

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^{1,2}, Isabelle Biron², Odile Majérus¹, Patrice Lehuédé², Daniel Caurant¹, Anaïs Dervanian¹.

¹ Institut de Recherche de Chimie Paris Tech (IRCP)

² Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

Conservation des verres du patrimoine en musée



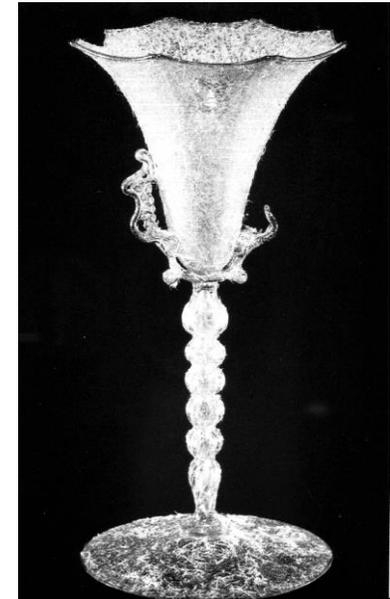
Actuellement : contrôle climatique

- 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



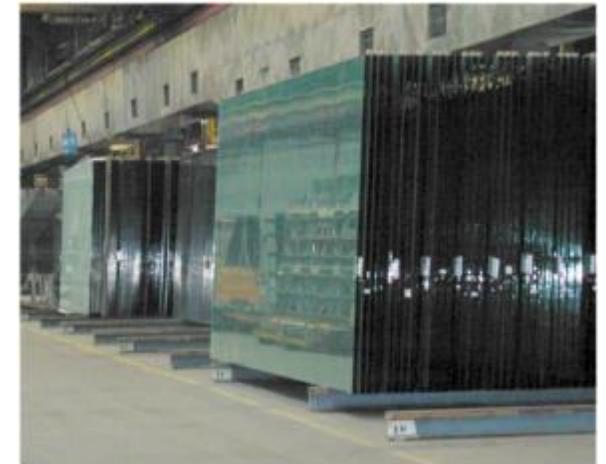
Quel traitement chimique externe pour réduire efficacement l'altération atmosphérique ?

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

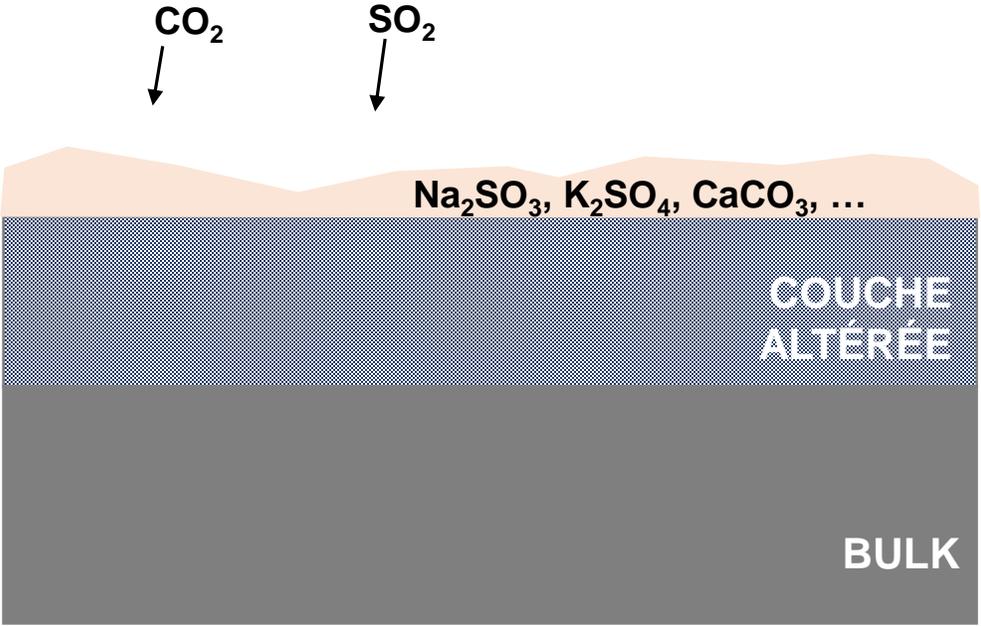
The present invention provides a means for protecting glassware from corrosion in an automatic dishwashing process without the retention of insoluble material on dishware or dishwasher parts. The present invention provides glassware protection by utilizing an insoluble inorganic zinc salt in liquid and 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

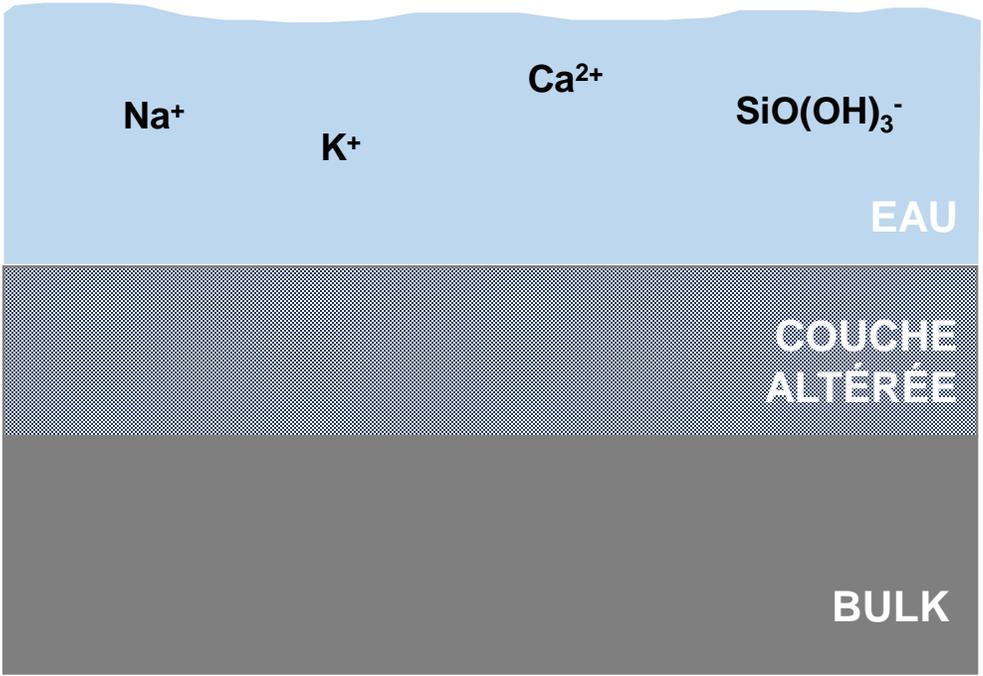
Atmosphère humide / Milieu immergé

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



Produits d'altération en surface

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



Approche expérimentale

▪ 3 compositions

COMPOSITIONS	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
A silicate alcalin mixte 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 silicate sodocalcique verre aux cendres de plantes continentales Depuis l'Antiquité	18,0	3,0	2,5	66,8	2,1	7,5
D silicate potassique verres aux cendres purifiées de plantes marines XVIe, XVIIe XVIIIe	1,5	0,2	0,3	75,8	20,2	2,0

% poids

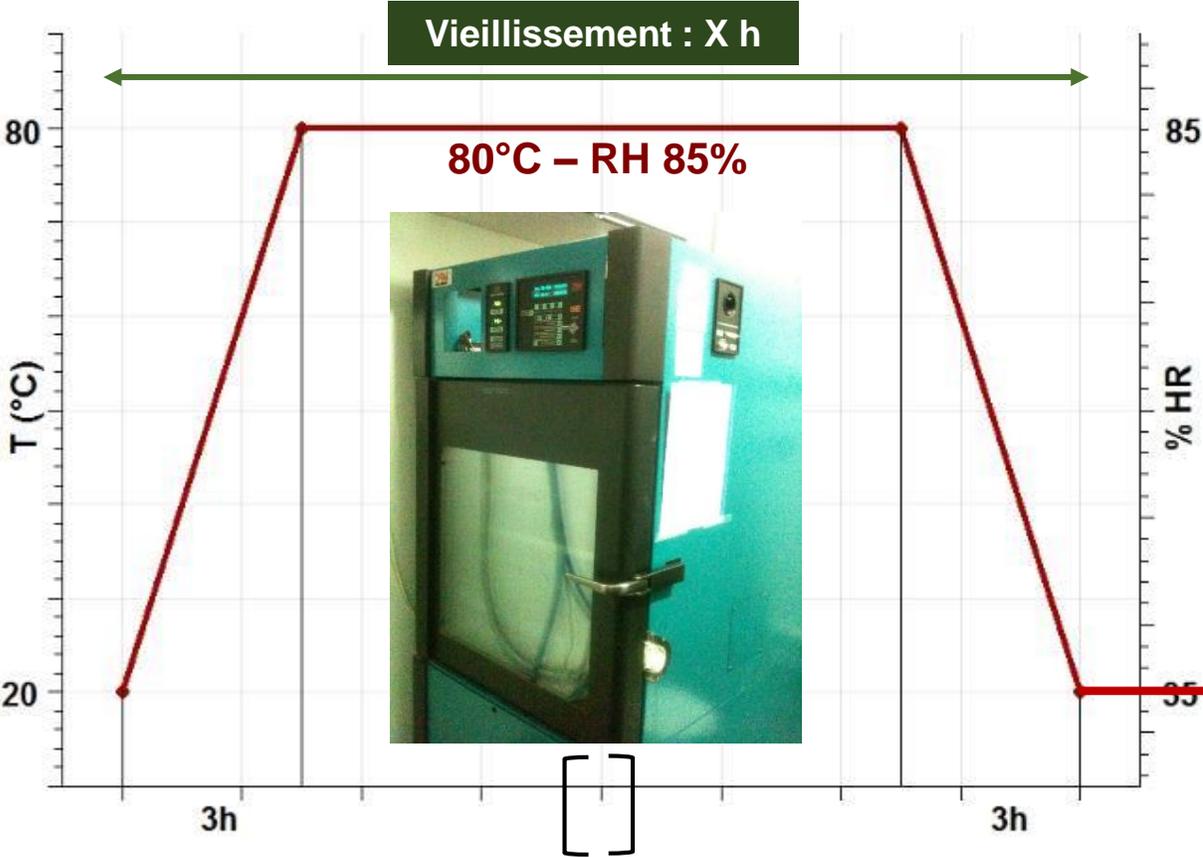
Fabriqué par
Saint-Gobain Recherche

- **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)**

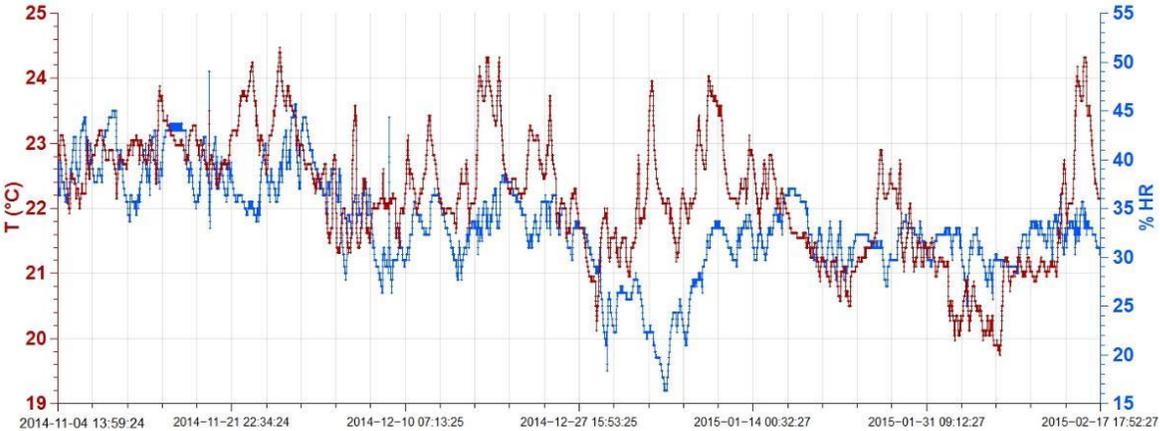
Procédure de vieillissement

1) Vieillissement accéléré en enceinte climatique

2) Atmosphère ambiante



ABSENCE DE CONDENSATION



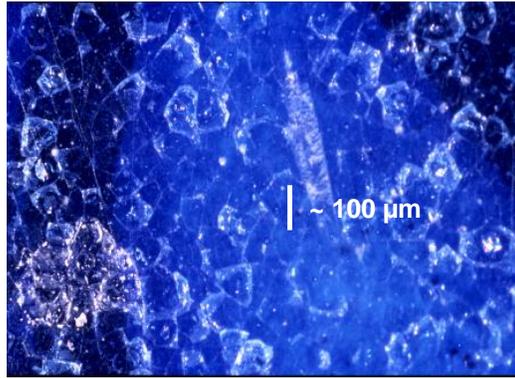
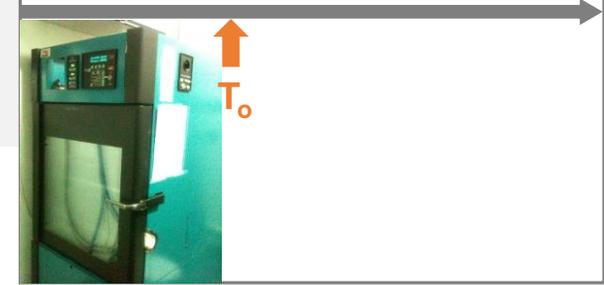
ÉTUDE DU PROCESSUS D'ALTÉRATION EN ATMOSPHÈRE HUMIDE

MORPHOLOGIE

COMPOSITION CHIMIQUE

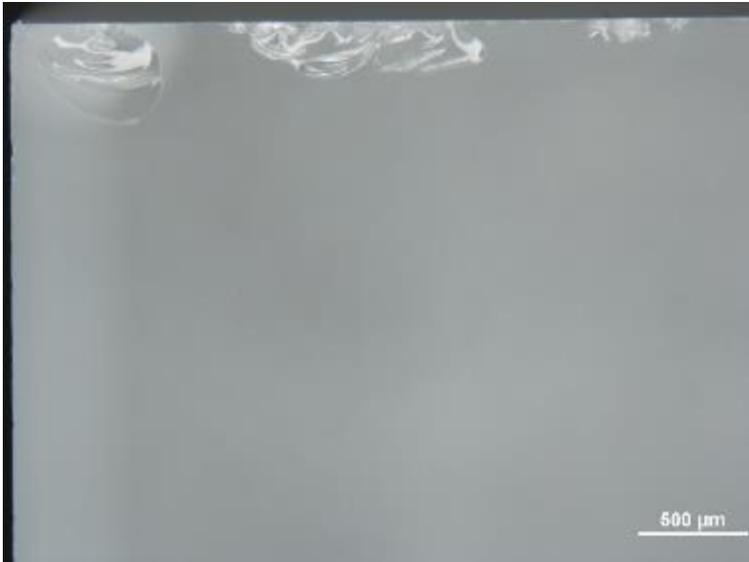
STRUCTURE

État de surface des lames après vieillissement accéléré (T_o)



Effet de la durée de vieillissement

Vieillissement : 24h

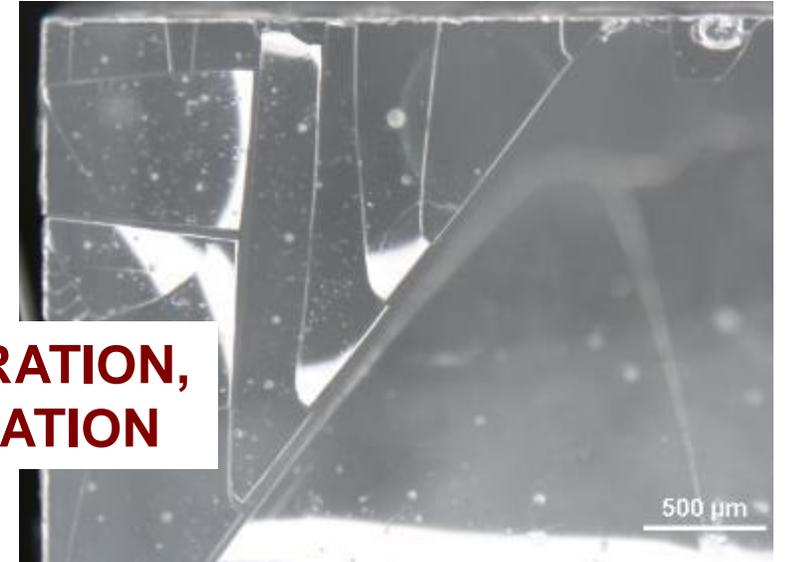


Vieillissement : 72h



**FRACTURATION,
DÉLAMINATION**

Vieillissement : 144h



ABSENCE DE SELS

État de surface des lames après vieillissement accéléré

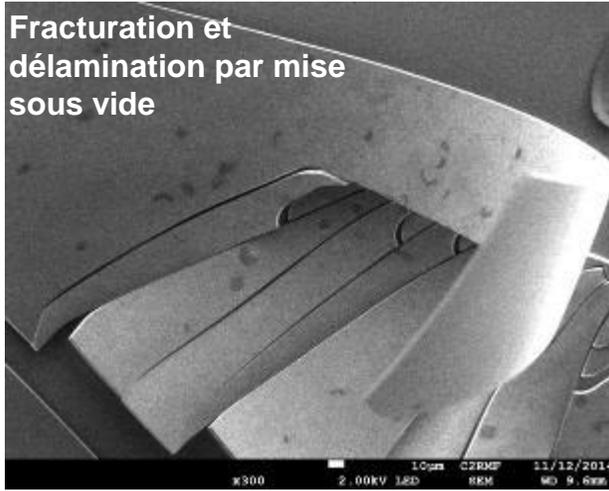


Évolution sous atmosphère ambiante

Après vieillissement accéléré

Vieillissement : 24h

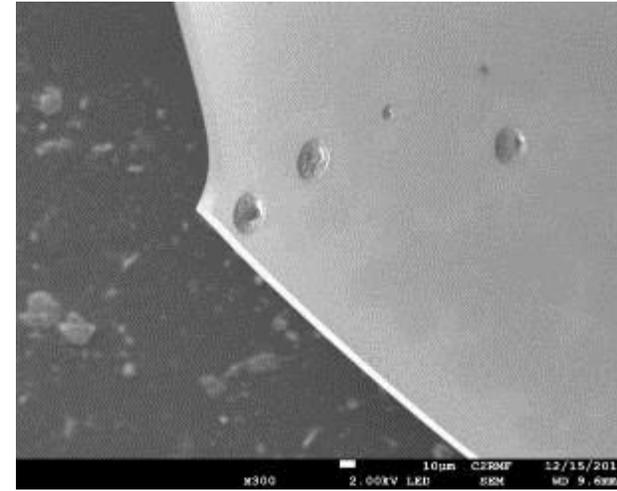
Fracturation et
délamination par mise
sous vide



T_0

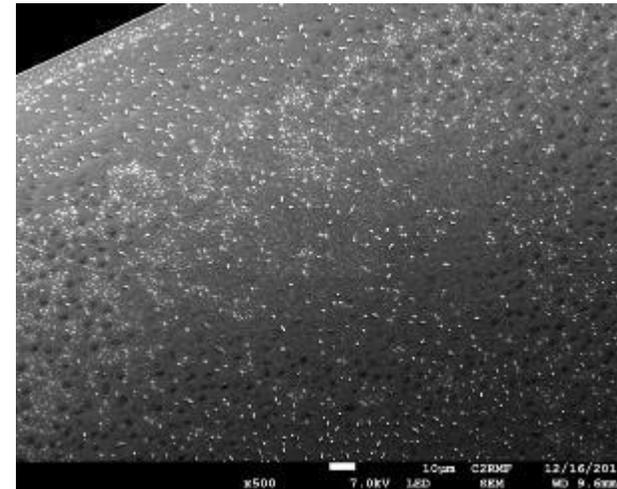
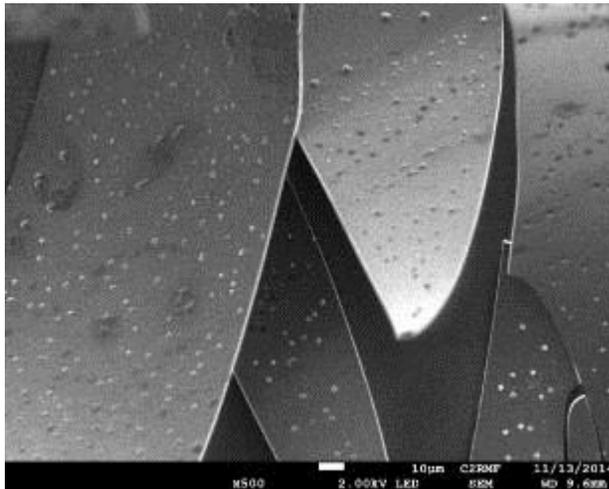
**ABSENCE
DE
CRISTAUX**

Vieillissement : 72h



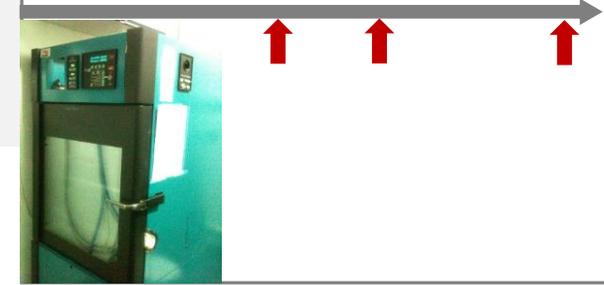
$T_{o+1jour}$

**CARBONATES
DE SODIUM
(EDX)**



Images MEB

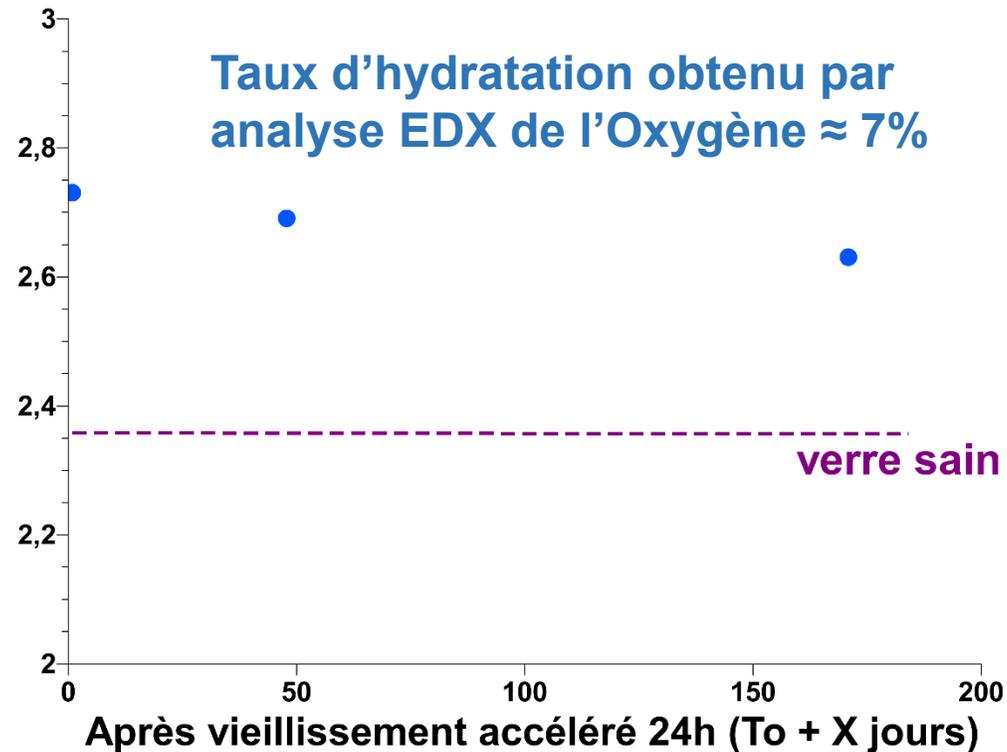
Composition de la couche altérée



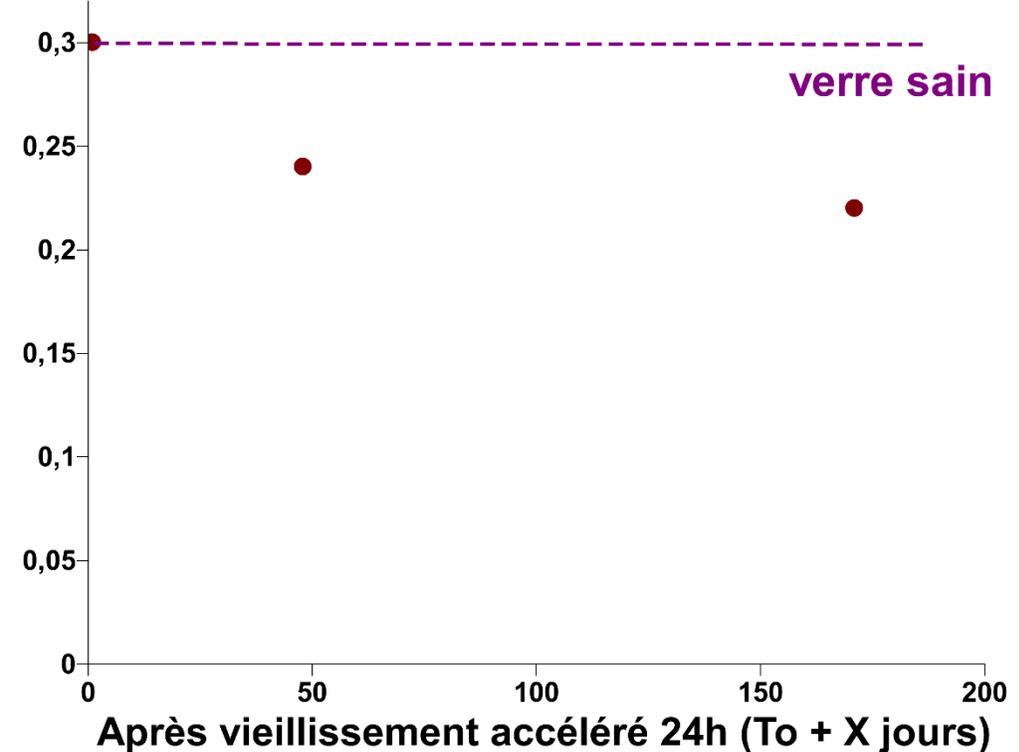
EDX 10kV

Vieillessement : 24h

O/Si

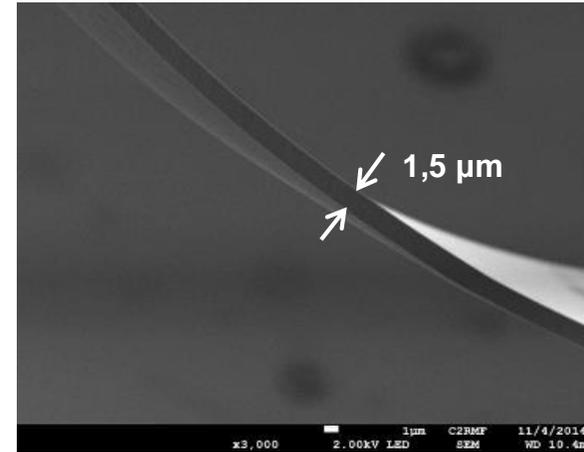
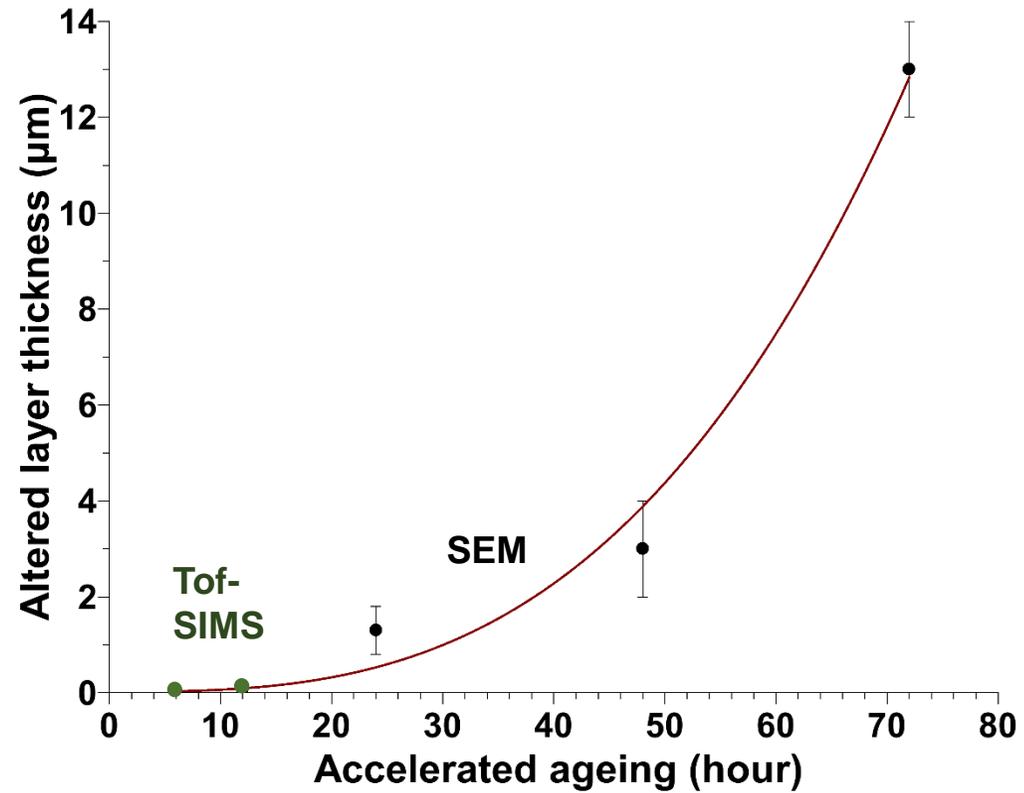


Na/Si



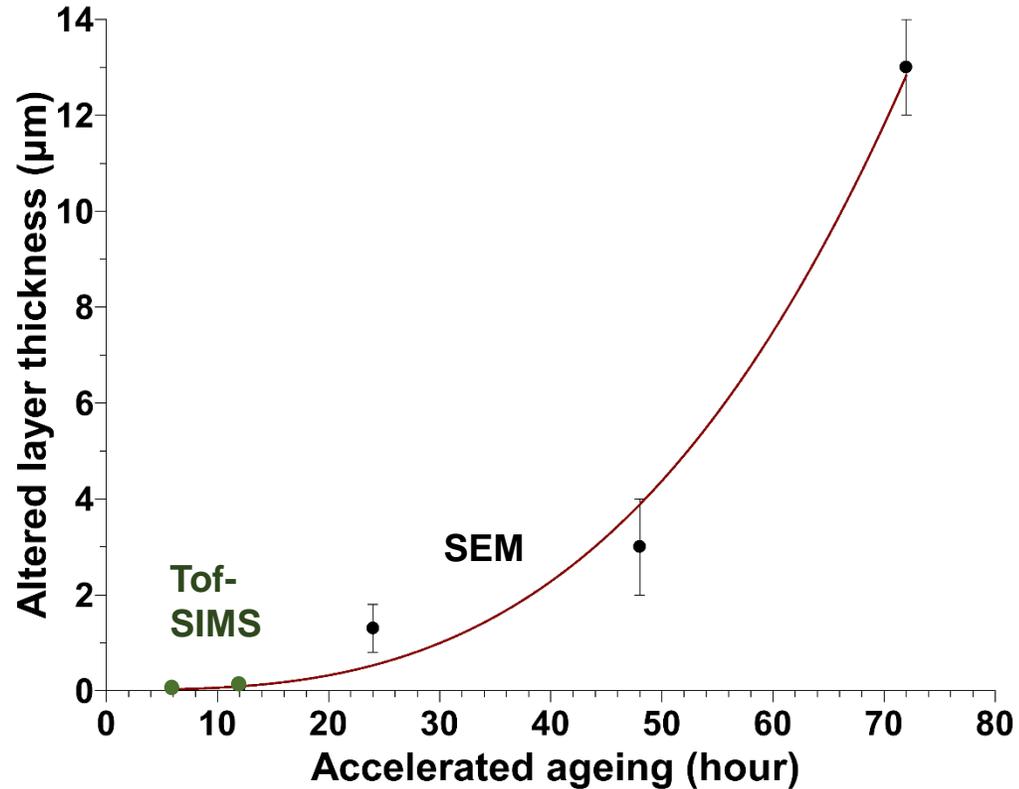
Cinétiques d'altération

Atmosphère humide (80°C, HR 85%)

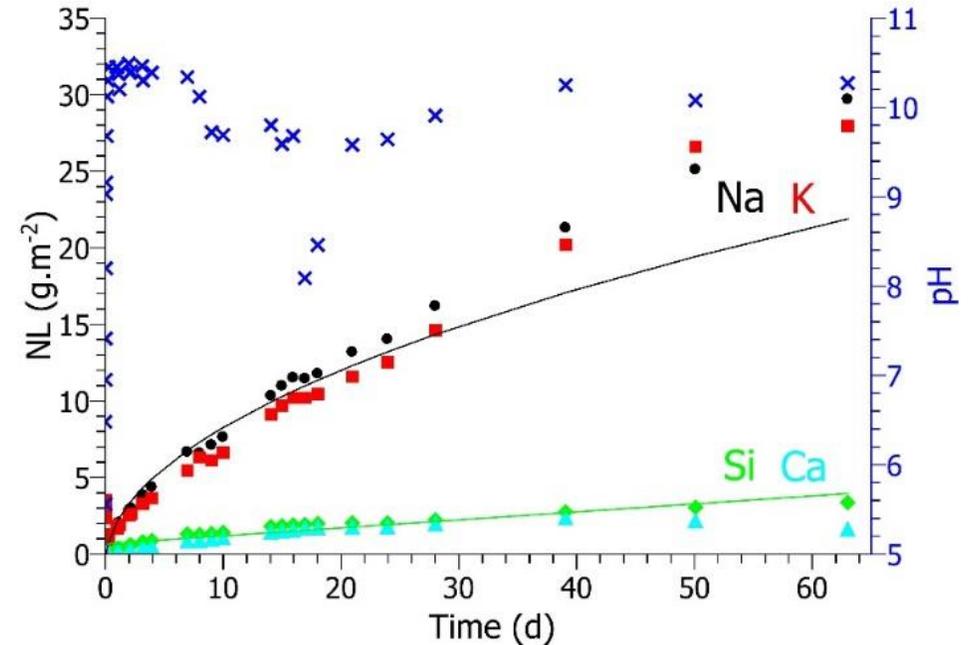


Cinétiques d'altération

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

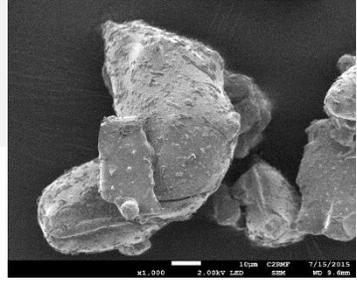


Vieillessement 72h
13 μm / 2 μm



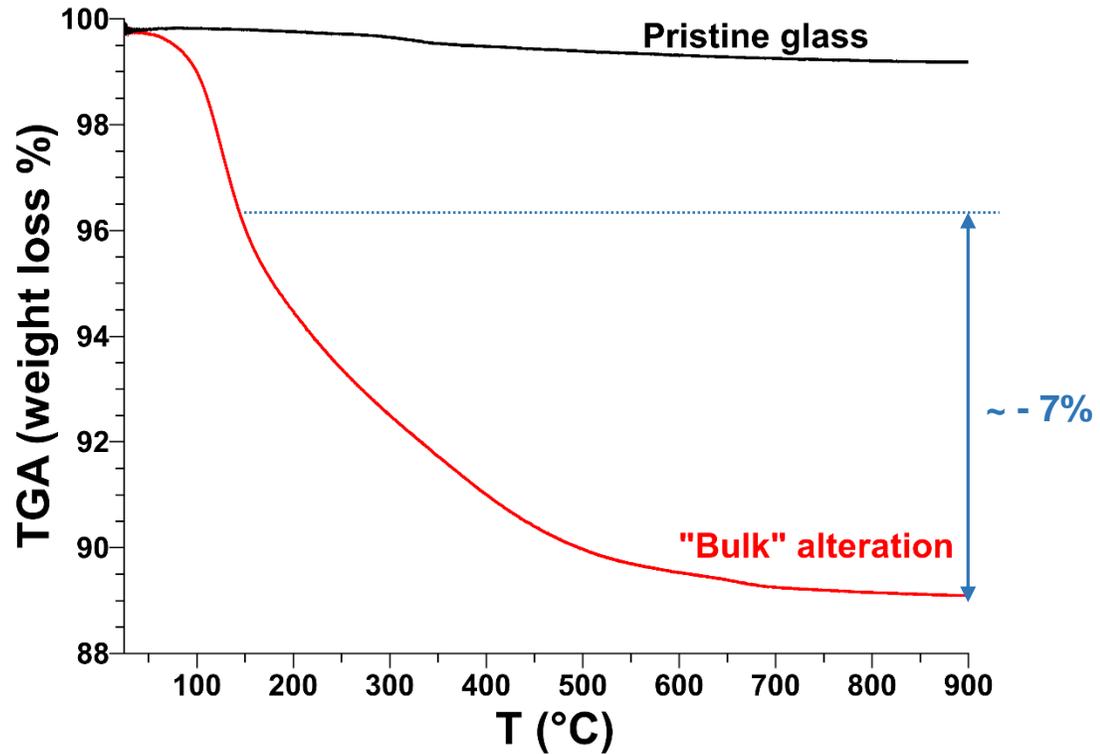
Cinétique de dissolution du même verre en eau pure

Caractérisations structurales de poudres de verres vieilles

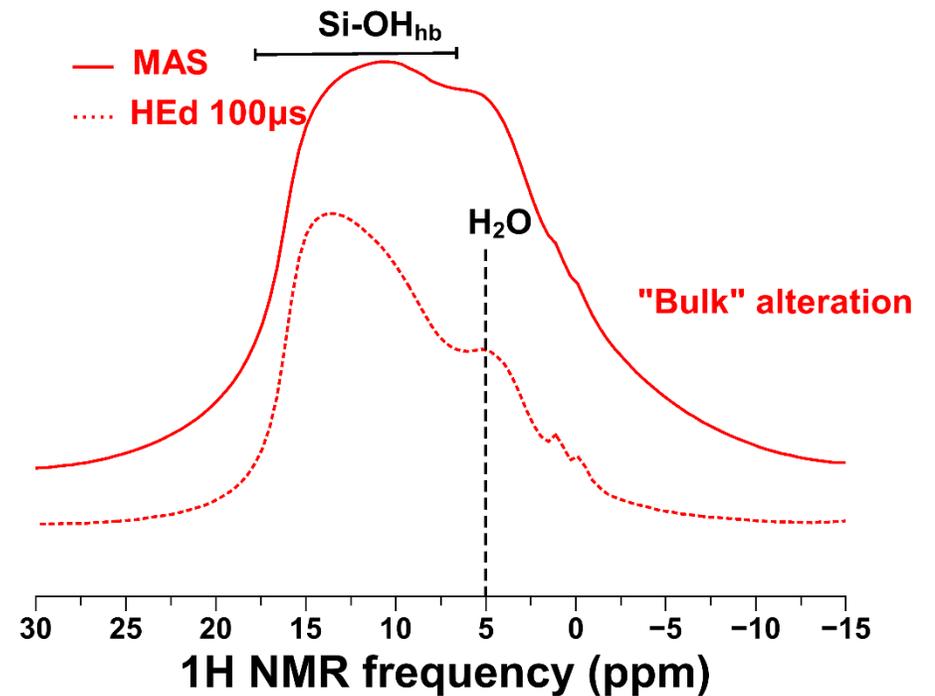


Granulométrie $32\mu\text{m} < < 50\mu\text{m}$
Altération « bulk »

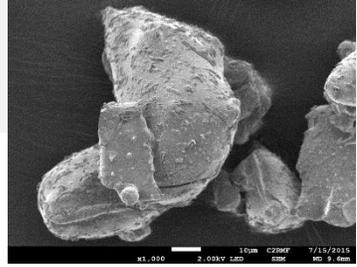
ATG



RMN ^1H

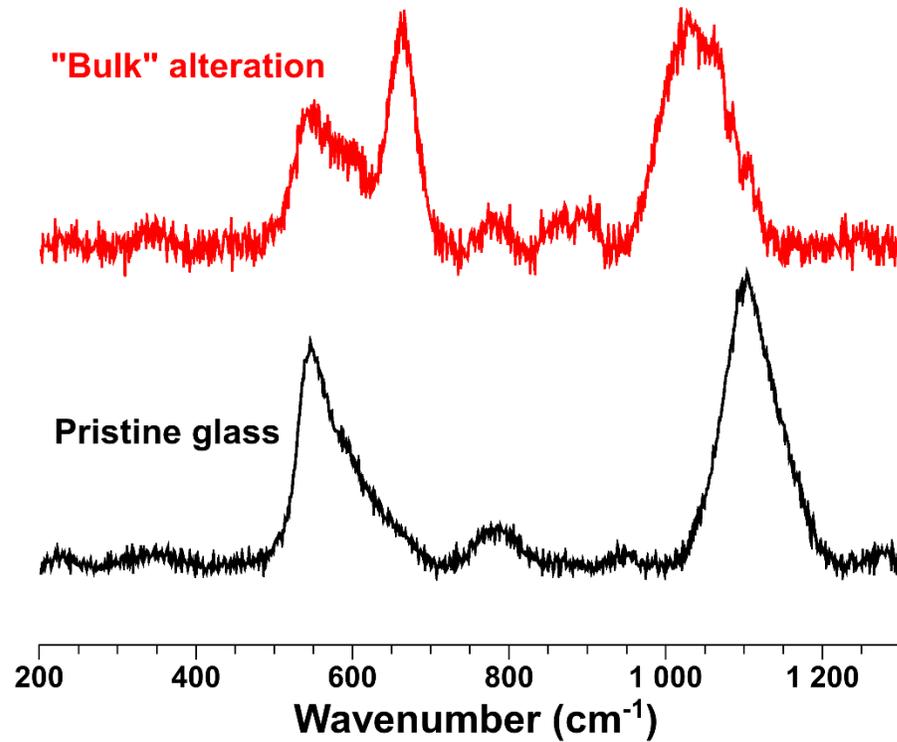


Caractérisations structurales de poudres de verres vieillis

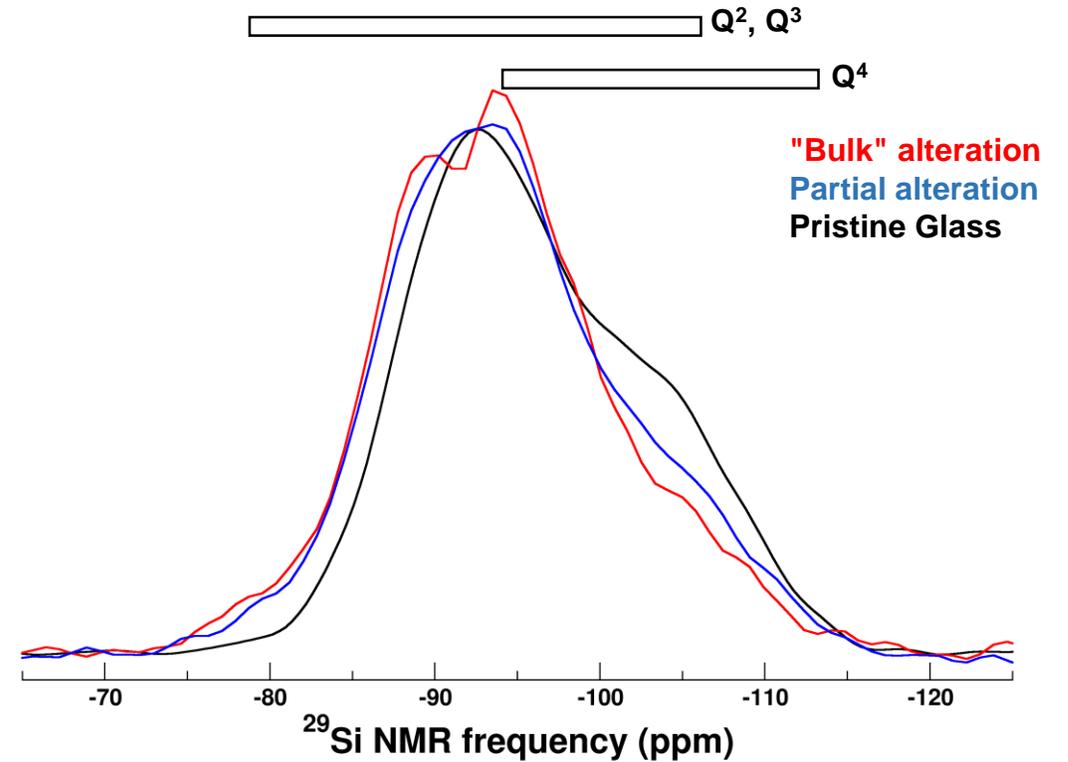


Granulométrie $32\mu\text{m} < < 50\mu\text{m}$
Altération « bulk »

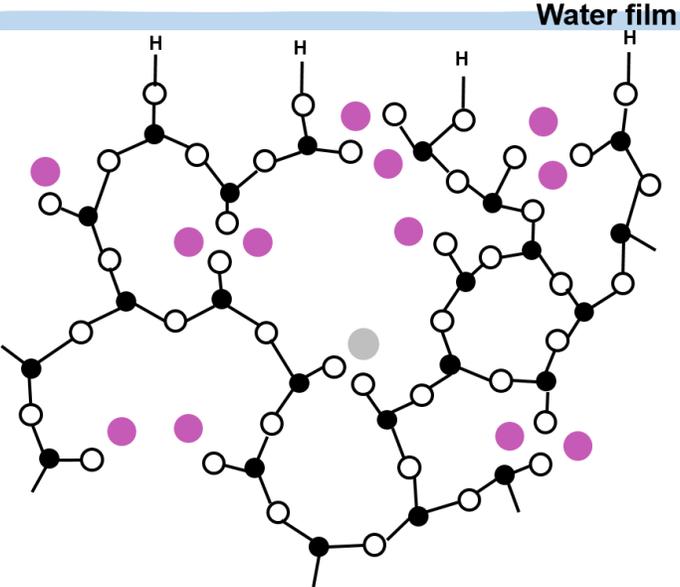
RAMAN



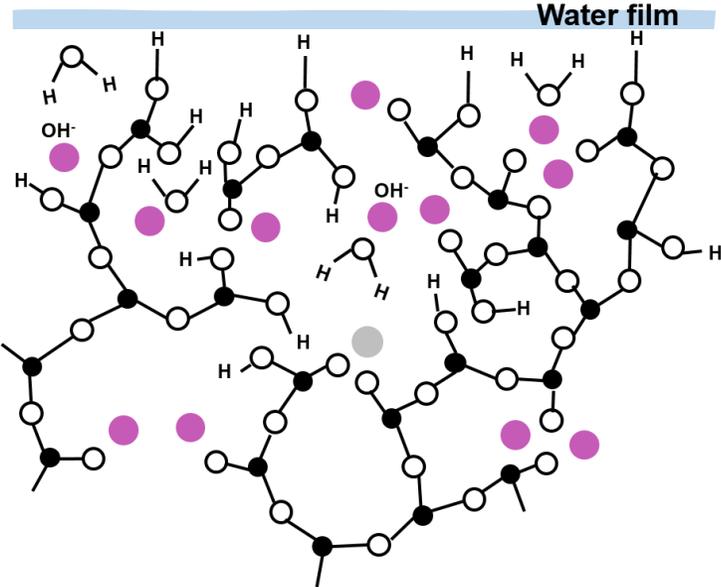
RMN ²⁹Si



Processus d'altération atmosphérique_Hypothèses



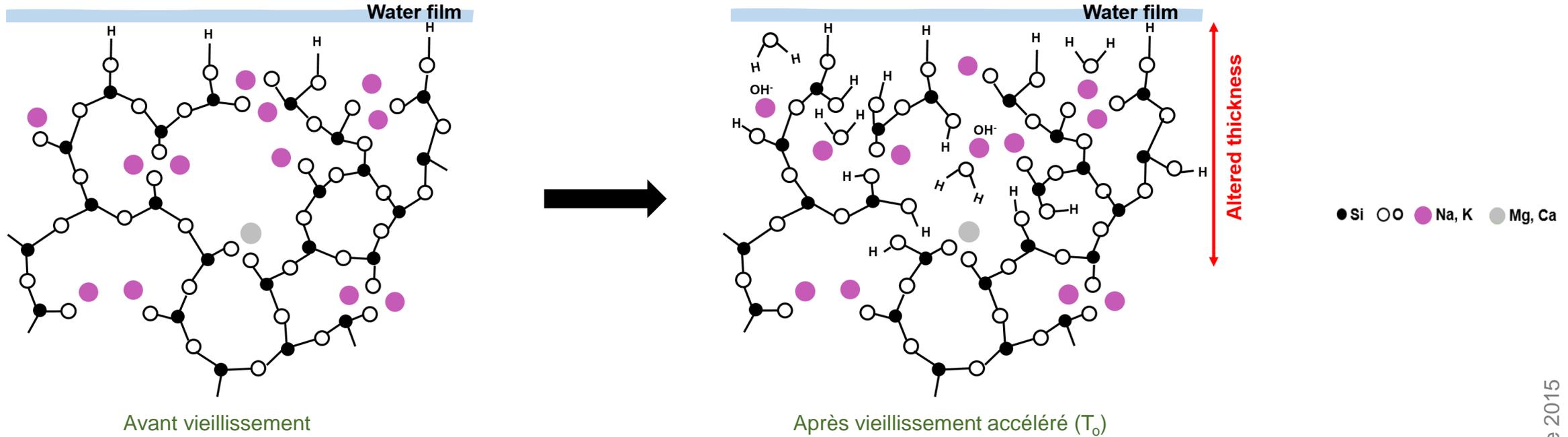
Avant vieillissement



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 :



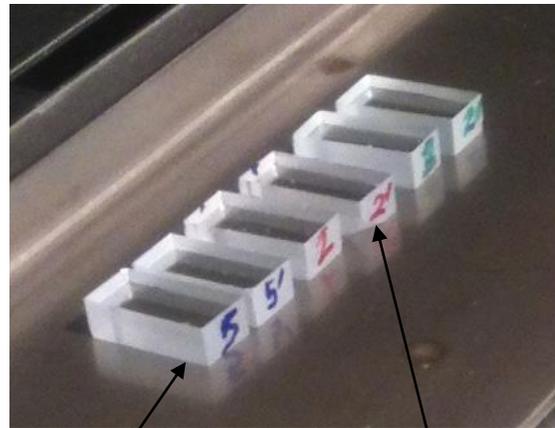
Cette réaction est catalysée par OH^- qui provient de la réaction de dissociation de l'eau avec quelques ONP :



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



EFFET PROTECTEUR DES SELS DE ZINC

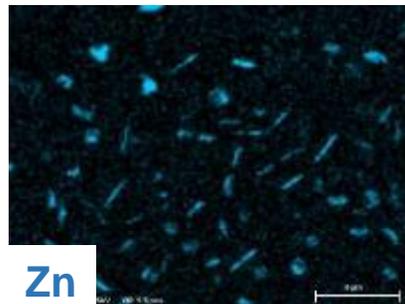
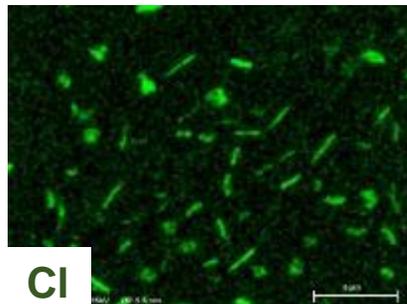
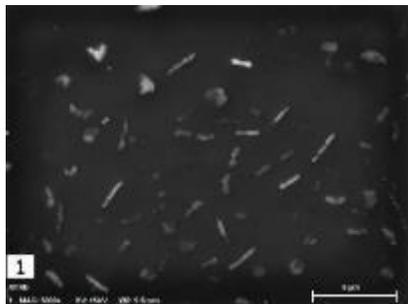
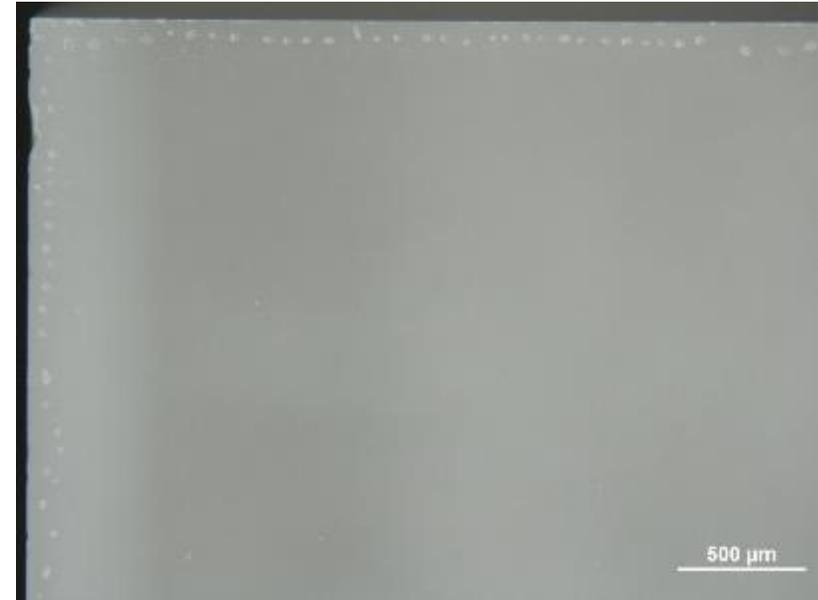


Lames non traitées

Lames traitées

Protocole de traitement (lames de verre)

ZnCl₂ dans EtOH (10⁻²mol/L).
Pulvérisation et séchage air libre.



SEM Images

Évaluation de la quantité d'ions Zn²⁺ déposés (PIXE)

1 μg/cm²

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



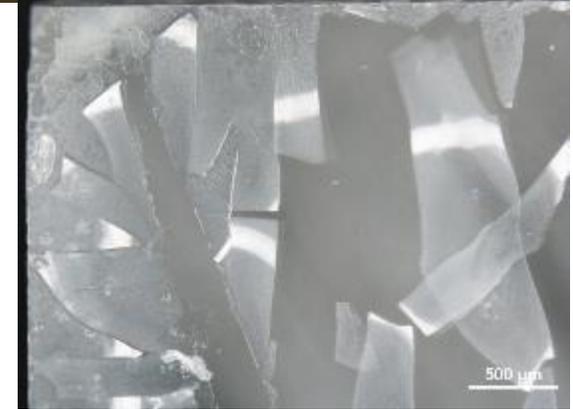
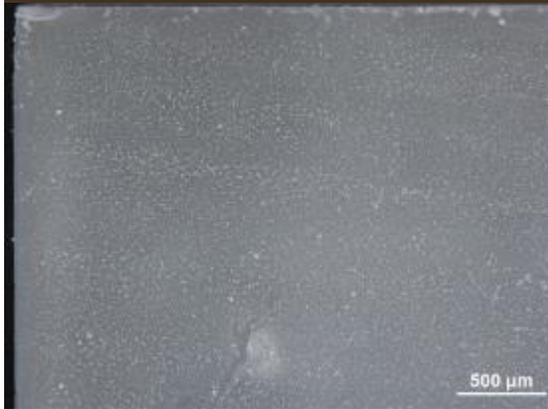
Absence de fractures

Vieillissement : 24h

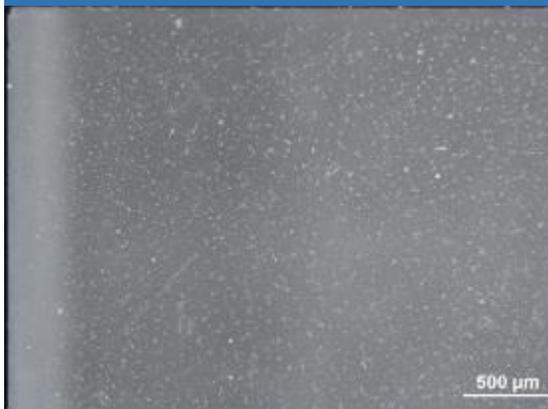
Vieillissement : 72h

Vieillissement : 144h

NON TRAITÉES



TRAITÉES



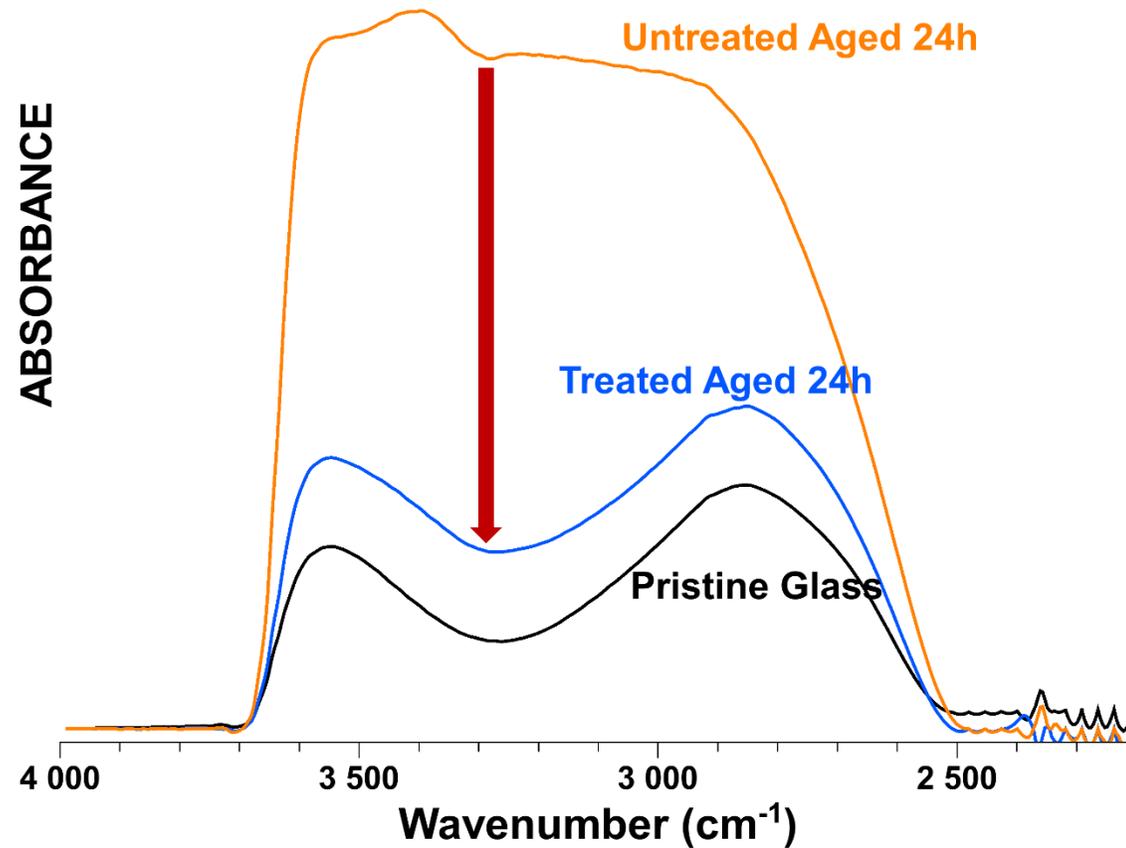
Après vieillissement accéléré

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

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

Réduction de l'hydratation des lames de verre

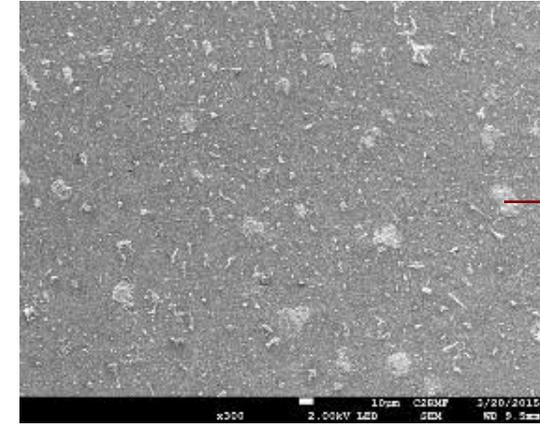
Transmission FTIR



Mécanismes de protection_Hypothèses

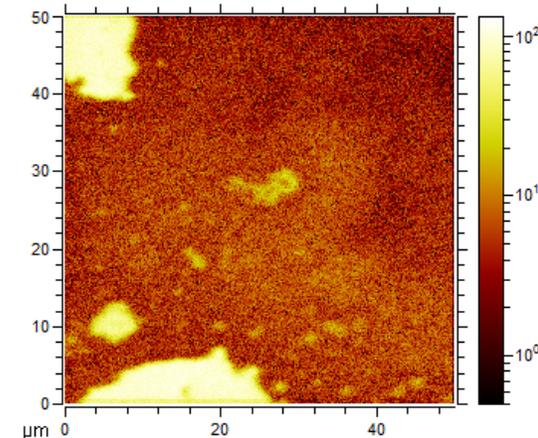
1. Les ions Zn^{2+} précipitent avec les ions hydroxydes en surface : **effet tampon**

- 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⁺ 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)