



PSL 

**IR
CP** | Institut
de Recherche
de Chimie Paris



Altération et durabilité des verres

Ecole Surface et interface du verre

Session Applications

CNRS Oléron, 15-20 octobre 2023

Odile Majérus, Daniel Caurant, équipe PCMTH, IRCP, Chimie Paristech-PSL

Travaux d'équipe présentés (altération atmosphérique) :

F. Alloteau, I. Biron, P. Lehuédé, T. Charpentier, A. Seyeux (thèse F. Alloteau, PCMTH, 2014-2017)

A. Serve, S. Papin, H. Montigaud, T. Cretin (thèse A. Serve, SGR, 2020-2023)

T. Law, M. Godet (thèse T. Law, PCMTH, 2022-2025)

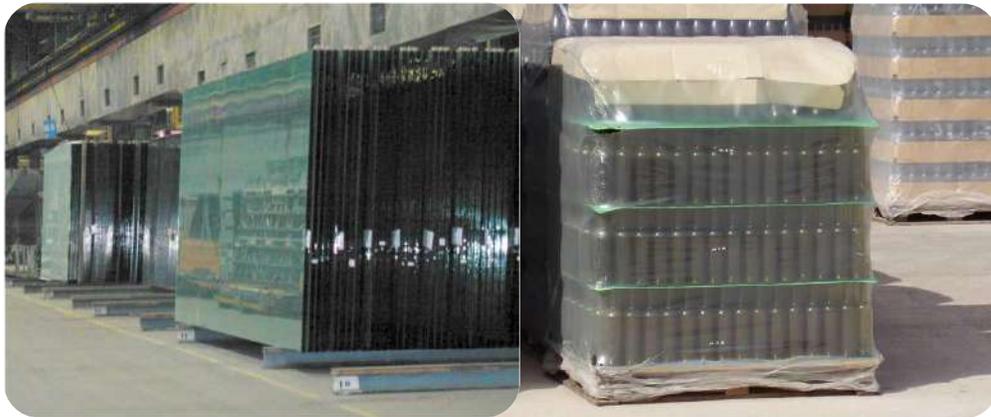
Plan

- Les **applications de la durabilité chimique des verres**
 - ✓ Où la durabilité chimique est recherchée
 - ✓ Où la dissolution est recherchée
- L'**interaction eau-verre** : les mécanismes, les produits de réaction et la modélisation cinétique
- L'**altération en milieu immergé**
 - ✓ Effet de la composition du verre
 - ✓ Effet des paramètres structuraux
 - ✓ Effet des espèces en solution
- L'**altération en milieu atmosphérique**
 - ✓ Les spécificités
 - ✓ Quelques observations sur les verres silicatés alcalins alcalino-terreux
 - ✓ Effet des ions Zn^{2+} déposés en surface

Les applications de la durabilité chimique des verres

Où la durabilité est recherchée

**Maintien de la qualité de la surface
du verre lors du stockage et transport**



Contact alimentaire



Food safe



Verres pharmaceutiques



**Contrôle des
quantités d'espèces
relarguées**



Temps court : quelques heures à quelques semaines

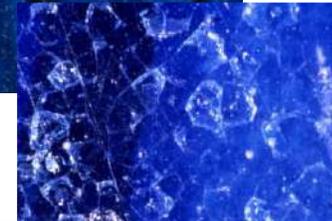
Les applications de la durabilité chimique des verres

Où la durabilité est recherchée

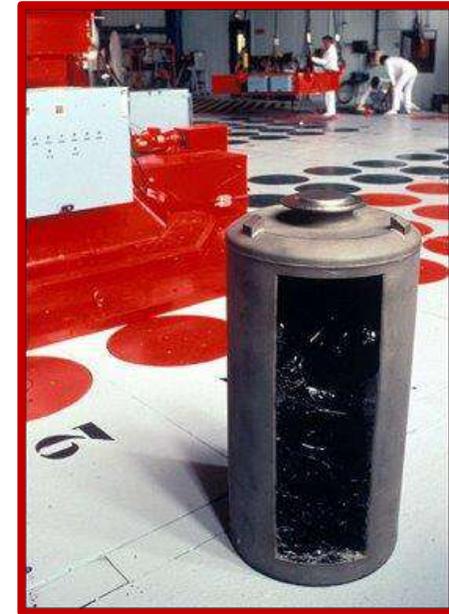
Verres commerciaux en conditions d'usage sévères



Verres du patrimoine



Verre nucléaire

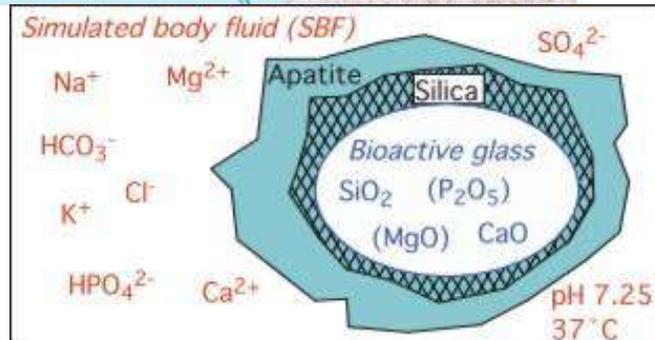


Temps long : quelques décennies au million d'années

Les applications de la durabilité chimique des verres

Où la dissolution est recherchée

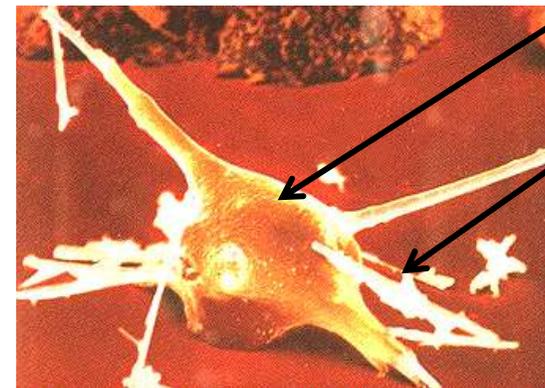
Bioverres



Fibres d'isolation



**Glass wool (< 40 j) P. Lehuédé
(Saint-Gobain Recherche)**



macrophage

fibre

intra-alvéoles: pH 7

intra-macrophage: 4.5

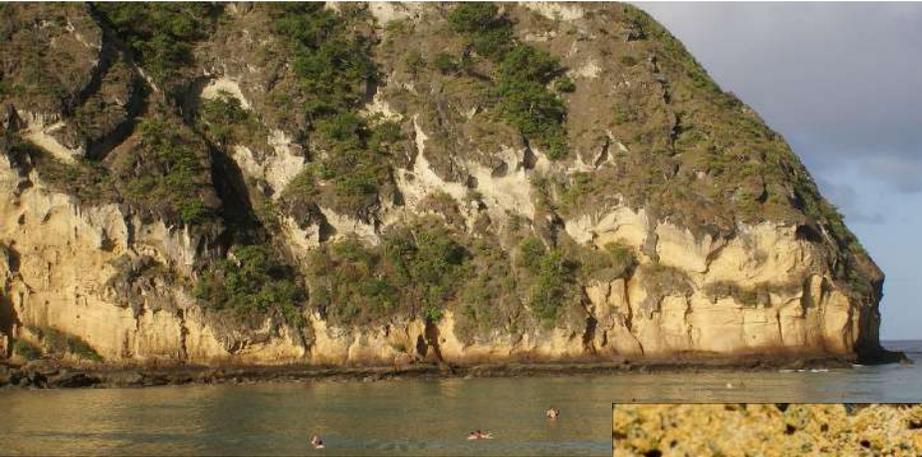
Les applications de la durabilité chimique des verres

L'altération des silicates : un paramètre géologique de contrôle du CO₂

Minéralisation du CO₂ atmosphérique par altération des silicates sur des temps géologiques :
(en parallèle de la bio-minéralisation)



Falaise basaltique à Mayotte



Palagonite (couche
d'altération du verre
basaltique)

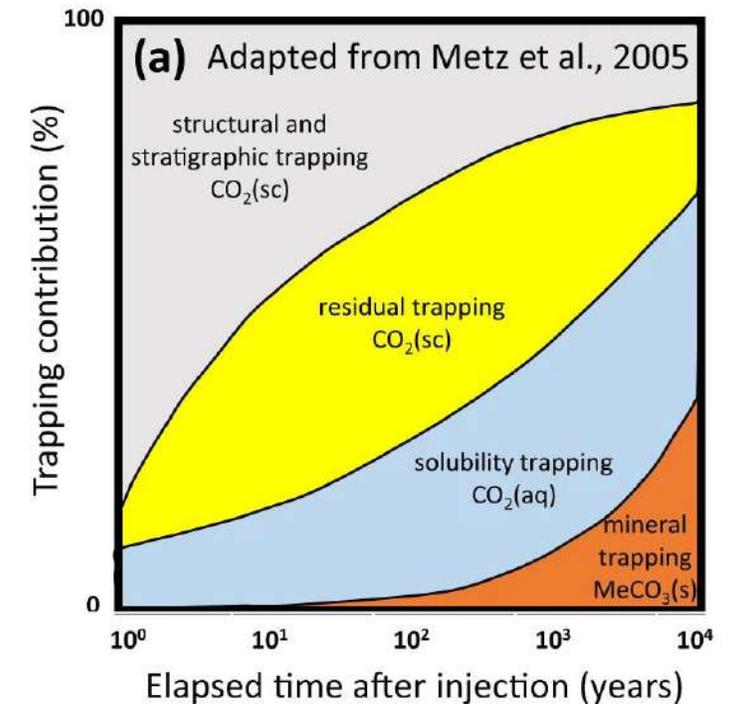
Verre basaltique



Stockage du CO₂ ?

Minéralisation du CO₂ injecté en couche géologique :

- Dissolution du CO₂ dans les eaux souterraines sous forme H₂CO₃
- Dissolution acide des silicates de la roche
- Précipitation des carbonates



Daval, D., npj-Mat. Deg. 2018

L'interaction eau - verre

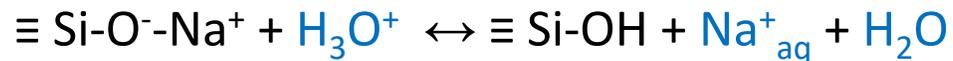
L'interaction eau-verre : Les réactions chimiques élémentaires

Hydratation

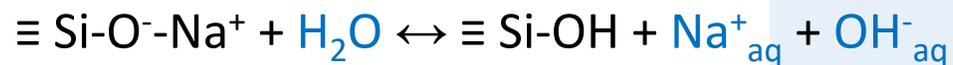
Avec les ONP

Réaction acido-basique

pH acide : échange ionique Na^+/H^+

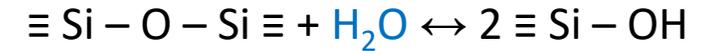


pH neutre : dissociation de l'eau sur les ONP

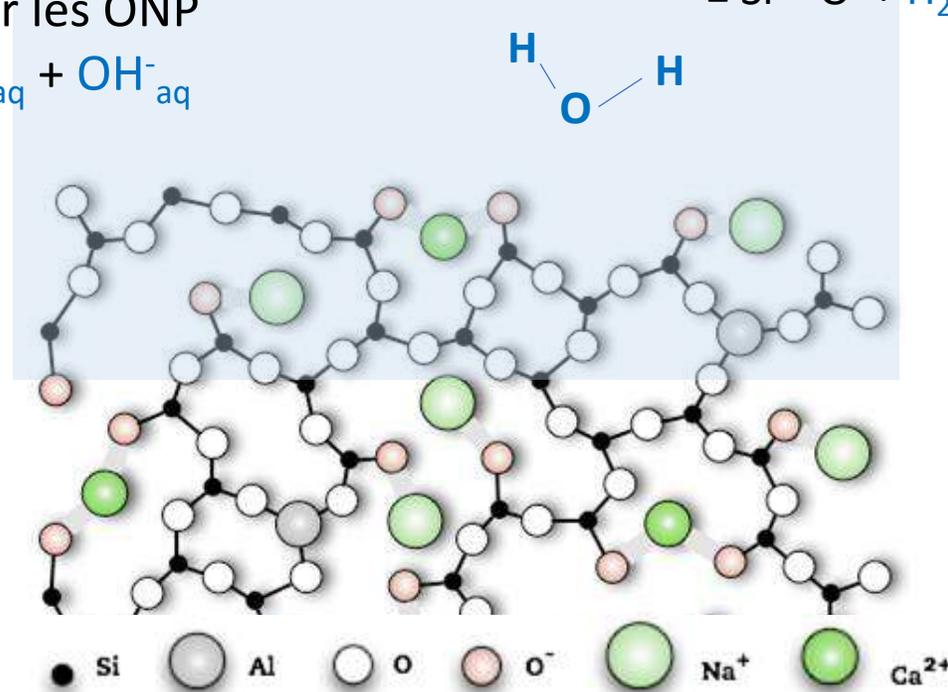
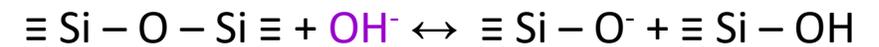


Avec les OP

Hydrolyse-recondensation du réseau silicaté



Hydrolyse catalysée en milieu basique



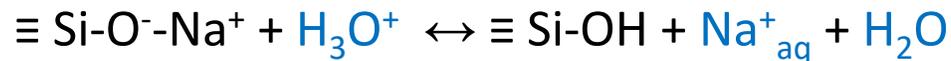
L'interaction eau-verre : Les réactions chimiques élémentaires

Hydratation

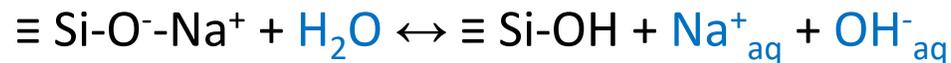
Avec les **ONP**

Réaction acido-basique

pH acide : échange ionique Na^+/H^+

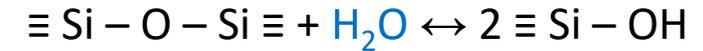


pH neutre : dissociation de l'eau sur les ONP

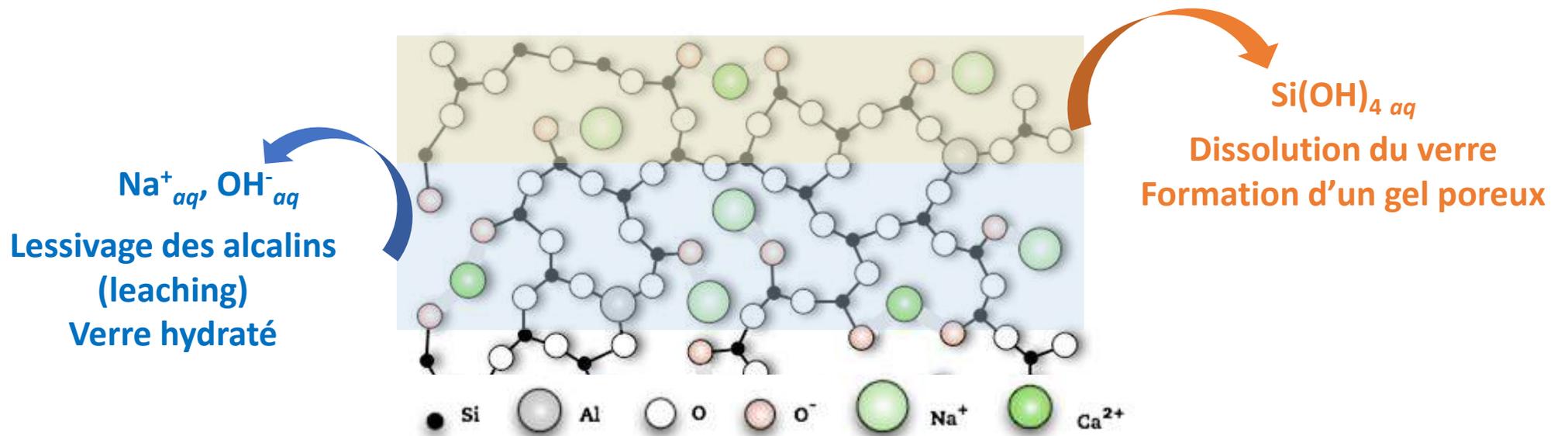
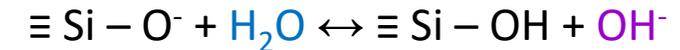
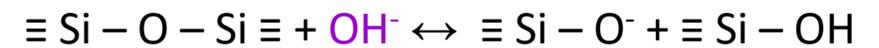


Avec les **OP**

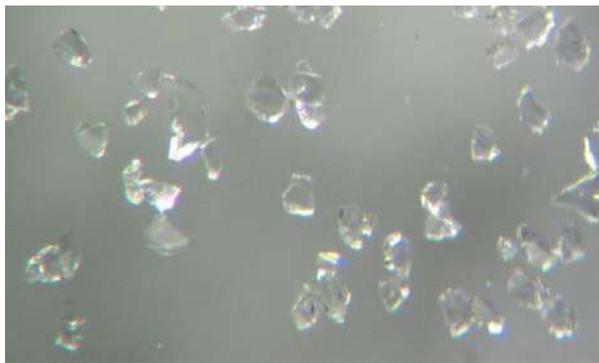
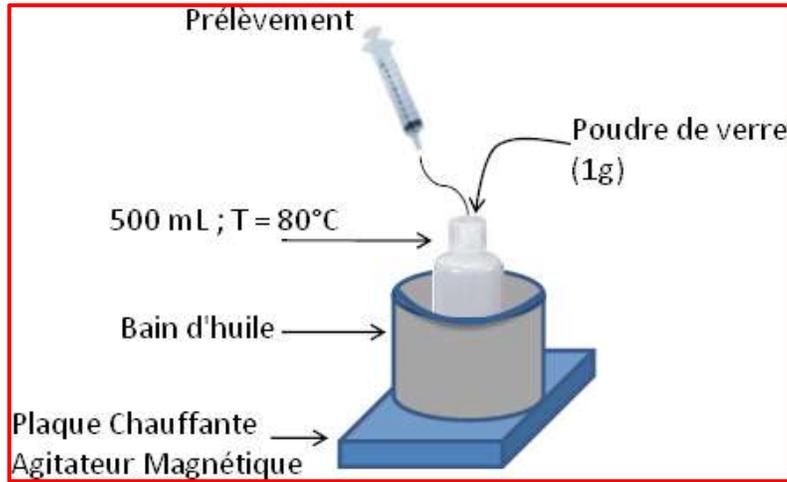
Hydrolyse-recondensation du réseau silicaté



Hydrolyse catalysée en milieu basique

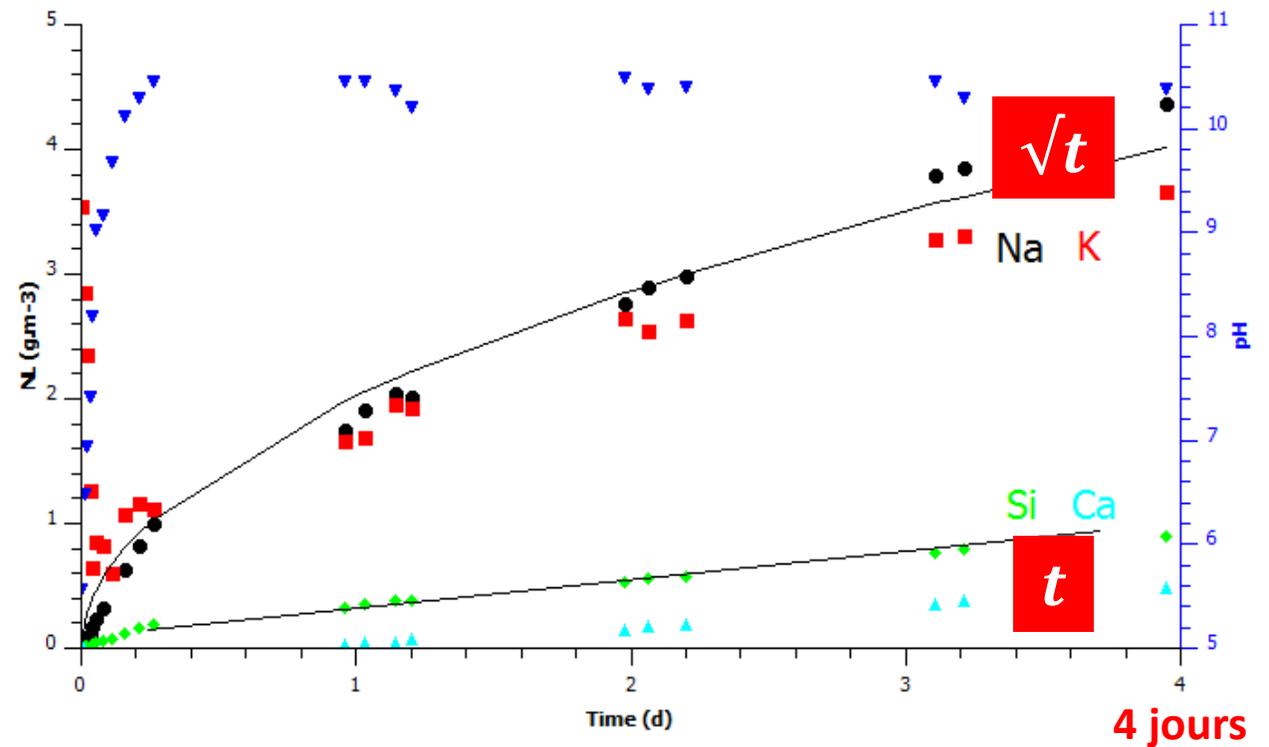


Cinétique (incongruente) de la dissolution du verre



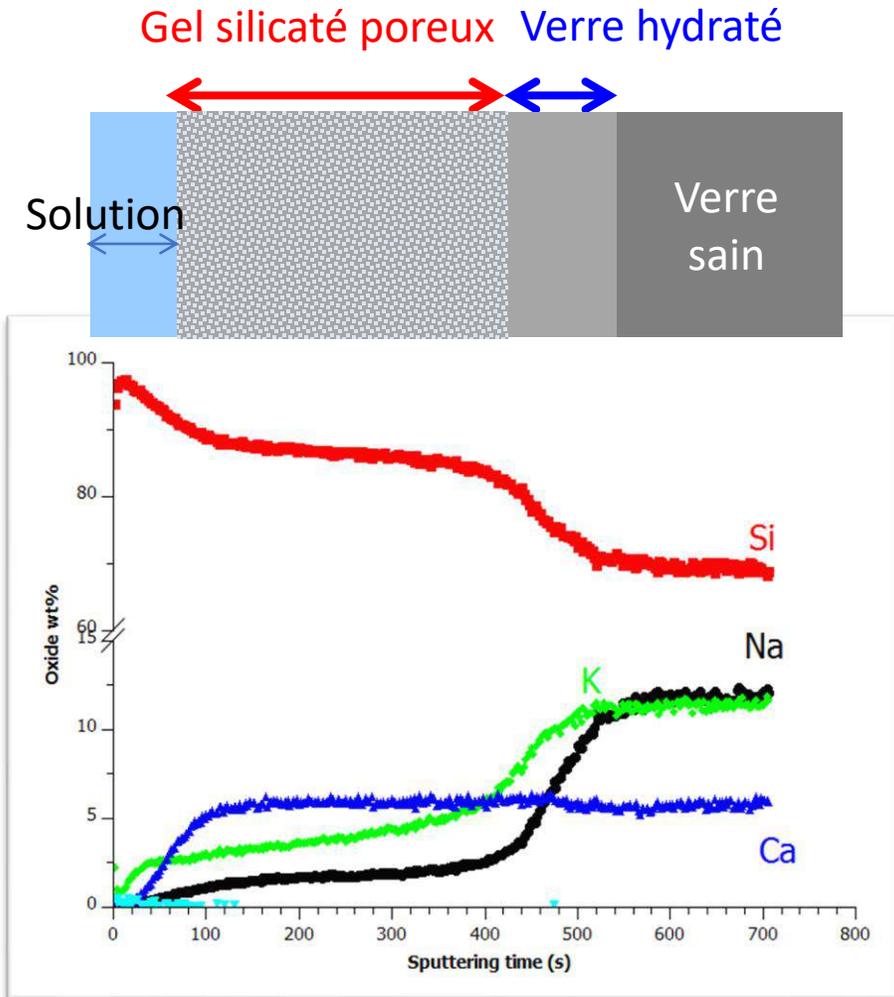
Perte de masse normalisée de l'élément i , $NL_i(t)$ $NL_i = \frac{C_i \times V}{x_i \times m \times \Sigma}$

Cas d'un verre silicaté alcalin mixte, $T = 80^\circ\text{C}$, pH libre, $S/V = 1 \text{ cm}^{-1}$
(conditions diluées)



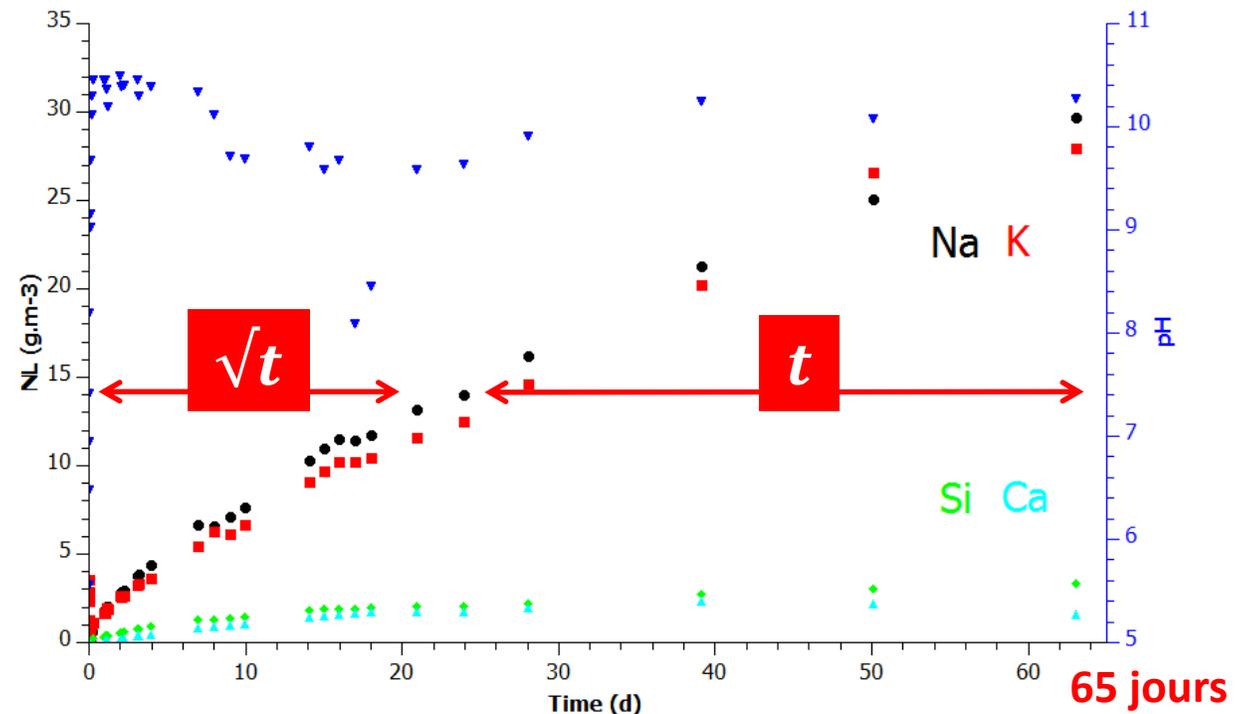
Cinétique (incongruente) de la dissolution du verre

Profil TOF-SIMS

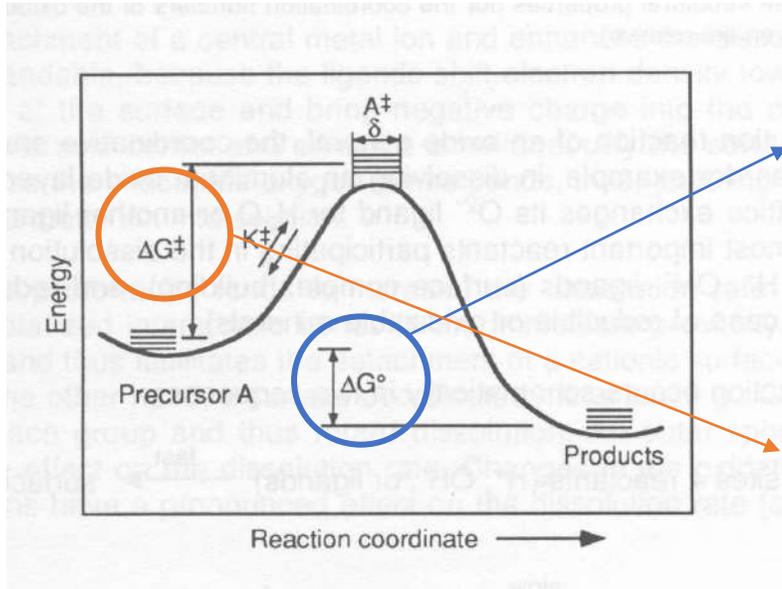
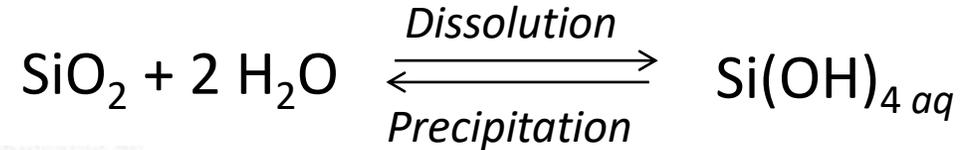


Perte de masse normalisée de l'élément i , $NL_i(t)$
$$NL_i = \frac{C_i \times V}{x_i \times m \times \Sigma}$$

Cas d'un verre silicaté alcalin mixte, $T = 80^\circ\text{C}$, pH libre, $S/V = 1 \text{ cm}^{-1}$
(conditions diluées)



Thermo et cinétique de la dissolution du réseau silicaté



- La **proportion de Si solubilisée** est donnée par le K_s (thermodynamique)

$$K_s = [\text{Si(OH)}_4 \text{ aq}]^{\text{sat}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

- La **vitesse de dissolution** est donnée par l'énergie d'activation pour former le complexe activé, k (cinétique)

$$\frac{d[\text{Si}_{\text{aq}}]}{dt} = k_+ [\text{Precursor}] \propto k_+ \times \text{Surface}$$

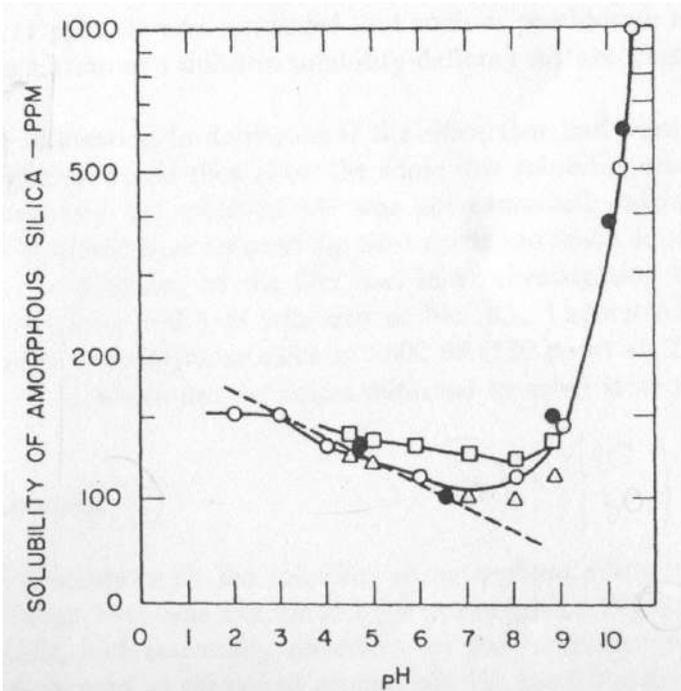
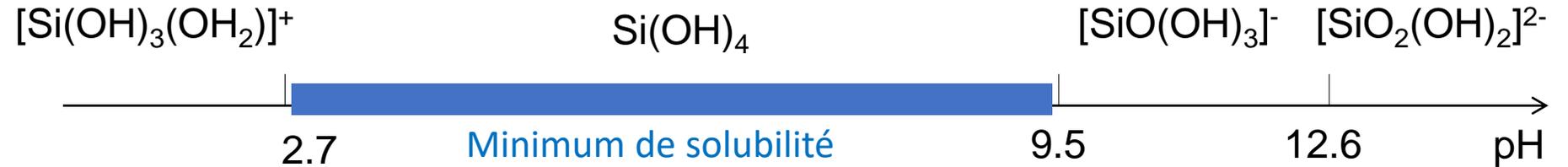
$$\text{avec } k_+ = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

Théorie de Aagard et Hegelson (1982) de la cinétique de dissolution :

$$\text{rate} = k_+ S \prod a_i \left(1 - \frac{Q}{K_s}\right) \quad \text{donne ici } \boxed{\text{rate} = k_+ S \left(1 - \frac{[\text{Si(OH)}_4]}{K_s}\right)}$$

Thermo et cinétique de la dissolution du réseau silicaté

Solubilité de la silice amorphe :



Silica glass solubility at 20°C – Iler 1979

Tous les verres silicatés se dissolvent « massivement » à pH > 9.5

Les verres silicatés sont relativement insolubles à pH neutre ou légèrement acide

Cinétique

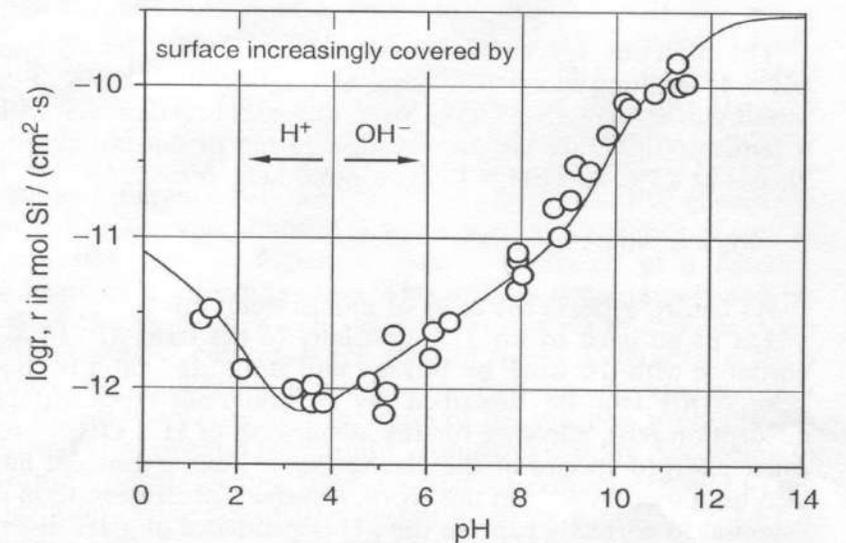
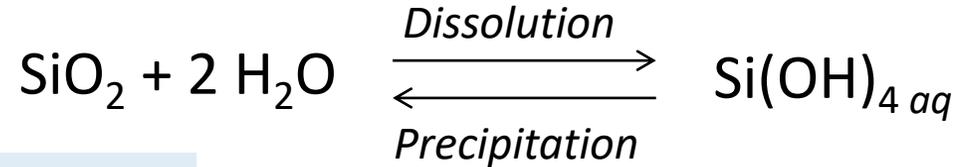


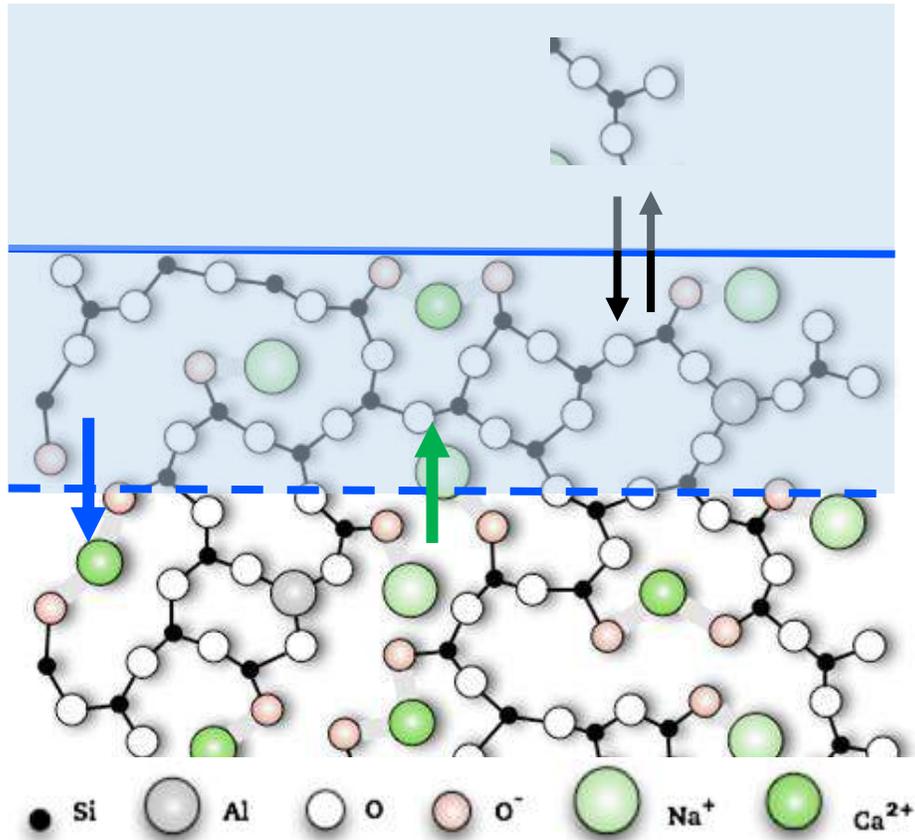
Fig. 5. Experimental⁸⁴ and modeled dissolution of a glass with 72SiO₂, 6CaO, 22Na₂O (by wt.), corroded at 75°C in a 0.2 M NaCl solution at a surface area to volume ratio of 0.67 cm⁻¹; initial rates.

Si initial dissolution rate of a soda-lime silicate glass (window glass) as a function of pH– Conradt 2008

Thermo et cinétique de la dissolution du réseau silicaté



S. Gin et al., Nat. Comm. 2015



Attention : **il ne s'agit pas d'un équilibre avec le verre mais avec le gel !**

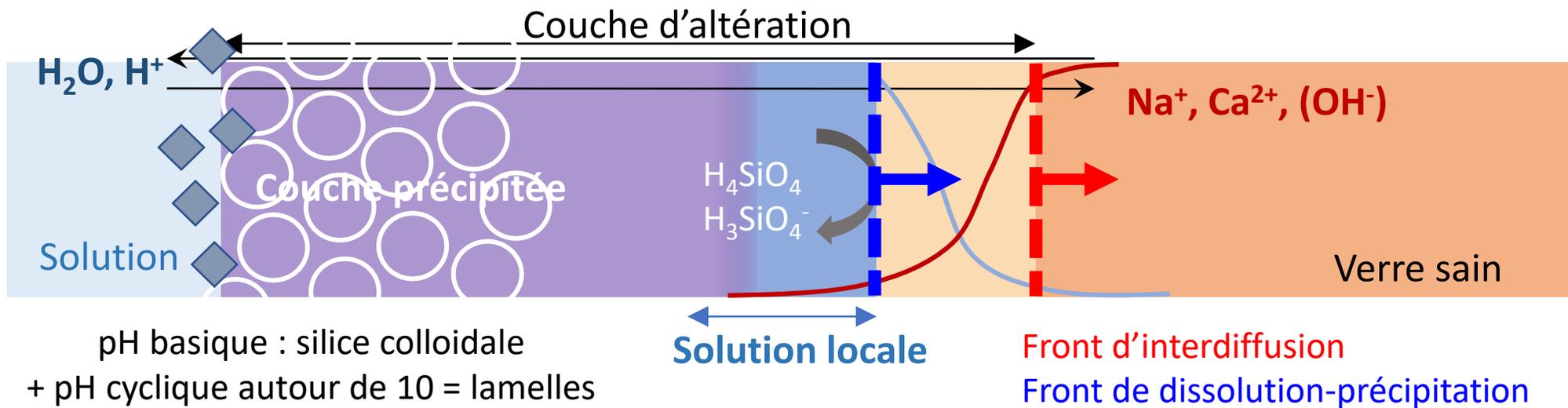
- Si le Si dans le verre et le Si dans le gel ont des potentiels chimiques différents, **le réseau du verre continuera à se « dissoudre »** et à se transformer **même à saturation**. Si elle peut, l'eau continuera de rentrer dans la verre sain.
- Les espèces solubles du verre continueront à passer à travers le gel, car elles répondent à d'autres équilibres.
- De plus, le gel silicaté se forme par précipitation depuis la solution **et par mûrissement au sein du verre hydraté -> phénomène de passivation avant saturation**, qui rend difficile l'isolement d'un équilibre dominant

Résumé des mécanismes généraux

Solution

Verre sain

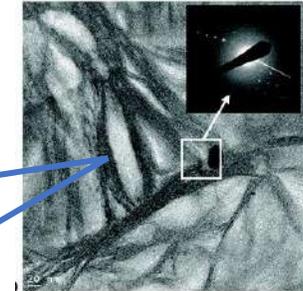
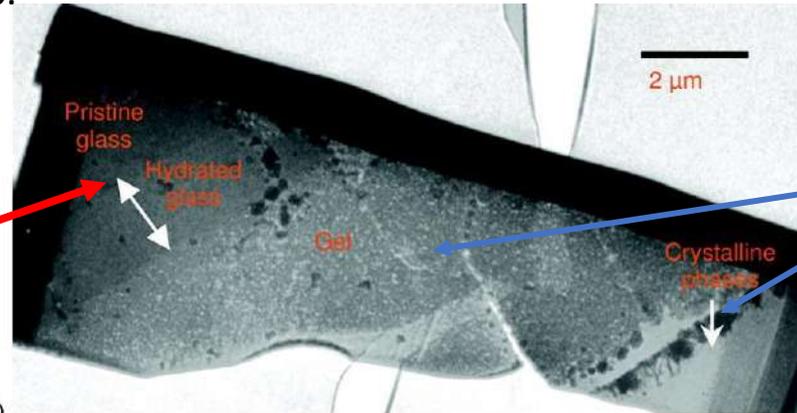
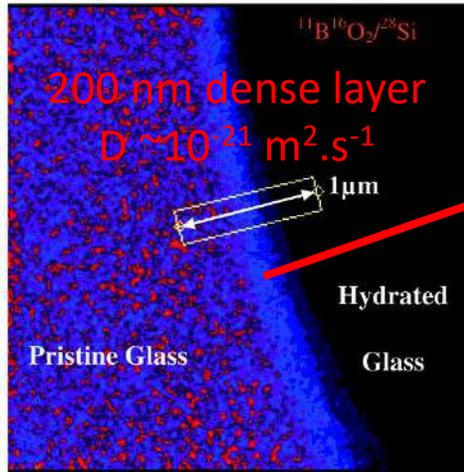
Résumé des mécanismes généraux



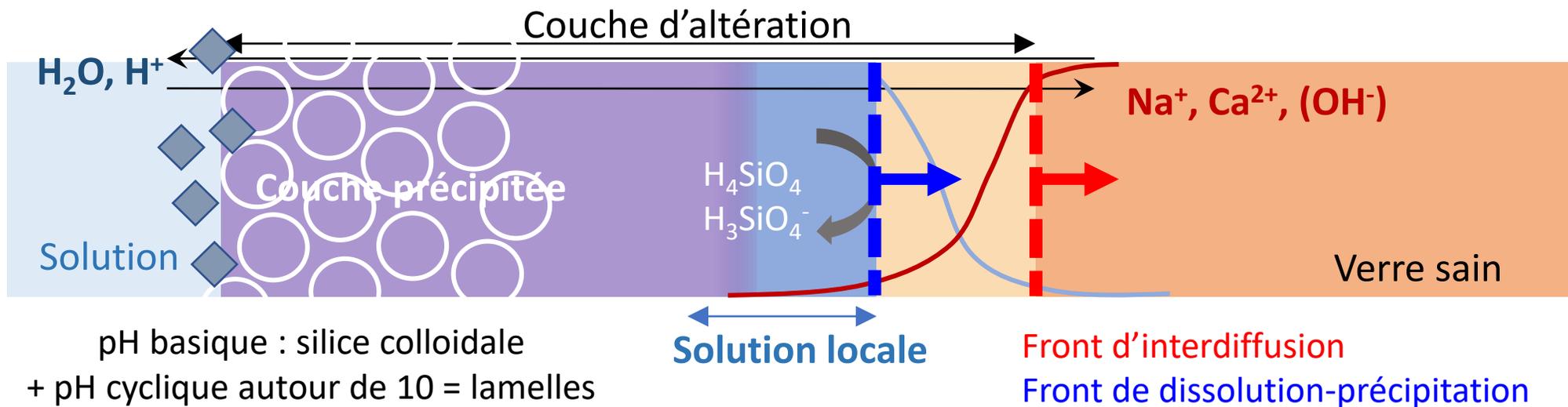
Résumé des mécanismes généraux

S. Gin et al., *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 18696-18706.

Location of the Passivating Reactive Interphase



(A) SON68 glass altered for 25 years in slowly flowing water equilibrated with granite, sand, and Ni,Cr corrosion products, at 90°C and 100 bars.



Effet de l'ordre à grande distance : Comparaison verre et cristal de labradorite ($\sim \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

Cagnon et al., npj Mat. Deg. 2023

Perez et al., GCA 2019

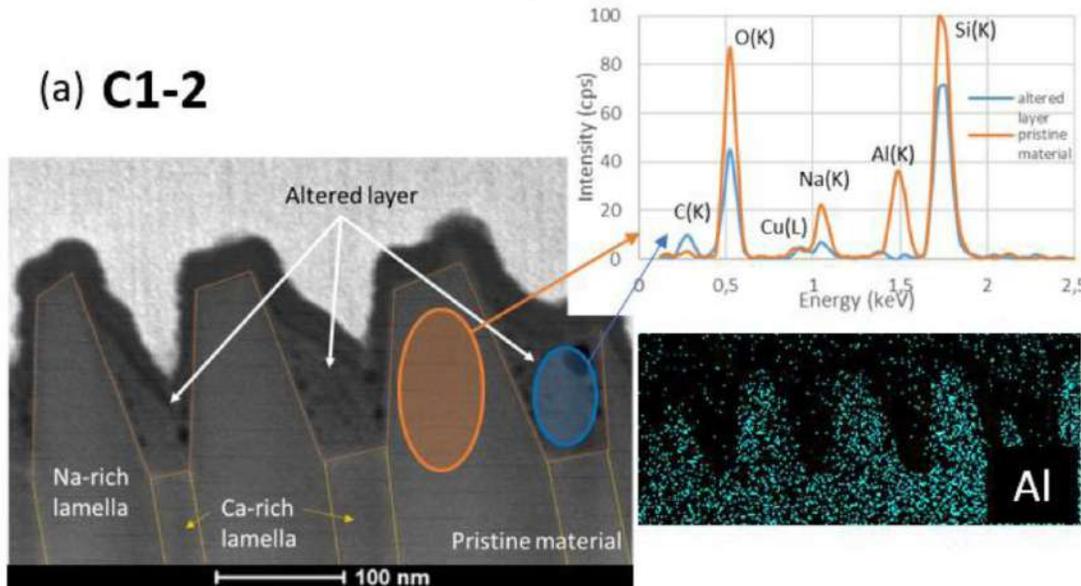
Altération à **pH = 1,5** ou pH = 3, T = 90°C, eau saturée en Si (~ 140 ppm), 12 jours ou **33 jours**

Cristal :

- Patterning dû à l'ordre cationique Ca/Na et la dissolution plus rapide des régions plus riches en Ca
- Variation abrupte du rapport Al/Si entre cristal et gel (ASSL)
- Epaisseur faible du gel : $\sim 20\text{-}30$ nm

Mécanisme dissolution congruente

(a) **C1-2**



Effet de l'ordre à grande distance : Comparaison verre et cristal de labradorite ($\sim \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

Cagnon et al., npj Mat. Deg. 2023

Perez et al., GCA 2019

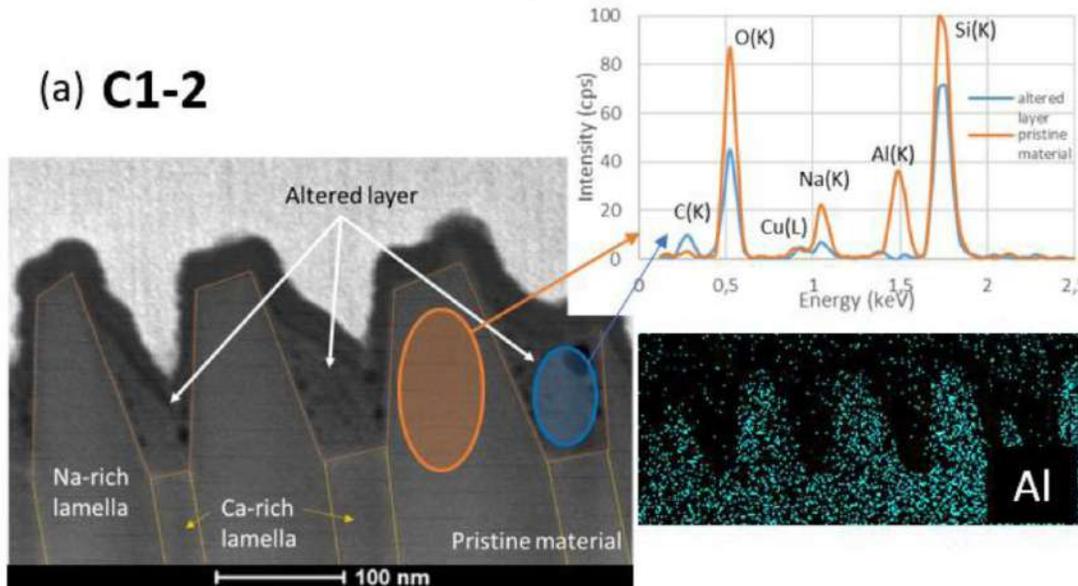
Altération à **pH = 1,5** ou **pH = 3**, **T = 90°C**, eau saturée en Si (~ 140 ppm), 12 jours ou **33 jours**

Cristal :

- Patterning dû à l'ordre cationique Ca/Na et la dissolution plus rapide des régions plus riches en Ca
- Variation abrupte du rapport Al/Si entre cristal et gel (ASSL)
- Epaisseur faible du gel : $\sim 20\text{-}30$ nm

Mécanisme dissolution congruente

(a) **C1-2**

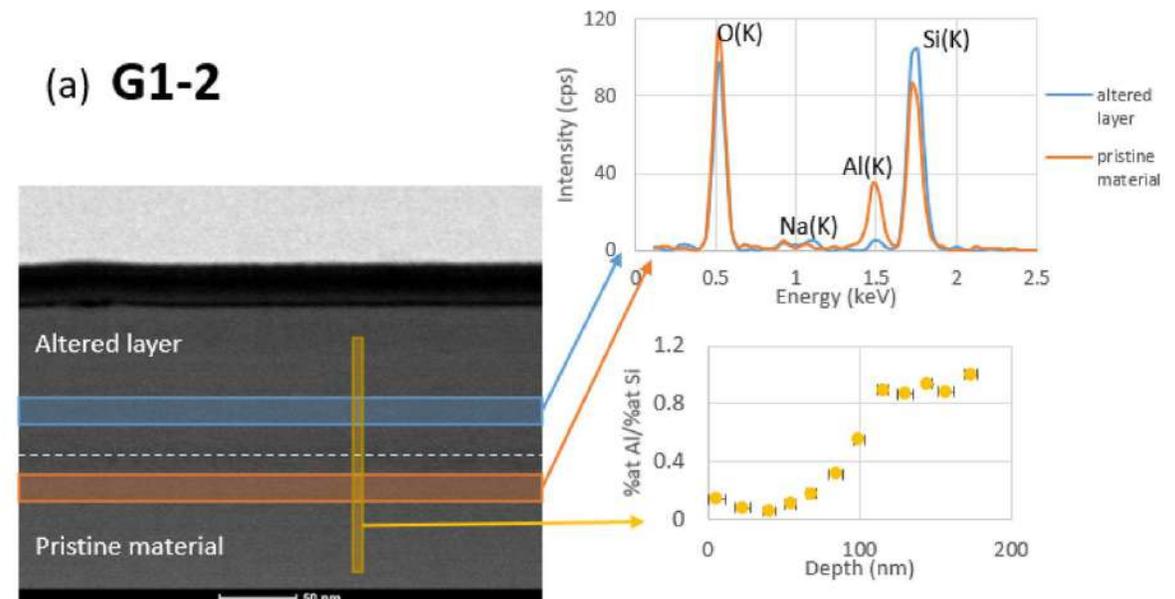


Verre :

- Variation continue du rapport Al/Si entre verre et gel
- Plusieurs épaisseurs selon l'élément : Na ~ 500 nm, Al ~ 300 nm
- Epaisseur plus grande du gel

Mécanisme dissolution incongruente

(a) **G1-2**



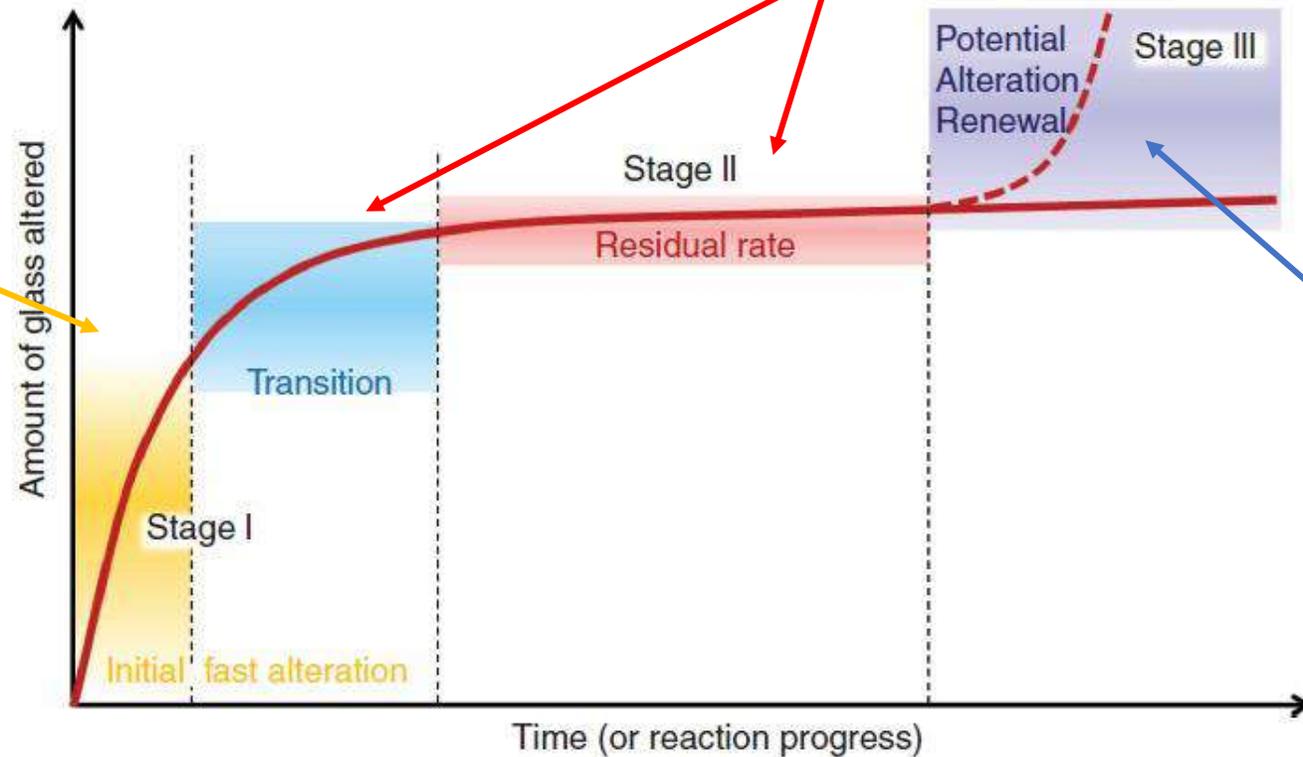
Résumé des mécanismes généraux

Régime de **vitesse initiale** :

- Compo du verre et structure
 - pH, T
- Espèces en solution

Régimes de **chute de vitesse** et **vitesse résiduelle**

- Stabilité (affinité) et propriétés passivantes de la couche d'altération
- Stabilité relative couche/verre sain (diff pot. chimiques)
- Possibilité pour l'eau de diffuser dans le verre sain



Régime éventuel de **reprise de vitesse**

- Suite à la déstabilisation de la couche passivante
- Précipitation d'espèces très insolubles

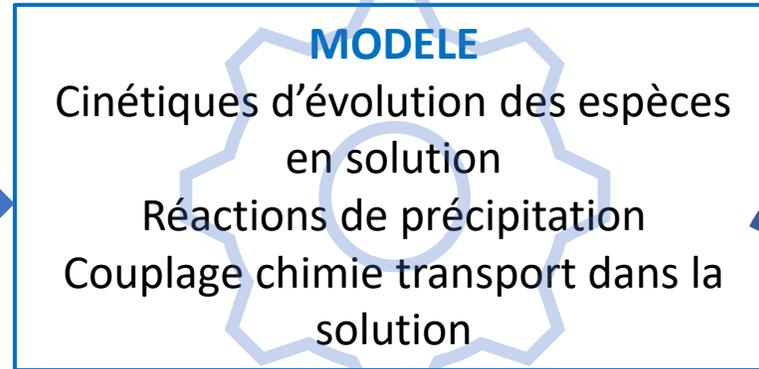
La modélisation cinétique et géochimique (temps longs)

Exemple : le verre Romain des Embiez,
A. Verney-Carron et al., GCA 2010



Mesures en laboratoire sur le verre Romain :

- r_0, r (HG)
- D_{Na} (HG)
- K_s fixant la solubilité de Si
- Phases pouvant précipiter



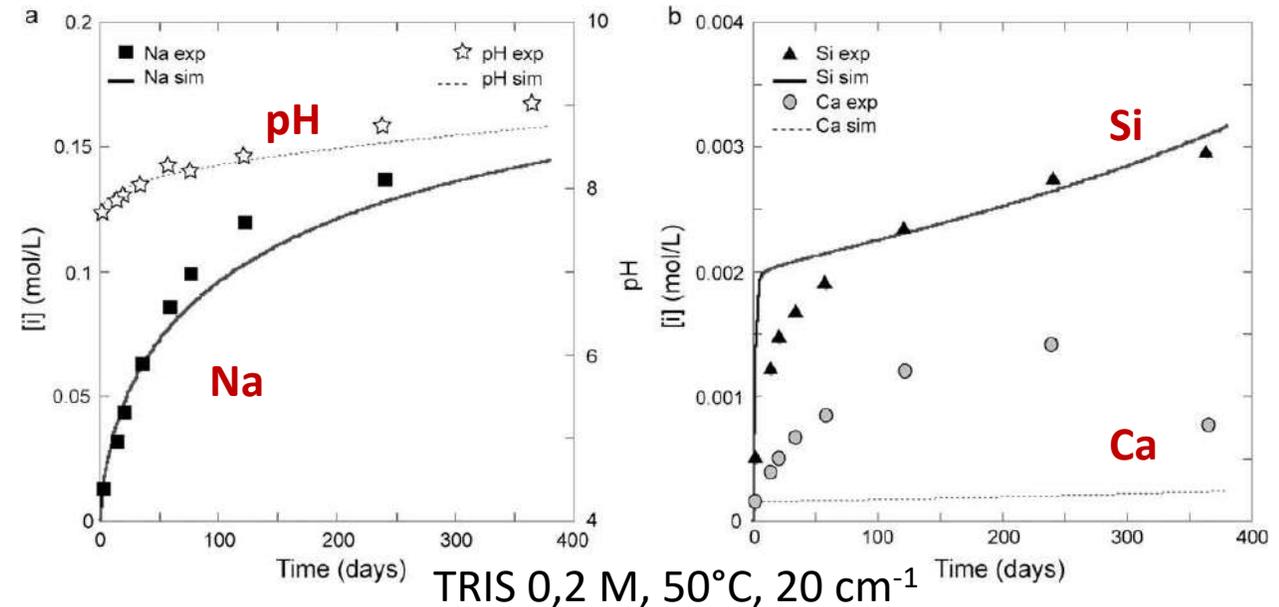
pH entre 7 et 11, eau pure ou eau de mer, $T < 100^\circ\text{C}$ (dev. moy. 17% pour r_0 et 26% pour D_{Na}) :

$$r_0 = 6,73 \cdot 10^9 \times [H^+]^{-0,32} \times \exp\left(\frac{-85600}{RT}\right)$$

$$r = r_0 \times \left(1 - \frac{[H_4SiO_4]}{K_s}\right)$$

$$D_{Na,HG} = 0,678 \times [H^+]^{0,37} \times \exp\left(\frac{-93600}{RT}\right)$$

Simulation des évolutions d'espèces et du pH en solution :



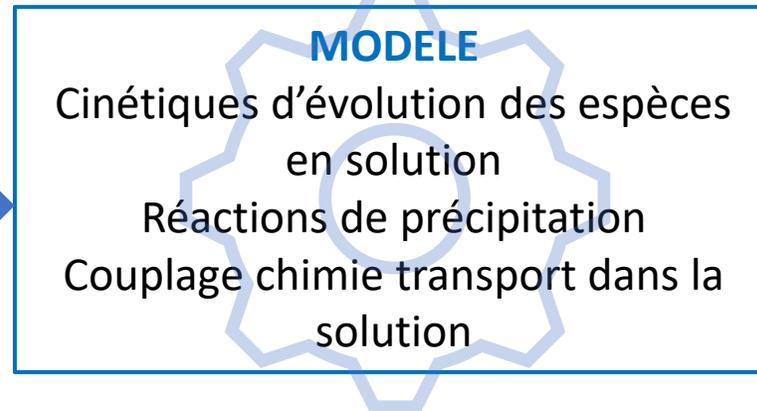
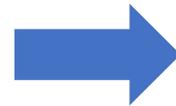
La modélisation cinétique et géochimique (temps longs)

Exemple : le verre Romain des Embiez,
A. Verney-Carron et al., GCA 2010



Mesures en laboratoire sur le verre Romain :

- r_0 , r (HG)
- D_{Na} (HG)
- K_s fixant la solubilité de Si
- Phases pouvant précipiter



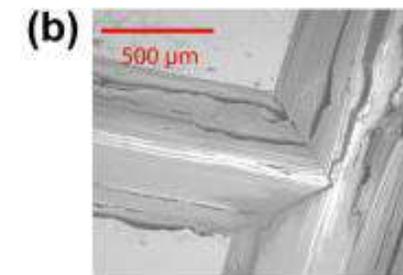
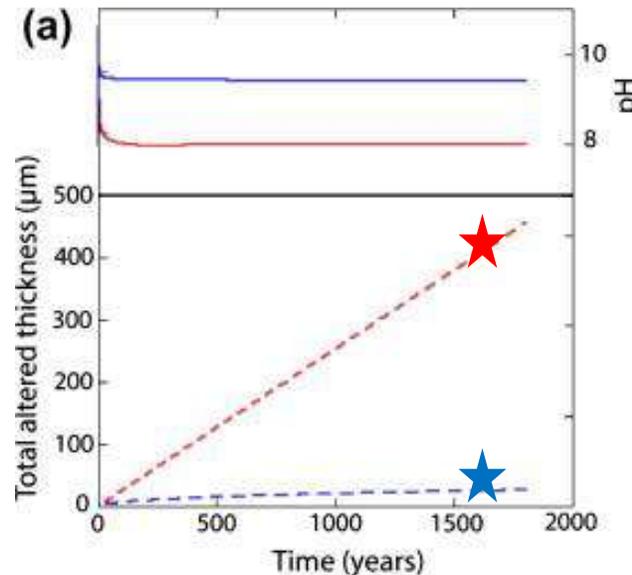
Prédiction de l'épaisseur dissoute et des quantités de phases précipitées dans le long terme
Simulations à 1800 ans

pH entre 7 et 11, eau pure ou eau de mer, $T < 100^\circ\text{C}$ (dev. moy. 17% pour r_0 et 26% pour D_{Na}) :

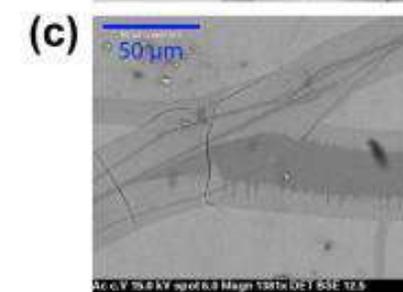
$$r_0 = 6,73 \cdot 10^9 \times [H^+]^{-0,32} \times \exp\left(\frac{-85600}{RT}\right)$$

$$r = r_0 \times \left(1 - \frac{[H_4SiO_4]}{K_s}\right)$$

$$D_{Na,HG} = 0,678 \times [H^+]^{0,37} \times \exp\left(\frac{-93600}{RT}\right)$$



Zone externe :
pH ~ 8,
épaisseur ~ 450 µm



Fracture interne :
pH ~ 9,5,
épaisseur ~ 30 µm

Altération en milieu immergé

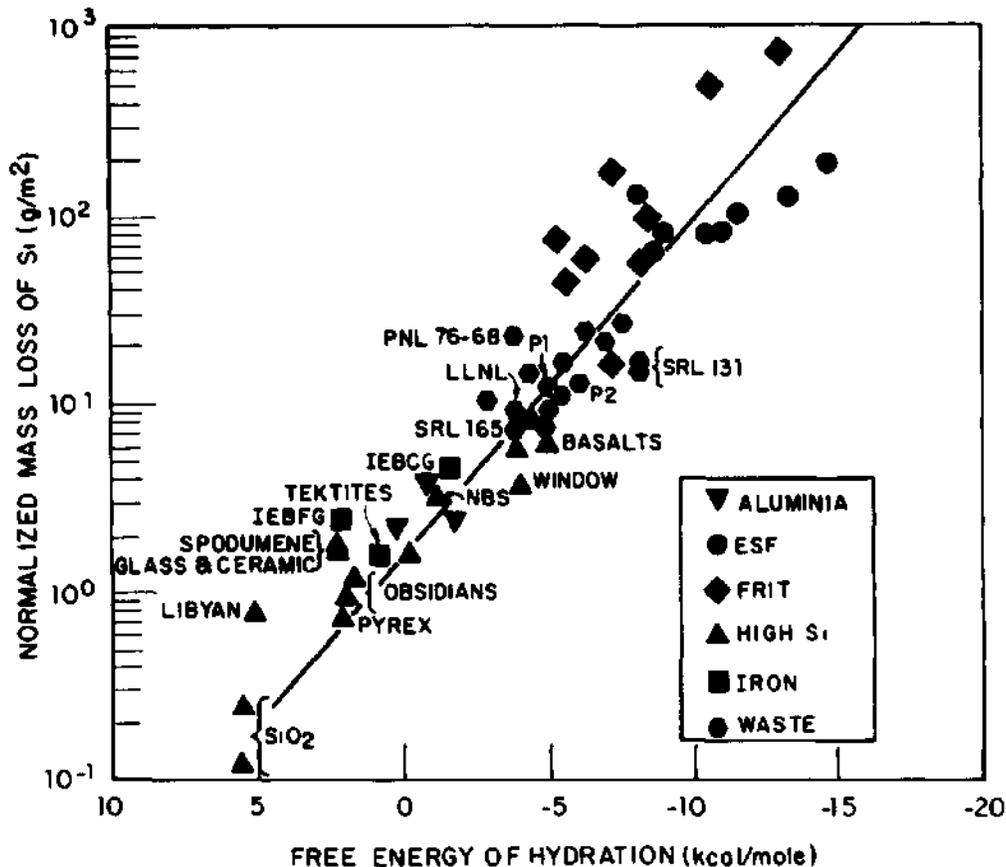
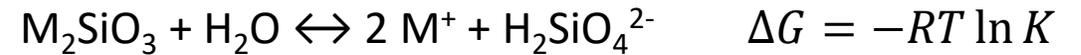
L'altération en milieu immergé : effet de la composition

Premier ordre, temps longs : approche thermodynamique par les **enthalpies de dissolution (hydration enthalpy)**

Jantzen and Plodinec, JNCS 67 (1984) 207-223

Paul, Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, NY, 1982

Enthalpie libre de dissolution :



Component	Product	ΔG_{hydr} (kcal/mol)
K_2SiO_3	$2 K^+, H_2SiO_4^{2-}$	-41.7
Na_2SiO_3	$2 Na^+, H_2SiO_4^{2-}$	-28.8
$CaSiO_3$	$Ca^{2+}, H_2SiO_4^{2-}$	-16.1
$MgSiO_3$	$Mg^{2+}, H_2SiO_4^{2-}$	-13.9
SiO_2	H_2SiO_3	+5.6 (or +3.7)

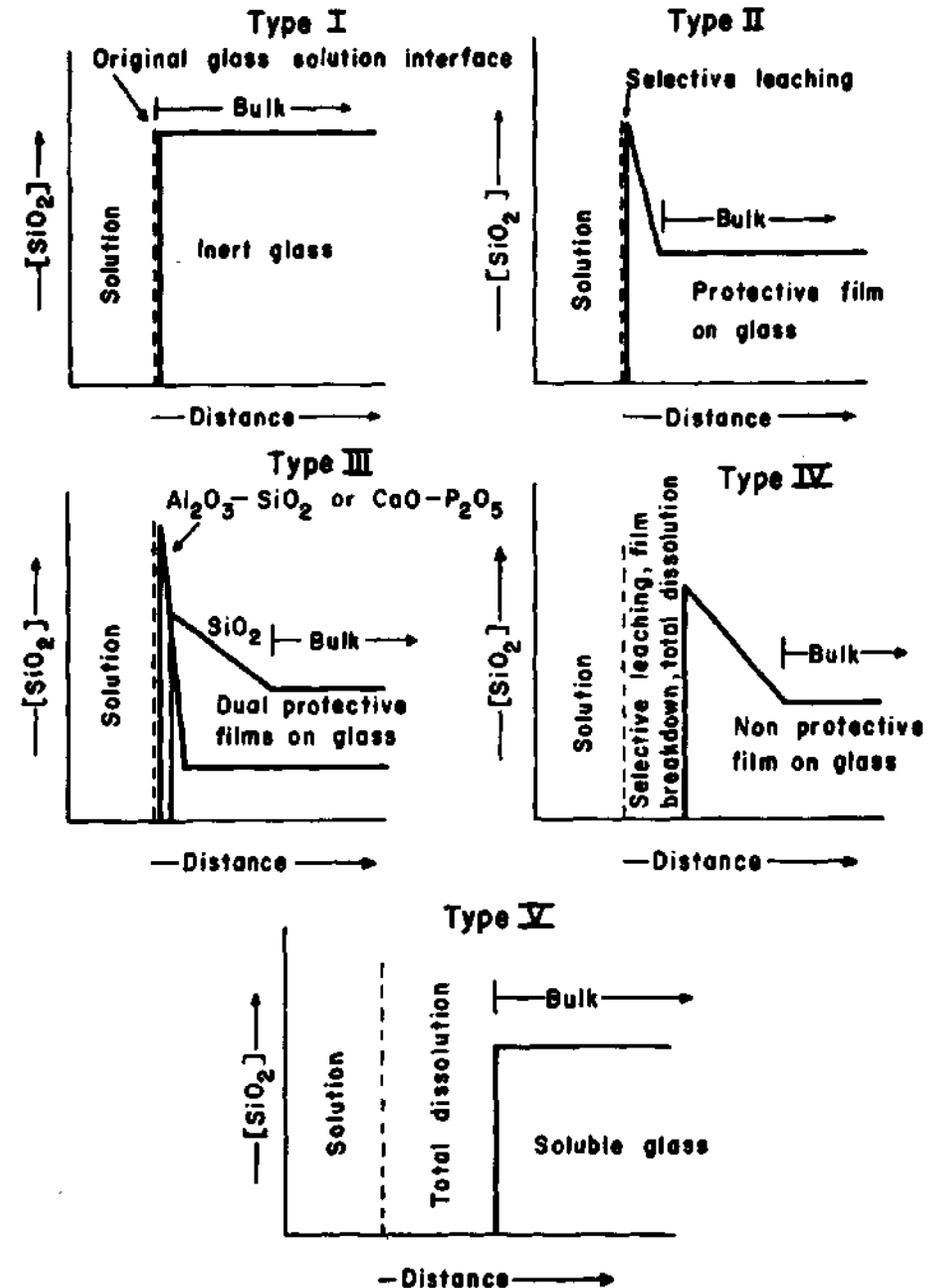
$\frac{Z}{R^2}$

- La **dissolution augmente avec NBO/Si** ($M_2O + MO / SiO_2$)
- Pour un NBO/Si fixé, la dissolution devrait varier inversement avec la force de champ de l'ion modificateur ($\frac{Z}{R^2}$)
- Ce modèle ne prend pas en compte l'enthalpie de mélange et l'entropie du verre....

L'altération en milieu immergé : effet de la composition

Premier ordre, temps longs : les 5 types de verres de Hench
Hench and Clark, Physical Chemistry of glass surfaces, JNCS 1978

- Ces types se focalisent sur les propriétés de la couche d'altération (stabilité, passivation)
- Ils dépendent de la composition du verre et de la chimie de la solution, **notamment le pH !**



L'altération en milieu immergé : effet de la composition

Premier ordre, temps longs : les 5 types de verres de Hench
Hench and Clark, Physical Chemistry of glass surfaces, JNCS 1978

Exemple : effet d' Al_2O_3 dans les aluminosilicates
Hamilton and Pantano, JNCS 1997

I. Verre inerte

Verre aluminosilicate à pH 9
 $\text{Na}_2\text{O} - 0.8 \text{Al}_2\text{O}_3 - 2.2 \text{SiO}_2$

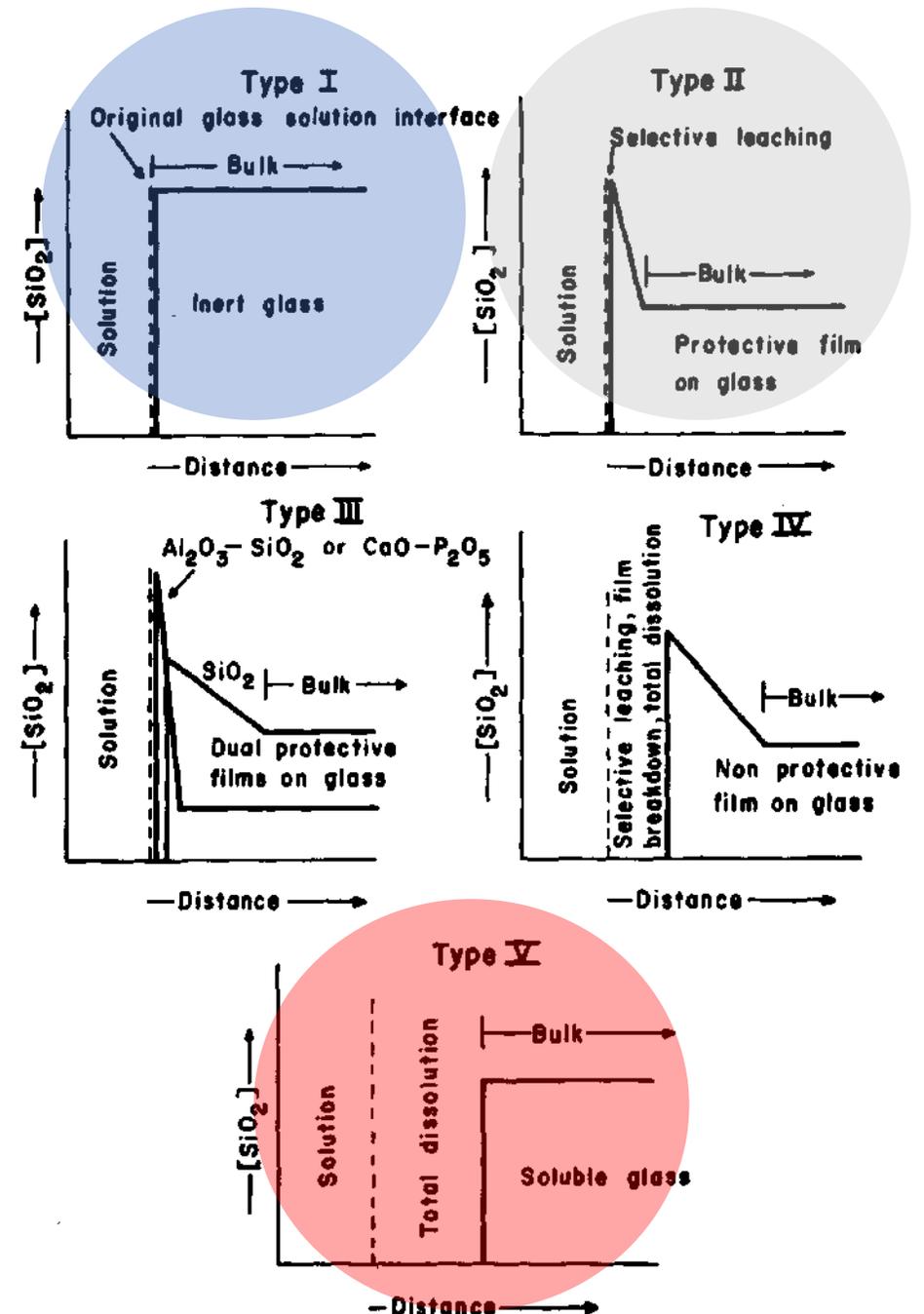
V. Verre congruent soluble

Le même verre à pH 2 !

II. Verre incongruent avec couche protectrice

Verre aluminosilicate à pH 2 (Si layer) et pH 9 (Si and Al layer)

$\text{Na}_2\text{O} - 0.2 \text{Al}_2\text{O}_3 - 2.8 \text{SiO}_2$



L'altération en milieu immergé : effet de la composition

Un oxyde insoluble : ZrO_2 (liaisons Zr – O – Si très peu hydrolysables)

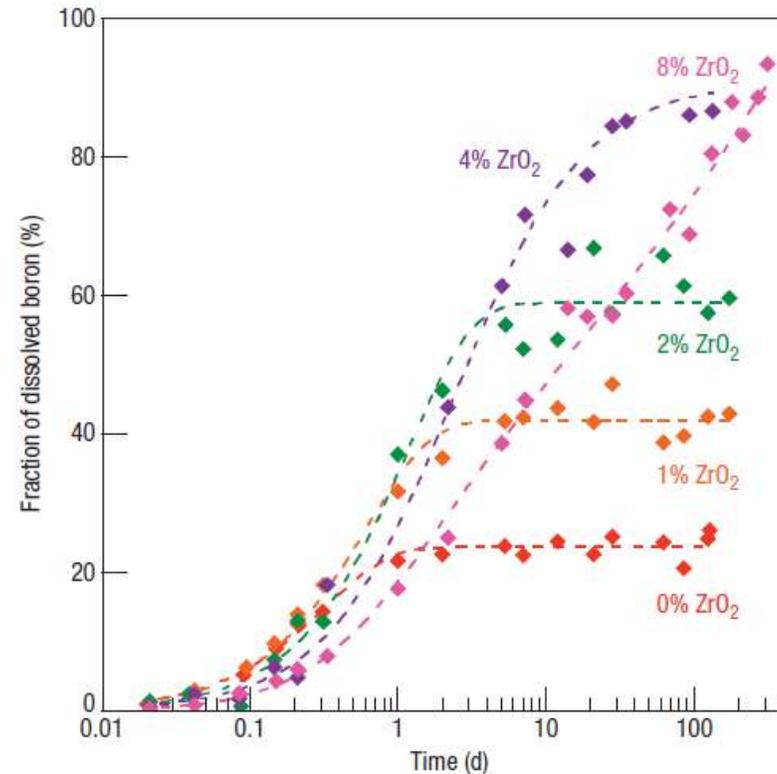
C. Cailleteau et al., Nat. Mat. 2008

Verres $(61 - x)/SiO_2 - x ZrO_2 - 17 B_2O_3 - 18 Na_2O - 4CaO$

Vitesse initiale : /facteur 400 avec x de 0 à 8

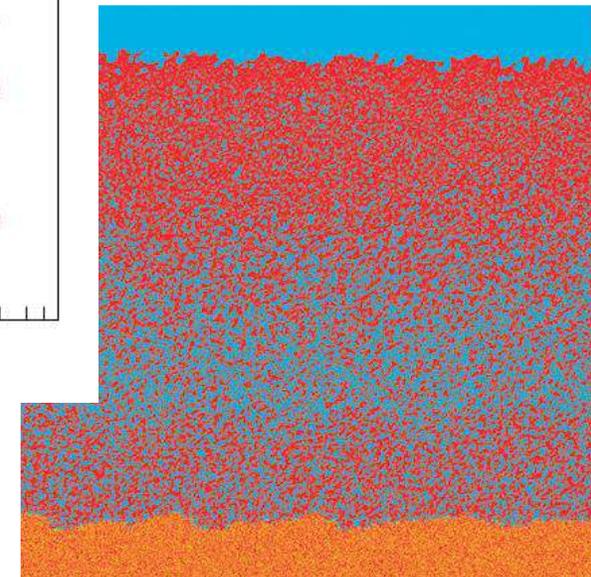
Table 1 Initial dissolution rate r_0 and silica concentration at saturation C_{Si} versus ZrO_2 content x ($90^\circ C$ at pH 6.9).

x (%)	0	1	2	4	6	8
r_0 ($g\ m^{-2}\ d^{-1}$)	37	15	5.1	1.30	0.19	0.091
C_{Si} ($mg\ l^{-1}$)	133	141	140	118	100	87



Epaisseur finale altérée : > facteur 4 !

- ZrO_2 ralentit l'hydrolyse du réseau et la diffusion de l'eau dans le verre
- ZrO_2 empêche le mûrissement et la fermeture de porosité
- SAXS et diffusion des neutrons aux petits angles + simulations Monte Carlo empiriques

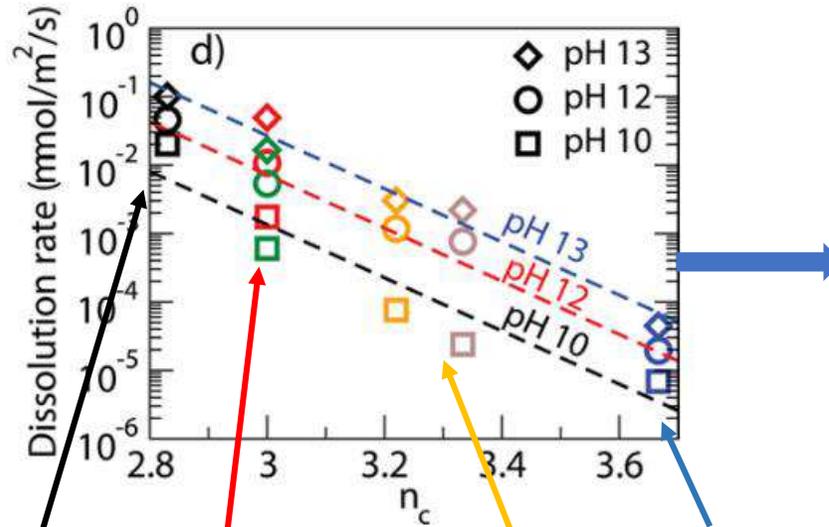
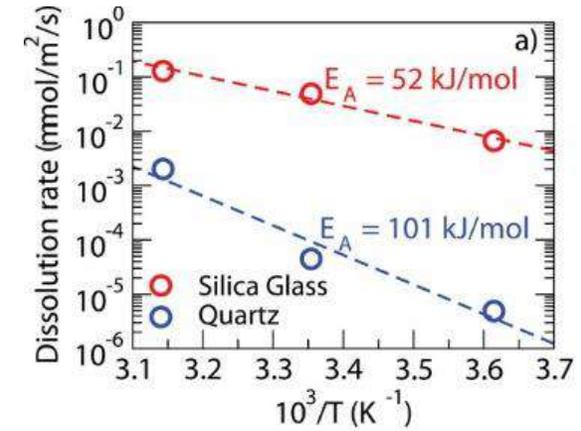


Modèles prédictifs aux temps courts ?

La **théorie des contraintes topologiques (TCT)**

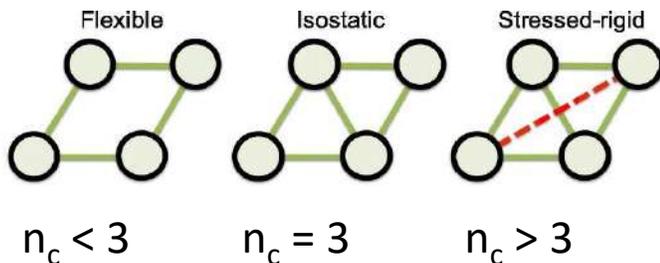
Elle relie les paramètres structuraux à l'énergie d'activation de la dissolution
(diffusion de l'eau, hydrolyse Si – O – Si)

*Pignatelli, Bauchy et al., 2016,
Langmuir 32(18) 4434*



Na-Si glass Silica glass Jadeite α-quartz

Nepheline Albite

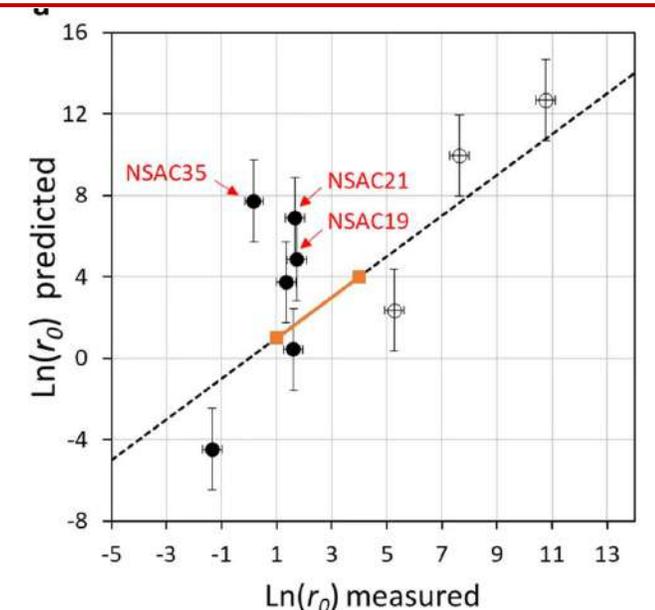


Nombre de contraintes mécaniques par atome = n_c

Vitesse de dissolution k : $k = k_0 \exp\left(\frac{-n_c E_0}{RT}\right)$

On trouve une tendance commune pour :

- Verres aluminosilicates (noir)
- Verres borosilicates (blancs)
- Tendance déterminée sur un set de 7 verres en orange

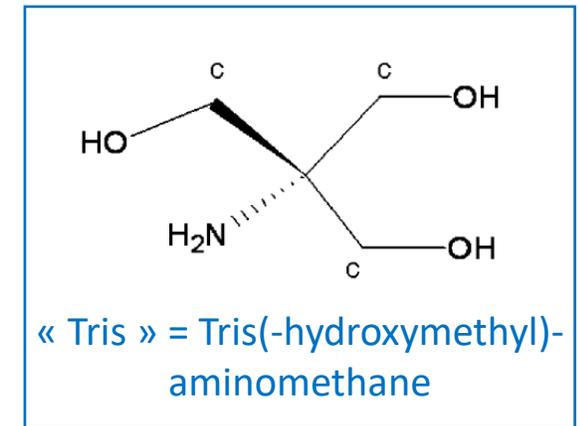
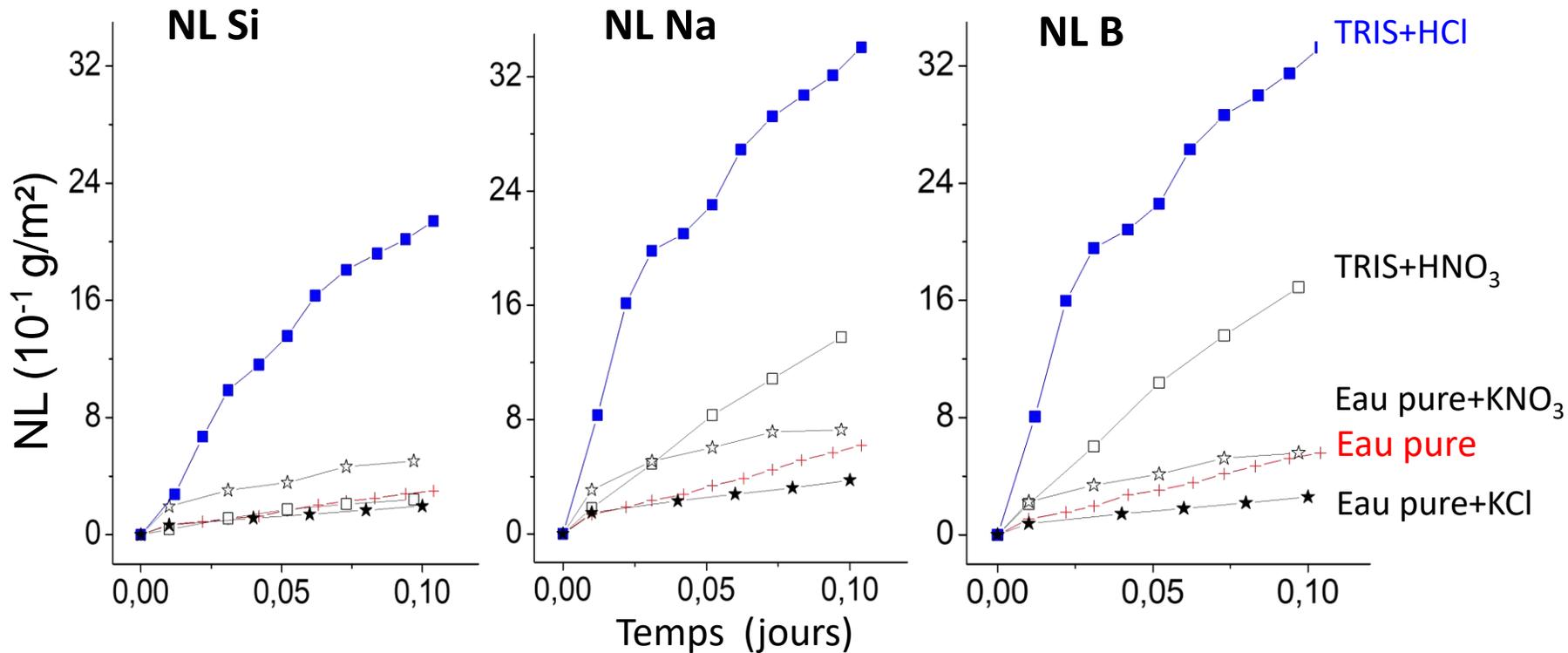


S. Gin et al., npj-Mat. Deg 2020

L'altération en milieu immergé : effet des espèces en solution

Effet des espèces anioniques

Dissolution du verre 64 SiO₂ – 18 B₂O₃ – 18 Na₂O en présence du tampon Tris/HCl (5.10⁻² M/4.10⁻² M) à 80°C

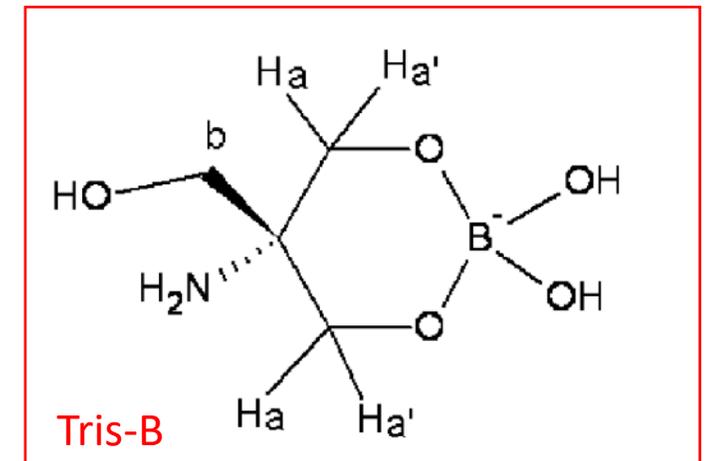
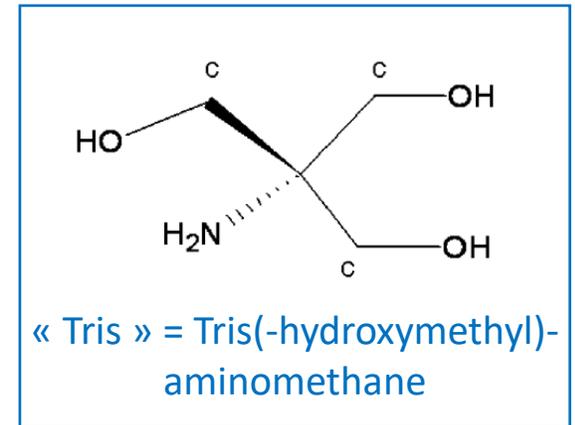
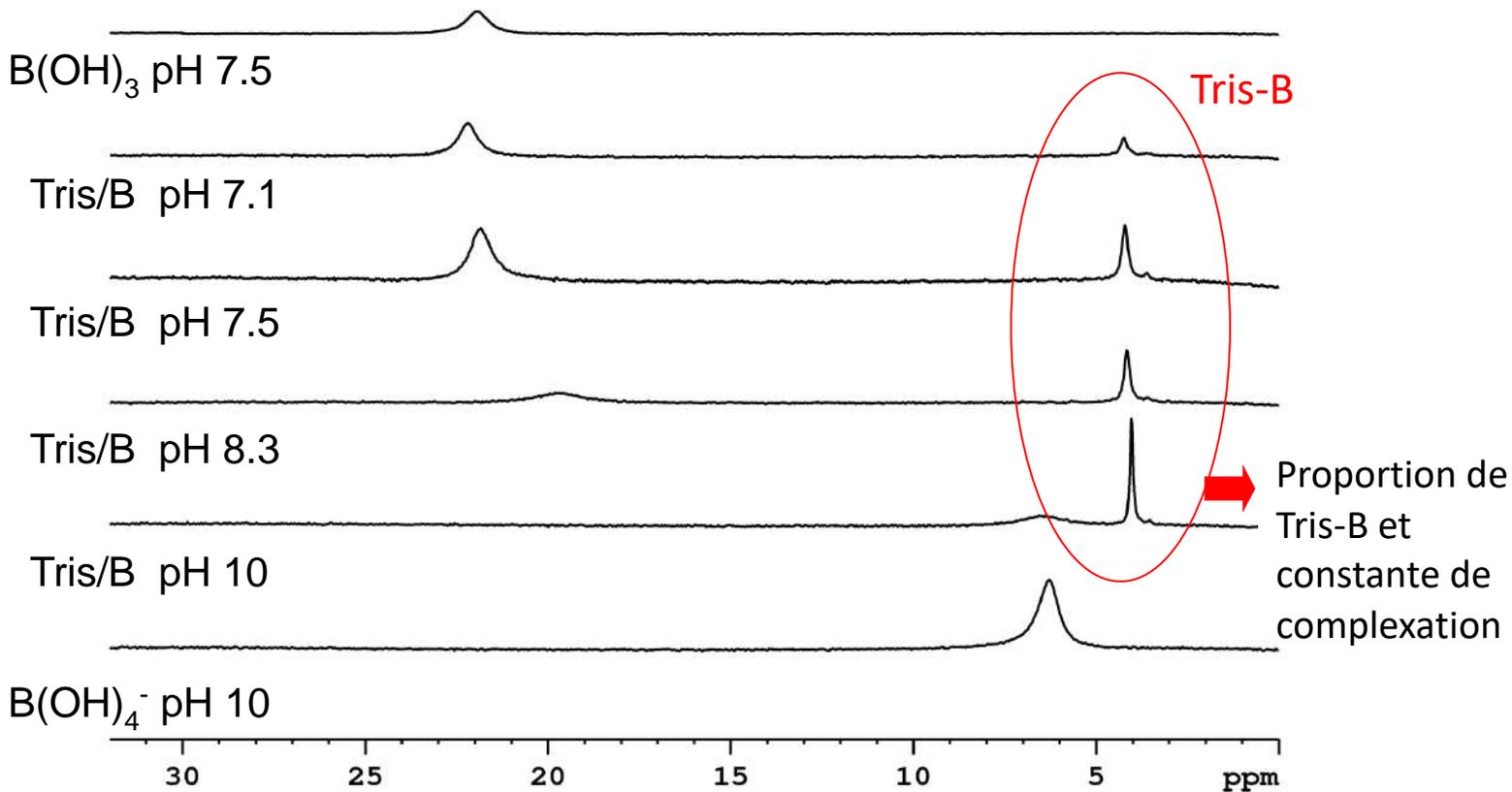


L'altération en milieu immergé : effet des espèces en solution

Effet des espèces anioniques

Dissolution du verre $64 \text{ SiO}_2 - 18 \text{ B}_2\text{O}_3 - 18 \text{ Na}_2\text{O}$ en présence du tampon Tris/HCl ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M} / 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) à 80°C

Etude de la spéciation de B en solution en présence de Tris : RMN ^{11}B et RMN ^1H
Tris $0.05 \text{ M} + \text{B}(\text{OH})_4^- 0.05 \text{ M}$, pH variable – Collab. Grégory Lefèvre et M-N. Rager, IRCP



L'altération en milieu immergé : effet des espèces en solution

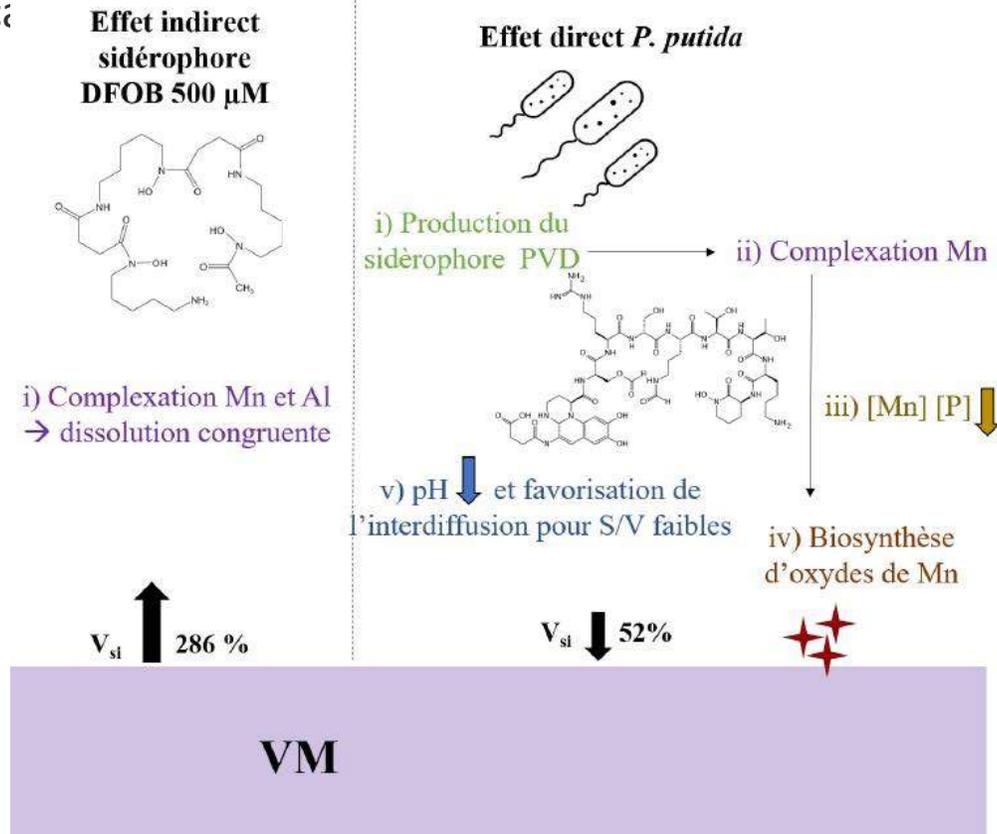
Effet des espèces anioniques

→ Même effet d'extraction sélective du bore par l'acide oxalique, accélérant la corrosion des fibres de verre E : *R.L. Jones, Glass Tech. – Eur. J. Glass Sci. Tech. A. 47 (2006) 167–171*

→ Les citrates accélèrent la dissolution des verres silicés : *Appl. Geochem. 9 (1994) 255–269*

Les sidérophores, molécules organiques complexantes produites par certaines bactéries pourraient contribuer à accélérer l'altération et la formation de phases brunes sur les vitraux

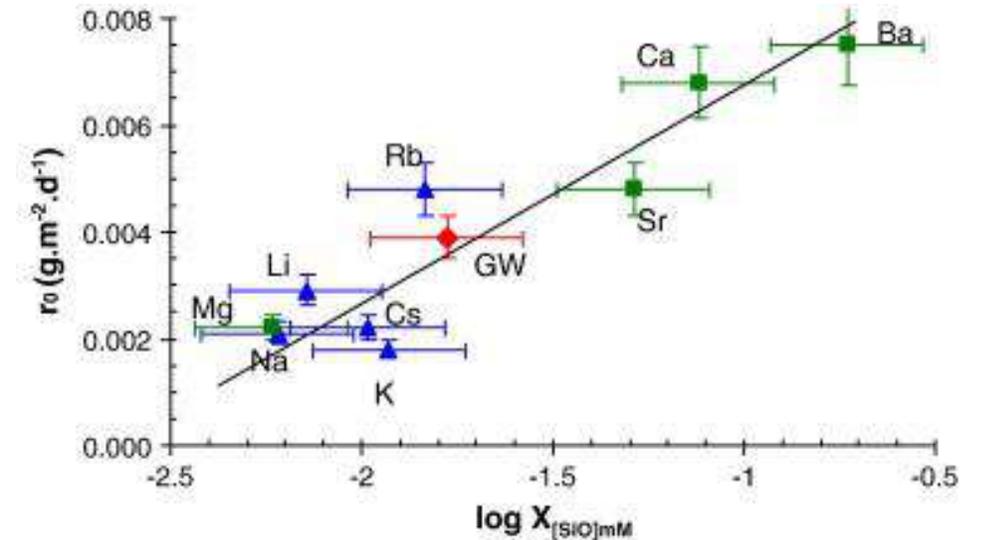
Valbj, V. et al., npj-Mat. Deg. 2023



L'altération en milieu immergé : effet des espèces en solution

Effet des ions divalents, comme Ca^{2+}

- Verre SON68 : quelle que soit la température
 r_0 (eau COX) > r_0 (eau pure)
+ Délai sur le régime de chute de vitesse (effet Mg^{2+})
– Jollivet P. et al., JNM 2012
- Augmentation de r_0 attribuée à la complexation de surface par les ions divalents – Jollivet P. et al., Chem. Geol. 2012



Concentration de sites complexés en surface sur la silice, calcul à 20°C à force ionique fixée

L'altération en milieu immergé : effet des espèces en solution

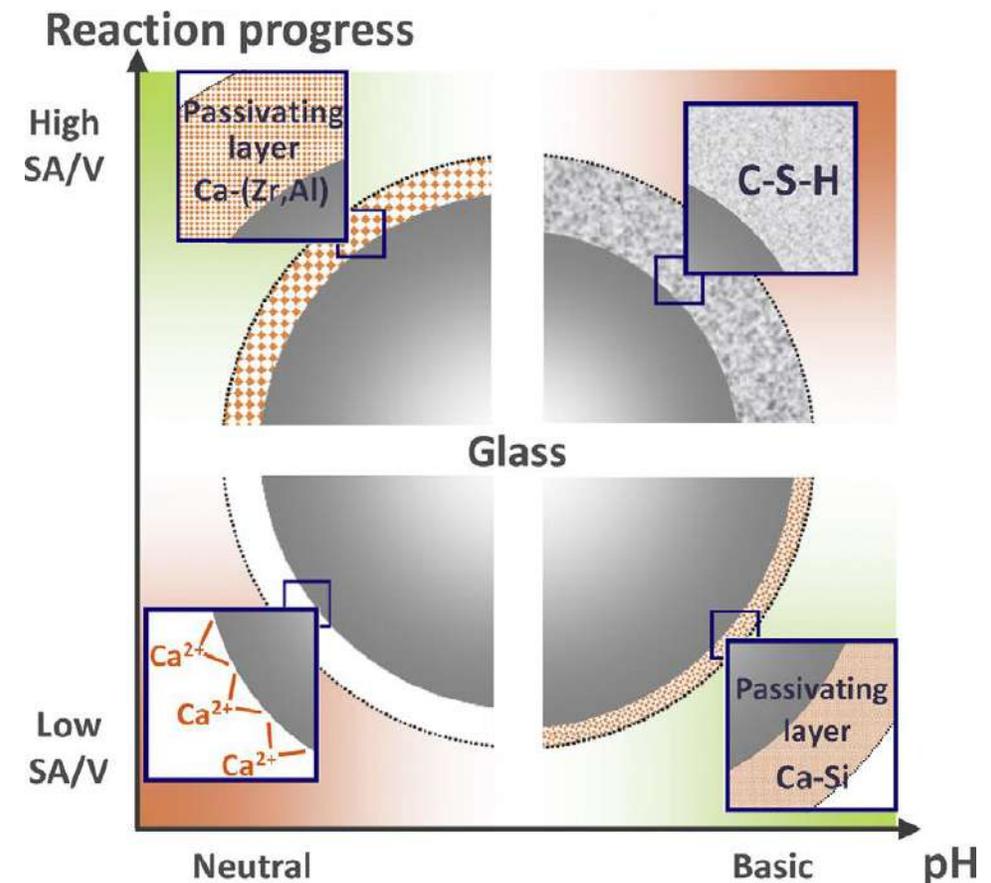
Effet des ions divalents, comme Ca^{2+}

- Verre SON68 : quelle que soit la température
 r_0 (eau COX) > r_0 (eau pure)
+ Délai sur le régime de chute de vitesse (effet Mg^{2+})
– Jollivet P. et al., JNM 2012
- Augmentation de r_0 attribuée à la complexation de surface par les ions divalents – Jollivet P. et al., Chem. Geol. 2012
- L'effet de Ca^{2+} sur la vitesse initiale et la chute de vitesse dépend du pH et de la concentration initiale en Ca^{2+}



Implications sur la réactivité verre – milieu cimentaire

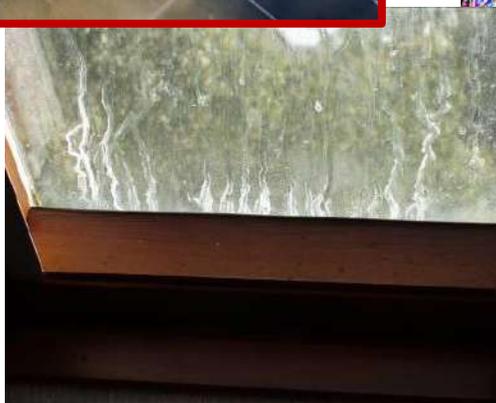
Mercado-Depierre S. et al., JNM 2013



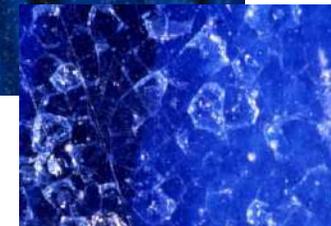
L'altération en milieu atmosphérique

HR < 100 %

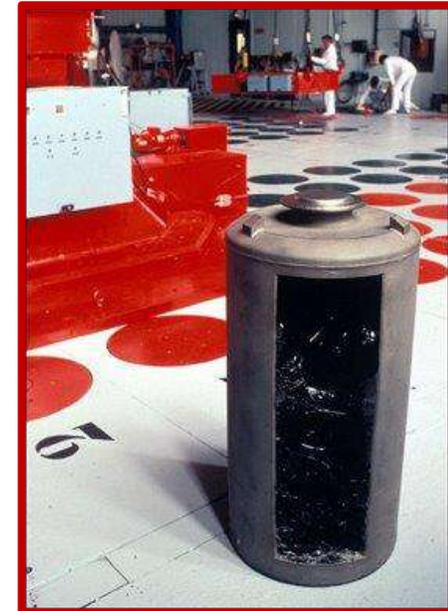
Verres commerciaux en conditions de stockage ou d'usage sévères



Verres du patrimoine



Verre nucléaire



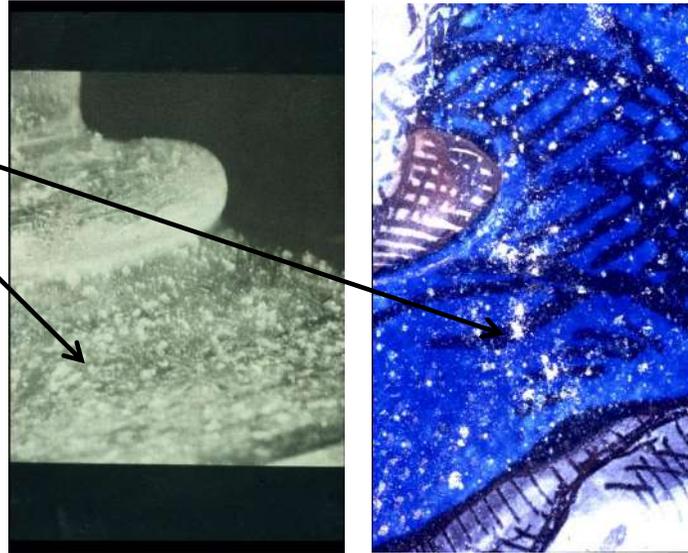
Cas des verres du patrimoine

1. Apparition de sels en surface

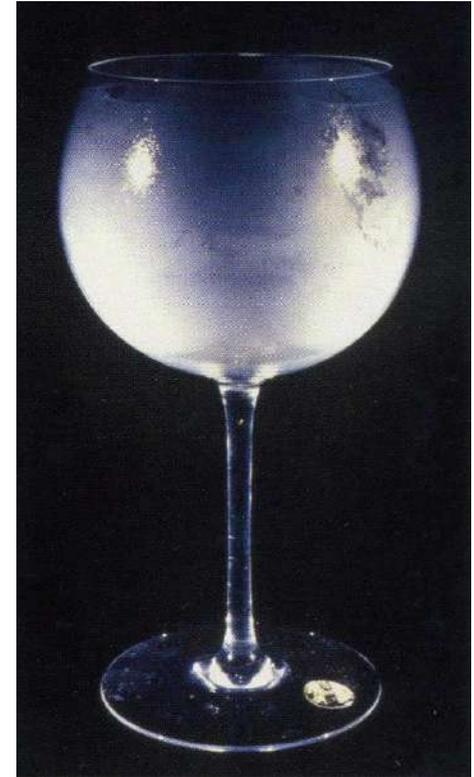
(carbonates, sulfates, formates...)

2. Fracturation de la surface hydratée (crizzling)

« Incipient » ou « excipient »



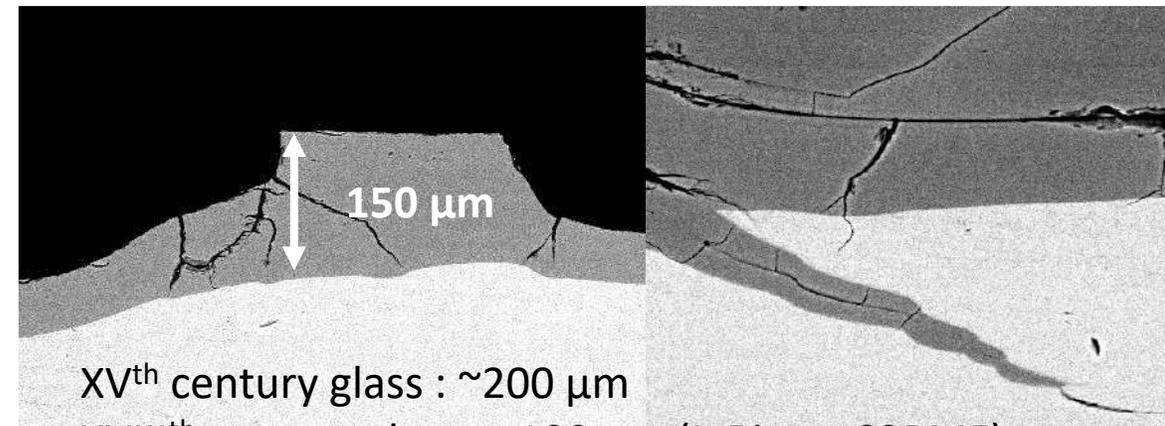
“Verres qui pleurent”,
Koob, 2006
Carbonates de potassium
déliquescents



1963, “incipient”



1979, “excipient”

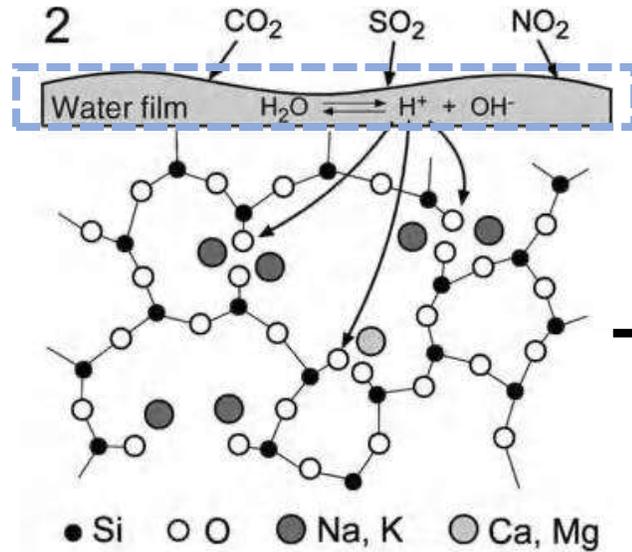


XVth century glass : ~200 μm

XVIIIth century glass : ~100 μm (I. Biron, C2RMF)

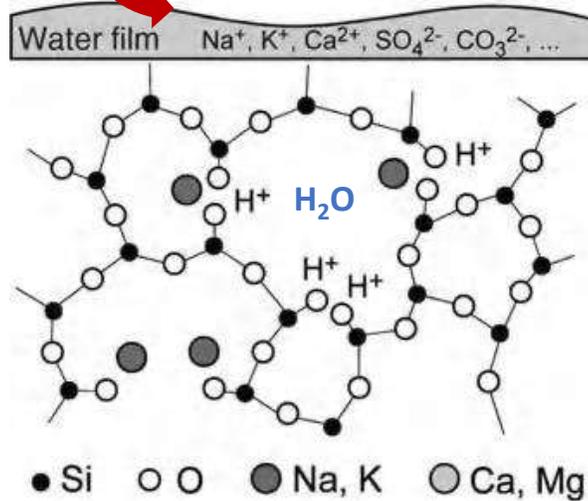
Cas des verres du patrimoine

Atmosphère : H₂O + gaz acides



HR ↗

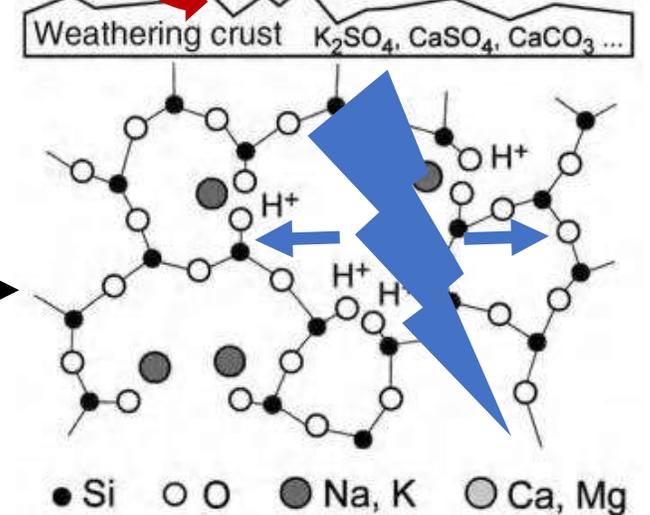
Sels dissous
(légèrement basiques)



Drying

HR ↘

Sels cristallisés



Film d'eau adsorbée en équilibre avec l'atmosphère (80 %HR : 6 couches moléculaires)

Pellicule hydratée fragile :
fracturation au séchage

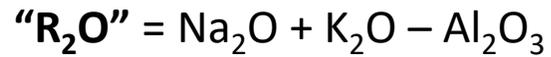
D'après Melcher, M. and Schreiner, M., in *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, K. Janssens Ed., 2013



Etude de l'altération atmosphérique des verres « instables »

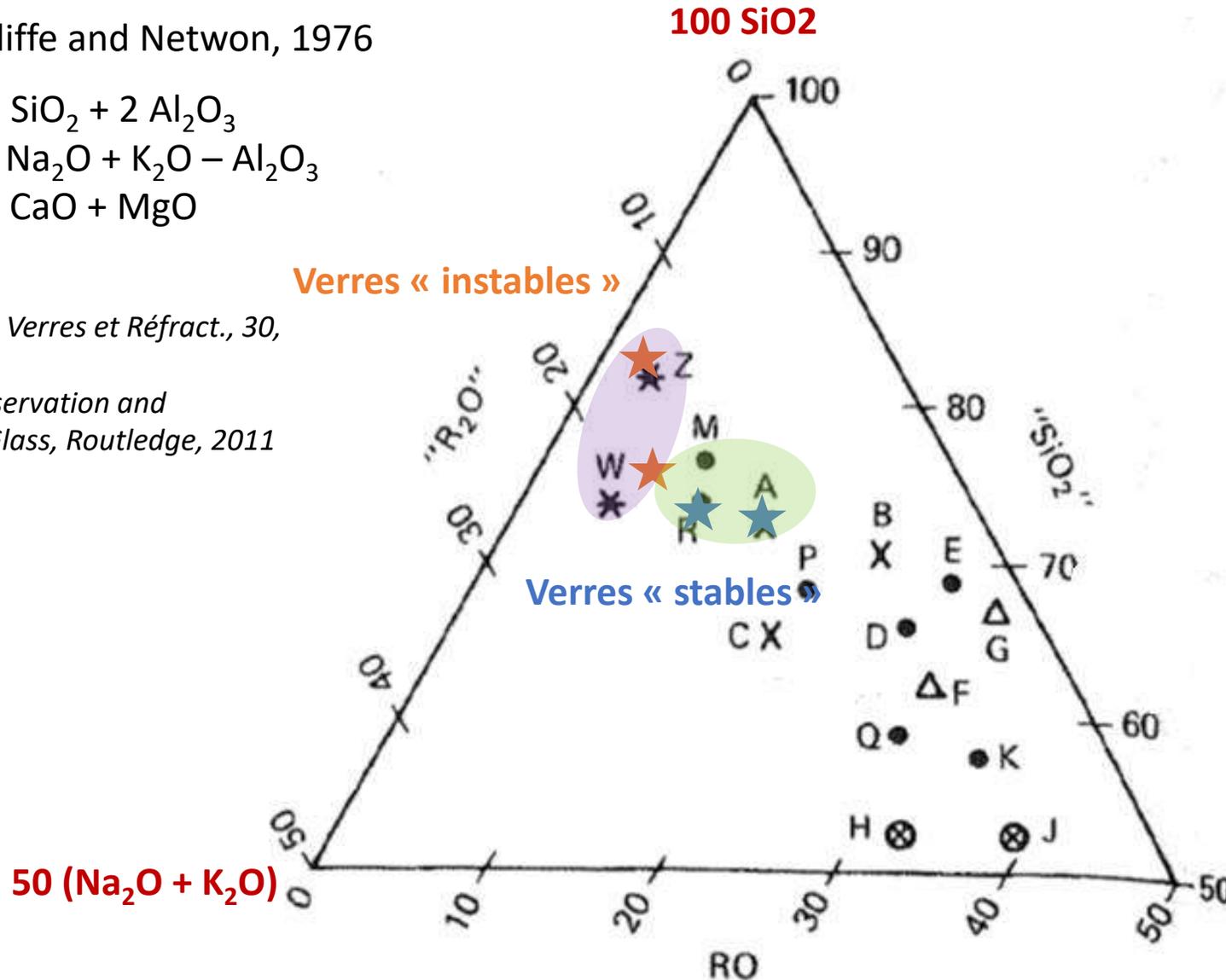
Thèse F. Alloteau, C2RMF, IRCP, 2014-2017

Diagram of Iliffe and Newton, 1976

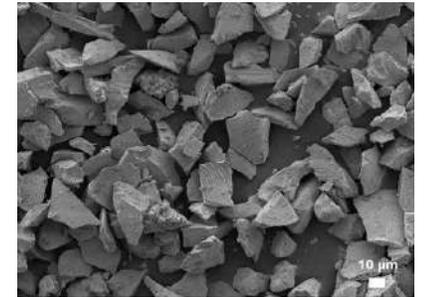


Iliffe et Newton, *Verres et Réfract.*, 30, 30-34, 1976

Davison S., *Conservation and Restoration of Glass*, Routledge, 2011



1*1*0.3 cm³



10-20 μm, 3900 +/- 300 cm²/g (BET-Kr)

T, HR, t



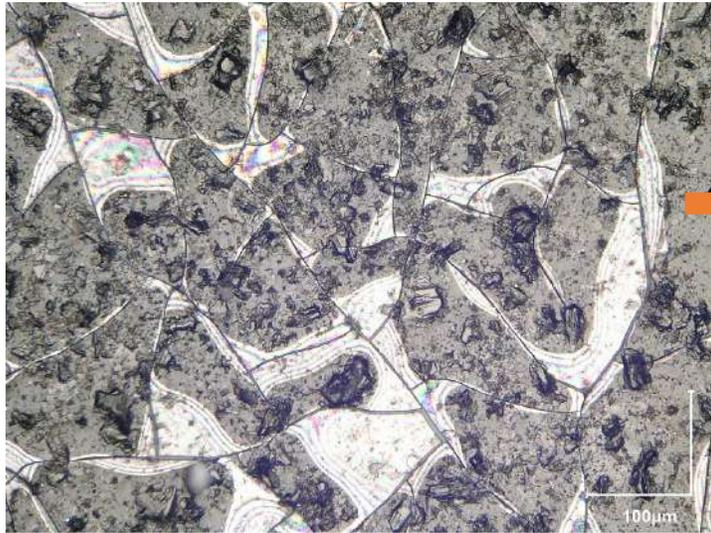
Etude de l'altération atmosphérique des verres « instables »

Thèse F. Alloteau, C2RMF, IRCP, 2014-2017

Alloteau F. et al., *Corr. Sci.* 2017, 2019
Alloteau F. et al., *npj Mat. Deg.* 2020

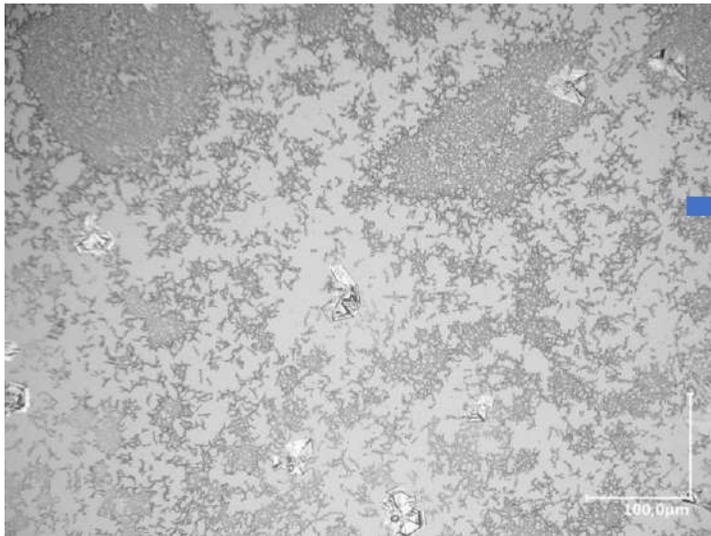
Ageing of 6 months at 40 °C, 85 %RH

Optical
microscopy



Unstable glasses :

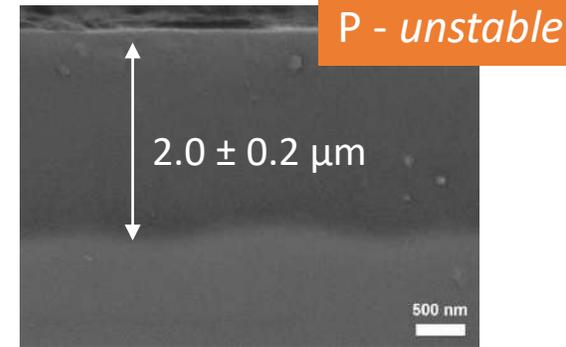
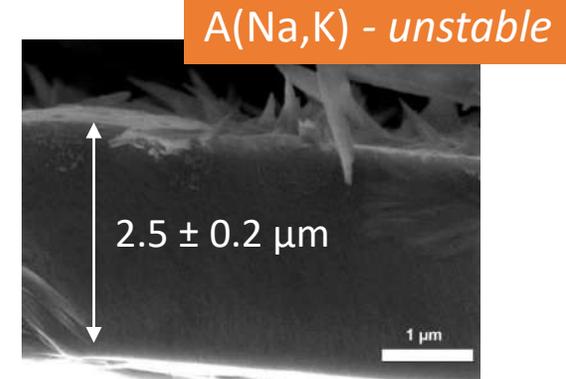
- **Salts**
- **Crizzling**
- Alteration layer **2 to 2.5 µm**



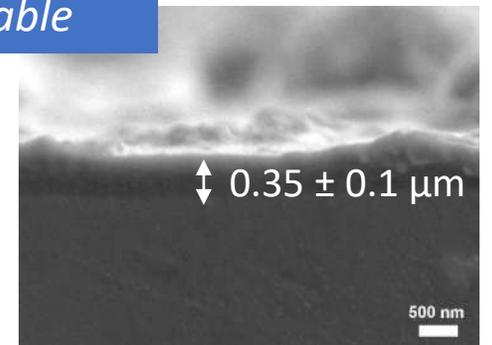
Stable glass :

- **Many salts**
- No crizzling
- Alteration layer **350 nm**

SEM, BSE of
the edge



SL-R - stable



Etude de l'altération atmosphérique des verres « instables »

Thèse F. Alloteau, C2RMF, IRCP, 2014-2017

Alloteau F. et al., *Corr. Sci.* 2017, 2019

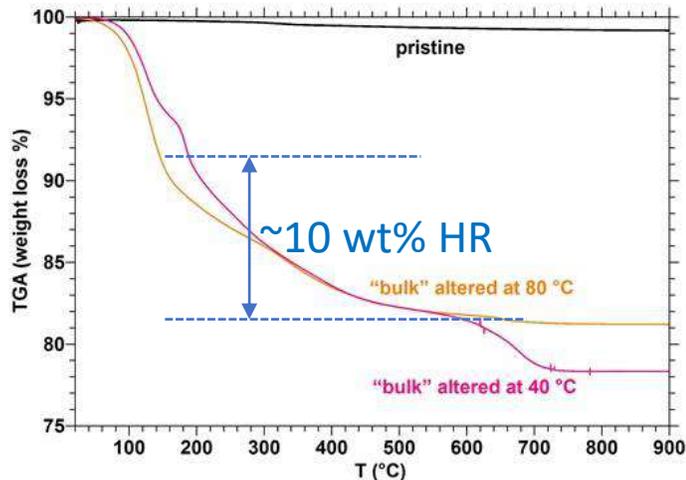
Alloteau F. et al., *npj Mat. Deg.* 2020

EDX 10 kV (1 μm) of the flakes of glass A (6 months at 40°C / 85 RH%)

« O measured » - « O calc by stoichiometry » = % H₂O

	O meas	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O calc	Na/Si	K/Si	Ca/Si	H ₂ O wt%
Pristine	59.55	7.58	0.42	0.33	25.22	4.98	1.90	59.55	0.30	0.20	0.075	-
80°C 72h	64.09	6.67	0.34	0.28	22.07	4.49	2.06	52.54	0.30	0.20	0.093	7
40°C 6m	64.44	5.87	0.63	0.29	23.61	5.06	0.11	58.29	0.25	0.21	0.004	9

+ TGA of bulk altered powders



- EDX
- ATG
- Tof-SIMS



In the **unstable glasses** :

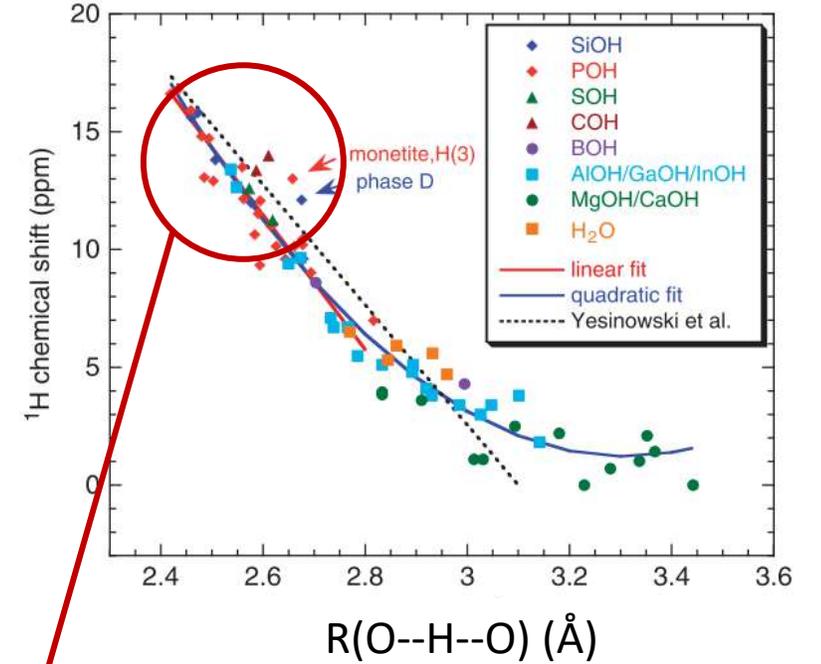
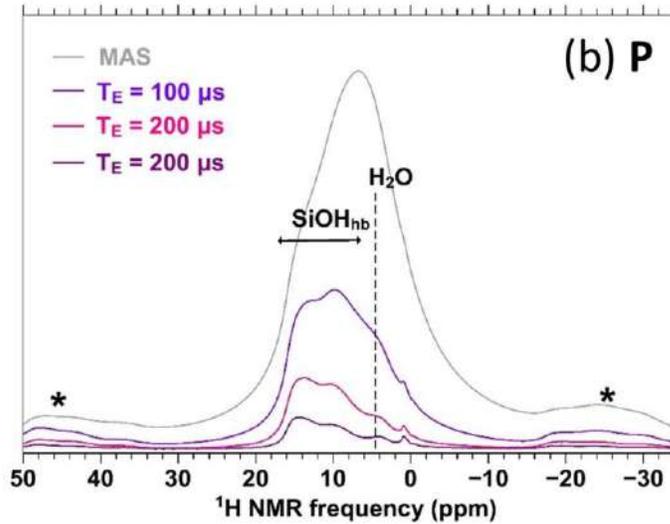
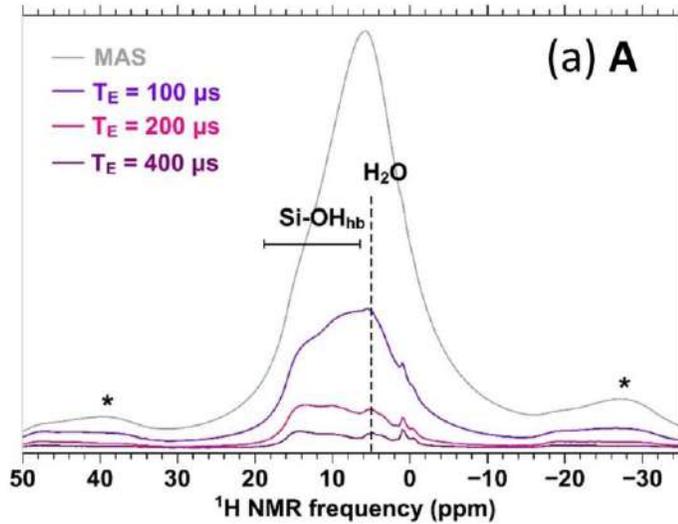
- Water content is the same at 40°C and at 80°C : about 10 wt% (almost 30 mol% !)
- Alkalis are mostly retained in the hydrated layer. Alkaline-earth are mostly driven to the surface (except for P glass)

Etude de l'altération atmosphérique des verres « instables »

Thèse F. Alloteau, C2RMF, IRCP, 2014-2017

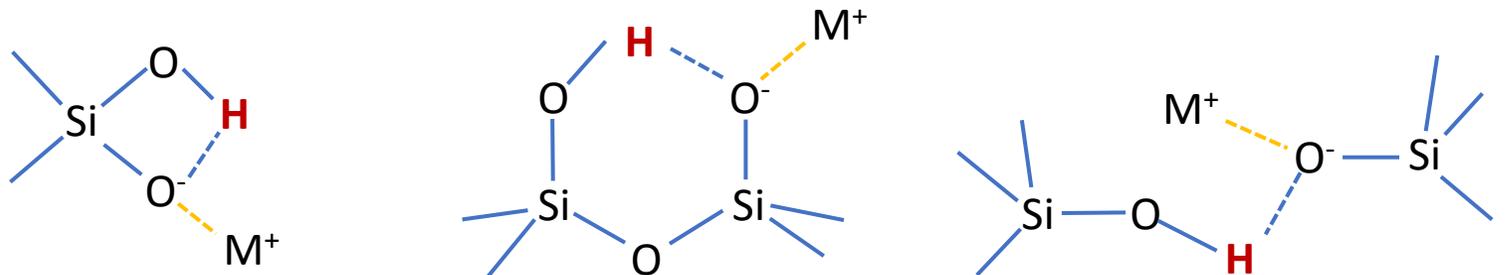
Powders aged 6 months at 40 °C, 85 %HR

RMN MAS ^1H

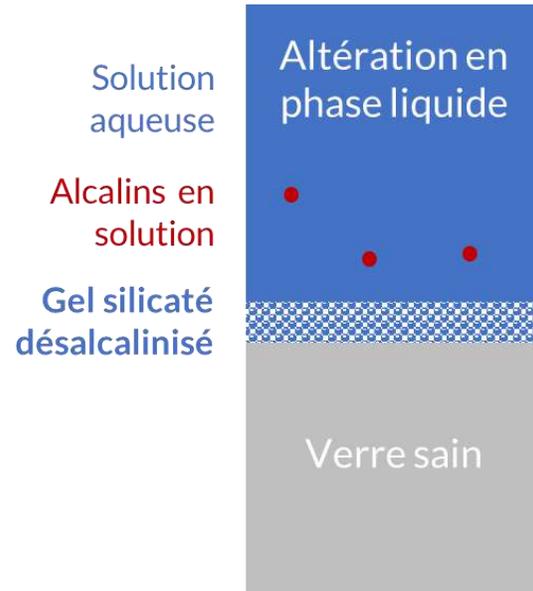


Xue, Kanzaki, *J. of the Am. Ceram. Soc.* 2009

Very high chemical shifts reveal H strongly bound to NBO's like in alkali silicate hydrates

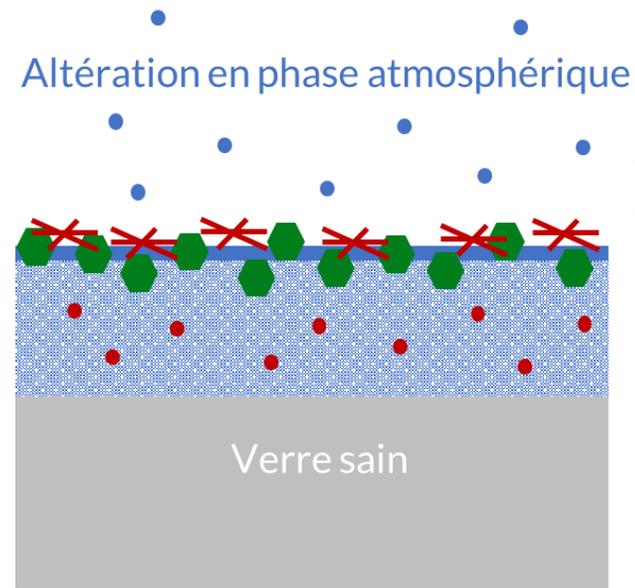


Bilan : des conditions bien spécifiques d'altération



En phase liquide :

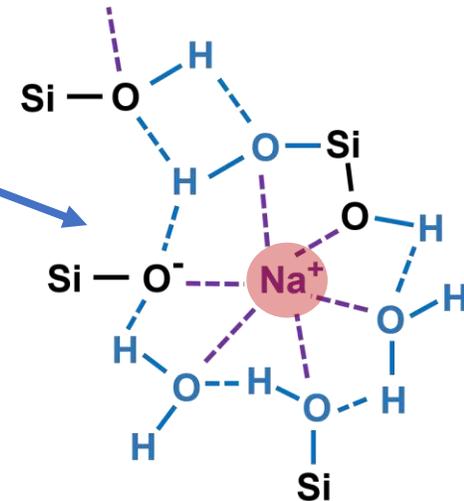
- « Elimination » par dilution des espèces solubles (alcalins, OH^- , $\text{B}(\text{OH})_3$, ...)
- Formation d'un gel dans un milieu d'eau liquide : activité de l'eau = 1 et propriétés de solvatation « normales »



En phase atmosphérique :

- Les espèces mobiles sont déplacées mais pas éliminées : elles restent en surface et dans la pellicule hydratée
- Film d'eau saturé par les espèces issues des gaz atmosphériques et issues du verre, phases secondaires différentes (carbonates)
- Eau liée, réseau de liaisons H -> activité 1 ? Solvatation ? Nouvelles espèces ?

Sels alcalins
Calcite
Film d'eau
Pellicule hydratée



Altération atmosphérique de verres du domaine float : temps courts (thèse A. Serve, SGR, SVI, IRCP, 2020-2023)

Altération atmosphérique à **35°C et 85 % HR** de verres float

%mol

SiO₂ : 71,1 - 73,5

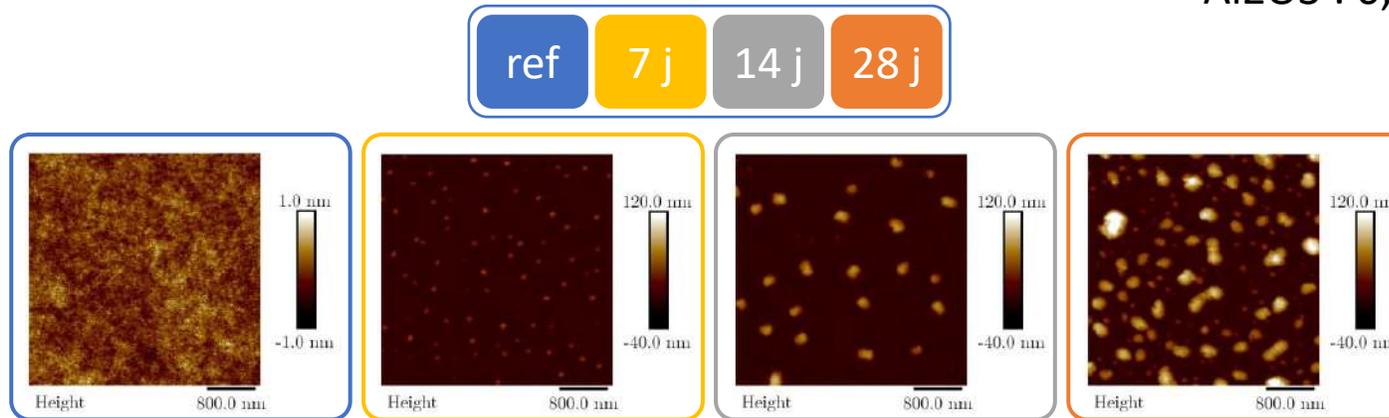
Al₂O₃ : 0,1 - 0,7

Na₂O : 12,8 - 13,6

CaO : 9,2 - 11,6

MgO : 0,2 - 6,1

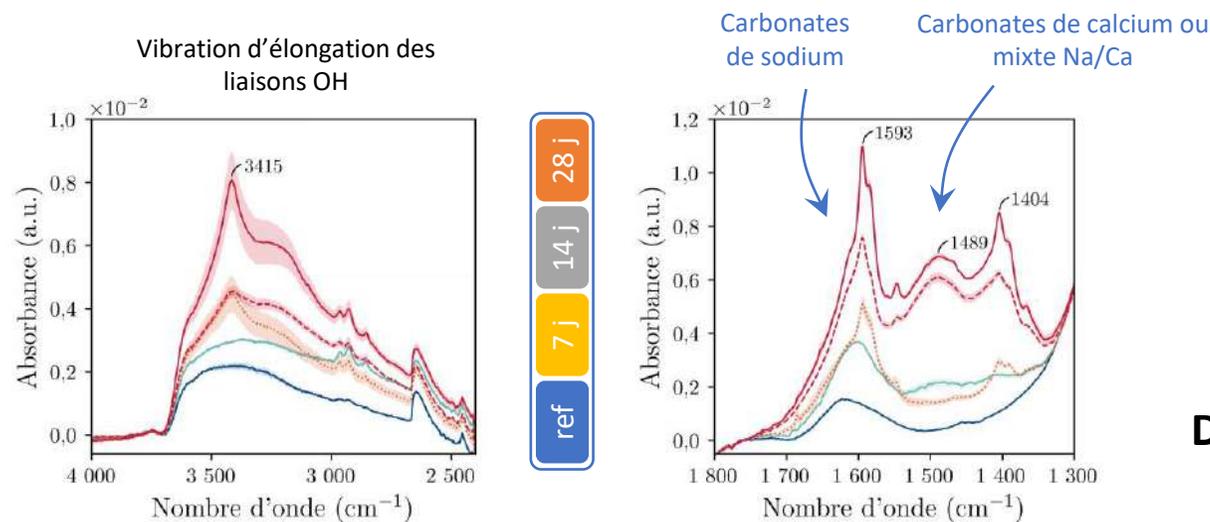
Topographie
de la surface
obtenue par AFM



On observe successivement :

1. Hydratation ...
2. ... Et formation de sels de Na
3. ... Et formation de sels de Ca ou de Ca et Na mixtes

Spectre infrarouge en
mode ATR



Mobilité Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺
(+profils TOF-SIMS)

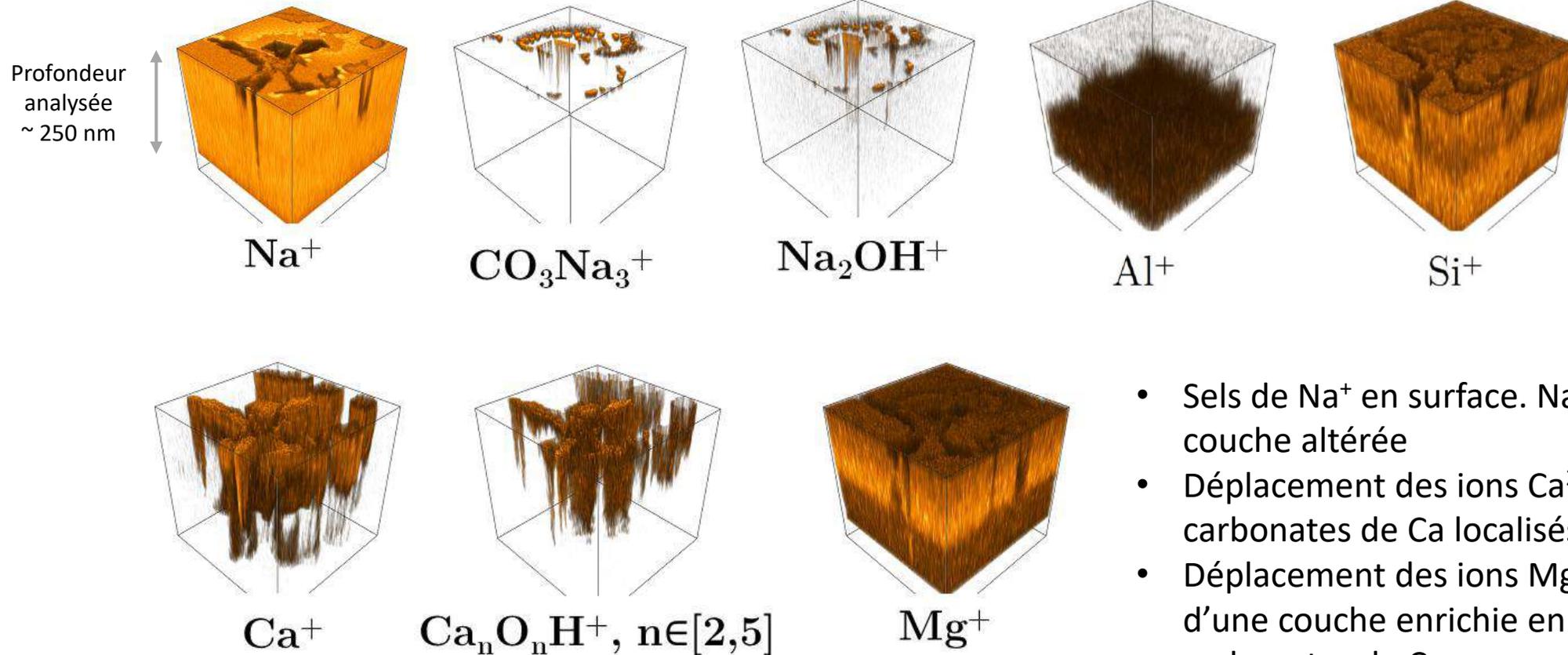
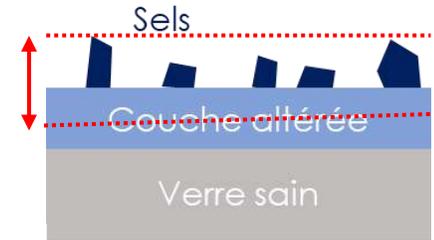
**Des cinétiques différentes (facteur 2)
dès le début de l'altération**

Altération atmosphérique de verres du domaine float : temps longs (thèse A. Serve, SGR, SVI, IRCP, 2020-2023)

Altération atmosphérique à **35°C et 85 % HR** de verres modèles **pendant 6 mois**

Cartographie élémentaire 3D obtenue par ToF-SIMS

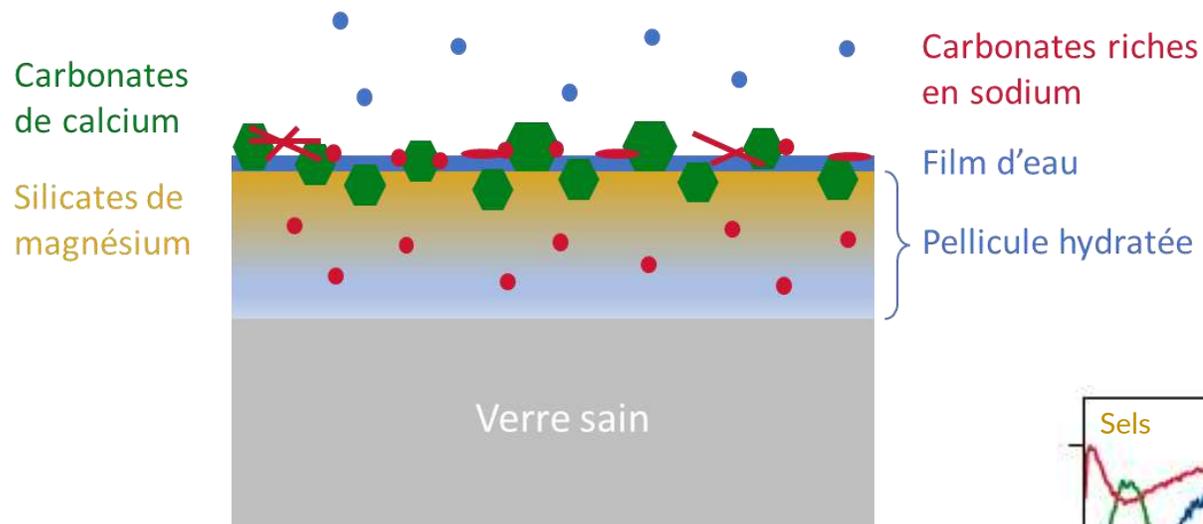
Echantillon non lavé !



- Sels de Na^+ en surface. Na^+ partout dans la couche altérée
- Déplacement des ions Ca^{2+} et formation de carbonates de Ca localisés
- Déplacement des ions Mg^{2+} et formation d'une couche enrichie en Si et Mg sous les carbonates de Ca

Altération atmosphérique de verres du domaine float : temps longs (thèse A. Serve, SGR, SVI, IRCP, 2020-2023)

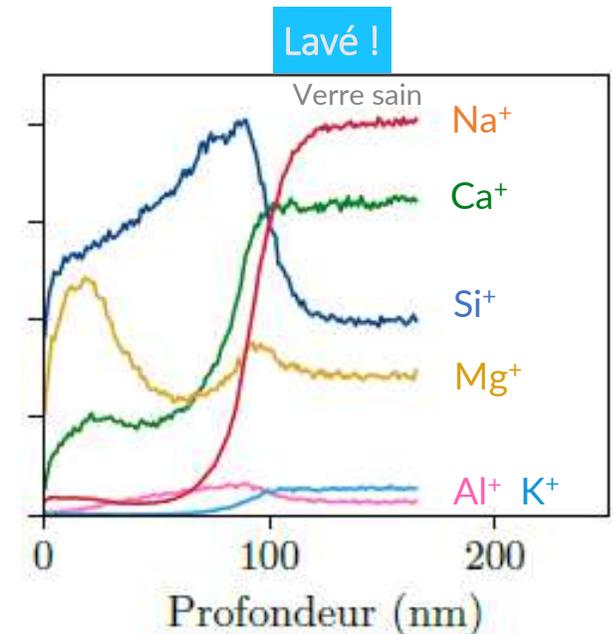
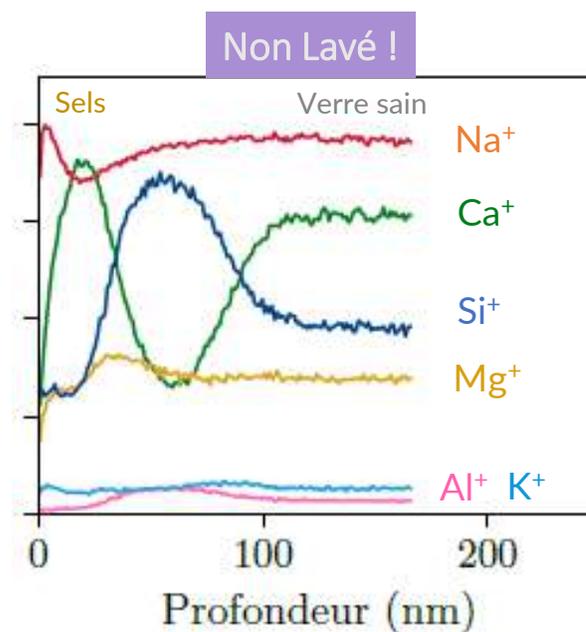
Reconstruction de la surface avec **stratification chimique** :



Profils TOF-SIMS d'un verre float vieilli 3 mois

Attention ! **Le lavage n'est pas neutre !**

- Les sels carbonates de Na et carbonates de Ca sont **solubles** ou partiellement solubles
- La couche riche en Si-Mg est **insoluble**
- Cette stratification apparaît entre 1 et 3 mois et n'est pas responsable des différences de cinétiques d'hydratation entre les compositions



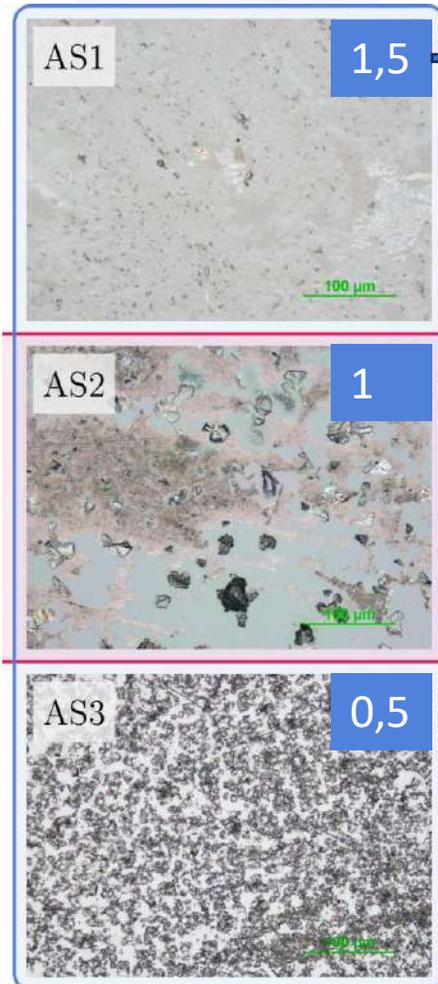
Effet du rapport alcalino-terreux / alcalins (thèse A. Serve)

$$R_1 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Na}_2\text{O}}$$

Epaisseur altérée après
6 mois d'altération
(TOF-SIMS)

Verre stable

Rétention de Na^+ (et de
 OH^- / ONP !!) dans la
pellicule hydratée même
après lavage



1,5

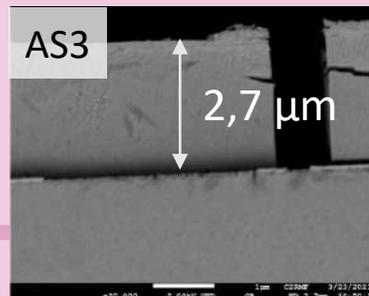
140 nm

1

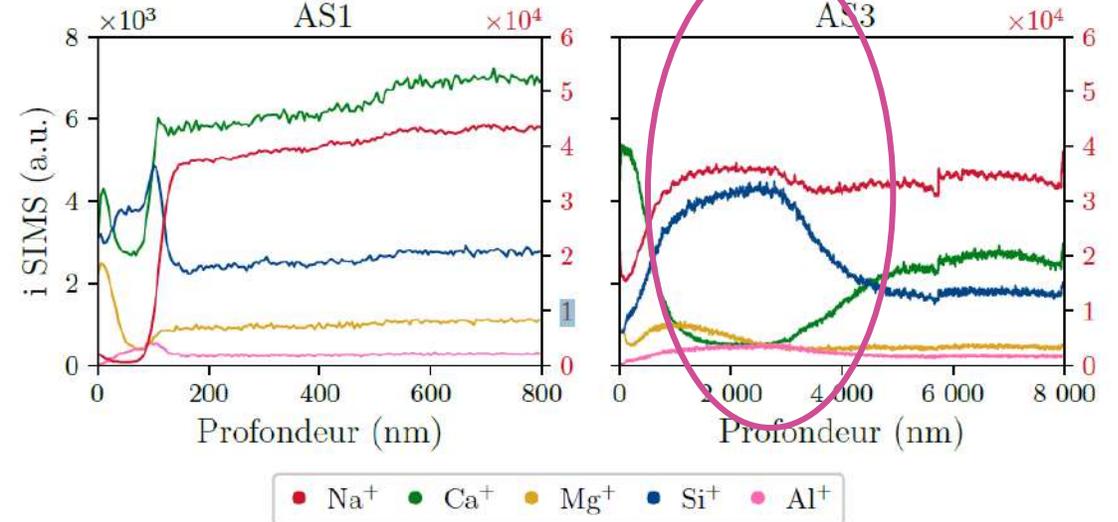
500 nm

0,5

Observation MEB sur
la tranche



2,7 µm

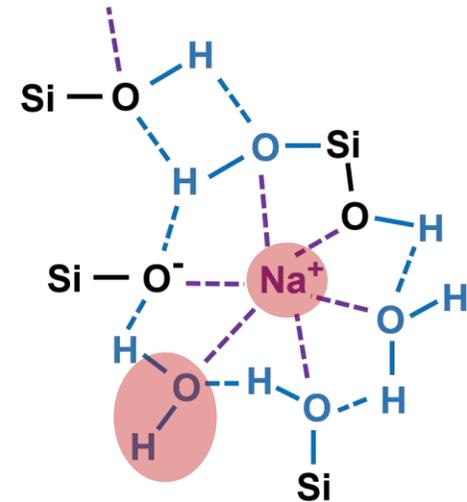
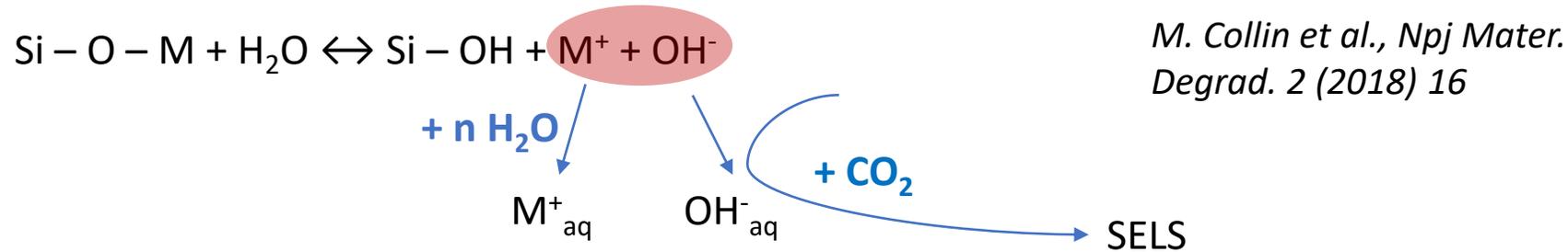


Verre instable

Effet de la composition en ions modificateurs (thèse A. Serve, SGR, SVI, IRCP, 2020-2023)

Hypothèse d'explication :

- Les **verres instables** forment des **silicates alcalins hydratés** riches en ONP/OH⁻ ce qui accélère l'hydrolyse du réseau
- Les **verres stables** forment des **carbonates** en surface, les OH⁻ sont éliminés et le réseau est repolymérisé



Enthalpie libre de solvatation des ions :

Ion	Nombre n de molécules H ₂ O dans le complexe	ΔG_{solv} (kJ/mol)
K ⁺	2.6	-365
Na ⁺	3.5	-295
Ca²⁺	7.2	-1505
Mg²⁺	10	-1830

Solvatation en proportion plus importante et formation de carbonates plus insolubles



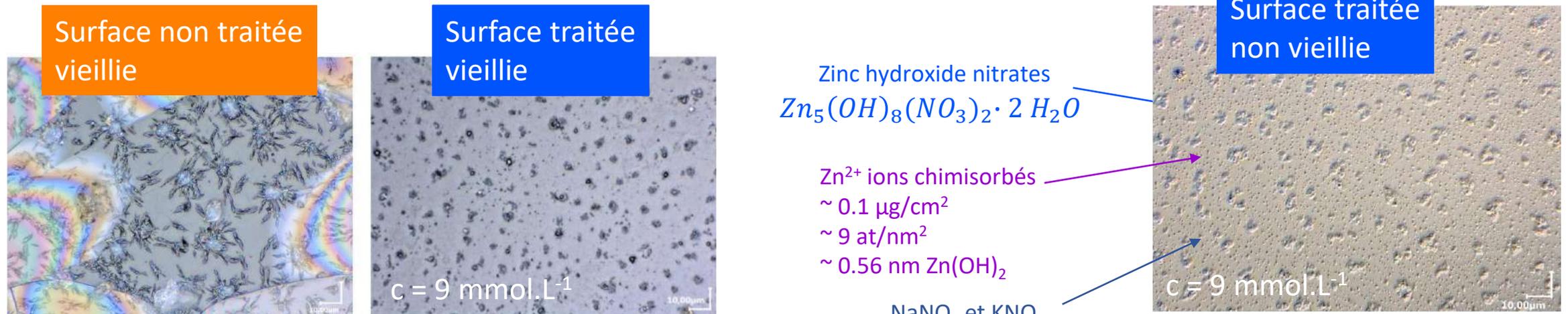
Ca²⁺ et Mg²⁺ sont finalement plus déplacés que les alcalins !

Effet d'espèces déposées en surface ?

Cas des sels de zinc

Alloteau F. et al., *J. of the Am. Ceram. Soc.* 2021 : Part a and Part b

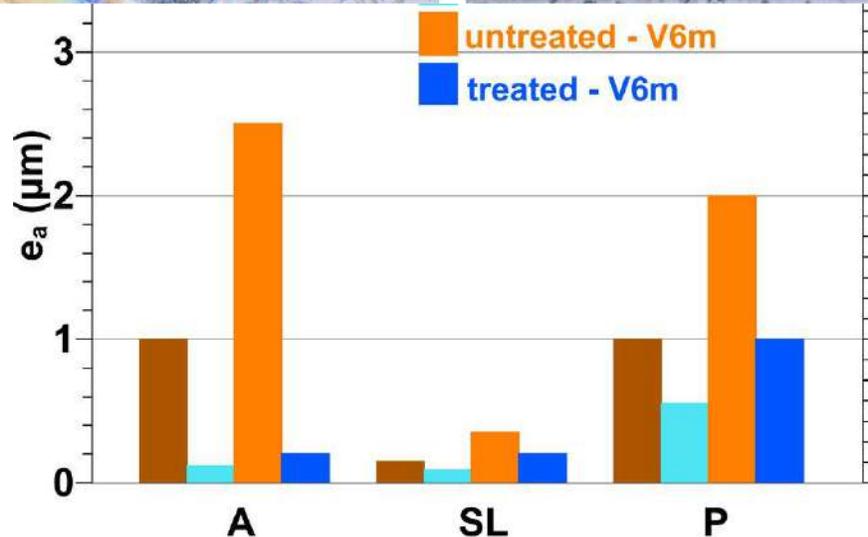
Dépôt par spray d'une solution de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / Ethanol sur la surface du verre ($c = 0,6$ à 9 mmol.L^{-1})



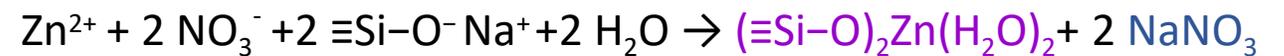
Zinc hydroxide nitrates
 $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$

Zn^{2+} ions chimisorbés
 $\sim 0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
 $\sim 9 \text{ at}/\text{nm}^2$
 $\sim 0.56 \text{ nm } Zn(OH)_2$

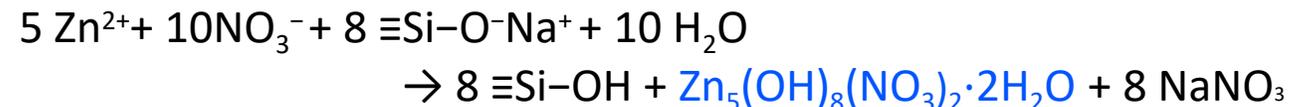
$NaNO_3$ et KNO_3



Jusqu'à $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'ions Zn^{2+}



Ions Zn^{2+} ajoutés en excès de $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

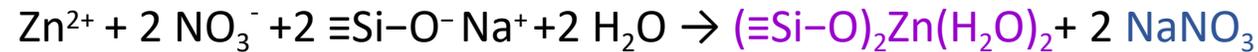


Effet d'espèces déposées en surface ?

Cas des sels de zinc

Alloteau F. et al., *J. of the Am. Ceram. Soc.* 2021 : Part a and Part b

Dépôt par spray d'une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Ethanol sur la surface du verre ($c = 0,6$ à 9 mmol.L^{-1})



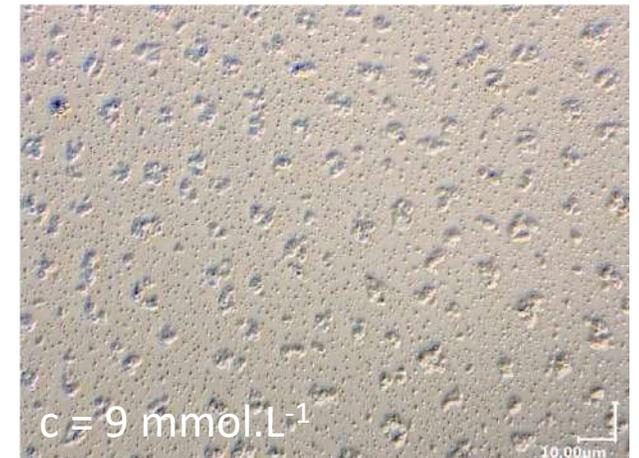
Potentiel zeta

Mesure électro-acoustique sur poudre traitée

pH	Non traité	Traité 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
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

Hypothèses pour le ralentissement de l'hydratation...

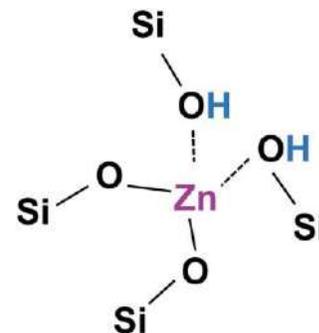
✓ Surface moins chargée = moins hydrophile ?



EXAFS Zn K-edge rasant
+ TOF-SIMS



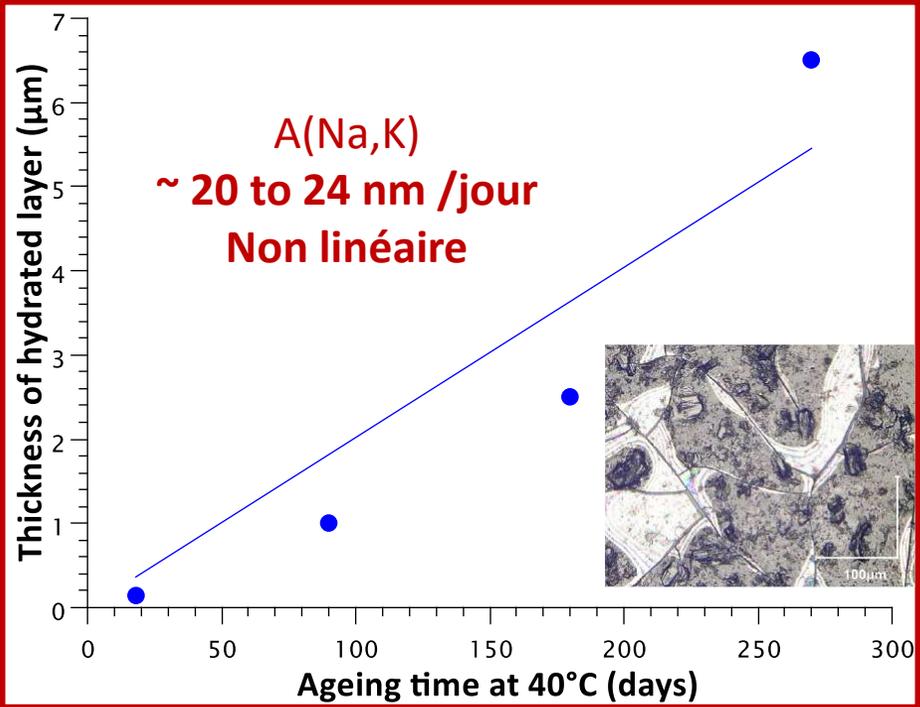
Insertion et diffusion des ions Zn^{2+} en sub-surface du verre pendant le vieillissement (40°C ou 80°C)



- ✓ Insolubilisation de la surface ? (hydroxysilicates de zinc très insolubles)
- ✓ Passivation de la surface ?
- ✓ Neutralisation du pH dans le film d'eau ?

Merci pour votre attention !

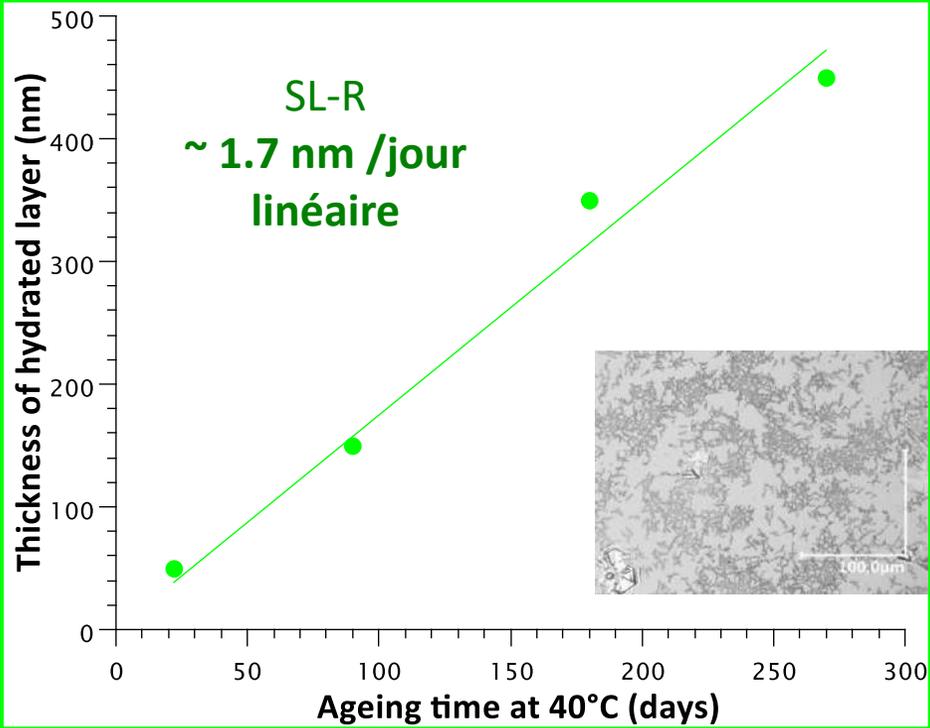
Bilan : des conditions bien spécifiques d'altération



Alcalins ~constants
(CaO + MgO)/SiO₂ augmente



Influence de la composition en ions modificateurs ?
(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)



Effet de la composition en ions modificateurs (thèse A. Serve, SGR, SVI, IRCP, 2020-2023)

Altération atmosphérique à **35°C et 85 % HR** de 6 verres modèles

Verre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	R ₁	R ₂
AS1	72,5	0,5	11,0	12,7	3,2	1,5	0,2
AS2	71,5	0,5	13,8	11,2	2,8	1,0	0,2
AS3	71,3	0,5	18,5	7,6	1,9	0,5	0,2
AS0	71,4	0,5	13,7	14,0	0,0	1,0	0,0
AS4	71,6	0,5	13,9	8,3	5,5	1,0	0,4
AS6	72,0	0,5	13,7	5,4	8,1	1,0	0,6

Formateurs

Modificateurs

$$R_1 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Na}_2\text{O}}$$

$$R_2 = \frac{\text{MgO}}{\text{CaO} + \text{MgO}}$$