

# Altération du verre sodocalcique

*Marie-Hélène Chopinet*

*UMR 125 Surface du Verre et Interfaces*



*Aryballe romain  
irisé*



En 1922, le doyen de la Cathédrale d'York décrivait ainsi l'altération des vitraux : « [Je me suis] fâché avec des chimistes pour avoir dit en public que le verre avait contracté « quelque chose comme une maladie ». Ce qui est arrivé en fait, est que sur un morceau de verre on constate des **piqûres comme si le verre avait été picoré par un oiseau**. Ces piqures se recouvrent les unes les autres : la surface s'en va en **paillettes** et, bien sûr, à cet endroit, le verre s'amincit. Ce processus s'étant poursuivi pendant des centaines d'années, le résultat en est que, tandis qu'il y a des morceaux de verre assez épais dans les vitraux, aussi épais qu'un carton assez épais, d'autres morceaux sont aussi minces qu'une feuille de papier ; et pour d'autres encore, **la structure du verre a totalement disparu, de sorte qu'il ne servait plus à rien. Par endroit, on aurait pu le transformer en poussière en soufflant dessus.** »

« Le fait que le verre se dégrade a été remarqué depuis des siècles. Les romains l'avaient noté. Plus tard on a supposé que c'était dû aux rayons lunaires, si bien que c'était fréquemment la coutume d'insérer dans les contrats pour les vitraux des églises une clause, par exemple, dans le cas des vitraux de la Cathédrale d'Auch en 1647 , selon laquelle **le verre utilisé comme substrat pour peindre ne devait être « ni ridé ni taché ni susceptible d'être abîmé par la lune.** » *Knowles 1922*

« C'était la substance même du vaisseau qui avait fourni la terre qui s'était séparée de l'eau pendant la digestion ; que c'était une **simple dissolution du verre** qui s'était opérée » *Lavoisier*

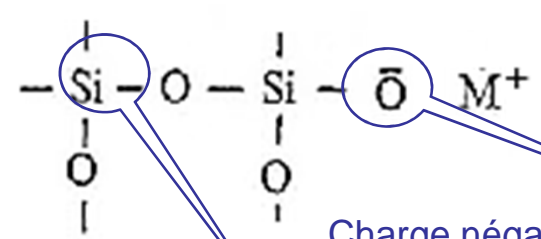
« Toutes les sortes de verre qu'on trouve dans le commerce, verre à glace, à vitres, à bouteilles, cristal, flint-glass et autres verres d'optique, **réduits en poudre fine et abandonnés au contact de l'air, se décomposent lentement, absorbent peu à peu l'acide carbonique, et au bout de peu de temps font une vive effervescence avec les acides** ; c'est quelquefois au point qu'on croirait opérer sur de la craie.

« **Tous les verres réduits en poudre fine ramènent instantanément au bleu le papier de la dissolution-rouge de tournesol et verdissent immédiatement le sirop de violette ; c'est la conséquence de leur altération instantanée par l'eau.** »

*Bontemps 1868*

- Les processus de base
  - Modèle de Budd, un modèle bien utile tiré de la chimie organique
  - Milieu neutre et milieu acide : lixiviation des alcalins
  - Milieu basique : dissolution du réseau
  - Dans l'eau : évolution du milieu neutre vers un milieu basique
- Impact de la formulation du verre sur son altération
- Les complications du système
  - La nature de la couche d'interface
    - Mécanisme piloté par la diffusion des ions  $H_3O^+$
    - Importance de la présence d'eau sur le processus
  - L'influence de l'anion présent dans la solution et de la solubilité du produit de la réaction
  - La fragilité de la couche de surface
  - Les produits de réaction peuvent évoluer vers des composés différents en se combinant avec des éléments extérieurs
- Comment protéger le verre sodocalcique : la désalcalinisation

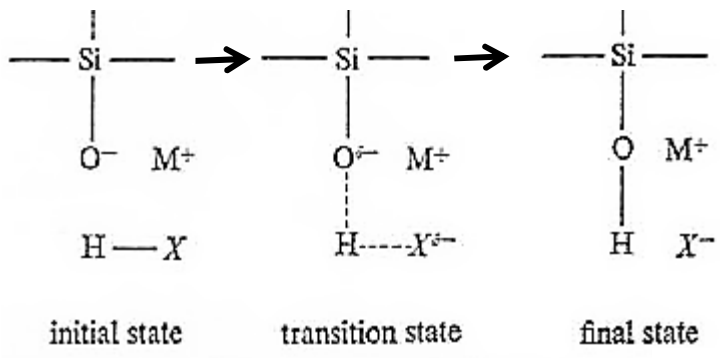
Modèle de Budd 1961



Discontinuité dans le réseau vitreux due à la présence de cation métallique

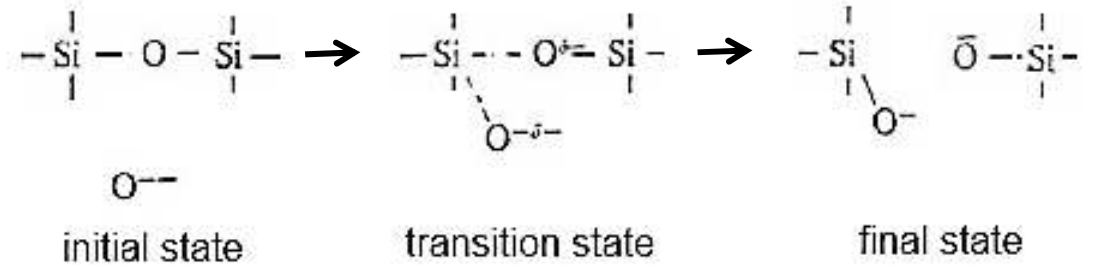
Charge négative de l'oxygène non-pontant

Charge légèrement positive du silicium : liaison pas tout à fait covalente

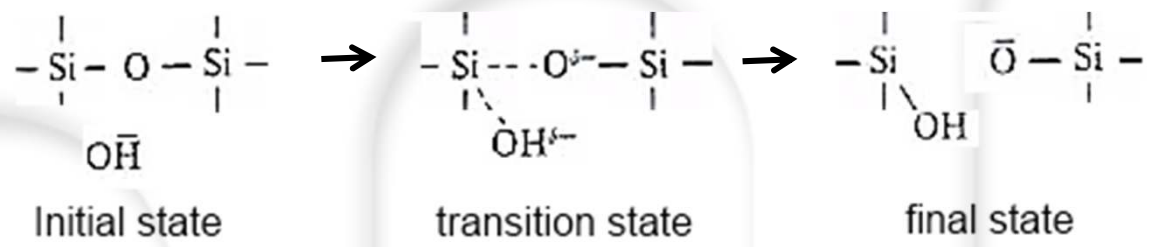


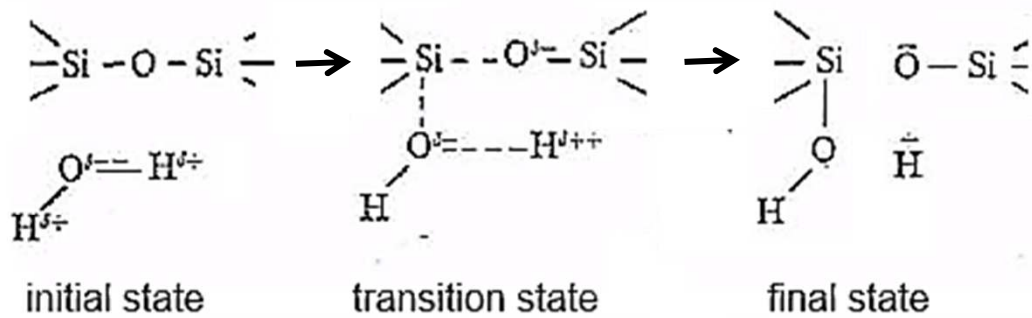
Attaque **électrophile** sur un atome d'oxygène non-pontant

Attaque **nucléophile** par un ion oxyde sur un atome de silicium du réseau

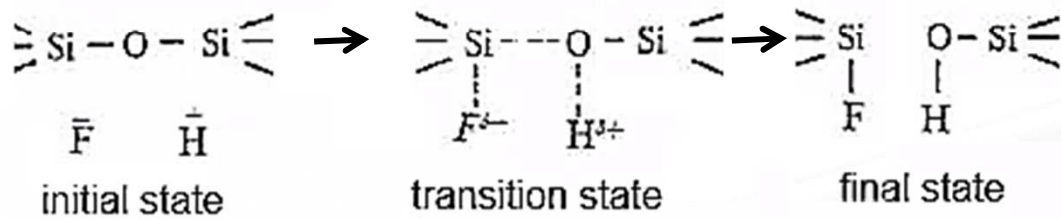


Attaque **nucléophile** par un ion hydroxyle sur un atome de silicium du réseau



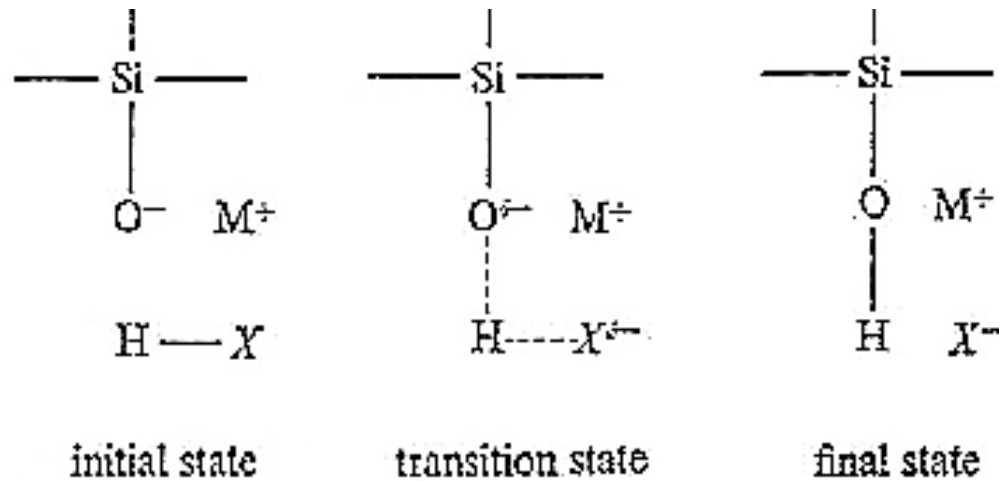


Attaque **nucléophile** par une molécule d'eau sur un atome de silicium du réseau



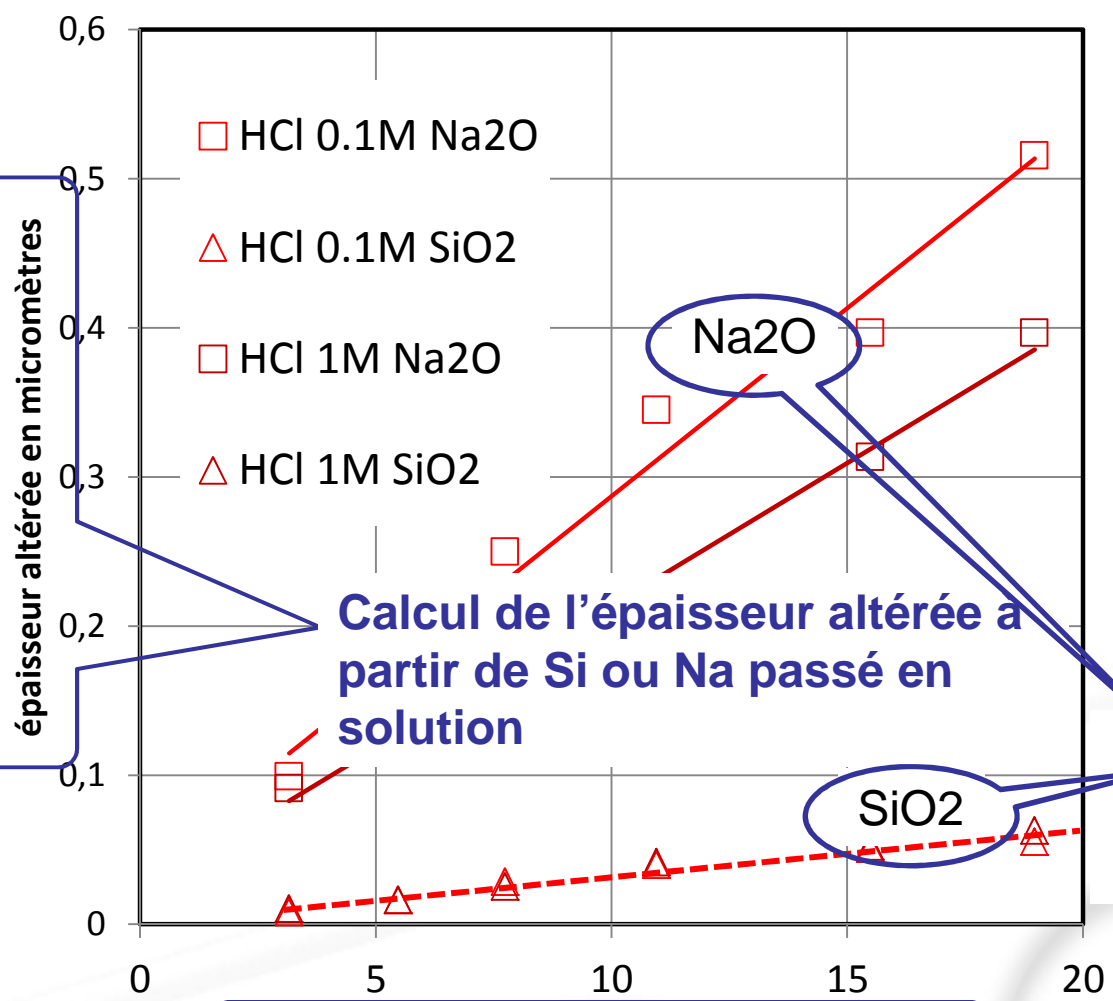
Attaque **nucléophile et électrophile** simultanée par HF sur les atomes de silicium

## Milieux neutre et acide



*Modèle de Budd*

→ Echange de cations entre solution et surface du verre



Ahmed et Yousof 1997 :  
 Flacons 100 ml 95°C  
 Verre sodocalcique % poids  
 71,4 SiO<sub>2</sub>  
 9,3 CaO  
 2,4 MgO  
 1,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 0,2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 15,2 Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O

Calcul de l'épaisseur altérée à partir de Si ou Na passé en solution

Dissolution pas du tout congruente : lixiviation des alcalins essentiellement

Racine carrée du Temps en minutes à 95°C

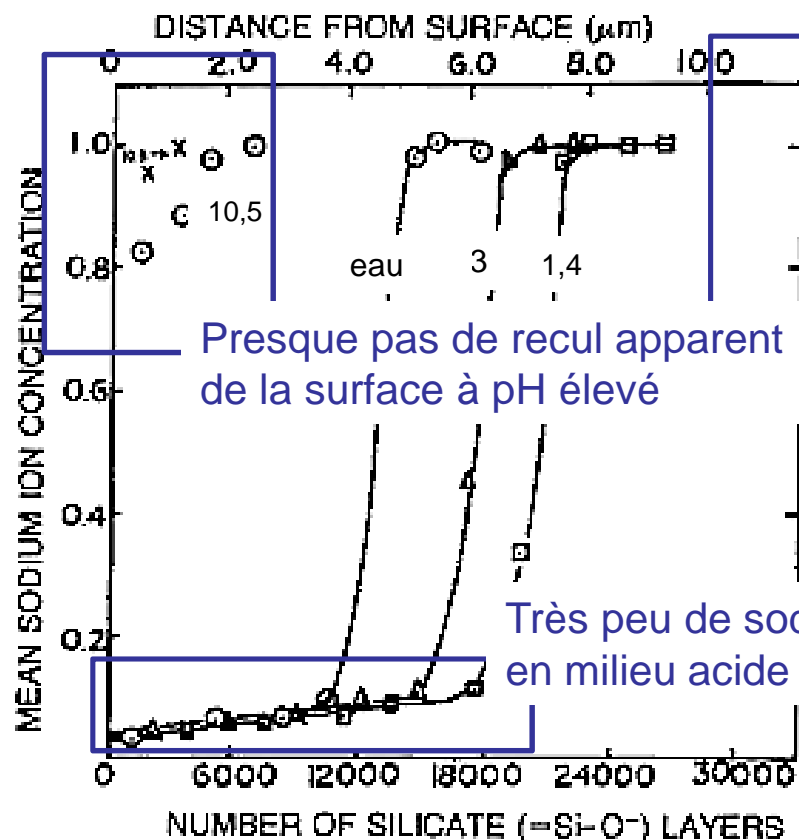
Mécanisme piloté par une diffusion





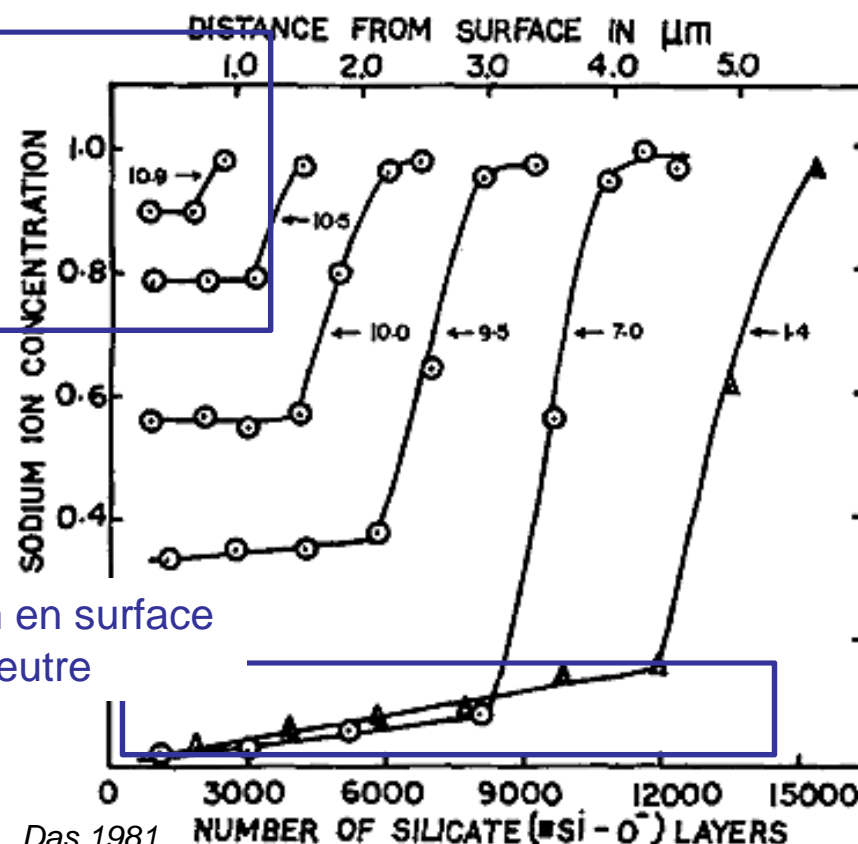
**Table I. Chemical Analysis of Glasses Studied**

Glass	Constituent (mol%)			
	Na <sub>2</sub> O	AlO <sub>3/2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
S <sub>1</sub>	15			85
Al <sub>1</sub>	15	5		80



**Fig. 3.** Relation between mole fraction of sodium ion in surface layer of glass S<sub>1</sub> rods and distance from surface. Prior to the removal of layers by HF, the rods were leached in water at 69°C for 1100 min and in aqueous solutions of pH 1.4 (785 min), pH 3.0 (1020 min), pH 10.5 (4360 min), and pH 10.9 (4360 min).

Das 1980

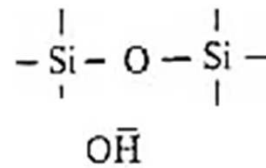


Das 1981

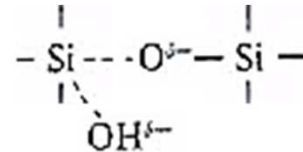
**Fig.2.** Relations between mol fraction of Na<sup>+</sup> in surface layers of Al<sub>1</sub> glass rods and distance from surface. Before layers were removed with HF, rods were leached in pure water (pH 7.0) at 59°C for 6400 min and in aqueous solutions of pH 1.4 (4625 min), pH 3.0 (4900 min), pH 5.0 (5775 min), pH 9.5 (6725 min), pH 10.0 (7395 min), pH 10.5 (8465 min), pH 10.9 (9600 min), pH 11.9 (11 235 min), and pH 12.7 (14 400 min).

## Milieu basique

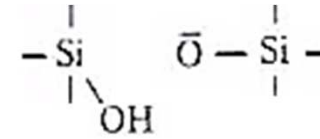
Modèle de Budd



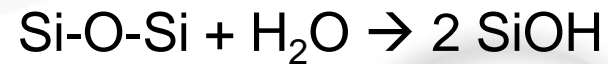
Initial state



transition state

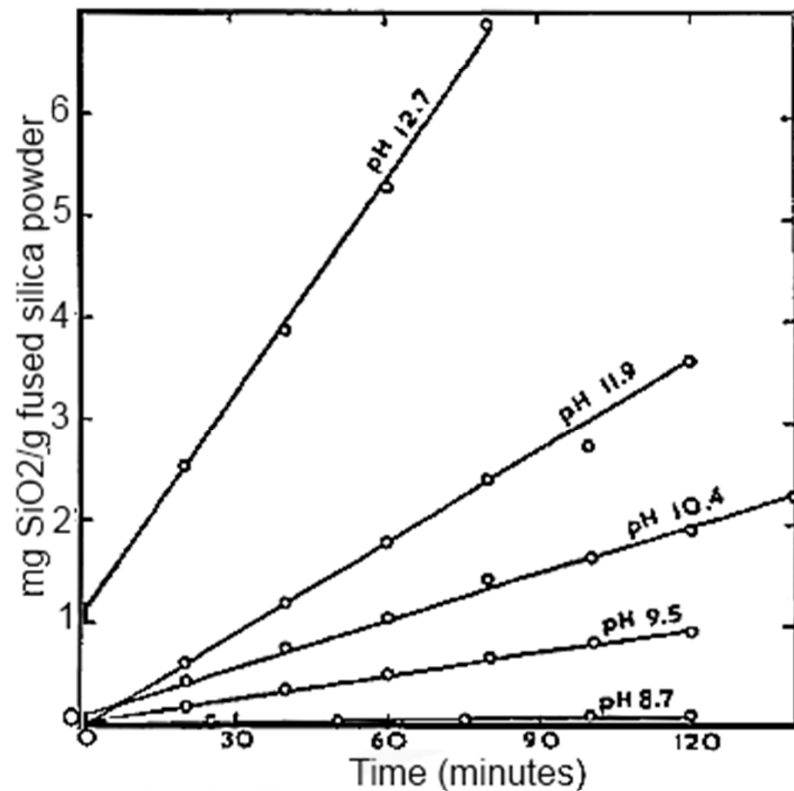


final state



Hydrolyse du verre catalysée par les ions OH-

## Extraction de SiO<sub>2</sub> en fonction du pH de la solution : dissolution congruente



Rate of silica extraction from fused silica powder at 80°C at various pH values

*Douglas et El-Shamy 1967*

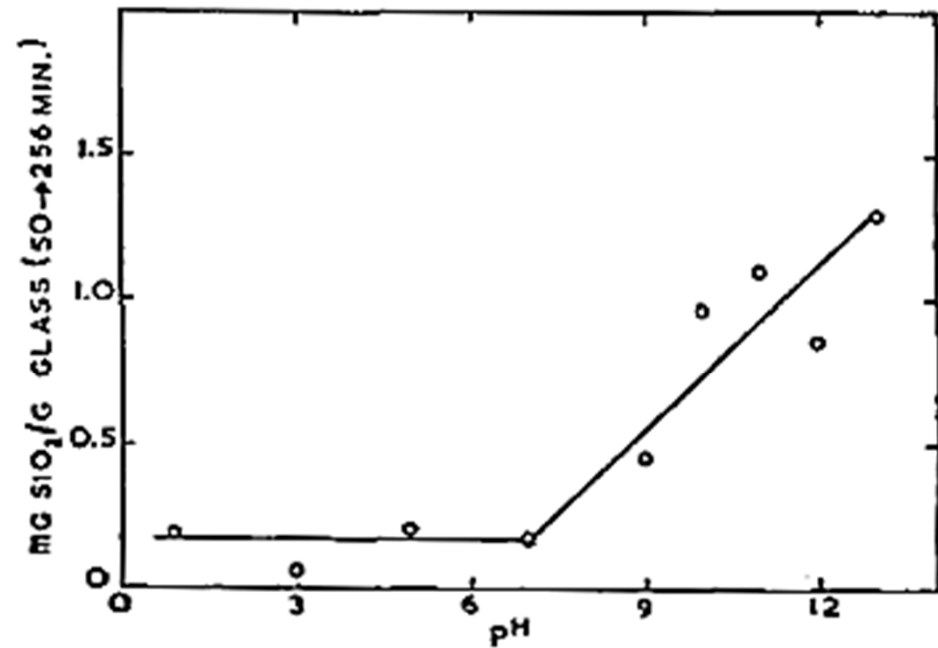
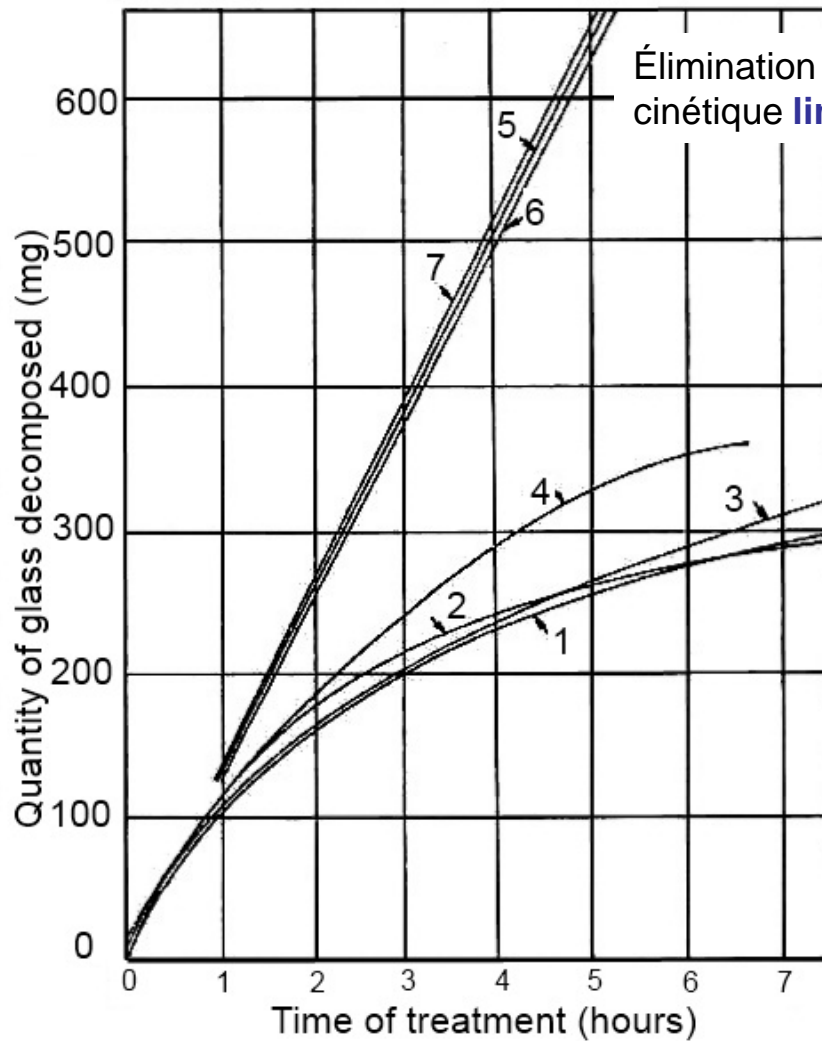


Fig. 6. The pH dependence of silica extraction at 35°C for 15K<sub>2</sub>O·85SiO<sub>2</sub> glass.

*Douglas et El-Shamy 1967*

## Dissolution du verre en présence de NaOH



Élimination des produits de la réaction :  
cinétique **linéaire** avec le temps

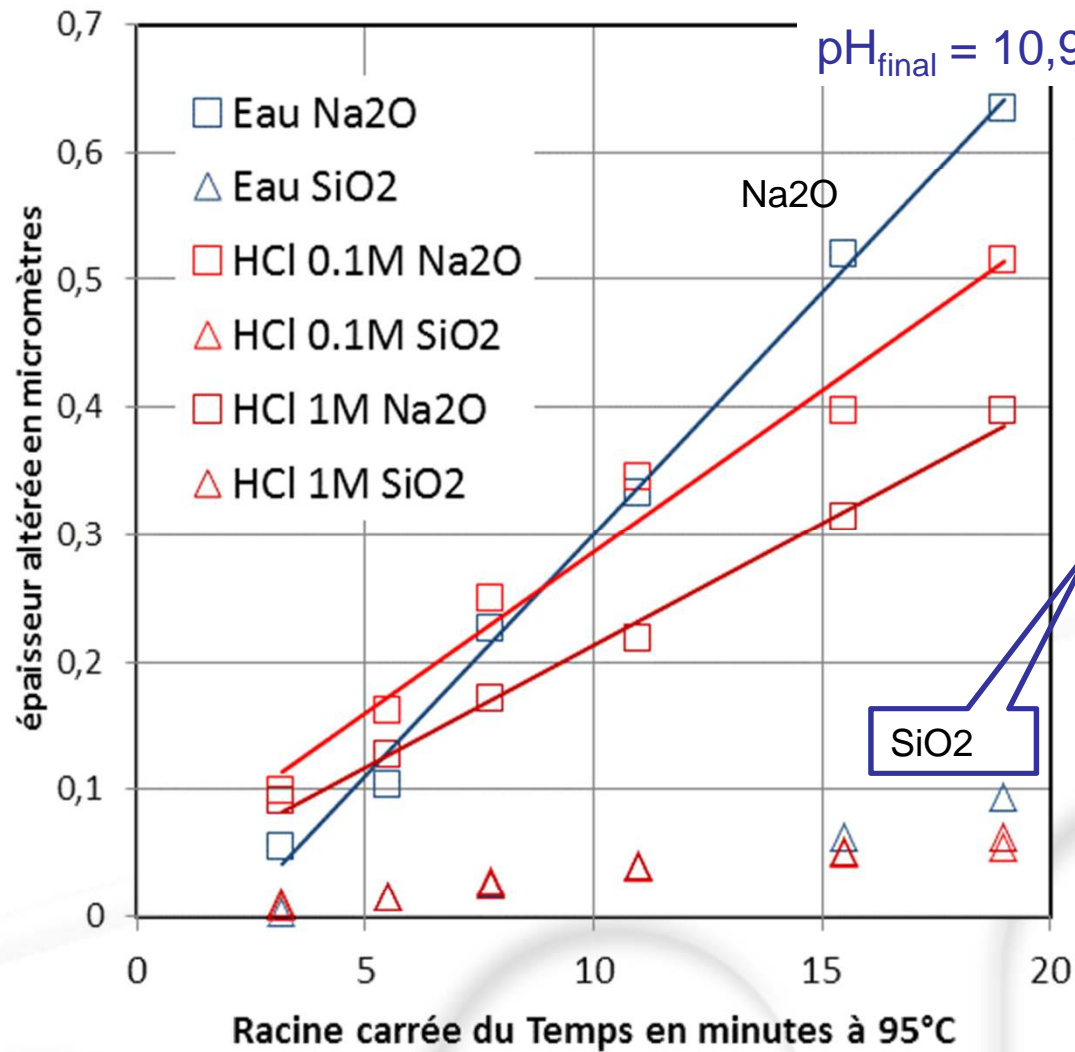
Accumulation des éléments du verre dans la solution :  
**Ralentissement de l'attaque par manque de solubilité**  
(SiO<sub>2</sub> en particulier)

Berger 1936

Dans l'eau ?



L'attaque à l'eau est plus forte que par les solutions acides

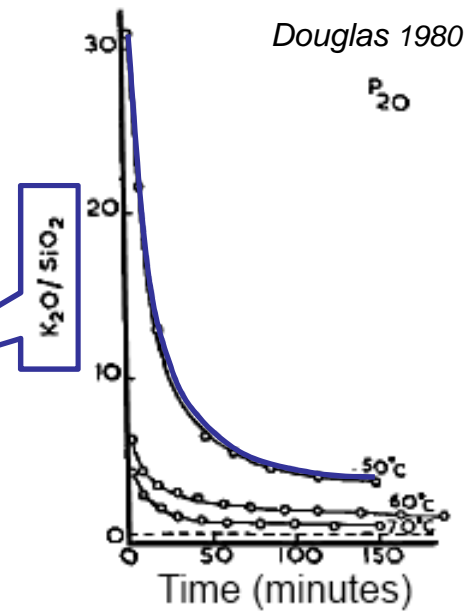


Augmentation du pH par consommation des ions  $H_3O^+$

Début de dissolution notable de  $SiO_2$

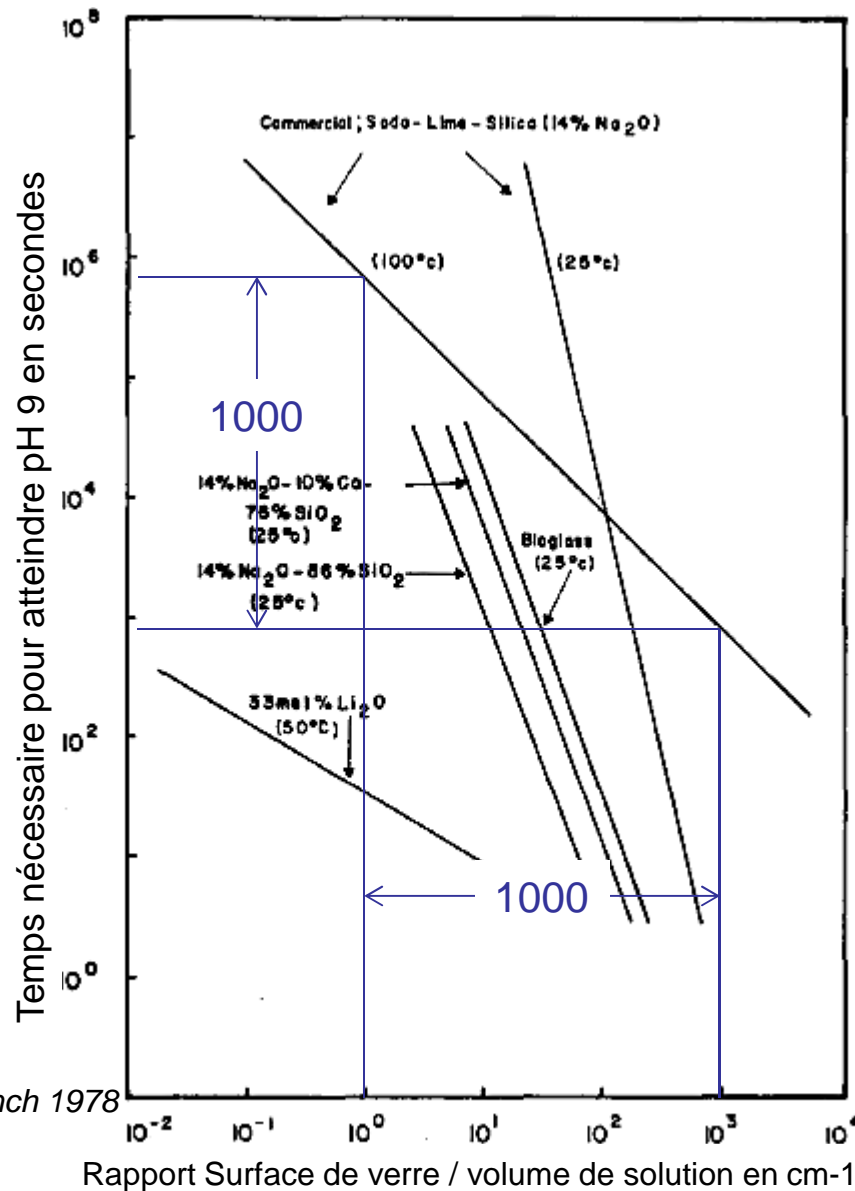
Évolution rapide vers un milieu basique

Le rapport Alcalins extraits / Si extraite  
diminue au cours du temps  
→ le système évolue vers la congruence



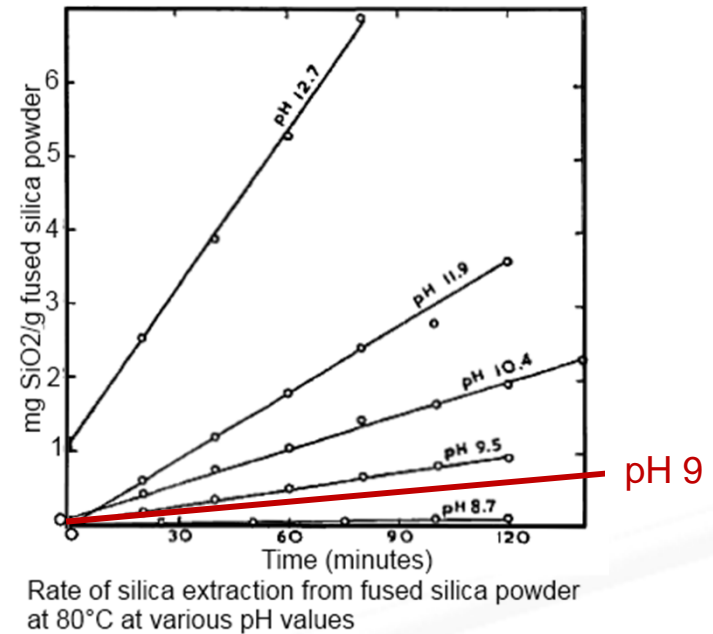
Effect of time and temperature  
on total K<sub>2</sub>O / SiO<sub>2</sub> extracted  
in water leaching runs

Les deux mécanismes successivement (?)



Hench 1978

Fig. 8. Time to reach solution pH = 9 versus glass surface area-to-solution volume ratio.



- Le temps nécessaire pour évoluer vers la congruence (pH 9) varie en fonction
- de la composition du verre
  - de la température
  - du rapport surface verre / volume de solution



# Impact de la formulation du verre

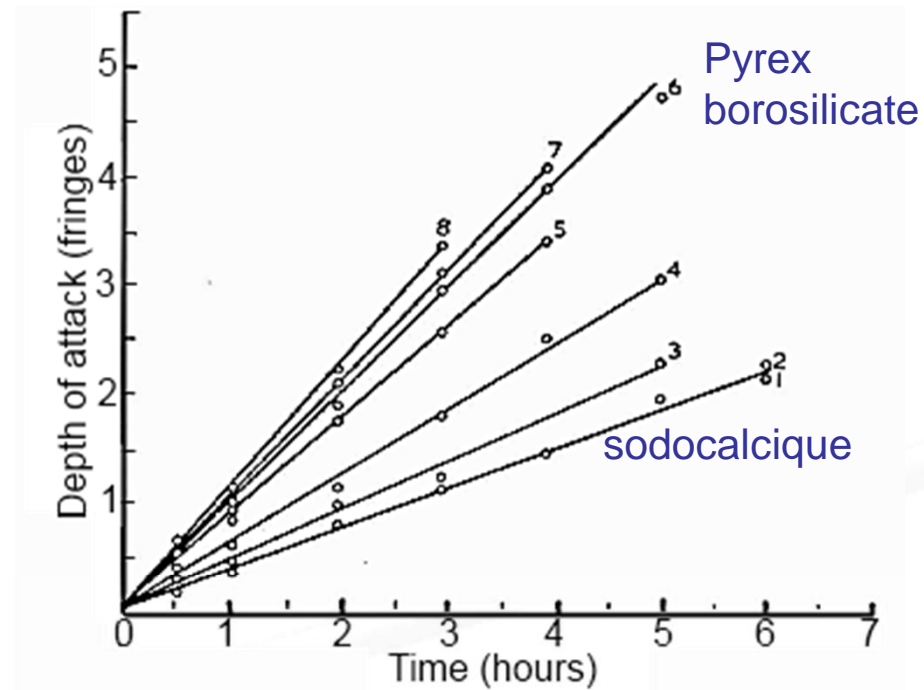


Table 2  
Calculated corrosion rate in pure water

	Loss in thickness <sup>a)</sup> (mm per 10 <sup>6</sup> y)
Soda-lime	1000
Borosilicate	10
High silica	1

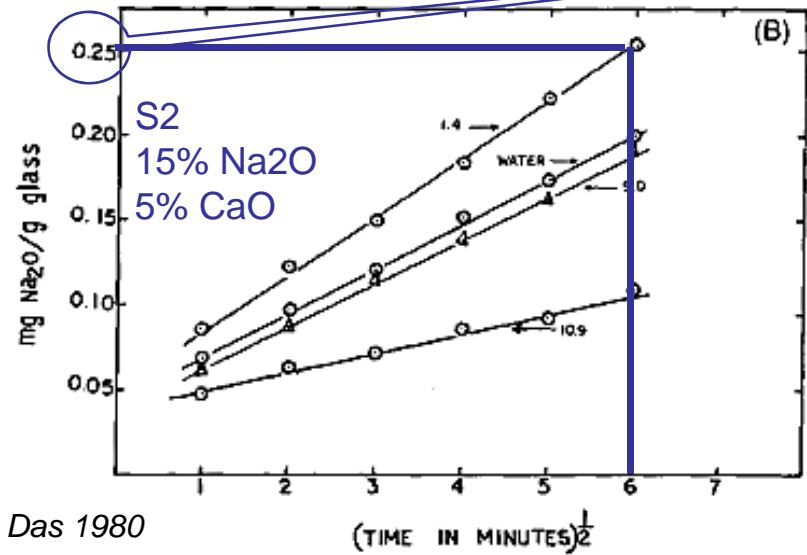
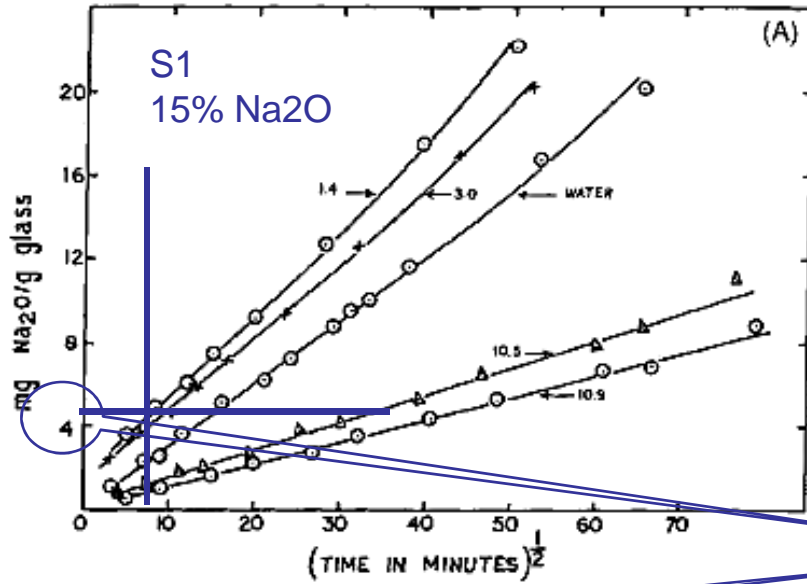
<sup>a)</sup> At 25 °C

Pour quel type  
d'attaque ?



Depth of surface removed from series of commercial glasses exposed to 5% NaOH at 80°C

1. Plate glass
2. Window glass
3. Amer. Ceram. Soc. Bottle No. 1.
4. Corning 015 glass
5. Medium Flint
6. Chemical Pyrex
7. Borosilicate crown
8. Light barium crown



Das 1980

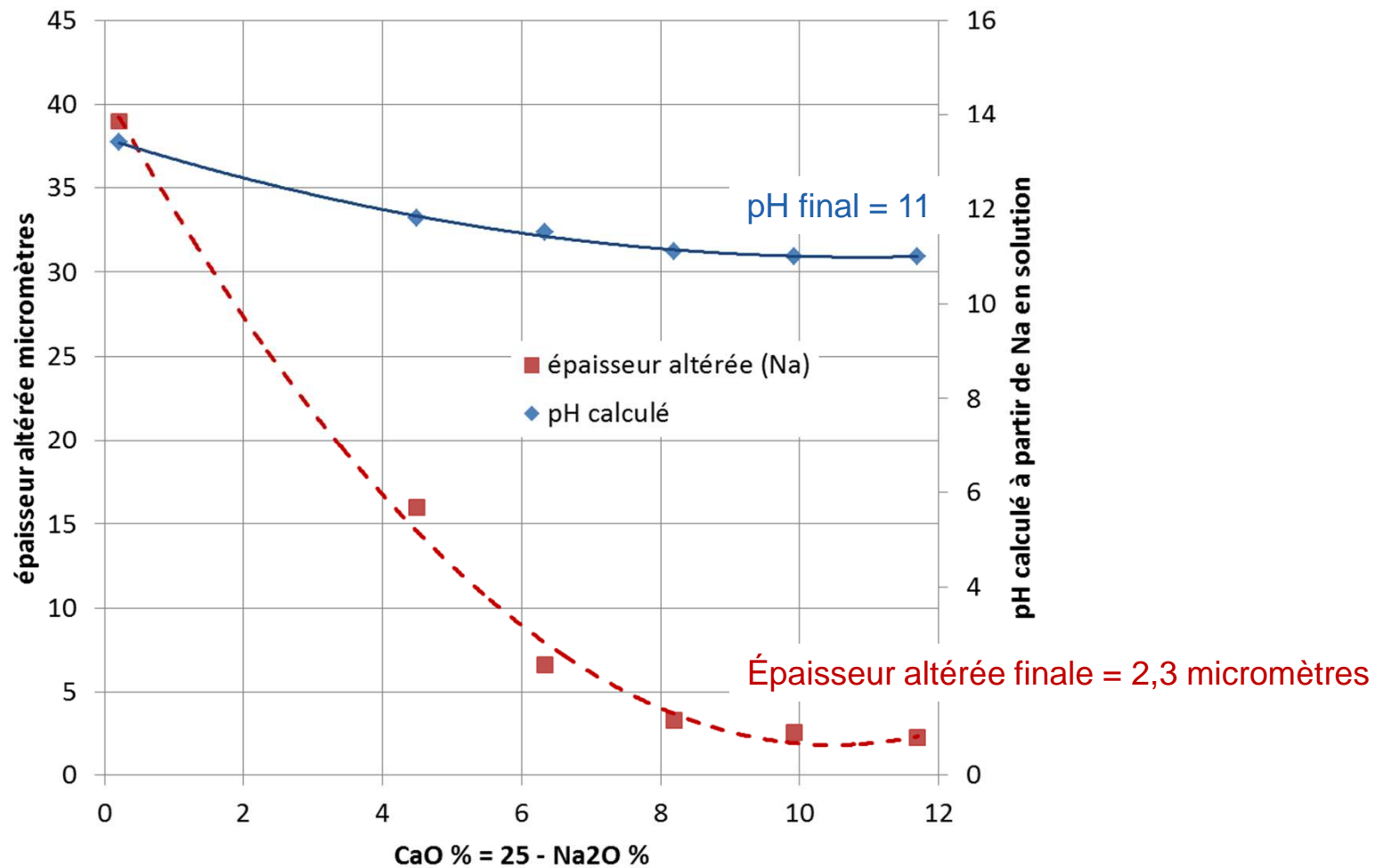
Fig. 1. Extraction of  $\text{Na}_2\text{O}$  from grain of sodium glasses (A)  $S_1$  at  $69^\circ\text{C}$  and (B)  $S_2$  at  $61^\circ\text{C}$  by aqueous solutions of pH indicated vs square root of time.

Table I. Chemical Analyses of Glasses Studied

Glass	Constituents (mol%)			
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
$S_1$	15			85
$S_2$	15		5	80

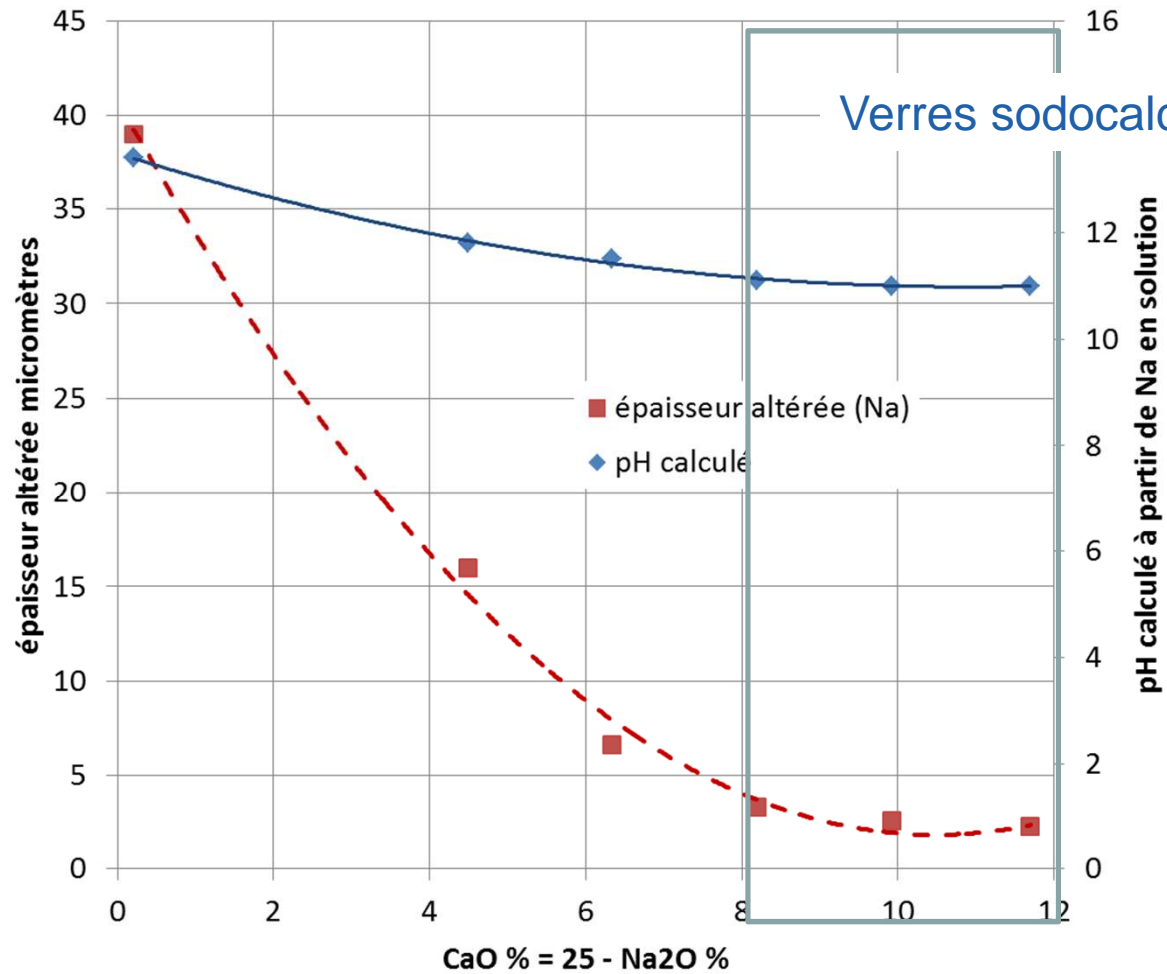
Addition de 5 %  $\text{CaO}$  :  
lixiviation divisée par 16 à  
même teneur en sodium !

5 g grains de verre (350 microns) dans 100 mL eau  
80°C 5 heures



Impact de CaO – Na<sub>2</sub>O

5 g grains de verre (350 microns) dans 100 mL eau  
80°C 5 heures



Verres sodocalciques classiques

## Effet de l'addition d'alumine aux verres sodiques ou sodocalciques

Verres sodocalciques Lyle 1936

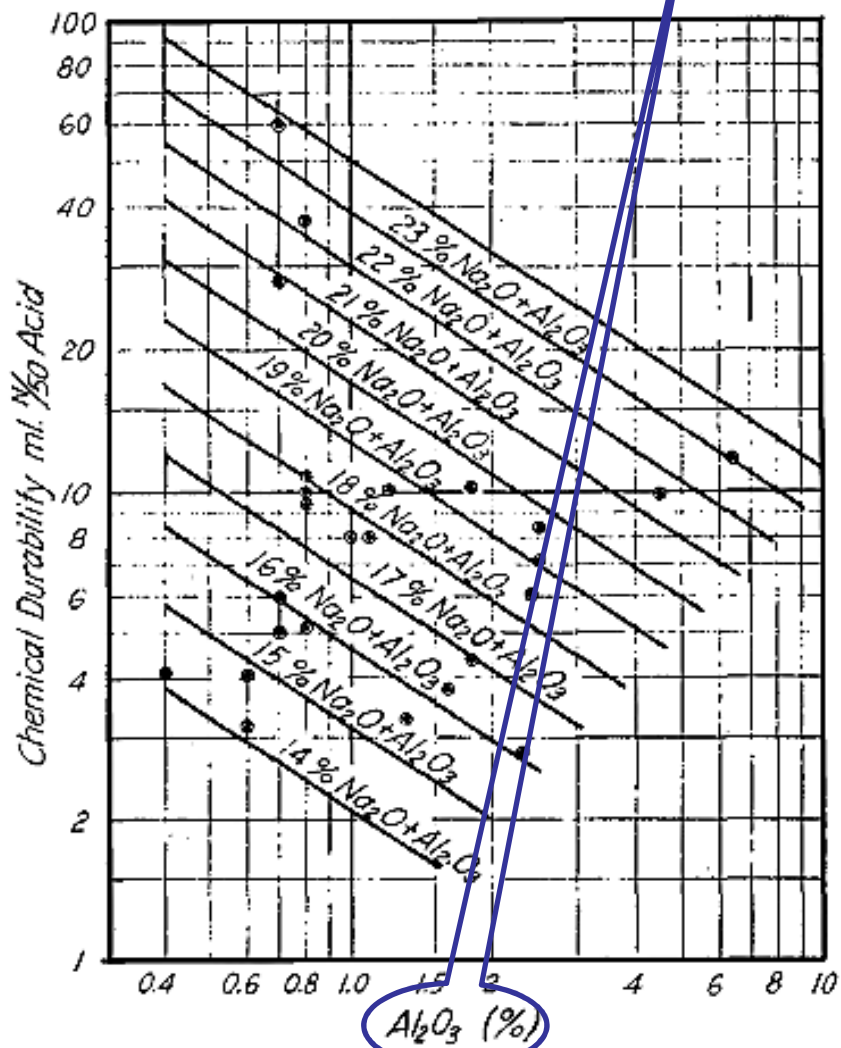


FIG. 3.—The chemical durability of all of the glasses tested in terms of their soda and alumina contents.

Das 1981

Table I. Chemical Analysis of Glasses Studied

Glass	Constituent (mol%)			
	Na <sub>2</sub> O	AlO <sub>3/2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
S <sub>1</sub>	15			85
Al <sub>1</sub>	15	5		80
Al <sub>2</sub>	15	20		65

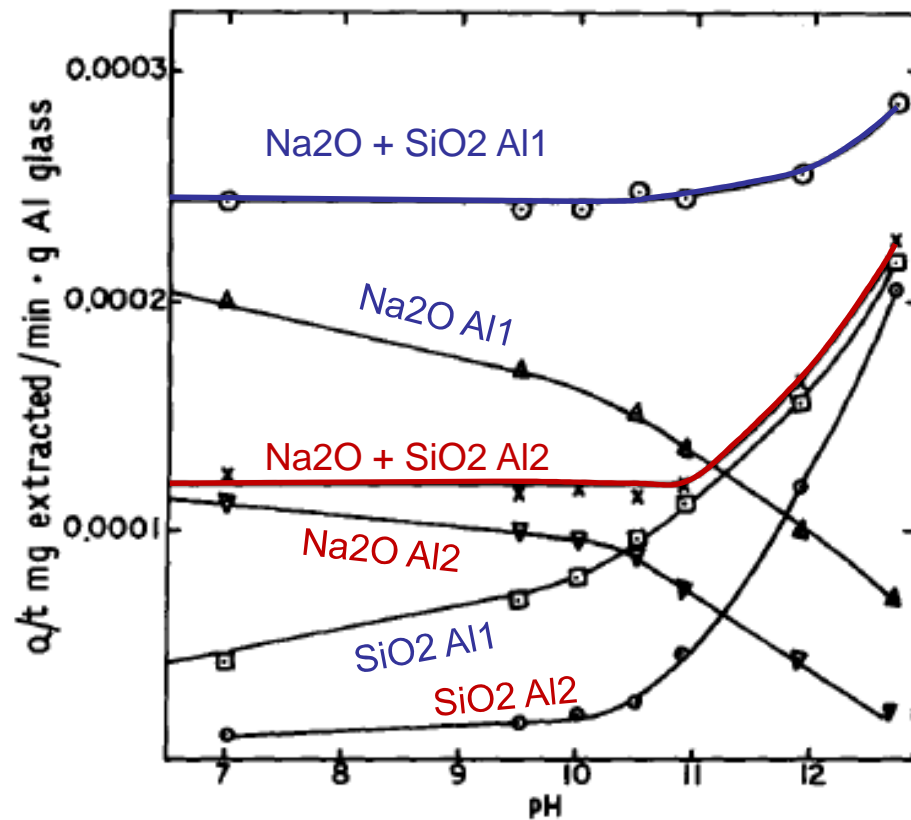
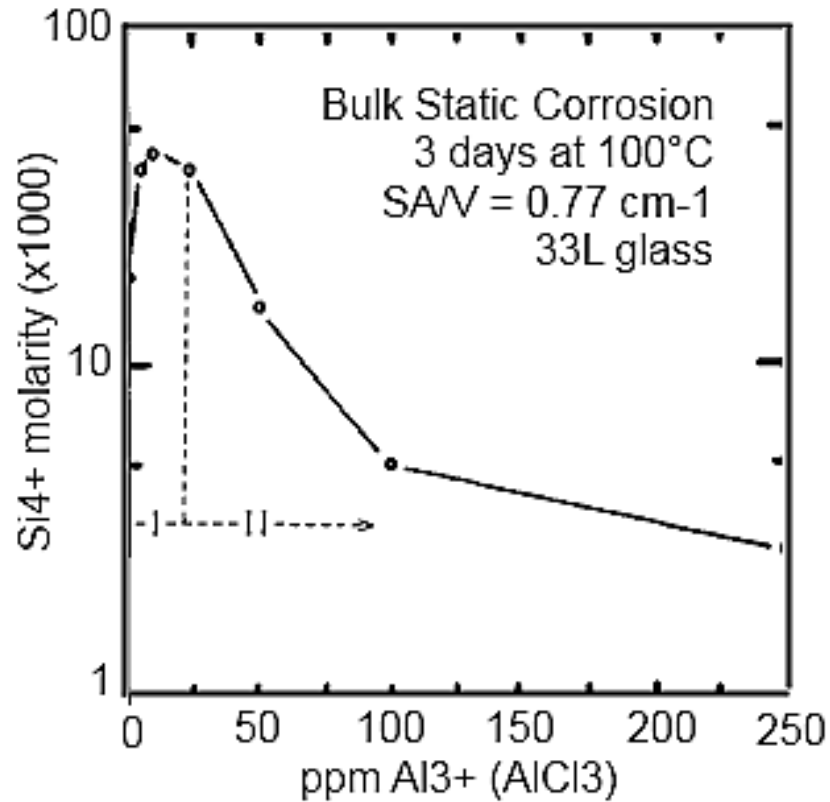


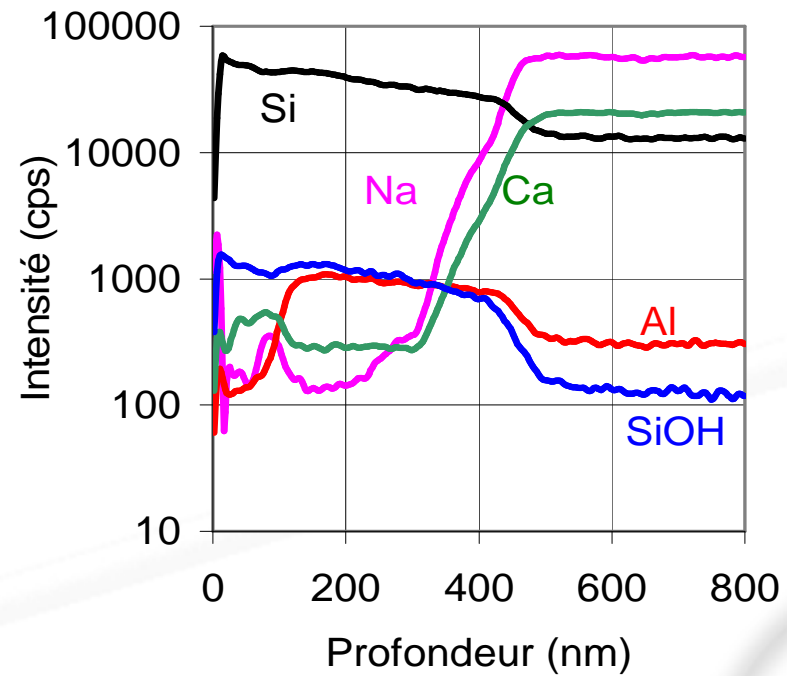
Fig. 8. Effect of pH on rate of extraction at 59°C of (Δ) Na<sub>2</sub>O from glass Al<sub>1</sub>, (◻) SiO<sub>2</sub> from glass Al<sub>1</sub>, (○) Na<sub>2</sub>O+SiO<sub>2</sub> from glass Al<sub>1</sub>, (▽) Na<sub>2</sub>O from glass Al<sub>2</sub>, (◊) SiO<sub>2</sub> from glass Al<sub>2</sub>, and (×) Na<sub>2</sub>O+SiO<sub>2</sub> from glass Al<sub>2</sub>.

## Dans le verre ou ... dans la solution

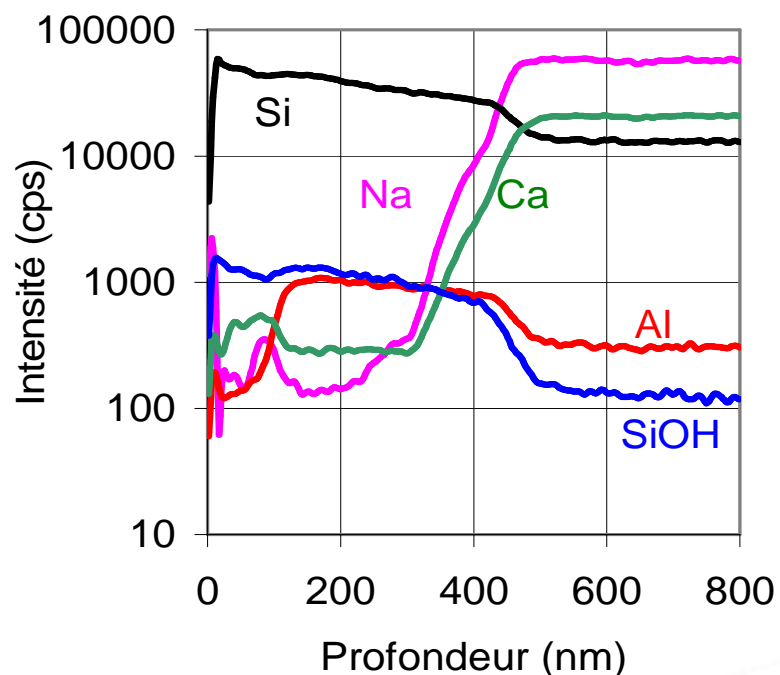


Silica molarity vs concentration of Al<sup>3+</sup> ions added to the corrosion solution for constant corrosion time and temperature

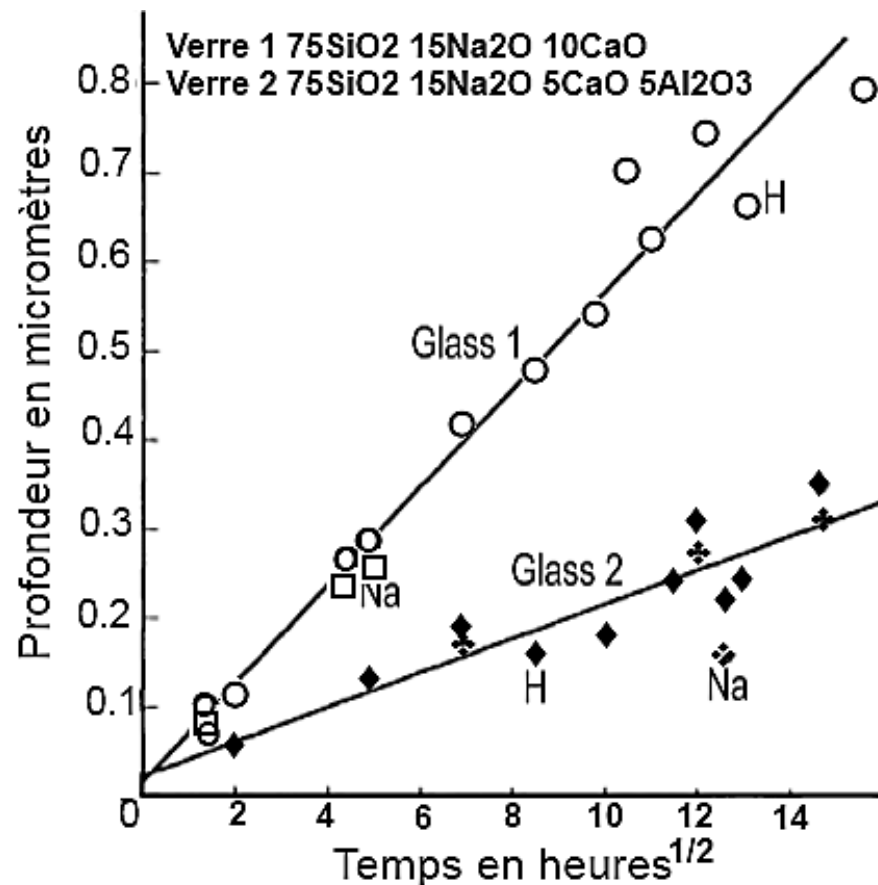
*Hench 1978*



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fait partie intégrante de la couche d'interface



De même que les Si-OH ....



Profondeur de pénétration de l'hydrogène en racine carrée du temps pour les verres 1 (O) et 2 (◆)  
 Profondeur pour le sodium mesurée par RBS pour les verres 1 (□) et 2 (◆)

Wassick 1983



## Complication du système, la modification de la surface



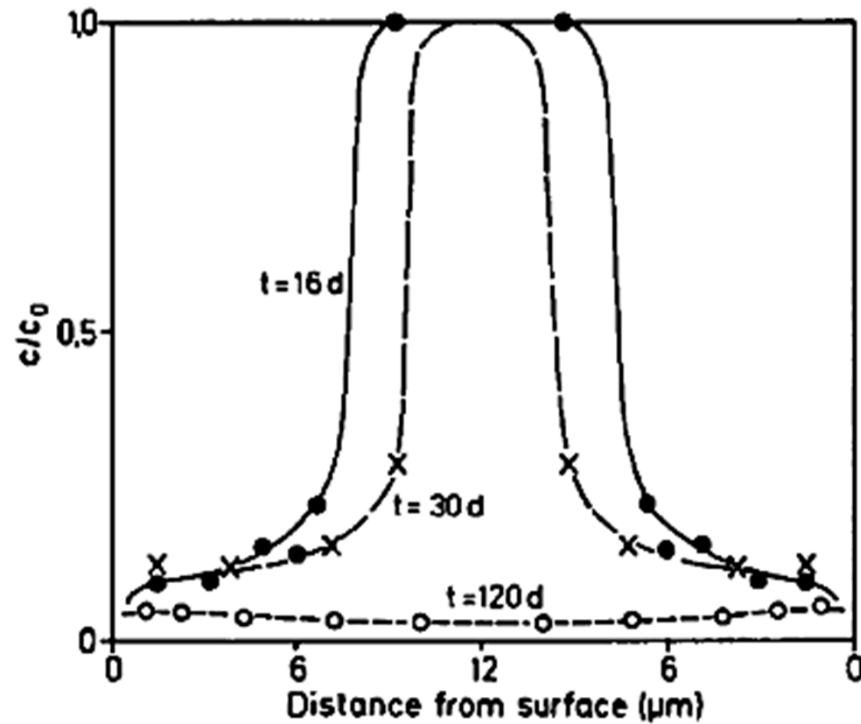
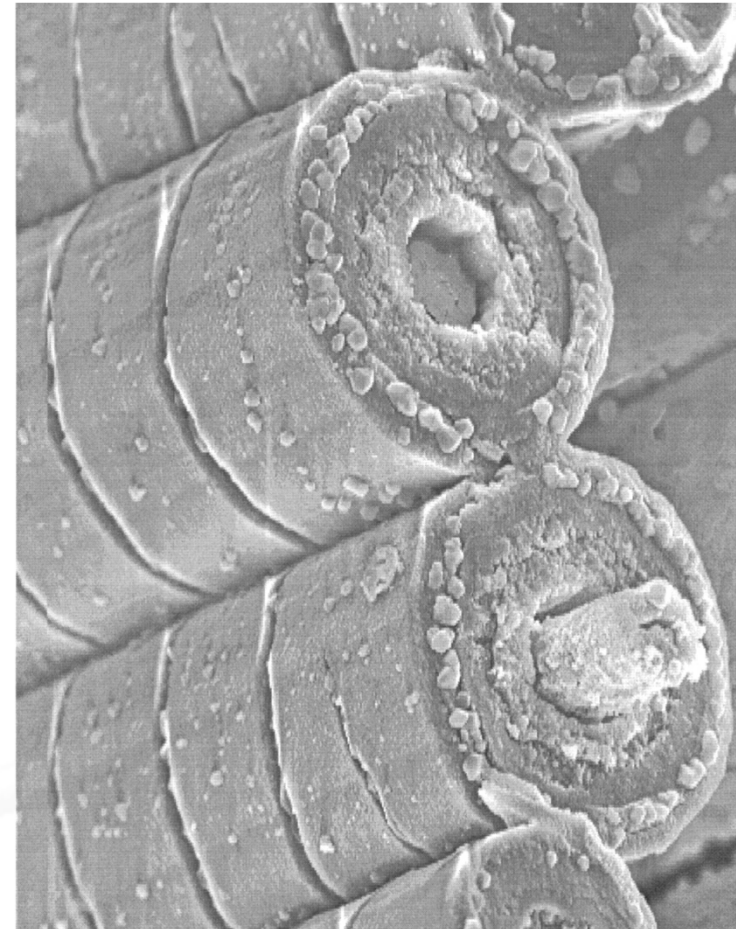


Fig. 4. Sodium concentration profiles (relative values) of 24  $\mu\text{m}$  thick  $74\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{CaO}$  glass foils after leaching in 0.1N HCl at 80°C and at different times  $t$ .



Le verre lixivié se couvre d'une couche riche en silice (gel ?), donc la surface initiale disparaît au profit d'une surface complètement différente.

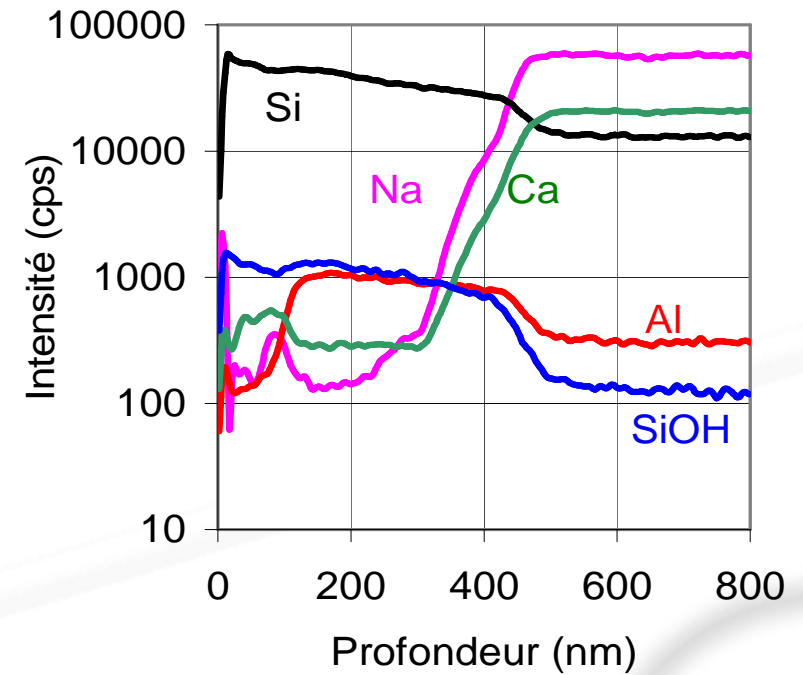
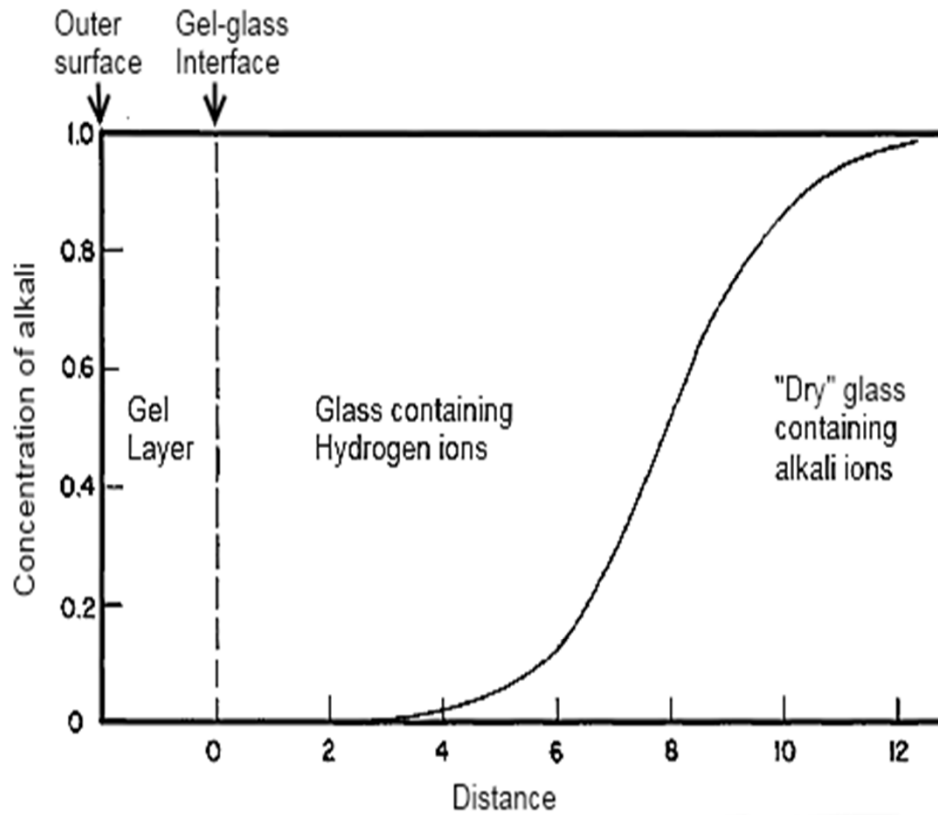
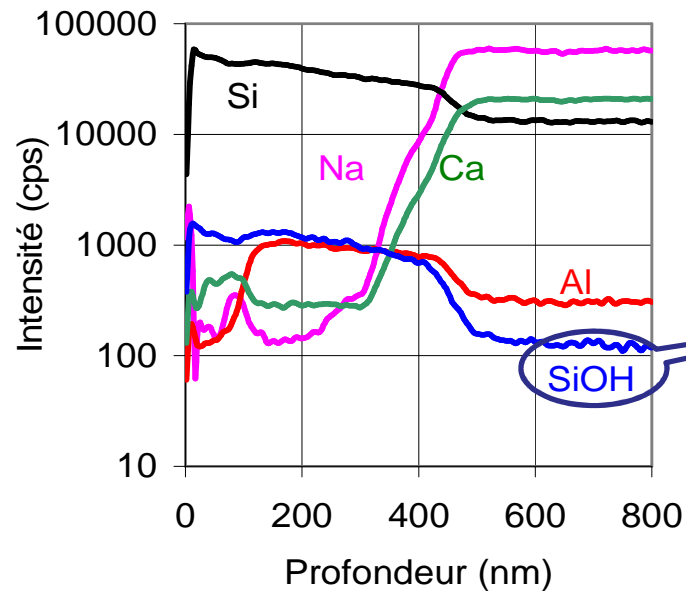


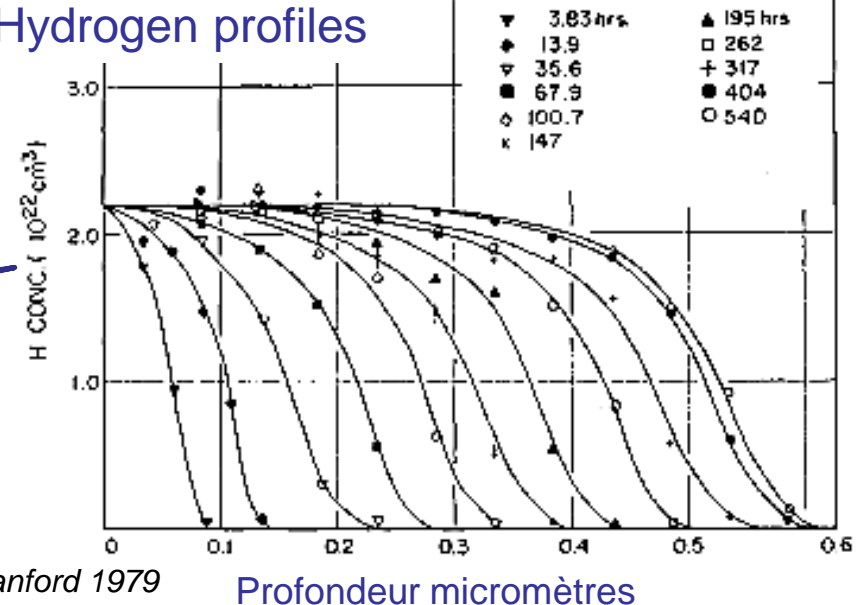
Figure 3 - Model of the hydrated layers on the surface of alkali silicate glass

*Doremus 1975*

Modèle d'interdiffusion : il faut tenir compte de la **forte modification de la couche d'interface !**



## Nuclear resonance profiling for hydrogen Hydrogen profiles



Lanford 1979

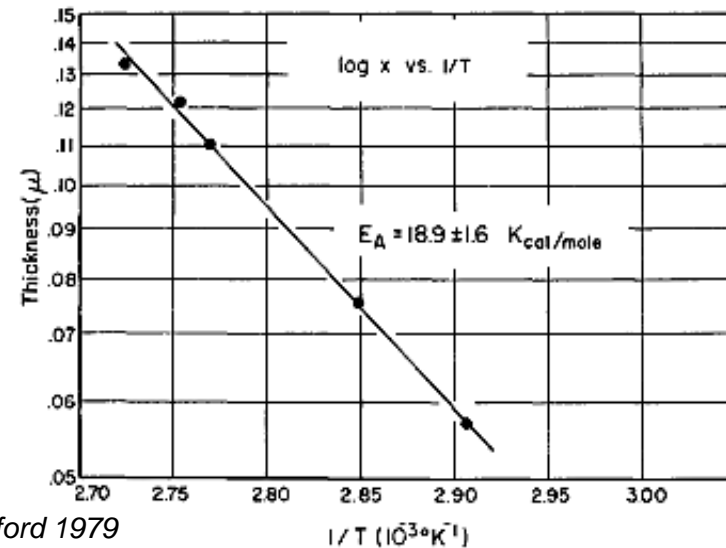
Profondeur micromètres

Fig. 2. The measured hydrogen profiles for a series of glasses hydrated in water at 90°C for times up to 540 h.

Échantillon dans 10 L d'eau : **pas de montée du pH, pas de dissolution**

### Composition of glass

Component	Weight percent
Silica (SiO <sub>2</sub> )	72.03%
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.40
Iron (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.06
Calcium (CaO)	7.86
Magnesium (MgO)	2.39
Sodium (Na <sub>2</sub> O)	15.87
Potassium (K <sub>2</sub> O)	0.143

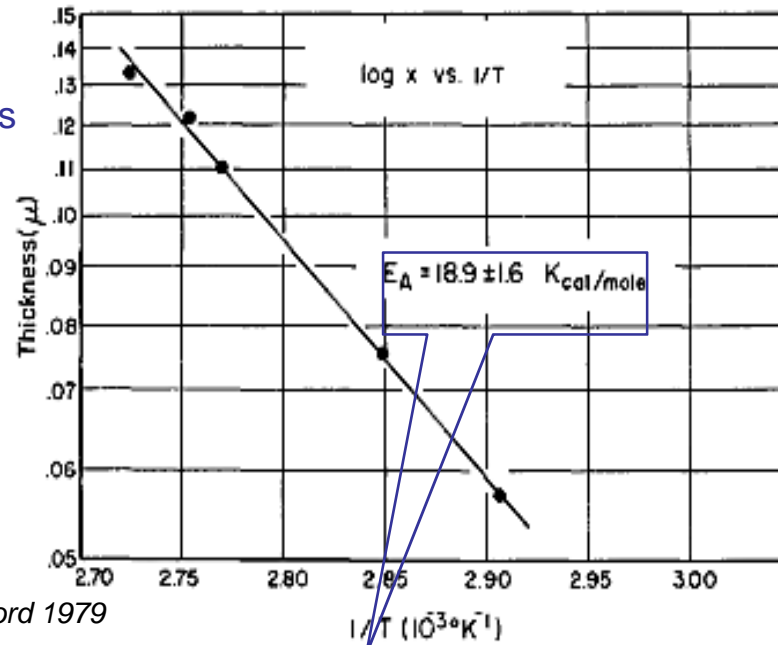


Lanford 1979

Fig. 4. A plot of the thickness of the hydration layer versus the inverse of the hydration temperature. An activation energy of  $18.6 \pm 1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  is deduced from the slope.

Hydrogen profiles

Mesure du recul de la surface :  
profondeur des ions Xe initialement  
implantés par RBS ou profilométrie



Lanford 1979

Énergies d'activation proches : réaction de  
dissolution pilotée par l'hydratation du verre

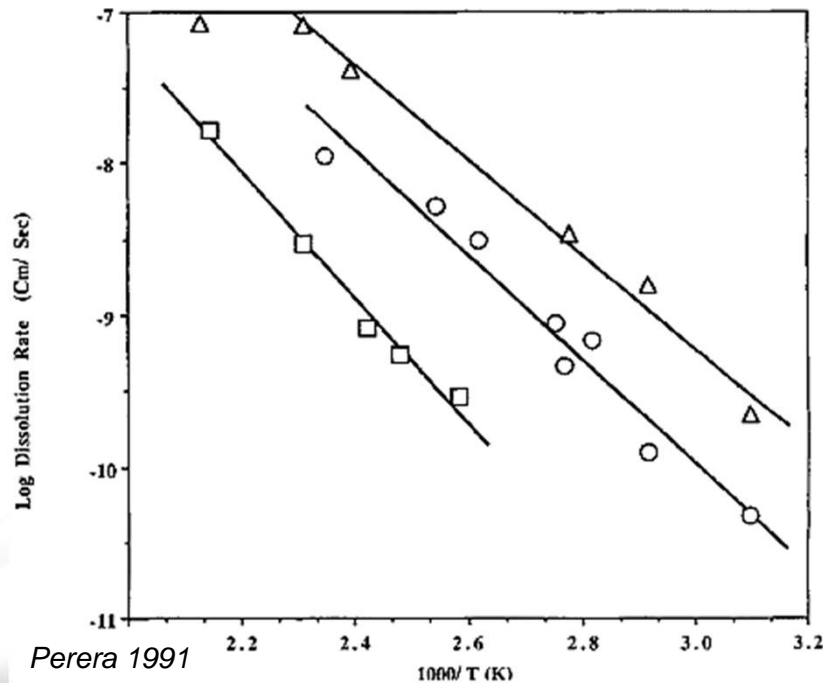


Fig. 3. Logarithms of dissolution rates  $v$  of commercial soda-lime glass F as a function of reciprocal temperature in solutions of different pH:  $\square$  4,  $\circ$  7,  $\Delta$  9.

Table IV. Activation Energies for Dissolution Rates of Commercial Silicate Glasses

Glass	Activation energy (kJ/mol)		
	pH 4	pH 7	pH 9
F, soda-lime	79	66	60
P, Pyrex	58	54	61
B, soda-lime		79	

Perera 1991

## Réaction pilotée par l'hydratation du verre

L'hydratation dépend de l'humidité relative

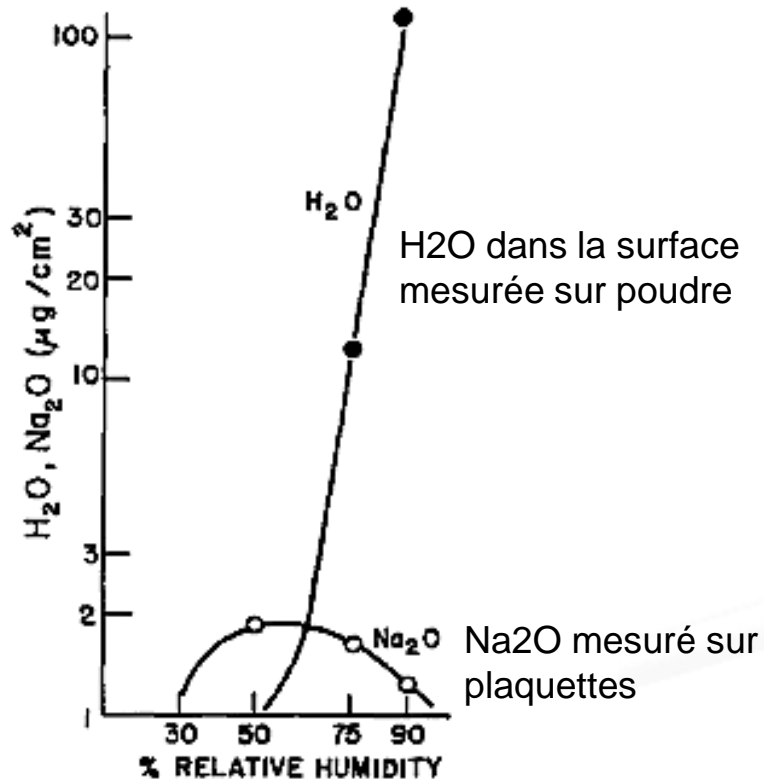


Fig 10. Water and sodium oxide found on surface of a soda-lime glass versus relative humidity [10].

L'échange de cation, évidemment !

Mais aussi la dissolution : essais de Scholze avec des solutions de HCl et DCl

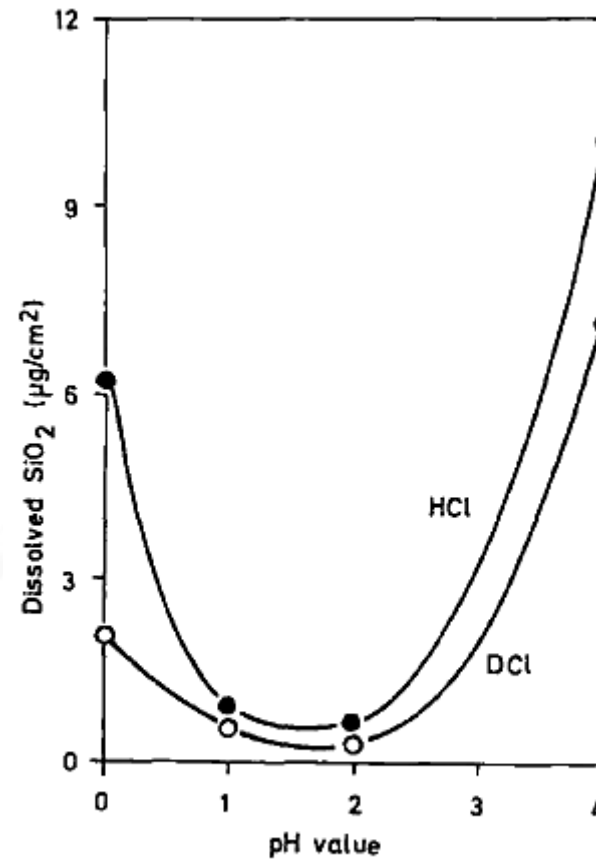
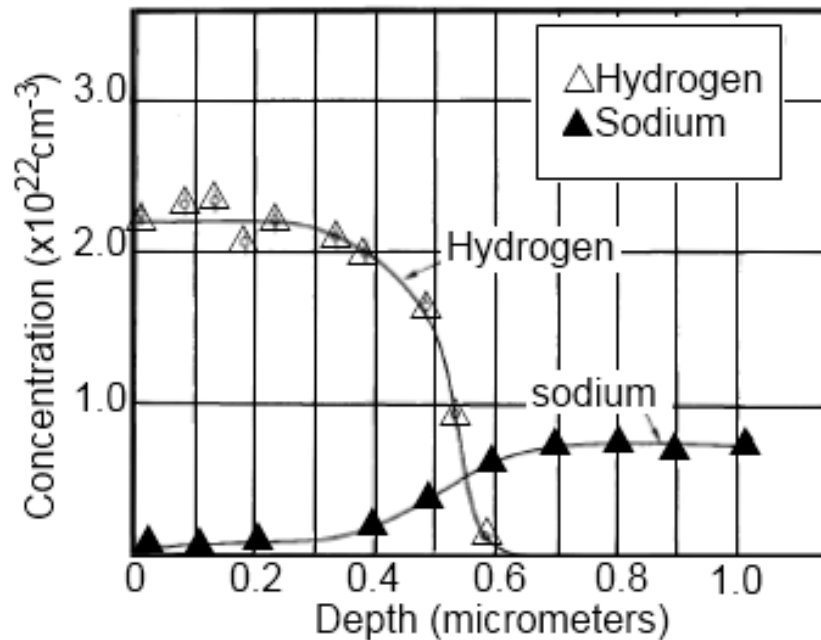


Fig. 1. Silica dissolved from container glass by treatment with HCl or DCl (16 h, 100°C) as a function of pH.

Scholze 1977



Lixiviation de Na **plus que compensée** par l'entrée de H dans le verre hydraté.

Na concentration profile of a hydrated surface measured by using the  $^{23}\text{Na} + ^1\text{H} \rightarrow ^{24}\text{Mg} + \gamma$  reaction along with the H profile for the same sample

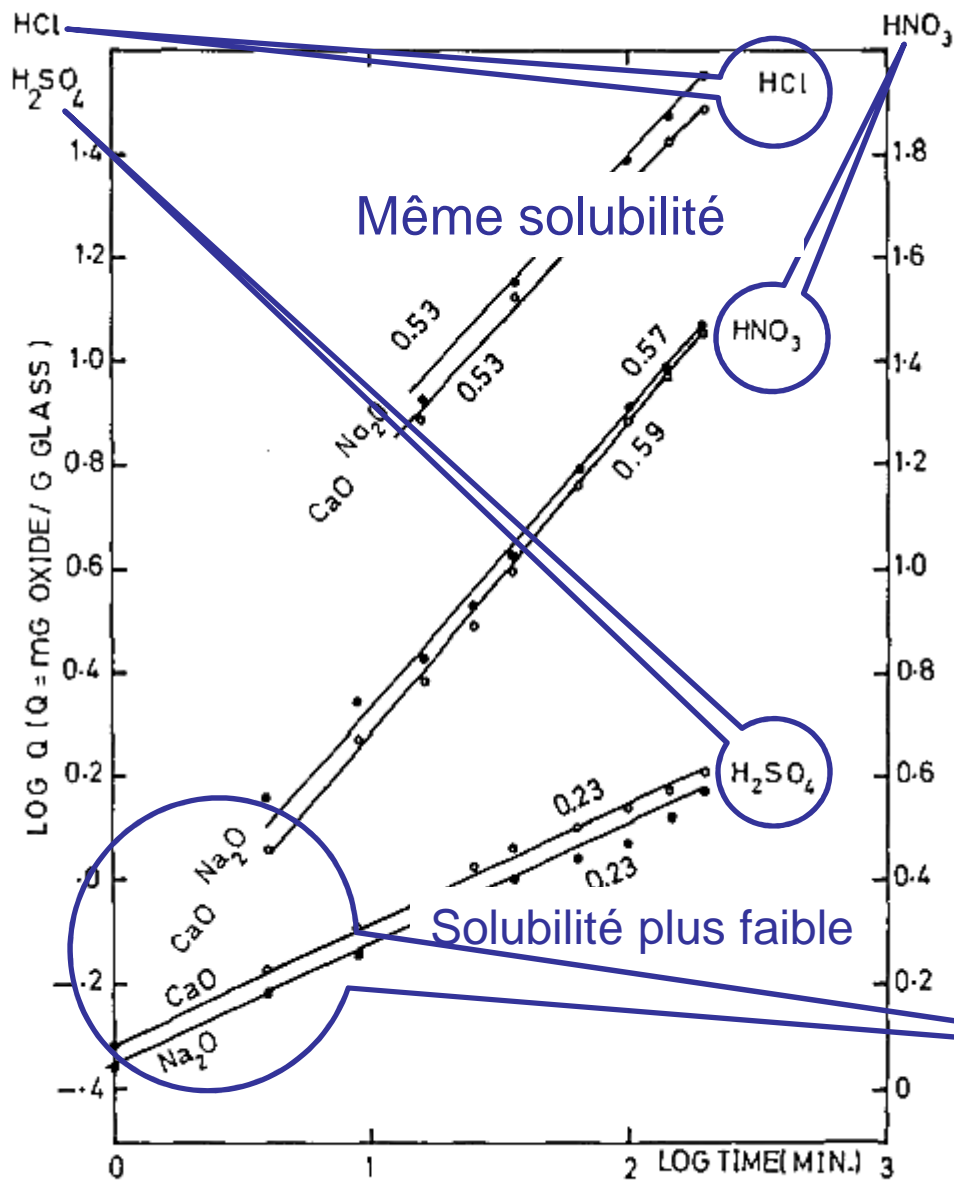
Lanford 1979

$$\frac{\text{Hydrogène dans la couche}}{\text{Sodium dans le verre d'origine}} = 2,9 \pm 0,3 \quad \rightarrow \text{H}^+ \text{ sous forme de H}_3\text{O}^+$$

Complications supplémentaires ...





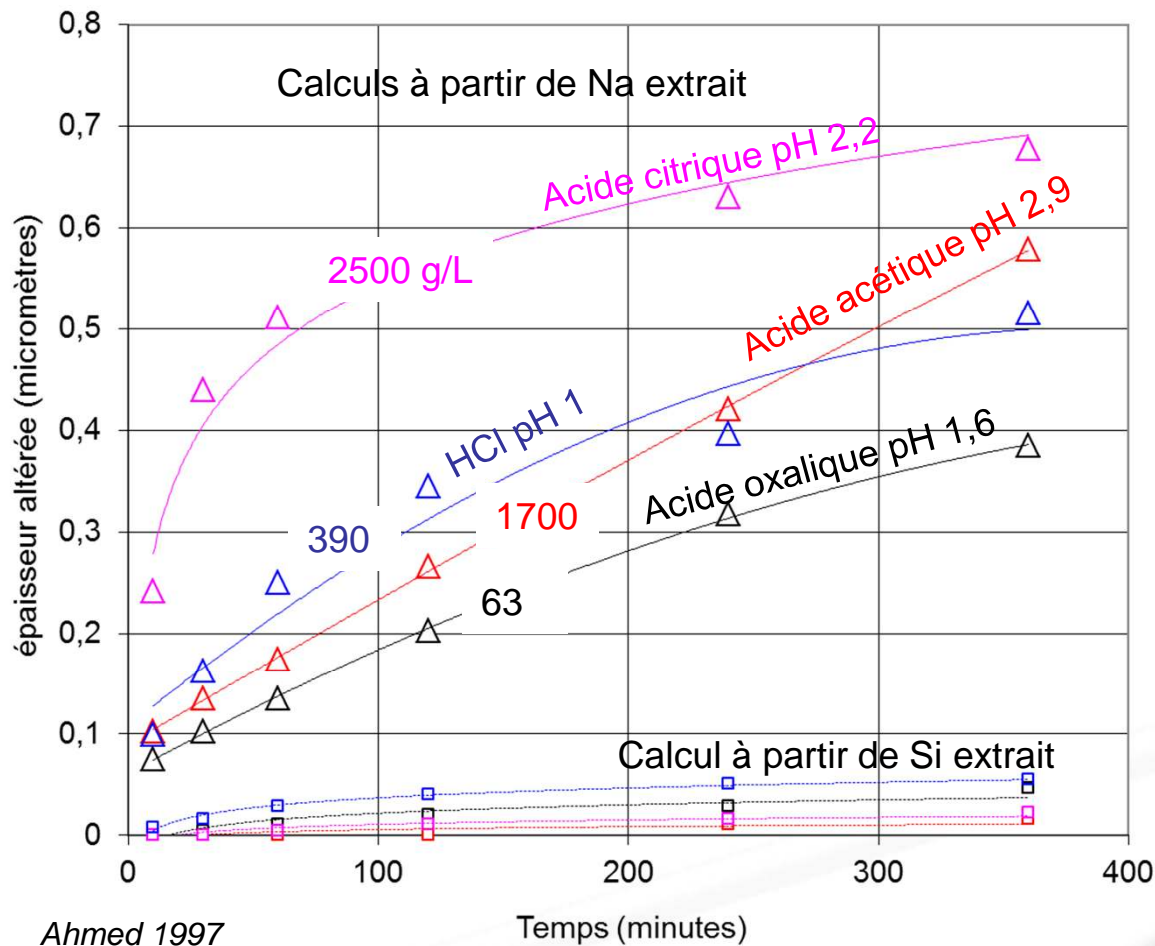


Glass notation	Composition (mol%)		
	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
G2	20	20	60

Sulfates moins solubles que les chlorures et les nitrates (en particulier pour le calcium)  
 → extraction à long terme donc fortement ralentie avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

À court terme, la différence n'existe pas : les espèces sont encore solubles

Fig. 3. Log-log plots of the extraction of Na<sub>2</sub>O and CaO from G2.



## Autres acides ? Autres anions ?

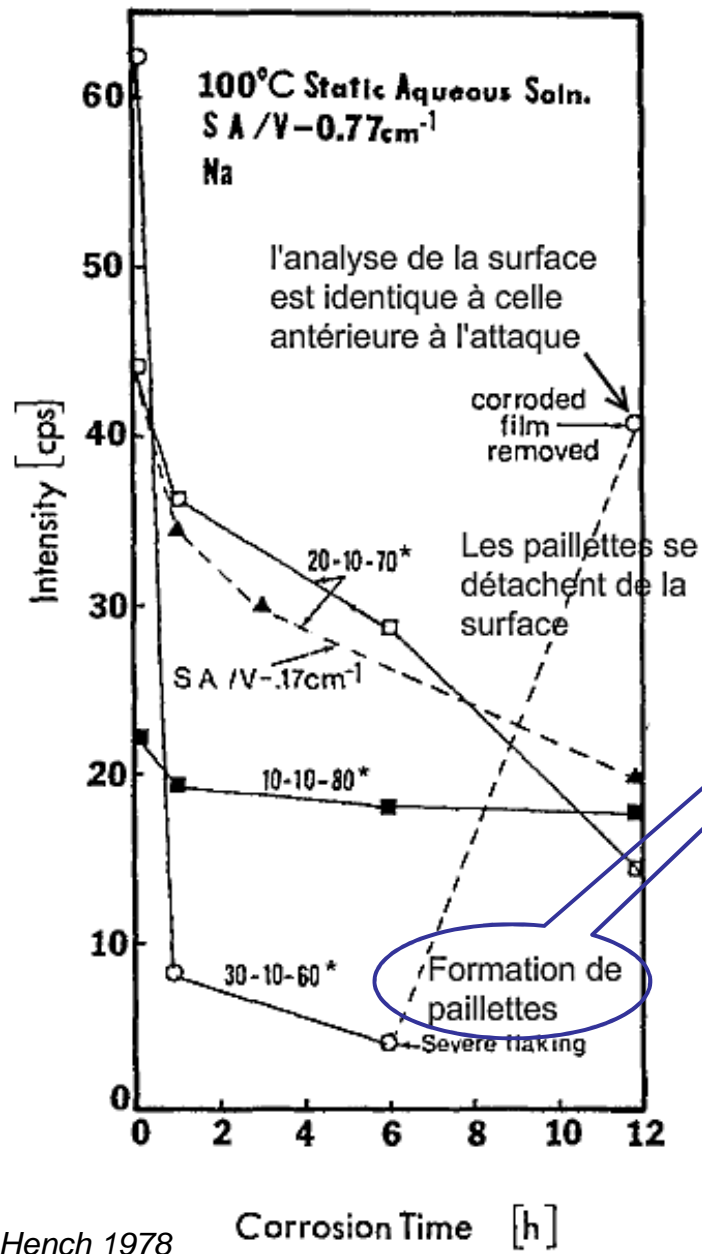
- △ Na<sub>2</sub>O acide acétique 0,1M
- SiO<sub>2</sub> acide acétique 0,1M
- △ Na<sub>2</sub>O acide oxalique 0,1M
- SiO<sub>2</sub> acide oxalique 0,1M
- △ Na<sub>2</sub>O acide citrique 0,1M
- SiO<sub>2</sub> acide citrique 0,1M
- △ Na<sub>2</sub>O HCl 0,1M
- SiO<sub>2</sub> HCl 0,1M

Beaucoup plus de sodium extrait que de silicium : lixiviation majoritaire

## Pourquoi l'effet de l'anion ?

Augmentation du pH ?  
Solubilité des sels ?

Pas de dissolution de SiO<sub>2</sub> : le pH reste probablement assez bas  
→ Principalement **l'effet de la solubilité du sel ?**



Hench 1978

Fig. 1. Na X-ray intensity as a function of corrosion time for 3 soda-lime-silica glasses; (\*) mole percent  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ .

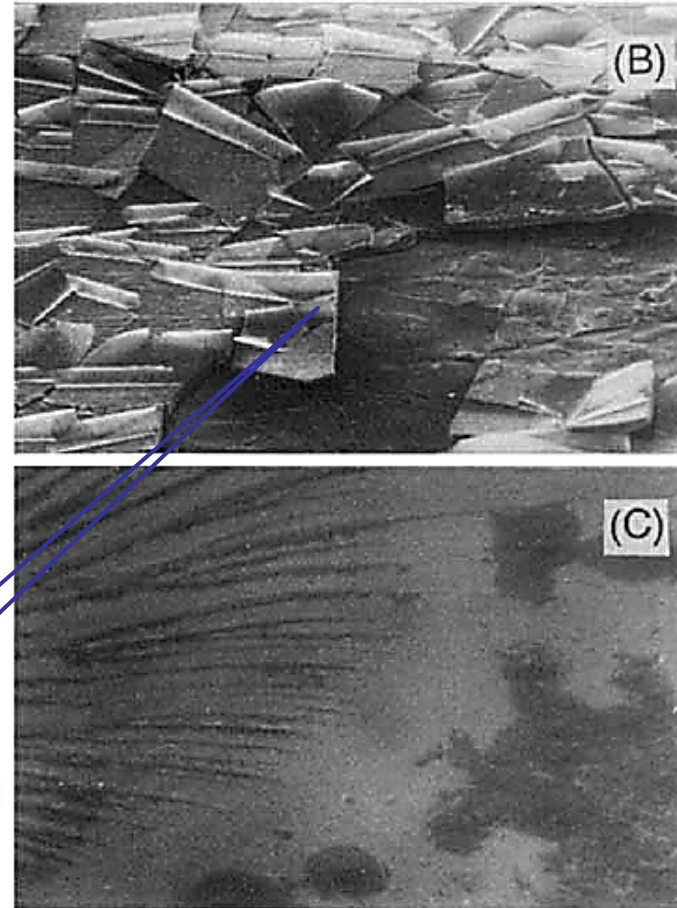
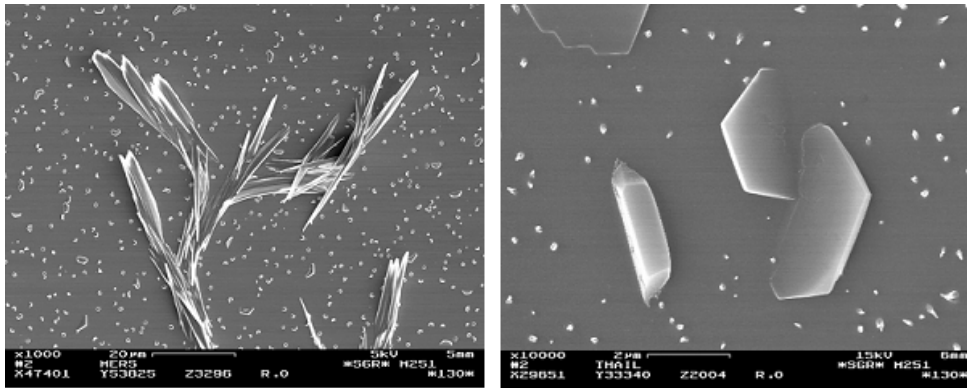


Fig. 2. Micrographs of soda-lime-silica glasses corroded for 12 h at 100°C: (A)  $10\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-80\text{SiO}_2$  ( $\times 6000$ ); (B)  $30\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-60\text{SiO}_2$  ( $\times 55$ ); and (C)  $30\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-60\text{SiO}_2$  glass surface exposed after removing corrosion flakes ( $\times 2000$ ).

Clark 1976

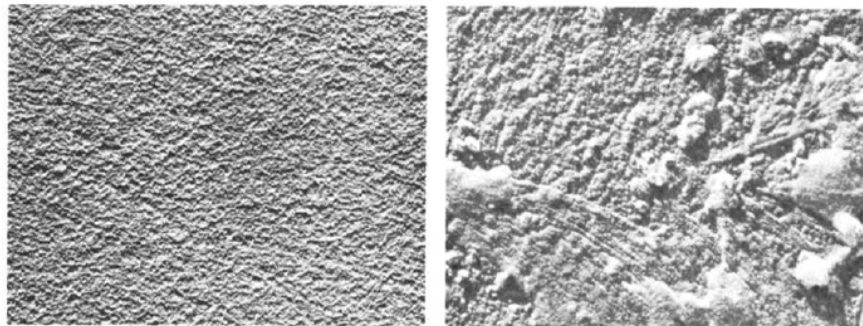
La couche de surface peut être fragile !

Les produits de la réaction se combinent avec des gaz de l'atmosphère....



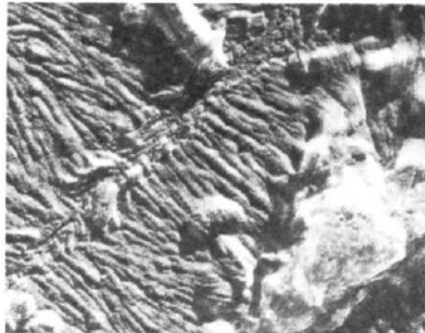
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

CaCO<sub>3</sub>



(a)

(b)



(c)

Walters 1975

Fig. 3. Electron micrographs of soda-lime glass before and after weathering at 98% RH, 50°C (53 000 X). (a) Before weathering, (b) weathered 6 h, (c) weathered 3 days.

Le plus fréquent : évolution des produits de la réaction « NaOH » et / ou « Ca(OH)<sub>2</sub> » vers des espèces carbonatées en présence de CO<sub>2</sub>

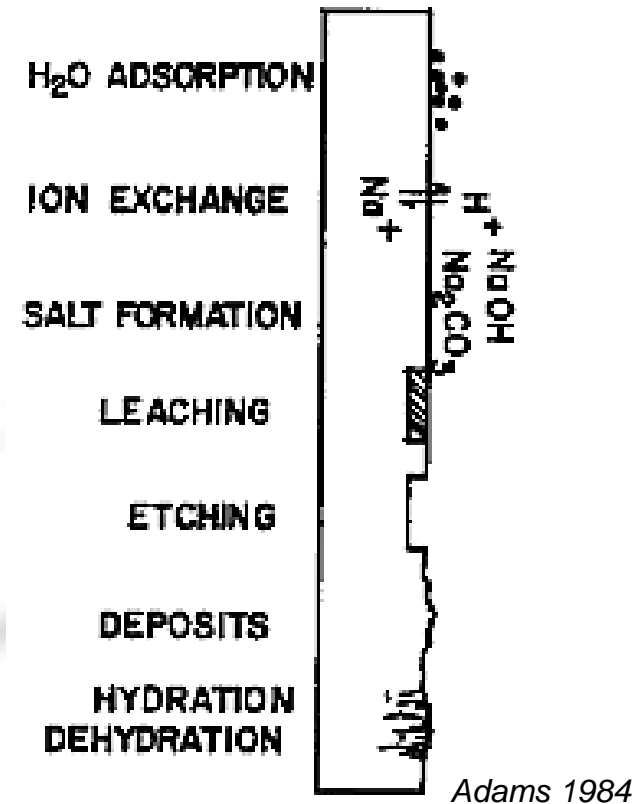
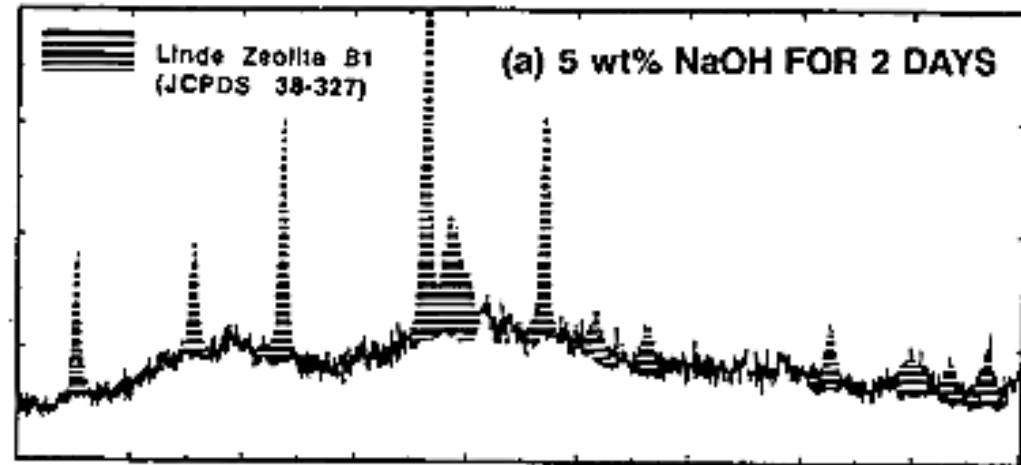


Fig. 8. Schematic of weathering process.

**Table I. HEME Filter Glass Fiber Composition**

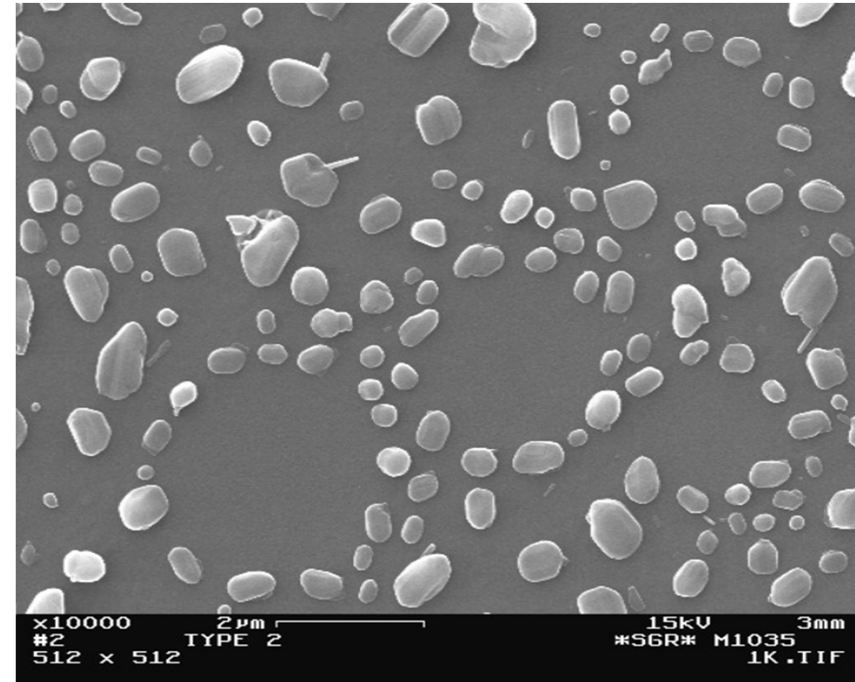
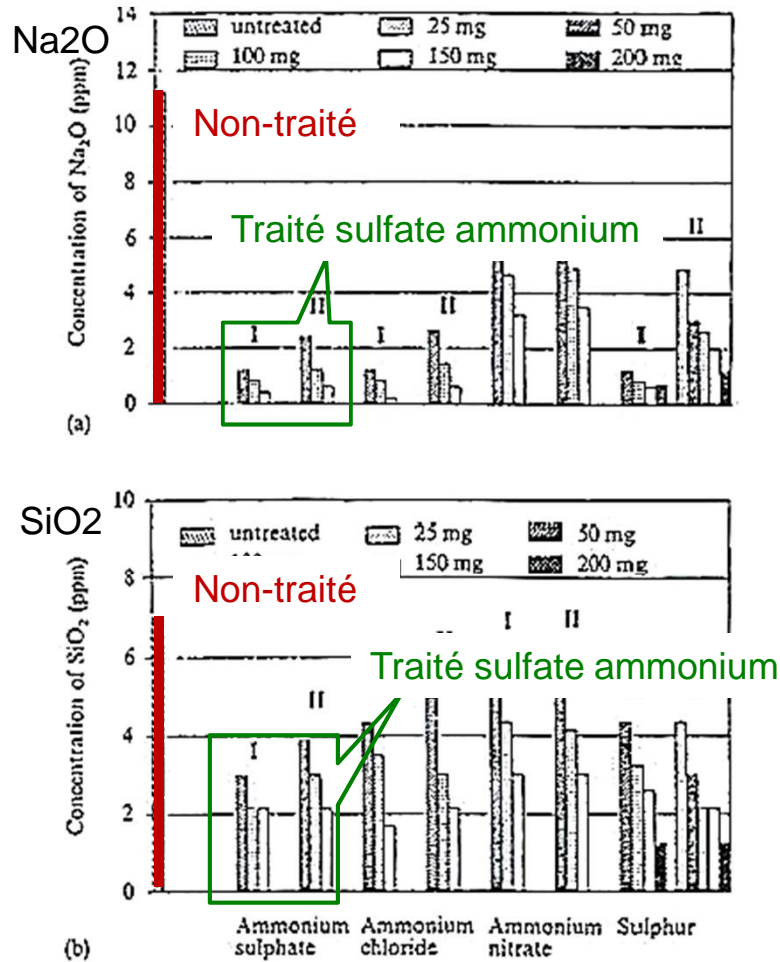
Oxide component	OCF* HEME (wt%)
SiO <sub>2</sub>	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
CaO	14
MgO	3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5
Na <sub>2</sub> O	8
K <sub>2</sub> O	0.5
SUM	100
Packing density (g/cm <sup>3</sup> )	0.192

\*Owens-Corning Fiberglas.



Ou évoluent vers une **nouvelle phase silicatée** ... surtout en milieu basique

# Protéger ? Désalcalinisation



Précipités de sulfate de sodium en surface d'un verre sodocalcique traité au sulfate d'ammonium

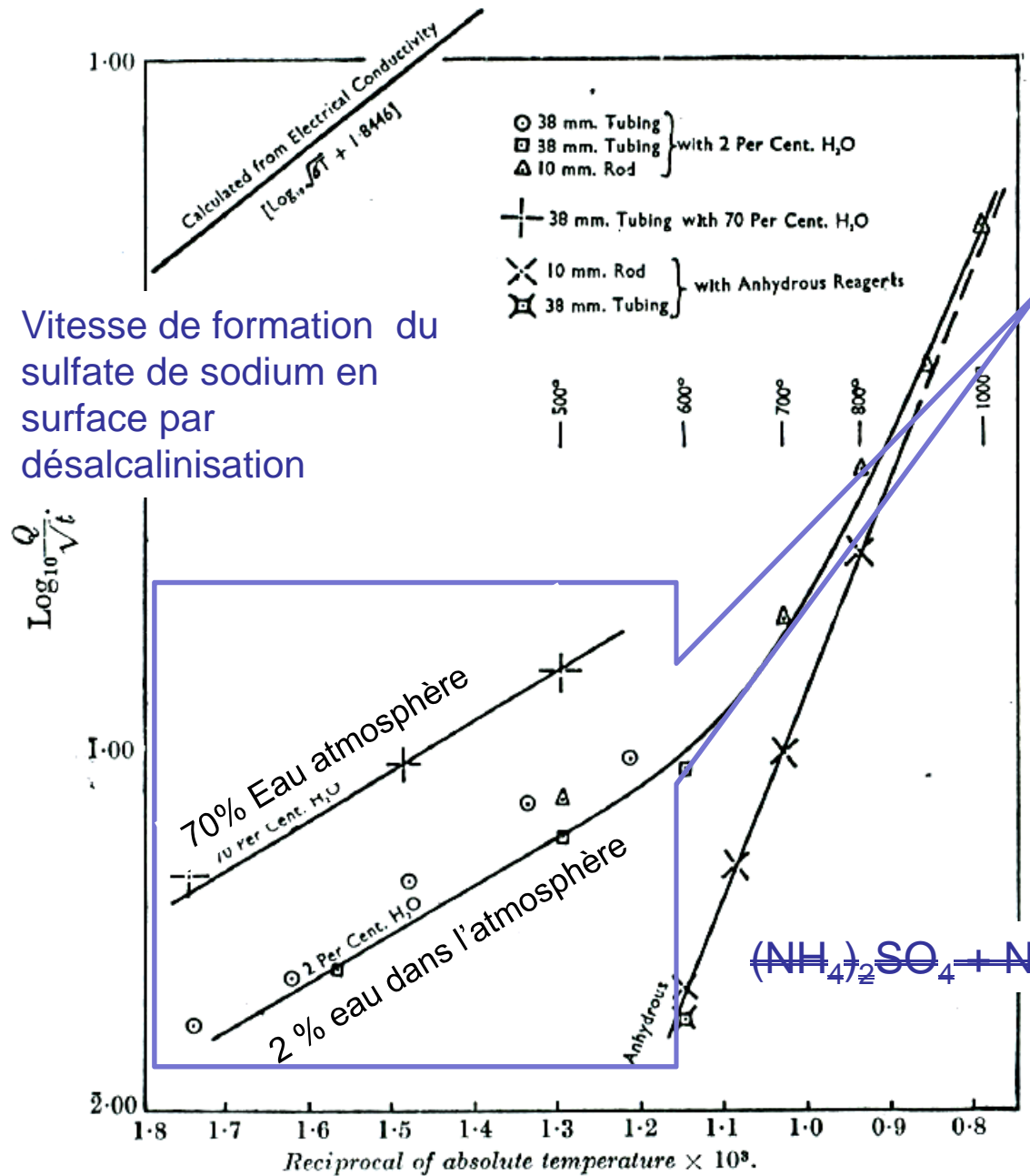


Figure 2. Relation between concentration of Na<sub>2</sub>O and SiO<sub>2</sub> released by the action of water at 95°C for 6 h from bottles treated with vapours of different weights of chemicals and heated in the annealing (I) and muffle (II) furnaces

Ahmed Youssouf 1995

Si la température est suffisante, H<sub>2</sub>O s'en va. Sinon, elle reste dans le verre

Vitesse de formation du sulfate de sodium en surface par désalcalinisation

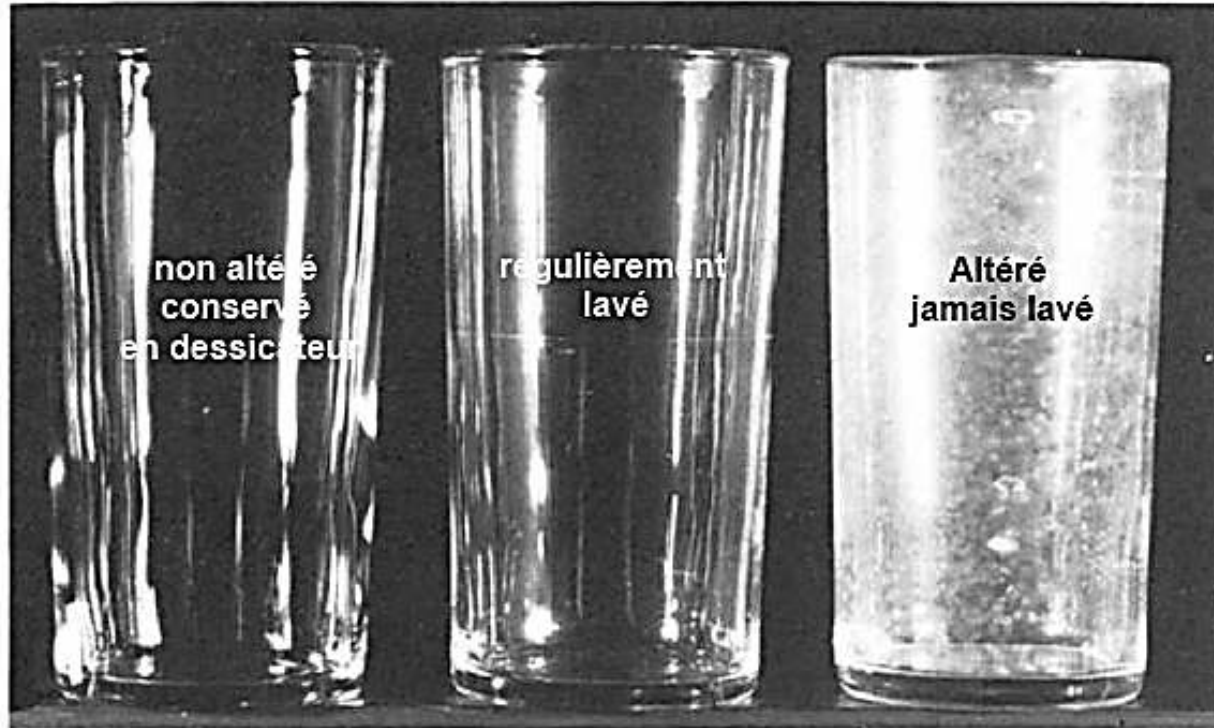


On retrouve pour la désalcalinisation la probable implication de l'eau dans le processus de lixiviation



FIG. 13.  
 Effect of Temperature on Sulphate Formation.

Douglas 1949



Walters 1975

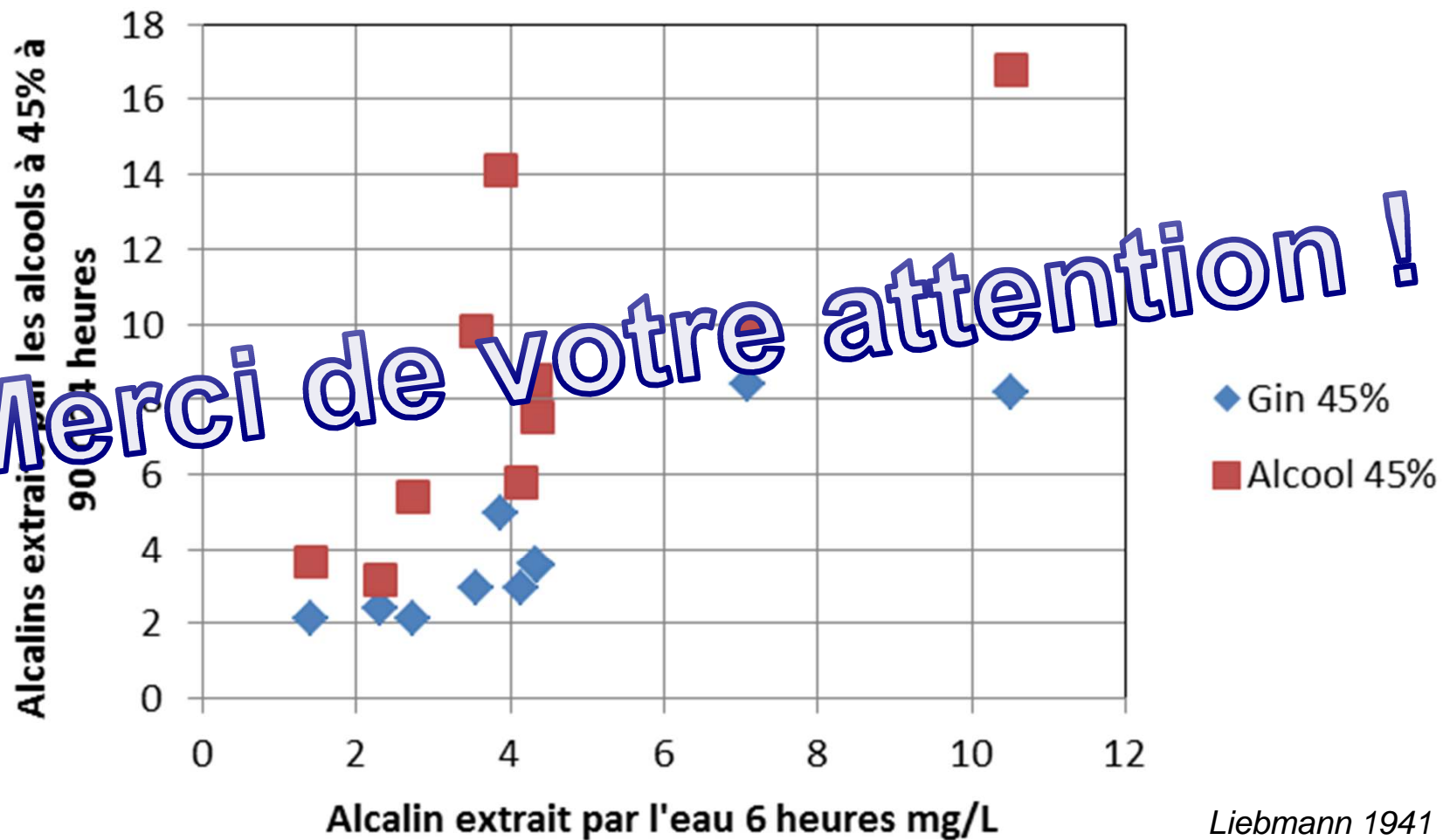
Fig. 19. Comparison of washed and unwashed soda-lime tumblers after weathering at 98% RH, 50°C.

« On peut donc dire que tous les verres sont altérés par l'eau ; mais, dans les circonstances ordinaires, cette altération pour les bons verres, et avec des soins convenables, n'est appréciable qu'après des années.

Nous pensons que les meilleurs verres fabriqués de nos jours, quand ils seront retrouvés par une postérité plus ou moins éloignée, présenteront les mêmes caractères que les verres antiques, auront leur surface irisée, lamelleuse, indice formel de leur décomposition. » *Bontemps 1868*



Merci de votre attention !



- Adams, P.B., *Glass corrosion : A record of the past ? A predictor of the future ?*, J. Non-cryst. Solids, **1984**, 67, 193-205
- Ahmed, A.A.; Youssof, I.M.; Sharban, M.H., *Corrosion of dealcalized sodalime silica glasses bottles by different aqueous solutions*, Glass Techn., **1995**, 36 (5), 171-179
- Ahmed, A.A.; Youssof, I.M., *Attack on soda lime silica glass bottles by acetic, citric and oxalic acids*, Glastechn. Ber., **1997**, 70 (3), 76
- Budd, S.M., *The mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attacking agents Part 1- Electrophilic and nucleophilic mechanisms of attack ; Part 2-Chemical equilibria at glass - solution interface*. Phys. Chem. Glasses , **1961**, 2 (4), 111-118.
- Budd, S.M.; Frackiewicz, J., *The mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attacking agents Part 3 - Equilibrium pH of some Na<sub>2</sub>O CaO SiO<sub>2</sub> glasses and its relationship with chemical activity.*, Phys. Chem. Glasses, **1964**, 3 (4), 116-120.
- Clark, D.E.; Dilmore, M.F.; Ethridge, E.C.; Hench, L.L., *Aqueous Corrosion of Soda-Silica and Soda-Lime-Silica Glass.*, J. Am. Ceram. Soc. **1976**, 59 (1-2), 62-65.
- Clark, D.E.; Agree, W.A.; Hench, L.L., *Electron Microprobe Analysis of Corroded Soda-Lime- Silica Glasses.*, J. Am. Ceram. Soc. **1976**, 59 (9-10), 463-464.
- Clark, D.E.; Hench, L.L.; Acree, W.A., *Electron Microprobe Analysis of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> Glass*, J. Am. Ceram. Soc. **1976**, 59 (9-10), 464.
- Das, C.R., *Diffusion-Controlled Attack of Glass Surfaces by Aqueous Solutions*, J. Am. Ceram. Soc. **1980**, 63 (3-4), 160-165
- Das, C.R., *Chemical Durability of Sodium Silicate Glasses Containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>*, J. Am. Ceram. Soc. **1981**, 64 (4), 188-193
- Doremus, R.H., *Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface*, J. non-cryst. solids **1975**, 19 (0), 137-144
- Douglas, R.W. Isard, J.O., *The action of water and of sulphur dioxide on glass surfaces*, J. Soc. Glass Techn. 1949, 33, 289-335
- Douglas, R.W.; El-Shamy, T.M.M., *Reactions of Glasses with Aqueous Solutions*, J. Am. Ceram. Soc. **1967**, 50 (1), 1-8.
- El-Shamy, T.M., Morsi, S.E., Taki-Eldin, H.D. & Ahmed, A.A. , *Chemical durability of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses in acid solutions*, J. of Non-Cryst. Solids 1975, 19, 241-250
- J.A. Gonzalez Rodriguez & R. J. Hand, *Evolution of the modulus and hardness of the tin and air sides of float glass as a function of hydration time*, Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, **2013**, 54 (1), 36–41
- Hench, L. L.; Clark, D. E., *Physical chemistry of glass surfaces*, J. non-cryst. solids **1978**, 28 (1), 83-105
- Lanford, W.A.; Davis, K.; Lamarche, P.; Laursen, T.; Groleau, R.; Doremus, R.H., *Hydration of soda-lime glass*, J. non-cryst. solids **1979**, 33 (2), 249-266.
- Liebmann A. J. & Rosenblatt, D M. *Tests for the Chemical Durability Tests for Bottles*, J. Amer. Ceram. Soc., **1941**, 24(10), 328
- Lombardo, T. Chabas, A. Lefèvre R.-A., Verità M. & Geotti-Bianchini, F., *Weathering of float glass exposed outdoors in an urban area*, Glass Technol., **2005**, 46 (3), 271–276
- Lyle, A.K., Horak, W., Sharp, D.E., *The effect of alumina upon the chemical durability of sand-soda-lime glasses*, J. Soc. Glass Techn., 1936, vol.19, p142
- Perera, G.; Doremus, R.H., *Dissolution Rates of Commercial Soda-Lime and Pyrex Borosilicate Glasses: Influence of Solution pH*, J. Am. Ceram. Soc. **1991**, 74 (7), 1554-1558
- Scholze, H., *Evidence of Control of Dissolution Rates of Glasses by H<sup>+</sup> mobility*, J. Amer. Ceram. Soc. **1977**, 60(3-4), 186
- Scholze, H., *Glass-water interactions*, J. non-cryst. solids **1988**, 102 (1-3), 1-10.
- Walters, H.V. & Adams, P.B., J. Non-Cryst. Solids, **1975**, 19, 183
- Wassick, T.A. , Doremus, R.H., Lanford, W.A. & Burman C., *Hydration of soda-lime silicate glass, effect of alumina*, J. Non-Cryst. Solids, **1983**, 54, 139-151

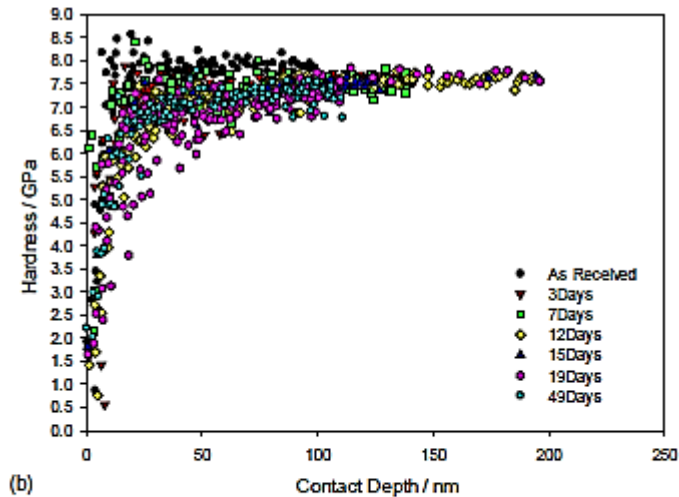
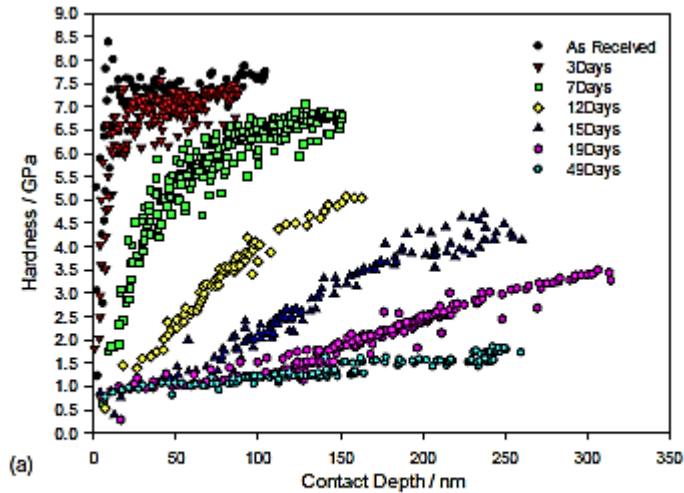


Figure 1. Evolution of nanohardness of glass exposed to different periods of accelerated weathering conditions (95% relative humidity at 40°C): (a) air side and (b) tin side of soda–lime–silica float glass [In colour online]

Hand 2013

Figure 1(a) and (b) indicate that within the first 10 nm the nanohardness of both tin and air sides is reduced even on the as-received samples. It is notable that with increasing hydration of the air side the nanohardness decreases towards the values seen at the very lowest depths on the as-received samples.

Air side samples with longer exposure times (15, 19 and 49 days) exhibited a formation of a hydration layer with a thickness greater than the maximum indentation depth obtainable on the nanoindenter. Therefore we assume that the hydrated layer was more than 250 nm deep for these longer exposure times.

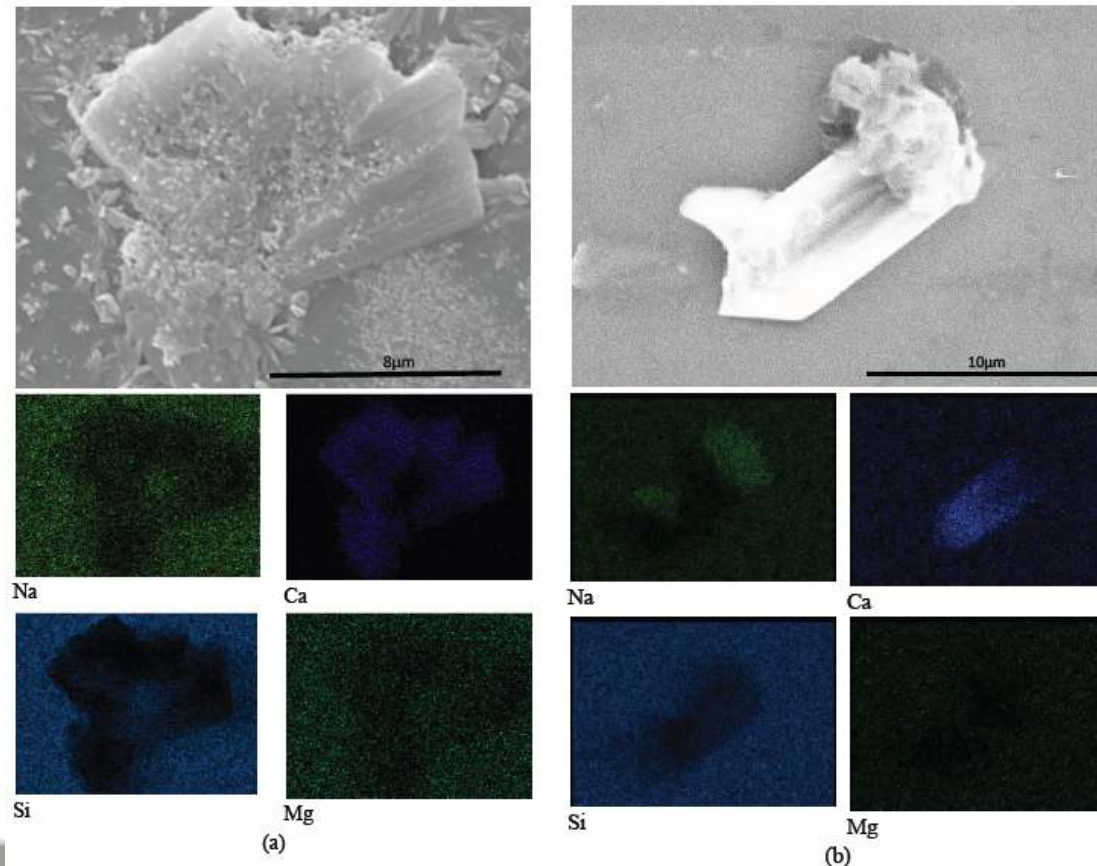


Figure 5. X-ray dot maps of (a) calcium rich and (b) calcium and sodium rich features on the air-side of samples exposed to 12 days of weathering at 95% relative humidity at 40°C [In colour online]

## pH d'équilibre d'un sel acide faible et de base forte ?

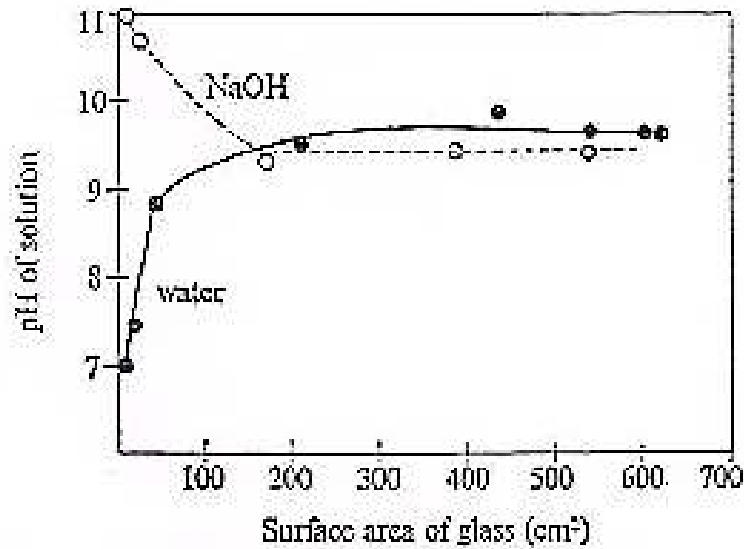
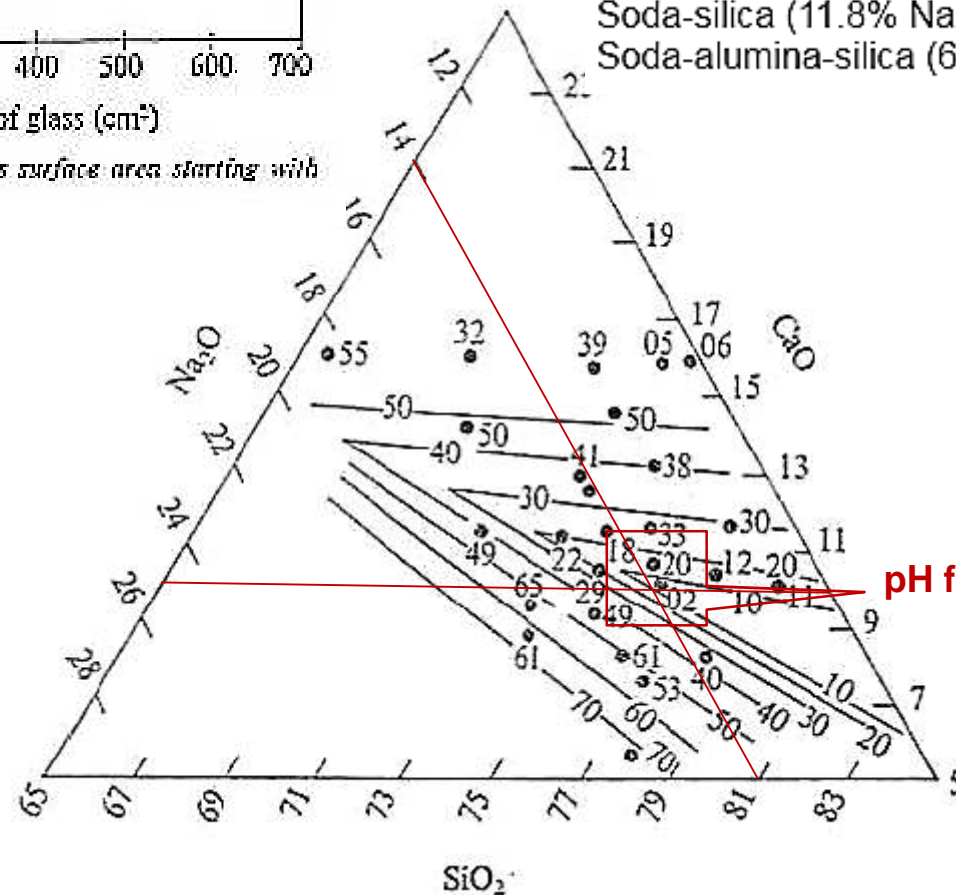


Figure 2. Variation of pH with glass surface area starting with solutions at pH 7 and 11

Budd 1964

Table 1 - Equilibrium pH values for glasses crushed in aqueous solutions

Glass	pH
Silica	7.2
Soda-silica (11.8% Na <sub>2</sub> O)	10.5
Soda-alumina-silica (6.4% Na <sub>2</sub> O, 5.8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.1



pH final minimum = 10,02

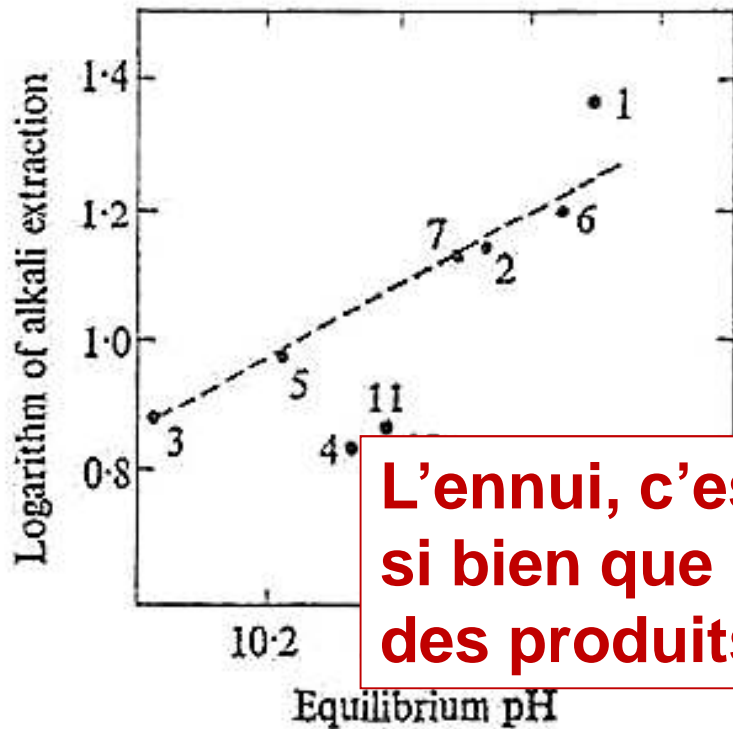
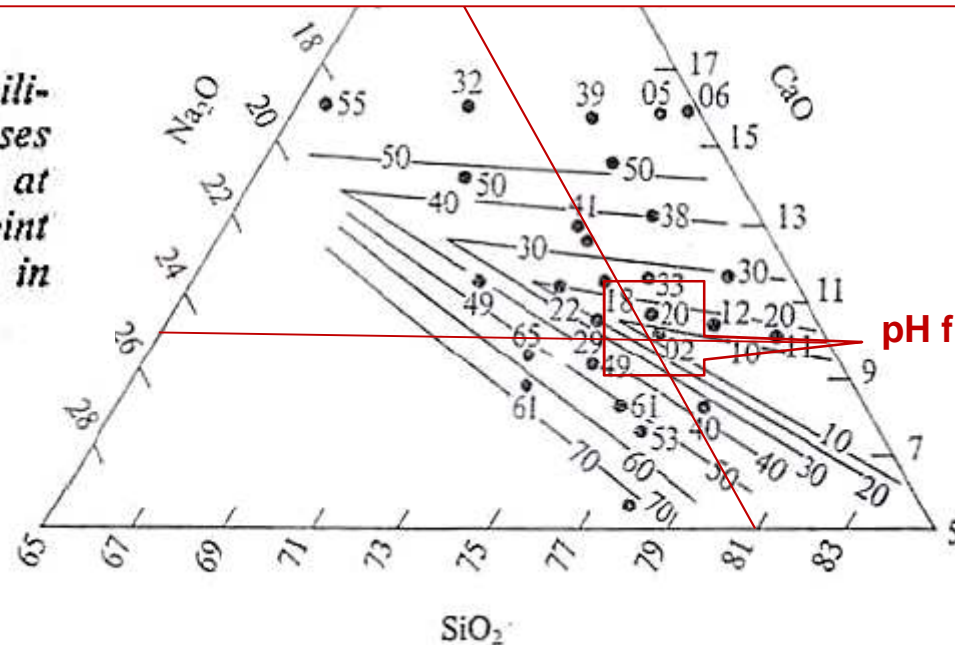


Table 1 - Equilibrium pH values for glasses crushed in aqueous solutions

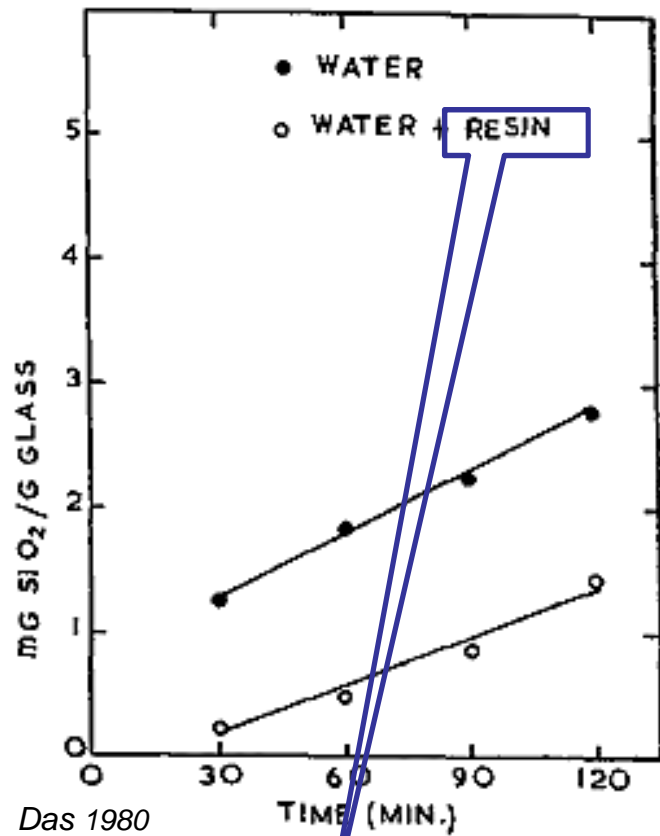
Glass	pH
Silica	7.2
Soda-silica (11.8% Na <sub>2</sub> O)	10.5
Soda-alumina-silica (6.4% Na <sub>2</sub> O, 5.8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.1

**L'ennui, c'est que cet équilibre ne s'établit pas si bien que ça si on ne force pas l'évacuation des produits de la réaction !**

Figure 5. Relationship between equilibrium pH of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses and logarithm of alkali extraction at 98°C. The numbers against each point refer to the reference number given in Table 1



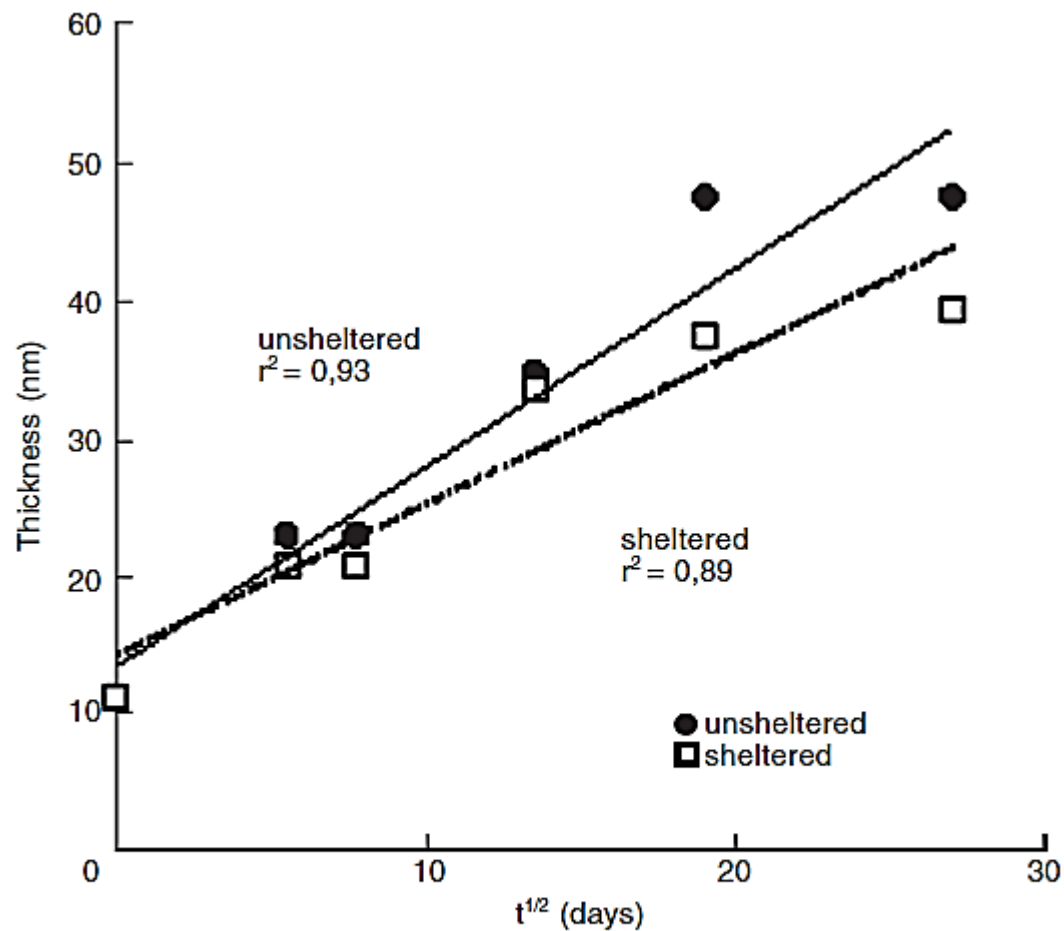
pH final = 10,02



Das 1980

Fig. 9. Effect of removal of alkali from attacking solution on silica extraction.

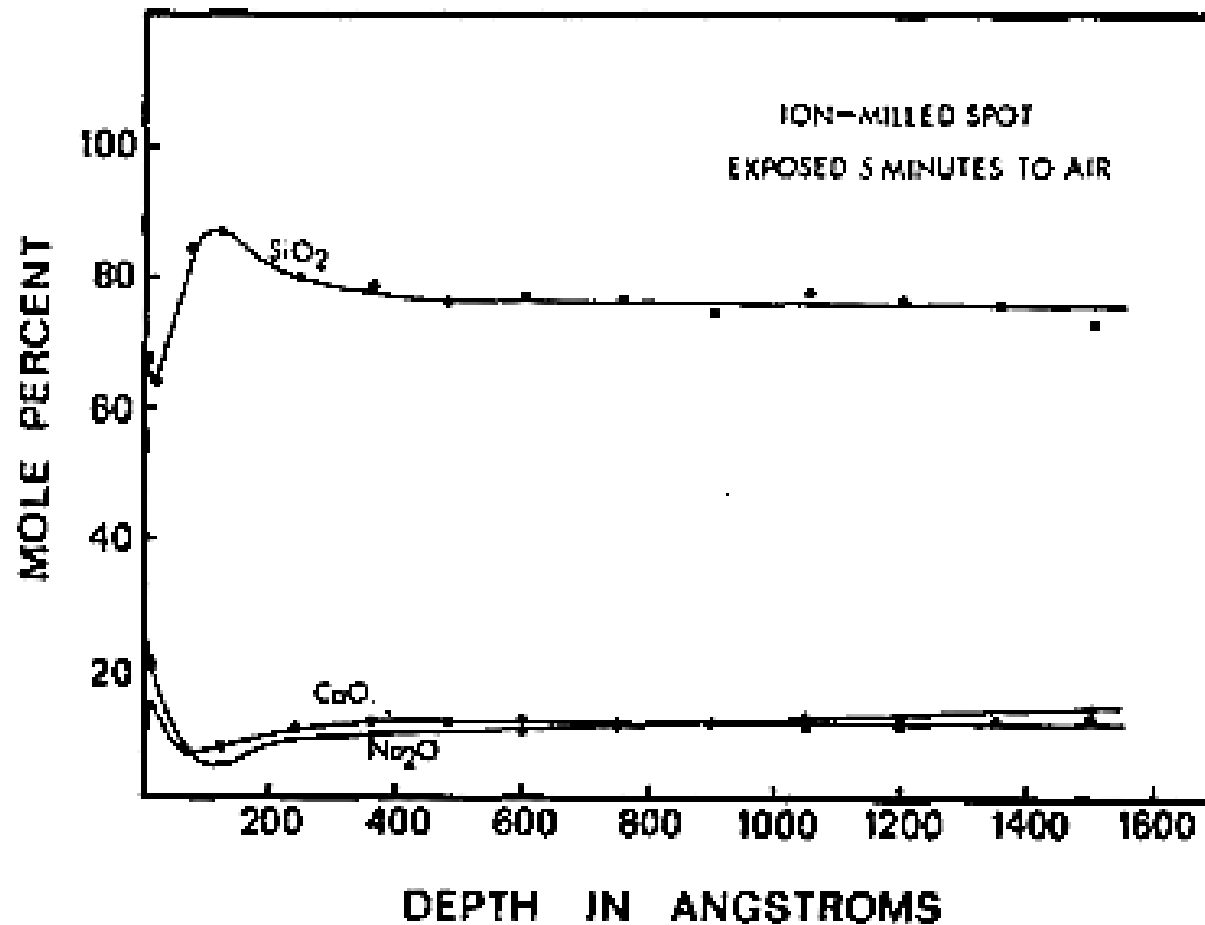
Si les ions sont ôtés de la solution, la vitesse d'altération diminue



**Figure 3.** Average thickness of the leached layer versus  $t^{1/2}$  for glass samples exposed outdoors in sheltered and unsheltered conditions (average values for 'tin bath' and 'air' sides)

Lombardo 2005

5 minutes atmosphère ambiante



Hench 1978

Fig. 4. Surface compositional profile (AES-ion milling) of a typical soda-lime-silica glass after 5 min exposure to laboratory air at room temperature.



# Eau distillée 60 minutes 37°C

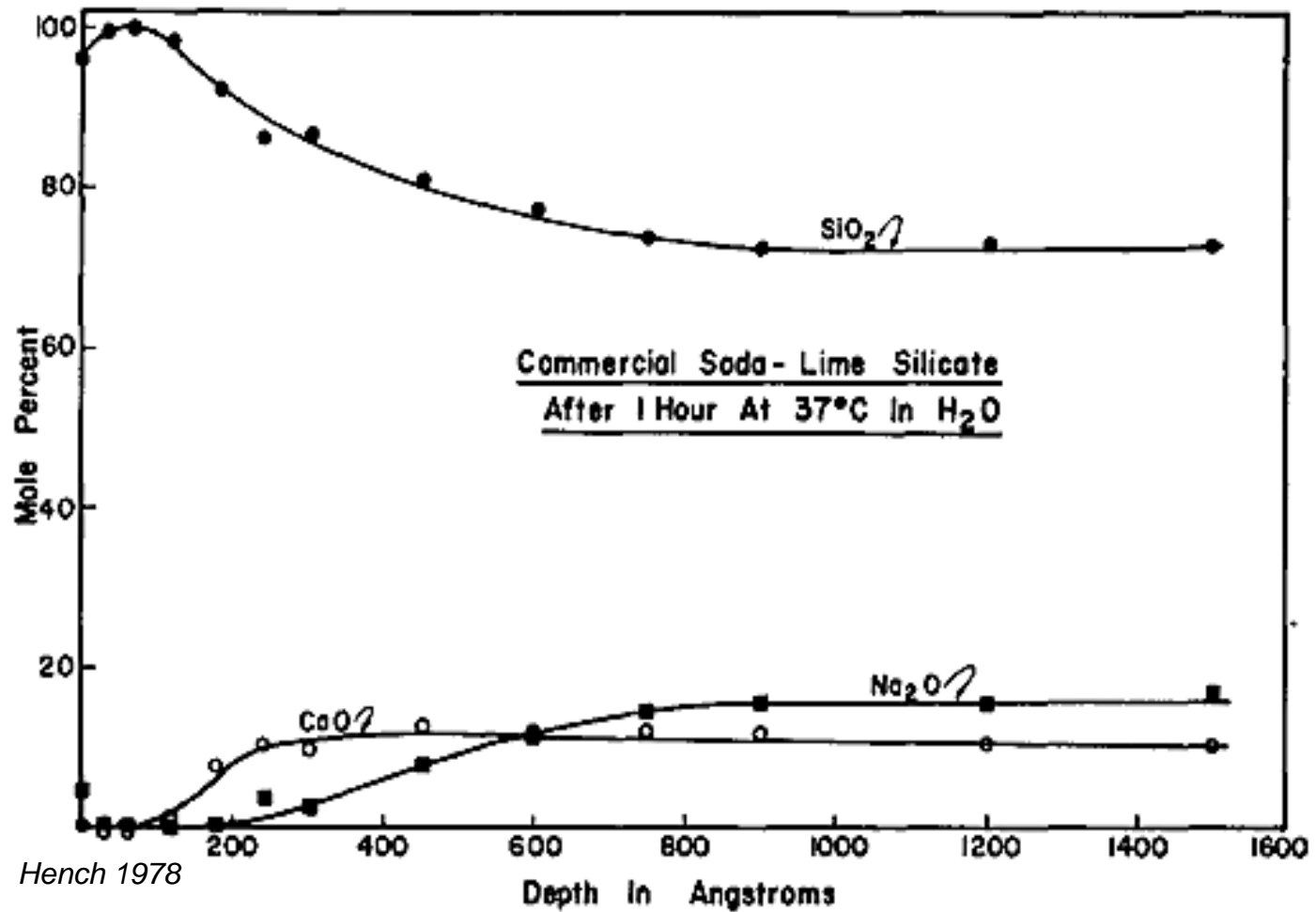


Fig. 6. Surface compositional profile (AES-ion milling) of a soda-lime-silica glass exposed to distilled water for 60 min at 37°C.

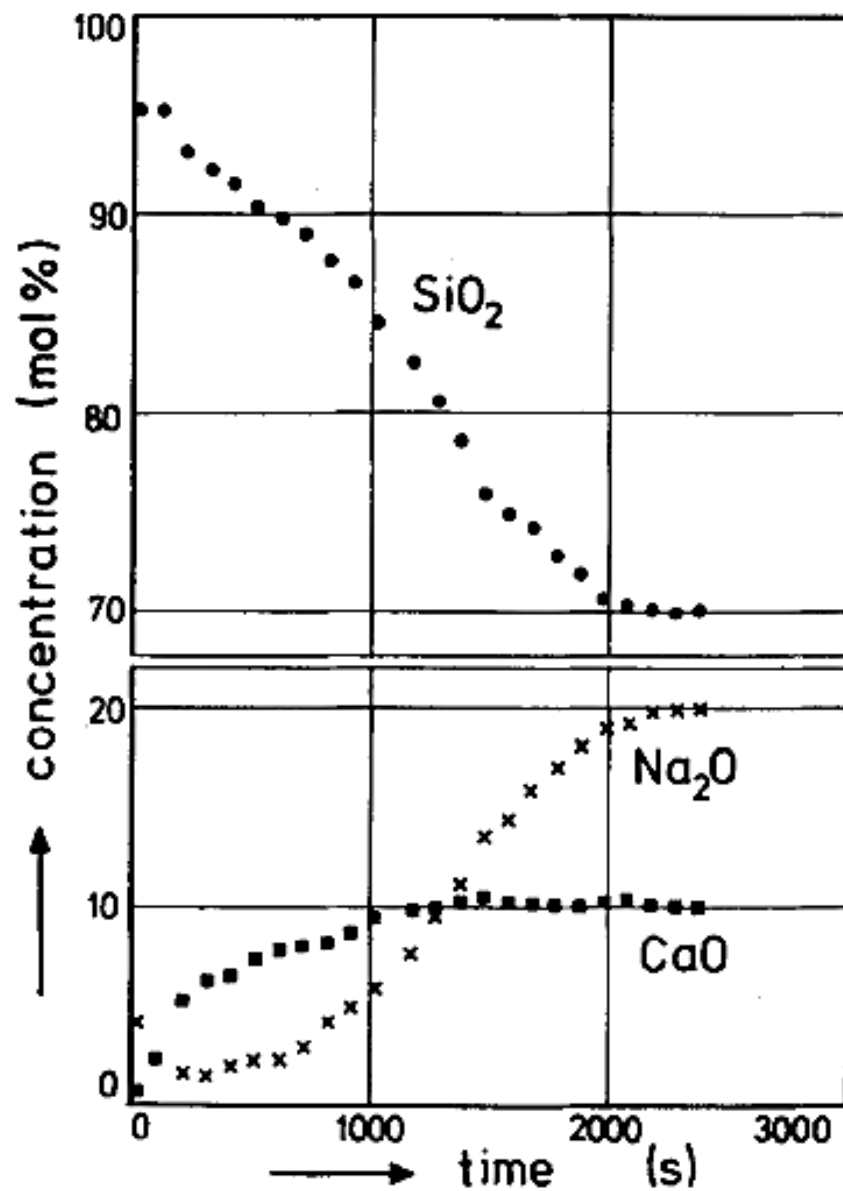


Fig. 4. Concentration profiles of  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , and  $\text{SiO}_2$  calculated from Fig. 3.

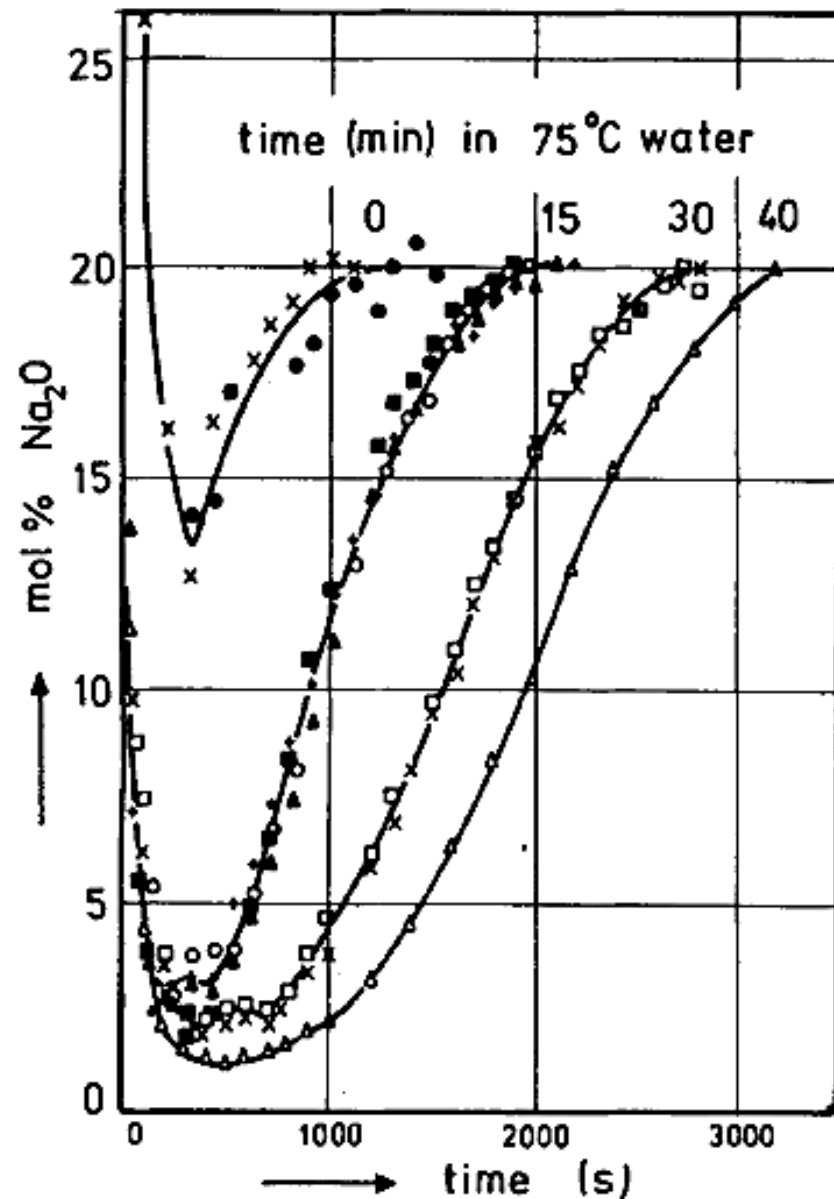


Fig. 5.  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration profiles in  $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  glass treated in water at  $75^\circ\text{C}$  for times indicated. Rastered  $\text{O}^-$  beam of  $0.7\ \mu\text{A}$ ; Ta diaphragm. Approximate sputter rate  $0.4\ \text{\AA}/\text{s}$ .

## Effet de ZrO2

**Table I. Chemical Analysis of Glasses Studied**

Glass	Constituent (mol%)			
	Na <sub>2</sub> O	AlO <sub>3/2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
S <sub>1</sub>	15			85
Al <sub>1</sub>	15	5		80
Al <sub>2</sub>	15	20		65
Zr <sub>1</sub>	15		5	80
Zr <sub>2</sub>	15		10	75

Das 1981

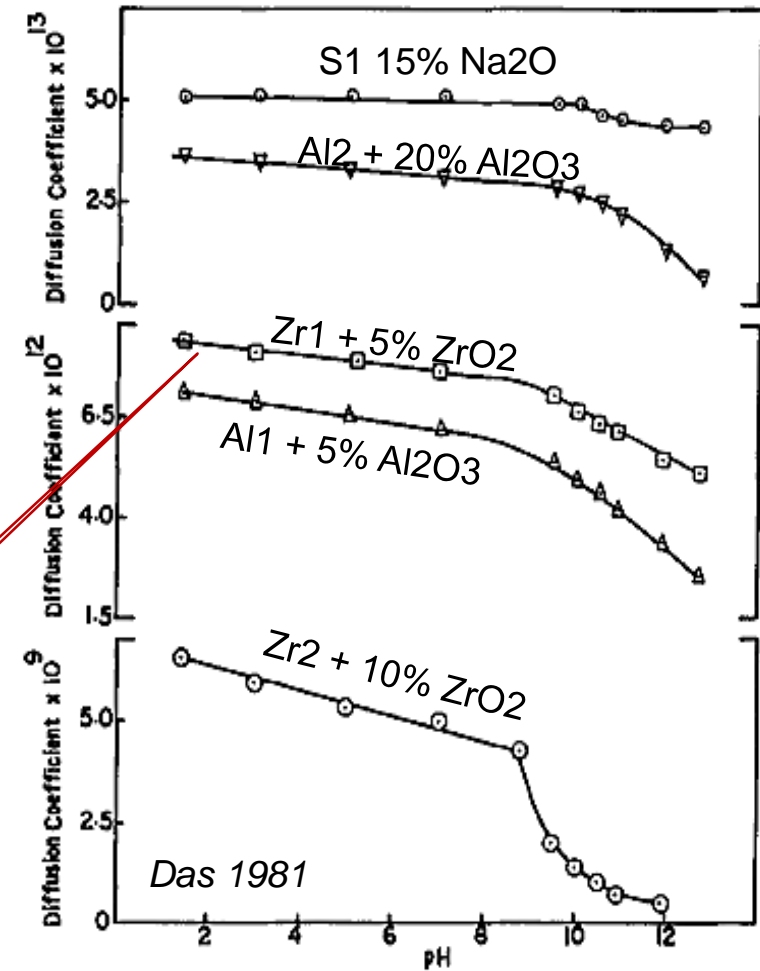


Fig. 6. Effect of pH on diffusion coefficient calculated from square root time dependence of extraction at 59°C of Na<sup>+</sup> from glasses (○) S<sub>1</sub>, (△) Al<sub>1</sub>, (▽) Al<sub>2</sub>, (□) Zr<sub>1</sub>, and (⊙) Zr<sub>2</sub>.

## Impact de la formulation du verre

**Table 1**  
Corrosion of typical commercial glasses

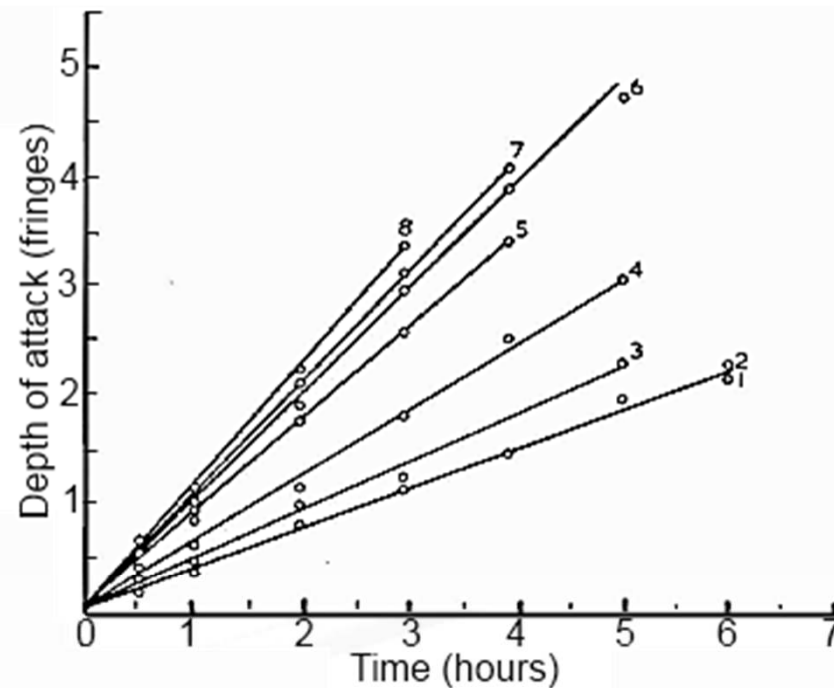
Glass type	Weight loss <sup>a)</sup> in:	
	5% NaOH	5% HCl
Soda-lime	2	0.02
Borosilicate	5	0.005
High zirconia	0.4	0.01
Alumino silicate	4	0.2
High silica	2	0.001
Vitreous silica	2	0.000X

<sup>a)</sup> mg/cm<sup>2</sup> after 24 h at 95 °C.

**Table 2**  
Calculated corrosion rate in pure water

	Loss in thickness <sup>a)</sup> (mm per 10 <sup>6</sup> y)
Soda-lime	1000
Borosilicate	10
High silica	1

<sup>a)</sup> At 25 °C



Depth of surface removed from series of commercial glasses exposed to 5% NaOH at 80°C

1. Plate glass
2. Window glass
3. Amer. Ceram. Soc. Bottle No. 1.
4. Corning 015 glass
5. Medium Flint
6. Chemical Pyrex
7. Borosilicate crown
8. Light barium crown

TABLE IV—Alkali Durability of a Range of Glasses.<sup>5</sup>

Corning Glass	Glass Type	6 Hrs. 5% NaOH
		100°C. Weight Loss mg/cm <sup>2</sup>
7900	96% Silica	0.9
7740	Borosilicate	1.4
0080	Soda Lime Bulb	1.1
0010	Lead Glass—Electrical	1.6
7050	Borosilicate—Tungsten Sealing	3.9
8870	High Lead	3.6
1710	Alumino Silicate	0.35
7280	Alkali Resistant	0.09

TABLE V—Acid Durability of a Range of Glasses.<sup>5</sup>

Glass No.	Designation	Plate Test 24	Powder Test
		Hrs. 5% HCl 100°C Wgt. Loss mg/cm <sup>2</sup>	4 Hrs. N/50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 90°C % Na <sub>2</sub> O
7900	96% Silica	.0004	—
7740	Borosilicate—Chemical	.005	.005
0080	Soda lime—Bulb	.01	.08
0010	Lead glass—Electrical	.02	.15
7050	Borosilicate—Tungsten Sealing	Leached	—
8870	High lead	Disintegrated	—
1720	Aluminosilicate	0.35	.06
7280	Alkali resistant	.01	.05