 mois, immersion en eau milliQ durant 5 minutes, reprise de l’altération durant 6 mois (boîte hermétique avec une solution saline KCl). Images obtenues au microscope optique.

©C2RMF, F. Alloteau

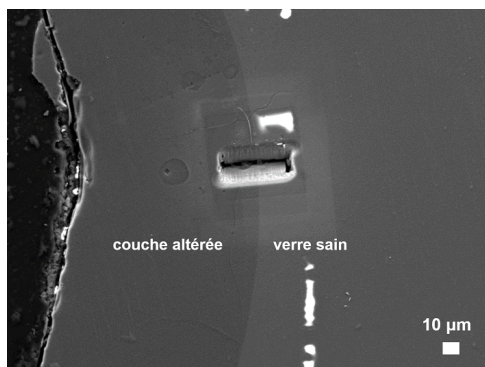
## Annexe M

# Lame FIB réalisée à partir d'un prélèvement du verre de la Margeride (M1) sur la tranche et son observation au MET

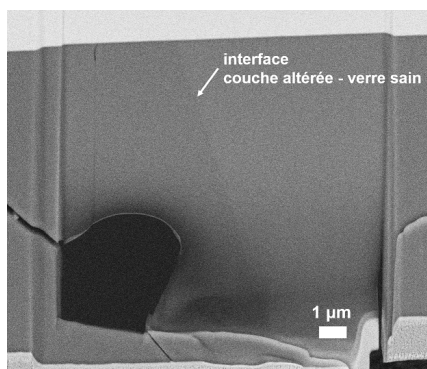
Une lame FIB est réalisée à partir d'un prélèvement du verre de la Margeride (M1), enrobé et poli sur la tranche. Nous reportons ci-après quelques images de la lame, obtenues au MEB ou au MET.

ANNEXE M. OBSERVATION AU MET D'UN PRÉLÈVEMENT DU VERRE DE LA MARGERIDE (M1)

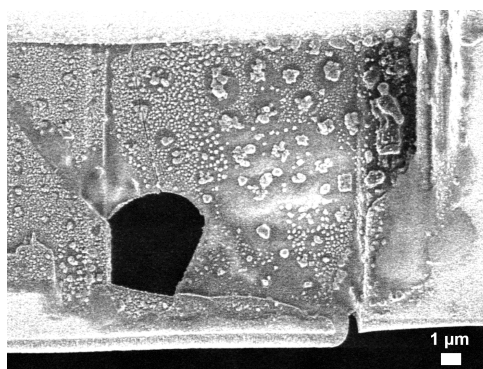
---



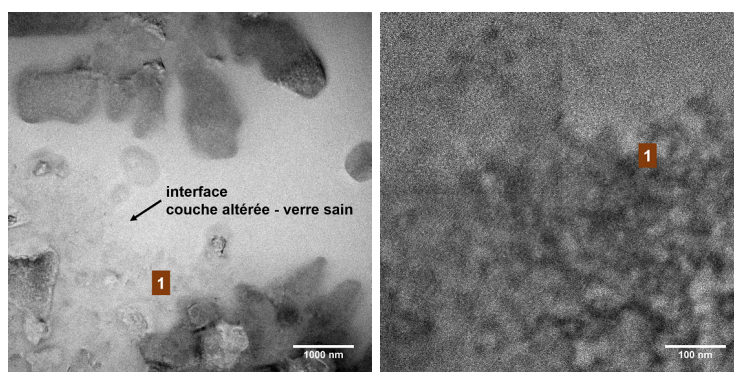
(a) tranche du prélèvement après la découpe FIB



(b) lame FIB immédiatement après la découpe



(c) lame FIB après son observation au MET



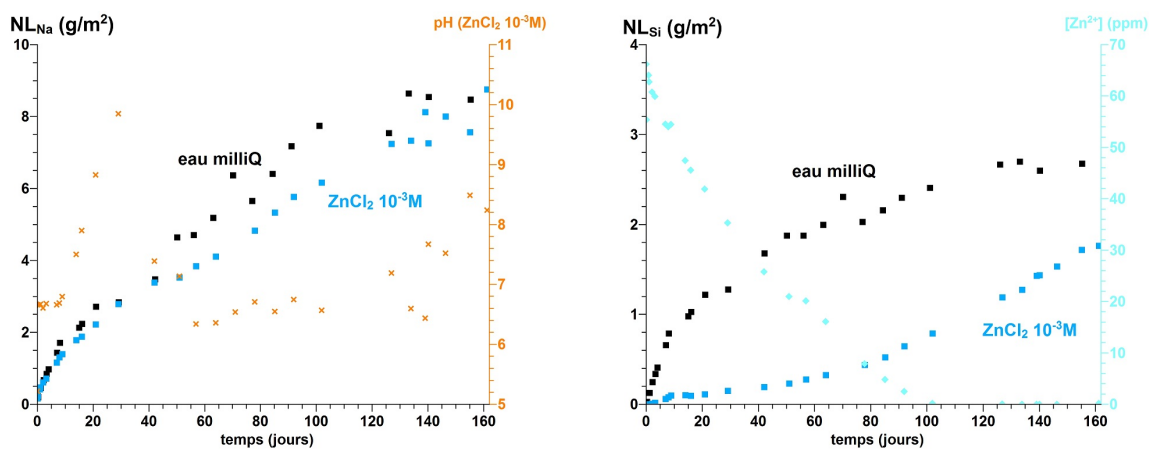
(d) observation MET

FIGURE M.1 – (a), (b) et (c) observation au MEB (électrons secondaires) ((a) et (c) ©C2RMF, F. Alloteau, (b) ©IEMN, D. Troadec). (d) observation au MET (STEM) (©IMPMP, N. Menguy)

## Annexe N

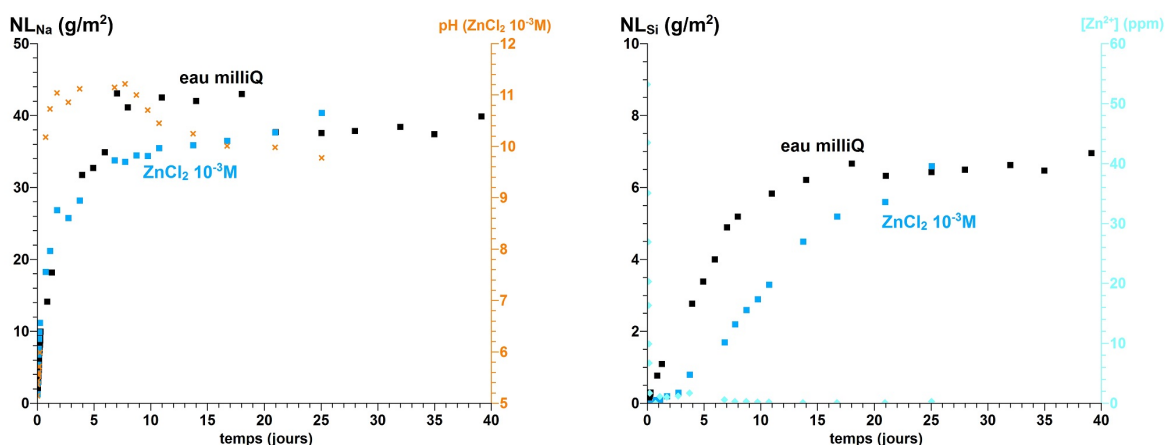
# Cinétiques de dissolution des verres répliques SL et P en solution de $\text{ZnCl}_2$

ANNEXE N. CINÉTIQUES DE DISSOLUTION DES VERRES RÉPLIQUES SL ET P EN SOLUTION DE  $ZnCl_2$  À 80°C



(a) verre **SL** -  $NL_{Na}$

(b) verre **SL** -  $NL_{Si}$



(c) verre **P** -  $NL_{Na}$

(d) verre **P** -  $NL_{Si}$

FIGURE N.1 – Effet de la présence de chlorure de zinc dans la solution d’altération ( $10^{-3}M$  initialement) sur le départ en solution des éléments sodium et silicium du verre pour les compositions **SL** et **P** (altérations effectuées à 80 °C,  $S/V \simeq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Les résultats sont reportés en pertes de masse normalisées pour les éléments Na et Si ( $NL_{Na}$  et  $NL_{Si}$  en g/m<sup>2</sup>). Sur l’axe de droite sont reportés le pH de la solution d’altération (graphiques de gauche) ou la concentration en ions  $Zn^{2+}$  dans la solution d’altération (graphiques de droite).

## Annexe O

Article : New insight into  
atmospheric alteration of alkali-lime  
silicate glasses





## New insight into atmospheric alteration of alkali-lime silicate glasses



Fanny Alloteau<sup>a,b,\*</sup>, Patrice Lehuédé<sup>a,b</sup>, Odile Majérus<sup>a,b</sup>, Isabelle Biron<sup>a,b</sup>, Anaïs Dervanian<sup>a,b</sup>, Thibault Charpentier<sup>c</sup>, Daniel Caurant<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75005 Paris, France

<sup>b</sup> Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75001 Paris, France

<sup>c</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

- A. Glass
- B. EDX
- C. Amorphous structures
- C. Atmospheric corrosion

### ABSTRACT

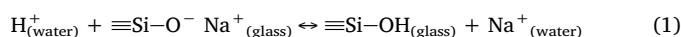
A mixed alkali lime silicate glass altered in atmospheric conditions (80 °C/85%RH, Relative Humidity) for various lengths of time was characterized at all scales. The altered glass forms a hydrated solid phase bearing about 10 wt% of H<sub>2</sub>O in the form of Si-OH groups and molecular water. No alkali depletion was observed after ageing tests. Structural results from <sup>1</sup>H, <sup>23</sup>Na and <sup>29</sup>Si MAS NMR point out the close proximity of Si-OH, H<sub>2</sub>O and Na<sup>+</sup> species. This study gives new insight into the mechanisms of the atmospheric alteration, essential to conservation strategies in industry and cultural heritage.

### 1. Introduction

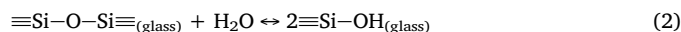
Alteration of multicomponent silicate glasses under atmosphere (referred to as atmospheric alteration) has been reported for several decades, in particular stained glasses and ancient glass objects represent very long-term examples [1–3]. Industrials as well as cultural heritage curators also have to deal with short-term atmospheric alteration [4–8]. For instance, active deterioration is observed on the surface of numerous glass objects stored in museum collections, through macroscopic manifestations mainly like white salt deposit, weeping, crizzling, resulting on a loss of transparency and material disintegration [2,3,9–11]. It is now well known that moisture is the main contacting medium responsible for atmospheric alteration. At first water molecules physisorb on glass surface adsorption sites which highly depend on the surface state [12]. Physisorbed water molecules then break surface chemical bonds to form a hydroxylated surface on which water molecules can be adsorbed on some layers. The number of water molecule layers on surface rises with the relative humidity [13]. Then the penetration of water molecules into the silicate network is responsible for the glass degradation, but the underlying mechanisms are not well understood yet probably because of the diversity of the parameters involved. These parameters can be intrinsic to the glass: silicate glass composition (principally the nature and content of alkali ions known as network modifiers, of alkaline earth ions known as network stabilizers, and of minor oxides such as alumina), process of fabrication, surface state and strains. Extrinsic parameters such as temperature and relative humidity (RH) [3,14,15], atmosphere gas and

pollutants [15,16] also play an important role.

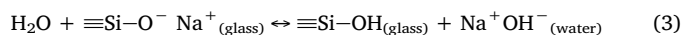
Although our concern is the alteration of glasses in atmospheric conditions, in literature the most studied phenomenon is the alteration of glasses in immersion conditions in water, or aqueous alteration (notably in the field of nuclear waste containment glasses [17]). During aqueous alteration, the elementary steps of water penetration into the silicate network are [18–20]: (i) the diffusion of water molecules as intact species through the voids of the glass network, (ii) an ion-exchange process between alkali ions of the glass and hydrogen bearing species from the solution (H<sup>+</sup> or H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) which occurs preferentially in acidic conditions:



(iii) the hydrolysis of the silicate network, that is strongly catalyzed at basic pH (> 9):



Another mechanism (iv) referred to as diffusion of water molecules followed by immobilization at the non-bridging oxygen atoms has also been proposed [21] and involves the dissociation of molecular water on the non-bridging oxygen sites by acid-base reaction:



The predominance of one or the other among these reaction steps is highly dependent on the glass composition and on the pH and temperature of the aqueous media in contact [20,22].

With respect to aqueous alteration, glass atmospheric alteration

\* Corresponding author at: Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75005 Paris, France.  
E-mail address: [fanny.alloteau@chimie-paristech.fr](mailto:fanny.alloteau@chimie-paristech.fr) (F. Alloteau).



involves different parameters and exhibits different macroscopic manifestations. Of great importance, surface defaults (dust, scratch, cracks, alteration products) can greatly modify the attack conditions under atmosphere: liquid water can locally collect by capillarity and its pH then increases due to Reactions (1) or (3), that promotes heterogeneous alteration and pits [3,23–25]. Symptomatic manifestations are the appearance of alkali salts, reported as the first macroscopic manifestation, and crizzling of the glass surface [2,9]. Visible crizzling, known as ‘developed crizzling’, occurs after a period of invisible crizzling, called ‘incipient crizzling’. Incipient crizzling refers to hydration of the glass surface and sub-surface accompanied with the formation of unopened cracks that appear as very fine threads to the unaided eyes. Developed crizzling happens as a second step, probably when the glass hydration has reached a certain level [9,11]. Very few studies deal with the structure of the hydrated glass layer, the dependency of the alteration kinetics on compositional, temperature and humidity parameters, and more generally the mechanisms of atmospheric alteration.

In this paper, we focus on atmospheric alteration under indoor atmosphere when the climatic conditions prevent any water runoff on glass surface and in a neutral atmosphere (without any acidic pollutants). This situation corresponds to the simplest conditions to study the mechanisms and represents as well the best monitored museum conditions. The study of this atmospheric alteration process is made difficult because of its relatively low kinetics under ambient temperature. Moreover few ancient glasses preserved in air with known period of fabrication are available, and their storage conditions over time are never known. Therefore, ageing tests at high temperature and relative humidity (80 °C, 85% RH) in climatic chamber have been performed on glass replicas representative of chemically unstable ancient glass objects (high alkali and low lime content). With the objective to get a better understanding of the atmospheric alteration mechanisms, attention was focused on the chemical composition, morphological and structural evolution of the altered surface layer, during as well as after the ageing tests. The variety of the analysis tools and the particular attention paid on the preparation of altered samples before the analysis allowed us to precisely describe the composition and the structure of the hydrated layer. These results provide new insight into atmospheric alteration phenomena.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Sample preparation

One replica A, a mixed alkali (Na, K) lime silicate glass representative of one sort of chemically unstable ancient glass was studied (enamels on metal from the late Middle-Age and Renaissance period, and glass objects from 19th century) [26]. Glass A was fabricated by Saint-Gobain Recherche (France) by melting the mixture of reagent grade powders at 1450 °C for 2 h, annealing the casted block at 560 °C and then cooling down slowly for 1 h to relieve stresses and enable cutting. The composition was checked by Particle-induced X-ray emission analysis (PIXE) and is very close to the as-batched composition: (wt%) SiO<sub>2</sub> 71%, Na<sub>2</sub>O 11%, K<sub>2</sub>O 11%, CaO 5%, MgO 1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%.

Samples were cut into plates (1 × 1 × 0.3 cm<sup>3</sup>) and polished on one face up to 1 μm by means of cerium oxide powder in aqueous solution. In this study the repeatable polishing procedure was chosen to minimize glass surface heterogeneities prior to the ageing tests and to perform surface analysis techniques that require as much as possible flat and smooth surfaces. Shortly before the ageing tests, glass plates were carefully cleaned with sodium dodecyl sulfate (SDS) 1 M to remove organic dirt, rinsed with milliQ water and then ultrasonically cleaned in ethanol during 10 min. Samples were then dried during 5 s with an air flux (T ≤ 40 °C). SIMS analysis conducted on glass plates after these preparation steps and before atmospheric alteration tests showed an outermost surface layer of about 30 nm that is partially

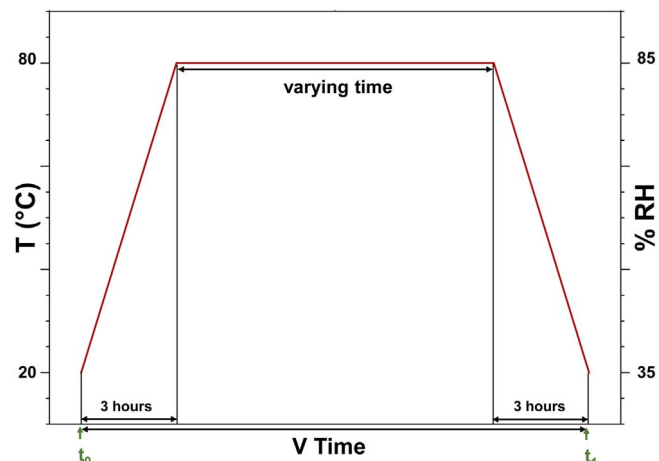


Fig. 1. Accelerated ageing program in climatic chamber (V test). Time noted  $t_0$  refers to the beginning of the V test, time noted  $t_1$  to its end.

alkali depleted.

Glass powders A were also prepared for structural studies: glass was crushed and sieved to recover the 32–50 μm, 80–125 μm and 125–180 μm size fractions. Powders were rinsed several times in ethanol then acetone under ultrasonic agitation in order to remove small particles stuck on the grain surface. Afterwards, the size homogeneity was checked under a binocular magnifier. The specific surface area was measured by the BET method, using a Belsorp Max analyser with krypton as adsorbing gas (280 ± 2 cm<sup>2</sup>/g, 410 ± 5 cm<sup>2</sup>/g and 1200 ± 100 cm<sup>2</sup>/g for the powder fractions of 125–180, 80–125 and 32–50 μm respectively).

### 2.2. Ageing tests

Glass plates and glass powders were submitted to an accelerated ageing test in climatic chamber at 80 °C and 85% RH for various time periods from 6 h to 144 h. These tests are noted V or V × h tests with × the total duration in hours, including the ramps (Fig. 1). Glass plates were put horizontally with the polished face upwards, and powder was scattered on Teflon dishes. The operation of the climatic chamber was chosen to prevent from any liquid water flow on the samples during the heating ramp, the temperature and humidity dwell, and the cooling ramp. At every time of the test program, the relative humidity was kept below or equal to 85% RH, by adjusting the vapor pressure in the chamber according to the temperature and % RH set value, thanks to a water bath maintained at the dew point temperature, and a psychrometric measurement of the vapor content in the chamber. We have checked that temperature and relative humidity were close to the set values at samples position by using external sensors (MadgeTech data logger). The sealing of the climatic chamber prevented any air exchange with the outdoor. The quantity of CO<sub>2</sub> in the chamber (not renewed during a V test) was estimated at about 10<sup>-3</sup> mol. In this paper, time noted  $t_0$  refers to the beginning of the V test, while time noted  $t_1$  refers to its end (Fig. 1). At  $t_1$ , altered glass plates were left in laboratory atmosphere at room temperature and a special attention was paid to protect glass plates from dusts. Temperature and RH variations in laboratory were checked with a MadgeTech data logger (average temperature: 21.7 °C; average RH: 36.2%). Altered glass powders were not put in the atmosphere of the laboratory but they were kept in Eppendorf tubes stored in desiccators until their characterization, to limit interaction with the atmosphere.

### 3. Characterization

#### 3.1. Morphological studies

The polished face of glass plates was systematically observed before the V test (time  $t_0$ ) and immediately after the V test (time  $t_1$ ), using a binocular magnifier and an optical microscope with a NIKON DS-U3 equipment.

After the time  $t_1$ , the glass plates were kept for 6 months under ambient atmosphere (average temperature: 21.7 °C; average RH: 36.2% as stated above). During this time period, they showed deterioration of the glass surface, notably with the progressive appearance of salts. Therefore, optical microscopy observations were carried out several times after  $t_1$  throughout the six months period of stay in the atmosphere of the laboratory. Furthermore, observations with a Field Electron Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM, JEOL 7800F) were repeated at different times after  $t_1$  on dedicated glass plates (different plates were Pt-coated and analyzed each time). To limit the charge effects on surface, a platinum layer of about 1 nm was deposited to make the glass surface conductive whereas moderate accelerating tensions were used (2–15 kV). For the platinum layer deposition and the SEM observation, samples were submitted to a vacuum of about 1 Pa and  $5.10^{-5}$  Pa respectively. It is important to notice that the glass plates were not rinsed before this morphological characterization.

#### 3.2. Chemical composition studies

##### 3.2.1. EDX

At the same time as SEM observations, EDX analysis were carried out on the non-rinsed glass plates, using a BRUKER Quantax 400 system. Both the alteration products (crystals) and the glass itself (outside any defect or crystal) were analyzed. For more accurate analysis, a polished, cleaned and non-altered glass plate of same composition was systematically used as a standard (treatment of the peak areas for O K $\alpha$ , Na K $\alpha$ , Al K $\alpha$ , Si K $\alpha$ , Mg K $\alpha$ , K K $\alpha$  and Ca K $\alpha$ ). Analysis were repeated on three similar zones for an averaging. Several accelerating tensions were used (7, 10 and 15 kV) to vary the analyzed depth from about 0.6  $\mu\text{m}$  to 1.4  $\mu\text{m}$  (Table 1) and possibly detect concentration gradients in depth. The intensity of the electronic current was 1 nA in order of magnitude, and systematically a surface area of a few  $\mu\text{m}^2$  has been analyzed to prevent from alkali migration under the electronic beam.

Matrix effects were taken into account by using the Phi-Rho-Z correction with STRATAGEM data processing software from SAMx Company. Carbon contamination from the atmosphere was always detected but by modeling the stack with a carbon layer (of thickness estimated from the C K $\alpha$  signal intensity) the negligible effect of the carbon contamination was checked.

##### 3.2.2. Tof-SIMS

Time of flight secondary ion mass spectrometry (Tof-SIMS) analysis were performed to evaluate the glass hydration thicknesses of glass plates that had undergone short V times (6 h, 12 h). Analysis were carried out with a Tof-SIMS V instrument (Ion-Tof company), using a  $\text{O}_2^+$  ion beam (2 keV, 100 nA) for in-depth abrasion, a  $\text{Bi}^+$  ion beam

Table 1

Analyzed depth ( $\mu\text{m}$ ) by EDX with the electron acceleration tension (7/10/15 kV) determined with the data processing software STRATAGEM (pristine glass A as matrix) for Ca, K, O, Si, Na, Mg and Al elements.

kV	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
10	1	1	1	1	1	0.8	0.8
15	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.2	1.2

(25 keV, 0.3 pA) for the analysis, and an unfocused electron beam of some eV for the charge neutralization. The crater was  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  in size and at its center the analysis zone was  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ . The sputtering rate was determined on an altered glass plate thanks to mechanical profilometry (0.35 nm/s) and considered constant on the whole analyzed depth.

##### 3.2.3. TGA

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a NETZCH STA449 F3 Jupiter equipment on pristine and aged glass powders, to measure the mass loss of water during heating. About 150 mg of powder were put in an alumina crucible and heated from 20 °C to 900 °C (10 °C/min) then cooled to room temperature with the same rate, under nitrogen flux. The TGA measurements were corrected for a baseline that was separately measured using an empty crucible.

### 3.3. Structural studies

#### 3.3.1. Raman spectroscopy

Raman spectra of pristine and altered glass plates and glass powders were collected with a Renishaw Invia Spectrometer equipped with a Leica optical microscope. The excitation wavelength was 633 nm (HeNe laser). We used a  $50\times$  objective lens with 0.85 numerical aperture and a laser power of about 8 mW at the sample. Spectra were recorded on the 200–1300  $\text{cm}^{-1}$  range in dispersive mode with a 1800 lines/mm grating and a CCD camera. Three accumulation cycles of 200 s were averaged. A third order polynomial baseline was subtracted from the spectra. The short-range structure of silicate glasses is described in terms of  $\text{Q}^n$  units, where n expresses the number of bridging oxygen atoms (BO) per  $\text{SiO}_4$  tetrahedron (Fig. 2). Each  $\text{Q}^n$  unit originates a specific bending and stretching Raman signal in the region between 300 and 700  $\text{cm}^{-1}$  and 900–1300  $\text{cm}^{-1}$  respectively, which is composition dependent [27–29].

#### 3.3.2. Solid-state NMR experiments

$^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{29}\text{Si}$  magic-angle spinning (MAS) NMR spectra of pristine and altered glass powders were collected on Bruker Avance I and Avance II spectrometers operating at magnetic fields of 7.02 T (300WB) and 11.72 T (500WB), respectively. To limit air exposure of

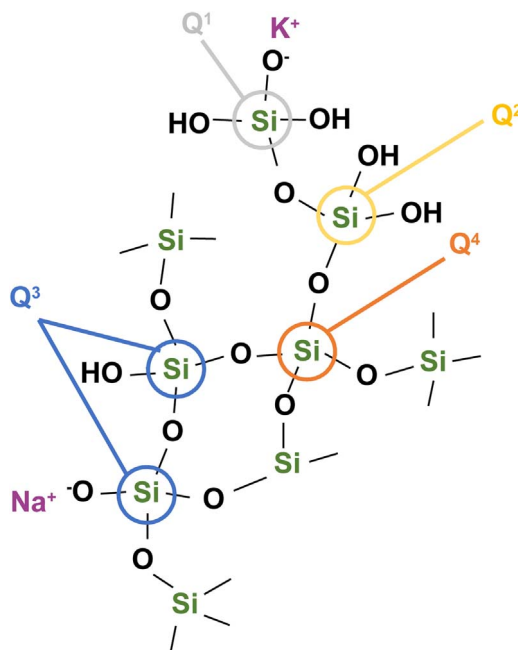


Fig. 2. Short-range structure of the hydrated silicate network in a (Na, K) silicate glass and  $\text{Q}^n$  description.

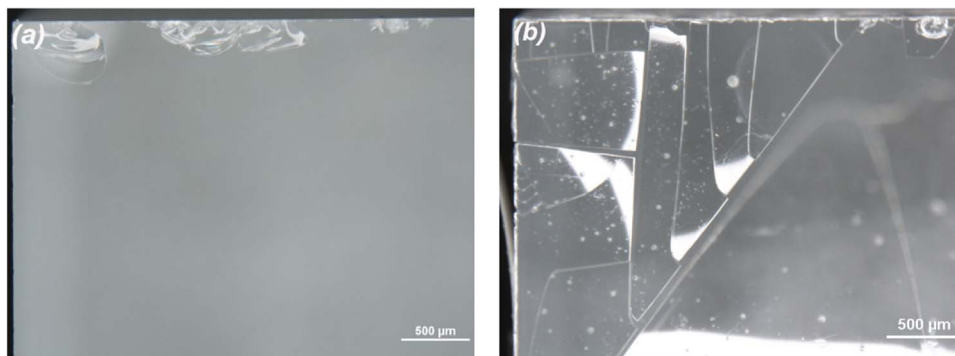


Fig. 3. Glass plates A surfaces at  $t_1$  after a V test (80 °C/85% RH) of 24 h (a) and 144 h (b) (binocular magnifier photographs).

altered glasses, samples were quickly packed in 4 mm outer diameter  $ZrO_2$  rotor, and spun from 10 kHz (7.02 T) to 12.5 kHz (11.72 T) using Bruker CPMAS probes. Sample mass in the rotor was about 100 mg.

$^1H$  spectra were acquired using the Hahn echo pulse sequence ( $90^\circ$ - $\tau$ - $180^\circ$ - $\tau$ -Acq) with a rotor-synchronized echo delay  $\tau$ . To characterize the  $^1H$  network connectivity,  $^1H$ - $^1H$  spin-diffusion exchange experiments ( $90^\circ$ - $t_1$ - $90^\circ$ - $t_{Exch}$ - $90^\circ$ -Acq) were carried out with a magnetization exchange time ( $t_{Exch}$ ) varying from 1 ms to 80 ms. Complete relaxation of the proton nuclear magnetization was obtained with a recycle delay of 1 s.  $^1H$  chemical shifts are referenced using an external tetrakis(trimethylsilyl)silane (TKS) sample at 0.2 ppm with respect to tetramethylsilane (TMS).

$^{29}Si$  MAS spectra were recorded with a recycle delay of 20 s (no change in lineshape were observed for longer delays).  $^{29}Si$  chemical shifts are also referenced with an external TKS sample ( $-9.9$  ppm for the most intense line relative to TMS).

$^{23}Na$  MAS NMR spectra were acquired using a single short non-selective pulse (1  $\mu s$ , tip angle  $20^\circ$ ) to obtain quantitative spectra, with a recycle delay of 1 s.  $^{23}Na$  chemical shifts are reported relative to a 1 M NaCl water solution.  $^1H \rightarrow ^{23}Na$  HETCOR spectra of aged powders were acquired with a contact time of 800  $\mu s$ .

### 3.4. Layer dissolution test

To evaluate how much of the altered layer dissolves, test was performed by immersing an aged glass plate at  $t_1$  in 10 mL of milliQ water at ambient temperature. Water was sampled and analyzed at different times from the beginning of the immersion experiment (5 min, 6 h and 21 h) by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP – AES) with a Thermo Fisher iCAP 6000 equipment to quantify dissolved glass elements Na, Si, K and Ca. Blanks method has been used to evaluate the limit of quantification per element [30]. Results are expressed in mass fraction of the initial content of the altered layer for each element ( $y_i$ ):

$$y_i = \frac{C_i V}{x_i S \rho} \quad (4)$$

where  $C_i$  is the mass concentration of element  $i$  in solution,  $V$  is the volume of the solution,  $x_i$  is the mass fraction of element  $i$  in the pristine glass,  $S$  is the total surface of glass plate (3.2 cm $^2$ ),  $e$  is the altered layer thickness and  $\rho$  the glass density.

### 3.5. Glass dissolution experiment

Dissolution kinetics of glass powder in immersion conditions has been evaluated following the procedure of Tournié et al. [31]. The leaching experiment was carried out at 80 °C with occasional manual stirring, with 1 g of the 125–180  $\mu m$  powder size fraction (280 +/– 2 cm $^2/g$ ) and 500 mL of pure water (free pH i.e without buffer) as the leaching solution. It gives a  $S/V$  ratio of about 0.6 cm $^{-1}$  ( $S$ , exposed

surface of glass powder and  $V$ , water volume). Aliquots were taken at regular time intervals and were analyzed by ICP-AES. In this paper, results are expressed in equivalent normalized glass thickness for Na element:  $E_{Na}$ .

$$E_{Na} = \frac{C_{Na} V}{x_{Na} S \rho} \quad (5)$$

where  $C_{Na}$  is the mass concentration of Na in solution,  $V$  is the volume of the solution,  $x_{Na}$  is the mass fraction of Na in the pristine glass,  $S$  is the exposed surface of glass powder and  $\rho$  the glass density. The equivalent normalized glass thickness for Na element corresponds to the thickness of glass which contains the measured amount of element Na.

## 4. Results

Two results obtained in this study by observation of the samples just after the ageing tests ( $t_1$  time): the hydration of the glass surface and the striking absence of alkali depletion, are described in the next two paragraphs.

### 4.1. Glass hydration

Optical microscopy observations at  $t_1$  of the glass plates A altered for short V times (24 h or less) do not put in evidence significant alteration signs as shown in Fig. 3(a). For longer V times (from 48 h), fractures perpendicular to the surface and originating from the edges are visible and extend to several mm across the surface. These fractures do not propagate within the glass: they belong to the hydrated layer as it will be shown later. With longer V tests (V times of 72 h and more), fractures are associated with delamination: flakes appear which are of same transparency and same optical scale roughness than pristine glass. By manipulation at  $t_1$ , these flakes can be elastically deformed while they keep their integrity. For 144 h V time, a significant amount of altered glass flakes are totally detached from the surface and some curl upward from the sides of the glass plates also (Fig. 3(b)). These manifestations of atmospheric alteration are described as the crizzling phenomenon due to the drying of a hydrated surface layer [2,3,9–11]. If put under vacuum, hydrated glass plates undergo a rapid drying. Noticeably, the moderate vacuum (1 Pa) during the platinum deposition step before SEM observation is sufficient to provoke the flaking of the V 24 h glass surface at  $t_1$  (Figs. 4 and 5 (a)), but not if the exposition to vacuum is performed several hours after  $t_1$ : we notably suppose that just after being removed from the climatic chamber, the hydrated surface layer equilibrates with natural atmosphere by losing some water content.

At a micrometric scale, some cups (100–500 nm of diameter) are observed on the inner surface of the flakes (Fig. 4, flake surface between layer and glass) but no corresponding pattern could be put in evidence on the glass surface below the flakes. SEM observations showed that the



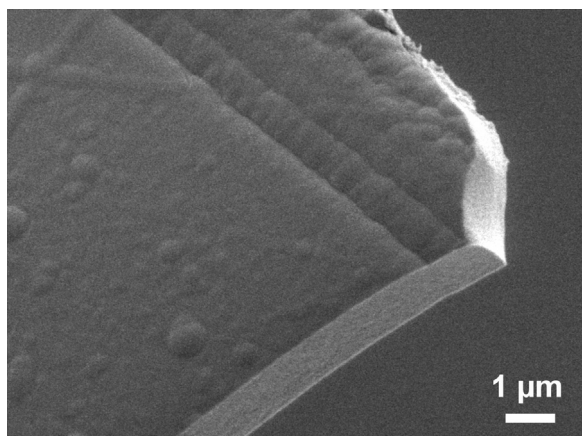


Fig. 4. Cups observed on the internal surface of glass flakes A at  $t_1$  after a V test (80 °C/85% RH) of 24 h (SEM image in secondary electron mode).

flakes have even thickness throughout the glass surface and enabled its measurement. Flakes thicknesses are reported in Table 2. A few hours after  $t_1$ , crystals of alkali salts start to form on the surface (Fig. 5(b) and (d)). Their appearance is progressive and is described in a next paragraph.

Results of EDX analysis conducted on glass flakes far outside the alkali salts crystals, for two V times (24 h and 72 h) and at different times from  $t_1$ , are reported in Table 3 in atomic percent of elements with 100% normalization. The depth analyzed is calculated from the glass composition and the acceleration tensions (Tables 1 and 2). According to these values, the measured compositions correspond only to the flakes and probe varying thickness in the altered layer. Only analysis performed at 10 kV are reported in Table 3 because the results obtained with an accelerating tension of 7 or 15 kV are very similar, indicating no relevant concentration gradients in the total analyzed depth (about 1.4  $\mu\text{m}$ ) for a particular V time. It is interesting to notice that these analyses never sum to 100%: instead, in weight percent of

Table 2

Evolution with V Time of the thickness of the flakes ( $\mu\text{m}$ ) formed on altered glass plates A (SEM measurement) after a V test (80 °C/85% RH). The thickness of the flakes is associated to the thickness of the altered layer.

V time (hour)	thickness ( $\mu\text{m}$ )
24	$1.5 \pm 0.5$
48	$3 \pm 1$
72	$13 \pm 1$
144	$30 \pm 3$

elements they sum to 94% up to 97% (data not reported). Such a deficiency has already been reported by several authors who analyzed altered glass plates by electron probe microanalysis [25,32]. As previously mentioned, the major deficiency cannot be attributed to carbon contamination but could be due to porosity of the altered layer and proton contribution. Less than 1.5 wt% is assigned to protons from water and silanol groups according to our estimation of water content in the altered layer (see next paragraph).

By comparing the oxygen atomic fraction directly analyzed by EDX and the one calculated by stoichiometry from the normalized atomic % of elements (Na, Mg, Al, Si, K, Ca) in Table 3, significant oxygen enrichment is observed after alteration. This enrichment is attributed to the presence of hydrated species such as silanol bonds. Some tightly bounded molecular water that has not evaporated under vacuum during the sample preparation and EDX analysis may be encompassed too. This O-enrichment is used for an estimation of the hydration rate of the analyzed layer. The hydration rate rises up moderately with the ageing time in climatic chamber: from 7 wt% for 24 h V time to 12 wt% for 72 h V time. Furthermore, it is almost constant throughout the observation period (from  $t_1$  to  $t_1 + 171$  days for 24 h V time, Table 3). Below the flakes, a composition very similar to that of the pristine glass was measured (Table 4). Thus, the flakes thickness can be associated to the thickness of the hydrated layer. Therefore, for 24 h V time at which flakes thickness reaches 1.5  $\mu\text{m}$  (Table 2), the chemical composition measured by EDX at 15 kV is considered representative of the total

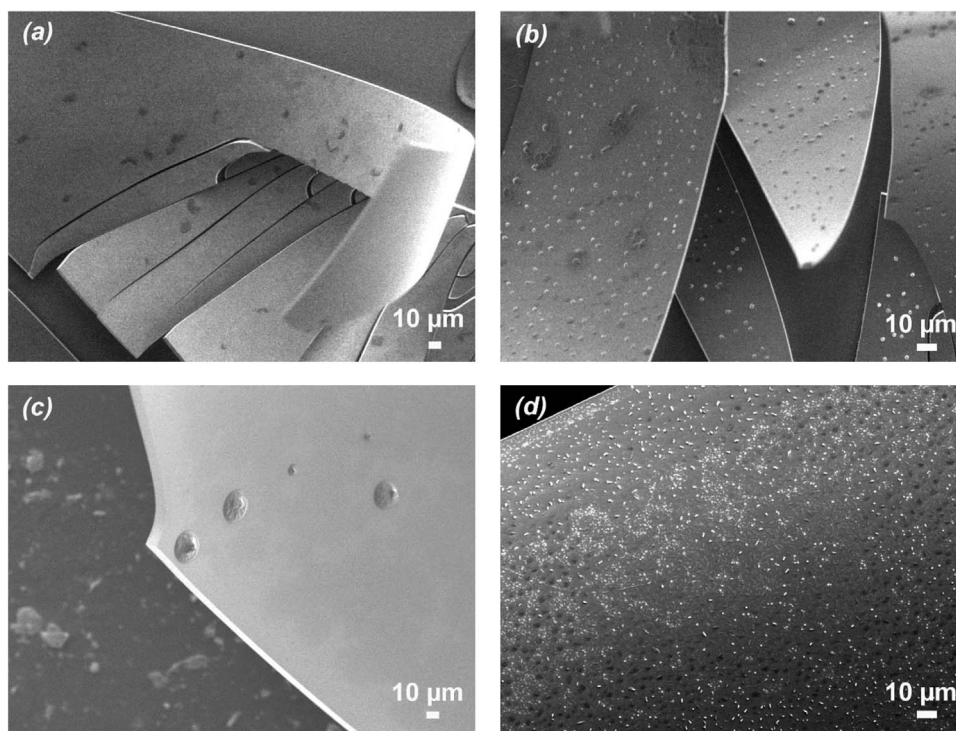


Fig. 5. Surface of glass flakes A after a V test (80 °C/85% RH) of 24 h (a, b) and 72 h (c, d). No salts are observed at  $t_1$  after the V test (a, c), whereas sodium carbonates are identified on the external surface of the flakes at  $t_1 + 1$  day (b, d). (SEM images in secondary electron mode).

**Table 3**

EDX average compositions (atom% element with 100% normalization) at 10 kV acceleration tension of the altered layers of glass plates A after a V test (80 °C/85% RH) of 24 h (AV 24 h) and 72 h (AV 72 h) at different days from  $t_1$ . Pristine glass (A) is used as a standard and matrix effects are taken into account by using the data processing software STRATAGEM. The hydration rate is estimated from the comparison between the oxygen atomic fraction analyses by EDX and the one calculated by stoichiometry (calculated O column). Ratios in the three last column are calculated from EDX results.

	day from $t_1$	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	total	calculated O	Na/Si	K/Si	O/(Al + Si)
A		59.55	7.58	0.42	0.33	25.22	4.98	1.90	100.00	59.55	0.30	0.20	2.33
AV 24 h	1	62.89	6.81	0.40	0.30	23.01	4.60	2.00	100.00	54.57	0.30	0.20	2.70
	13	63.18	6.92	0.40	0.29	22.58	4.57	2.06	100.00	53.79	0.31	0.20	2.76
	48	63.23	5.72	0.41	0.28	23.47	4.74	2.15	100.00	55.15	0.24	0.20	2.66
	171	62.88	5.22	0.41	0.27	23.98	4.73	2.51	100.00	56.73	0.22	0.20	2.59
AV 72 h	7	64.09	6.67	0.34	0.28	22.07	4.49	2.06	100.00	52.54	0.30	0.20	2.87

**Table 4**

EDX average compositions (wt% element without 100% normalization) of glass plates A under the flakes after a V test (80 °C/85% RH) of 72 h (AV 72 h), acceleration tension 10 kV. Pristine glass (A) is used as a standard and matrix effects are taken into account by using the data processing software STRATAGEM.

	day from $t_1$	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	total
A		44.82	8.19	0.48	0.43	33.32	9.17	3.59	100.00
AV 72 h	7	44.72	8.24	0.45	0.42	33.47	9.25	3.42	99.97

altered layer (the analyzed depth is about 1.4  $\mu\text{m}$  at this acceleration tension, Table 1). Note that the analysis of the oxygen element by X-ray fluorescence is not a common practice, because the O K-line is of low energy so that matrix absorption effects contribute a lot to its intensity, and these effects may be difficult to correct from. In our case, we use a standard (the pristine glass) with composition very close to our aged sample so that matrix effects on the O K-line could be accurately taken into account.

In addition, TGA analysis performed on pristine and aged glass powders of similar particle sizes allow to estimate the water content of the alteration layer at  $t_1$ . The weight loss value at 500 °C is considered for this purpose because  $^1\text{H}$  NMR analysis of aged powder after heating at 500 °C confirms the disappearance of silanol groups (spectra not shown). The TGA curve of the V 72 h glass powder (32–50  $\mu\text{m}$ ) shown in Fig. 6 indicates that the major weight loss has indeed occurred at 500 °C. The weight loss below 200 °C corresponds to about 30% of the total weight loss and we associate it to weakly bound molecular water and silanol groups on the basis of  $^1\text{H}$  NMR spectra of aged powder after heating (spectra not shown). This V 72 h glass powder of 32–50  $\mu\text{m}$  size fraction can be considered as almost totally altered, because the depth of the altered layer is about 13  $\mu\text{m}$  (Table 2). The total water content of

this altered powder is about 10% in weight (Fig. 6), in coherence with the value determined by EDX on surface glass plates.

#### 4.2. Alkali depletion and salt formation

For V times of 144 h or less, no glass alteration products at  $t_1$  could be detected neither by optical microscopy nor by SEM (Fig. 5(a) and (c)). EDX analysis conducted on surface flakes at  $t_1$  show that their compositions are very close to the composition of the pristine glass except for an oxygen enrichment as explained above (Table 3). In particular, nearly no depletion in alkali was observed at  $t_1$ . Crystals start to appear on the hydrated surface under the atmosphere of the laboratory, during the first day after  $t_1$  (Fig. 5(b) and (d)). Then, their quantity increases and their morphology changes: from circular and needle shapes of  $\mu\text{m}$  size, they rapidly thicken and get longer (Fig. 7). The rapidity of their formation and of their morphological evolution is greater for the longer V times. For 72 h V time and more, crystals tangle in dendritic forms and cover nearly the entire surface after some months under natural atmosphere (Fig. 7(c)). Sodium carbonates are identified by EDX analysis of the crystals. Besides, EDX analysis of the hydrated layer outside the crystals indicate that the sodium content slightly decreases during this period of natural ageing, in association with the formation of the sodium salts. This is obvious in Table 3 for the V 24 h sample, when considering the Na atom% and Na/(Si + Al) ratio at  $t_1 + 1$  day, 13 days, 48 days and 171 days (for the V 72 h sample, the rapid coverage of the surface by crystals hinders precise hydrated layer analysis). However, for 24 h V time, six months after the V test, only about 30% of sodium ions have migrated out of the hydrated layer to form salts. On the other hand, the migration of potassium ions is not detected and no potassium salts were observed despite the relatively high potassium content of glass A.

#### 4.3. Dissolution test of the altered layer

Immersion experiments at 20 °C have been performed on aged glass plates at  $t_1$  to investigate the dissolution properties of the altered layer. A 24 h V time has been chosen because flakes are not yet formed on surface and the altered layer thickness (about 1.5  $\mu\text{m}$ , Table 2) is sufficient to quantify dissolved elements. Results of the ICP-AES analysis of the water sampled during the experiments are given in Table 5 and expressed in mass fraction of the initial content of the altered layer for each element (Eq. (4) with  $e = 1.5 \mu\text{m}$ , Table 2). A part of sodium and potassium ions dissolved during the first minutes of immersion: they represent about 17% and 8% of the ions initially contained in the altered layer respectively. After 6 h more alkali have been dissolved, representing about 27% of the initial content of the altered layer. No further evolution is observed with greater immersion time. Noticeably, a part of silicon and calcium elements also dissolve from the altered layer but at a slower rate: almost zero after 5 min of immersion, while after 6 h of immersion, their dissolved quantity represents about 18% of the initial content of the altered layer.

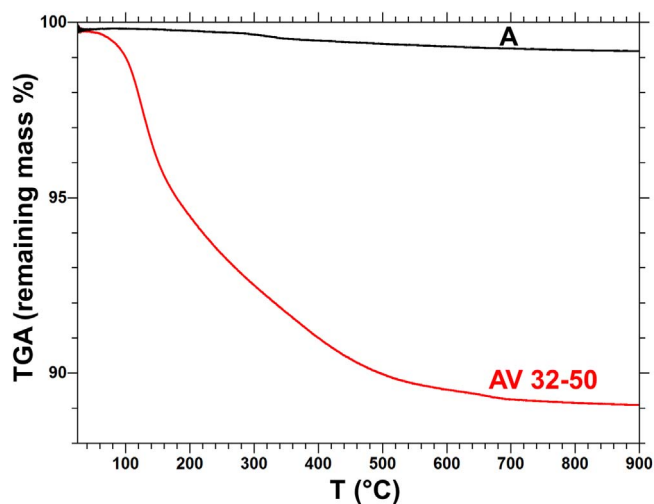


Fig. 6. Thermogravimetric analysis of pristine (A) glass powder and bulk altered (AV 32–50) glass powder at  $t_1$  after a V test (80 °C/85% RH/72 h).



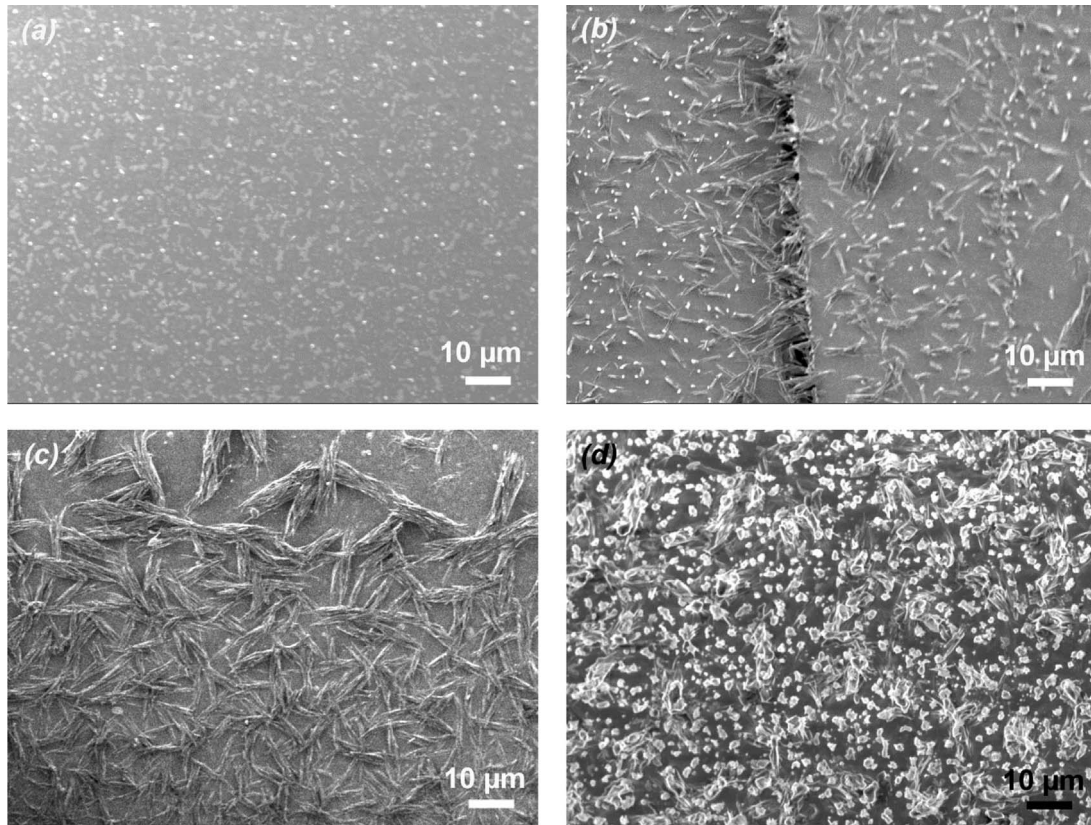


Fig. 7. Evolution of the morphology of the crystals formed in the laboratory atmosphere on the external surface of the glass flakes after V test (80 °C/85% RH) of 72 h: (a)  $t_1 + 16$  h, (b)  $t_1 + 8$  days, (c) and (d)  $t_1 + 3$  months. (SEM images in secondary electron mode).

#### 4.4. Structure of the altered layer

Structural characterization has been performed on pristine and altered glass powders. Powder fractions of 32–50 µm and 80–125 µm have been used, so that with a 72 h V test it is possible to obtain an almost total alteration of the powder referred to as ‘bulk alteration’ or a ‘partial alteration’ respectively, considering that the altered layer thickness measured on glass plates is 13 µm (Table 2). Note that the full alteration state of the 32–50 µm altered powder was confirmed by NMR experiments (as detailed in a next paragraph) and that Raman spectra collected on pristine and altered glass plates after a 72 h or a 144 h V test (spectra not shown) are consistent with the one obtained on glass powders.

In Fig. 8, the Raman spectrum of pristine glass A is characteristic of an alkali silicate glass [29,33]: the broad and intense signal between 1000 and 1250  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to Si–O stretching vibrations of  $Q^3$  units (1000–1200  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $Q^4$  units (1050–1250  $\text{cm}^{-1}$ ) with  $Q^3$  as the major species. Note that according to the glass composition, the NBO percentage is 28% (NBO = non bridging oxygen), corresponding to 65% of Si as  $Q^3$  units and 35% as  $Q^4$  units in the hypothesis of a

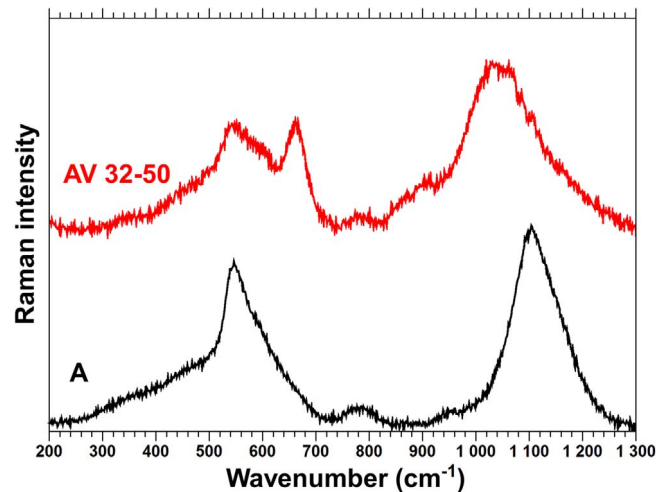


Fig. 8. Raman spectra of pristine (A) glass powder and bulk altered (AV 32-50) glass powder after a V test (80 °C/85% RH/72 h). The spectra are normalized to the same area and a third order polynomial baseline was subtracted.

Table 5

Elements solubilized in water at 20 °C from altered glass plate A after a V test (80 °C/85% RH) of 24 h (altered layer thickness  $e = 1.5$  µm), for different water immersion times. Results of ICP-AES are reported in dissolved mass of element normalized to the total area of the glass plate (3.2  $\text{cm}^2$ ) and expressed in terms of mass fraction of the initial content of the altered layer ( $y_i$ ) for Si, Na, K and Ca elements.

immersion time		Si	Na	K	Ca
5 min	$m$ ( $\text{mg m}^{-2}$ )	$4.4 \pm 0.3$	$51 \pm 1.6$	$27.8 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.3$
	$y_i$	0.003	0.17	0.08	0.01
6 h	$m$ ( $\text{mg m}^{-2}$ )	$219 \pm 0.3$	$82 \pm 1.6$	$87.2 \pm 0.3$	$25.0 \pm 0.3$
	$y_i$	0.18	0.27	0.25	0.19
21 h	$m$ ( $\text{mg m}^{-2}$ )	$229 \pm 0.3$	$84 \pm 1.6$	$85.6 \pm 0.3$	$26.9 \pm 0.3$
	$y_i$	0.18	0.27	0.25	0.2

homogeneous NBO distribution. In the region 400–700  $\text{cm}^{-1}$ , associated to Si–O–Si bending vibrations, the contributions of  $Q^n$  species shift towards higher energy with the increasing degree of depolymerisation (i.e. increasing amount of  $Q^n$  species with low  $n$  value). The major signal around 550  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the  $Q^3$  units and the weaker one between 300 and 500  $\text{cm}^{-1}$  to  $Q^4$  units. The signal of low intensity around 800  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to one of the internal vibration modes of the  $\text{SiO}_4$  tetrahedron (mixed stretching and O–Si–O bending) [27,34]. On the Raman spectrum of bulk altered glass powders (red line in Fig. 8), the signal of the Si–O stretching vibrations is situated in the 850–1200  $\text{cm}^{-1}$  range. Compared to the spectrum of the pristine glass, this low energy shift is assigned to the appearance of depolymerized  $Q^2$  (Si–O stretching vibrations in the range 900–1000  $\text{cm}^{-1}$ ) and possibly  $Q^1$  units at the expense of  $Q^3$  and  $Q^4$  units. Moreover, the possibility of a small downshift of the signal originating from the residual  $Q^3$  species has to be considered since the interaction of the oxygen atom with protons in the hydrated layer causes the lengthening of the Si–O bonds [35,36]. In the region of the Si–O–Si bending vibration modes, formation of depolymerized units is also shown by greater intensities between 600 and 700  $\text{cm}^{-1}$  compared to the spectrum of the pristine glass. Indeed intensity in this wavenumber range has already been assigned to bending vibrations involving  $(=\text{SiO}_2)^{2-}$  ( $Q^2$ ) and  $(-\text{SiO}_3)^{3-}$  ( $Q^1$ ) groups of silicate glass [27]. Remarkably, very similar Raman signals have been obtained previously with a Venetian and a Roman glass replica (high sodium and low lime content), after ageing steps in neutral atmosphere (100% RH/60 °C, natural RH/60 °C and also natural RH/room temperature) [16]. In particular, it is reported that the position and the intensity of the narrow band around 670  $\text{cm}^{-1}$ , characteristic of high alkali content hydrated glasses, depends both on the glass composition and on the ageing conditions. Moreover, comparable bands in terms of position and shape are assigned to the bending vibration of depolymerized  $Q^2$  units in calcium silicate hydrate [37] and of the  $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$  chain species in pyroxene minerals [38]. Because of its small width, this band can reasonably be attributed to Si–O–Si bending modes of highly depolymerized silicate anions isolated from the network, as for instance  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  or  $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$  units.

The Raman cross-section of Si–O stretching modes for  $Q^2$  and possibly  $Q^1$  units is higher than for  $Q^3$  and  $Q^4$  units, so that depolymerization is highlighted in the Raman spectra but cannot be quantified. NMR analysis confirms and provides a more quantitative assessment of the silicate network depolymerization after V tests.

In  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of silicate glasses, the  $^{29}\text{Si}$  isotropic chemical shift is dependent on the nature of the silicon first and second neighbors, on the bond length and on the bridging angle. In particular, the chemical shift becomes less negative with the increase of alkali oxide content so that  $Q^n$  units can be distinguished according to their different chemical shift for a specific alkali silicate glass composition [39]. The estimation of the  $Q^n$  species proportions in pristine glass A (Table 6) is obtained from the simulation of the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum (Fig. 9) fixing a NBO percentage of 28% on the basis of the glass A composition as a constraint for the  $Q^n$  peak areas. Thus two peaks were used with relative intensities obeying the relationship

$$f_{\text{NBO}} = \frac{Q^3}{2.5Q^3 + 2Q^4} = 0.28 \quad (6)$$

Table 6

Chemical shifts  $\delta$  (ppm), full width at half maximum fwhm (ppm) and population (%) of the different  $Q^3$  and  $Q^4$  species obtained from simulation of the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum of pristine glass A (Fig. 9).

$\delta$ (ppm)		fwhm (ppm)	population (%)
–103	$Q^4$	13	35
–92	$Q^3$	12.3	65

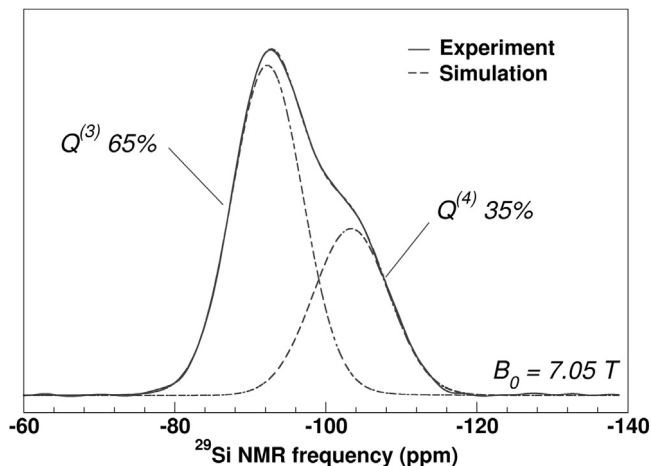


Fig. 9. Experimental (solid line) and simulated (dashed line)  $^{29}\text{Si}$  MAS spectra of pristine glass powder A. The fit parameters are given Table 6.

The spectrum exhibits a major contribution of the  $Q^3$  species (65%) and a contribution from the symmetric  $Q^4$  species (35%) at lower chemical shift.

The  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum of the pristine glass A is compared to the spectra of the altered glass powders in Fig. 10. The decrease of the  $Q^4$  band intensity (–103 ppm) with the degree of alteration is clearly visible. Moreover, an enlargement of the  $^{29}\text{Si}$  MAS signal of aged glass towards higher chemical shifts is observed, in good agreement with the formation of silanol groups: chemical diversity in  $Q^n$  species is higher in the altered powders. Note that the formation of  $Q^2$  species during the hydration is clearly put in evidence in these spectra, while the formation of  $Q^1$  species is considered negligible. On the bulk altered glass spectrum (red line in Fig. 10), two resolved peaks appear on the  $Q^3$  band, yet not fully explained. They may be ascribed to silanol (Si–OH) versus glass (Si–OM, M = Na, K, Ca)  $Q^3$  species. Unfortunately, no efficient  $^1\text{H}$ – $^{29}\text{Si}$  Cross-Polarization experiments could be performed, possibly related to the large width of the  $^1\text{H}$  spectra, quite unusual for such materials as discussed below.

Silanol group formation during the ageing and their predominance as proton bearing species in the altered glass is highlighted by performing  $^1\text{H}$  MAS NMR experiments. While  $^1\text{H}$  MAS signal is not detected for the pristine glass (data not shown), a broad line with  $^1\text{H}$  chemical shift approximately ranged from –5 to 20 ppm is obtained for the aged glass (bulk alteration) and is shown in Fig. 11(c). Additionally,

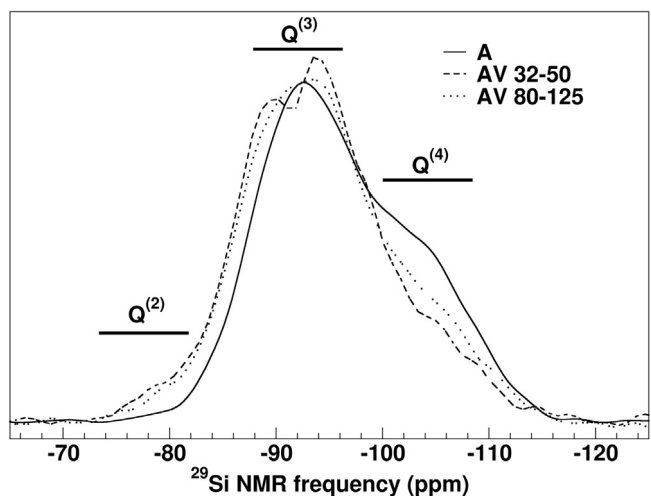


Fig. 10.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of pristine (A) glass powder, partially altered (AV 80-125) and bulk altered (AV 32-50) glass powders after a V test (80 °C/85% RH/72 h). The spectra are normalized to the same area.

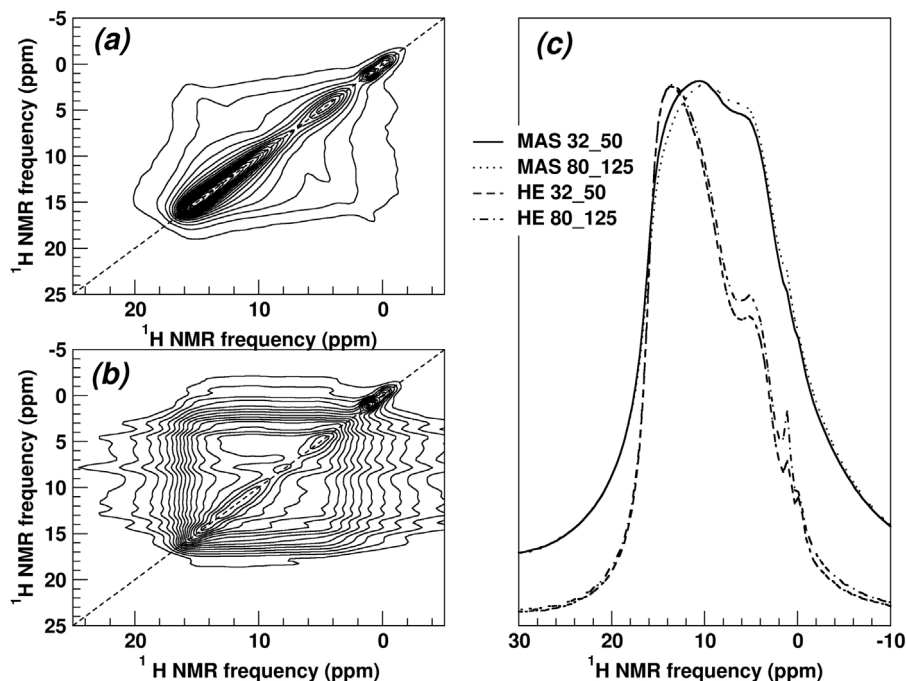


Fig. 11.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  correlation spectra of bulk altered glass powders after a V test (80 °C/85% RH/72 h), through  $^1\text{H}$  spin diffusion with magnetization exchange time of (a) 1 ms and (b) 4 ms. (c)  $^1\text{H}$  MAS (solid lines) and Hahn Echo (with Echo delay of 100  $\mu\text{s}$ ) (dashed line) NMR spectra for partially altered (80–125) and “bulk altered” (32–50) glass powders. The spectra in (c) are normalized to the same maximum height.

an intense spinning sidebands manifold is observed (not shown), revealing strong homonuclear  $^1\text{H}$  dipolar couplings and therefore a tightly hydrogen-bonded  $^1\text{H}$  network corroborated by TGA experiments as discussed above. It is worth to notice that these signal features are remarkably different from the ones observed with various altered glasses in aqueous solution, where the  $^1\text{H}$  chemical shifts never exceed +6 ppm, to be compared to +15 ppm in our case, with respect to TMS [40,41]. The remarkable signal extension towards higher chemical shifts clearly indicates an altered layer with a denser proton network for atmospheric alteration than for aqueous alteration.  $^1\text{H}$  Hahn echo MAS was employed to discriminate the contribution of the different proton species as protons with stronger homonuclear dipolar interactions with their neighboring protons decrease faster with the echo delay [42]. The comparison between  $^1\text{H}$  one-pulse (or easy sequence) and  $^1\text{H}$  Hahn Echo MAS (with an echo delay of 100  $\mu\text{s}$ ) enables to identify two main contributions: a major asymmetric signal with maximum intensity at around 12–13 ppm which reflects hydroxyl environment (strongly hydrogen bonded silanol groups), and a weaker one with maximum intensity at around 5 ppm attributed to molecular water bound to the silicate network by hydrogen bonds [40–42]. Narrow signals of low intensity around 0 and 1 ppm are systematically observed and show the presence of very few isolated hydrated species on surfaces.

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  spin diffusion experiments were performed to provide information about proximities between the proton species. The 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  exchange spectra for two exchange times 1 ms and 4 ms (Fig. 11(a) and (b)) show intense correlation peaks between all species ( $-\text{SiOH}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ). This suggests a homogeneous distribution of hydrated species into the altered layer, both in the form of water molecules and silanol groups. The concentration of both species is elevated as deduced from the high chemical shifts.

$^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectra of pristine and aged glass powders are shown in Fig. 12; they exhibit a reduction of the linewidths and an increase of the peak symmetry with the increasing degree of alteration. Fitting the spectra of the pristine and altered glass, using standard model for sodium in vitreous materials [43], provided NMR parameters gathered in Table 7. The significant decrease of the quadrupolar coupling constant with alteration, from 4.3 MHz to 1.6 MHz, is

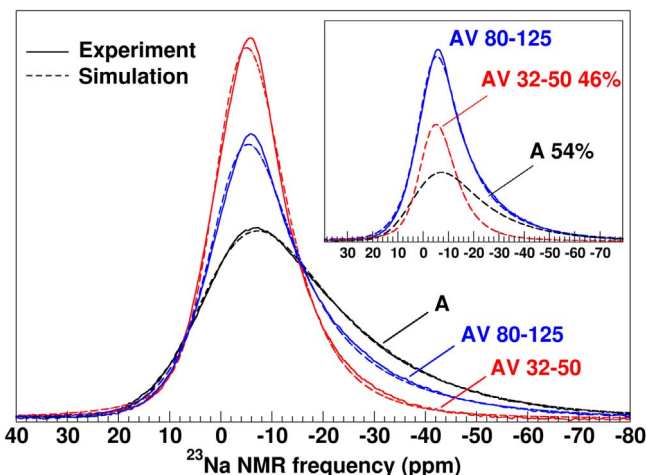


Fig. 12. Experimental (solid lines) and simulated (dashed lines)  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectra of pristine (A) glass powder, partially altered (AV 80-125) and bulk altered (AV 32-50) glass powders after a V test (80 °C/85% RH/72 h). Spectrum of the AV 80-125 sample is decomposed as a sum of the two other spectra (A and AV 32-50 samples) for the calculation of its alteration degree. The spectra are normalized to the same area.

Table 7

NMR parameters (mean values of the isotropic chemical shift  $\delta_{\text{iso}}$  (ppm) and the quadrupolar coupling constant  $C_Q$  (MHz) distribution and standard deviation in parentheses) from the simulation of  $^{23}\text{Na}$  MAS spectrum (Fig. 12) for pristine (A) and bulk altered glass (AV 32-50) after a V test (80 °C/85% RH/72 h).

	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) – ( $\sigma_{\delta_{\text{iso}}}$ )	$C_Q$ (MHz) – ( $\sigma_{C_Q}$ )
A	+3 (9)	4.3 (1.4)
AV 32-50	–1 (4)	1.6 (0.7)

reflective of a higher symmetrical environment for the sodium in the hydrated glass, when sodium ions are surrounded by water molecules and/or silanol groups. This was already reported in previous alteration experiments for aluminosilicate glasses [44,45]. The decrease of the



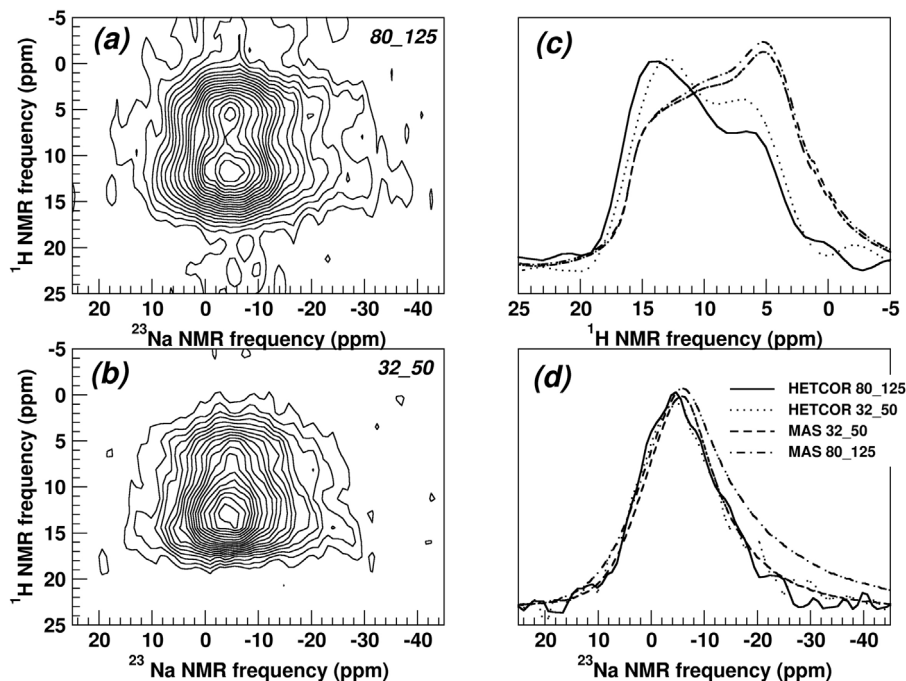


Fig. 13. (Left panel)  $^{23}\text{Na}$ - $^1\text{H}$  HETeronuclear spectra of (a) partially altered (80–125) and (b) bulk altered (32–50) glass powders after a V test (80 °C/85% RH/72 h). Right panel shows the (c)  $^1\text{H}$  and (d)  $^{23}\text{Na}$  projections. For sake of completeness, direct acquisition spectra are shown in dashed line.

Table 8

Comparison of altered layer thickness of glass A in atmospheric conditions (80 °C, 85% RH, various time) and in immersion conditions (80 °C, pure water, various time). Hydrated layer thickness (e) in atmospheric conditions is measured by ToF-SIMS (6 h, 12 h) or by SEM (24 h and more). In immersion conditions sodium equivalent thickness of dissolved glass ( $E_{\text{Na}}$ ) is calculated from the Na normalized leached fractions measured by ICP-AES.

time	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h	144 h
e (μm)	< 0.04	0.06 ± 0.01	1.5 ± 0.5	3 ± 1	13 ± 1	30 ± 3
$E_{\text{Na}}$ (μm)	0.4 ± 0.1	–	0.7 ± 0.1	1 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.8–2.6

isotropic chemical shifts from 3 ppm to –1 ppm suggests an increase of the average Na-O distance [46], possibly as a result of more species in the  $\text{Na}^+$  surrounding when hydrated. Interestingly, from these experiments it is possible to estimate the degree of alteration for the partially altered powder at about 46%, by decomposing its  $^{23}\text{Na}$  MAS spectrum as a sum of both the pristine one and the bulk altered one. Such a decomposition into two separate species was corroborated by the fact that  $^1\text{H}$ - $^{23}\text{Na}$  HETCOR experiments on this partially altered powder yield the same narrower spectrum as the one of the bulk altered sample, as shown in Fig. 13(d).  $^1\text{H}$ - $^{23}\text{Na}$  HETCOR spectra in Fig. 13(a) and (b) confirm that Na is strongly embedded in the proton network: protons and  $\text{Na}^+$  ions are in the close vicinity of each other. On Fig. 13(d), the Na projections (corresponding to  $\text{Na}^+$  cations in contact with the proton network) fit with the direct acquisition spectrum of the bulk altered powder that confirms its full alteration state. Fig. 13(c) shows the proton species that are in contact with  $\text{Na}^+$  cations. Two mean broad peaks are identified: the most intense is around 14 ppm and the second around 6 ppm. From those data, no direct conclusion can be drawn regarding the relative intensity of the two peaks because of the complex dynamics involved in the cross-polarization transfer [47]. Further analyses would be required but out of the scope of the present work. Comparison between the  $^1\text{H}$  MAS spectrum and HETCOR projection shows that the  $\text{H}_2\text{O}$  peak (centered at 4–5 ppm) is weaker (or absent) in the  $^1\text{H}$ - $^{23}\text{Na}$  HETCOR (Fig. 13(c)). This could be due either to the lack of  $\text{H}_2\text{O}$ -Na connectivity (Na not surrounded by molecular water) or to the fact that  $\text{H}_2\text{O}$  relaxation time in the rotating frame is too short for an efficient magnetization transfer to Na, in contrast to other H species. The contribution at 14 ppm clearly indicates the vicinity of silanol groups while the contribution at

6 ppm could be a hint for the presence of hydroxide ions. Work for investigating these points are under progress.

#### 4.5. Glass hydration kinetics in atmospheric conditions as compared with glass dissolution kinetics in immersion conditions

The glass hydration thicknesses as measured by ToF-SIMS (inflection point of the  $^1\text{H}^+$  signal after a V test of 6 h and 12 h, spectra not shown) and by SEM (flakes edges at 24 h, 48 h, 72 h and 144 h in Table 2) give an estimation of the glass hydration kinetics in the climatic chamber at 80 °C and 85% RH (Table 8 and Fig. 14). The dissolution kinetics of the same glass A in pure water (free pH) at 80 °C has also been measured and Na normalized equivalent thicknesses versus time are given in Table 8 and also in Fig. 14 for comparison. In immersion conditions, alkali ions are almost totally leached out of the glass, so that the Na normalized equivalent thickness corresponds to the thickness of the layer that has been hydrated [19]. Remarkably, after 24 h at 80 °C, the glass hydration thickness is significantly higher in atmospheric conditions than in immersion conditions. At 72 h, it is higher by a factor of ten (Table 8). Thus, atmospheric conditions turn out to be more aggressive than immersion conditions towards glass A in our experimental conditions. There are very few studies comparing both alteration conditions on a same glass [48,49]. Notably, Isard et al. [49] found evidences for different mechanisms acting in the two alteration conditions, atmospheric conditions giving the most dramatic consequences on glass surfaces.

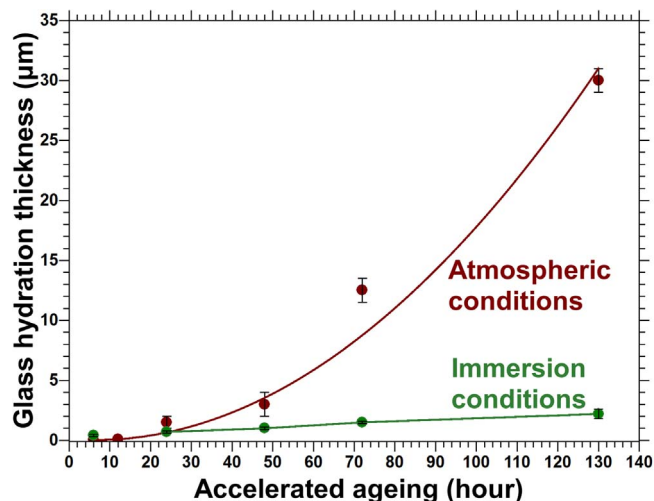


Fig. 14. Glass hydration kinetics of glass A in atmospheric conditions (80 °C/85% RH) and in immersion conditions (80 °C/pure water). Lines are a guide for the eyes.

## 5. Discussion

In this research, atmospheric alteration was studied by the mean of accelerated ageing tests in climatic chamber (hermetic chamber with temperature and humidity control, 80 °C and 85% RH). After first experiments, it became obvious that the aged glass samples removed from the climatic chamber were unstable and evolved under ambient atmosphere over several months. This evolution subsequent to the accelerated ageing tests has been included in our experimental observations. We emphasize that the ageing tests have been conducted without any water runoff on the samples nor atmospheric pollutants. Particular attention has been paid to characterize aged glass immediately after the accelerated ageing tests (time noted  $t_1$  in this paper), and as a function of time after  $t_1$ . We were also careful to use a combination of morphological, chemical and detailed structural analysis on non-rinsed samples. Indeed, we put in evidence the dissolution of a non-negligible part of the altered layer in only a few minutes of immersion in water for alkalis to a few hours for Si and Ca. Surprisingly, in the literature available on glass atmospheric alteration, very few studies have reported this observation [24], while for a lot of studies, glass samples have undergone preparation steps such as rinse, resin coating and polishing that could be damaging for the altered layer integrity, and modify the interpretations. At last, the Raman and solid-state NMR analysis of the hydrated glass, by the mean of experiments on calibrated glass powders, reveal new distinctive features of atmospheric glass corrosion at high temperature that were not reported before.

### 5.1. Macro- and micro-structural manifestations of the atmospheric alteration

Ageing of glass A in climatic chamber (80 °C, 85% RH) produces a hydrated surface layer, dense and monolithic at the microscopic scale. The composition of this layer is very close to that of pristine glass except for the excess water in the form of Si–OH and H<sub>2</sub>O species that amounts to about 10 wt% of the layer. In particular, at  $t_1$ , no alkali depletion is observed and no alkali salt is visible on glass plates. The only optical manifestation of the ageing is the fracturation and the delamination that is observed for the longer V times (48 h or more). This delamination occurs at the interface between the hydrated layer and the pristine glass at the SEM scale. It happens during the cooling of the samples (T °C and % RH decrease from 80 °C, 85% RH to about 20 °C, 35% RH in 3 h) and probably results from the strain induced by the removal of water molecules, that overcomes the mechanical strength of the altered layer. This strain could come from molar volume

changes as well as capillary pressure effects within the hydrated layer porosity [50,51]. For shorter V times (24 h), delamination could occur by exposure of the plates to moderate vacuum: in this case the forced extraction of water molecules could induce the excessive strain.

After the ageing tests in the climatic chamber and during the storage under ambient atmosphere, sodium carbonates progressively form on the hydrated layer which becomes simultaneously depleted in sodium, however to a limited extent even after several months. In the dissolution test performed at  $t_1$ , only about 25% of the alkalis have been removed from the layer. This means that the alkali ions have not been totally released from the hydrated silicate network during the ageing tests. The major part is strongly embedded in the layer structure. Note that Na<sup>+</sup> ions primarily seem to progressively migrate and form carbonates, because no K<sup>+</sup> depletion and no K-bearing salts could be detected.

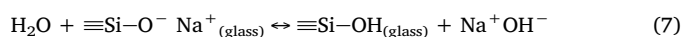
### 5.2. Structure of the hydrated layer

By considering TGA experiments and <sup>1</sup>H NMR study of altered glass powders, only a minor fraction of the water content exists as weakly bound molecular water. The strong homonuclear <sup>1</sup>H dipolar couplings shown in the <sup>1</sup>H MAS NMR spectra indicate that the major part of water is tightly bound to the silicate network as silanol bonds and water molecules. Considering the water content measured in the hydrated layer (about 12 wt%, calculated from the O-enrichment for the 72 h V test in Table 3), if we assume that all this water has been converted into silanol bonds, the number of non-bridging oxygens (NBO, being either in Si–OH bonds or Si–O–R with R = Na, K, Ca, Mg) per silicon atom would have increased from 0.66 (pristine glass) to about 1.8 with the alteration. On the <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra, the disappearance of the Q<sup>4</sup> units and the distinct appearance of the Q<sup>2</sup> units clearly indicate that the silicate network has been depolymerized. However, the relative proportions of the Q<sup>2</sup> and Q<sup>3</sup> units account for a NBO/(Si + Al) ratio lower than 1.8 (it may be estimated at about 1.1). The network depolymerization is also confirmed in the Raman spectra. <sup>23</sup>Na NMR analysis, notably <sup>1</sup>H–<sup>23</sup>Na heteronuclear spectra, indicate that Na<sup>+</sup> ions are surrounded by silanol groups while <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H exchange spectra show the vicinity of silanol groups and water molecules. The Na environment has become more symmetric than in the initial glass, and characterized by a longer Na–O mean distance. Moreover considering that water and silanols undergo strong hydrogen bonding, we can propose in Fig. 15 structural arrangements for these species within the hydrated silicate network.

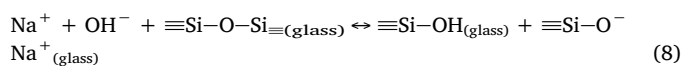
### 5.3. At high temperature (80 °C), is glass atmospheric alteration distinct from glass aqueous alteration at very high S/V?

The compositional and structural features revealed in this study could be explained considering the three following steps:

- Water sorbs on the glass surface and forms a film of a few nm (about 2 nm at 85 RH%, i.e. about 6 layers of molecular water according to Ref. [13]),
- Water molecules penetrate into the glass. Some water molecules are dissociated on the non-bridging oxygen sites (NBO) according to the acid-base reaction:



- Immediately, hydroxide ions depolymerize the network according to the hydrolysis reaction:



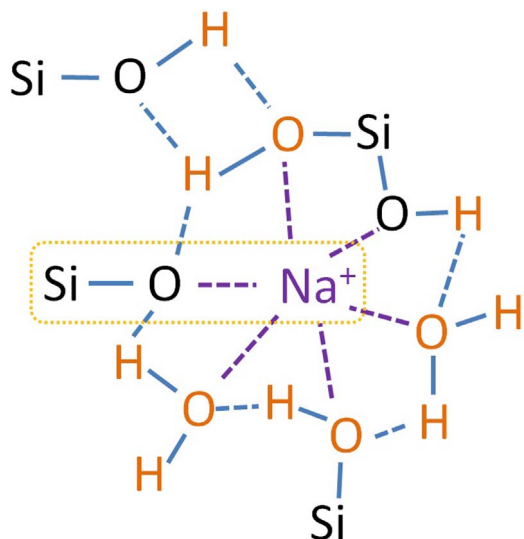
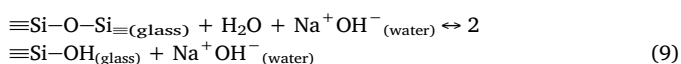


Fig. 15. Possible structural configurations in the hydrated layer, as drawn from the  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR study. In this scheme, 4 water molecules have entered in the glass around one Si–O–Na “active site”, 2 Si–O–Si bridges have been broken and 2 water molecules are coordinated to  $\text{Na}^+$  center and hydrogen-bonded to silanols. The  $\text{Na}^+$  environment has become more symmetric with a longer Na–O mean distance and the hydrogen bond network induces strong homonuclear dipolar couplings.

The result of steps (a)–(c) is that one dissociated water molecule generates 2 Si–OH groups and regenerates the reactive site Si–O–Na. Thus, one “Si–O–Na” site can fix a considerable number of water molecules in the silicate network, in the form of Si–OH groups. In addition, some water molecules coordinate to the  $\text{Na}^+$  ions and to the silanol groups through hydrogen bonding (Fig. 15). It is probable that the opening of the silicate network due to depolymerization lets enter more and more water molecules so that more and more Si–O–Na sites may be reached and activated. This could account for the acceleration observed in our experiments (Fig. 14). This mechanism explains why the chemical composition is preserved, except for the presence of Si–OH groups and  $\text{H}_2\text{O}$ , and why the hydrated glass is depolymerized. It also explains why no sodium carbonate salts form during the ageing tests, because the  $\text{Na}^+$  ions are not totally released and solvated by  $\text{H}_2\text{O}$  molecules. It is also consistent with the morphological (mechanical behaviour, optical microscopy, SEM) and structural results describing a hydrated solid phase bearing Si–OH groups,  $\text{H}_2\text{O}$  molecular water and  $\text{Na}^+$  ions in close vicinity of each other, with strong hydrogen bonding and elevated proton concentration (such as arrangement in Fig. 15).

The (a)–(c) processes are well established for long in immersion conditions, although the step (c) is rather written as the  $\text{OH}^-$  catalyzed hydrolysis:



Note that (9) is equivalent to the successive (7) + (8). The difference between our proposed mechanism, and the mechanism in immersion conditions, lies in the fact that the hydrolysis step (c) is *extremely rapid with respect to the time required for the solvation of  $\text{Na}^+$  ions*. As a consequence,  $\text{Na}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions are not totally solvated and do not accumulate within a liquid water phase. On the contrary, in immersion conditions,  $\text{Na}^+$  and  $\text{OH}^-$  are solvated in an existing liquid phase.

In atmospheric conditions, the time required to fully solvate  $\text{Na}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions may be long because there are few available water molecules. Indeed, there is a small amount of water molecules, and most of them are strongly bound in the layer. At 85% RH, it can be supposed that a film of about 6 layers of water molecules exists at the glass surface [13]. The three top layers can be considered as “liquid-

like” water according to their OH stretching frequency in IR absorption spectra. However, the layers actually involved in the reactivity with the glass at the beginning of the atmospheric alteration are the three bottom layers with strong hydrogen coupling and “ice-like” IR signature. It is thus possible that they cannot efficiently solvate  $\text{Na}^+$  and  $\text{OH}^-$  before these species engage in step (c). This assumption of reactivity with strongly bound water molecules is similar to the ideas developed in the coupled interfacial dissolution-precipitation (CIDR) model for glass alteration in immersion conditions [52]. This latter model relies on the specific properties of the interfacial fluid film between the glass and the altered layer.

Then, in the course of alteration, the silicate network is depolymerized and microporosity could develop, inducing capillary condensation of water. According to the Kelvin equation [53], the maximum pore diameter filled with condensed water at 85% RH and 80 °C is about 15 nm (11 nm contribution from the Kelvin law and 4 nm contribution from the water film on the pore wall). Thus, the porosity that likely develops from the initially dense glass fills with capillary condensed water. Again, only the pores with diameter bigger than about 2 nm can be considered filled with “liquid-like” water, i.e. with solvation and diffusion properties of a liquid water phase. Therefore, we propose that during the first stage of alteration, until pores with diameter bigger than about 2 nm have been formed, atmospheric alteration is distinct from aqueous alteration. Concerning the atmospheric alteration,  $\text{Na}^+$  and  $\text{OH}^-$  species, which are possibly engaged in the hydrolysis step before being solvated, generate a hydrated, solid layer with strongly bound molecular water and  $\text{Na}^+$  ions as in Fig. 15. This kind of layer could not be obtained through aqueous alteration at high S/V ratio, as demonstrated by the peculiar  $^1\text{H}$  NMR spectra observed in our case. Moreover, the hydration kinetics in these conditions of hydrolysis without “liquid-like” water is very rapid, compared with the dissolution kinetics at pH 10.5 as shown in Fig. 14.

When the glass samples are removed from the climatic chamber and left under ambient atmosphere (about 40% RH and 25 °C), sodium carbonate salts start to form. It is possible that these salts are evaporite salts, left to crystallize when water evaporates from the biggest pores. We emphasize that salts appear progressively and to a limited extent (after 6 months about 70% of the  $\text{Na}^+$  ions are still in the hydrated layer, Table 3). This can be due to a slow evaporation because of diffusion limitation and capillary effects: it has been demonstrated that the temperature of the liquid-vapor transition is higher in confined medium, so may be the time required to evaporate at a given temperature [50]. On the other hand, the limited extent of formation of carbonate salts is likely related to the limited number of  $\text{Na}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions which are really solvated in the largest pores of the hydrated layer and available to react with dissolved  $\text{CO}_2$  molecules. To go further into these points, porosimetry analysis of the hydrated layer formed after several days at 80 °C and 85% RH is necessary.

It is important to notice that these observations are made for a neutral atmosphere, but as discussed by Robinet et al. [16], with acidic pollutants, ion exchange process could occur simultaneously with hydrolysis leading to a different morphology and structure of the altered layer. Moreover, the described mechanism suggests that the temperature will have a strong influence on the kinetics of the hydration and on the hydrated layer structure: the step (c) is indeed highly thermally activated, since it involves an activated complex. A temperature decrease may slow down considerably the kinetics of this reaction, and leave the time to  $\text{Na}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions to solvate and diffuse even in the “ice-like” medium. It is then expected that the phenomenology of the atmospheric alteration may change between 80 °C and near ambient temperature, so that results from accelerated ageing tests should be transferred to ambient temperature atmospheric alteration with caution.

Understanding the atmospheric alteration of glasses is relevant in the context of conservation of glass artefacts in museums, and also for the assessment of the deep geological disposal of glassy nuclear waste



forms. In the latter case indeed, it is expected that the water resaturation of the disposal site will be slow and consequently, glass vapor hydration may proceed over a long period before alteration in immersed conditions starts [48].

## 6. Conclusion

A striking feature was observed after the ageing tests (80 °C/85% RH) of the alkali-lime silicate glass of this study: rapid glass hydration proceeds without alkali depletion (13 μm hydrated thickness in 72 h). The hydrated layer bears a high concentration of silanol groups and molecular water (about 10 wt% H<sub>2</sub>O) characterized by strong hydrogen bonding. Alkali ions are embedded in this layer in the close vicinity of silanol groups and water molecules. To explain these results, we propose that in the first stage of atmospheric alteration, acid-base reaction with Si–O–Na (or K) sites and Si–O–Si hydrolysis occur with water molecules strongly bonded in a “ice-like” state on glass surface: thus, Na<sup>+</sup> and OH<sup>−</sup> ions are not solvated but react rapidly to form Si–OH groups and regenerate Si–O–Na reactive sites. This mechanism could explain the acceleration of the hydration kinetics in the investigated time period (up to 6 days), as more and more reactive sites are reached and activated with time. The resulting depolymerization of the silicate network, well put in evidence in our structural study, could lead to the development of a porosity in a later stage of atmospheric alteration. At this stage, capillary water condensation may produce a “liquid-like” phase and the alteration could proceed like in immersion conditions at high S/V. Atmospheric ageing tests on longer time periods and porosimetry analysis are necessary to investigate this stage. This new insight suggests that the temperature will have a strong influence on the atmospheric alteration processes, because there is a competition between Si–O–Si hydrolysis and solvation of OH<sup>−</sup> and alkalis, both processes being not activated in the same way by temperature. For cultural heritage and industrial concerns as well as for the nuclear waste disposal challenge, this study should allow us to go further in the understanding of glass atmospheric alteration process.

## Acknowledgements

The authors gratefully thank PSL Research University for the funding of this work, Marie-Hélène Chopinet and Sophie Papin (Saint-Gobain Recherche, France) for the glass fabrication. Antoine Seyeux (LPCS, IRCP) is acknowledged for the ToF-SIMS profile analysis and Mélanie Moskura (NIMBE, CEA) for her help in conducting the NMR experiments. Gregory Lefevre (RM2D, IRCP) is specially thanked for fruitful discussion in particular regarding capillary water condensation phenomenon. An unknown referee is gratefully acknowledged having greatly contributed to improve the manuscript thanks to his constructive comments.

## References

- [1] D. Brewster, On the structure and optical phenomena of ancient decomposed glass, *Trans. R. Soc. Edinb.* 23 (1863) 193–204.
- [2] R. Brill, Crizzling – a problem in glass conservation, *Conservation in Archeology and the Applied Arts*, Preprints of the Contributions to the Stockholm Congress, 2–6 June 1975, IIC, London, U.K., 1975, pp. 121–124.
- [3] J.L. Ryan, *The Atmospheric Deterioration of Glass: Studies of Decay Mechanisms and Conservation Techniques*, PhD Thesis, University of London, U.K., 1996.
- [4] Y. Godron, *Bibliographie raisonnée de l'attaque, par les agents atmosphériques, des verres utilisés dans le bâtiment*, *Verres Réfract.* 30 (1976) 635–650.
- [5] H.E. Simpson, Some factors affecting the testing of surface durability of flat glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 143–146.
- [6] S. Fearn, D.S. McPhail, V. Oakley, Investigation of the corrosion of seventeenth-century faons de Venise glass using advanced surface analysis techniques, *AIHV Annales du 16e congrès* (2003) 375–378.
- [7] S. Fearn, D.S. McPhail, V. Oakley, Room temperature corrosion of museum glass: an investigation using low-energy SIMS, *Appl. Surf. Sci.* 231–232 (2004) 510–514.
- [8] M. Melcher, M. Schreiner, Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 268–379.
- [9] S.P. Koob, Atmospheric deterioration of glass: crizzling, *Conservation and Care of Glass Objects*, Archetype, U.K., 2006, pp. 117–130.
- [10] S. Davison, *Deterioration of glass, Conservation and Restoration of Glass*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, U.K., 2003, pp. 169–198.
- [11] J.J. Kunicki-Goldfinger, Unstable historic glass: symptoms, causes, mechanisms and conservation, *Rev. Conserv.* 9 (2008) 47–60.
- [12] E.A. Leed, C.G. Pantano, Computer modeling of water adsorption on silica and silicate glass fracture surfaces, *J. Non-Cryst. Solids* 325 (2003) 28–60.
- [13] D.B. Asay, S.H. Kim, Evolution of the adsorbed water layer on silicon oxide at room temperature, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16760–16763.
- [14] H.V. Walters, P.B. Adams, Effects of humidity on the weathering of glass, *J. Non-Cryst. Solids* 19 (1975) 183–199.
- [15] K. Cummings, W.A. Lanford, M. Feldmann, Weathering of glass in moist and polluted air, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 136–138 (1998) 858–862.
- [16] L. Robinet, K. Eremin, C. Coupry, C. Hall, N. Lacombe, Effect of organic acid vapors on the alteration of soda silicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1546–1559.
- [17] J.D. Vienna, J.V. Ryan, S. Gin, Y. Inagaki, Current understanding and remaining challenges in modeling long-term degradation of borosilicate nuclear waste glasses, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4 (2013) 283–294.
- [18] R.H. Doremus, Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, *J. Non-Cryst. Solids* 19 (1975) 137–144.
- [19] H. Scholze, Chemical durability of glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 52 (1982) 91–103.
- [20] B.C. Bunker, Molecular mechanism for corrosion of silica and silicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 179 (1994) 300–308.
- [21] B.M.J. Smets, T.P.A. Lommen, SIMS and XPS investigation of the leaching of glasses, *Verres Réfract.* 35 (1981) 84–90.
- [22] W.B. White, Theory of corrosion of glass and ceramics, *Corrosion of Glass, Ceramics and Superconductors*, Noyes, U.S.A., 1992, pp. 2–28.
- [23] W. Muller, M. Torge, K. Adam, Primary stabilization factor of the historical glasses: the gel layer, *Glastechn. Ber. Sci. Technol.* 68 (1995) 285–292.
- [24] K. Bange, F. Rauch, P. Lehuédé, E. Rädlein, N. Tadokoro, P. Mazzoldi, V. Rigato, K. Matsumoto, M. Farnworth, Multi-method characterization of soda-lime glass corrosion, Part 2. Corrosion in humidity, *Glass Sci. Technol.* 75 (2002) 20–33.
- [25] T. Lombardo, A. Chabas, R.A. Lefèvre, M. Verita, F. Geotti-Bianchini, Weathering of float glass exposed outdoors in an urban area, *Glass Technol.* 46 (2005) 271–276.
- [26] I. Biron, *Émaux sur Métal – du IXe au XIXe Siècle. Histoire, Technique et Matériaux*, Faton, France, 2015.
- [27] P. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts – applications and limitations of Raman spectroscopy, *Am. Mineral.* 69 (1984) 622–644.
- [28] Ph. Colomban, Non-destructive Raman analysis of ancient glasses and glazes, *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass vol. 1*, Wiley, U.S.A., 2013, pp. 275–300.
- [29] S. Rossano, B. Mysen, Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems, *Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*, The mineralogical society of Great Britain and Ireland, U.K., 2012, pp. 321–328.
- [30] J. Nölte, Method development – validation, *ICP Emission Spectroscopy: a Practical Guide*, Wiley-VCH, Germany, 2003, pp. 157–168.
- [31] A. Tournié, O. Majérus, G. Lefèvre, M.N. Rager, S. Walmé, D. Caurant, Ph. Barbour, Impact of boron complexation by Tris buffer on the initial dissolution rate of borosilicate glasses, *J. Colloid Interface Sci.* 400 (2013) 161–167.
- [32] D.M. Sanders, L.L. Hench, Mechanisms of glass corrosion, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 373–377.
- [33] L. Robinet, C. Coupry, K. Eremin, C. Hall, The use of Raman spectroscopy to predict the stability of historic glasses, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 789–797.
- [34] D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 323–352.
- [35] A. Tournié, P. Riccardi, Ph. Colomban, Glass corrosion: a multiscale analysis, *Solid State Ionics* 179 (2008) 2142–2154.
- [36] L. De Ferri, D. Bersani, Ph. Colomban, P.P. Lottici, G. Simon, G. Vezzalini, Raman study of model glass with medieval compositions: artificial weathering and comparison with ancient samples, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 1817–1823.
- [37] R.J. Kirkpatrick, J.L. Yarger, P.F. McMillan, P. Yu, X. Cong, Raman spectroscopy of C-S-H tobermorite, and jennite, *Adv. Cem. Bas. Mat.* 5 (1997) 93–99.
- [38] H. Ohashi, M. Sekita, Raman spectroscopic study of the Si–O–Si stretching vibration in clinopyroxenes, *J. Japan Assoc. Miner. Pet. Econ. Geol.* 77 (1982) 455–459.
- [39] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from <sup>29</sup>Si MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 53–64.
- [40] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: a solid-state NMR investigation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006) 2577–2590.
- [41] S.C. Kohn, R. Dupree, M.E. Smith, Proton environment and hydrogen-bonding in hydrous silicate glasses from proton NMR, *Lett. Nat.* 337 (1989) 539–541.
- [42] C.E. Bronnimann, R.C. Zeigler, G.E. Maciel, Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2023–2026.
- [43] F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, Contribution of <sup>43</sup>Ca MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass, *Chem. Phys. Lett.* 440 (2007) 324–328.
- [44] S.C. Kohn, M.E. Schmidt, P.J. Dirken, E.R.H. Van Eck, A.P.M. Kentgens, R. Dupree, Sodium environments in dry and hydrous albite glass: improved <sup>23</sup>Na solid state NMR data and their implications for water dissolution mechanisms, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 79–87.
- [45] B.C. Schmidt, T. Riemer, S.C. Kohn, F. Holtz, R. Dupree, Structural implications of water dissolution in haplogranitic glasses from NMR spectroscopy: influence of total water content and mixed alkali effect, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (2001) 2949–2964.

- [46] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, T. Charpentier, Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations, *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (2011) 2453–2469.
- [47] F. Brunet, Ph. Bertani, T. Charpentier, A. Nonat, J. Virlet, Application of  $^{29}\text{Si}$  homonuclear and  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15494–15502.
- [48] A. Ait Chaou, A. Abdelouas, Y. El Mendili, R. Bouakkaz, S. Utsunomiya, C. Martin, X. Bourbon, Vapor hydration of a simulated borosilicate nuclear waste glass in unsaturated conditions at 50 degrees C and 90 degrees C, *RSC Adv.* 5 (2015) 64538–64549.
- [49] J.O. Isard, A.R. Patel, A comparison between weathering and water leaching tests on glasses of simple composition, *Glass Technol.* 22 (1981) 247–250.
- [50] J. Peixinho, G. Lefèvre, F.X. Coudert, O. Hurisse, Water evaporation in silica colloidal deposits, *J. Colloid Interface Sci.* 408 (2013) 206–211.
- [51] K.B. Singh, M.S. Tirumkudulu, Cracking in drying colloidal films, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 218–302.
- [52] R. Hellmann, R. Wirth, D. Daval, J.P. Barnes, J.M. Penisson, et al., Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: a study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces, *Chem. Geol.* 294–295 (2012) 203–216.
- [53] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition, Wiley, New York, 1997.



## Résumé

La proposition de nouvelles solutions de protection efficaces contre l'altération atmosphérique des œuvres en verre du patrimoine se révèle être d'un intérêt majeur dans le monde des musées. Dans cette visée, la présente recherche se donne pour objectifs d'étudier les mécanismes de l'altération atmosphérique des verres à une échelle fine, ainsi que la potentialité d'un traitement de surface à base de sels de zinc. L'étude repose principalement sur des vieillissements accélérés (contrôle de la température et de l'hygrométrie) de verres répliques (silicates alcalins), non traités ou traités aux sels de zinc. Les modifications résultantes, à la surface et en sub-surface des verres, sont suivies à différentes échelles (macro - nano). Ces transformations sont confrontées à des cas réels d'altération, par la caractérisation de couches altérées d'objets du patrimoine. Il est mis en évidence une forte influence de la température de vieillissement et de la composition du verre sur les mécanismes de l'altération. De ces paramètres dépend notamment la propension des couches altérées à retenir les alcalins, qui apparaît déterminante dans la durabilité chimique du verre.

L'effet bénéfique d'une faible quantité de sels de zinc sur la diminution de la cinétique de l'altération des verres répliques, à 40 °C ou à 80 °C, est observé lorsque le dépôt est réalisé sur des surfaces non préalablement altérées. Les mécanismes de protection mettraient principalement en jeu des espèces de zinc dont la formation est thermiquement activée. Aussi, ce type de traitement ne pourrait être envisagé qu'avec une étape de chauffage du verre, autour de 60 °C. Cependant, les performances du traitement apparaissent fortement dépendantes du degré d'altération de la surface avant le dépôt. Ce point est déterminant pour l'application visée et doit être approfondi. Par ailleurs, d'autres pistes de recherche très intéressantes pour la conservation des œuvres en verre sont soulevées dans ce travail de thèse.

## Mots Clés

Patrimoine culturel, objets en verre de musée, altération atmosphérique, traitement de protection, dépôt de sels de zinc

## Abstract

In the cultural heritage field, it is of major concern to develop new protective methods for ancient glass objects that decay under atmosphere. In this framework, two complementary research directions are undertaken. The first one aims to get a better understanding of the glass atmospheric alteration mechanisms at a small scale. The second one is focused on the potentiality of a zinc salt surface treatment. By the mean of accelerated ageing experiments (temperature and humidity control) of replica glasses (alkali silicates), untreated or zinc salts treated, the evolution of the glass surface and sub-surface with atmospheric alteration is evaluated at different scales (macro – nano). These surface modifications are compared to the properties of hydrated layers of ancient glass objects that have been altered over decades. The influence of the ageing temperature and the glass composition on the atmospheric alteration mechanisms are highlighted. In particular, these parameters affect the proportion of alkali elements that are retained into the hydrated layer, which would severely impact the glass chemical durability.

Positive effect of a zinc salt treatment to reduce the replica glasses hydration kinetics is shown with ageing experiments at 80 °C or 40 °C, when the glass surfaces are not pre-altered before the deposit. The formation of thermally activated zinc species that react with the glass surface are put in evidence as well as their predominant role in the protection mechanisms. Therefore, a zinc salt treatment might be considered if a heating step of the glass object is accepted (around 60 °C). However, the treatment performances seem to be strongly dependent on the surface alteration degree before the deposit. This is a decisive point as regards the relevance of the treatment for the glass artwork conservation, which should be investigated deeper. Others directions of research are arisen in this work and should be followed to propose new protective methods in the longer term.

## Keywords

Cultural heritage, museum glass objects, atmospheric alteration, protection treatment, zinc salt deposit