

# Effet protecteur des sels de zinc contre l'altération des objets en verre du patrimoine exposés en atmosphère.

**Journées plénières USTV-GDR Verres 3338**  
**Nice-Biot**  
**20 novembre 2015**



Fanny Alloteau<sup>1,2</sup>, Isabelle Biron<sup>2</sup>, Odile Majérus<sup>1</sup>, Patrice Lehuédé<sup>2</sup>, Daniel Caurant<sup>1</sup>, Anaïs Dervanian<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Institut de Recherche de Chimie Paris Tech (IRCP)

<sup>2</sup> Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

# Conservation des verres du patrimoine en musée



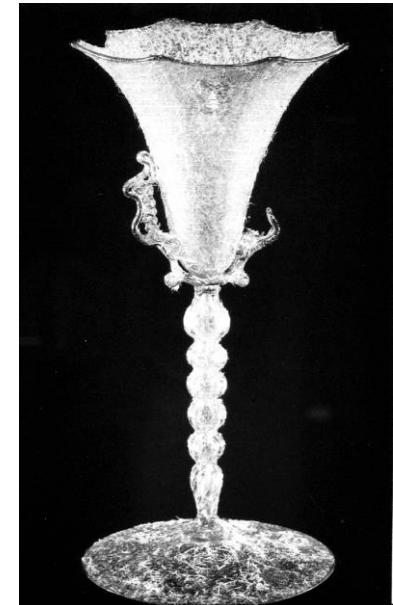
## Actuellement : contrôle climatique

- Température modérée
- Humidité relative contrôlée  $30\% \leq HR \leq 43-44\%$

# Objectif

## Ralentir fortement l'hydratation du verre par une méthode adaptable au contexte muséal :

- Réversible ou quasi-réversible
- Facile à appliquer avec une fréquence d'application gérable pour les musées
- Minimum de matière déposée
- Non toxique
- Non dommageable pour la surface du verre
- N'altérant pas l'aspect visuel



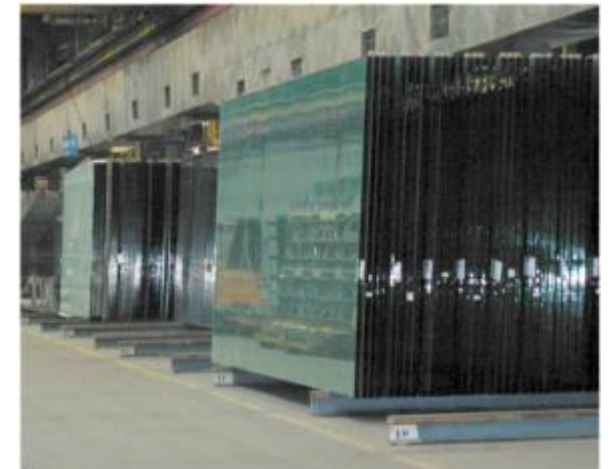
# Quel traitement chimique externe pour réduire efficacement l'altération atmosphérique ?

## Protection du verre par les sels de zinc dans un contexte industriel



Industrie des lave-vaisselles :  
pour le lavage des verres en  
machine

Industrie du verre : pour le  
transport et le stockage du  
verre float



# Quel traitement chimique externe pour réduire efficacement l'altération atmosphérique ?

## Protection du verre par les sels de zinc dans un contexte industriel

- Approche empirique / Brevets
- Potentiellement en accord avec notre cahier des charges

### Quels mécanismes de protection ?

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

##### Insoluble Zinc Salt

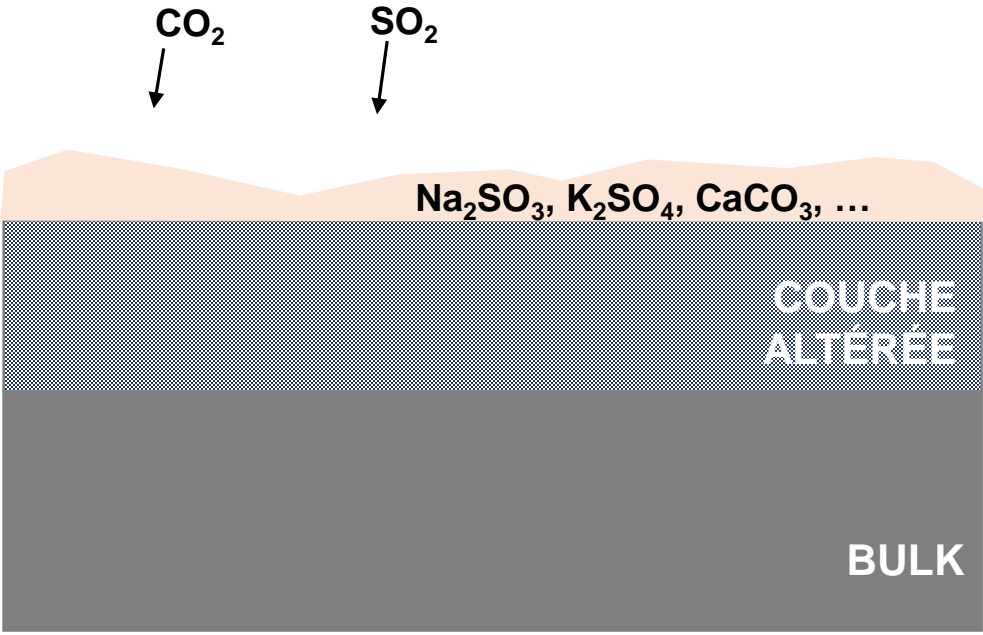
The present invention provides a means for protecting glassware from corrosion in an automatic dishwashing process without the retention of insoluble material on dishware or dishwasher parts. The present invention provides glassware protection by utilizing an insoluble inorganic zinc salt in liquid and solid rinse additive compositions. Without wishing to be bound by theory, it is believed that zinc present in the dishwashing process deposits onto the surface of the glass, thus inhibiting mineral leaching and silicate hydrolysis which would result in corrosion. It is also believed that the zinc inhibits the deposition of silicate onto glassware during the dishwashing process, resulting in glassware which remains clear in appearance for a longer period of time than glassware which has not been treated with zinc. This treatment does not completely prevent the corrosion of glassware in the automatic dishwasher. It protects glassware against corrosion and allows glassware to remain essentially uncorroded for a longer period of time (for example, the onset of discoloration of the glass may be delayed for about twice as long as is seen with untreated glass). Thus, treatment with zinc slows down the corrosion process.

US4908148

# Réactivité verre - eau

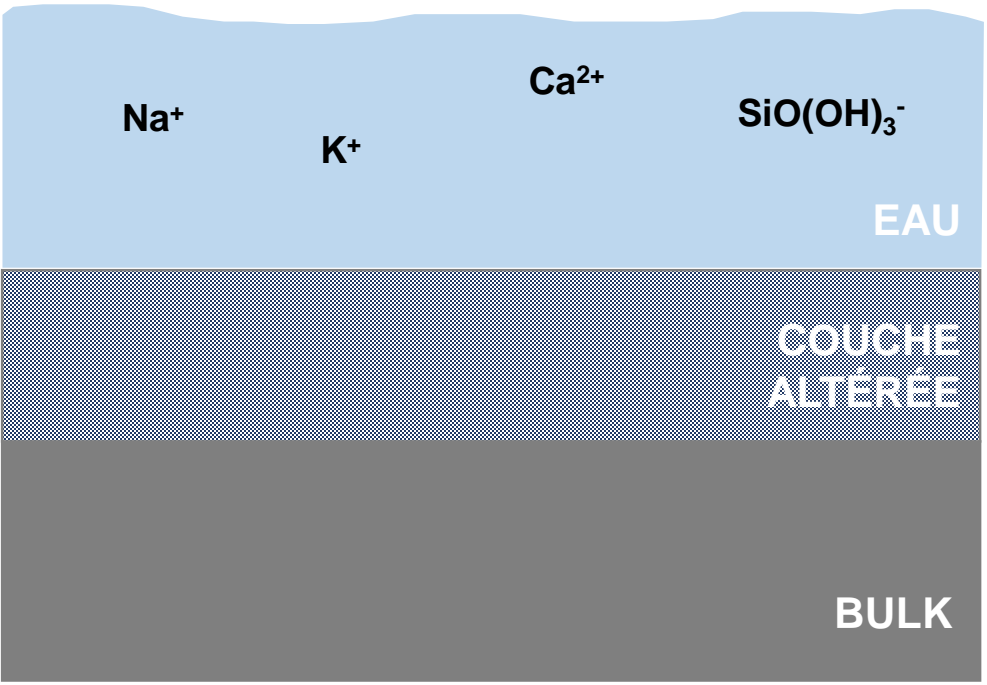
Atmosphère humide / Milieu immergé

$S_{\text{verre}} / V_{\text{sol}}$  grand



Produits d'altération en surface

$S_{\text{verre}} / V_{\text{sol}}$  extrêmement faible



# Approche expérimentale

## ▪ 3 compositions

COMPOSITIONS	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
<b>A silicate alcalin mixte</b> verres aux cendres de plantes purifiées avec sel de tartre ou salpêtre Moyen Âge, Renaissance	11,0	0,8	0,8	71,0	11,0	5,0
<b>B silicate sodocalcique</b> verre aux cendres de plantes continentales Depuis l'Antiquité	18,0	3,0	2,5	66,8	2,1	7,5
<b>D silicate potassique</b> verres aux cendres purifiées de plantes marines XVIe, XVIIe XVIIIe	1,5	0,2	0,3	75,8	20,2	2,0

% poids

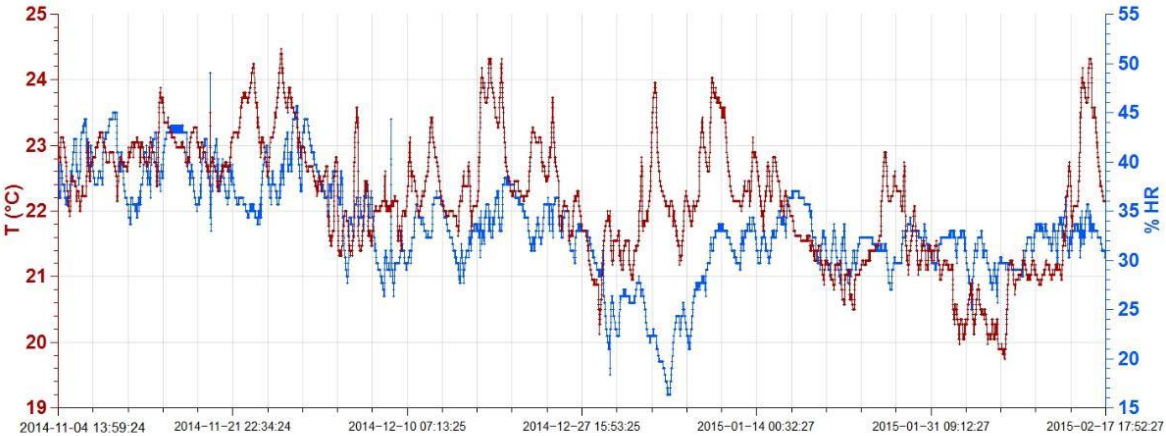
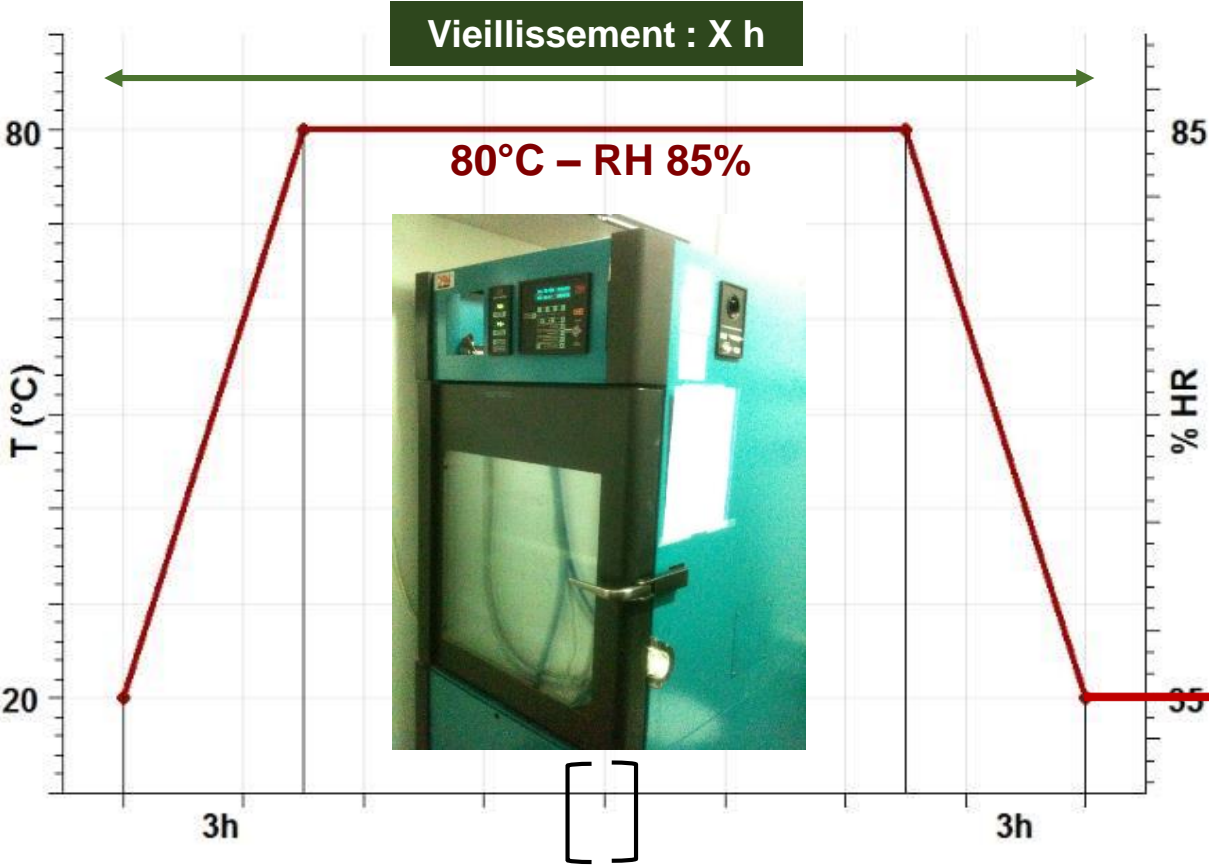
Fabriqué par  
Saint-Gobain Recherche

- **Vieillissements accélérés de lames de verre polies (1\*1\*0,3 cm) & de poudres non traitées / traitées et caractérisation de la couche hydratée (composition, morphologie, structure)**

# Procédure de vieillissement

## 1) Vieillissement accéléré en enceinte climatique

## 2) Atmosphère ambiante



ABSENCE DE CONDENSATION



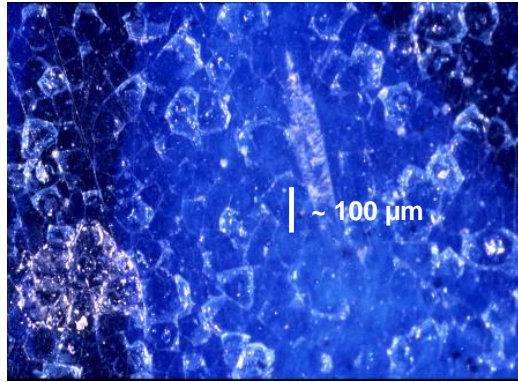
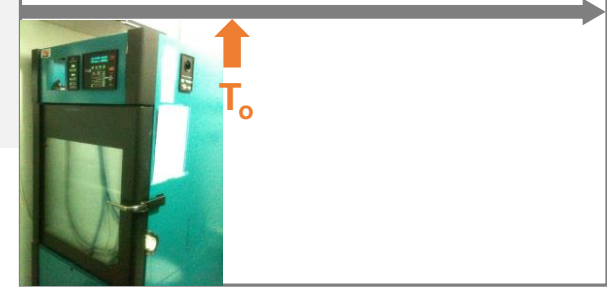
# ÉTUDE DU PROCESSUS D'ALTÉRATION EN ATMOSPHÈRE HUMIDE

*MORPHOLOGIE*

*COMPOSITION CHIMIQUE*

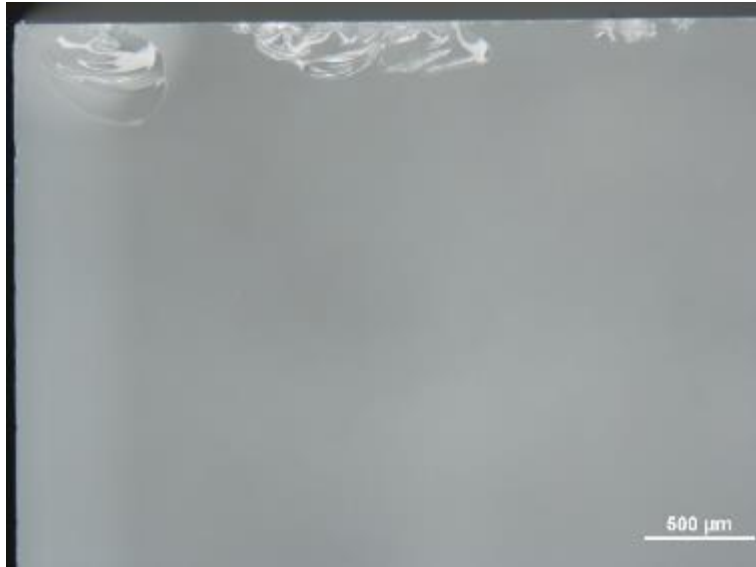
*STRUCTURE*

# État de surface des lames après vieillissement accéléré ( $T_o$ )



## Effet de la durée de vieillissement

Vieillissement : 24h

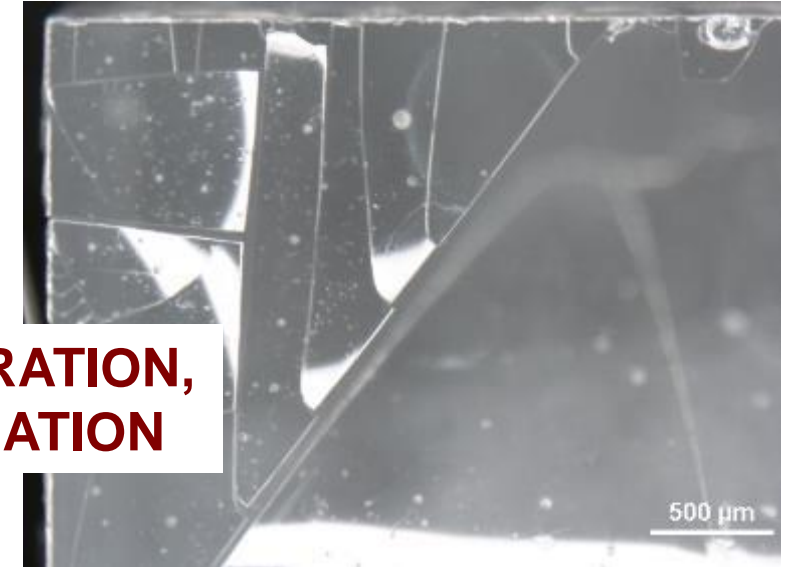


Vieillissement : 72h



**FRACTURATION,  
DÉLAMINATION**

Vieillissement : 144h



**ABSENCE DE SELS**

# État de surface des lames après vieillissement accéléré



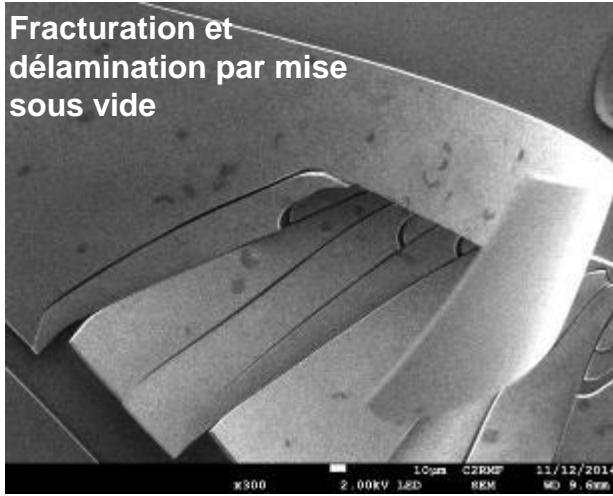
## Évolution sous atmosphère ambiante

Après vieillissement accéléré



**Vieillissement : 24h**

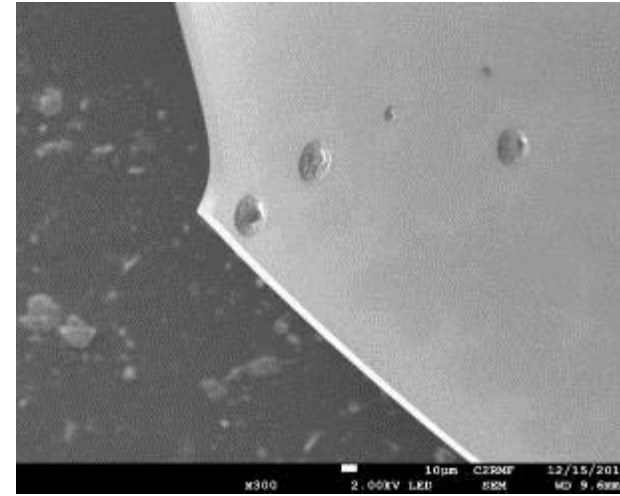
Fracturation et  
délamination par mise  
sous vide



$T_0$

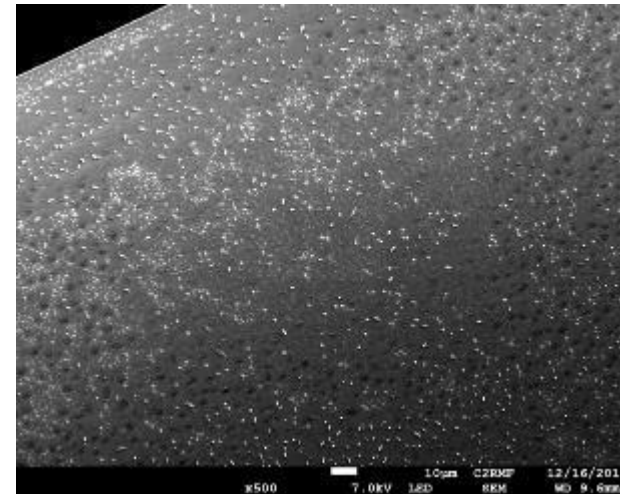
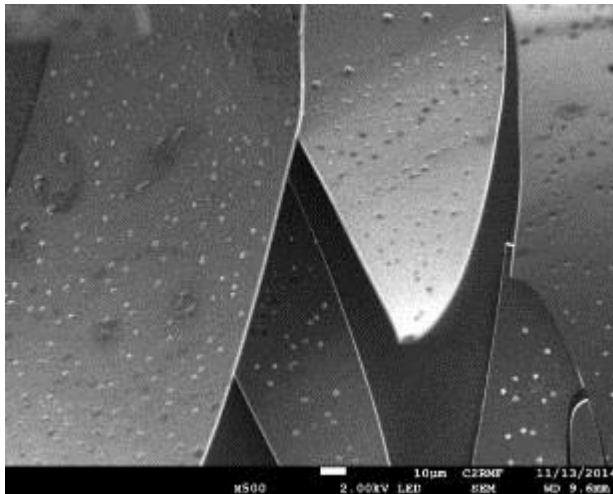
**ABSENCE  
DE  
CRISTAUX**

**Vieillissement : 72h**



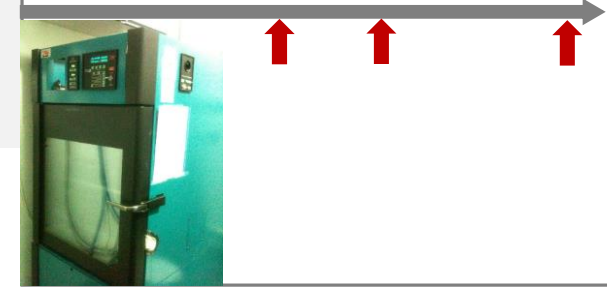
$T_{o+1jour}$

**CARBONATES  
DE SODIUM  
(EDX)**



Images MEB

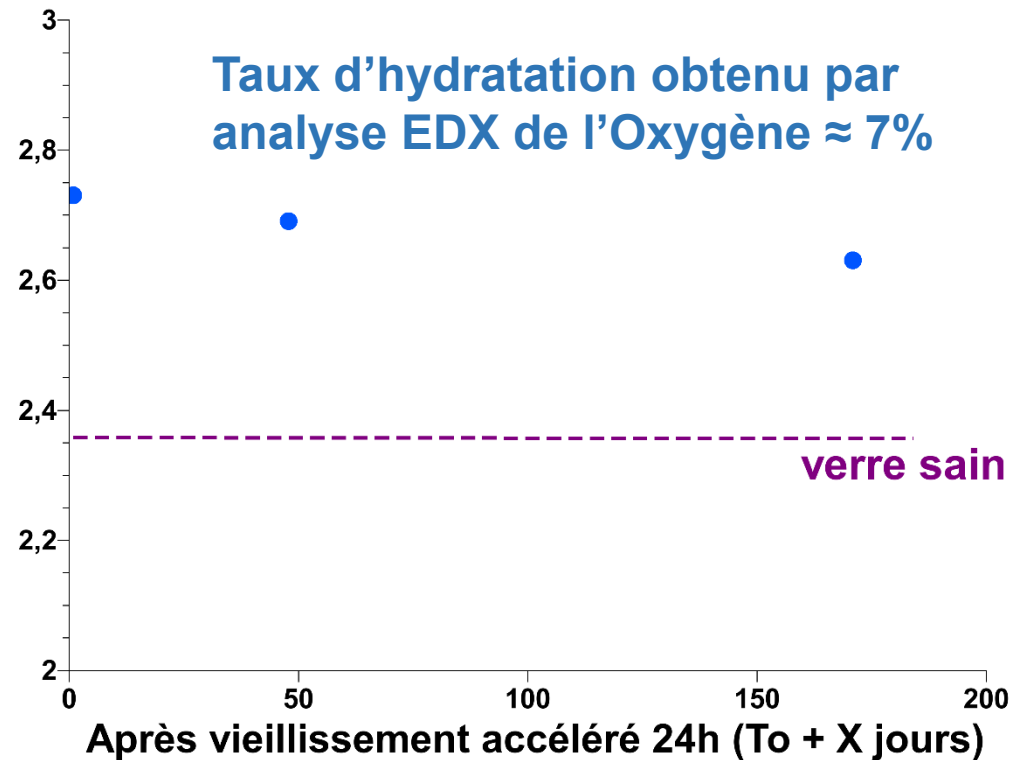
# Composition de la couche altérée



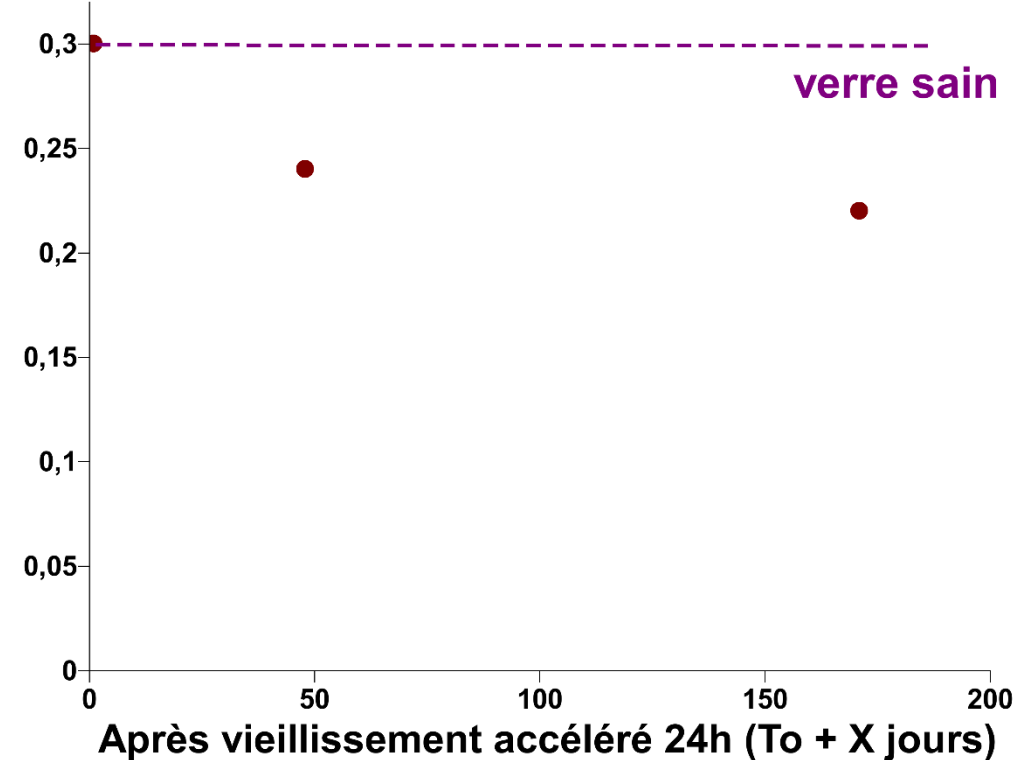
## EDX 10kV

Vieillessement : 24h

O/Si

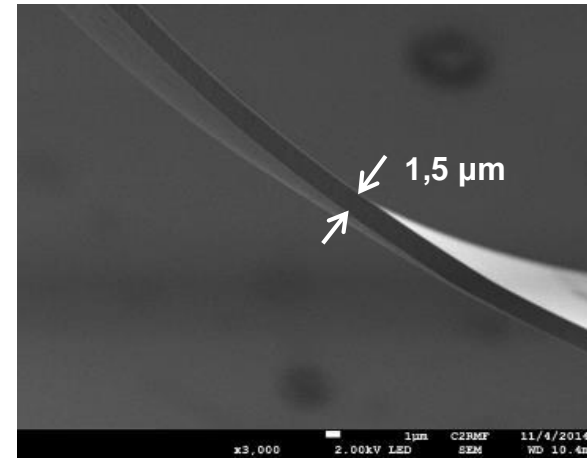
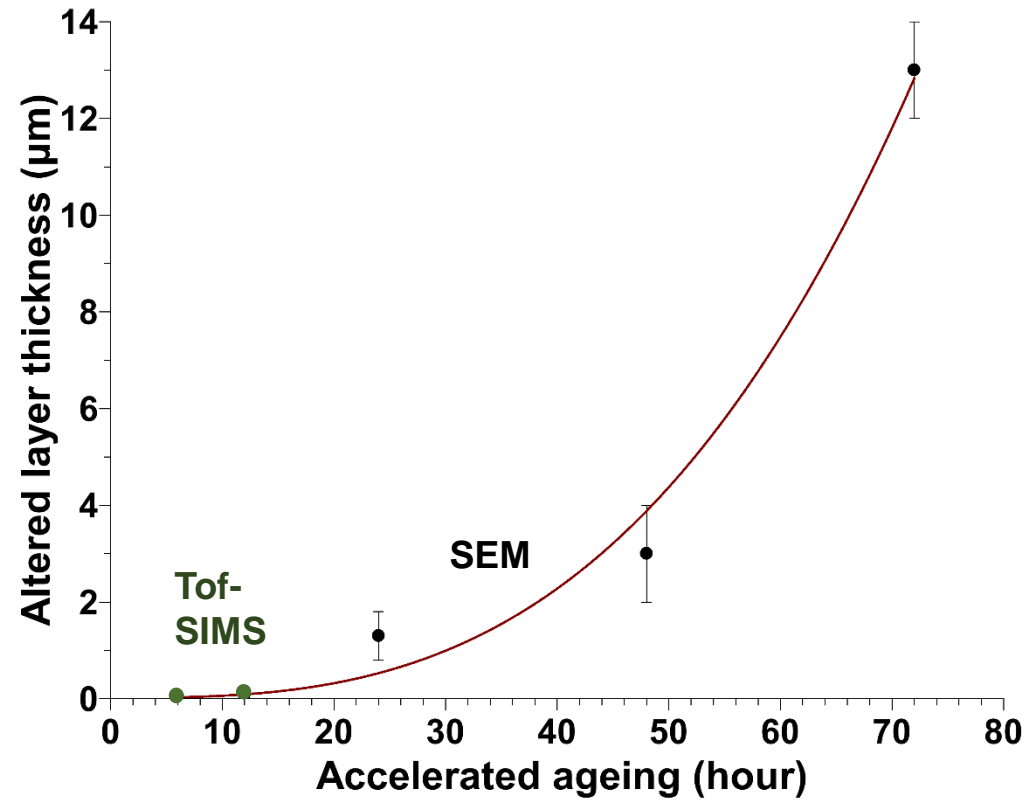


Na/Si



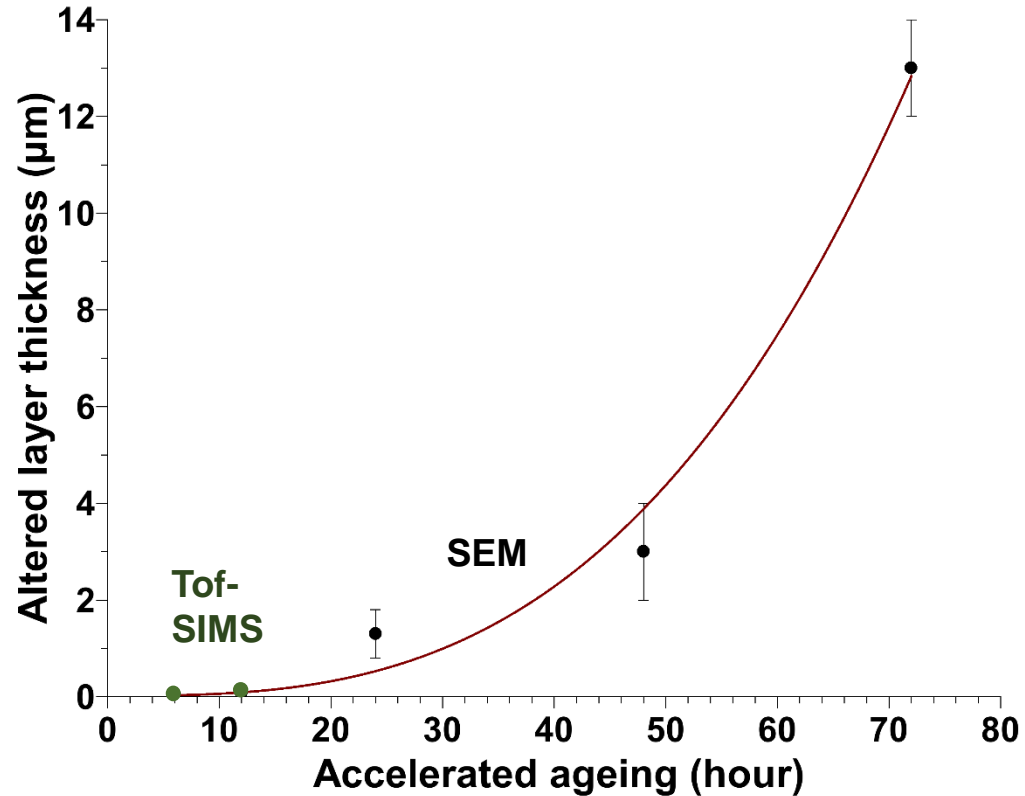
# Cinétiques d'altération

Atmosphère humide (80°C, HR 85%)

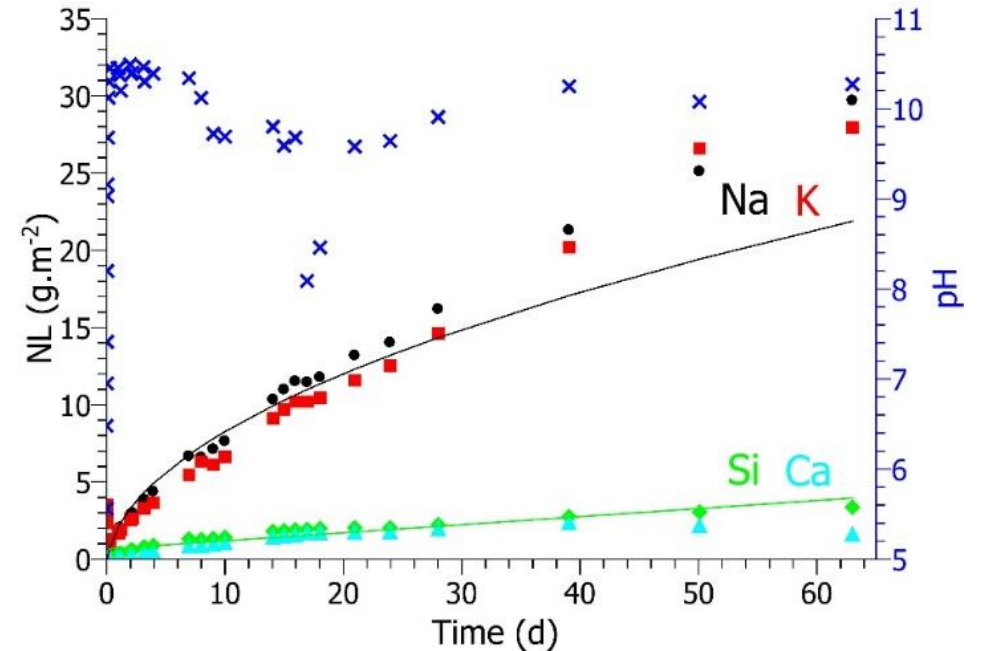


# Cinétiques d'altération

Atmosphère humide (80°C, HR 85%) / Milieu immergé (80°C)

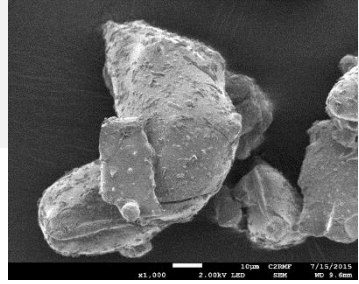


Vieillessement 72h  
13  $\mu\text{m}$  / 2  $\mu\text{m}$



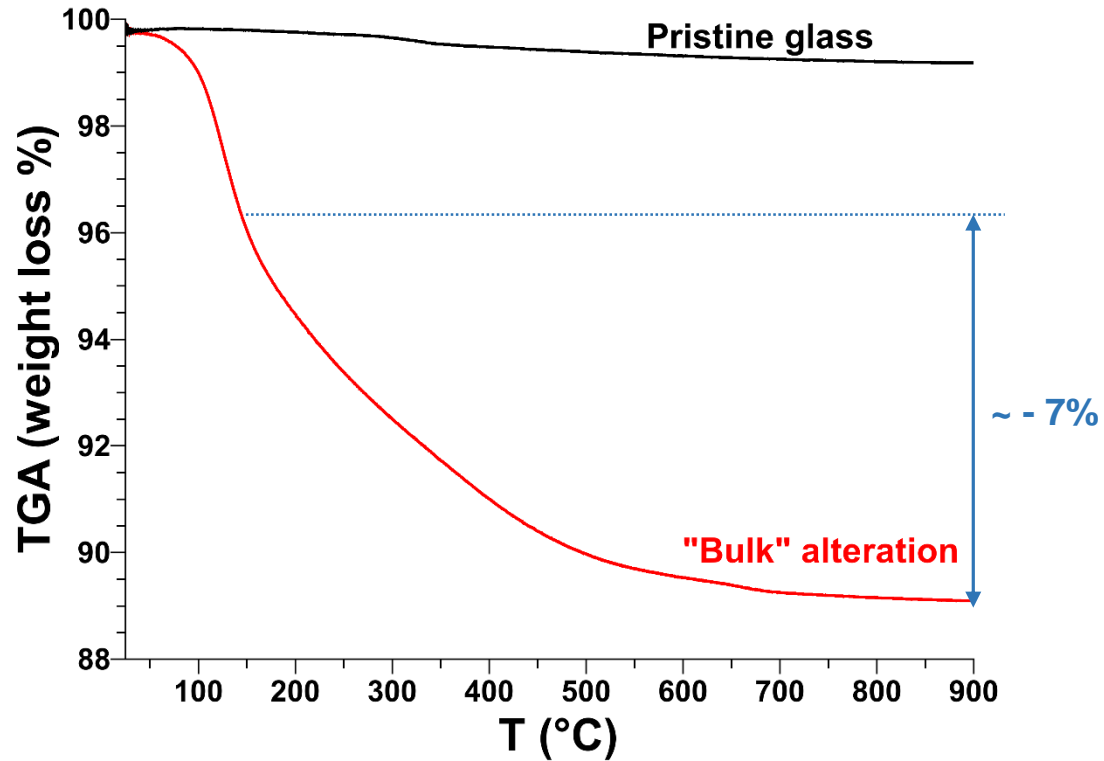
Cinétique de dissolution du même verre en eau pure

# Caractérisations structurales de poudres de verres vieilles

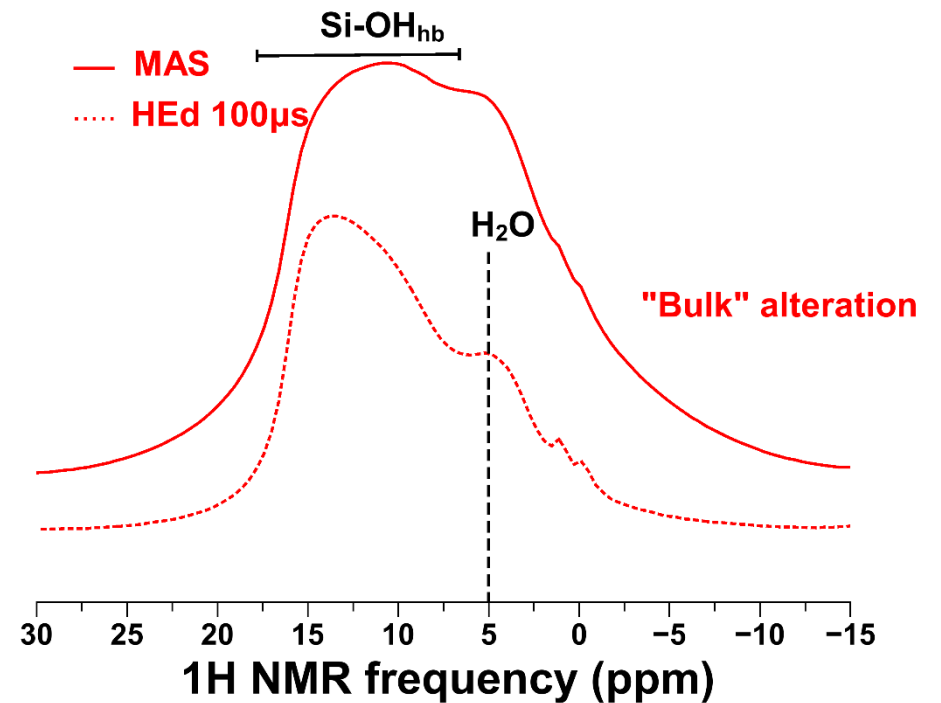


Granulométrie  $32\mu\text{m} < < 50\mu\text{m}$   
Altération « bulk »

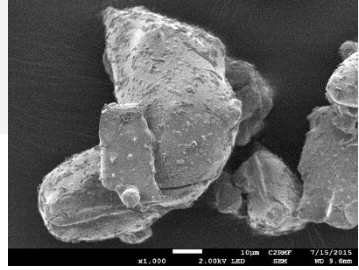
## ATG



## RMN $^1\text{H}$

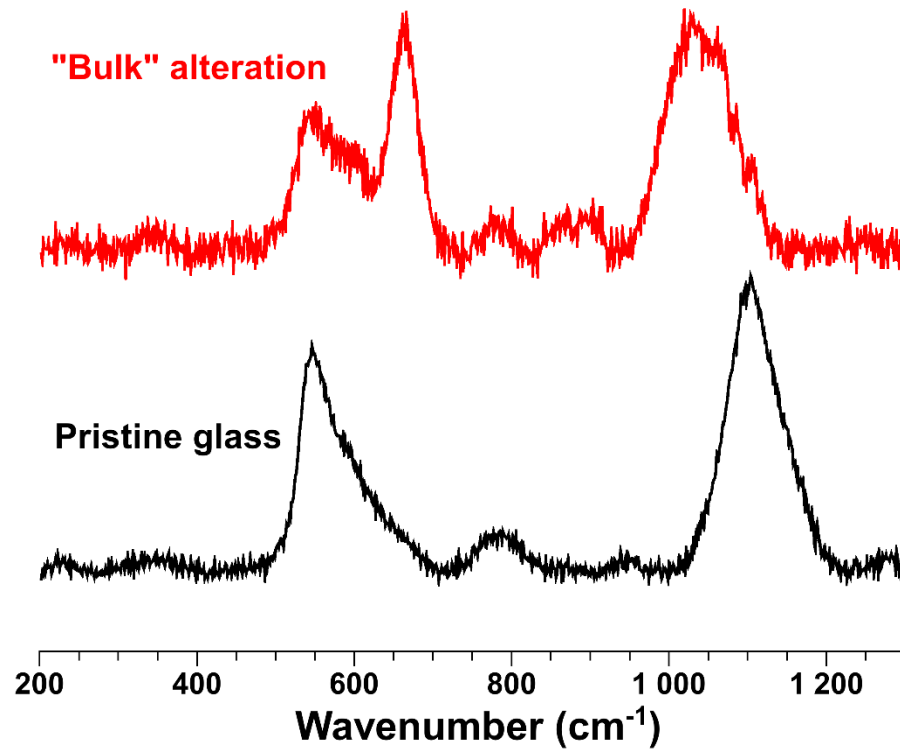


# Caractérisations structurales de poudres de verres vieillis

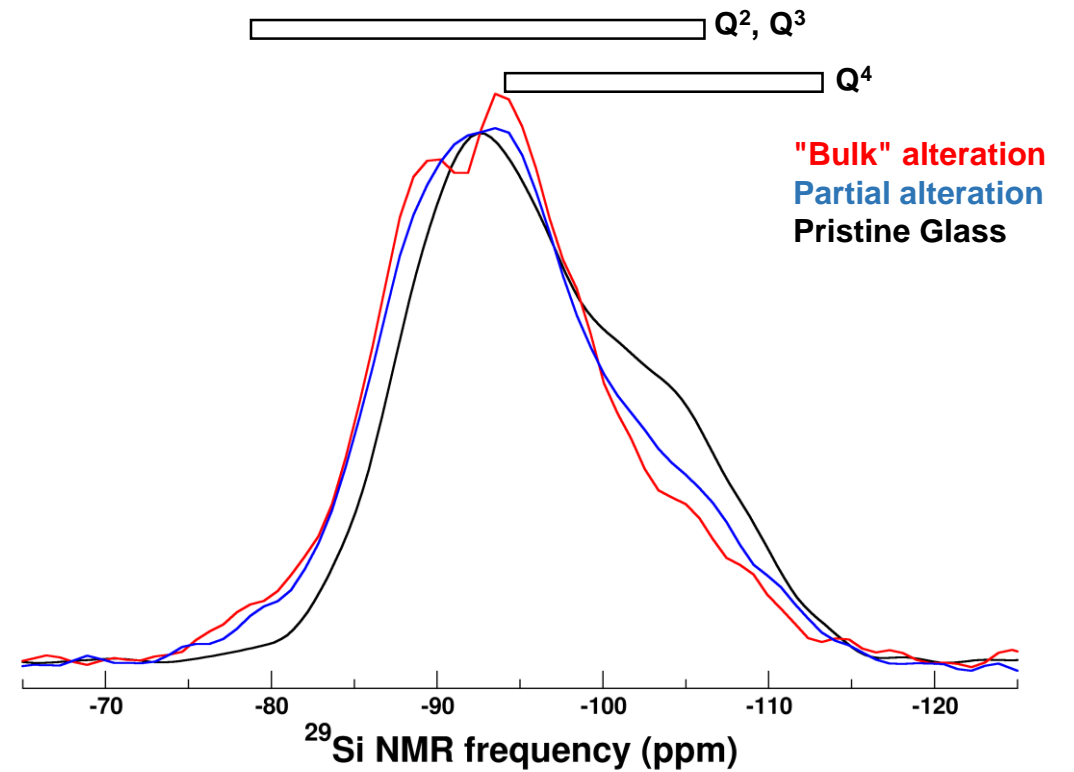


Granulométrie  $32\mu\text{m} < < 50\mu\text{m}$   
Altération « bulk »

## RAMAN

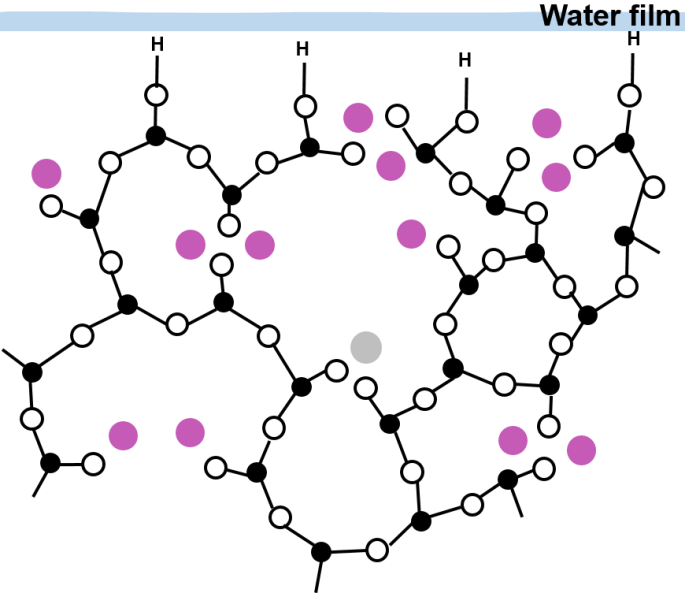


## RMN <sup>29</sup>Si

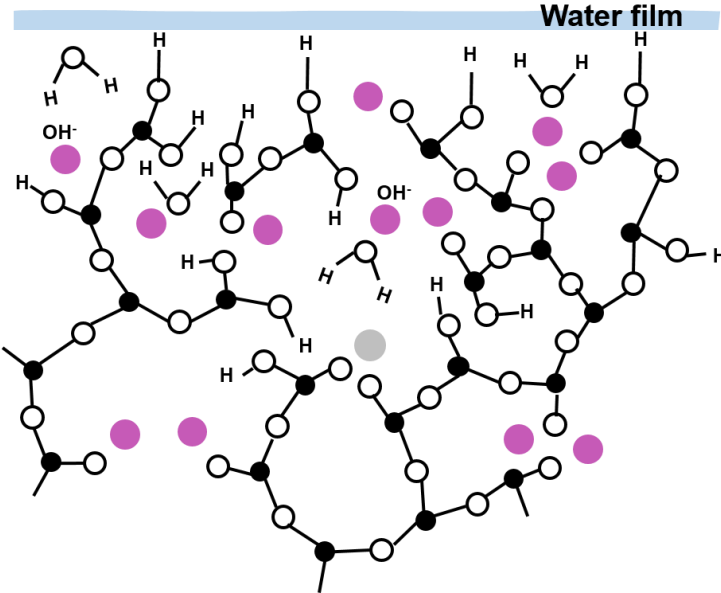




# Processus d'altération atmosphérique\_Hypothèses



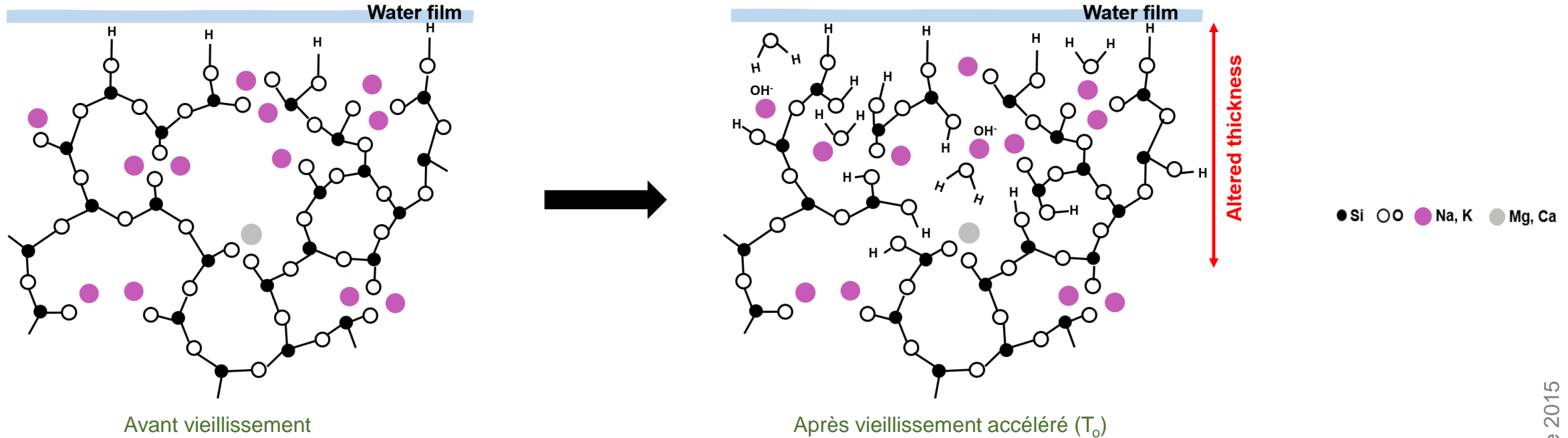
Avant vieillissement



Après vieillissement accéléré ( $T_0$ )

● Si ○ O ● Na, K ● Mg, Ca

# Processus d'altération atmosphérique\_Hypothèses



Nous supposons :

La principale réaction responsable de l'hydratation du verre est l'hydrolyse du réseau silicaté :



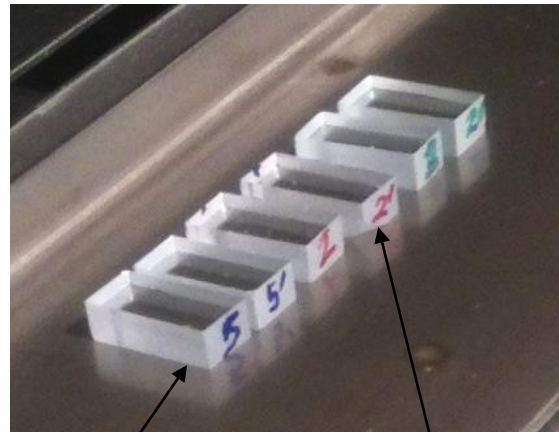
Cette réaction est catalysée par  $\text{OH}^-$  qui provient de la réaction de dissociation de l'eau avec quelques ONP :



La formation des sels en surface est un phénomène de second ordre :



# EFFET PROTECTEUR DES SELS DE ZINC

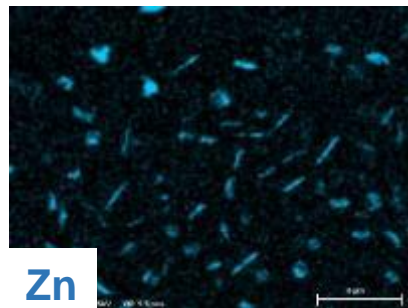
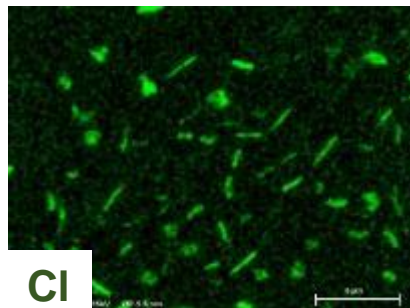
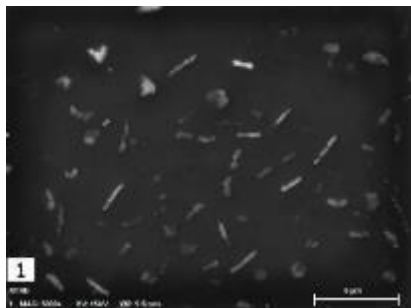
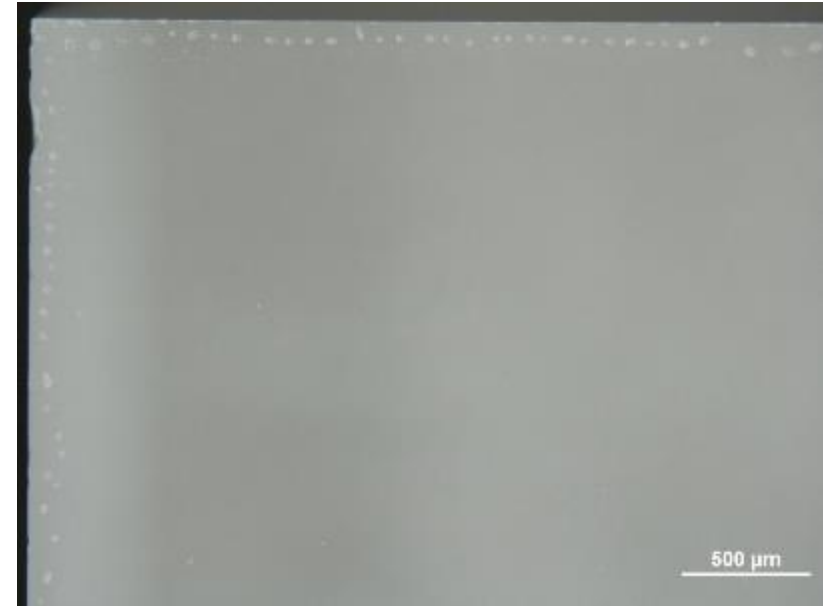


Lames non traitées

Lames traitées

# Protocole de traitement (lames de verre)

ZnCl<sub>2</sub> dans EtOH (10<sup>-2</sup>mol/L).  
Pulvérisation et séchage air libre.



SEM Images

Évaluation de la quantité d'ions Zn<sup>2+</sup> déposés (PIXE)

**1 μg/cm<sup>2</sup>**

# Mise en évidence de l'effet protecteur des sels de zinc



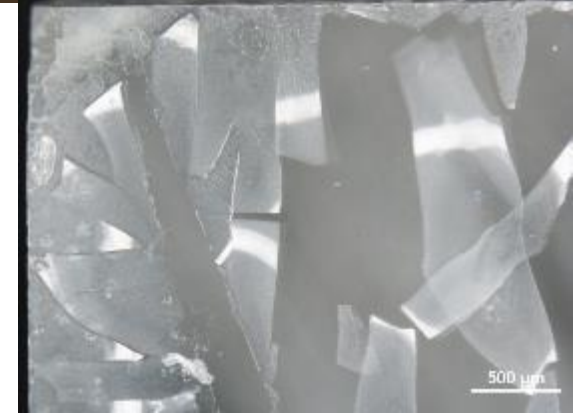
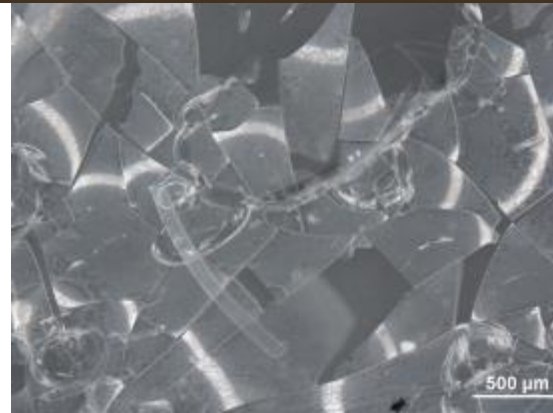
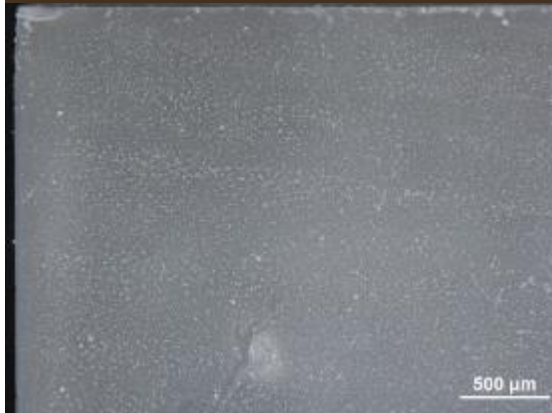
Absence de fractures

Vieillessement : 24h

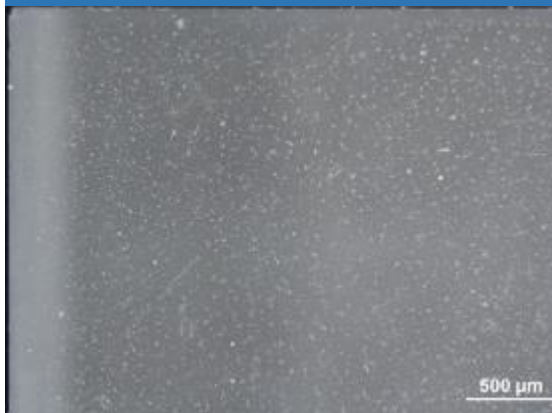
Vieillessement : 72h

Vieillessement : 144h

NON TRAITÉES



TRAITÉES



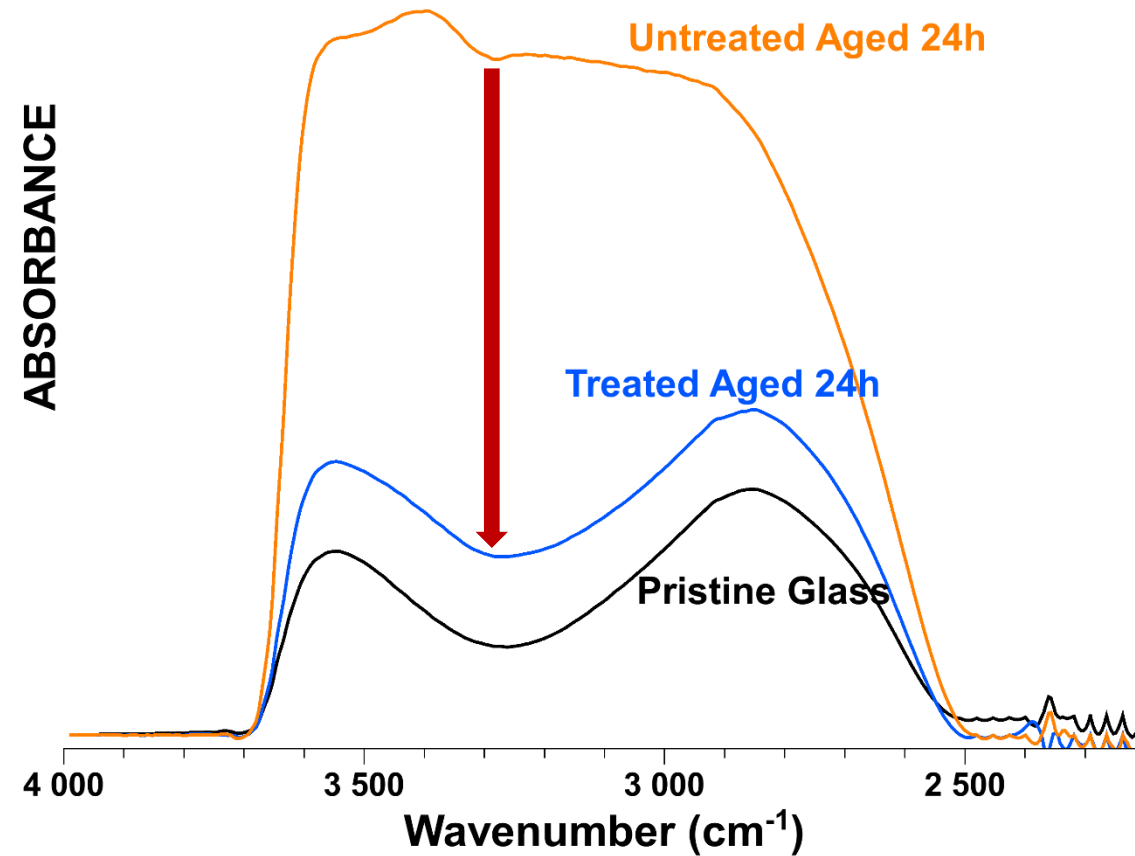
Après vieillissement accéléré

$T_{o+1\text{mois}}$

# Mise en évidence de l'effet protecteur des sels de zinc

## Réduction de l'hydratation des lames de verre

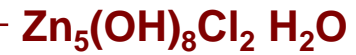
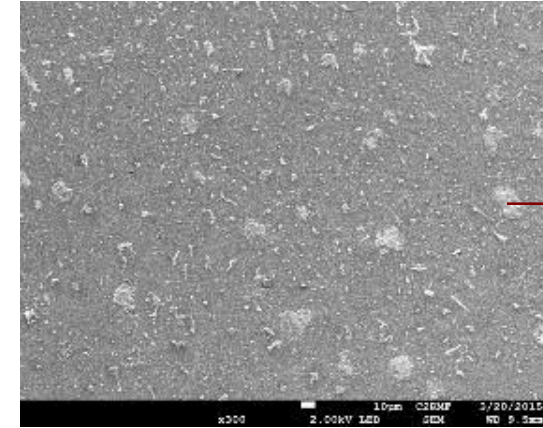
### Transmission FTIR



# Mécanismes de protection\_Hypothèses

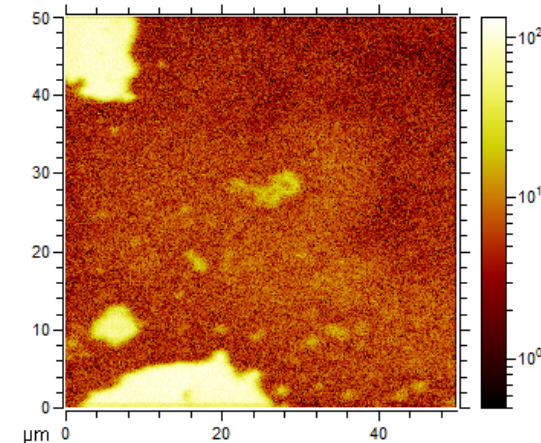
1. Les ions  $Zn^{2+}$  précipitent avec les ions hydroxydes en surface : **effet tampon**

- Le verre hydraté en surface est neutralisé et stabilisé
- Le structure du réseau silicaté est ainsi préservée ce qui ralentit la diffusion de l'eau moléculaire



Surface après vieillissement d'une lame traitée  
(Image MEB)

2. Mise en évidence d'une présence très surfacique de zinc sur le verre : **possible effet de passivation**



**Zn<sup>+</sup>** Extrême surface d'une lame traitée  
(Image ToF-SIMS)

# Perspectives (Thèse 2014-2017)

- **Étendre les conditions expérimentales** pour une meilleure compréhension des mécanismes d'altération et des effets liés à la réactivité avec les sels de zinc :
  - Effets de la température et de l'humidité relative
  - Autres compositions de verre (B, D)
  - Effet de la concentration en zinc et du contre-ion
  - Surfaces pré-altérées
  - Comportement à plus long terme
- **Études sur prélèvements d'objets du patrimoine**
- **Optimisation du traitement en vue de l'application** (formulation, dépôt & mode d'application)



# Remerciements

- PSL Research University
- Marie-Hélène Chopinet & Sophie Papin (Saint-Gobain Recherche)
- Thibault Charpentier (CEA Saclay)
- Antoine Seyeux (IRCP)