



THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Institut de Recherche de Chimie
Paris et Centre de Recherche et de Restau-
ration des Musées de France

**Les verres instables du patrimoine : compréhension des
mécanismes d'altération atmosphérique et recherche de
traitements de conservation**

Soutenue par

Thalie Law

Le 15 Octobre 2025

École doctorale n°388

**Chimie Physique et Chimie
Analytique de Paris centre**

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Aurélié VERNEY-CARRON *Rapporteuse*
Professeure des universités
Université Gustave Eiffel - UMR 7583 CNRS LISA

Gérald LELONG *Rapporteur*
Maître de conférences
Sorbonne Université - UMR 7590 CNRS IMPMC

Polina VOLOVITCH *Présidente de jury*
Professeure des universités
Chimie ParisTech PSL - UMR 8247 CNRS IRCP

Odile MAJÉRUS *Directrice de thèse*
Maîtresse de conférences
Chimie ParisTech PSL - UMR 8247 CNRS IRCP



ParisTech





THÈSE DE DOCTORAT UNIVERSITÉ PARIS SCIENCES ET LETTRES

École doctorale n°388 : Chimie-Physique et Chimie Analytique
spécialité
Chimie Physique

Les verres instables du patrimoine : compréhension des
mécanismes d'altération atmosphérique et recherche
de traitements de conservation

présentée par
Thalie LAW

pour obtenir le grade de

DOCTEURE DE PARIS SCIENCES ET LETTRES

effectuée

à l'Institut de Recherche de Chimie Paris
et au Centre de Recherche et de Restauration des musées de France
Université PSL, CNRS, IRCP/C2RMF - UMR 8247 - équipe PCMTH

Mme Aurélie VERNEY-CARRON	Professeure des universités, LISA UPEC	Rapportrice
M. Gérald LELONG	Maître de conférences, IMPMC, SU	Rapporteur
Mme Polina VOLOVITCH	Professeure des universités, IRCP, ENSCP	Examinatrice
Mme Odile MAJÉRUS	Maîtresse de conférences, IRCP, ENSCP	Directrice de thèse



Remerciements

Après ces trois ans et demi de thèse, c'est avec beaucoup d'émotion que j'écris ces longues lignes de remerciements.

Je tiens dans un premier temps à remercier Aurélie Verney-Carron et Gérard Lelong pour l'évaluation de ce manuscrit, ainsi que Polina Volovitch, Aurélie Gerbier et Martine Bailly d'avoir accepté de faire partie de mon jury aux côtés d'Odile Majérus et de Marie Godet. Cela a été un véritable plaisir de pouvoir exposer oralement mon travail et d'avoir eu cet échange très dynamique autour de mes résultats.

De plus, je remercie également Nadia Pellerin et Joëlle Vinh de m'avoir suivie pendant mes deux premières années de thèse lors des comités de suivi annuels. Les discussions que j'ai pu avoir avec vous ont été enrichissantes et c'était avec grand plaisir de vous présenter l'avancement de mon travail.

Au cours de cette thèse, de nombreuses collaborations ont pu voir le jour. Je profite de ce moment pour remercier toutes ces personnes. Un grand merci aux conservatrices Françoise Barbe, Aurélie Gerbier, et au conservateur Jean-Luc Oliivié, ainsi qu'à Véronique Ayroles, de m'avoir ouvert les portes des vitrines pour venir y déposer mes échantillons. Merci une nouvelle fois à Françoise Barbe pour sa confiance et de m'avoir laissé travailler sur ces trois splendides verres vénitiens de la Renaissance. Je remercie Martine Bailly pour l'application de ses traitements sur ces verres, et Claire Cuyaubère de nous avoir accompagnés dans leurs analyses. Je n'oublie pas, bien sûr, Inès Pactat et Nadine Schibille pour ces discussions autour des verres archéologiques et de m'avoir permis d'accéder à quelques échantillons de la réserve du musée d'Arkéos, dont je remercie également les conservateurs et régisseurs. Un grand merci à Lauriane Robinet avec qui j'ai pu échanger sur les altérations atmosphériques en présence d'acide formique.

Je tiens à remercier des collègues de l'IRCP avec qui j'ai pu travailler dans le cadre de ma thèse : Antoine Seyeux pour toutes ses analyses au ToF-SIMS qui ont donné de beaux résultats sur les couches hydratées, Gregory Lefevre pour l'IRTF-ATR et l'ICP-AES avec Farah Ajami, Julien pour l'ATG et l'IRTF-transmission, Peggy et Sébastiana de m'avoir laissé manipuler en salle de TP, Laura Trapiella Alfonso pour son expertise en chromatographie ionique, Domitille Giaume et Philippe Barboux pour leurs essais au BET azote.

Je remercie également Thibault Charpentier et Mélanie Moskura pour leurs très précieuses manips en RMN et pour m'avoir accueillie au CEA (je n'oublierai pas les petits desserts offerts à la cantine), Nicolas Menguy pour ses formidables et magnifiques images obtenues au cryo-MET, David Troadec de m'avoir partagé, le temps d'une journée, son savoir-faire du FIB à Lille, Laurent Cormier et Élise Langagne pour le NIR portable, Hervé Montigaud et Thierry Créatin pour leur expertise sur les analyses au ToF-SIMS du verre, Babacar Diallo et Thierry Sauvage pour ces précieux temps d'analyse à l'ERDA.

J'ai eu le bonheur de réaliser ma thèse au sein de l'équipe PCMTH dont l'ambiance n'est que joie, douceur et bienveillance. J'ai pu travailler avec Odile Majérus, Daniel Caurant et Marie Godet, mes trois supers encadrants qui ont toujours su me conseiller lors de mes recherches. Grâce à eux, j'ai développé un goût pour l'expérience, la persévérance, la rigueur scientifique ainsi que le goût pour la transmission du savoir. À vous trois : mille et un merci !

Chère Odile, notre rencontre a commencé lors de cet entretien de stage de M2 où j'ai tout de suite ressenti de la bienveillance à mon égard. Merci infiniment pour ta gentillesse, ta patience

et de m'avoir permis d'exprimer ma créativité au cours de ces trois années. Je suis et je resterai toujours impressionnée par ton puits de savoir, qui a toujours su répondre à mes questions.

Cher Daniel, ton regard extérieur m'a permis de nombreuses fois de prendre du recul sur mon travail et d'avancer. Je ne peux que te remercier pour tes précieux conseils, ta gentillesse et tes moments d'humour face à mes expériences qui m'ont donné du fil à retordre.

Chère Marie, merci beaucoup pour ta bonne humeur, ton optimisme et ton dynamisme qui ont su rythmer ma thèse. Ta présence m'a permis d'apporter la partie patrimoine qui me tenait tant à cœur. Je retiendrai en moi tous tes conseils, que ce soit sur le plan professionnel ou privé.

Merci à cette belle équipe PCMTH à laquelle j'ai pu appartenir. Je tiens à remercier en particulier, Sylviane pour la DRX, mais également pour ces longs moments de discussions bienveillantes et de partages communs que nous avons pu avoir ainsi qu'à Ikrame pour sa douceur et son aide remarquable avec l'administration. Merci également à Nadia, Laurent, Gilles, Didier, Emmie, Valentina et Anne. Je remercie les collègues du C2RMF avec qui j'ai pu travailler : Yvan Coquinot pour le Raman portable, Anne Maigret pour les sublimes photos des verres vénitiens, Éric Laval et Christel Doublet pour la formation MEB et leurs conseils sur l'après-thèse, XueShi Bai pour l'OCT et le LIBS, et Quentin Lemasson pour AGLAE. Merci également à toi, Henri, pour ta gentillesse au C2RMF !

Un grand merci à tous les doctorant(e)s et post-doctorant(e)s : Aziliz, ta bonne humeur est très contagieuse et c'était un vrai plaisir de pouvoir partager toutes mes conférences avec toi. Merci à toi d'avoir rayonné tel un soleil au labo !

Lise, merci beaucoup pour le soutien que tu m'as exprimé tout au long de la thèse, ainsi que pour ta gentillesse et tes très nombreuses recommandations de livres et de podcasts !

Océane, merci à toi pour ces moments de discussion et ces projets incroyables que tu mènes.

Theodora, thank you so much for your energy, your funny and lovely personality. You convinced me to go further out of my comfort zone by doing new things with you! ευχαριστώ!

Albane, je te souhaite beaucoup de courage pour ton aventure sur l'altération des verres ! Nos petits instants de discussion m'ont permis de m'évader de la rédaction.

À toi, Barbara, qui viens tout juste d'arriver, je te souhaite une très belle aventure !

Merci à toi, Emma, pour tes précieux conseils, ton grand sourire et ces échanges au C2RMF !

Grazie, Stefano, for all the moments we shared together when you came to Chimie Paris for your exchange. It was a real pleasure to work with you.

Enfin, je n'oublie pas non plus ma précieuse collègue et amie du temps de mon stage, Anna, avec qui nous avons été très efficaces sur nos vieillissements, et pour tous ces moments précieux que nous avons partagés ensemble. Grazie mille !

Merci à toi, Zachary, pour toutes tes expériences réalisées durant ton stage. Enfin, merci également à Léa, Quentin, Paul, Astrid, Clément, César et Sybille !

Je souhaite également remercier mes voisins avec qui j'ai partagé cette mezzanine à Chimie Paris, qui m'a accueillie pendant ces trois années. Merci à toi, Alban, pour toutes les discussions et les conseils que nous avons eus. Sache que j'ai beaucoup ri dans ce bureau avec toi et que cela a été un plaisir d'avoir été ta voisine. Merci à toi, Mathilde, pour ton énergie du sud, ton dynamisme et les moments drôles que j'ai pu vivre avec toi. Merci à toi, Chehrazad, pour tes conseils, ta douceur et ta gentillesse ! Enfin, merci à toi, Maël, de m'avoir encouragée durant mes six derniers mois de rédaction. Je n'oublierai pas cette quête de la meilleure PompPot et du TimeGuessr qui ont su ponctuer nos journées.

Je tiens également à remercier les collègues de l'équipe MPOE avec qui nous partageons nos locaux à Chimie Paris, notamment Jean-François, pour sa gentillesse et son art de pouvoir bricoler absolument tout, et Patrick, pour ses anecdotes et ses souvenirs du Palais de la Découverte partagés. Je n'oublie pas Marie-Hélène et la gentillesse qu'elle m'a témoignée quand j'étais en stage.

Je remercie également tous les doctorants, post-docs et stagiaires MPOE : Anna, pour tes conseils, ton encouragement quand j'en avais besoin et nos petits voyages ensemble ; Grégoire, mon collègue du légendaire Secrétariat ; et bien sûr Alix, Joa, Alexandre, Lucas, Maria, Maria, Noé, Karolina, Chloé, Nicolas, Pauline, Marie et Killian. Merci également à tous les autres doctorants de l'IRCP ! Je n'oublie pas Clémence et notre futur projet de pote-rie, Hao-Tian et Léna pour leur bonne humeur.

Comment ne pas remercier tous mes précieux collègues du Palais de la Découverte. Merci à tous ceux avec qui j'ai pu échanger, discuter et rire entre deux médiations aux Étincelles. Merci à mes collègues du département de chimie, Sokunthéa, Sarah, Arnaud, Véronique, Claire, Ludovic et Frédérique de m'avoir offert cette opportunité de réaliser cette mission. J'ai su donner des paillettes dans le regard du grand public, et leur retour chaleureux a su me donner du baume au cœur. Merci à Olivier et à Noëlle d'avoir été mes incroyables mentors lors de la Semaine des jeunes chercheurs.

Merci, merci à tous mes amis qui ont été là pendant ma thèse. Merci à toi, Louise, pour tous ces moments d'escapades, de sorties de zone de confort, nos discussions toujours inspirantes et ton soutien. Merci à toi, Camille, pour toutes ces années de soutien qui remontent au banc du lycée, pour toujours me faire vivre des expériences que je n'aurais pas réalisées toute seule. Merci au trio Lili, Fifi et Didi pour leur bonne humeur ! Et surtout à toi, Lisa, pour ta gentillesse, toute ta douceur et la créativité que tu m'as apportée dans mes moments de faiblesse. Merci à toi, Paul, de m'avoir fait découvrir ta ville d'accueil à Gröningen !

Merci à la délégation danoise : Adèle, mon équipière talentueuse, créative et ingénieuse pour s'occuper des enceintes climatiques, et Morgane, mon éternelle sauveuse de Nano2, pour les moments de vadrouille que nous avons partagés toutes les trois. Grâce à vous, j'ai appris à ne pas avoir peur de voyager.

Merci également à Axel et Calogera pour tous ces instants passés ensemble, qui ont toujours su apporter un souffle d'élan dans mon quotidien. Merci à toi, Mathias, mon fidèle agent de renseignement, pour ta bonne humeur et ta gentillesse qui perdurent depuis le LAPA. Merci à toi, Mathie, ma fidèle coéquipière des cours sur le patrimoine en M2 et à nos moments au Hurling. Merci à mes amis de Polytech Laëtitia, Vlad, Gustavo, Kevin, Léa et Damien, dont j'ai pu assister à certaines de leurs soutenances de thèse ! Merci également à Marie-Christine et Jean-Régis pour leur chaleureux accueil et les moments passés à Toulouse. Vous avez été un refuge pendant mes dernières semaines intenses d'écriture.

C'est par un "remerciement par un abrazo" que je remercie tous mes amis du tango, avec qui je partage avec passion cette discipline, mais aussi les soirées passées à discuter du monde qui nous entoure : Muriel, Erik, Marie-Ange, Gregory, Nisrine, Killian, Adam, Anne, Maureen, Lei-Ya, Assil, Rayan, Nino, Ada, Sonia, Axel, Jérôme, Clémence, Damien, Philippe, Tibo, Mathilde, Mathilde, Baptiste, Mathias.

J'arrive à la fin de ces remerciements, et ma grande crainte est d'avoir oublié des personnes. Sache que je te remercie, toi que je n'ai pas citée mais dont le chemin à su rencontrer le mien.

Et enfin, une pensée sincère à mes parents, à mon frère et à ma sœur, Tony et Anne.

Table des matières

Remerciements	v
Glossaire	1
Introduction générale	1
Chapitre 1 : État de l'art	5
1 Généralités sur les compositions et la structure des verres silicatés	6
1.1 Définition d'un verre	6
1.2 Composition et structure des verres silicatés	7
1.3 Histoire succincte de l'évolution des compositions des verres silicatés	11
2 Altération chimique des verres silicatés du patrimoine	14
2.1 Les réactions chimiques du verre et de l'eau	15
2.1.1 Réaction de l'eau avec les atomes d'oxygène non-pontants	15
2.1.2 Hydrolyse du réseau silicaté	16
2.2 Altération en milieu immergé	16
2.2.1 Mécanismes et rôle de la couche d'altération	16
2.2.2 Cinétique globale avec les trois régimes	19
2.3 Altération en milieu atmosphérique	20
2.3.1 Généralités concernant la présence d'un film d'eau à la surface du verre en équilibre avec l'atmosphère	20
2.3.2 Manifestation macroscopique de l'altération en milieu atmosphérique . . .	22
2.4 État des connaissances sur les mécanismes de l'altération en milieu atmosphérique	23
2.4.1 Généralités sur les processus conduisant aux sels et au crizzling	23
2.4.2 Effet de la composition du verre sur les processus	25
2.4.3 Autres facteurs d'influence de l'altération atmosphérique des verres silicatés	32
2.4.3.1 L'humidité	32
2.4.3.2 La température	33
2.4.3.3 La pollution	36
3 Les stratégies de conservation des verres instables dans les musées	38
3.1 Les conditions atmosphériques de conservation	38
3.2 Les traitements appliqués aujourd'hui	39
3.3 Les traitements en cours d'étude	39
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes d'expérimentation	43
1 Les verres modèles étudiés	44
1.1 Choix des compositions	44
1.2 Préparation des échantillons	46
1.2.1 Coupons centimétriques	47
1.2.2 Poudres micrométriques	47

1.3	Mesure de la température de transition vitreuse (T _g) et de la densité	48
1.4	Conditionnement des échantillons	49
2	Tests de vieillissements accélérés artificiels	51
2.1	Préparation des échantillons	51
2.2	Altération artificielle accélérée	52
2.2.1	Altération en milieu atmosphérique en enceinte climatique (80 °C, 80% HR)	52
2.2.2	Altération en milieu immergé en étuve (80 °C)	53
2.3	Altération accélérée à basse température (35°C, 85% HR) en étuve	53
3	Méthodes de caractérisation des verres	55
3.1	Étude de l'état de surface des échantillons de verre	55
3.2	Détermination de la nature des sels présents à la surface des verres altérés	55
3.2.1	Étude par spectroscopie Raman	55
3.2.2	Par diffraction des rayons X (DRX)	56
3.3	Suivi de l'hydratation de la surface du verre lors de l'altération	57
3.3.1	Étude par IRTF-transmission	57
3.3.2	Étude par IRTF-ATR	57
3.4	Estimation de l'épaisseur de la couche d'altération	57
3.4.1	Utilisation du MEB pour les grandes épaisseurs (> 1.5 µm)	57
3.4.2	Utilisation du ToF-SIMS pour les épaisseurs faibles et intermédiaires (< 1 µm)	58
3.4.3	Tentatives d'observation directe des couches d'altération par cryo-MET	60
3.5	Estimation du taux d'hydratation de la couche altérée sur poudre	61
3.5.1	Étude par ATG	61
3.5.2	Étude par EDX et StrataGEM	62
3.6	Étude structurale du verre altéré	63
3.6.1	Étude par spectroscopie Raman	63
3.6.2	Étude par RMN du solide	64
3.7	Analyse de l'eau d'altération en milieu immergé par ICP-AES	64
Chapitre 3 : Influence des conditions environnementales d'altération		67
1	Effet de la présence d'un polluant atmosphérique acide	68
1.1	Altération en milieu neutre à 35 °C et 85 %HR	68
1.1.1	État de surface	68
1.1.2	Nature des sels	71
1.1.3	Évolution de la couche hydratée du verre	72
1.1.4	Image de la couche hydratée par cryo-MET	75
1.2	Altération en milieu acide à 35 °C et 85 %HR	78
1.2.1	État de surface	78
1.2.2	Nature des sels	81
1.2.3	Évolution de la couche hydratée du verre	82
1.3	Comparaison des couches hydratées obtenues en milieu neutre et acide	84
1.3.1	Suivi de l'hydratation par spectroscopie infrarouge	84
1.3.2	Structure de la couche hydratée par spectroscopie Raman	87
1.3.3	Profil de concentration de la couche hydratée	89
1.3.4	Discussion sur la comparaison des deux milieux atmosphériques	91
2	Étude comparative de l'altération en milieux immergé et atmosphérique	95
2.1	Altération en milieu atmosphérique à 80 °C et 80% HR	95

2.1.1	État de surface	96
2.1.2	Épaisseur de la couche hydratée par MEB	96
2.1.3	Analyse de la composition de la couche hydratée	98
2.2	Altération en milieu immergé à 80 °C	99
2.2.1	État de surface	99
2.2.2	Cinétique de dissolution du verre en eau initialement pure à 80 °C	100
2.2.3	Épaisseur de la couche hydratée par ToF-SIMS	101
2.3	Structure de la couche hydratée en milieu immergé et atmosphérique	102
2.3.1	Coupons altérés	102
2.3.1.1	Suivi de l'hydratation par spectroscopie IR	102
2.3.1.2	Structure de la couche silicatée hydratée	103
2.3.2	Poudres altérées	106
2.3.2.1	Taux d'hydratation par perte de masse d'eau	106
2.3.2.2	Suivi de l'hydratation par RMN ¹ H	107
2.3.2.3	Suivi de l'évolution structurale globale du verre altéré par RMN ²⁹ Si et RMN ²³ Na	109
3	Discussion	111
Chapitre 4 : Effet du rapport de concentration alcalin/alcalino-terreux sur la durabilité chimique des verres		116
1	Structure initiale des verres modèles en fonction du rapport alcalino-terreux/alcalin	117
1.1	Structure des verres modèles par spectroscopie vibrationnelle	117
1.1.1	Étude par spectroscopie Raman	117
1.1.2	Étude par spectroscopie FTIR-ATR	118
1.1.3	Etude par spectroscopie FTIR-TR	119
1.2	État structural par spectroscopie RMN ²⁹ Si du solide sur poudre	120
1.3	Profil de concentrations par ToF-SIMS	121
2	Altération en milieu immergé à 80 °C	123
2.1	Cinétique de dissolution	123
2.1.1	Compositions R = 0,4 et R = 0,6	126
2.1.2	Compositions R = 0,9 et R = 1,3	128
2.1.3	Petit bilan des cinétiques de dissolution	129
2.2	État de surface	129
2.3	Épaisseur de la couche hydratée	130
2.3.1	Première expérience d'altération : 2 semaines à 80 °C	130
2.3.2	Seconde expérience d'altération : 6 semaines à 80 °C	132
2.4	Évolution structurale de la couche hydratée suivie par spectroscopie vibrationnelle IR	135
2.4.1	Première expérience d'altération : 2 semaines à 80 °C	135
2.4.2	Deuxième expérience d'altération : 6 semaines 80 °C	137
2.4.3	Troisième expérience d'altération : 3 mois 80 °C	137
2.5	Perte de masse d'eau suivie par thermogravimétrie	137
2.6	Bilan intermédiaire	141
3	Altération en milieu atmosphérique à 80°C et 80%RH	143
3.1	État de surface	143
3.2	Épaisseur de la couche hydratée	144

3.2.1	Étude par MEB pour les compositions R = 0,4 et R = 0,6	144
3.2.2	Étude par ToF-SIMS pour les compositions R = 0,9 et R = 1,3	146
3.3	Évolution structurale de la couche hydratée	147
3.3.1	Étude par spectroscopie Raman	147
3.3.2	Étude par spectroscopie FTIR-TR	148
3.4	Quantification du taux d'hydratation	149
3.5	Bilan intermédiaire	150
4	Altération en milieu atmosphérique neutre à 35°C et 85%HR	152
4.1	Suivi de la perte de masse par ATG	152
4.2	Nature des sels suivie par DRX	154
4.3	Bilan intermédiaire	156
5	Altération en milieu atmosphérique acide à 35 °C et 85%HR	157
5.1	État de surface	157
5.2	Évolution de la couche hydratée	158
5.2.1	Suivi par spectrométrie FTIR-ATR	158
5.2.2	Profils de concentrations et épaisseur de la couche hydratée par ToF-SIMS	160
5.3	Bilan intermédiaire	162
6	Conclusion	163
Chapitre 5 : Effet du rinçage à l'eau sur la durabilité chimique de verre instable du patrimoine		167
1	Résumé en français de l'article	168
1.1	Impact de l'eau de rinçage sur la couche hydratée	169
1.2	Effet de l'eau de rinçage après remise en altération	169
<i>Article : Does Water Cleaning Mitigate Atmospheric Degradation of Unstable Heritage Glass ? An Experimental Study on Glass Models</i>		169
Chapitre 6 : Expérimentations à l'échelle du musée		199
1	Altération des verres modèles dans les vitrines	200
1.1	Préparation des échantillons	200
1.2	Choix des vitrines	202
1.3	Suivi et caractérisations	202
1.3.1	Données climatiques dans les vitrines	202
1.3.2	État de surface	203
1.3.3	Identification des sels sur le verre sodique	205
1.3.4	Épaisseur de la couche hydratée	206
1.4	Nettoyage à l'eau et réinstallation dans les vitrines	208
1.5	Bilan intermédiaire	208
2	Verres à jambe de la Renaissance XV^{ème}-XVI^{ème} siècles	210
2.1	Présentation des objets	210
2.2	Les traitements de nettoyage appliqués	211
2.2.1	Avis des restauratrices	214
2.3	Suivi et caractérisation	214
2.3.1	État de surface	214

2.3.2	Composition chimique élémentaire	217
2.3.3	La couche hydratée	217
2.4	Conclusion	218
	Conclusion générale	219
	Perspectives	221
	Annexe A : Classement des ions selon leur force de champ	223
	Annexe B : Élaboration du verre potassique	224
	Annexe C : Origine possible de la contamination à l'acide formique	226
	Annexe D : Tableau récapitulatif de tous les vieillissements réalisés durant la thèse	231
	Annexe E : Expériences à l'échelle du musée	233
	Annexe F : Résumé des épaisseurs des coupons altérés	240

Glossaire

- ATD : Analyse thermique différentielle
- ATG : Analyse thermogravimétrique
- BSE : Détecteur d'électrons rétro-diffusés
- DRX : Diffraction des rayons X
- EDX : Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie
- HETCOR : HÉTéronucléaires CORrélations
- HR : Humidité relative
- ICP-AES : Spectrométrie à plasma à couplage inductif
- IRTF-ATR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance totale atténuée
- IRTF-TR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par transmission
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- MET : Microscopie électronique en transmission
- ONP : Oxygène non pontant
- OP : Oxygène pontant
- PIGE : Émission de photon gamma induite par particules
- PIXE : Émission de photons X induite par particules
- RMN MAS : Résonance magnétique nucléaire à angle magique de rotation
- Tg : Température de transition vitreuse
- ToF-SIMS : Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol
-

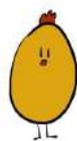


FIGURE 1 : Ce petit personnage au nom de Poulette fera quelques apparitions au cours de votre lecture.

Introduction générale

La composition des verres a beaucoup évolué à travers les siècles. Fabriqué à partir du IV^{ème} millénaire avant notre ère au Moyen Orient et largement diffusé à partir du I^{er} millénaire avant notre ère, le verre silicaté est un matériau qui a fasciné les femmes et les hommes pour la possibilité de le mettre en forme, de le colorer et, un peu plus tard, pour son caractère transparent. Les collections muséales regorgent aujourd'hui d'objets en verre provenant d'époques différentes. Qu'il s'agisse de vaisselle, de vitres et vitraux, de bijoux, de perles, de statuettes, d'incrustations, de céramiques glaçurées, d'émaux, de mosaïques, de luminaires ou encore de verre technique, ces artefacts témoignent de la diversité technique mise en œuvre par les artistes et artisan(e)s au cours de l'histoire. Ils ont subi des dégradations avec le temps, dans leur milieu de conservation qui est souvent un milieu d'enfouissement. Une partie de ces objets, cependant, n'a jamais été enfouie : il s'agit généralement d'objets d'art en verre ou émaillés, reconnus dès leur origine pour leur valeur artistique et précieusement conservés dans le milieu atmosphérique ambiant, pour être transmis à travers les générations. Ces objets ne sont pas tous égaux face à l'altération en milieu atmosphérique.

Selon les collections, 5 à 60% des œuvres présentent des signes physiques de dégradation, allant de la présence de sels blanchâtres à la surface jusqu'à la fissuration complète dans les cas les plus graves. Dans ces conditions de conservation (en atmosphère), la détérioration des verres est d'origine chimique : au contact de la vapeur d'eau, une dégradation progressive se manifeste à la surface de l'objet. La cause provient de la composition du verre. Certains objets, notamment produits à partir du Moyen Âge et de la Renaissance, présentent une instabilité chimique marquée, alors que des verres beaucoup plus anciens datant par exemple de l'époque romaine sont bien plus stables. Les différents événements historiques ont conduit les verriers à s'adapter suivant les lieux et les époques aux diverses matières premières à leur disposition et à modifier leurs recettes (utilisation de fondants potassiques au lieu de fondants sodiques par exemple). Parfois, ces changements étaient également motivés par des raisons esthétiques, comme la recherche d'une amélioration de la transparence et du caractère incolore des verres (réduction de la teneur en métaux de transition comme le fer) qui a conduit à utiliser de la silice et des fondants alcalins plus purs. Au bilan, les compositions les plus instables sont les compositions avec une faible teneur en alcalino-terreux par rapport aux alcalins, ou avec une faible teneur en silice. La durabilité chimique dépend toutefois de l'ensemble de la composition du verre et la relation durabilité-composition reste mal comprise, surtout dans le milieu atmosphérique qui a été encore peu étudié.

Face à ces problématiques de conservation, le XX^{ème} siècle a vu se développer un ensemble de traitements de restauration visant à protéger et à stabiliser les verres altérés. Ces traitements doivent aujourd'hui répondre à plusieurs critères établis par les conservateurs-restaurateurs : ils doivent être réversibles, non dangereux pour la santé, peu onéreux et être déposés en faible quantité. Les traitements utilisés incluent l'utilisation de différents solvants tels que l'eau, un mélange en volume d'eau et d'éthanol, de l'éthanol ou bien de l'eau légèrement acidifiée, afin de retirer les poussières et les sels de la surface. Cependant, il n'existe que très peu d'études de leur impact sur le long terme. Au cours des dernières décennies, la recherche a mis en évidence l'importance des conditions environnementales et de leurs variations (taux d'humidité, température, gaz environnants) sur la conservation des œuvres. Un verre de composition qualifiée de très durable peut en effet se dégrader significativement si les conditions de stockage sont inadéquates. Concernant les verres chimiquement instables, les conservatrices et conservateurs ont constaté

que l'altération se poursuivait malgré des conditions environnementales satisfaisantes. Une fois encore, la composition chimique du verre s'avère être le facteur déterminant. Si le contrôle de l'atmosphère constitue une stratégie efficace pour ralentir la cinétique d'altération, sa mise en œuvre demeure coûteuse et ne peut être généralisée à l'ensemble des musées.

Une compréhension fine des mécanismes d'altération est nécessaire afin de mieux prévoir la durabilité chimique des verres et concevoir des traitements efficaces. Les travaux en milieu atmosphérique sont assez récents, contrairement à ceux en milieu immergé qui existent depuis plusieurs décennies et s'inscrivent dans des problématiques industrielles et environnementales telles que le stockage des déchets nucléaires. Cependant, même pour cette dernière application, des études ont montré qu'une altération en phase vapeur est d'abord à l'œuvre au cours du stockage sur une longue durée avant que l'altération en phase liquide ne prenne place.

Les verres qui vont nous intéresser ici sont des verres chimiquement instables, à teneur normalement élevée en silice (entre 70 et 75 % molaire), mais riches en oxydes alcalins (18-20 % molaire) et pauvres en oxydes alcalino-terreux (en dessous de 10 % molaire). Nous n'étudierons pas l'autre famille de verres instables très représentée dans le patrimoine, à savoir les verres plus pauvres en silice (50-60 % molaire), très calciques et potassiques, qui correspondent à la composition des vitraux et qui ont été abondamment étudiés. Pour ces verres pauvres en oxydes alcalino-terreux qui nous intéressent, des travaux notables sur l'altération en milieu atmosphérique sont à citer, tels que les travaux de thèse de L. Robinet (2006), et au sein de notre équipe, les travaux de thèse de F. Alloteau (2017) et d'A. Serve (2023). Leur contribution a permis d'apporter des éléments mécanistiques significatifs sur l'altération en milieu atmosphérique. Le présent projet doctoral s'inscrit dans la poursuite de ces travaux : continuer à contribuer aux connaissances des mécanismes d'altération en milieu atmosphérique de ces verres, à travers une étude fine de l'effet de leur composition chimique. Il a également comme objectif d'apporter des éléments de réponse à l'échelle moléculaire sur l'impact à long terme du nettoyage à l'eau de la surface des objets altérés, comme traitement de conservation sur des verres instables.

Pour ce faire, notre étude repose principalement sur des expériences de vieillissement accéléré (contrôle du taux d'humidité (80-85 %) et de la température (35-80 °C)) sur une série d'échantillons de verres silicates alcalins et alcalino-terreux de rapport $R = \frac{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]}$ variable (de 0,4 à 1,3), et d'une composition instable sodique de rapport $R' = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]}$, avec $R' = 1$. Une caractérisation multi-échelle a été appliquée sur ces verres après altération : l'état de surface a été observé au moyen de différentes techniques de microscopies optique et électronique et l'évolution structurale du verre hydraté a été analysée par différentes méthodes de spectrométrie (IR, Raman, RMN), tandis que la DRX a été utilisée pour l'identification des phases cristallines néoformées. Des analyses de composition (EDX, analyse élémentaire), des profils de concentration par ToF-SIMS, ainsi que des analyses thermiques (ATG) ont également été réalisées.

Les expériences d'altération en milieu atmosphérique réalisées durant quelques jours à 80 °C et 80 % d'humidité relative (HR) ont également été comparées à celles réalisées en milieu immergé à 80 °C durant quelques semaines. Cela a apporté une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu dans ces deux milieux avec la mise en évidence des spécificités de l'altération en milieu atmosphérique. De plus, l'altération atmosphérique a été étudiée spécifiquement, à deux températures (35 °C ou 80 °C, 80-85 % HR), et en présence, ou non, d'un polluant acide. Ce polluant acide (l'acide formique) a été introduit de manière fortuite dans nos expériences au cours de la thèse, et nous l'avons ajouté à notre étude car les résultats étaient très intéressants. Cela nous a donc conduits à comparer deux conditions atmosphériques qui diffèrent par le pH neutre ou acide du film d'eau adsorbé à la surface du verre, et à comprendre la différence entre ces deux environnements.

Concernant les recherches sur le nettoyage à l'eau, des verres sodo-silicatés instables ont été

pré-altérés artificiellement (6/7 mois à 35 °C et 85% HR) avant d'être rincés à l'eau déminéralisée avant d'être remis en altération dans les mêmes conditions. Les échantillons ont été ponctuellement suivis par microscopie optique et spectroscopie infra-rouge. Enfin, une collaboration a été réalisée avec trois musées (le Louvre, le musée national de la Renaissance et le musée des Arts décoratifs) conduisant à l'installation d'échantillons de nos verres instables au sein de différentes vitrines et permettant ainsi une altération atmosphérique en conditions réelles. Ces échantillons ont été caractérisés par microscopes optique et électronique, Raman et ToF-SIMS. De plus, différents essais de traitements de nettoyage de surface ont été appliqués sur trois verres à jambe altérés de la période de la Renaissance exposés dans les vitrines du département des Objets d'art du Louvre. Des premiers tests de caractérisation non invasive ont été mis en place afin de suivre l'évolution de ces traitements sur le long terme. Ce travail collaboratif est le début d'un projet de longue durée et permet de mettre en lien les expériences en laboratoire et les problématiques de terrain rencontrées par les professionnels et professionnelles de la conservation-restauration.

Ce manuscrit se divise en six chapitres, avec les résultats décrits dans les chapitres 3, 4 et 5. La partie concernant les différentes études réalisées avec les musées est présentée au chapitre 6.

Le **chapitre 1** fournit un état de l'art sur le matériau verre (structure et composition), ainsi que l'état des connaissances sur les mécanismes chimiques de son altération en milieux immergés ou atmosphériques, et les stratégies de conservation mises aujourd'hui en place par les musées.

Le **chapitre 2** présente les échantillons préparés pour cette étude (compositions et élaboration des verres, préparation des échantillons pour les expériences d'altération et lavage), les dispositifs des différents vieillissements (milieux atmosphériques et immergés) et les méthodes d'analyse chimique et de caractérisation utilisées.

Le **chapitre 3** concerne l'effet de l'environnement sur l'altération d'un verre sodo-silicaté instable. Il met notamment en évidence l'impact de la présence d'acide formique sur l'altération en milieu atmosphérique à 35 °C et 85 % HR. Puis, il décrit la différence entre altération en milieu atmosphérique et en milieu immergé, cette fois à 80 °C.

Le **chapitre 4** montre l'effet du rapport de composition R sur la durabilité chimique du verre. Différentes conditions environnementales ont été appliquées sur ces échantillons (milieu atmosphérique acide/neutre, immergé, 80 °C ou 35 °C) et ont permis de montrer le rôle important des alcalino-terreux sur la stabilité du verre.

Le **chapitre 5** est un article sur l'effet du rinçage à l'eau comme traitement de conservation du verre sodo-silicaté instable pré-altéré. Les expériences réalisées et les résultats obtenus mettent en lumière l'impact immédiat et à long terme de l'eau de rinçage sur la couche altérée.

Le **chapitre 6** porte sur les expériences réalisées en musée. Il présente les résultats obtenus sur le vieillissement de nos échantillons au sein des vitrines ainsi que les tests de traitement effectués sur les verres à jambe de la Renaissance.

Chapitre 1 : État de l'art

Ce chapitre présente l'état de l'art existant aujourd'hui sur les verres silicatés, allant des généralités sur le matériau aux mécanismes d'altération avant de conclure sur les stratégies de conservation pratiquées par les conservateurs et restaurateurs pour les verres silicatés du patrimoine.

La première partie présente la structure et la composition des verres avec une section dédiée à un court historique de l'évolution des compositions.

La deuxième partie est consacrée à l'altération des verres silicatés, à la fois en milieu immergé et atmosphérique. Elle décrit les réactions chimiques en jeu entre l'eau et la surface du verre et les conséquences qui en résultent aux échelles microscopique et macroscopique. Par rapport aux objectifs de la thèse, plusieurs parties traitent des connaissances existantes autour de l'effet de la composition et de l'environnement (humidité, température et pollution) sur la durabilité chimique du verre. La dernière partie porte sur les méthodes de conservation préventive et curative (application de traitements) mises en œuvre au sein des musées par les restaurateurs et restauratrices.



1 Généralités sur les compositions et la structure des verres silicatés

1.1 Définition d'un verre

Demandez à une personne : "*Pour vous, c'est quoi un verre ?*", elle vous répondra probablement que c'est une *chose* pour boire ou bien une couleur (*et occasionnellement, idéalement, un matériau transparent qui laisse passer la lumière, fait en fondant du sable*)[†].

Dans cette toute première partie, nous allons substituer à cette définition courante la définition scientifique. Bien que les verres silicatés soient les plus communs, il existe toutes sortes d'autres types de verres aux compositions et propriétés diverses (verres d'oxydes (sodo-calciques, borosilicates, alumino-silicates...), verres métalliques, verres de chalcogénures, verres organiques, etc.) [1]. Au cours des XX^{ème} et XXI^{ème} siècles, une succession de définitions a été proposée pour le verre, en commençant par Zachariassen (1932) [2] qui émet l'hypothèse qu'un verre d'oxydes est constitué d'un réseau tridimensionnel non périodique, contrairement à un cristal, et présentant un ordre à grande distance. À partir de cette proposition, il établit un certain nombre de règles sur les symétries locales et les coordinences, que les oxydes purs doivent respecter pour former des réseaux vitreux. S'ensuit une définition par Tammann (1933)[3], puis Doremus (1974) [4], Wong et Angell (1976) [5], Mari (1976) [6], Zarzycki (1982) [7], Rao (2002) [8], Gustzow et Schmelzer (2013) [9], Varshneya (2012) [10, 11] et récemment Zanotto (2017) [12] : "*Le verre est un état de la matière non cristallin et sans équilibre qui semble solide à court terme mais qui se détend continuellement vers l'état liquide.*"



A ce jour, la proposition formulée par Zarzycki en 1982 [7] est utilisée comme définition générale du verre : **Le verre est un matériau solide non cristallisé, présentant un phénomène de transition vitreuse et présentant un ordre à courte distance** [13, 14].

Le diagramme 1.1, exprimant le volume/l'enthalpie en fonction de la température, est habituellement montré pour présenter la nature thermodynamique de l'état vitreux [1, 12, 15, 16]. Il présente la différence de formation d'un solide cristallisé par rapport à un solide vitreux (verre) de même composition. À très haute température, bien au-delà de la température de fusion, pour un composé à fusion congruente ou de liquidus notée T_L dans le cas plus général des mélanges plus ou moins complexes, la matière se trouve dans un état stable qui est l'état liquide.

Puis, lorsque la matière se refroidit, elle peut soit donner un cristal, soit un verre en fonction notamment de sa viscosité et du désordre chimique.

- Dans le cas de la formation de cristaux : En dessous de T_L , la matière se réarrange dans un état cristallin plus stable thermodynamiquement (formation de germes et croissance de ces derniers). La structure atomique obtenue est alors périodique et ordonnée à moyenne et longue distance. Comme nous le voyons dans la figure 1.1, la matière se contracte brutalement à T_L , conduisant à une réduction en volume.

[†]Réponses généralement données par le grand public à l'occasion de la fête de la science 2023 et durant les exposés *Une histoire de verres* présentés aux Étincelles du Palais de la Découverte (2024-2025).

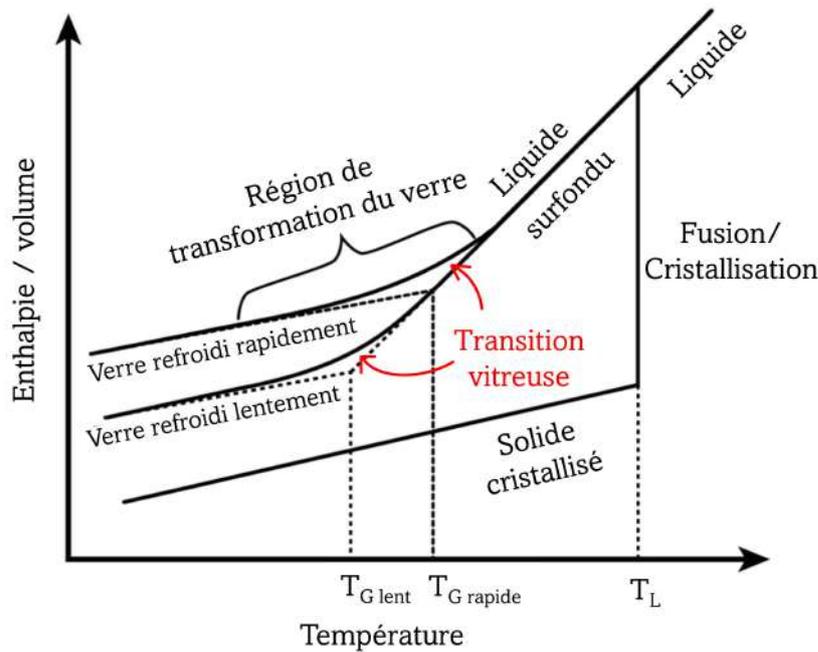


FIGURE 1.1 : Transition vitreuse illustrée par l'évolution du volume en fonction de la température, d'après [1]. Avec T_L la température du liquidus et T_G (refroidissement rapide ou lent), la température de transition vitreuse.

- Dans le cas de la formation d'un verre : En dessous de T_L , la matière passe de l'état liquide à celui de liquide surfondu. Ce dernier est un état métastable, un état d'équilibre suffisamment visqueux pour empêcher la cristallisation si la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide. Sa viscosité continue d'augmenter jusqu'à 10^{12} Pa.s lorsque la température atteint T_G , appelée température de transition vitreuse. À cette valeur, les mouvements configurationnels des atomes sont bloqués, ne laissant que les mouvements vibrationnels. La matière ne peut plus atteindre un état aussi stable que celui d'un cristal. Sa structure est alors désordonnée et le système est hors-équilibre du point de vue de la thermodynamique. Le verre présente ainsi des propriétés macroscopiques d'un solide et la structure d'un liquide, qui ne présente pas d'ordre à longue distance, c'est un liquide surfondu figé.

1.2 Composition et structure des verres silicatés

Une multitude de compositions existe pour fabriquer du verre et conduisant à des propriétés variées. Le manuscrit ci-présent se concentrera sur les verres silicatés alcalins et alcalino-terreux qui sont les plus courants dans les verres du patrimoine. Nous allons détailler les différents oxydes qui les composent.

Le réseau vitreux est bâti grâce à différents oxydes ayant des rôles particuliers dans la structure (figure 1.2). Les oxydes formant **les unités de base du réseau** sont appelés **formateurs de réseau**. Dans le cas des verres silicatés, ces unités de base sont les unités tétraédriques SiO_4 . En se connectant par les sommets, elles forment un réseau tridimensionnel relié par des liaisons Si – O partiellement covalentes (figure 1.2). Contrairement à un cristal, l'agencement de ces unités est désordonné comme montré sur les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) (figure 1.3) d'un verre de silice 2D déposé sur du graphène. Cette expérience a permis de confirmer par observation directe la théorie du réseau continu aléatoire de Zachariasen.

Deux tétraèdres sont connectés par des atomes d'oxygène appelés oxygènes pontants, notés OP. Ces OP relient deux tétraèdres via des liaisons ionocovalentes directionnelles. Dans le cas

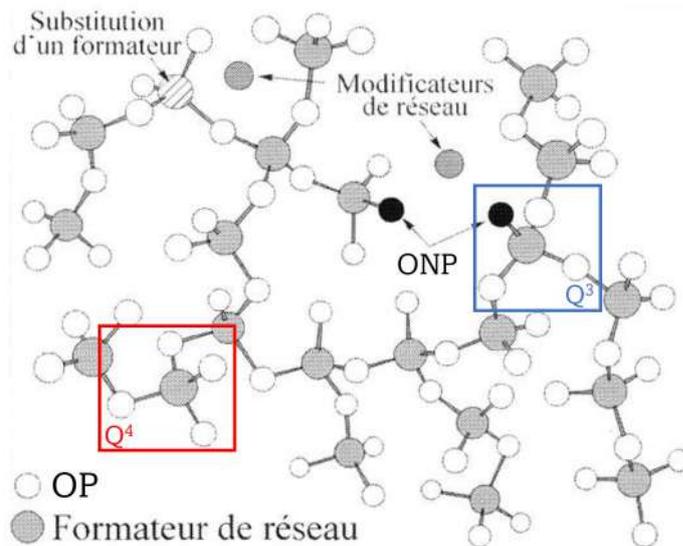


FIGURE 1.2 : Structure d'un verre d'oxydes constitué d'unités tétraédriques : oxyde formateur de réseau (gris) en présence d'oxyde modificateur qui crée des atomes d'oxygène non-pontants (ONP en noir). En blanc, les atomes d'oxygène pontants (OP) et en rayé les substituants d'un formateur de réseau. Des unités Q⁴ et Q³, décrivant l'agencement tétraédrique avec 0 ou 1 ONP, sont représentés par des encadrés en rouge et bleu respectivement. D'après [17].

contraire, ils sont dits non pontants (notés ONP pour oxygène non pontant).

Les ONP se forment en présence d'oxydes appelés **modificateurs de réseau (ou fondants)**. L'introduction de ces fondants permet d'abaisser la température élevée de fusion de la silice (1710 °C) tout en diminuant grandement la viscosité du liquide, ce qui facilite la mise en forme des objets en verre [18]. Cette catégorie de fondants est constituée d'oxydes tels que Na₂O, K₂O, CaO, MgO etc. Nous les noterons par la suite R₂O et R'O pour évoquer un oxyde alcalin et un oxyde alcalino-terreux respectivement, avec R et R' un cation. Ces oxydes sont basiques, au sens de Lewis, car le centre métallique R ou R' est faiblement chargé. Lors de la chauffe, ils réagissent avec la silice qui est un oxyde acide, pour former des espèces silicates alcalin alcalino-terreux qui vont constituer le verre au bout du processus de fusion et trempe. À l'échelle microscopique, l'oxygène associé à ces oxydes basiques attaque le centre Si de la silice, selon une réaction acide-base de Lewis, ce qui aboutit à la rupture des liaisons Si – O – Si et la formation de liaisons ioniques entre les atomes d'oxygène et le cation R ou R'*. Ces oxydes conduisent alors à la formation d'ONP (un pour chaque ion alcalin et deux pour chaque ion alcalino-terreux). Plus leur concentration est importante au sein du réseau de silice, plus la concentration en ONP augmente, conduisant à dépolymériser le réseau vitreux.

Enfin, il existe un dernier type d'oxydes qui ont un rôle **intermédiaire**. Ils peuvent, suivant la composition globale des verres, être formateurs de réseau ou modificateurs de réseau. C'est le cas de l'oxyde d'aluminium Al₂O₃, qui forme des unités AlO₄⁻ insérées dans le réseau silicaté lorsqu'il y a un excès d'oxydes alcalins par exemple. Cet oxyde joue alors le rôle de formateur et les cations R et R' ont un rôle de compensateurs de charge. L'oxygène des liaisons Si – O – Al étant considéré pontant, la concentration en ONP est réduite, le réseau se polymérise et la viscosité du liquide augmente lorsque la teneur en Al₂O₃ croît.

La structure du verre la plus commune aujourd'hui décrite est celle basée sur le modèle proposé par Warre-Biscoe [21] en 1938, à savoir le modèle **du réseau continu aléatoire (conti-**

*La polarisation de l'oxygène dans la liaison ionique dépend de la force de champ des cations expliquée dans le paragraphe suivant

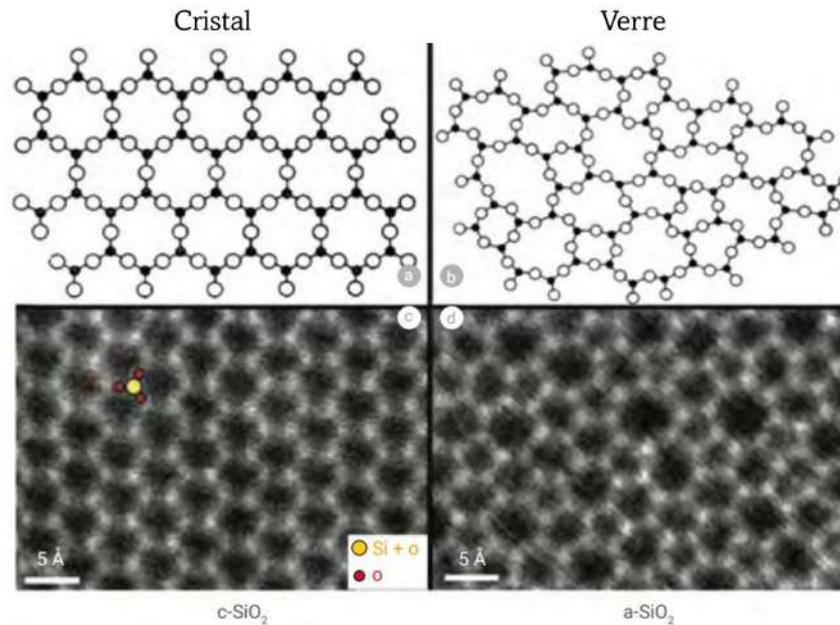


FIGURE 1.3 : **Modèle du réseau aléatoire continu (CRN)** : Représentations schématiques de la structure d'un cristal (a) et d'un verre (b) selon le modèle proposé par Zachariasen [2] pour la silice. Images à résolution atomique en 2D d'un cristal (c) et d'un verre (d) de silice obtenues par MET. D'après [19, 20].

nuous random network CRN). Selon eux, les cations R et R' sont répartis aléatoirement et de manière homogène dans les espaces libres laissés dans le réseau vitreux dépolymérisé. Cependant, cette répartition aléatoire est remise en question lorsque des analyses par absorption des rayons X ont mis en évidence un ordre à courte distance autour de ces cations. Cela a amené à proposer le modèle du **réseau aléatoire modifié (modified random network MRN)** en 1985 [22]. Des domaines riches en silice et des domaines riches en cations modificateurs sont présents, et l'existence de canaux bidimensionnels (ou clusters) riches en ONP permet la conduction ionique des cations R au sein du réseau (figure 1.4-a).

Enfin, si ces études par faisceaux de rayons X ont permis de proposer le modèle MRN, elles n'ont pas permis de différencier les variations des distances Na – O entre des ONP et des OP. Des études plus récentes menées sur des verres aluminosilicatés et silicatés par RMN MAS ^{23}Na et RMN 3QHECTOR [24] ont montré qu'en fonction de la composition et du degré de polymérisation du réseau silicaté, les cations Na^+ peuvent préférentiellement être entourés majoritairement de ONP, ou bien de ONP et de OP ou bien principalement de OP [24]. Dans une étude encore plus récente sur les verres binaires de silicate de sodium, Lee et Lee [23] ont proposé le **modèle du réseau aléatoire perturbé (perturbed random network (PRN))** qui est un mélange des deux modèles CRN et MRN (figure 1.4-b). La présence de canaux permet toujours d'expliquer la conduction ionique des cations au sein du réseau. Cependant, cette étude met en évidence l'existence d'une proportion non négligeable de liaisons entre les OP et les cations Na^+ contrairement au modèle MRN.

Les modèles représentant la structure du réseau vitreux sont toujours discutés en fonction des informations données par les différentes méthodes de caractérisation. La spectroscopie RMN permet de distinguer la proportion de cations liés à des ONP et OP, mais aussi de décrire les différents degrés de polymérisation du réseau [24, 25]. Il est également possible de l'observer de manière qualitative par spectroscopie Raman [15]. La polymérisation du réseau silicaté est décrite par la distribution des unités SiO_4 notée Q^n , où n est le nombre d'OP, compris entre 0 et 4, dans l'unité SiO_4 . Elle permet de décrire ces agencements de tétraèdres : une unité SiO_4 complètement polymérisée dans un réseau silicaté par quatre OP s'écrira Q^4 et un site

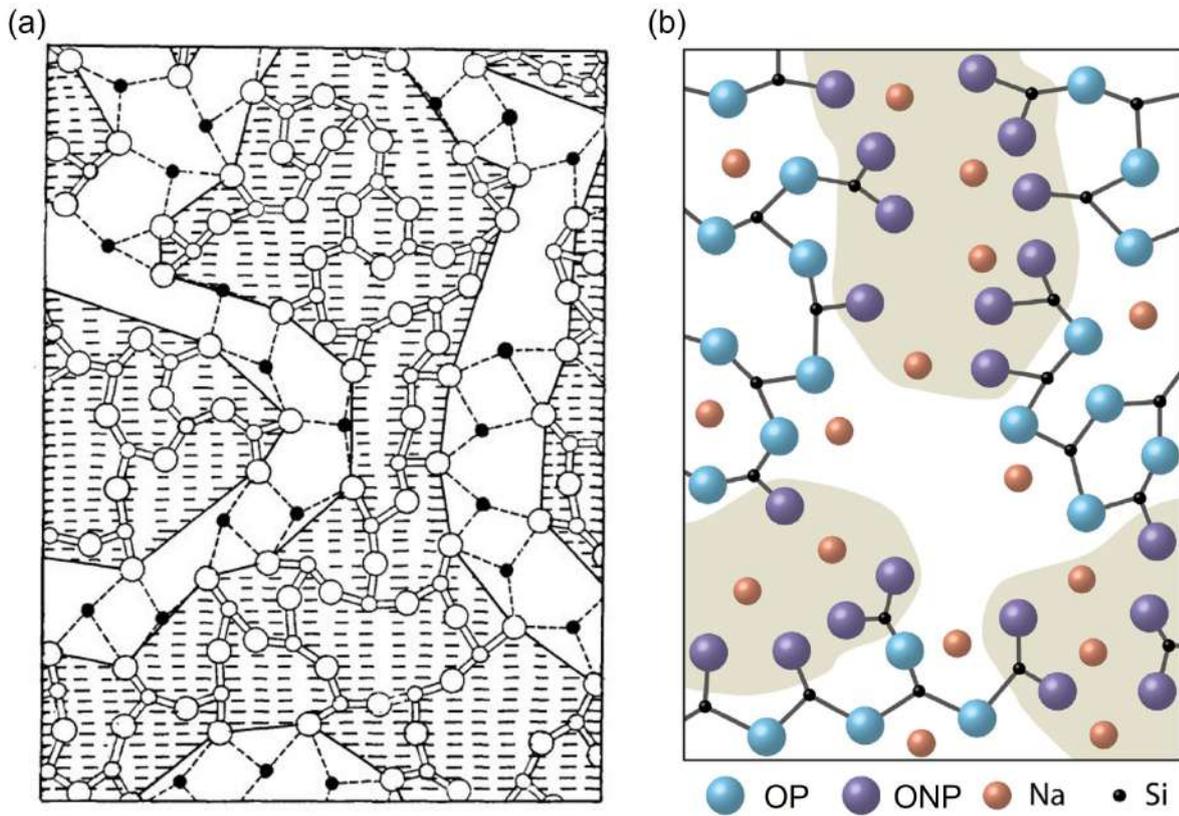


FIGURE 1.4 : **Représentations du réseau silicaté.** (a) **Modèle du réseau aléatoire modifié (MRN)** : Représentation du modèle proposé par Greaves pour les verres de silicates alcalins. La partie grisée représente la région des oxydes formateurs riche en OP (rond blanc) et les canaux blancs, la région des oxydes modificateurs riche en ONP (en rond noir). Ce modèle permet de représenter la diffusion des cations alcalins au sein du réseau [22]. (b) **Modèle du réseau aléatoire perturbé (PRN)** : Représentation proposée par Lee et Lee. Les cations Na^+ représentés en rond rouge peuvent se placer dans des régions riches en ONP (rond violet) ou bien près des OP (rond bleu). Les canaux constitués d'ONP du modèle MRN sont toujours présents, favorisés par la formation de clusters de cations (en gris) [23].

isolé du réseau se notera Q^0 . Dans le modèle CRN, la variation de la distribution des Q^n dépend linéairement de la concentration en oxydes R_2O et RO au sein de la structure. Cela est représenté à la figure 1.5, qui est un modèle de distribution binaire, où seuls 2 types d'unités Q^n coexistent. Plus la teneur molaire en oxydes alcalins et alcalino-terreux est grande, plus n moyen devient petit.

Le degré de polymérisation du réseau silicaté peut être caractérisé par le rapport entre la concentration molaire en ONP et en oxydes formateurs de réseau notés T .

$$\frac{ONP}{T} = \frac{2 \times (Na_2O + K_2O + CaO + MgO - Al_2O_3)}{SiO_2 + 2 \times Al_2O_3}$$

Dans cette équation, le nombre d'ONP est calculé en retranchant au nombre total des oxydes alcalins et alcalino-terreux, la part de ceux-ci qui intervient pour former les unités AlO_4^- et compenser leur charge. Pour une mole d' Al_2O_3 , il faut en effet une mole d'oxyde R_2O ou RO pour former ces unités. Concernant le dénominateur de l'équation, il représente le nombre total de moles d'espèces en site tétraédrique du réseau vitreux. C'est à dire le nombre de moles de tétraèdres SiO_4 (c'est le nombre de moles de SiO_2) et le nombre de moles de tétraèdres AlO_4^- (c'est à dire 2 fois le nombre de moles de Al_2O_3) si on fait l'hypothèse qu'il s'agit d'une composition peralcaline (excès d'oxydes alcalins et alcalino-terreux par rapport à Al_2O_3).

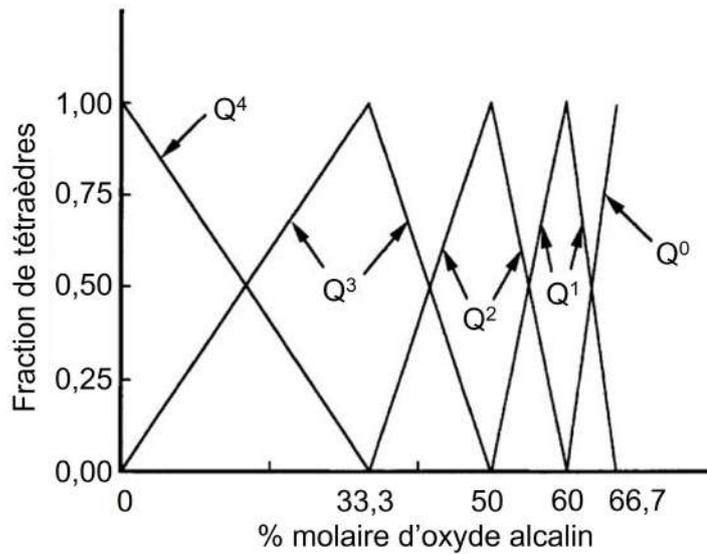


FIGURE 1.5 : Effet de la concentration en oxydes alcalins sur la concentration relative théorique exprimée en pourcentage molaire des unités Q^n , avec $0 \leq n \leq 4$ dans les verres de silicates alcalins (modèle de distribution binaire). D'après [1].

Les notions de forces de champs sont importantes à la compréhension de la structure du verre. Cette partie est détaillée en annexe A.

1.3 Histoire succincte de l'évolution des compositions des verres silicatés

"To understand science, it is necessary to know its history" Auguste Comte, 1831

Bien avant qu'il ne sache en fabriquer, l'être humain utilisait des formes naturelles de verre, telles que l'obsidienne d'origine volcanique. D'autres processus géologiques ou atmosphériques peuvent également générer du verre, comme les impacts de météorites (impactites et tectites) ou les décharges de foudre sur un sol siliceux (fulgurites) [26, 27]. Par ailleurs, certaines formes de vie sont également capables de produire des structures vitreuses, à l'image des éponges de verre ou des diatomées [28].

La production anthropique du verre s'est principalement développée au Proche-Orient et en Europe. Quelques vestiges (perles) ont été découverts sur le continent asiatique (Japon, Chine, Inde) au cours du I^{er} millénaire avant notre ère, mais le verre n'a véritablement gagné en popularité dans ces régions qu'à partir du XX^{ème} siècle. Il n'était pas présent en Afrique subsaharienne, en Océanie, dans le Pacifique, ni sur le continent américain, ni en Asie centrale et du Sud-Est [29]. L'histoire suivante se concentrera donc principalement sur les zones géographiques de l'Europe et du Proche-Orient.

Les plus anciennes traces de verre fabriquées par l'homme sont attestées autour du IV^{ème} millénaire av. J.-C., sous forme de perles, billes, faïences partiellement vitrifiées ou bien sur des céramiques sous forme de fine glaçure. C'est à partir du II^{ème} millénaire av. J.-C. que l'ère verrière débute en Mésopotamie, en Égypte et en Syrie [30, 31]. Le verre est alors fabriqué à partir de sable et de fondants riches en Na_2O . Ces derniers proviennent tout d'abord de cendres de plantes marines avant d'être progressivement remplacés à partir du I^{er} millénaire par un minéral, le natron, dont la production est principalement égyptienne, dans la région du Wadi Natrum [31, 32, 33] (figures 1.6 et 1.7). Aux II^{ème} et I^{er} siècles av. J.-C., la production de verre au natron prospère. C'est à cette époque que les verriers syriens inventent la canne à souffler,

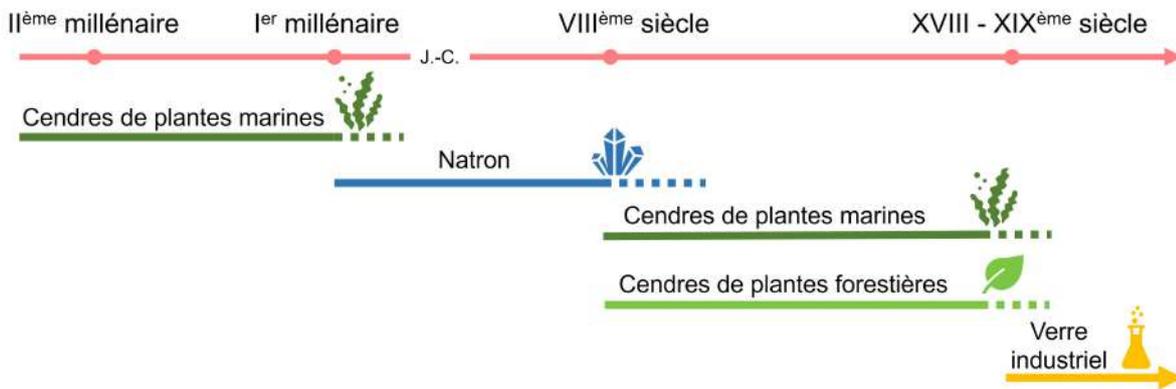


FIGURE 1.6 : Chronologie des différents fondants majoritaires à travers l'histoire, à partir du II^{ème} millénaire jusqu'à aujourd'hui.

facilitant la mise en forme du verre par insufflation d'air. Le philosophe grec Pline l'Ancien décrit sa fabrication dans *L'Histoire naturelle* et rapporte une légende où des marchands de natron auraient découvert le verre en chauffant du natron sur le sable des berges du Bélus [34]. Bien que mythique, cette histoire contient une part de vérité : les Romains utilisaient du verre fabriqué à partir de ce sable et du natron issu d'ateliers primaires en Égypte et Mésopotamie, avant son acheminement vers des ateliers secondaires disséminés en Europe. Ce verre acheminé était fondu et transformé en divers objets (luminaires, vaisselle, parures, etc.). À ce jour, aucun atelier primaire de l'époque Romaine n'a été découvert en Europe. C'est également durant cette période que les premiers émaux (une couche de verre déposée sur une surface métallique) apparaissent.

Autour des VII^{ème}-IX^{ème} siècles, le natron est progressivement abandonné pour les cendres de plantes marines. Les raisons de ce changement restent aujourd'hui un mystère. Certains évoquent des raisons politiques, notamment l'instabilité qui s'était installée en Égypte et qui aurait conduit à interrompre tout trafic marchand au port d'Alexandrie. D'autres pensent à une divergence entre la production et la demande du natron ou bien à des changements environnementaux qui auraient pu impacter l'exploitation de ce minerai [35, 36, 37]. Les ateliers en Europe, privés de matière première, doivent donc produire leur propre verre à partir du VII^{ème}-IX^{ème} siècle. Le nord de l'Europe fabrique alors des verres potassiques (K_2O) issus de cendres de plantes forestières (hêtre, fougère, etc.) [38, 39, 40, 41] mais également des verres de compositions mixtes (Na_2O-K_2O) issus de recyclage de verre romain. Ce dernier était connu et utilisé dès l'époque mérovingienne (V^{ème}-VIII^{ème} siècles) [42, 43] (figure 1.7). Le début du XII^{ème} siècle marque également l'essor des vitraux, de compositions principalement calco-potassique (K,Ca) et colorés par des oxydes métalliques. Cette innovation permet de décorer les édifices religieux avec des vitres colorées représentant des scènes et des symboles religieux. La production de vitraux est particulièrement importante au Moyen-Âge, du XII^{ème} au XIV^{ème} siècle et jusqu'à la Renaissance, avant de connaître un regain d'intérêt au XIX^{ème} avec le mouvement de l'Art nouveau.

Le sud de l'Europe fabrique quant à lui des verres sodiques (Na_2O) à partir de cendres de plantes marines [32, 44]. Venise, en Italie, devient un berceau de la production de verre entre le XIII^{ème} siècle jusqu'au XVII^{ème} siècle, avec notamment le verre Cristallo, obtenu par purification de la matière première et très prisé pour son caractère incolore. Cependant, ces verres sont connus pour leur faible durabilité chimique face à l'eau et dans le temps et présentent aujourd'hui d'importants signes physiques et chimiques d'altération [45, 46, 47, 48]. Les vitraux des périodes du XII^{ème} et XIII^{ème} siècle dans cette région sont principalement calco-potassiques car ils sont importés du nord, avant d'adopter une composition sodique à partir du XIV^{ème} siècle (à l'exception du verre rouge) [29]. Concernant l'art de l'émaillerie, nous pouvons citer par exemple les émaux de Limoges produits à la fin du XV^{ème} siècle et reconnus pour leur

sophistication technique et esthétique. Les compositions sont principalement sodiques, mais une production entre 1480 et 1530 présente une composition mixte entre potassium et sodium. Cette évolution résulte de l'ajout de potasse et de la purification des matières premières dans la recette visant à améliorer la brillance au détriment de la durabilité chimique du verre [49].

La composition sodique prédominera sur la potassique à partir du XVIII^{ème} dans toute l'Europe [44]. Au cours des XVII^{ème}-XIX^{ème} siècles, les scientifiques se penchent sur le lien entre propriétés optiques et composition du verre. De ces recherches découlent de nouvelles compositions de verre telles que les verres au plomb et les borosilicates [30]. À partir du XIX^{ème} siècle, l'apport de Na₂O se fait de manière synthétique à partir du procédé Solvay (1861), permettant d'obtenir du carbonate de sodium $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$.

Ce procédé permet de substituer définitivement les cendres de plantes, et son développement industriel rend le verre moins coûteux et plus accessible au public.



FIGURE 1.7 : Photographies illustrant une sélection non exhaustive de différents objets en verre à travers l'histoire.

2 Altération chimique des verres silicatés du patrimoine

Dans la pensée commune, le verre silicaté est un matériau qui semble être éternel et ne peut pas se dégrader. Cependant, en fonction de sa composition, ce dernier peut réagir plus ou moins fortement avec l'eau. L'étude de l'altération présente un intérêt pour un grand nombre d'applications, allant du monde industriel (verre de confinement, vitrage, flaconnage pharmaceutique, conditionnement alimentaire [50, 51, 52, 53] à celui du patrimoine (objets d'art comportant du verre, verre archéologique, vitraux) [25, 49, 54, 55, 56, 57, 58, 59]. Il sera important de distinguer le milieu immergé/enfoui ($HR^{\dagger} = 100\%$) du milieu atmosphérique ($HR < 100\%$). Bien que les réactions élémentaires soient les mêmes, les phénoménologies physiques et chimiques sont différentes.



Les conservateurs-restaurateurs sont confrontés aux problèmes de conservation d'objets en verre ou partiellement vitreux au sein des musées [60, 61]. En fonction de leur milieu de découverte (enfoui dans la terre, dans un milieu aqueux ou bien resté à l'air libre), les différents verres exposés dans les musées présentent des signes d'altération variables (iridescence, opacification, sels, fractures, etc.) que nous détaillerons dans les paragraphes suivants[‡]. Selon les collections, de 5 à 60% des objets d'art en verre des musées européens montreraient des signes physiques et chimiques d'altération plus ou moins graves : apparition de sels en surface et fractures (phénomène appelé *crizzling*) [50, 62]. Cela est principalement dû à leur composition riche en alcalins : ces verres deviennent très réactifs chimiquement à l'eau, ce qui conduit à la formation d'une pellicule hydratée en surface [63, 64]. Cependant, la teneur en alcalins n'est pas le seul facteur d'instabilité vis-à-vis de l'eau : certaines compositions moins riches en alcalins sont pourtant moins durables que d'autres plus riches en alcalins [65].

Nous allons présenter l'état de l'art des mécanismes d'altération des verres d'abord en milieu

[†]Humidité relative

[‡]Chapitre 1, paragraphes 2.2 et 2.3

immergé puis en milieu atmosphérique.

2.1 Les réactions chimiques du verre et de l'eau

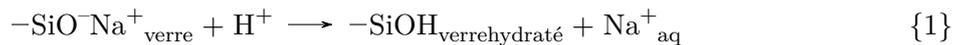
Les verres silicatés subissent plusieurs réactions chimiques de cinétiques différentes au contact d'eau (en solution aqueuse ou bien sous forme de vapeur) d'une solution aqueuse. Deux réactions élémentaires sont en jeu :

- Une réaction acido-basique, au sens de Brønsted, entre l'eau (donneur d'ions H^+) et les ONP du verre (capteurs d'ions H^+) qui, à grande échelle, conduit à la lixiviation des ions alcalins vers la surface du verre [66].
- Une réaction d'hydrolyse du réseau silicaté (coupure de liaisons $Si - O - Si$) qui, à grande échelle, conduit à la dissolution du verre dans le cas du milieu immergé [67].

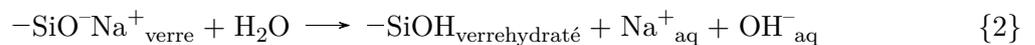
2.1.1 Réaction de l'eau avec les atomes d'oxygène non-pontants

Cette première réaction est cinétiquement dominante en solution à $pH < 9$. Elle est peu activée thermiquement et est concomitante au processus d'hydratation du verre, conduisant à la formation d'un verre hydraté. Les produits de réaction dépendent du pH (acide ou neutre) de la solution aqueuse d'altération comme vu d'après les équations bilans 1 et 2.

En milieu acide ($pH < 7$), cette réaction se manifeste par un échange rapide entre H^+ ou H_3O^+ et Na^+ qui garantit l'électroneutralité. Cette réaction est appelée échange ionique ou interdiffusion. Elle est cinétiquement contrôlée par la diffusion des ions H^+ ou H_3O^+ jusqu'au verre sain et la diffusion inverse des ions Na^+ vers la surface (réaction 1). Ce modèle d'interdiffusion sera nuancé par la possibilité d'une dissociation partielle et non pas totale des sites $Si - O - Na$ [68, 69].



En milieu neutre ($pH \approx 7$), cette réaction correspond à la dissociation de l'eau moléculaire (acide) sur l'ONP (basique) conduisant à la formation de groupes silanols $Si-OH$ et des ions Na^+ et OH^- (réaction 2).



Ces réactions acido-basiques entre les ONP et l'eau (réactions 1 et 2) conduisent à la protonation des ONP, formant des silanols. Cette formation s'accompagne d'un appauvrissement du verre hydraté en alcalins, car ces derniers sont solubles dans l'eau et diffusent vers la surface sous l'effet du gradient de concentration.

En milieu immergé, ces réactions conduisent à l'échelle macroscopique à la lixiviation des alcalins. Les alcalino-terreux, quant à eux, sont moins solubles que les espèces alcalines. Ils restent généralement présents dans le gel d'altération, soit sous forme précipitée ou bien peut-être encore liés aux ONP. Cette réaction de dissociation acido-basique a pour conséquence une élévation du pH de la solution aqueuse d'altération lorsque celle-ci n'est pas renouvelée. En milieu acide, les protons sont consommés tandis qu'en milieu neutre, les ions hydroxydes sont formés. Ces réactions sont cinétiquement limitées par la diffusion, leur avancement est donc proportionnel à \sqrt{t} ce que nous discuterons au paragraphe 2.2.1 suivant .

2.1.2 Hydrolyse du réseau silicaté

Dans la partie la plus ancienne de la zone d'interdiffusion, se produit la réaction d'hydrolyse du réseau silicaté (réaction 3). Celle-ci est plus lente que la réaction acido-basique et est thermiquement activée. Partant d'une unité SiO_4 Q^4 , quatre étapes d'hydrolyse aboutissent à la libération de l'acide silicique en solution.



En milieu acide ou neutre (domaine de pH entre 2 et 9), l'acide silicique existe dans sa forme neutre $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ce domaine correspond donc à un minimum de solubilité du réseau silicaté. En dessous de pH 2 ou au-dessus de pH 9,8, les formes cationiques ou anioniques de l'acide silicique commencent à prédominer, ce qui rend le réseau silicaté beaucoup plus soluble.

La barrière d'activation E_a de cette réaction d'hydrolyse est plus forte que pour la réaction acido-basique (réactions 1, 2) car elle doit passer par la formation d'un complexe activé formé d'un atome de Si de coordinence 5. Cependant, en milieu basique, E_a est abaissée car OH^- est une espèce anionique plus nucléophile que l'eau. La vitesse d'hydrolyse, caractérisée par la constante $k = k_0 \cdot \exp\frac{-E_a}{R.T}$, devient alors plus grande. L'ion hydroxyde est régénéré lors de la formation des silanols, lui conférant un caractère catalytique (réactions 4 et 5).



La réaction opposée à l'hydrolyse 4 est appelée réaction de condensation et se produit lorsque la concentration en Si dissous augmente. L'hydrolyse et la condensation sont responsables de l'évolution de la porosité de la pellicule hydratée qui sera détaillée dans le paragraphe suivant.

2.2 Altération en milieu immergé

Dans le paragraphe précédent, nous avons défini les deux principales réactions élémentaires qui surviennent au contact de l'eau. À travers une série de mécanismes internes, le verre se transforme à la surface pour former soit un gel hydraté si l'altération est en milieu immergé, soit une pellicule hydratée pour le cas atmosphérique. Nous débutons cette partie par la présentation du milieu immergé qui est bien documenté, en particulier grâce aux recherches sur la durabilité des verres pour le confinement des déchets nucléaires [70, 71].

Nous considérons un milieu immergé lorsque le verre est en contact avec de l'eau liquide ou bien lorsque l'humidité relative est saturée à 100%. Cela peut être le cas des verres enfouis dans un sol humide. Ces verres altérés présentent des signes typiques d'une telle dégradation : des encroûtements à la surface ou bien des iridescences et une microstructure lamellaire de la couche d'altération [58, 72, 73, 74] visibles sur les figures 2.1-A et 2.1-B.

2.2.1 Mécanismes et rôle de la couche d'altération

Dans ce paragraphe, nous nous basons sur le schéma 2.2 afin de décrire le mécanisme d'altération en milieu immergé. Pour cela, la lecture de cette figure doit se faire de droite à gauche, en partant du verre sain (vert) au gel d'altération (gris) présent à l'interface avec la solution d'altération (bleu).

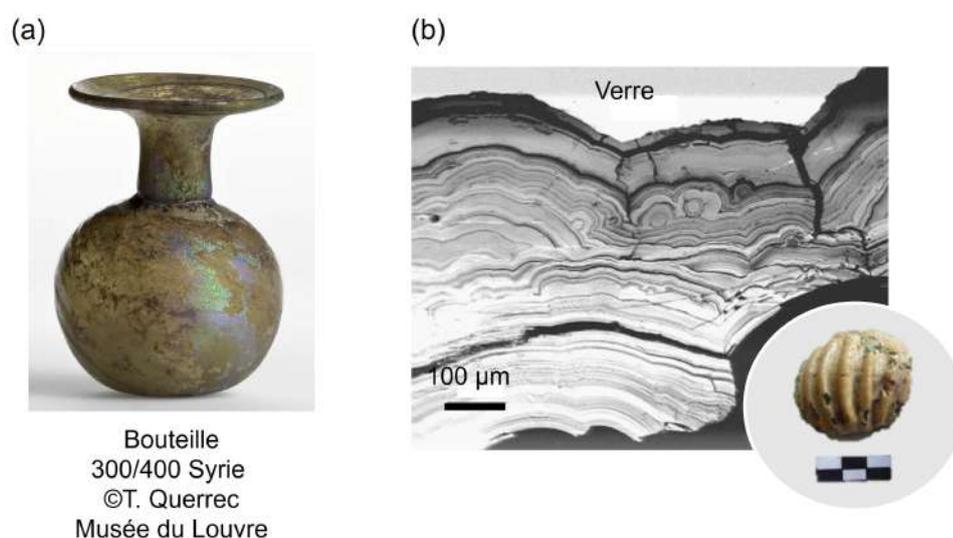


FIGURE 2.1 : Exemples de verres altérés en milieu immergé. (a) Bouteille, 300-400 ap. J.-C., Syrie présentant des iridescence ©T.Querrec, Musée du Louvre. (b) Fragment de verre présentant une croûte à la surface. Une tranche polie d'un verre de cette morphologie a été analysée par MEB-BSE, montrant la présence de feuillets [74].

A l'interface avec le verre sain se trouve une zone de transition où ont lieu les réactions acido-basiques (ou échange ionique) entre l'eau, les protons et les alcalins (réaction 2.2-A et réaction 2 du paragraphe précédent). Cette réaction se produit grâce à la pénétration de l'eau dans le verre par hydratation. A l'échelle macroscopique, elle induit la lixiviation des espèces alcalines.

À l'interface avec la solution aqueuse se trouve un gel hydraté et poreux, produit par les réactions d'hydrolyse et de condensation du réseau silicaté (réaction 2.2-B et réaction 3 du paragraphe précédent). Avec l'augmentation de la teneur en Si dissous et de la concentration en silanols dans le gel, la réaction inverse à l'hydrolyse se produit (condensation).

- En milieu renouvelé, la réaction d'hydrolyse est grandement favorisée car il n'y a pas d'accumulation de $\text{Si}(\text{OH})_4$ (réaction 3). Ainsi, la réaction de condensation n'a pas lieu et ne permet pas la densification du gel.
- En milieu non renouvelé (aussi appelé confiné/statique), les $\text{Si}(\text{OH})_4$ s'accumulent graduellement jusqu'à atteindre une saturation en équilibre avec la forme précipitée dominante de la silice dans les conditions de l'altération, notée ici SiO_2 pour simplifier (réaction 6).



Près de l'équilibre de saturation, les réactions d'hydrolyse et de condensation se produisent à la même vitesse et conduisent à un mûrissement de la porosité du gel jusqu'à atteindre une imperméabilité pouvant être quasi-totale. L'eau pénètre alors difficilement au fur et à mesure que la teneur en Si dans le gel augmente (Figure 2.2-a). Ce mécanisme est modélisé par simulation de Monte Carlo (figure 2.2-b) : le gel se densifie avec l'augmentation de la teneur en Si dissous. Au bout d'un moment, la partie du gel la plus dense peut agir comme une barrière contre la diffusion des espèces (eau, alcalins...) entre le verre et la solution. Ce gel bloque cinétiquement le processus de la dissolution en la ralentissant très fortement. On parle alors de passivation.

Lorsque nous avons posé les différentes équations des réactions élémentaires au paragraphe précédent, nous avons évoqué leurs cinétiques de réaction. Pour rappel, les réactions acido-

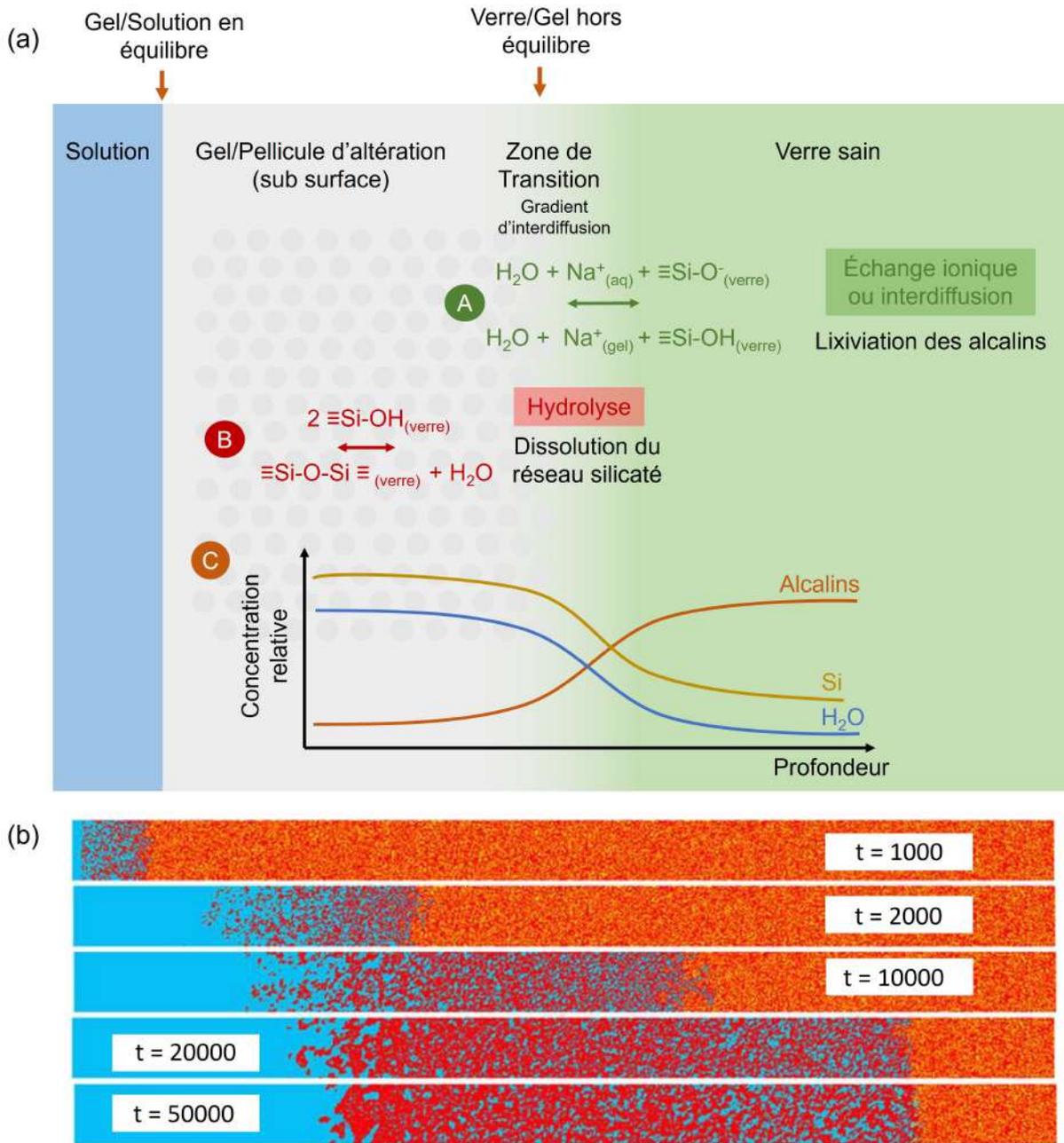


FIGURE 2.2 : Mécanisme d'altération du verre en milieu immergé. (a) Schéma du mécanisme : **A**- Réaction entre l'eau et les ONP **B**- Réaction d'hydrolyse du réseau silicaté **C**- Évolution relative de la teneur en Si, H₂O et alcalins. (b) Simulation Monte Carlo : Formation progressive d'une couche d'altération par maturation du gel, conduisant à sa densification [75] - Schéma réalisé à partir de [76].

basiques 1 et 2, conduisant à la lixiviation des espèces alcalines, ont leur avancement proportionnel à \sqrt{t} et la réaction d'hydrolyse 4 a son avancement proportionnel à t . Pour discuter des cinétiques de relâchement des différentes espèces présentes dans le verre, nous allons nous appuyer sur les figures 2.3-A et 2.3-B.

Les réactions acido-basiques 1 et 2 sont limitées par la diffusion de l'eau, des protons et des OH⁻ dans le verre à cause d'une faible barrière d'énergie d'activation E_a . Leur relâchement est donc rapide dans le premier stade de l'altération. À cause du passage préférentiel des alcalins en solution, on dit que la dissolution est incongruente. En parallèle, le passage en solution des espèces de l'acide silicique, notées Si, suit une cinétique très lente en t . Puis, à un temps noté

t_L sur la figure 2.3-B, la cinétique en \sqrt{t} rejoint celle en t : les espèces Na et Si partent à la même vitesse. Dans ce deuxième stade de l'altération, la dissolution devient alors congruente. Sur la figure 2.3-A, nous remarquons que les alcalins et les espèces Si n'ont pas la même vitesse de relâchement dans ce régime linéaire. Cela vient de l'existence de la réaction inverse pour Si (la condensation), qui n'existe pas pour les alcalins. Concernant le calcium, contrairement à Na, celui-ci reprécipite dans le gel sans se diluer dans la solution. Cela est visible par le plateau de saturation atteint par la courbe en cyan sur la figure 2.3-A.

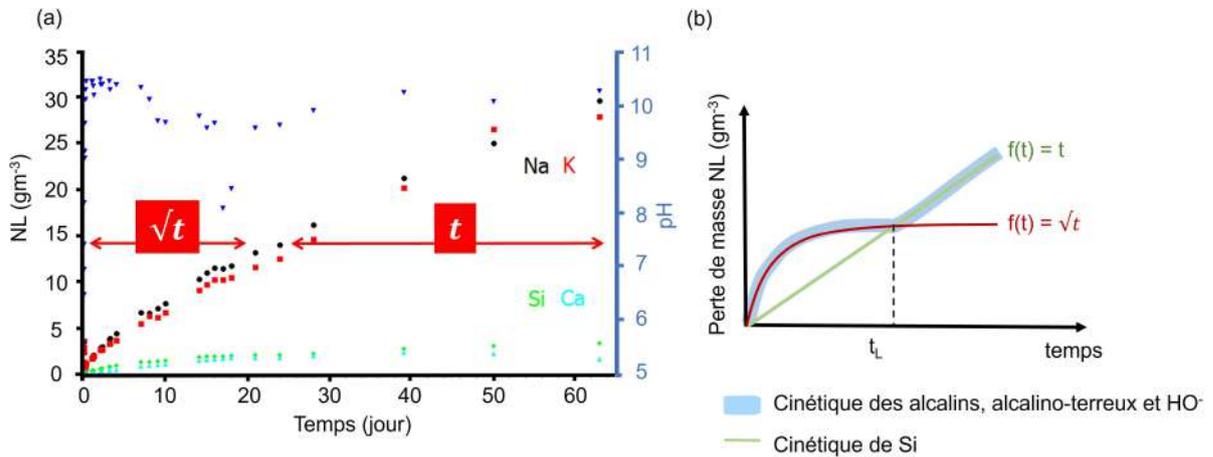


FIGURE 2.3 : A. Altération d'un verre du système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ dans de l'eau initialement pure à pH libre, en fonction du temps à 80°C . Axe de gauche : pertes de masse normalisées NL pour les éléments Si, Na, K et Ca, et axe de droite : pH. (source O. Majérus, non publié) B. Schéma repris de la figure A pour montrer les deux stades de la dissolution du verre, d'abord incongruente puis congruente.

2.2.2 Cinétique globale avec les trois régimes

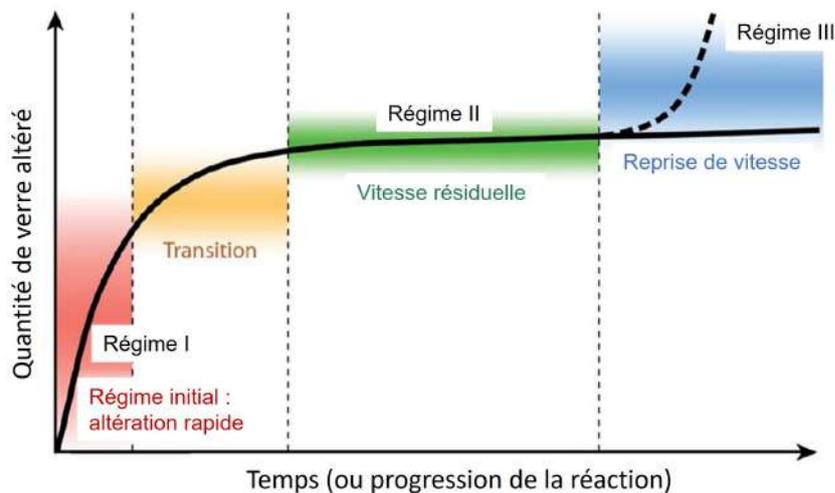


FIGURE 2.4 : Courbe de vitesse d'altération d'un verre silicaté : au cours du régime I, le verre sain se transforme en gel jusqu'à atteindre une concentration en Si saturée au régime II [71].

Lorsque les conditions d'altération sont statiques, c'est-à-dire sans renouvellement de la solution altérante, la dissolution du verre suit généralement deux ou trois régimes successifs de cinétiques différentes, représentés dans la figure 2.4. Ce modèle de régimes successifs à trois vitesses a été établi suite aux études sur les verres nucléaires, résumées par exemple dans la revue de Gin et al [71]. Dans le régime I, aussi appelé régime initial représenté en rouge sur la figure 2.4, la vitesse d'altération est rapide et correspond à la vitesse d'hydrolyse du verre hydraté en

milieu très dilué. La solution se sature très lentement en Si, jusqu'à la zone de transition en jaune sur la figure 2.4, aussi appelée régime de chute de vitesse. Dans ce régime, l'approche de la saturation vis-à-vis de Si augmente la réaction inverse de condensation et conduit à la formation du gel et à sa densification. Enfin, le régime II en vert sur la figure 2.4, appelé régime de vitesse résiduelle, correspond à l'altération en présence d'une région dense et passivante au sein du gel. Plus tard au cours de l'altération, un régime III de reprise de vitesse, en bleu sur la figure, peut éventuellement être observé si les conditions altérantes conduisent à la déstabilisation de la région passivante du gel. Pour le milieu immergé, les études sont nombreuses (voir par exemple [71, 77, 78]). Il a donc été possible d'identifier ces différents régimes successifs de vitesse dans les conditions statiques représentatives d'un stockage en présence d'eau liquide. Ce niveau de connaissance n'est pas encore atteint pour le milieu atmosphérique que nous allons voir à présent.

2.3 Altération en milieu atmosphérique



FIGURE 2.5 : État de surface d'un verre altéré conservé dans la réserve du Musée des Arts Décoratifs : présence de fissurations et de desquamations. Numéro d'inventaire : 16105. ©T. Law.

L'altération en milieu atmosphérique est régie par les mêmes réactions élémentaires présentées dans le paragraphe précédent. Cependant, contrairement au milieu immergé, le verre est seulement en contact avec quelques couches moléculaires d'eau lorsque l'environnement ambiant n'est pas saturé en humidité ($< 100\%$). Cette différence est visible sur le schéma 2.6 représentant à droite le milieu atmosphérique et à gauche le milieu immergé. Dans le cas des verres du patrimoine, la dégradation en milieu atmosphérique concerne ceux qui n'ont jamais été enfouis après avoir été fabriqués en atelier, et qui ont donc été toujours et strictement conservés en atmosphère.

Ces conditions différentes conduisent à une variation des manifestations physiques de l'altération. Les principaux signes caractéristiques de la dégradation des verres en milieu atmosphérique sont la présence de précipités et de fissurations à la surface, avec des niveaux de gravité qui ont été établis par Koob à l'échelle microscopique [63]. Les états les plus graves d'altération ne sont atteints que par les verres de composition les moins durables que nous évoquerons dans les prochains paragraphes.

Dans la suite, nous décrivons la structure du film d'eau en fonction de l'humidité relative, puis nous détaillons les différents stades macroscopiques de la dégradation avant de résumer les travaux récents sur l'altération en milieu atmosphérique.

2.3.1 Généralités concernant la présence d'un film d'eau à la surface du verre en équilibre avec l'atmosphère

En présence d'humidité, une surface fraîche de verre se retrouve recouverte de groupements silanols. Cette réaction est favorisée par la dissociation de l'eau qui baisse les énergies des sites contraints en surface, entraînant leur hydroxylation. Ces groupements silanols nouvellement créés vont constituer des sites d'adsorption potentiels de molécules polaires, contribuant au caractère hydrophile du verre [15]. Les molécules d'eau vont alors réagir sur ces sites et former un très fin film d'eau continu à la surface du verre (de l'ordre du nm) dont l'épaisseur augmente avec l'humidité relative. Asay et Kim ont étudié la surface d'une couche de silice par spectroscopie infrarouge en mode ATR [79]. La figure 2.7-a représente l'isotherme d'adsorption de l'eau issu de ces mesures. Trois niveaux organisent la structure du film d'eau (figure 2.7-b) :

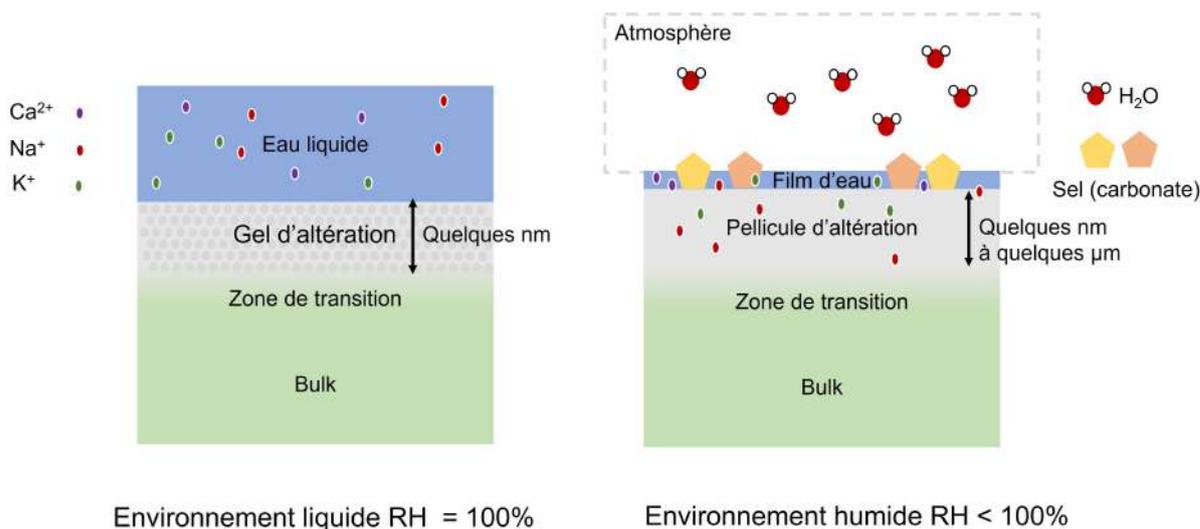


FIGURE 2.6 : Milieu immergé et milieu atmosphérique. Dans le milieu immergé, le volume d'eau est considérable par rapport à la surface du verre. Les ions alcalins issus des réactions acido-basiques sont dissous, et la couche d'altération est principalement un gel de silice hydratée. Dans le milieu atmosphérique, le volume d'eau est réduit à un film de quelques couches moléculaires. Les ions alcalins issus des réactions acido-basiques s'accumulent dans le film, où il forment des sels avec les gaz atmosphériques acides dissous. Une partie reste dans la pellicule d'altération, qui ne peut pas être assimilée à un gel de silice comme expliqué dans le texte.

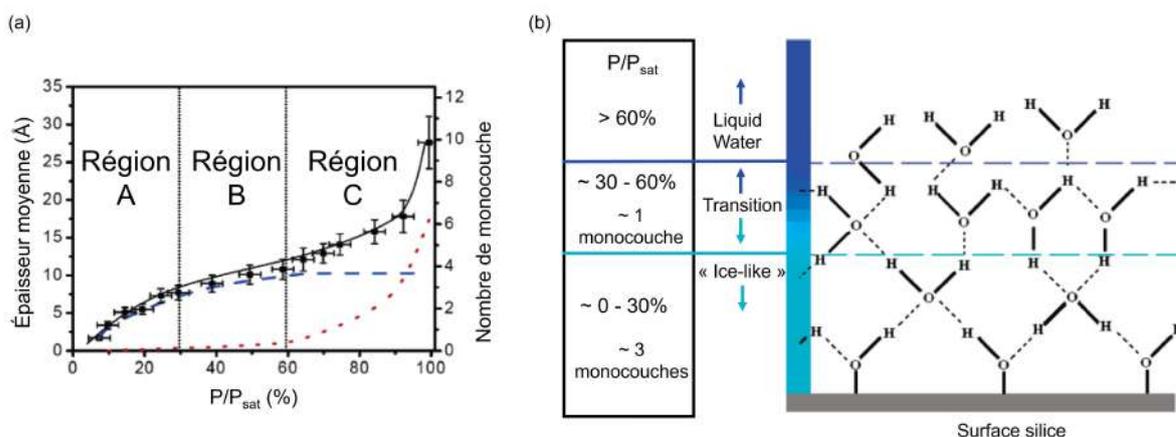


FIGURE 2.7 : Évolution structurale des monocouches d'eau adsorbées à la surface d'oxyde de silicium en fonction de l'humidité relative [79]. (a) Isotherme d'adsorption de l'eau sur une surface de silice obtenue par infrarouge. Le trait plein est un guide pour les yeux, les tirets et les pointillés correspondent à l'évolution de l'épaisseur de l'eau ayant des propriétés de *ice-like* (région A) et de *liquid-like* (région C) respectivement. P/P_{sat} exprimé en % correspond à HR. (b) Représentation schématique de l'évolution structurale de l'eau adsorbée sur une surface d'oxyde de silicium (représenté en trait noir épais à la base) en fonction du HR. Les gammes d'HR sont indiquées en ordonnées (30%, 30-60% et plus de 60%). Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés et en les liaisons covalentes en trait noir plein.

- <30% HR, le film d'eau est constitué de 2 à 3 couches moléculaires d'eau. L'eau est fortement ordonnée par les liaisons hydrogène formées avec les sites silanols de surface, comme dans la glace : cette eau est dite de type *ice-like*.
- Entre 30 et 60% HR, ces couches croissent très lentement avec HR.
- >60% HR, la croissance des couches s'accélère, les molécules d'eau s'accumulent à la surface et forment des liaisons hydrogène entre elles, comme dans l'eau liquide. L'influence structurale de la surface ne s'exerce plus au delà des 3 premières couches moléculaires.

Peu d'études ont été faites sur l'épaisseur et les propriétés du film d'eau à la surface d'un verre silicaté multicomposant [80]. Cependant, il est admis que l'augmentation de l'humidité relative entraîne une augmentation de l'épaisseur du film d'eau en surface et une accélération de la cinétique d'altération du verre.

2.3.2 Manifestation macroscopique de l'altération en milieu atmosphérique



FIGURE 2.8 : Les cinq stades d'altération en milieu atmosphérique décrits par Koob [63]

Les signes physiques de l'altération du verre se présentent sous deux formes principales : la présence de précipités en surface appelés sels, et la fracturation de la surface appelée *crizzling* [65]. Ce terme anglais fait référence aux mains craquelées des fermiers après de longues journées de labeur au soleil et contre le vent. Dès le XVII^{ème} siècle, ces problèmes de dégradations sur le verre ont été repérés à Londres et ont été publiés en 1676 [81]. Bien des siècles plus tard, Koob a établi cinq niveaux de dégradation par une description précise des symptômes physiques du verre observés à l'échelle macroscopique, le V^{ème} stade étant le niveau le plus grave. Il utilise le terme *crizzling* pour l'ensemble des manifestations mais nous limitons l'usage de ce mot pour uniquement désigner les fractures [82].

Stade I : Apparition des sels en surface Une partie des espèces alcalines est lixiviée du verre avant de s'accumuler dans le film d'eau et de précipiter pour former des sels. En fonction de la nature hygroscopique des sels, certains se présentent sous forme de gouttelettes (ces verres sont appelés les verres qui pleurent), donnant une texture poisseuse au toucher, ou bien sous forme cristallisée. Le tableau 2.1 donne une liste non exhaustive des points de déliquescence des sels qui peuvent se former à la surface du verre [83]. La formation de ces sels se fait par réaction acido-basique entre les gaz acides présents dans l'air environnant tels que CO₂, SO₂ notamment, et les ions alcalins lixiviés avec leurs contre-ions OH⁻. La réaction 7 fournit un exemple de sel qui peut se former à la surface du verre.



La pièce présentée sur la figure 2.8 pour le stade I est un verre datant du XVIII^{ème} siècle présentant ces petites gouttelettes au niveau du pied [61].

Stade II : Début du crizzling (Incipient crizzling) Des microfissures faiblement visibles à l'œil humain apparaissent à la surface du verre et donnent cet aspect trouble à l'objet même après un nettoyage. Leur apparition s'explique par la contraction mécanique de la couche

TABLEAU 2.1 : Tableaux des données des déliquescence et efflorescence (précipitation) en humidité relative de différents sels sodiques et potassiques. Repris de la revue [83].

Composés	Déliquescence humidité relative (DHR)	Efflorescence humidité relative (EHR)
Carbonates		
Na_2CO_3	>60	39-60
K_2CO_3	43-50	9-25
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42-75	
Sels monocarboxyliques		
HCOONa	50-62	26-37
CH_3COONa	39-48	34-34
Sulfates		
Na_2SO_4	78-82	30-48
Nitrates		
NaNO_3	71-76	35-45
KNO_3	92-94	

hydratée causée par des cycles de séchage et, de reprise d'humidité. Elles peuvent être soit localisées, comme présentées sur la figure 2.8, soit étendues sur toute la surface du verre [63]. La pièce provient du musée du verre de Corning.

Stade III : Floraison totale du crizzling (Full-Blown crizzling) Les fissures ont progressé en profondeur et à travers toute la surface, devenant visibles à l'œil nu, comme sur ce bol en verre gravé exposé au musée du verre de Corning (numéro d'inventaire : 63.2.7) (figure 2.8). Elles donnent un aspect trouble à la surface du verre. En cas de conservation dans un environnement sec et à haute température, l'endommagement du verre sera plus conséquent.

Stade IV : Crizzling avancé Le crizzling est très avancé et peut aller jusqu'à la desquamation de la surface. Des petites écailles de l'ordre de quelques micromètres sont susceptibles de se détacher de la surface des objets, modifiant l'aspect esthétique de l'objet [25, 65, 84]. L'œuvre présentée provient de la réserve du MAD (numéro d'inventaire : 36403 B).

Stade V : Phase de fragmentation Cette pièce en verre provient du musée d'Écouen (numéro d'inventaire : Cl 12086). Malgré plusieurs tentatives de consolidation de la part des restauratrices, cet objet ne se maintient pas dans le temps et reste fracturé.

2.4 État des connaissances sur les mécanismes de l'altération en milieu atmosphérique

La description à l'échelle macroscopique en cinq étapes par Koob permet aux conservateurs-restaurateurs d'établir un diagnostic de ces verres altérés. Ces verres, aussi appelés verres malades, ont été étudiés par nos prédécesseurs afin de comprendre à l'échelle microscopique les mécanismes qui conduisent à cette altération. L'état avancé de dégradation de ces verres est attribué à leur composition chimique, qualifiée d'instable. Dans le cas contraire, quand très peu de signes d'altération sont visibles, les compositions sont qualifiées de stables.

2.4.1 Généralités sur les processus conduisant aux sels et au crizzling

Emprisonnées dans le film d'eau, les espèces alcalines (Na^+ , K^+ et OH^-) réagissent avec les gaz acides présents dans l'atmosphère avant de précipiter à la surface du verre comme présenté sur le schéma 2.9.

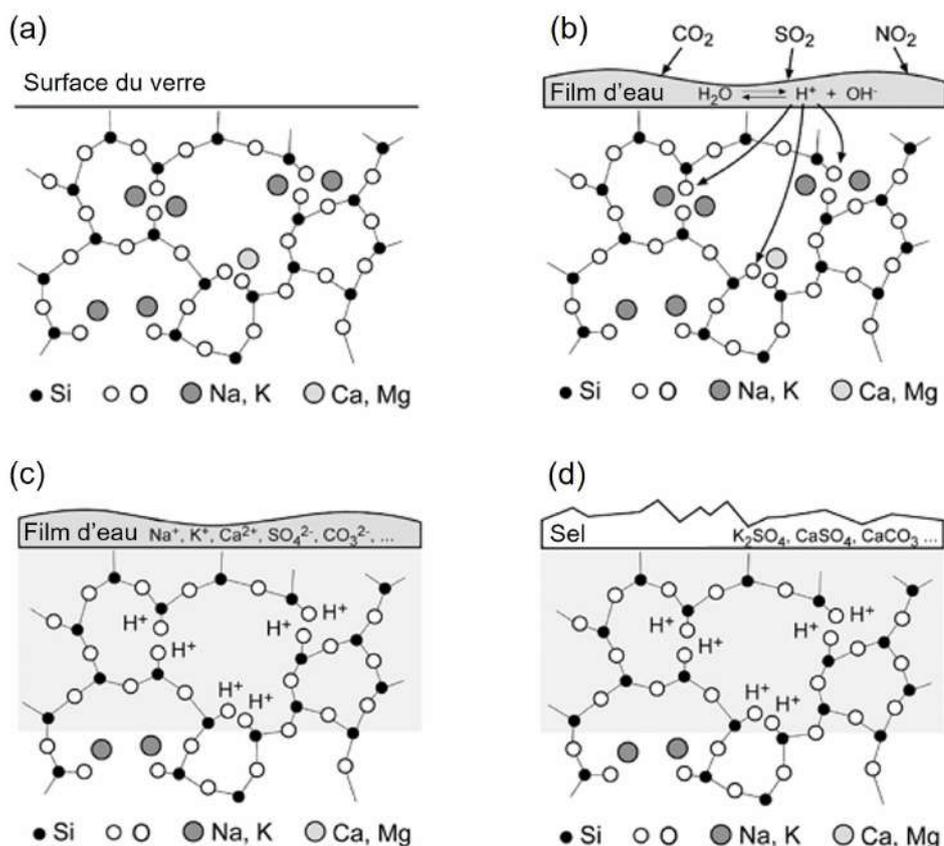


FIGURE 2.9 : Schéma du mécanisme d'altération en milieu atmosphérique à l'échelle microscopique d'après [85]. (a) Surface d'un verre encore non altéré en milieu atmosphérique. (b) Réaction acido-basique des ONP avec le film d'eau. (c) Formation d'une couche hydratée par réaction d'hydrolyse. (d) Présence de produits cristallisés en surface.

Ces précipitations n'existent pas pour le cas immergé où les espèces sont dissoutes. Les carbonates sont favorisés en présence de CO₂, mais en fonction de la nature des gaz présents dans l'atmosphère, la nature des sels observés en surface peut changer. C'est le cas de verres exposés au sein de vitrines en bois, où des formiates de sodium sont majoritairement détectés [59, 86, 87], provenant de la réaction des alcalins avec l'acide formique émanant des vitrines. D'autres études utilisant la chromatographie ionique, détectent aussi la présence de formiates en surface de verres altérés [88]. La lixiviation des alcalins et la formation de sels en surface sont des révélateurs de l'hydratation du verre, qui entraîne la formation d'une pellicule hydratée 2.9. À l'échelle macroscopique, lorsqu'elle atteint quelques microns d'épaisseur, celle-ci risque de se fracturer sous l'effet des variations de volume et des contraintes mécaniques capillaires liées à des variations d'humidité répétées ou bien brutales [50, 59]. Cela est dû au caractère fragile du comportement mécanique du réseau silicaté. Par conséquent, tout un réseau de fractures se forme à la surface du verre.

Une étude structurale par RMN ¹H et ²⁹Si de cette pellicule hydratée a été menée par F. Alloteau sur des poudres de verre de granulométrie 5-10 μm altérées à 40°C à 85% HR (figure 2.10). Cela permet d'observer les phénomènes évoqués dans la figure 2.9 à une échelle nanoscopique.

- **Spectre RMN MAS ¹H :** Sur le spectre MAS (courbe grise), seul le signal à +5 ppm caractéristique de H₂O est visible. Une variation du temps d'écho T_E permet de discriminer les signaux : +5 ppm pour H₂O, +10 et +15 ppm pour SiOH. Une différenciation entre ces deux types de silanols est la force de la liaison H avec les atomes oxygènes environnants

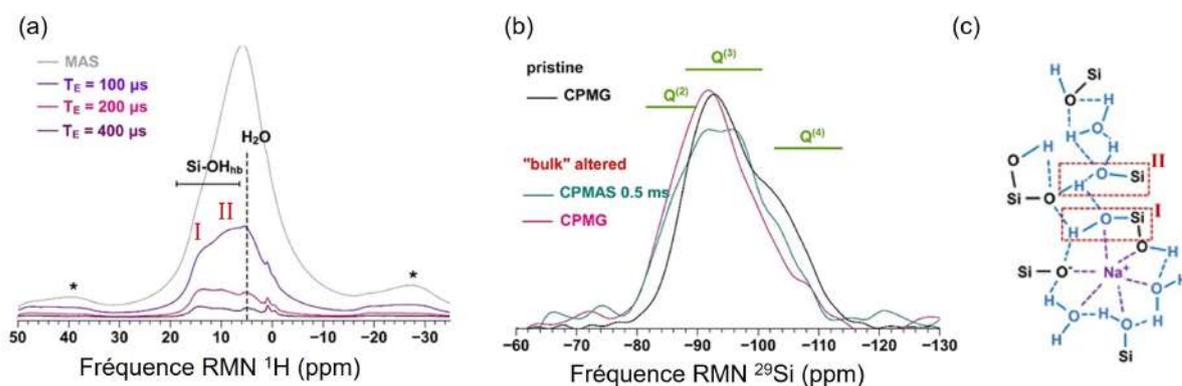


FIGURE 2.10 : Étude structurale après une altération à 40°C à 85% HR. (a) Spectre RMN MAS ^1H de poudre saine (courbe en grise) et altérée à coeur (courbes colorées). Acquisition directe et en écho de spin avec des temps d'écho T_E variables. hb : H lié par liaison hydrogène, * : bande de rotation. (b) Spectre RMN MAS ^{29}Si de poudre saine (courbe en noir) et altérée (courbes colorées). Les spectres ont été normalisés à l'aire totale. (c) Proposition de configuration structurale possible au sein de la pellicule hydratée des groupements silanols (I et II). D'après [25, 50].

[89] : plus la liaison H est forte et plus le déplacement chimique du proton est élevé. Le signal I à +15 ppm est attribué à des silanols avec des liaisons H très fortes, établies avec les ONP des liaisons Si – O – Na environnantes. le signal II à +10 ppm correspond aux silanols avec des liaisons H moins fortes, probablement avec d'autres silanols ou molécules d'eau environnantes [82].

- **Spectre RMN MAS ^{29}Si** : Avant altération (courbe en noir), des espèces Q^3 et Q^4 sont principalement présentes dans le verre, conformément à ce qui est attendu d'après sa composition chimique (ONP/Si = 0,67). Après altération (courbe en rose), l'intensité de la contribution des unités Q^4 diminue au profit des unités Q^3 et Q^2 . Cela indique une dépolymérisation du réseau silicaté par la formation de silanols. De plus, le déplacement chimique du signal des Q^3 autour de -94 ppm vers des valeurs moins négatives laisse suggérer une substitution des espèces alcalines et alcalino-terreuses par des protons. Cela suggère une proximité directe des unités Q^3 avec les espèces hydratée et un transfert d'aimantation efficace entre elles bien visible sur le spectre CPMAS $\text{H}^1\text{-Si}^{29}$ (courbe rose).

Cette étude inédite a permis de préciser la structure de cette couche hydratée à travers les interactions entre protons, silanols et espèces alcalines.

2.4.2 Effet de la composition du verre sur les processus

Dans la littérature, il est compris que la composition du verre joue un rôle important sur sa durabilité chimique [65]. Cela s'est vu à travers l'histoire en comparant par exemple les verres romains au natron, présentant une très bonne durabilité chimique, avec les verres médiévaux aux cendres de plantes forestières d'Europe du Nord, les verres Cristallo de Venise et certains émaux de Limoges de la Renaissance, qui présentent une durabilité chimique beaucoup plus faible. Les compositions des verres du patrimoine contiennent de nombreux oxydes avec des rapports variables entre eux, ce qui rend difficile l'établissement d'une relation directe entre durabilité chimique et composition. De grandes tendances existent, mais l'inversion de certains verres par rapport au classement attendu montre que l'ensemble de la composition joue un rôle [65]. D'après le diagramme d'Iliffe et Newton [90] présenté à la figure 2.11, différentes zones de compositions peuvent être qualifiées de stables ($>75\%$ molaire en " SiO_2 " et $\frac{[\text{CaO}]+[\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]} > 1$) et d'instables (zone a : $>75\%$ molaire en " SiO_2 " et $\frac{[\text{CaO}]+[\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]} < 1$ et zone b : $<75\%$ molaire en " SiO_2 " et $\frac{[\text{CaO}]+[\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]} > 1$).

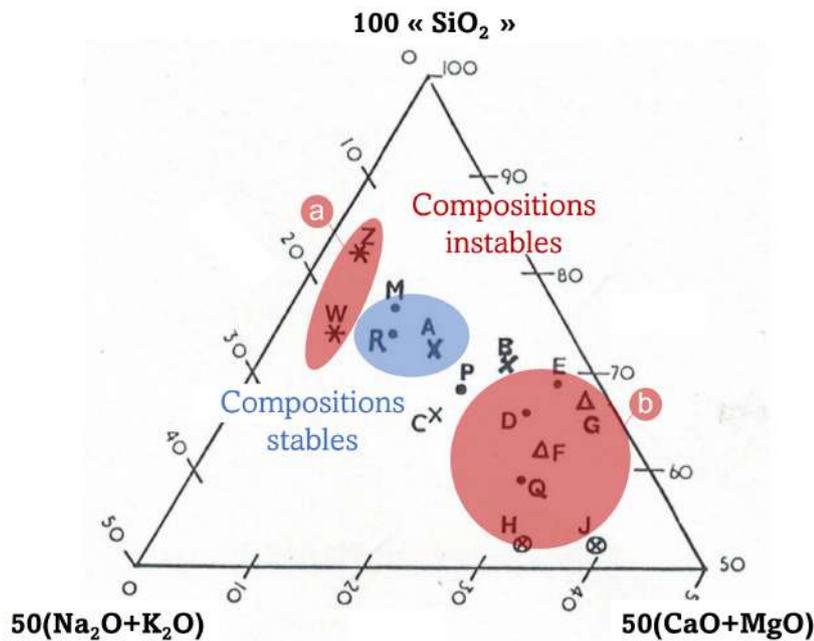


FIGURE 2.11 : Diagramme ternaire exprimé en % molaire des oxydes divisé en trois catégories ("SiO₂", "R₂O", "R'O"). Avec "SiO₂" = SiO₂ + 2.Al₂O₃, "R₂O" et "RO", la somme des alcalins et alcalino-terreux présents respectivement dans le verre. Les compositions projetées proviennent de verres historiques analysés chimiquement [90].

La zone a est représentative de compositions d'objets en verre (émaux, pièces en volume) et la zone b est représentative de compositions de vitraux. Dans le cadre de cette thèse, nous ne nous concentrerons que sur cette zone a. L'altération des compositions de la zone b a déjà été étudiée de manière approfondie dans les références suivantes [54, 56, 91, 92].

Les grandes tendances ont été établies en s'appuyant sur différentes considérations d'origine thermodynamique :

- Jantzen et Plodinec [93] modélisent le verre comme une combinaison linéaire de composés silicates alcalins ou alcalino-terreux, dont l'enthalpie d'hydratation est connue, par exemple celle de Na₂SiO₃ ou CaSiO₃. L'hydratation correspond ici à la réaction acido-basique/échange ionique, avec protonation totale du composé. Ils peuvent alors calculer l'enthalpie d'hydratation totale du verre et ils observent une corrélation globale entre cette enthalpie et la dissolution du verre : plus cette enthalpie est négative et plus la perte de masse normalisée en Si dans des conditions fixées augmente. Les enthalpies d'hydratation sont plus négatives avec les alcalins qu'avec les alcalino-terreux, et plus négative pour K₂SiO₃ que pour Na₂SiO₃. Pour SiO₂ elle est positive, traduisant l'acidité de cet oxyde. Les tendances attendues sont donc une plus grande dissolution avec l'augmentation de la teneur en ions modificateurs dans le verre, et avec les ions modificateurs à force de champ faible. Cette approche est aussi celle de Paul [94].
- Hench et Clark [95] ont établi un lien entre l'état de surface après altération et la composition conduisant à la proposition de cinq types de surface du verre. Ces types diffèrent selon la nature, la stabilité et le caractère passivant du "film" ou gel d'altération, qui se développe au cours de l'altération du fait des vitesses différentes des réactions acido-basiques, et des réactions d'hydrolyse-condensation (dissolution incongruente). Lorsque le film obtenu est stable (c'est-à-dire insoluble) et passivant, le verre est très durable. Les auteurs se réfèrent donc à la thermodynamique de l'équilibre entre le gel d'altération et la solution, et à la notion de passivation, pour expliquer la durabilité de certaines compositions de verre. Par exemple, un verre silicaté alcalin est attendu comme durable, s'il contient peu d'alcalins,

ce qui lui permet de développer un film de gel de silice dense, et que le pH est neutre ou légèrement acide (ce qui correspond au minimum de solubilité de la silice donc à la stabilité du film).

Plus récemment, la relation théorique entre la composition du verre et la durabilité chimique a été explorée grâce au développement de la dynamique moléculaire classique ou *ab-initio* :

- Soit pour comprendre les mécanismes à l'échelle atomique et calculer les énergies d'activation des différentes étapes réactionnelles sur les différents sites de la structure ([96])
- Soit à travers la théorie des contraintes topologiques, qui nécessite une modélisation structurale [97].

Quelques travaux ont été réalisés sur l'étude de compositions à partir d'échantillons modèles représentatifs du patrimoine [25, 84, 98, 99] ou bien sur un corpus d'échantillons historiques pour lesquels des analyses chimiques ont pu être effectuées sur des fragments [49, 90, 100]. Précédemment dans notre équipe, F. Alloteau a étudié trois compositions représentatives du patrimoine. Ces compositions sont présentées dans le tableau 2.2. Les compositions notées A et P se réfèrent respectivement aux compositions des émaux de Limoges de la période 1480-1520 et aux compositions européennes à base de cendres forestières, de la Renaissance au XVIII^{ème} siècle. Ces compositions sont réputées instables. L'autre composition, notée SL, est une simplification de la composition des verres romains au natron. Ces compositions avaient été définies grâce à l'expertise de I. Biron, ingénieure de recherche spécialiste des verres au C2RMF.

TABLEAU 2.2 : Compositions des verres étudiés par F. Alloteau exprimées en % molaire. Le rapport de composition R est $R = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

Verre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	R	ONP/T
A	74,3	0,5	11,1	7,3	5,6	1,2	0,37	0,66
P	81,7	0,2	1,6	13,9	2,3	0,3	0,17	0,44
SL	67	1,5	17,5	1,4	8,1	4,6	0,67	0,90

Les épaisseurs de la couche hydratée ont pu être évaluées grâce aux profils de concentration du ToF-SIMS 2.12-a, -b, et -c. Après 3 mois d'altération à 40 °C et 85% HR, les couches hydratées des verres A et P sont de l'ordre du μm (environ 800 nm) tandis que pour le verre SL, l'épaisseur est de l'ordre de 100 nm (environ 150 nm). Ces profils de concentration indiquent une différence sur la lixiviation des ions alcalins et alcalino-terreux. Les ions Na⁺ sont retenus en grande partie au sein de la pellicule hydratée, pour les compositions A et P (cela est également montré par les autres techniques, notamment la RMN et le MEB-EDX). Les ions K⁺ sont retenus aussi, dans les compositions A et SL et dans une moindre mesure la composition P. Les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ ne sont pas retenus dans la couche hydratée pour A et SL contrairement à P. Ainsi, dans les deux verres peu durables A et P, la présence d'ions alcalins et des OH⁻ retenus dans le réseau dense de liaisons hydrogènes contribue à accélérer la réaction d'hydrolyse.

Les spectres RMN MAS ²⁹Si sur des poudres altérées des trois compositions pendant 6 mois à 40 °C et 85% HR (figure 2.12-d, -e, -f), permettent d'attribuer la distribution des unités Qⁿ au sein de la couche hydratée. Pour les verres A et P, la couche hydratée est plus dépolymérisée que le verre sain, comme l'indique l'augmentation des espèces Q² et Q³ au détriment des espèces Q⁴. Pour le cas de SL, la couche hydratée s'est, au contraire, polymérisée vers la formation des espèces Q³ et Q⁴. Cela suggère que la réaction de condensation a été favorisée pour cette composition, permettant la formation d'une surface passivante qui expliquerait la faible épaisseur de la couche d'altération.

Ces résultats ont permis de démontrer qu'en fonction de la composition du verre, les réactions face à l'altération en milieu atmosphérique ne donnent pas les mêmes conclusions. Le verre étant

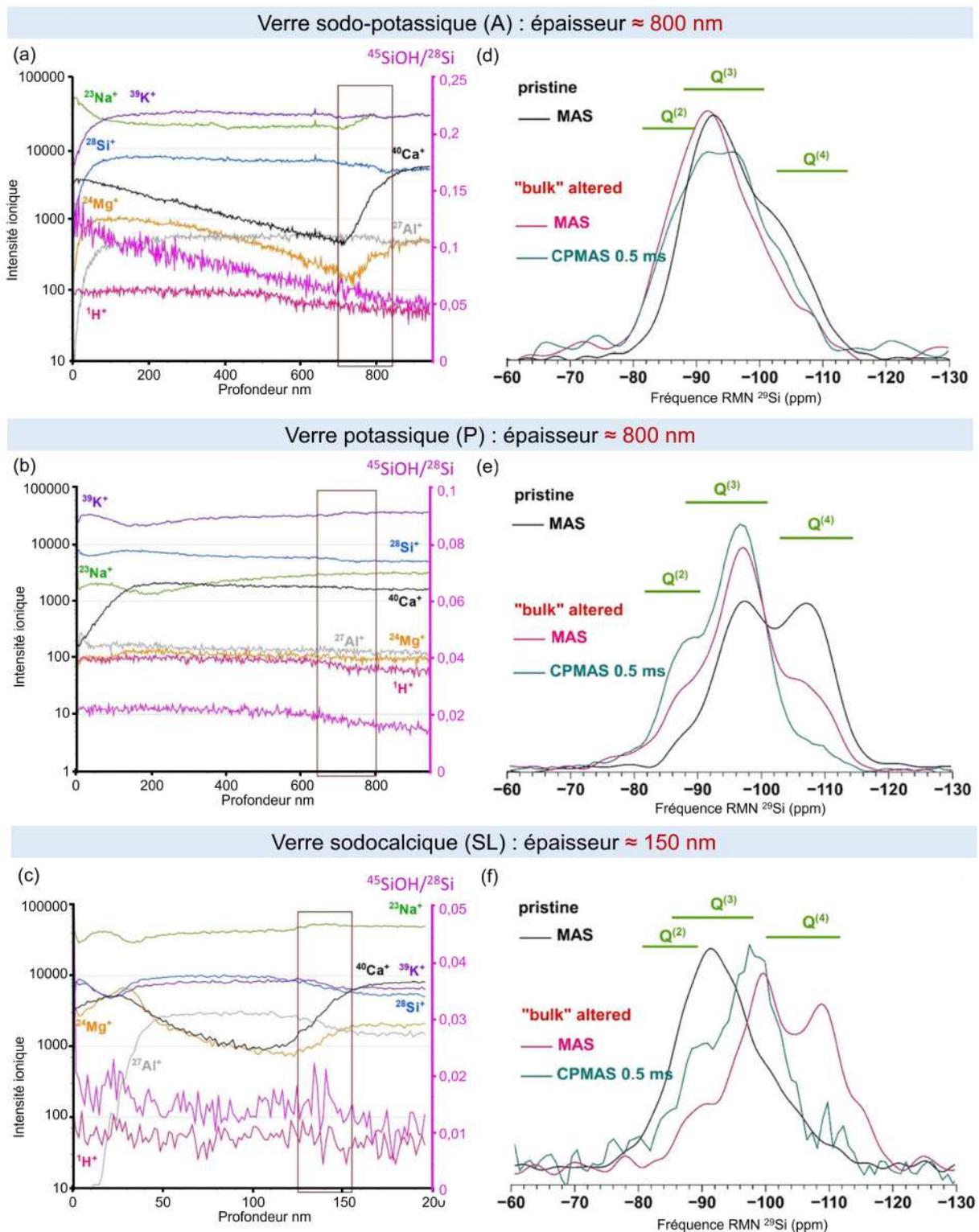


FIGURE 2.12 : (a,b,c) ToF-SIMS des trois verres altérés 3 mois à 40 °C et 85% HR dans une boîte hermétique contenant une solution saline KCl. Respectivement, A, P et SL correspondent au verre mixte sodopotassique, potassique et sodocalcique. L'interface est indiquée par un rectangle [82]. (d,e,f) Spectres RMN MAS Si^{29} des poudres de verre non altérés (en noir) et altérés (en couleur) après 6 mois à 40 °C et 85% HR dans une boîte étanche avec une solution saline KCl. Les spectres sont normalisés à l'aire.

un système complexe, il est difficile de faire une étude comparative rigoureuse en utilisant des compositions très différentes. Il est donc nécessaire de limiter les paramètres afin d'étudier cet

effet de composition. À ce jour et à notre connaissance, seul le travail publié de Laso et al. [84] présente une étude de composition, étudiant la variation en concentration molaire de K_2O et Na_2O .

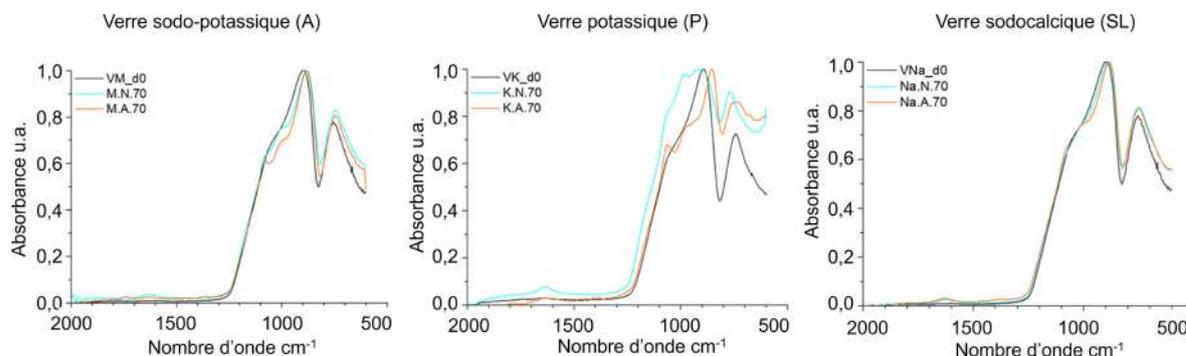


FIGURE 2.13 : Spectres IRTF-ATR des verres mixtes (A), potassique (P) et sodocalcique (SL) après altération durant 14 jours à 70% HR à 25°C dans un dessiccateur en présence d'une solution saline NaCl. En noir, le verre non altéré, en orange, le verre altéré en milieu acide (formique) et en cyan, le verre altéré en milieu neutre. La surface de ces échantillons a été nettoyée afin de retirer les sels présents à la surface qui masquent le signal du verre. D'après [84].

En spectroscopie IRTF-ATR, la présence de sels à la surface masque le signal des bandes relatives aux liaisons Si – O – Si et Si – O⁻ vers les basses fréquences autour de 1000 cm⁻¹. Afin de les mettre en évidence, la surface du verre a été nettoyée par brossage doux à l'aide d'un coton-tige avant d'être séchée en étuve à 60°C pendant 1 heure pour retirer l'eau de surface. D'après les spectres montrés dans la figure 2.13, les verres sodiques après altération ne montrent pas de grandes différences. Cependant, le verre potassique présente une bande de cisaillement des H – O – H autour de 1630-1645 cm⁻¹ due à l'eau moléculaire dans la couche hydratée. Son spectre présente également une modification de la bande d'étirement des Si – O⁻ différente selon le milieu d'altération acide ou neutre.

Une autre étude sur les effets de composition face à l'altération en milieu atmosphérique a été réalisée dans notre équipe par A. Serve [101]. La nouveauté par rapport aux travaux de F. Alloteau est l'exploration des premiers stades d'altération sur des verres de composition industrielle en fonction du rapport de concentration $R = (CaO + MgO) / Na_2O$. Les compositions sont présentées dans le tableau 2.3. Le verre AS1 est le plus riche en CaO+MgO ($R = 1,5$) tandis que le verre AS3 est le plus riche en Na₂O ($R = 0,5$). Les altérations ont été réalisées à 35 °C et 80% HR pour des durées de 1, 3 et 6 mois dans une boîte hermétique contenant une solution saline de KCl. Ce sont des conditions d'altération atmosphérique proches de la réalité et qui seront également appliquées dans notre thèse.

TABLEAU 2.3 : Tableau de compositions des verres étudiés par A. Serve exprimées en % molaire. Le rapport de variation est noté $R_1 = (CaO + MgO) / Na_2O$.

Verre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	R	ONP/T
AS1	72	0,5	11,0	13,2	3,3	1,5	0,74
AS2	72	0,5	13,5	11,2	2,8	1,0	0,74
AS3	72	0,5	18,3	7,3	1,4	0,5	0,74

Les profils ToF-SIMS 2.14 des verres AS1, AS2 et AS3 après lavage à l'eau milliQ montrent un effet important de la composition sur la couche hydratée. Sur les 100 premiers nanomètres, un enrichissement en Ca est visible, suivi d'un appauvrissement dans la couche hydratée. Cette grande concentration est due à la présence de carbonates de calcium en surface, insolubles et qui n'ont donc pas été retirés par le lavage à l'eau. Contrairement à AS1 et AS2, les espèces

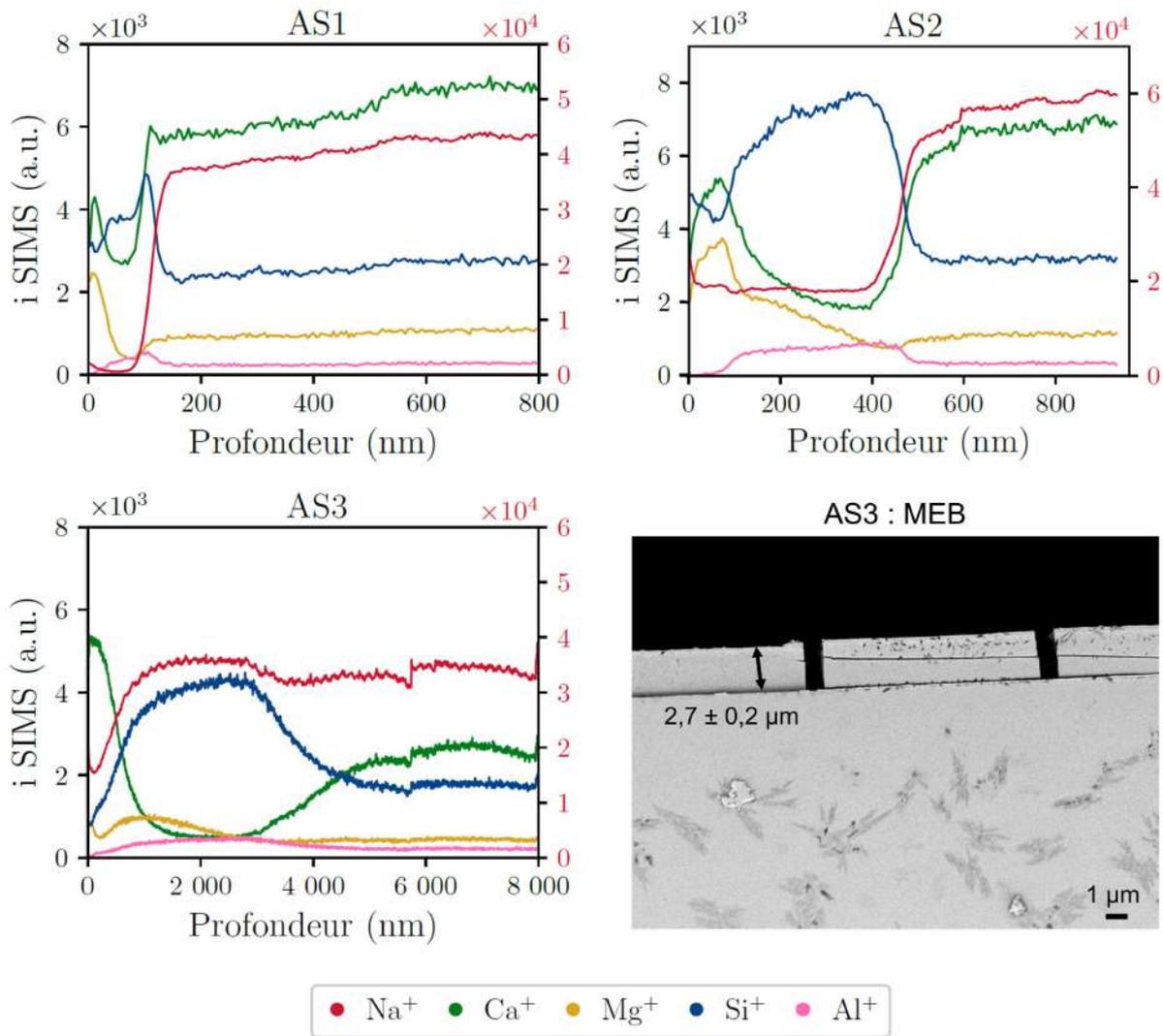


FIGURE 2.14 : Profils ToF-SIMS des intensités brutes des ions secondaires collectés pour les verres AS1, AS2 et AS3 (série R₁) altérés 6 mois à 35 °C 80% HR et lavés à l'eau milliQ à 50 °C. Le signal intense pour l'ion Na⁺ est tracé sur un axe secondaire à droite. Le cliché MEB montre une tranche du verre AS3, vieilli à 6 mois, en mode *gentle beam*, donnant une épaisseur altéré uniforme de $2,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

Na⁺ du verre AS3 sont fortement retenues dans la pellicule hydratée, même après l'opération de lavage à l'eau. La présence des ions Na⁺ et de HO⁻ ou des ONP comme contre-anions a conduit, pendant l'altération, à favoriser la réaction d'hydrolyse du verre par catalyse basique. Ce résultat confirme ceux de F. Alloteau vus précédemment et justifie une grande épaisseur de la couche hydratée pour le verre AS3 ($2,7 \mu\text{m}$) contre 50 nm et 400 nm pour les verres AS1 et AS2 respectivement.

L'évolution des épaisseurs hydratées en fonction du rapport de concentration R n'est pas linéaire comme montré sur les profils ToF-SIMS à 6 mois d'altération, mais également sur la figure 2.15-b pour 1 mois d'altération (100 nm, 25 nm et 20 nm pour les verres AS3, AS2 et AS1 respectivement). L'intégration du profil du rapport $\text{H}^-/\text{Si}_{\text{fc}}^-$ * sert à comparer les quantités d'hydrogène ajoutées par l'altération. Ainsi, la figure 2.15-c issue de l'intégration de la figure 2.15-a montre qu'après 1 mois d'altération, la teneur en hydrogène du verre AS3 est 10 fois plus élevée que pour les verres AS1 et AS2. Ce résultat est qualitatif car le coefficient de proportionnalité

*où Si_{fc}^- est l'intensité ionique en Si⁻ mesurée en fond de cratère, dans le verre sain. Cette normalisation sert à s'affranchir des variations de courant du faisceau d'analyse.

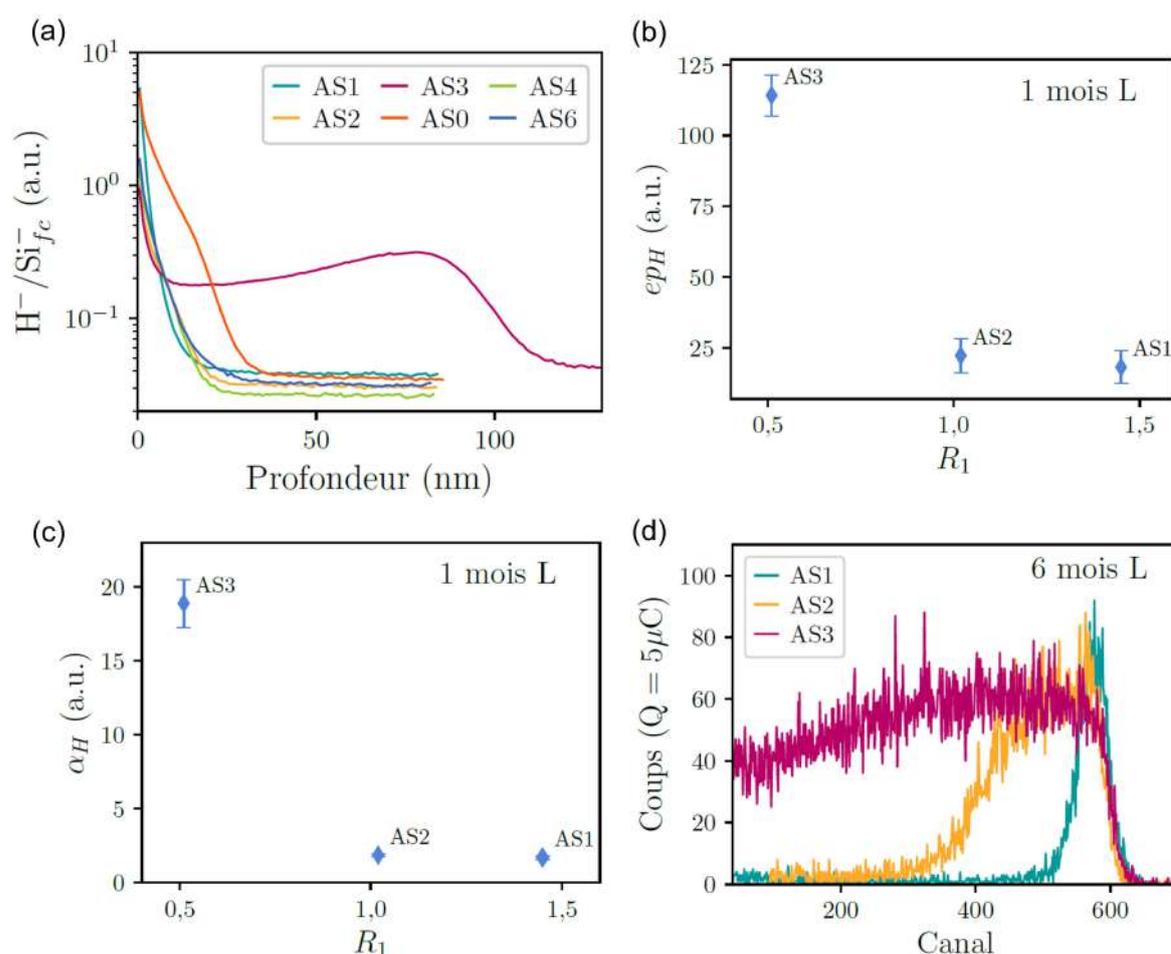


FIGURE 2.15 : (a) Profils du signal moyen H^-/Si_{fc}^- obtenu par ToF-SIMS pour les surfaces modèles altérées un mois et lavées. fc : fond de cratère. AS0, AS4 et AS6 sont d'autres compositions pour étudier un autre rapport de composition. (b) Épaisseur hydratée déduite des profils ToF-SIMS en fonction de la composition des verres du rapport R. (c) Intégrale de l'hydratation α_H calculée à partir des mêmes profils ToF-SIMS de H^-/Si_{fc}^- en fonction de R. (d) Spectres ERDA pour les verres de la série vieillis 6 mois lavés, puis normalisés à la charge incidente obtenue par la technique RBS.

reliant l'intensité du signal des ions secondaires H^- à la concentration dépend de la nature du composé analysé (sels, verre hydraté, verre sain). Afin d'obtenir une quantification absolue de la concentration en hydrogène quelle que soit la nature de la liaison chimique avec H, il est nécessaire d'avoir recours à l'ERDA *. Cette technique permet de déterminer la quantité de protons présents en proche surface et subsurface. Les analyses ont été réalisées sur des verres vieillis pendant 6 mois et lavés. D'après la figure 2.15-d, l'épaisseur hydrogénée pour le verre AS3 est supérieure à la profondeur d'analyse ERDA. Elle confirme que la profondeur hydratée augmente lorsque le rapport R diminue. En comparant les verres AS1 et AS2 de concentration surfacique $(88 \pm 5) \times 10^{15} \text{ H/cm}^2$ et $(236 \pm 5) \times 10^{15} \text{ H/cm}^2$, l'apport en hydrogène est trois fois plus élevé pour AS2, et estimé à dix fois plus élevé pour le verre AS3. Cela confirme que plus le rapport R est petit, plus la teneur en hydrogène augmente, de manière fortement non linéaire.

Le travail d'A. Serve vient compléter celui de F. Alloteau qui a travaillé notamment sur une composition de verre instable du patrimoine. Ses études sur les variations de concentration en alcalino-terreux par rapport au sodium montrent une influence déterminante et fortement non linéaire de ce paramètre de composition sur la durabilité chimique du verre en milieu humide.

*Electron Recoil Detection Analysis

2.4.3 Autres facteurs d'influence de l'altération atmosphérique des verres silicatés

2.4.3.1 L'humidité

Un exemple illustratif de l'impact de l'humidité sur l'altération des verres est celui des gobelets en verre de Nesikhons datant de 1000 ans avant notre ère (figure 2.16).



FIGURE 2.16 : Béchers en verre (H. 7,5-7,9 cm) datant du X^{ème} siècle av.J.-C. Musée égyptien, Le Caire ©GB. Johnson [100].

Nesikhons était une épouse du prêtre suprême du clergé du dieu Amon, autorité puissante dans le sud de l'Égypte à cette époque (XI^{ème} - X^{ème} av. J.-C.). Sa sépulture se trouve dans une falaise en calcaire de la vallée du Nil au sud de Thèbes, et est une des rares tombes égyptiennes précisément datées (975 av. J.-C.). De nombreux gobelets en verre semi-opaque ont été trouvés dans cette sépulture lors de sa découverte en 1881. Ceux-ci avaient été préservés dans cette atmosphère sèche depuis 3000 ans. Lorsqu'ils ont été mis au jour, ces verres se sont très vite altérés au contact de l'environnement humide de leur milieu de conservation, dans les vitrines du musée du Caire et du British Museum [100]. Il faut noter que ces verres présentaient des compositions instables (62 à 69 % mass de SiO₂, entre 18 et 22 % mass de Na₂O et entre 2,8 et 4,8 % mass de CaO + MgO) à cause de l'utilisation de matières premières pures telles que les galets de quartz et du natron. Ainsi, ces verres étaient appauvris en CaO et MgO.

Une première étude quantitative de l'influence de l'humidité (40, 60 et 80% HR, pendant 6 jours à 50 °C) a été menée sur une composition instable *façon-de-Venise* datant du XVII^{ème} siècle par Ryan et al. [64]. Par analyse ToF-SIMS, on constate que les épaisseurs sont croissantes lorsque le taux d'humidité augmente et les verres montrent une forte concentration en ions alcalins en surface. Cette étude participe à une meilleure compréhension du mécanisme d'altération et propose quelques solutions de conservation. Laso et al. [84] ont également étudié l'impact du taux d'humidité sur la durabilité de trois échantillons de verre instable dont les compositions se différencient par une variation du rapport de concentration en K₂O et Na₂O.

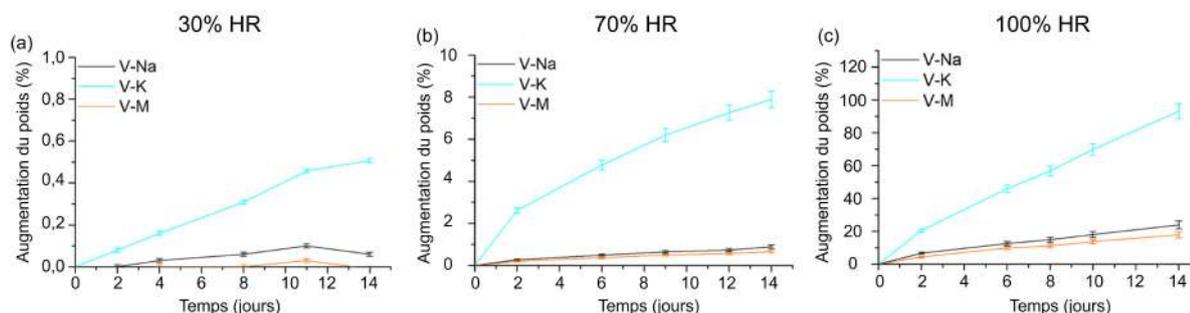


FIGURE 2.17 : Évolution du caractère hygroscopique en fonction de la composition du verre en milieu atmosphérique neutre. V-Na : verre sodique, V-K : verre potassique, V-M : verre sodopotassique. Mesure par gravimétrie d'une fraction de poudre de 300µm après 14 jours d'altération à température ambiante. D'après [84].

D'après la figure 2.17, les trois compositions présentent un gain de masse en eau des poudres

de verre qui augmente avec l'humidité relative, de façon non linéaire (0,6% à 30% HR contre 120% à 100% HR pour V-K et 0% à 30% HR contre 20% à 100% HR pour V-Na et V-mixte). Ces figures montrent que le taux d'hydratation est très conséquent en milieu saturé humide. La structure du réseau silicaté se retrouve également modifiée, comme montré sur la figure 2.18.

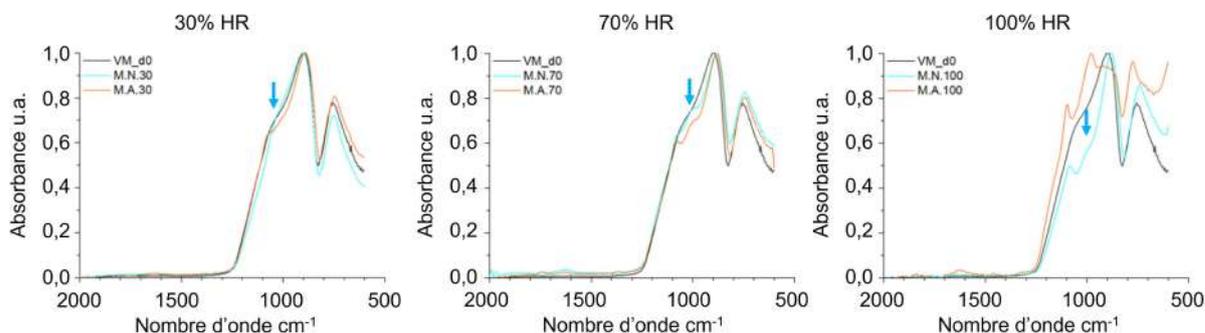


FIGURE 2.18 : Spectres IRTF-ATR du verre sodopotassique avant (en noir) et après altération en milieu neutre (en cyan) et acide (en orange) à A) 30% HR, B) 70% HR, C) 100% HR. Les échchantillons après altération ont été nettoyés à la surface afin que les sels ne masquent pas les analyses. D'après [84].

Le travail de Robinet montre également une influence de l'humidité sur l'altération à travers les profils ToF-SIMS 2.19, en fonction de différents polluants qui seront discutés dans un paragraphe suivant. Plus HR augmente, plus la couche hydratée s'épaissit rapidement. Cela est cohérent avec les mesures gravimétriques de Laso et al.

L'effet de l'humidité relative a également été étudié dans le domaine des verres commerciaux et des verres nucléaires ([102, 103]. De façon générale, les effets de l'altération atmosphérique des verres augmentent avec l'humidité relative.

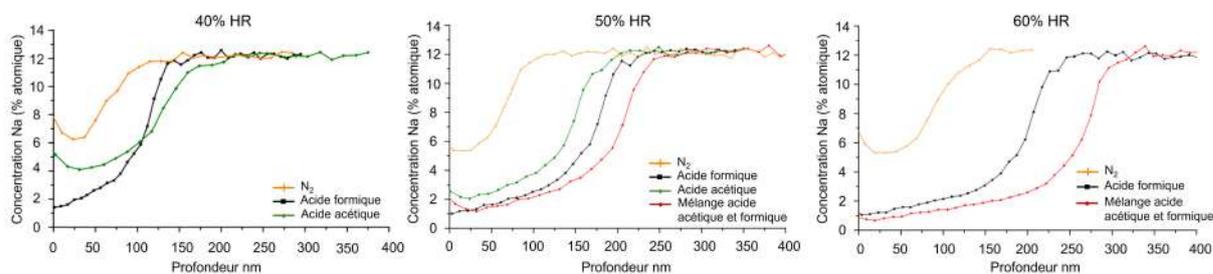


FIGURE 2.19 : Profils concentration de Na obtenus ToF-SIMS du verre RG1 en fonction de différentes humidité (40% HR, 50% HR et 60% HR). Les altérations ont été réalisées durant 2 mois à 19 °C (température du laboratoire), saturées en N₂ (courbe orange), 50 µL d'acide formique (courbe noire), 50 µL d'acide acétique (courbe verte), celui à 60% HR a échoué et n'est pas présenté), mélange 50µL d'acide formique et 100 µL d'acide acétique (courbe rouge) (celui à 40% HR n'est pas présenté).

2.4.3.2 La température

À ce jour, très peu d'études ont été réalisées sur les effets de température. Un des premiers travaux effectués à ce sujet dans le domaine des verres du patrimoine est celui de Ryan. Il montre qu'une augmentation de 10 °C accélère par un facteur deux la cinétique d'altération d'un verre sodique pauvre en calcium (expérience menée à 80% HR et 60% HR, entre 40 et 50 °C) [104]. Le deuxième travail notable est celui de F. Alloteau qui a comparé les phénomènes d'altération à 80 °C et 40 °C (80% HR) sur le verre de composition alcalin-mixte A (tableau 2.2) [105].

À l'échelle macroscopique, les signes d'altérations apparaissant sur ce verre sont différents à 40 °C et à 80 °C (figure 2.20) :

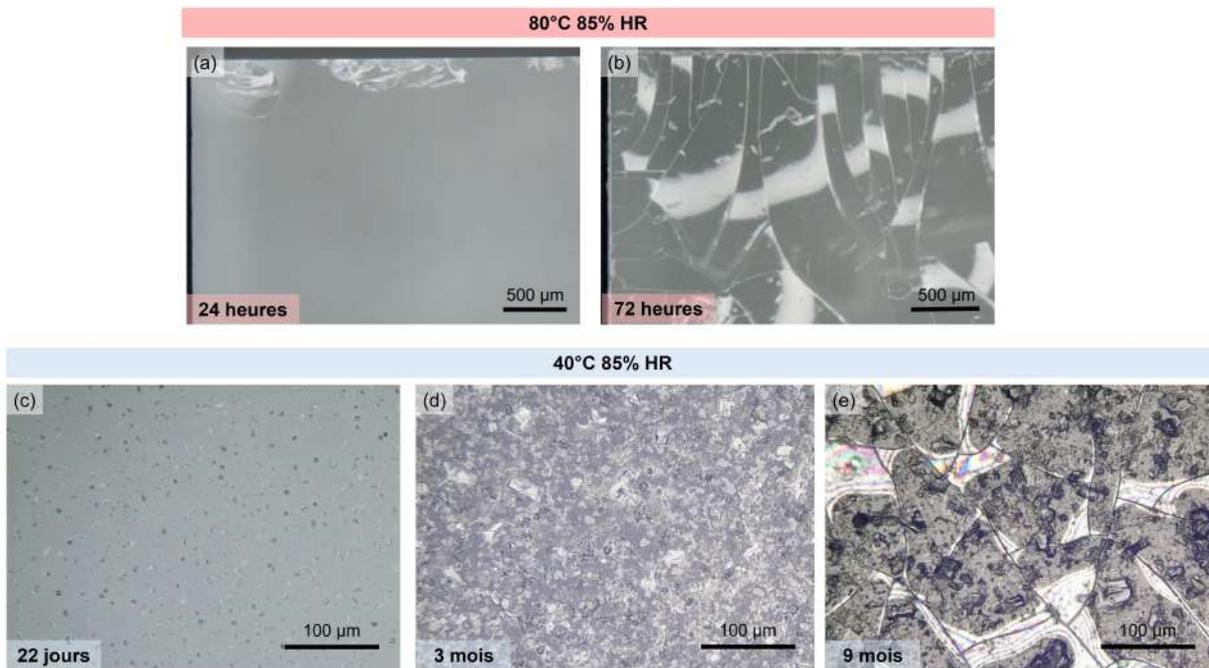


FIGURE 2.20 : Microscope optique de l'état de surface après altération à 80 °C et 40 °C. (a,b) État de surface après 24 heures et 72 heures à 80 °C, 85% HR d'altération en enceinte climatique. Du crizzling est apparu après 72 heures. (c,d,e) État de surface après 22 jours, 3 mois et 9 mois à 40 °C et 85% HR en boîte étanche avec une solution saline KCl dans une étuve. Du crizzling est visible dès 6 mois d'altération.

- À 80 °C, l'épaisseur hydratée augmente très rapidement avec la durée du vieillissement, tandis qu'aucune formation de sels n'est observée dans l'enceinte climatique. Les sels apparaissent dans les jours qui suivent la fin du vieillissement, après sortie des verres à l'air libre et remise à température ambiante.
- À 40 °C, les sels se forment dans la boîte étanche de vieillissement. Ils sont les premiers signaux de l'altération. Puis le crizzling apparaît, lorsque la couche hydratée mesure plus d' 1 µm d'épaisseur. Cette épaisseur est obtenue après 3 mois d'altération, à comparer à quelques heures (18 heures) à 80 °C. La nature des sels a pu être déterminée en Raman. Ce sont des carbonates sodiques et calciques, principalement la gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et la calcite.

En faisant l'hypothèse que les vitesses d'altération à 80 °C et 40 °C sont constantes au cours du temps, les épaisseurs des couches hydratées croissent de 6 µm/jour et de 24 nm/jour respectivement (2.21). L'effet de la température est donc considérable. L'énergie d'activation apparente est de 130 kJ/mol, excédant largement celle de l'hydrolyse du réseau silicaté (80-85 kJ/mol) [106]. Ce résultat indique que les mécanismes de contrôle de la vitesse sont différents à 80 °C et 40 °C. La figure 2.21 montre bien qu'en réalité, la vitesse d'altération n'est pas constante au cours du temps. Elle est en accélération pour les deux températures. La progression en profondeur de l'hydratation n'est donc pas contrôlée par une seule réaction arrhénienne, mais par un mécanisme plus complexe qui implique plusieurs réactions.

En plus des observations morphologiques et du suivi cinétique de l'hydratation en profondeur, une analyse fine de la composition et de la structure de la couche hydratée a été menée sur le verre A, aussi bien sur le coupon (pour les analyses MEB-EDX, TOF-SIMS et Raman) que sur de la poudre altérée à cœur (pour l'ATD-ATG et la RMN). Ces caractérisations étaient très cohérentes et ont fourni les résultats suivants :

- À 80 °C, la couche hydratée retient tous ses alcalins et alcalino-terreux. La composition

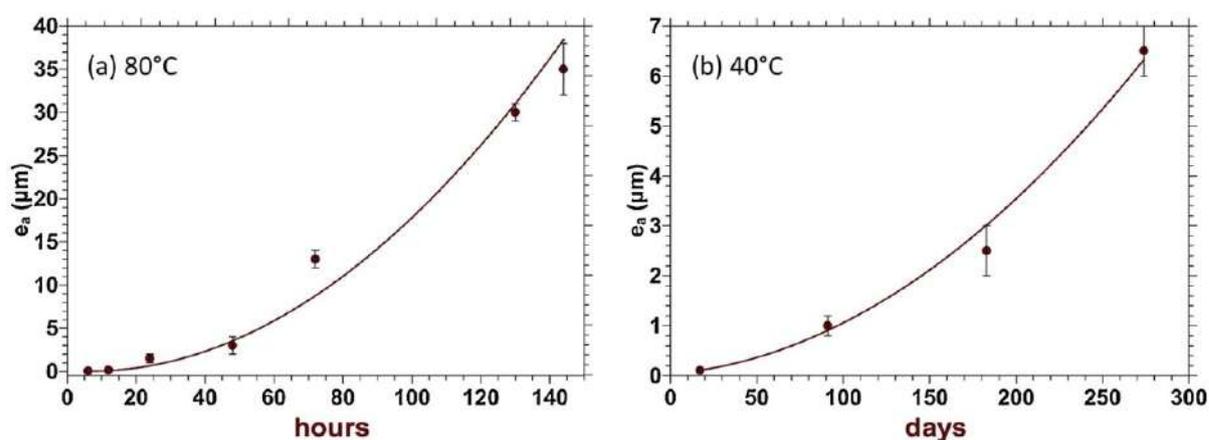


FIGURE 2.21 : Épaisseur de la couche d'altération e_a en fonction de la durée d'altération a) 80 °C, 85% HR en enceinte climatique et b) 40 °C, 85% HR en boîte étanche avec une solution saline KCl dans une étuve. Remarquer la différence d'échelle sur les deux axes !

des lamelles est celle du verre sain, à laquelle s'ajoutent environ 8 % en masse d'eau liée (mesurée sous vide en EDX et par perte de masse entre 150 °C et 600 °C en ATG). Cela est cohérent avec l'observation qu'aucun sel ne se forme en surface à cette température. Le réseau silicaté devient dépolymérisé, avec formation d'espèces Q^2 . Les ions Na^+ sont toujours liés aux ONP mais ils sont hydratés (évolution nette de leur environnement par RMN ^{23}Na et spectres HETCOR ^1H , ^{23}Na). Certaines espèces silanols forment des liaisons hydrogène très fortes, attribuées aux ONP (spectres RMN ^1H). L'eau entre donc principalement par solvataion des alcalins et par hydrolyse des liaisons pontantes $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ sans recondensation majeure.

- À 40 °C, une partie des alcalins, et presque tous les ions Ca^{2+} , sont déplacés vers la surface pour former la gaylussite et la calcite. Cela se voit dans les thermogrammes 2.22 ATG par des pertes de masse à 180 °C (déshydratation de la gaylussite) et à 700 °C (décarbonatation de la gaylussite et de la calcite). Le réseau se repolymérise en partie. Sur les spectres Raman de la figure 2.22 cela est visible par l'augmentation de l'intensité Raman vers 450 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de déformation des liaisons $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ dans des régions polymérisées, et la diminution de l'intensité vers 1100 cm^{-1} attribuée aux espèces Q^3 . La composition analysée par EDX montre une perte modérée des alcalins (environ la moitié des ions Na^+ et une infime fraction des ions K^+) et la perte complète des ions Ca^{2+} .

Ces résultats, en partie surprenants, sont compris de la façon suivante.

À 80 °C, l'hydrolyse du réseau silicaté est rapide, car c'est une réaction thermiquement activée. De plus, à cette température, le CO_2 atmosphérique se dissout très peu dans le film d'eau adsorbé sur le verre, car la solubilité de CO_2 diminue fortement quand la température augmente. L'eau rentre dans le verre rapidement par hydratation et hydrolyse, mais les alcalins solvatés ne diffusent pas vers la surface car il n'y a pas de gradient de potentiel chimique qui serait lié à de la précipitation de carbonates. De plus, il est possible que le réseau dense de liaisons hydrogène, bien visible sur les spectres RMN ^1H , contribue à la piéger. Comme les alcalins restent présents dans la couche hydratée, la réaction 2 est un équilibre en partie déplacé à gauche. La pellicule hydratée est fortement basique et cela catalyse la réaction d'hydrolyse, d'où vraisemblablement l'accélération observée sur la vitesse.

À 40 °C, l'hydrolyse est moins rapide, et du CO_2 se dissout dans le film d'eau adsorbé en surface, formant des ions carbonates qui précipitent avec les ions Ca^{2+} pour former la calcite, très insoluble, et dans une moindre mesure avec les ions Na^+ pour former la gaylussite et peut-être

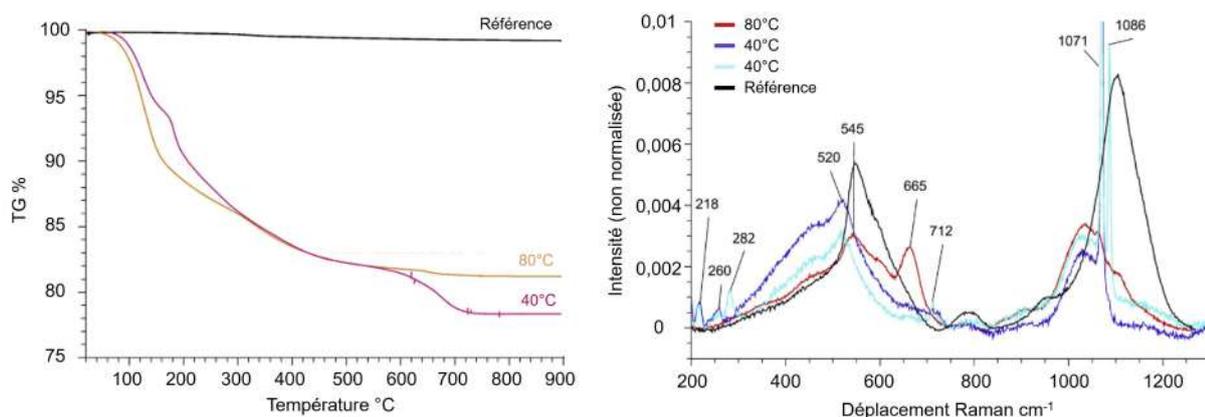


FIGURE 2.22 : État structural de poudre de verre altéré : (32-50 μm) après 72h à 80 °C en enceinte climatique et (5-10 μm) après 6 mois à 40 °C en boîte étanche avec une solution saline KCl dans une étuve. Analyse thermogravimétrique et spectre Raman de poudre de verre sain, courbe en noire, et altéré à 80 °C, courbe en rouge, et à 40 °C, courbes en bleue et en cyan. L'altération à 40 °C présente des carbonates en surface.

Na_2CO_3 . Cela induit des gradients de potentiel chimique qui extraient ces ions de l'intérieur de la pellicule hydratée, particulièrement Ca^{2+} . Le réseau silicaté devient donc moins basique, dans le sens du pH. Cette propriété et le départ des cations modificateurs permettent une plus grande recondensation. Au bilan, l'hydrolyse, qui permet la progression en profondeur de l'hydratation, est beaucoup plus lente qu'à 80 °C.

Ce travail effectué par Alloteau et al. met donc en avant des mécanismes de contrôle cinétiquement différents en fonction de la température : à 80 °C, la réaction d'hydrolyse est thermiquement favorisée et catalysée par la présence d'ions alcalins et OH^- piégés dans un réseau dense de liaisons H. À 40 °C, la température plus basse et la perte d'une partie des alcalins pour former les carbonates en surface, contribuent ensemble à réduire la vitesse de l'altération.

2.4.3.3 La pollution

Tandis que la température et le taux d'humidité peuvent être contrôlés au sein des musées, le matériau des vitrines peut impacter la durabilité chimique des verres. C'est notamment le cas des vitrines en bois qui émettent des polluants organiques [107]. Robinet a étudié l'impact des trois polluants les plus recensés (acide acétique, acide formique et formaldéhyde) sur deux compositions de verre répliques proches des verres Vénitiens de la Renaissance, du musée Victoria et Albert. Elle a comparé par Raman et ToF-SIMS des expériences d'altération en présence de ces polluants, ou en leur absence, ainsi qu'une expérience en l'absence de CO_2 (atmosphère N_2 pure). Les expériences ont été menées à 60°C et 100 % HR pendant 2 mois. Les profils TOF-SIMS montrent une épaisseur désalcalinisée plus grande en présence d'acide formique (figure 2.23)[108].

Laso et al. proposent une étude faisant varier le taux d'humidité en milieu neutre et acide. Les expériences sont menées en dessiccateur contenant une solution saline pour tamponner l'humidité. Le milieu acide est obtenu en ajoutant de l'acide formique dans l'eau de la solution. Les résultats de prise en masse d'eau et de spectroscopie IRTF-ATR 2.18 montrent que le milieu acide semble plus impactant sur la durabilité du verre que le milieu dit neutre, d'autant plus que le taux d'humidité tend vers la saturation. En dessous, à 70% HR, la différence entre le milieu neutre et acide est assez faible.

Ces différents résultats montrent la complexité de ces études de l'altération des verres en milieu atmosphérique. Ces études sont délicates sur le plan expérimental à cause de la difficulté de caractériser la couche d'altération composite, formée des sels et du verre hydraté. Elles sont aussi

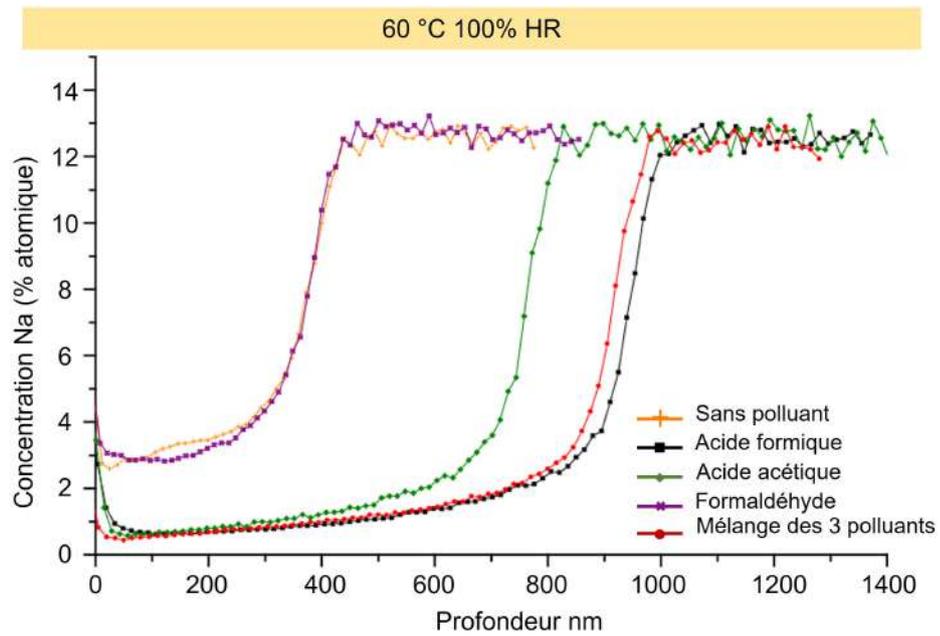


FIGURE 2.23 : Profil de concentration Na au ToF-SIMS du verre RRn exposé à différents polluants pendant 2 mois à 60 °C et 100% HR.

complexes à comparer et à interpréter, du fait de nombreux paramètres d'influence (compositions des verres, températures, durées, taux d'humidité, avec ou sans polluant).

3 Les stratégies de conservation des verres instables dans les musées

Au sein des musées, la sauvegarde des objets en verre ou comportant du verre est une source importante de préoccupation pour les conservateurs-restaurateurs. Le plus alarmant concerne les objets de composition instable pour lesquels les manifestations physiques d'altération peuvent apparaître en quelques dizaines d'années si aucune action n'est mise en place [63]. Pour répondre à cette problématique, deux types d'interventions peuvent être faites :

- Des actions préventives : des dispositifs sont mis en place tels que le suivi et/ou contrôle de la température et de l'humidité grâce à des capteurs, et dans les meilleurs cas le contrôle de ces paramètres au moyen de vitrines étanches équipées de dessiccants et de circulation d'air, parfois de filtres et/ou d'adsorbants. Les matériaux des vitrines sont parfois spécialement choisis pour éviter l'émission de polluants [64, 63, 65, 109].
- Des actions immédiates : cela concerne les interventions directes sur les objets lorsque ceux-ci présentent des signes physiques d'altération (sels, crizzling), dans un but de consolidation de l'objet et de ralentissement des processus de dégradation [65, 109, 110].

3.1 Les conditions atmosphériques de conservation

Une bonne conservation des verres passe par une bonne compréhension des conditions environnementales telles que la température, le taux d'humidité, les polluants, la circulation d'air, la lumière [60]. Concernant la température, Barbe [111] et Fontaine [61] évoquent une température de conservation idéale comprise entre 18 et 20°C, tandis que Kunicki [65] déconseille les traitements nécessitant de chauffer le verre au risque de créer des fractures. Les discussions autour de l'humidité idéale sont plus nombreuses dans la littérature. La gamme 40-45% HR semble avoir été retenue par la majorité des conservateurs afin d'éviter le risque de fracturation si l'environnement est trop sec et l'altération du verre si l'environnement est, au contraire, trop humide [60, 63, 111, 112]. Richter [113] nuance et rappelle que le choix de l'humidité dépend de la composition et de l'histoire environnementale du verre. Kunicki et al [65] pensent que ce choix du taux d'humidité est déterminé soit par le point de déliquescence des sels présents en surface soit par la nature de la couche hydratée. En plus d'un contrôle d'humidité, l'ajout de gel de silice est parfois recommandé pour capter l'eau présente dans la vitrine d'exposition ou le lieu de stockage des objets [63, 111] ainsi qu'une circulation d'air en continu pour éviter les dépôts de poussière ou de polluants et l'accumulation locale d'eau de condensation [60, 111]. À l'heure d'aujourd'hui, la vitrine des émaux de Limoges du XV^{ème} siècle du musée du Louvre regroupe toutes les caractéristiques préconisées (contrôle de la température, de l'hygrométrie, bonne circulation d'air et présence d'absorbants d'humidité). Cependant, un tel dispositif est très coûteux et ne peut pas être facilement mis en place dans tous les musées.

Enfin, une réflexion doit également être menée sur le choix du matériau constitutif des vitrines. Le bois est à éviter pour leur émanation de polluants organiques qui accélèrent l'altération selon certains auteurs [59, 84].

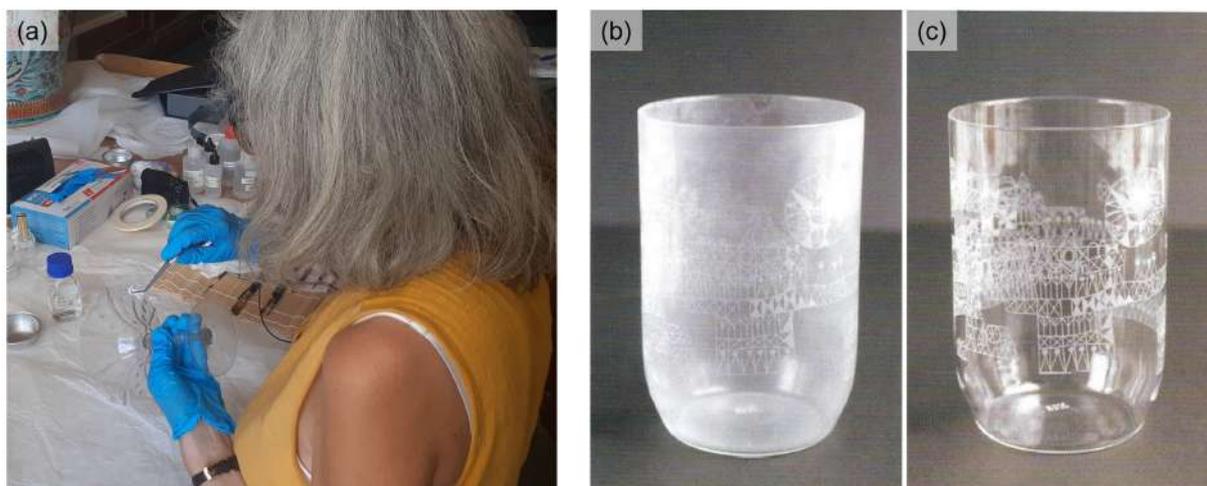


FIGURE 3.1 : Exemple de traitement de conservation des objets en verre. (a) Application d'un traitement avec un papier cellulose imbibé sur un verre à jambe altéré (XVI^{ème}) du Louvre par la conservatrice-restauratrice M. Bailly. Expérience d'essai de traitement dans le cadre de la thèse. (b,c) Deux photos d'un vase incolore fabriqué en Norvège en 1958 provenant du Musée du verre de Corning avec (b) Photo après 25 ans de conservation dans un environnement non contrôlé, le vase présente un aspect trouble dû à la présence de sels à la surface et (c) Photo du vase après nettoyage [63].

3.2 Les traitements appliqués aujourd'hui

Les restaurateurs utilisent plusieurs méthodes pour retirer les sels. Cela peut être mécaniquement par un brossage doux au pinceau [60, 114, 115], un cure-dent en bois [114] ou bien à l'aide d'un dispositif qui aspire [115]. Cela peut être aussi chimiquement avec de l'eau déminéralisée, un mélange 1 :1 en volume d'eau déminéralisée et d'éthanol, ou bien de l'éthanol pur [60, 61, 63, 65, 114, 115, 116] appliqué à l'aide d'un coton ou de papier cellulose imbibé comme présenté sur la photo 3.1-a. En retirant les sels du stade 1, l'état esthétique quasi-originel peut être retrouvé (figure 3.1-b, -c). Enfin, Ryan [64] suggère, en fonction de l'état de dégradation du verre, un nettoyage périodique afin de retirer les alcalins de la surface à l'eau déminéralisée. Cependant, les restaurateurs-conservateurs ne sont pas toujours en accord sur le traitement à appliquer. Certains préconisent l'utilisation de solvants (acétone, éthanol) [61] et d'autres, au contraire, les proscrirent [60, 64, 115, 117]. En 2023, lors du colloque annuel *Rencontres de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre* à Douai, s'est exprimée une certaine frustration face au manque de connaissances scientifiques sur les moyens les plus efficaces de conserver et restaurer les verres anciens, un constat également relevé par M. Bailly [60]. La même année, le Centre des collections du musée national de Suisse a lancé une enquête dans le cadre d'un projet ITN CHANGE sur les pratiques de conservation-restauration des objets en verre.

3.3 Les traitements en cours d'étude

Depuis le XIX^{ème} siècle, des recherches sont menées sur des matériaux de consolidation et de revêtement pour conserver les objets en verre les plus altérés. Ces revêtements sont passés des compositions organiques et naturelles aux compositions inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques préparées par sol-gel [25, 109]. Ces matériaux doivent respecter de nombreux critères essentiels afin d'être applicables sur les objets précieux de musée [25]*. Un cahier des charges a commencé à exister à partir de 1968, en réponse à des années d'interventions désas-

* Certains critères cités sont retrouvés dans la circulaire n°2007/007 du 26 avril 2007 de la charte de déontologie de conservateur du patrimoine (fonction publique d'État et territoriale) et autres responsables scientifiques des musées de France pour l'application de l'article L.442-8 du Code du patrimoine, et dans le code de déontologie de l'ICOM (Conseil international des musées) pour les musées (2006).

treuses causant la perte d'un certain nombre d'œuvres, en voici les principaux points concernant le revêtement idéal :

- être non toxique pour l'homme
- respecter l'intégrité mécanique, chimique et esthétique de l'œuvre (transparence, couleur)
- être réversible
- avoir un minimum de matière déposée
- être facile d'application (fréquence de dépôt)
- peu coûteux et facilement disponible

Centenaro et al. [109] ont publié récemment une revue sur les méthodes de consolidation et de protection de la surface des verres altérés qui ont existé ou qui sont en cours d'étude.

Historiquement, les matériaux naturels organiques tels que la colle animale (à base de collagène) et la gomme-laque (des polysaccharides) étaient accessibles sur le marché. La gomme a en particulier été utilisée comme moyen de consolidation [118]. Cependant, les verres altérés puis traités avec ce produit avaient tendance à se rétracter à cause des contraintes qu'induisait ces revêtements en vieillissant. De plus, ces revêtements pouvaient donner lieu à de la bio-altération [119], du jaunissement, et devenir non solubles dans des solvants non toxiques. Aujourd'hui, ces matériaux sont bannis des pratiques de conservation.

À partir du milieu du XIX^{ème}, sont apparus des matériaux organiques synthétiques plus performants que les matériaux organiques naturels au niveau des propriétés mécaniques, physico-chimiques et de la durabilité du dépôt dans le temps. Leurs propriétés semblaient être convaincantes (coefficient de dilatation proche du verre, caractère hydrophobe, possibilité de synthétiser diverses versions...) Cependant, la plupart présentent des inconvénients qui ne respectent pas le cahier des charges des conservateurs :

- Les résines avaient tendance à jaunir et/ou à devenir acide avec le temps à cause de leur photosensibilité [120, 121].
- Certains matériaux pouvaient, par réaction chimique, se transformer et ne plus présenter leurs propriétés initiales.
- En se dégradant, ces matériaux relarguaient des produits toxiques pour l'homme et pouvaient altérer le verre par la même occasion.
- Le critère de réversibilité n'était possible que par l'utilisation de solvant toxique.
- Certains étaient bio-dégradables.

Parmi les résines, la plus connue est le Paraloid B-72 (ou Acryloid B-72), un copolymère acrylique utilisé par les conservateurs pour combler des fissures de verre [120] et des écailles de peinture sur vitraux. Cependant, il peut être photosensible chimiquement (le rendant plus acide) et non-perméable à la vapeur. Dans ce dernier cas, des polluants peuvent être emprisonnés à la surface du verre. La formulation du Paraloid B-72 a beaucoup évolué au cours du temps, ce qui rend difficile de prédire son comportement sur le long terme.

Dans la catégorie des matériaux inorganiques, le procédé sol-gel présente un intérêt pour la conservation des objets en verre, en particulier le précurseur tétraéthoxysilane (TEOS) pour former des films minces de silice. Les résultats obtenus sur des verres sodocalciques non altérés avec une surface propre sont positifs (bonnes propriétés mécaniques, surface rendue plus hydrophobe) et ont montré une bonne efficacité du film après des tests de vieillissement accéléré (80% HR et SO₂) [122]. Cependant, bien que de nombreux revêtements sol-gel inorganiques soient

prometteurs, que ce soit un système à une phase (catalyse acide du précurseur TEOS) ou bien un système binaire (par exemple des couches silice-zircone par ajout de tert-butoxyde de zirconium (ZTB) au précurseur), il est nécessaire de chauffer à haute température (200-400 °C) afin de densifier le film. Enfin, toutes les formulations n'ont pas été testées sur des échantillons déjà vieillis. Certaines ne sont pas faciles à retirer et demandent à utiliser une solution basique, ce qui est inenvisageable pour le verre. Enfin, des voies sol-gel mettant en jeu des systèmes hybrides organique-inorganique combinant les propriétés des polymères organiques (fonctionnalisation de surface, procédé de densification à basse température) et inorganiques (dureté, durabilité chimique et thermique) sont actuellement en cours d'études.

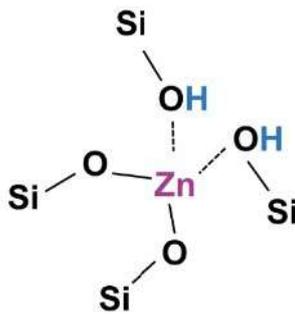


FIGURE 3.2 : Structure possible de la configuration des ions Zn^{2+} liés au réseau silicaté en proche surface après un vieillissement à 80 °C ou 40 °C, 85% HR [123].

Au sein de notre équipe, F. Alloteau [25, 123, 124], dans le cadre de son travail de thèse, a étudié un traitement par pulvérisation à base de sel de nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) dans une solution éthanoïque. La présence de ZnO dans les verres est connue dans l'industrie pour améliorer leur durabilité chimique. Sur des verres sains de compositions représentatives du patrimoine après altération à 40 °C ou 80 °C et 85% HR, la surface des verres ayant subi un dépôt de sels de zinc s'est retrouvée peu modifiée, avec la présence de moins de sels formés qu'en l'absence de traitement. Quant à la couche hydratée, celle-ci est moins épaisse que pour les verres altérés non traités, avec une plus grande efficacité à 80 °C qu'à 40 °C. Cela s'explique par le fait qu'en élevant la température (80 °C), on favorise la chimisorption des ions Zn^{2+} à la surface, ce qui a plusieurs effets : (i) augmenter le point de charge nulle vers pH 6, ce qui rend la surface du verre moins hydrophile car électriquement plus neutre, (ii) insolubiliser la surface par la formation de liaisons Si-O-Zn

(les hydroxysilicates de zinc sont très insolubles) et (iii) passiver la surface, l'eau ayant plus de mal à diffuser à travers la surface réticulée. La configuration (figure 3.2) est une proposition de l'environnement structural des complexes de Zn^{2+} au sein du réseau silicaté au cours de cette chimisorption. Cependant, bien que ce résultat soit prometteur, il n'a pas donné une efficacité similaire sur des échantillons pré-altérés. Les cinétiques d'hydratation n'ont pas été ralenties, probablement parce que les ions Zn^{2+} n'ont pas diffusé jusqu'à l'interface avec le verre sain avant de se fixer. De plus, le léger traitement thermique à appliquer pour favoriser cette réaction de chimie sorption est encore une fois non recommandé pour les verres altérés du patrimoine.

Un nouvel intérêt a également gagné le domaine du patrimoine autour d'un traitement par jet de plasma à pression atmosphérique. Les premières applications se sont développées vers la fin du XX^{ème} siècle pour le nettoyage de matériaux de manière locale [125]. Des premiers résultats prometteurs ont été obtenus pour retirer des couches organiques et nettoyer des daguerréotypes [126]. Des recherches sont en cours pour le verre dans l'équipe du Center for Cultural Heritage Technology de l'Italian Institute of Technology à Venise en Italie.

Enfin, une autre problématique que rencontrent les conservateurs-restaurateurs est celle du nettoyage d'objets encroûtés tels que les vitraux ou les pièces archéologiques. Parmi les solutions envisagées figure le traitement par laser [110]. Une étude récente a comparé cette approche à un rinçage chimique (EDTA) appliqué sur des vitraux [127]. Les deux méthodes ont bien enlevé les encroûtements, mais la technique chimique nécessite l'utilisation d'un certain nombre de produits chimiques dont l'emploi est restreint par la législation. Le laser, plus respectueux de l'environnement, requiert néanmoins un contrôle rigoureux de l'instrument afin d'éviter d'endommager le verre.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes d'expérimentation

Ce chapitre présente l'ensemble des échantillons étudiés dans ce mémoire de thèse (choix des compositions, élaboration et préparation) ainsi que les méthodes de caractérisation après altération principalement en atmosphère humide mais également en milieu immergé.

Pour cela, des échantillons sous forme de coupons centimétriques et de poudres micrométriques ont été préparés en grande quantité afin d'avoir des lots homogènes. Deux séries de compositions ont été définies selon les rapports $R = \frac{[\text{CaO}]+[\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]}$ et $R' = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]}$. Ces échantillons ont été vieillis en milieu atmosphérique (durant quelques semaines à plusieurs mois à 35 °C et 85% HR et deux semaines à 80°C et 80% HR) et en milieu immergé (durant quelques semaines à 80°C). Ces vieillissements en atmosphère humide ont été réalisés en enceinte climatique ou bien en boîte étanche avec une solution saline KCl.

Trois principaux axes d'études ont été suivis sur la durabilité chimique des verres : l'impact de l'environnement, l'impact de la composition et l'impact de l'eau comme traitement de conservation pour le verre après altération. Afin de répondre à ces différentes thématiques, des caractérisations multi-échelle ont été effectuées sur les échantillons de verre, allant de l'étude de l'état de surface (microscopie optique, MEB) à la structure de la couche hydratée (Raman, IR, RMN du solide ^1H , ^{23}Na et ^{29}Si). En fonction des conditions d'altération, des sels peuvent se former à la surface et ont été identifiés par DRX et spectroscopies Raman et IR (IRTF transmission et IRTF-ATR). Les épaisseurs altérées et le taux d'hydratation de la couche hydratée ont été suivis respectivement par MEB, ToF-SIMS et MET, et par ATG et EDX. Enfin, dans le cas du milieu immergé, l'eau d'altération a été analysée par ICP-AES.



1 Les verres modèles étudiés

Cette partie présente l'élaboration des verres modèles, leur préparation avant mise en altération et leur conditionnement tout au long des différentes étapes de stockage.

1.1 Choix des compositions

Nos études d'altération ont été menées sur des verres instables modèles synthétisés en laboratoire. Les verres ont été fabriqués à partir de la composition appelée "A" étudiée par F. Alloteau lors de sa thèse [25]. Ils sont présentés dans le tableau 1.1.

TABLEAU 1.1 : Composition du verre A exprimée en % massique et en % molaire étudié par F. Alloteau lors de sa thèse (2014-2017).

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
A	% massique	71,3	0,8	0,8	5	11	11
	% molaire	74,2	0,5	1,2	5,6	11,1	7,3

Cette composition est représentative des émaux de Limoges de la période de 1480 à 1530, connus pour leur instabilité chimique [49]. Deux rapports de composition chimique ont ensuite été choisis pour étude : $R = \frac{[\text{CaO}]+[\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]}$ et $R' = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]}$. Pour le verre A, on a $R = 0,4$ et $R' = 0,6$. Ce verre est le verre "pivot" commun aux deux séries R et R'.

Le choix des compositions des deux séries de verres s'est fait en partant de la composition du verre A et en augmentant progressivement la concentration en oxydes alcalino-terreux au détriment des oxydes alcalins (pour augmenter le rapport R) ou en oxyde de sodium au détriment de l'oxyde de potassium (pour augmenter le rapport R'), avec une teneur en SiO₂ et Al₂O₃ fixée. Le tableau 1.2 montre les compositions choisies et les valeurs correspondantes du rapport R.

Toutes les compositions ont été synthétisées au cours de cette thèse, sauf la composition pivot (verre A, $R = 0,4$ et $R' = 0,6$). En effet, un nombre suffisant de coupons polis avait été conservé de la thèse de F. Alloteau au laboratoire. Pour cette composition, nous avons juste fait abraser et repolir ces anciens coupons par une société extérieure (OptiCAD) afin d'éliminer la couche d'altération qui s'était formée lors des six ans de stockage. D'après l'entreprise prestataire, 200 µm de matière ont ainsi été retirés de la surface des coupons lors de cette opération. Cela a posé des problèmes de reproductibilité comme nous le verrons par la suite.

Nous présentons ces compositions à travers les résultats d'analyse chimique (ICP-AES et PIXE/PIGE) des verres obtenus, ci-dessous, et donnons les détails de la synthèse de ces verres au paragraphe suivant.

Malheureusement, la synthèse, puis l'étude des verres de la série R', a rencontré beaucoup de difficultés expérimentales : le verre potassique ($R' = 0$) présente une teneur en Al₂O₃ qui est le double de celle théoriquement attendue (0,9 et 0,7 % mol au lieu de 0,5) ; le verre mixte ($R = 0,4$ composition pivot dont les coupons ont été repris de la thèse de F. Alloteau) ne s'est pas comporté de manière reproductible par rapport aux résultats obtenus à 40 °C lors de la thèse de F. Alloteau ; une contamination non volontaire à l'acide formique a été rencontrée au cours de la thèse. Cela ne nous a pas permis d'aboutir à une exploitation complète des résultats. Néanmoins, le verre sodique ($R' = 1$) a pu être étudié car il a été fabriqué dans les mêmes conditions que

les verres de la série R. Mis à part celui-ci, les autres verres de la série R' ne seront donc pas présentés dans ce manuscrit.*

TABLEAU 1.2 : Compositions en % massique d'oxyde et en % molaire d'oxyde des verres de la série $R = \frac{[\text{CaO}]+[\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]}$ et du verre sodique (série R'), déterminée par ICP-AES à SGR.

% massique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
R = 0,4	71,3	0,8	0,8	5,0	11,0	11,0
R = 0,6	72,5	0,8	1,1	7,0	9,6	8,9
R = 0,9 coupon	73,7	0,9	1,3	8,3	7,9	7,9
R = 0,9 poudre	75,6	0,9	1,2	7,5	7,3	7,5
R = 1,3	74,3	0,9	1,6	10,3	6,6	6,3
Verre sodique	74,2	0,87	0,8	5,3	18,8	0,01

% mol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
R = 0,4	74,3	0,5	1,1	5,6	11,1	7,3
R = 0,6	74,7	0,5	1,7	7,8	9,5	5,9
R = 0,9 coupon	75,5	0,5	1,9	9,1	7,8	5,2
R = 0,9 poudre	77,3	0,5	1,9	8,3	7,2	4,8
R = 1,3	75,3	0,5	2,5	11,2	6,5	4,1
Verre sodique	74,4	0,5	1,2	5,7	18,3	0,01

TABLEAU 1.3 : Compositions en % massique d'oxyde et en % molaire d'oxyde des verres des séries $R = \frac{[\text{CaO}]+[\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]}$ et $R' = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]}$ obtenues par PIXE/PIGE sur l'instrument AGLAE. Les analyses ont été réalisées et quantifiées par M. Godet au C2RMF.

%massique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
R = 0,4 (2014)	72,0	0,86	0,65	4,76	10,7	10,7
R = 0,4 (2024)	70,9	0,92	0,79	4,92	11,3	10,2
R = 0,6	72,1	0,87	0,95	6,67	9,78	9,12
R = 0,9	73,9	0,92	1,16	7,83	7,77	7,78
R = 1,3	72,1	0,91	1,60	11,2	7,42	6,51
Verre sodique	73,7	0,94	0,71	5,16	18,7	0,02

%molaire	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
R = 0,4 (2014)	75,2	0,5	1,0	5,3	10,9	7,1
R = 0,4 (2024)	74,4	0,6	1,2	5,5	11,4	6,8
R = 0,6	74,7	0,5	1,5	7,5	9,9	6,1
R = 0,9	76,1	0,6	1,8	8,8	7,9	5,2
R = 1,3	73,3	0,6	2,5	12,6	7,5	4,3
Verre sodique	74,4	0,6	1,1	5,8	19,0	0,0

Ces compositions de verres ont également été analysées par PIXE/PIGE sur l'instrument AGLAE par Marie Godet du C2RMF. Entre les analyses par ICP-AES et par PIXE-PIGE des verres des deux séries, les écarts relatifs sont toujours de moins de 3 % pour tous les oxydes, sauf pour Al₂O₃, oxyde très minoritaire (teneur inférieure à 1 mol%) sur lequel l'écart relatif est plus grand (20 %). Les valeurs sont présentées dans le tableau 1.3. Pour la composition pivot (R = 0,4), lorsque nous avons remarqué que nos vieillissements n'étaient pas reproductibles avec les résultats de la thèse de F. Alloteau[†], nous avons demandé à l'entreprise prestataire de

*Les compositions et la préparation du verre potassique sont présentés en annexe.

[†]À 40°C et 85 % HR, l'épaisseur altérée était de 2,5 µm au bout de 6 mois au cours de la thèse de F. Alloteau. À 35°C et 85 % HR, l'épaisseur altérée était de 800 nm seulement au bout de 6 mois lors de cette thèse

préparer une quinzaine de nouveaux coupons découpés et polis à partir d'un bloc de verre restant, qui provenait du même bloc élaboré et découpé en 2014. Leur composition est indiquée par la notation $R = 0,4$ (2024) dans le tableau 1.3. La différence entre les deux compositions (coupon de 2014 repoli et nouveau coupon fabriqué en 2024) est très proche des incertitudes expérimentales près. Il n'est donc pas possible de relier la différence de comportement à l'altération à ces différences de composition.

1.2 Préparation des échantillons

Afin de disposer d'une quantité importante de verre (environ 800 g pour chaque composition) pour préparer les nombreux échantillons de verre nécessaires à notre étude, les différentes compositions de verre ont été préparées par Saint-Gobain Recherche (SGR) en 2014-2016 puis en 2022 et 2023, sauf pour les deux verres potassiques qui ont été préparés en plus faible quantité (de 10 à 20 coupons) à l'IRCP en 2022 et 2023.



FIGURE 1.1 : Bloc de verre fabriqué par SGR (composition $R = 0,6$ qui présente des bulles dans la masse)

Pour les verres synthétisés à SGR, le protocole est identique à celui présenté dans la thèse d'A. Serve [101]. Toutes les matières premières sont d'abord séchées avant d'être pesées pour atteindre la composition souhaitée. La masse totale de matières premières utilisées pour chaque composition est d'un kilogramme. Le mélange vitrifiable est placé dans un creuset en platine avant d'être fondu dans un four à flamme oxygène et gaz naturel à 1450-1550 °C. Les mélanges vitrifiables ne contenaient pas de sulfate de sodium (agent ajouté habituellement en faible quantité comme affinant). Dans les verres sodocalciques modernes, ce réactif est ajouté en substitution partielle du carbonate de sodium, pour libérer des gaz lors de la fusion (SO_2 et O_2) servant à faire grossir les bulles présentes dans le liquide en fusion et donc à accélérer l'affinage de la fonte. Nous avons choisi de ne pas en mettre pour rester près de la composition des verres anciens. Ceci explique la présence de nombreuses petites bulles au sein de nos blocs de verre 1.1. Le verre est ensuite coulé en un bloc d'environ 800 g et 2 cm d'épaisseur, avant de subir un traitement thermique de recuit à 560 °C pendant 1 heure suivi d'un lent refroidissement. Cette étape est nécessaire pour libérer les contraintes générées lors de la coulée, et éviter que le verre ne se brise spontanément ou lors de la découpe. Une fois que les blocs de verre sont obtenus (figure 1.1), ceux-ci sont découpés à la scie diamantée en plusieurs morceaux. Une partie est envoyée à la société Opticad pour la fabrication de coupons, et une petite partie à la société PrimeVERRE pour la fabrication de poudres calibrées. Le verre de composition $R = 0,9$ présente deux compositions dans le tableau 1.2, une pour le coupon et l'autre pour la poudre. En effet, le premier bloc coulé n'était pas bien recuit et présentait des contraintes mécaniques internes visibles entre polarisateur et analyseur croisés. Après deux tentatives infructueuses de recuit au laboratoire, ce premier bloc a été envoyé pour l'élaboration des poudres, en attendant l'élaboration d'un second bloc de verre de rapport $R = 0,9$.

1.2.1 Coupons centimétriques

Les blocs de verre ont été découpés par la société Opticad pour former une cinquantaine de coupons de $13 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3$ de dimensions (figure 1.2-a). Nous utilisons le terme de coupon pour toute la suite de ce manuscrit pour désigner ce type d'échantillons. Leurs dimensions ont été choisies en fonction du porte-échantillon de l'appareil TOF-SIMS dans le but de suivre les profils d'altération.

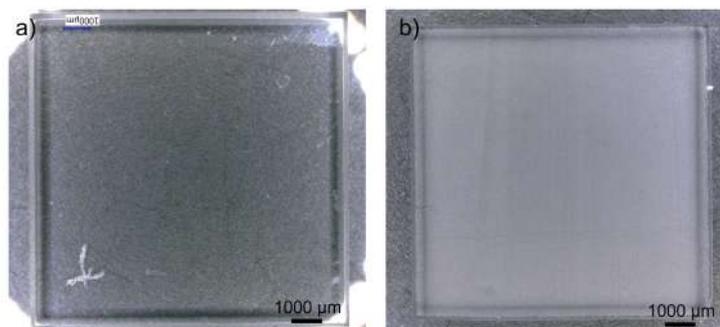


FIGURE 1.2 : Image optique des coupons étudiés lors de la thèse. a) Un coupon de composition $R = 0,4$ issu du verre fabriqué en 2022 par SGR b) Un coupon de composition sodique $R' = 1$ issu du verre fabriqué en 2014 par SGR

À cause de cette étape de découpage, la surface des échantillons est rugueuse et doit être polie. La société Opticad a également pris en charge le polissage. Les premières étapes de préparation de la surface ont été réalisées en présence d'eau : amincissement à la meule diamant et adoucissage au plateau diamant D20. La suite du polissage a été réalisée avec une suspension diamantée sans eau, avec un mélange alcool/huile jusqu'au grain de $1 \mu\text{m}$. Tous les échantillons n'ont pas été polis sur les deux faces par souci d'économie. Le tableau 1.4 récapitule le nombre de faces polies en fonction des compositions.

Les coupons anciens de la composition pivot correspondant $R = 0,4$, qui ont été abrasés et repolis, se différencient par leur dimension légèrement plus faible de $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ (figure 1.2-b).

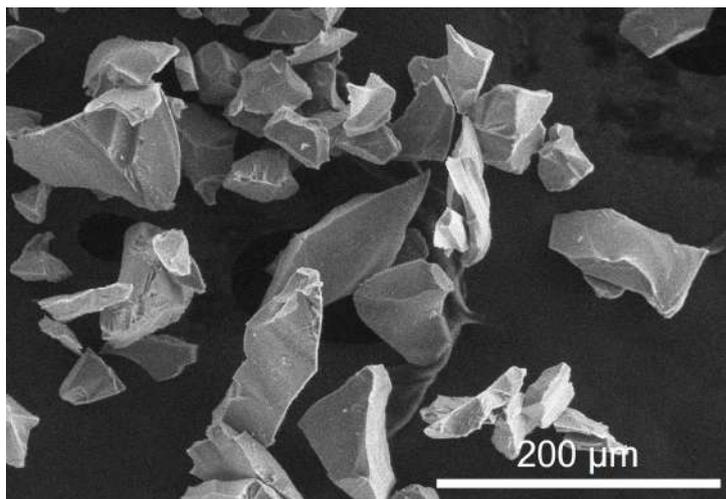
TABLEAU 1.4 : Résumé des échantillons et de leur mise en forme.

	Date de fusion	Lieu de fusion	Surface (mm x mm)	Épaisseur (mm)	Polissage
R = 0,4 R' = 0,6	2014	SGR	10 x 10	3	1 face
R = 0,6	2023	SGR	13 x 13	3	1 face
R = 0,9	2022	SGR	13 x 13	3	2 faces
R = 1,3	2022	SGR	13 x 13	3	2 faces
verre sodique	2022	SGR	13 x 13	3	1 face 2 faces

1.2.2 Poudres micrométriques

À l'exception du verre potassique, tous les autres verres ont été confiés à la société PrimeVERRE afin de les réduire en poudres et d'extraire des tranches granulométriques particulières : 20-40 μm , 20-63 μm et 40-63 μm (figure 1.3).

Au total, 20 g de poudres ont été obtenues pour chaque composition. Elles ont été lavées à l'acétone Rectapur dans un bain à ultrasons afin d'éliminer, par élutriation, les plus petites


 FIGURE 1.3 : Cliché MEB-SE d'une poudre de verre sodique $R=1$ de granulométrie 20-63 μm

particules. Une fois lavées et séchées, elles ont été conditionnées dans des tubes en polypropylène (PP) de 10 g.

Nous avons également demandé à la société PrimeVERRE de mesurer leur surface spécifique (cm^2/g) par analyse BET d'isothermes d'adsorption au krypton. Les conditions de dégazage préalables ont été de 24 heures à 200 °C sous 1 μm Hg au minimum. Cette mesure a été réalisée sur les poudres du verre $R = 0,6$ pour les trois granulométries et du verre $R = 1,3$ pour les granulométries 20-40 μm et 40-63 μm . Elles sont présentées dans le tableau 1.5. Ces surfaces spécifiques ont été mesurées deux fois, car les valeurs obtenues pour la composition $R = 1,3$ n'étaient pas proches de celles obtenues pour la composition $R = 0,6$. En comparant ces résultats, nous estimerons par la suite d'après les résultats obtenus et les doublets de mesures réalisées qu'il y a une incertitude de 30% sur cette surface spécifique. De plus, nous considérerons que la surface spécifique des poudres de verre de granulométrie 20-63 μm est de 1400 cm^2/g , pour toutes les compositions. Cette granulométrie a été principalement utilisée par la suite pour les mesures des cinétiques de dissolution présentées au chapitre 4 (poudres immergées en milieu aqueux).

TABLEAU 1.5 : Surface spécifique mesurée pour trois granulométries différentes (20-40 μm , 40-63 μm et 20-63 μm). Les mesures indiquées par une * ont été doublées.

Echantillon	Granulométrie (μm)	Surface spécifique (cm^2/g)
R = 0,6	20-40	1890
	40-63	1030
	20-63	1445
R = 1,3	20-40 *	1300
	40-63 *	805

1.3 Mesure de la température de transition vitreuse (T_g) et de la densité

La mesure de la température de transition vitreuse des différentes compositions de verre a été obtenue par analyse thermique différentielle (ATD) en utilisant la méthode des tangentes, comme présentée sur la figure 1.4. Le tableau 1.6 répertorie toutes les valeurs de T_g .

Deux techniques ont été utilisées pour mesurer la densité du verre : la méthode géométrique et la méthode d'Archimède avec l'eau comme fluide sur les coupons centimétriques. Le tableau

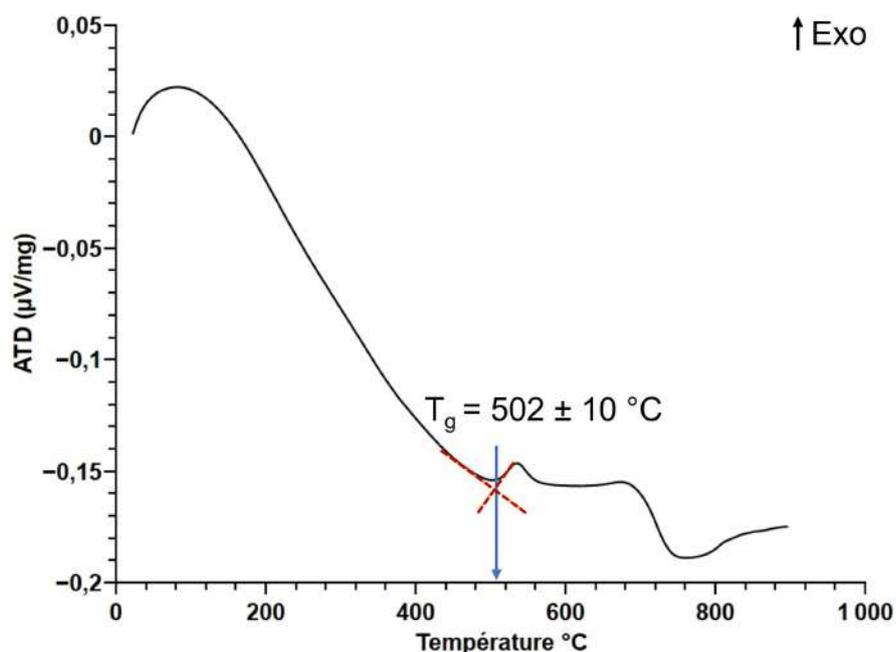


FIGURE 1.4 : Mesure de la Tg par ATD pour la composition R = 0,4 de référence

1.6 répertorie toutes les valeurs obtenues.

TABLEAU 1.6 : Valeurs de la Tg et de la densité des verres préparés pour notre étude.

	Tg (°C)	Densité	
		Méthode géométrique	Méthode Archimède
R = 0,4	502 ±10	2,469	2,470
R = 0,6	528 ±10	2,480	2,463
R = 0,9	547±10	2,462	2,460
R = 1,3	596 ±10	2,498	2,489
Verre sodique	504 ±10	2,464	2,466

1.4 Conditionnement des échantillons

Tous les échantillons après mise en forme (coupons, poudres), avant et après altération, sont stockés dans une armoire de stockage dont les parois sont en PMMA avec un joint d'étanchéité en élastomère, des étagères en acier inox et du gel de silice (pour absorber l'humidité) placé en bas (figure 1.5). Un capteur mesure en direct la température et l'humidité à l'intérieur de l'armoire. En moyenne, la température varie entre 20 et 25 °C et l'humidité entre 40 et 50 % HR. Les coupons sont rangés dans des boîtes compartimentées en polystyrène (PS) dont le fond de chaque case est recouvert de papier pur cellulose. Ces boîtes sont annotées à leur surface au marqueur permanent afin de les identifier.

Les poudres saines (avant altération) sont contenues dans des tubes de 10 g fournis par la société PrimeVERRE. Une fois qu'elles sont altérées, les poudres sont stockées dans des petits tubes en polypropylène (PP) de 7 mL annotés extérieurement au marqueur. Ces tubes sont regroupés par type de test de vieillissement dans des sachets en plastique également annotés au marqueur ou au stylo à bille.



FIGURE 1.5 : Armoire de stockage de tous les échantillons (altérés et non altérés). La température et l'humidité relative ne sont pas contrôlées mais sont mesurées en continu et affichées.

2 Tests de vieillissements accélérés artificiels

Tout au long de notre travail de thèse, un grand nombre d'expériences de vieillissement a été lancée pour des températures et des durées différentes (35 °C et 80 °C pour quelques mois ou quelques jours respectivement). Pour ce faire, deux types de dispositifs ont été utilisés : une enceinte climatique pour les hautes températures (80 °C) et une boîte étanche avec une solution saline de KCl placée en étuve pour les basses températures (35 °C). Des expériences d'altération à 80 °C en milieu immergé ont également été menées afin de comparer la durabilité chimique des verres étudiés en solution aqueuse et en milieu atmosphérique. Enfin, toutes ces expériences d'altération ont été réalisées en mode statique, c'est à dire sans variation au cours du temps de la température ni de l'humidité relative (HR) qui est fixée à 80 % pour les expériences à 80 °C et 85% pour celles à 35 °C.

2.1 Préparation des échantillons

Avant chaque test d'altération, chaque coupon est lavé individuellement selon le protocole suivant. Cette opération a pour but d'obtenir une surface propre en retirant la moindre impureté qui pourrait compromettre les expériences d'altération.

1. Lavage dans une solution de sodium dodecyl sulfat (SDS) 0.3 g/mol pendant 10 s.
2. Rinçage abondant par de l'eau milliQ (20 mL).
3. Bain à ultrasons 10 min dans de l'éthanol absolu.
4. Séchage vertical du coupon sur un papier pur cellulose. Si de l'éthanol reste en surface, il est délicatement absorbé par le papier.
5. Séchage doux avec un sèche-cheveux à 30-40 cm du coupon si besoin.

L'état de surface du coupon est ensuite examiné par microscopie optique comme présenté dans la figure 2.1. Si celui-ci n'est pas bien nettoyé, il subit un nouveau lavage. Des photographies des quatre coins des coupons sont également réalisées par microscope optique afin d'identifier

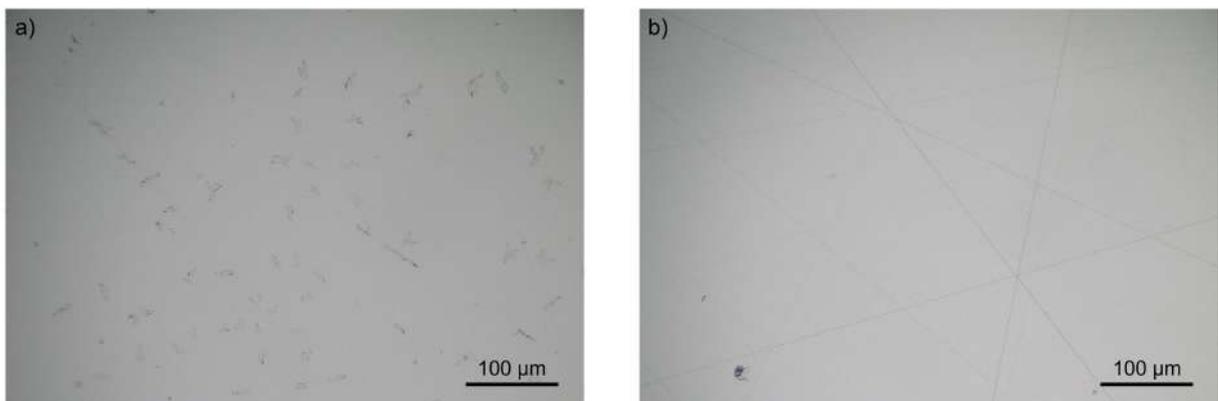


FIGURE 2.1 : Verre sodique $R' = 1$. (a) État de surface du verre avant lavage. Des sels ressemblant à des pattes de corneille (carbonate de sodium) qui se sont formés lors du stockage de l'échantillon sont visibles à la surface (b) État de surface du verre après lavage.

individuellement chaque coupon et de les différencier en cas de mélange. La surface non étudiée est marquée par une croix gravée au moyen d'une pointe diamantée.

2.2 Altération artificielle accélérée

Différents dispositifs ont été utilisés afin de réaliser nos vieillissements artificiels accélérés.

2.2.1 Altération en milieu atmosphérique en enceinte climatique (80 °C, 80% HR)



FIGURE 2.2 : Photo du dispositif de vieillissement à 80 °C et 80% HR (enceinte climatique). ©T. LAw.

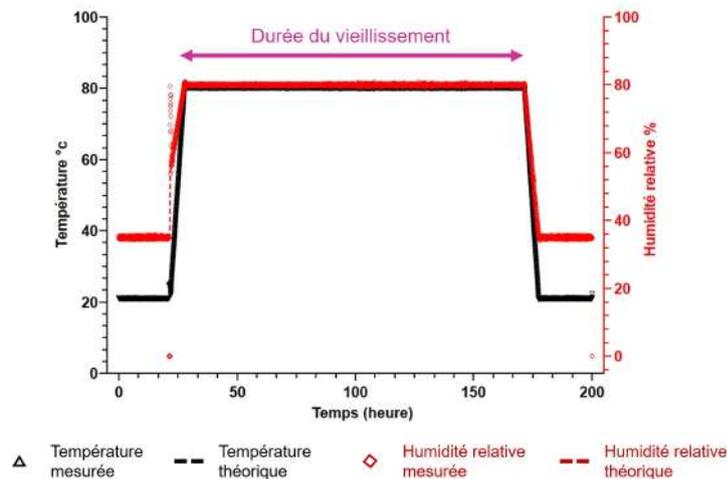


FIGURE 2.3 : Programme de vieillissement à 80 °C et 80% HR montrant la montée, le pallier et la descente en température. Les valeurs théoriques et expérimentales sont très proches.

Les vieillissements en enceinte climatique concernent les altérations à 80 °C et 80% d'humidité relative. Ils ont tous été réalisés dans l'enceinte climatique de la marque WEISS WKL34 (photo 2.2) suivant ce programme : une montée de 3 heures jusqu'à 80 °C et 80 % HR suivie d'un plateau à cette température durant quelques heures ou jours (18 heures à 14 jours), puis d'une descente jusqu'à 20°C et 35 % HR (en 3 heures). La durée de vieillissement que nous considérons dans notre étude est celle du palier à 80 °C et 80% HR comme présenté dans la figure 2.6. La mesure de la température et du taux d'humidité a été faite grâce à un capteur propre à l'enceinte climatique.

Les coupons ont été déposés sur une plaque en aluminium et leurs positions ont été repérées et notées. Les poudres étaient contenues dans de petits godets en PTFE. Leurs positions ont également été repérées et notées.

Une fois sortis, les coupons ont été immédiatement observés au microscope optique.

2.2.2 Altération en milieu immergé en étuve (80 °C)

Les altérations en milieu immergé ont été réalisées dans une étuve à 80 °C (photo 2.4). Pour cela, un coupon a été posé sur un panier en PTFE, dans un pot hermétique à couvercle en PTFE de 1 L, rempli avec 500 mL d'eau initialement pure (eau milliQ) à 80°C. En plus du coupon, 1,5 g de poudre ont été mis en altération au fond du pot. Nous avons tracé une ligne marquant le volume d'eau total afin de le maintenir constant après au fur et à mesure des prélèvements. 15 mL de solution ont été prélevés toutes les 3 heures sur une journée au début de l'expérience, puis ensuite tous les 3 jours environ, à l'aide d'une seringue spécifique à chaque composition. La solution a été filtrée avec un filtre de 0,45 µm avant d'être conservée au réfrigérateur dans un petit pot en PP annoté. Enfin, chaque prélèvement a été compensé en ajoutant un même volume d'eau milliQ chauffée à 80 °C. À la fin des expériences d'immersion, un dernier prélèvement a été effectué et la poudre a été filtrée par filtration Büchner avant d'être séchée à l'air libre, puis conservée dans l'armoire de stockage.



FIGURE 2.4 : Photo du dispositif de vieillissement en milieu immergé à 80 °C (pot en PTFE dans une étuve). ©A. Piccolo

2.3 Altération accélérée à basse température (35°C, 85% HR) en étuve

Les vieillissements à 35°C et 85% HR ont été réalisés en utilisant une boîte étanche, contenant une solution saline saturée en KCl et placée dans une étuve (photo 2.5).

Avant de mettre les échantillons, nous avons veillé à ce que les conditions dans la boîte étanche atteignent bien 35°C et 85% HR (quelques heures ont été nécessaires). Pour cela, un capteur Madgetech ou TESTO 184 H1 a été placé à l'intérieur et a mesuré la température et le taux d'humidité (photo 2.5). Une fois les valeurs souhaitées atteintes, les coupons ont été déposés sur l'étagère en plastique de la boîte étanche et les poudres dans des godets en PTFE, placés sur ces étagères également. Après le vieillissement, les échantillons ont été retirés rapidement de la boîte pour éviter la condensation et observés au microscope optique. La figure 2.6 montre un suivi de T et % HR lors d'un de ces vieillissements.

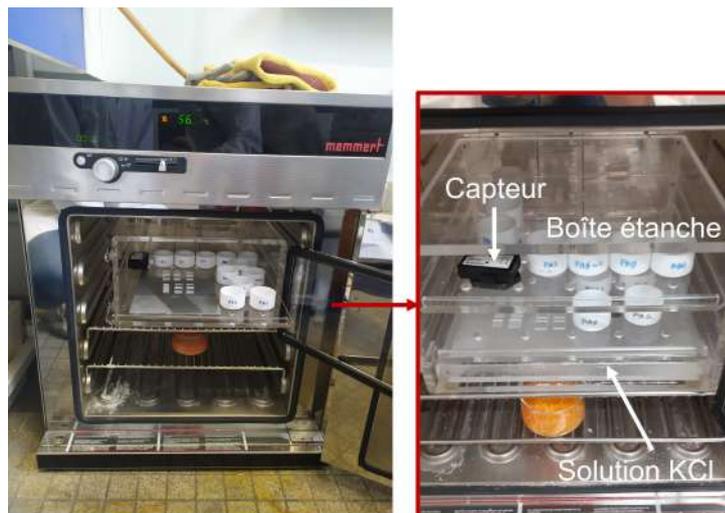


FIGURE 2.5 : Photo du dispositif de vieillissement en milieu atmosphérique à 35 °C et 85% HR, au sein d'une boîte étanche avec une solution de KCl dans une étuve. Un capteur est placé dans la boîte étanche et mesure la température et l'humidité relative lors de l'expérience. ©A. Piccolo et T. Law.

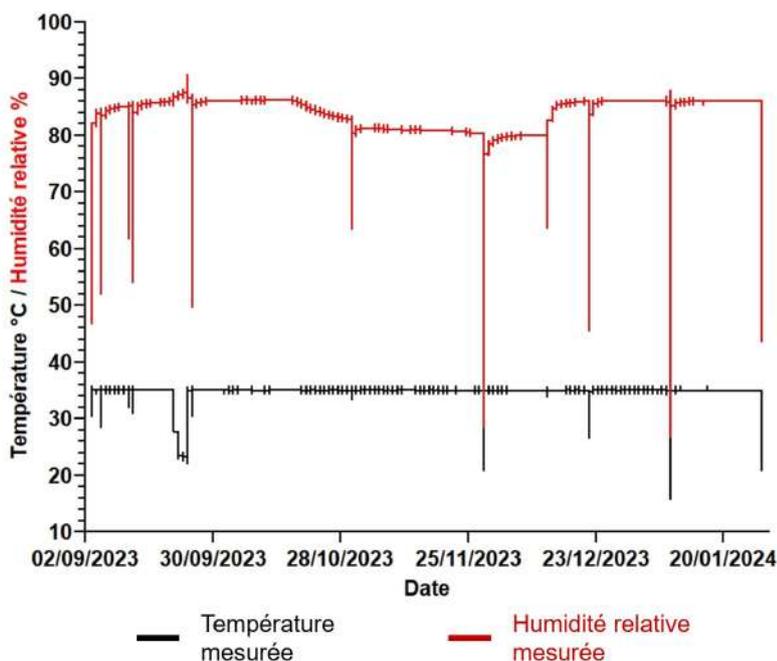


FIGURE 2.6 : Mesure de la température et de l'humidité relative au sein de la boîte étanche placée dans une étuve à 35 °C.

Pour le cas de la reprise d'altération (chapitre 4) ou bien du suivi cinétique de l'altération des poudres, les échantillons ont été retirés de la boîte le temps des caractérisations avant d'être replacés dans l'étuve et de poursuivre leur altération. Cette altération artificielle est considéré comme terminée lorsque les échantillons ne sont plus dans l'étuve.

Deux étuves ont été utilisées : une étuve Memmert UFB 400 pouvant contenir une seule boîte et un incubateur qui a accueilli deux boîtes.

3 Méthodes de caractérisation des verres

3.1 Étude de l'état de surface des échantillons de verre

Avant et après chaque vieillissement, les coupons de verre ont été observés sur un fond noir au microscope optique Keyence VHX-5000 équipé d'un appareil photo doté d'un capteur d'image CMOS de 1/1.8 pouce. Les clichés optiques ont été pris avec un objectif Z20 (x20 à x200 de grandissement) et un objectif Z500 (x500 à x5000 de grandissement). À la fin de chaque vieillissement, les verres altérés sont observés dans la journée au microscope.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été principalement utilisé pour la mesure de l'épaisseur des couches hydratées. Le protocole sera présenté dans la suite de ce chapitre. Cependant, quelques vieillissements ont été observés au MEB, soit avec un MEB-FEG JEOL JSM-7800F, dont le vide est de 10^{-5} Pa, soit avec un MEB-W Hitachi en vide partiel (30 Pa) au Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF). L'utilisation du MEB JEOL nécessite de métalliser les échantillons de verre afin d'éviter l'accumulation des charges. Pour cela, un dépôt de platine d'environ 1 nm est appliqué à leur surface, sous un vide de 1 Pa. Pour l'observation topologique de la surface, nous avons travaillé avec des tensions d'accélération comprises entre 5 et 15 keV en électron secondaire et 15 keV en électron rétrodiffusés. La distance de travail a été généralement proche de 9,5 mm lorsque nous avons travaillé à 15 keV, mais a pu descendre jusqu'à 5 mm lorsque la tension d'accélération était plus basse. Dans cette dernière configuration, le contraste est meilleur pour une observation des détails tout en limitant les dégâts causés par le faisceau à la surface de l'échantillon si celle-ci est sensible. En 2024, le MEB Hitachi est arrivé au C2RMF et a permis d'observer les échantillons sans les métalliser préalablement. La plupart des clichés MEB effectués en 2024 ont été réalisés avec ce microscope. Les conditions sont en rétrodiffusion à 15KeV, 4,3 μ A et avec une distance de travail de 5,9 mm.

3.2 Détermination de la nature des sels présents à la surface des verres altérés

La détermination de la nature des sels formés à la surface des échantillons de verre après altération a pu se faire selon deux méthodes : par spectroscopie Raman ou bien par diffraction des rayons X. Cette dernière méthode est très efficace pour les poudres altérées du fait de leur surface spécifique élevée mais beaucoup moins pour les coupons altérés. Cela est dû à la concentration assez faible en sels à la surface. L'analyse par DRX permet d'avoir une vision d'ensemble des phases cristallines présentes en surface de notre poudre altérée. La micro-spectroscopie Raman quant à elle permet d'analyser localement les sels microscopiques dispersés à la surface des coupons de verre. Cette dernière technique n'a pas été appliquée sur les poudres.

3.2.1 Étude par spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman utilisé est un Renishaw inVia couplé avec un microscope optique Leica. Le laser utilisé est un laser vert Nd-YAG doublé de longueur d'onde 532 nm, d'une puissance maximale de 100 mW. Le filtre est un filtre edge passe-bas donnant donc accès au domaine Stokes à 100 cm^{-1} de la raie de diffusion Rayleigh. Le spectromètre est équipé de deux réseaux : 1800 traits/mm ou 2400 traits/mm, c'est le réseau de 1800 traits/mm qui a été le plus généralement employé dans ce travail. En condition standard, la taille de la fente d'entrée est de 60 μ m et

la distance optique au détecteur est de 30 cm, ce qui donne une résolution spectrale de 2 cm^{-1} environ. Toutes les analyses ont été effectuées avec l'objectif x100 et acquises avec le logiciel WIRE. Avant chaque analyse, le spectromètre est calibré sur un monocristal de silice, générant un pic très fin à $520,5 \text{ cm}^{-1}$.

Deux méthodes d'étude ont été utilisées : par pointé et par cartographie. La première méthode permet d'être plus sélectif et d'analyser un sel individuel et la seconde permet d'avoir une information d'ensemble sur la surface du coupon de verre.

En mode pointé, la puissance du laser utilisé est de 50 %, avec une ouverture confocale standard ($60 \mu\text{m}$), 10 s d'acquisition par point et 15 accumulations, soit un temps d'acquisition par spectre de 3 min. L'acquisition est centrée sur 1150 cm^{-1} , pour obtenir un spectre sur la gamme de $100\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$. Plusieurs pointés ont été réalisés sur différents types de sels présentant des morphologies différentes. Cependant, l'analyse par spectroscopie Raman a montré que certains sels présentant des morphologies différentes étaient de même nature chimique.

En mode cartographie, la puissance du laser est de 100 %, avec une ouverture confocale standard, 10 s d'acquisition par point pour 1 accumulation. La zone d'analyse est de $20 \times 30 \mu\text{m}^2$, avec un pas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Le spectre acquis est sur la gamme de $100\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$. Les cartographies en couleur sont réalisées avec l'algorithme Empty Modelling de WIRE qui a été utilisé pour explorer la variance de l'ensemble de données, afin de ne manquer aucune composante spectrale présente dans la carte. Lorsque toutes les caractéristiques spectrales ont été identifiées, des cartes colorées ont été calculées en intégrant l'intensité des pics principaux par rapport à la ligne de base. Le code couleur a été défini entre 5 % (noir) et 95 % (couleur saturée) du maximum de l'aire des pics par rapport à la ligne de base.

L'identification des sels ont été identifiés grâce à la littérature. De plus, lorsque nous aborderons les unités Q^n de la structure du verre, nous utiliserons les notations Q^{uv} , indiquant qu'une unité Q^u est relié à une unité Q^v comme montré à la figure 3.1 [128].

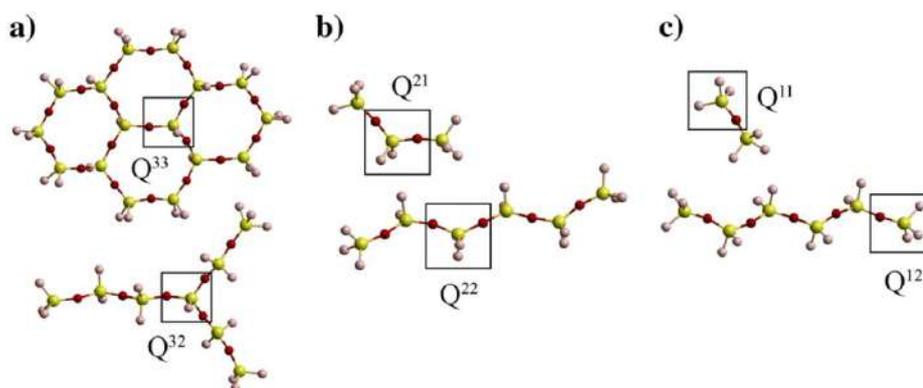


FIGURE 3.1 : Unité structurale d'un verre $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ d'après [128]. (a) Unités Q^{33} et Q^{32} . (b) Unités Q^{22} et Q^{21} . (c) Unités Q^{11} et Q^{12} .

3.2.2 Par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer la nature des sels présents à la surface des poudres altérées. Les coupons présentent également des phases cristallines en surface, mais leur volume est trop faible pour qu'elles puissent être détectées et identifiées par DRX (seule la calcite a pu être identifiée par cette technique, car elle est relativement abondante en surface et possède peu de pics du fait de sa symétrie élevée). L'instrument utilisé est un Panalytical X'Pert Pro avec une source Cu (raie $K\alpha_1$ à $1,54 \text{ \AA}$). L'acquisition est faite sur une gamme de 10 à 70° en mode $\theta\text{-}2\theta$, avec un pas 2θ de $0,023^\circ$ pour une acquisition de 3 heures au

total par diffractogramme. L'attribution des différents pics est réalisée sur le logiciel Highscore grâce à la base de données ICDD.

3.3 Suivi de l'hydratation de la surface du verre lors de l'altération

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IR) donne accès aux bandes de vibration d'élongation des liaisons --OH avec des liaisons hydrogène fortes, telles OH--ONP , ou bien avec des liaisons hydrogène faibles telles que celles formées avec H_2O ou Si--O--Si^* . Cette méthode permet de suivre l'hydratation du verre altéré. Pour cela, nous faisons des acquisitions par transmission (IRTF-transmission) ou par réflectance totale atténuée (IRTF-ATR).

3.3.1 Étude par IRTF-transmission

L'infrarouge à transmission par transformation de Fourier (IRTF-TR) est réalisé avec un instrument IR Bruker Tensor 27, équipé d'un détecteur DLaTGS (Deuterated Lanthanum α alanine doped TriGlycine Sulphate). La gamme spectrale exploitable se situe entre 2500 et 4000 cm^{-1} correspondant aux bandes d'élongation des OH^\dagger . En dessous de 2000 cm^{-1} , le signal est saturé à cause de la forte absorbance du verre. L'acquisition est faite une à deux fois par échantillon, avec une résolution de 4 cm^{-1} et 64 balayages, et est enregistrée via le logiciel OPUS 8.0.

3.3.2 Étude par IRTF-ATR

Le spectromètre utilisé est un Nicolet iS50 équipé d'un détecteur en tellurure de mercure et de cadmium (MCT) refroidi à l'azote liquide. Le refroidissement se fait 30 min avant le début des analyses. Le cristal ATR monté sur ce spectromètre est un cristal hybride ZnSe protégé par une fine couche de diamant. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme $700 - 4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans de 128 ou 256 selon les cas. Nous nous sommes intéressés à deux zones : la gamme $500-1200\text{ cm}^{-1}$ pour le réseau silicaté et la gamme $1500-4000\text{ cm}^{-1}$ pour les espèces hydratées. Chaque échantillon a été mesuré trois fois, sur trois zones différentes. Tous les deux à trois échantillons, une mesure du faisceau de référence a été réalisée. Lorsque l'échantillon était beaucoup trop altéré et présentait des lamelles de désquamation à la surface, la spectroscopie IRTF-ATR n'a pas été utilisée car la légère pression mécanique exercée par le cristal ATR risquait de conduire à des dommages supplémentaires à la surface des échantillons. Lors du traitement des données, tous les spectres ont été ramenés à zéro au niveau de l'absorbance à 4000 cm^{-1} avec le logiciel Qtiplot.

3.4 Estimation de l'épaisseur de la couche d'altération

En fonction de l'épaisseur de la couche hydratée, différentes méthodes ont été employées afin de la mesurer.

3.4.1 Utilisation du MEB pour les grandes épaisseurs ($> 1.5\text{ }\mu\text{m}$)

Lorsque les couches hydratées faisaient plus de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, elles ont été mesurées par MEB car elles sont facilement visibles à l'aide de cette technique.

Deux cas peuvent se présenter :

*Voir chapitre 1.

†Voir chapitre 1.

- La présence de lamelles se détachant de la surface des coupons (vieillessement de 80 °C et 80 % HR).
- Des coupons fracturés à la surface.

Dans le premier cas, les lamelles peuvent être manipulables au moyen d'une pince métallique lorsqu'elles font plus de 10 μm . En dessous, elles sont très fragiles et se cassent au contact de la pince métallique. Ces lamelles sont alors délicatement détachées de la surface du coupon et sont posées sur un adhésif à base de carbone, une lamelle positionnée verticalement pour avoir accès à l'épaisseur et une autre lamelle positionnée horizontalement pour avoir l'état de surface.

Dans le second cas où des lamelles ne se détachent pas de la surface du coupons altéré, il est nécessaire de couper le coupon en deux par fracturation. Pour cela, une ligne est gravée sur le revers du coupon (la face non analysée) et une compression mécanique à l'aide d'un clou propre et d'une presse est appliquée sur la face analysée (figure 3.2). Cette méthode limite les manipulations qui pourraient impacter la couche hydratée telle qu'un enrobage en résine et un polissage. Cependant, la fracture obtenue peut ne pas être très plane et l'observation par MEB peut être assez difficile, surtout si la couche hydratée mesure autour de 1-1,5 μm d'épaisseur.

Le MEB est utilisé dans les mêmes conditions que celles présentées précédemment (paragraphe 3.1).

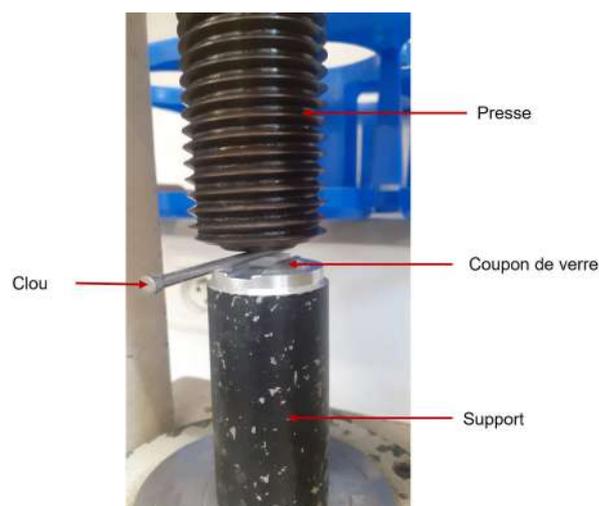


FIGURE 3.2 : Fracture du coupon dont la surface est altéré par compression mécanique

3.4.2 Utilisation du ToF-SIMS pour les épaisseurs faibles et intermédiaires (< 1 μm)

Lorsque les épaisseurs des couches hydratées sont inférieures à 1 μm , elles sont mesurées par ToF-SIMS. C'est une technique très sensible et très résolue spatialement qui permet d'obtenir des profils de concentration élémentaire et isotopique en extrême surface. Toutes les analyses ont été conduites par l'ingénieur de recherche A. Seyeux (IRCP, PCS, UMR 8247)*, sur un instrument ToF-SIMS V de la société Ion-ToF. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux employés lors de la thèse de F. Alloteau [25] et améliorés grâce au protocole décrit dans le manuscrit de S. Amandine [101] tel que l'offset à 40 V. L'abrasion de la surface de l'échantillon est réalisée au moyen d'un faisceau d'ions O_2^+ avec une énergie voisine de 2 keV et une intensité de 100 ou 200 nA selon les cas, et l'analyse est faite avec un faisceau d'ions Bi^+ de 25 keV et 0,3 pA. Un faisceau défocalisé d'électrons de quelques eV est appliqué afin de neutraliser les charges positives présentes à la surface des échantillons. La superficie de la zone abrasée est de

*Institut de Recherche de Chimie Paris, équipe Physique Chimie des Surfaces

300 x 300 μm^2 . La zone d'analyse est centrée dans cette zone abrasée, avec une superficie de 100 x 100 μm^2 . La zone d'abrasion est choisie dans une région avec le moins de sels possible à la surface, et autant que possible située au centre du coupon pour limiter les effets de bord. Nos échantillons étant fortement isolants, les effets de charge sont importants. Pour les limiter, en plus du faisceau d'électrons servant à la neutralisation, une tension d'offset de +40 V par rapport à la charge de surface a été fixée en haut de la colonne de détection. Cette tension sert à repousser les espèces cationiques trop rapides à cause de la charge de surface positive. Cette tension permet de collecter plus d'ions secondaires tout en gardant un bon ratio signal/bruit. Cependant, la résolution en masse est moins bonne.

Toutes les intensités ioniques sont normalisées par rapport à la valeur moyenne de l'intensité du Si^+ mesurée dans le verre sain en fond de profil. La mesure de la profondeur du cratère formé est réalisée en fin d'analyse au moyen d'un profilomètre mécanique Veeco Dektak 150. Nous ne retrouvons pas les mêmes valeurs de vitesse d'abrasion que F. Alloteau a pu calculer lors de ses travaux (0,34 nm/s). Les vitesses que nous avons mesurées ne sont pas toutes constantes comme présenté au tableau 3.1. Cela peut varier en fonction du degré d'altération de la couche hydratée et des paramètres d'acquisitions du ToF-SIMS. Cela peut être dû à une porosité plus forte au sein de la couche hydratée. En fonction des compositions et de leur niveau d'hydratation, les coupons peuvent être analysés une ou deux fois.

TABLEAU 3.1 : Valeur du fond de cratère, du temps d'abrasion et de la vitesse d'abrasion déduite de quelques échantillons altérés et analysés par ToF-SIMS.

Échantillon	Vieillessement	Cratère (nm)	Temps d'abrasion (s)	Vitesse (nm/s)
Verre sodique	7 mois 35°C 85%	4470	2600	1,7
Verre sodique	14 jours 80°C	3150	4000	0,7
R = 0,9	14 jours 80°C	331	558	0,7
Verre sodique	3 mois 35°C 85%	2350	1600	1,4
Verre mixte	Musée écouen	1055	1432	0,7

Afin de déterminer l'épaisseur de la couche hydratée à partir des résultats de ToF-SIMS, nous avons utilisé deux méthodes :

- Nous avons suivi le profil du rapport d'intensité $\text{K}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ dans le cas du verre sodique qui ne renferme pas de potassium au sein de sa composition (tableau 1.2). En effet, une incorporation d'ions K^+ est toujours constatée au sein de la couche hydratée. Nous supposons que ces ions K^+ proviennent d'une certaine pression partielle en KCl dans l'atmosphère en équilibre avec la solution saturée de KCl présente dans les boîtes étanches. Le rendement d'émission ionique des alcalins étant très fort, une très faible teneur en ions K^+ suffit pour les détecter.
- Nous avons suivi le profil du rapport d'intensité $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ dans le cas des verres de la série alcalins/alcalino-terreux.

Dans le cas du verre sodique, le K^+ sur le profil de concentration est un bon traceur car il ne vient pas de la composition du verre mais d'une source extérieure. Son avancement au sein de la couche d'altération du verre indique une région suffisamment poreuse pour permettre la mobilité de K^+ . Lorsque ce cation ne diffuse plus, cela signifie que le verre sain est atteint.

F. Alloteau et A. Serve ont choisi le rapport $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ pour déterminer l'épaisseur de la couche hydratée. Cependant, elles n'ont pas eu la même méthode pour définir la couche hydratée. De notre côté, nous utilisons la même méthode que F. Alloteau afin de déterminer l'épaisseur de la couche hydratée, et qui a aussi été utilisée pour les verres archéologiques [25, 129, 130]. Pour cela, nous considérons la distance correspondant à la valeur médiane entre la

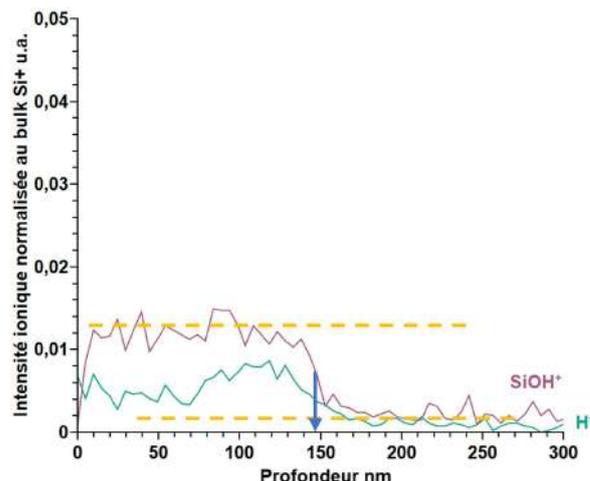


FIGURE 3.3 : Mesure de l'épaisseur de la couche hydratée par ToF-SIMS en suivant le rapport d'intensité $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+$.

valeur correspondant à la couche hydratée et celle du verre sain, comme présentée dans la figure 3.3 (flèche bleue).

3.4.3 Tentatives d'observation directe des couches d'altération par cryo-MET

Une première observation au microscope électronique en transmission (MET) a été testée lors des travaux de F. Alloteau. Cette manipulation avait pour objectif de caractériser à l'échelle du nanomètre l'interface entre la couche hydratée et le verre sain. C'est une technique d'imagerie par transmission, elle nécessite donc l'élaboration de lames ultra-minces de l'ordre de la centaine de nm. Dans notre cas, des lames ont été réalisées par sonde ionique focalisée (FIB) à l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de l'université de Lille 1, par D. Troadec, avec un MEB équipé d'un canon d'ions Ga^+ . La surface des échantillons a été marquée d'un feutre au carbone servant de repère de la zone à prélever et métallisée par une couche de platine. Une lame de $20 \times 5 \times 1 \mu\text{m}^3$ a été découpée dans l'échantillon à partir de la surface et déposée sur un petit porte-échantillon en cuivre. Puis, cette lame a été amincie pour former six petites fenêtres de $2 \times 5 \times 0,1 \mu\text{m}^3$ de dimension chacune, espacées par un bloc de $0,5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}^3$ (figures 3.4-a et -b). Les tensions d'accélération ioniques sont progressivement décroissantes jusqu'à quelques kV.

Cependant, lors des travaux de F. Alloteau, seule la composition la plus durable et la plus faiblement altérée a pu donner quelques images. Ses essais sur des verres plus instables et fortement altérés ont été rapidement abîmés sous le faisceau d'électrons lors des observations MET. Afin de stabiliser l'échantillon, nous avons décidé dans notre cas de tenter une observation MET sous refroidissement cryogénique à l'azote liquide avec l'aide de J.-M. Guigner, ingénieur d'étude à l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPIC). Toutes les observations au MET ont été conduites par N. Menguy, professeur à Sorbonne Université à l'IMPIC, avec un MET JEOL 2100F à 200 kV, une ouverture du faisceau à 0,2 nm et un diaphragme 3.

Deux lames FIB ont été préparées à l'IEMN (figures 3.4-c et -d). La première lame (figure 3.4-c) a été observée au cryo-MET seulement 6 mois après fabrication *. Durant cette période la lame s'est malheureusement recouverte de cristaux de NaCl, dont l'origine n'est pas clairement définie. Nous émettons comme hypothèse que cela pourrait provenir d'une réaction venant des

*Un problème de coordination entre la fabrication de la lame et l'observation au cryo-MET avait été rencontré

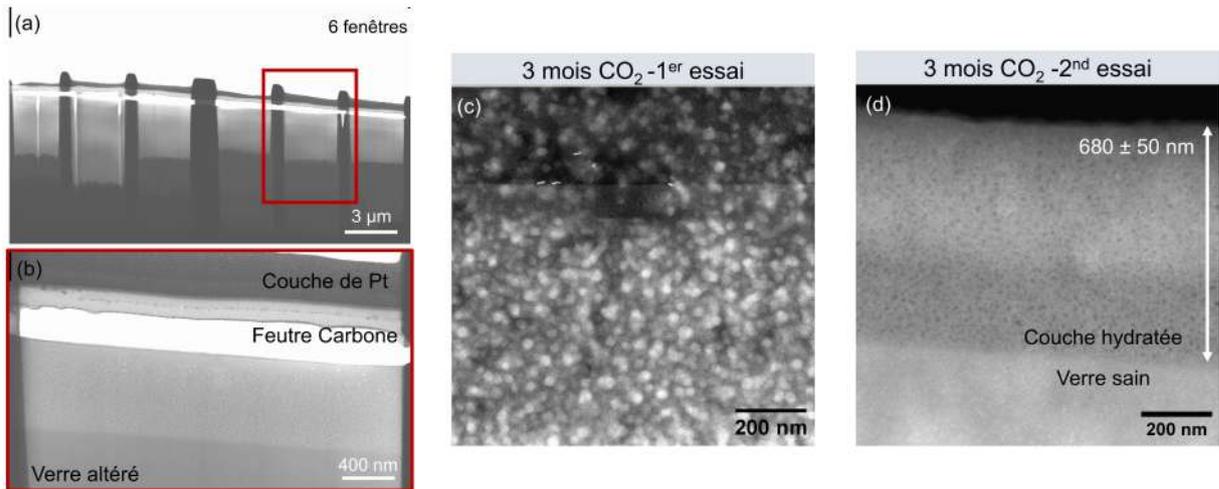


FIGURE 3.4 : Couche hydratée d'un verre altéré durant 3 mois à 35°C et 85% HR. (a) Lame FIB (c) Image cryo-MET, premier essai. (d) Image cryo-MET, second essai.

ions chlorure de la solution saline en KCl et des ions sodium de la couche hydratée. Cette contamination a aussi été observée par F. Alloteau sur ses lames.

La seconde lame a été observée dès le lendemain de sa fabrication. Elle ne présente pas de contamination, mais ces sels de NaCl ont été retrouvés lors d'une observation réalisée une semaine plus tard. Cela confirme le caractère très sensible de ces lames, et souligne la nécessité de les observer très rapidement après préparation.

3.5 Estimation du taux d'hydratation de la couche altérée sur poudre

3.5.1 Étude par ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer les pertes de masse de la poudre altérée en fonction de la température au cours du chauffage. Les mesures ont été effectuées en utilisant des creusets en alumine (dont un creuset vide pour la référence) avec entre 70 mg et 100 mg de poudre de verre, sur l'instrument NETZSCH STAA 449 F3 Jupiter. Les différents paliers de perte de masse sont attribués à différentes espèces perdues lors de la montée en température (figure 3.5). Notre programme de montée en température est le suivant : démarrage à 20 °C et montée en température jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de 10 °C/min, puis descente de la température avec une vitesse de refroidissement de 35 °C/min jusqu'à 25 °C. Le four est maintenu sous flux de N₂ pendant la mesure pour éviter l'oxydation. Nous nous intéressons ici seulement aux variations de masse mises en évidence lors de la montée. Une mesure à vide avec le même programme de température est appliquée comme référence pour corriger les mesures pour nos échantillons afin de soustraire les variations de masse dues à la circulation des flux de gaz et à la montée en température.

Jusqu'à 1000 °C, trois zones différentes de perte de masse sont mises en évidence (figure 3.5-a) :

- 25-150 °C (pour les poudres altérées en milieu atmosphérique) et 25-200 °C (pour les poudres altérées en milieu immergé) : cette zone correspond au départ de l'eau physisorbée à la surface des grains de verre, cette eau est en équilibre avec l'humidité relative dans l'atmosphère ambiante. La perte de masse est exprimée en pourcentage selon $\%_{eau\ libre} =$

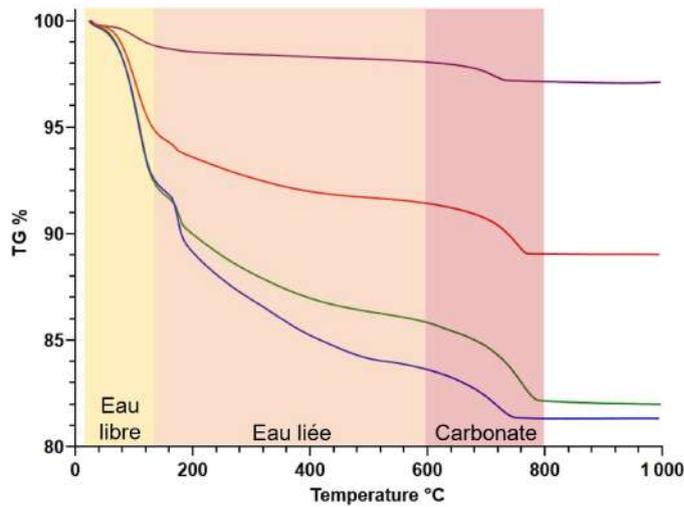


FIGURE 3.5 : Analyse thermogravimétrique au cours du chauffage des poudres de verres altérés en milieu atmosphérique à 35°C et 85% HR de la série R (courbes colorées) : attribution des pertes de masse liées à l'eau libre (25-150 °C ou 200 °C), à l'eau liée (150 ou 200-600 °C) et à la décomposition des carbonates (600-800 °C).

$$\frac{100 - \Delta m_{150^{\circ}\text{C}}}{m_{\text{verre}}(800^{\circ}\text{C})} \cdot 100 \text{ (avec la perte de masse à } 800^{\circ}\text{C qui correspond à la masse de verre sain restante)}$$

- 150-600 °C ou 200 °C-600 °C : cette zone correspond à la fois à la désorption de l'eau moléculaire liée au sein de la couche hydratée et à la déshydroxylation des groupes silanols (Si – OH). La perte de masse est exprimée en pourcentage selon :

$$\% \text{eau liée} = \frac{\Delta m_{150^{\circ}\text{C}} - \Delta m_{600^{\circ}\text{C}}}{m_{\text{verre}}(800^{\circ}\text{C})} \cdot 100$$

- 600-800 °C : cette zone correspond à la décarbonation des sels de carbonates formés à la surface lors de l'altération. La perte de masse est exprimée en pourcentage selon :

$$\% \text{CO}_2 = \frac{\Delta m_{600^{\circ}\text{C}} - \Delta m_{800^{\circ}\text{C}}}{m_{\text{verre}}(800^{\circ}\text{C})} \cdot 100$$

Ce calcul de perte de masse lié au départ d'eau peut représenter le taux d'hydratation de la couche d'altération, seulement lorsque celle-ci est entièrement hydratée dans tout son volume (altération à cœur des grains de verre de la poudre).

3.5.2 Étude par EDX et StrataGEM

La méthode d'analyse quantitative de l'eau contenue dans la couche d'altération, par spectrométrie d'émission X au MEB ou Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) est décrite par F. Alloteau dans sa thèse. Elle consiste à calculer une teneur en oxygène correspondant à la stœchiométrie (oxydes SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O), à partir de la composition analysée en cations (Si, Al, Ca, Mg, Na). La différence entre la teneur en oxygène effectivement mesurée par EDX sur le pic 1s de l'oxygène et la teneur calculée par stœchiométrie, $O_{\text{mes}} - O_{\text{calc}}$, est attribuée à l'oxygène présent dans H₂O. Cela permet d'obtenir la concentration locale en H₂O, que nous appelons taux d'hydratation (TH), exprimée en % massique comme présenté dans le tableau 3.2. Si la poire d'analyse EDX est entièrement située dans la couche altérée, nous obtenons ainsi une estimation du taux d'hydratation correspondant aux espèces protonées liées au sein de la

TABLEAU 3.2 : Composition chimique du verre sodique altéré 14 jours en milieu atmosphérique à 80°C et 80% HR exprimée en % atomique. Les données présentées correspondent à l'expérience de vieillissement de 2022. Les intensités mesurées sur les différentes raies sont comparées aux intensités mesurées sur un verre standard (le verre pivot dans cette thèse) afin de déterminer les concentrations atomiques, en utilisant la méthode de quantification du logiciel StrataGEM [25]. Le taux d'hydratation (TH), exprimé en % massique est obtenu à partir de la différence $O_{mes} - O_{calc}$ avec O_{calc} la concentration atomique en oxygène calculée par stoechiométrie.

	% atomique						O_{mes}	O_{calc}	% mass
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca			
REFERENCE	12,4	0,4	0,4	25,3	0	1,9	59,6	-	-
Sur la lamelle	11,5	0,5	0,5	21,6	0	2,0	63,9	52,2	11,8
Sous la lamelle	11,7	0,5	0,5	24,8	0,04	2,7	59,4	59,5	0

couche hydratée (H_2O et $-SiOH$) car non évacuées par le vide poussé du MEB (10^{-5} Pa). Nous supposons que ces espèces sont assimilables à celles observables par ATG entre 150°C et 600°C.

Les résultats sont présentés sur le tableau 3.2. Ce tableau exprimé en % atomique pour les éléments présents dans le verre (O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca) a été obtenu à l'aide du logiciel d'analyse des spectres d'émission X StratGEM [25].

3.6 Étude structurale du verre altéré

3.6.1 Étude par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'étudier la structure de nos verres silicatés altérés sur les gammes 300-700 cm^{-1} et 900-1300 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si – O – Si et d'élongation de la liaison Si – O.

Différents jeux de paramètres ont été utilisés en fonction de l'état de surface des échantillons.

Lorsque la couche hydratée est totalement détachable sous forme de lamelles pouvant être manipulées à la pince, l'analyse Raman est faite directement sur celles-ci. Cela permet d'avoir exclusivement le signal de la couche hydratée sans être parasité par le signal du verre sous-jacent. Dans le cas contraire, le laser du spectromètre est focalisé directement à la surface de ces lamelles encore présentes à la surface du verre. La plupart de nos analyses Raman ont été réalisées en mode étendu sur toute la gamme spectrale de 100 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Cependant, nous nous sommes rendus compte que nous perdions en résolution spectrale sur les bandes du réseau silicaté. Les dernières analyses par Raman que nous avons faites, présentées au chapitre 5, ont donc été réalisées en mode statique (100-1450 cm^{-1} et 2500-3800 cm^{-1}) en haute confocalité.

Pour ces deux modes d'acquisition, le laser vert 532 nm et le réseau de 1800 traits/mm sont utilisés. La mise au point à la surface de l'échantillon a été faite avec l'objectif x100.

Les spectres sont ramenés à zéro à 1300 cm^{-1} et normalisés à la bande vers 550 cm^{-1} :

$$\frac{y(x) - y(1300)}{y(550) - y(1300)}$$

- Les paramètres utilisés pour le mode étendu : confocalité standard (ouverture de 60 μm), puissance du laser à 50 %, acquisition de 30 secondes répétée 2 fois.
- Les paramètres utilisés pour le mode statique : Haute confocalité (ouverture de 20 μm), puissance du laser à 50 %, acquisition de 20 secondes répétée 10 fois.

3.6.2 Étude par RMN du solide

La RMN du solide est complémentaire de la spectroscopie Raman pour l'étude des verres. Dans nos travaux, nous avons étudié des poudres altérées par RMN MAS ^1H , ^{23}Na et ^{29}Si . Toutes les mesures ont été effectuées par T. Charpentier, chercheur au CEA, et M. Moskura, assistante-ingénieure, au LSDRM/NIMBE/CEA*, sur un spectromètre Bruker Avance II de champ magnétique 7,02 T (300WB) pour le noyau ^{29}Si et sur un spectromètre Bruker Avance Neo IV de champ magnétique 11,72 T (500WB) pour les noyaux ^1H et ^{23}Na . Les poudres ont été placées dans des rotors en ZrO_2 de 4 mm de diamètre. Ces rotors ont été mis en rotation dans une sonde Bruker CPMAS avec une fréquence de rotation de 10 kHz pour le 7,02 T et de 12,5 kHz pour le 11,72 T.

Les paramètres d'acquisition sont :

- Pour le ^1H : les données sont acquises avec une séquence d'écho de spin (synchronisation avec la rotation) précédée d'une saturation et d'un temps de récupération de 4 s avec une série de vingt impulsions à 90° . Chaque impulsion est séparée d'un délai de quelques ms. Cela permet d'obtenir un spectre quantitatif où les tous les pics évoluent de manière congruente au cours du temps de récupération. Ainsi, le spectre ne change plus de forme. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à un échantillon externe de tétrakis(triméthylsilyl)silane (TKS) à +0,2 ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS).
- Pour le ^{23}Na : Les données sont acquises avec une seule impulsion courte non sélective (1 μs , avec un angle d'environ 20°) pour obtenir des spectres quantitatifs. Chaque acquisition est séparée d'un délai de 1 s, appelé délai de recyclage. La saturation n'est pas appliquée pour le cas des Na car ces espèces relaxent très vite contrairement au Si et au H . Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à une solution de NaCl 1 M.
- Pour le ^{29}Si : Les données sont acquises avec une séquence d'écho de spin précédée d'une saturation et récupération de 8 s. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à un échantillon externe de TKS (-9,9 ppm pour la raie la plus intense par rapport au TMS).

Les spectres ont été traités avec un programme développé par T. Charpentier adapté aux matériaux vitreux. Ils sont normalisés par rapport à l'aire totale sous les spectres.

3.7 Analyse de l'eau d'altération en milieu immergé par ICP-AES

Cette section porte sur l'analyse des prélèvements réalisés lors des expériences d'altération en milieu immergé (chapitre 3 et 4), ou sur l'analyse des solutions de rinçage des verres altérés (chapitre 5). Le pH de chaque solution est mesuré avant d'être acidifié par une solution d'acide nitrique à 68 % pour les analyses par ICP-AES. La concentration en acide nitrique visée est de 2% en volume.

TABLEAU 3.3 : Concentration mère en ppm des différents éléments présents dans le verre (Si, Na, K, Ca et Mg).

	Si	Na	K	Ca	Mg
Concentration (ppm)	40	40	40	10	5

L'ICP-AES est une méthode de quantification élémentaire des différents éléments lixiviés du verre lors de l'altération. Pour cela, cette analyse est réalisée avec l'instrument Thermo Scientific

*Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique/ Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie/ Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

iCap 6000 équipé d'un plasma d'argon et mesure la concentration en ppm de Si, Na, K, Ca et Mg. La concentration mère des différents éléments est présentée dans le tableau 3.3. Une gamme étalon de cinq solutions multi-élémentaires à différentes dilutions (x2, x4, x10, x20, x40) est réalisée à partir de cette concentration mère et analysée afin d'obtenir les droites de calibration. Deux à trois raies sont sélectionnées pour chaque élément à analyser. Les raies retenues sont celles qui présentent la meilleure droite de calibration. Toutes les dix mesures, la solution étalon diluée 10 fois est analysée pour vérifier la stabilité des analyses au cours du temps.

La perte de masse normalisée en élément i , $NL(i)$ exprimée en g/cm^2 est ensuite tracée en fonction du temps d'altération et est calculée selon : $NL(i) = \frac{C(i) \times V}{m \times x_i \times \Sigma}$, avec $C(i)$ la concentration en g/cm^3 (ou ppm), V le volume d'eau en cm^3 , m la masse de poudre initiale en g, Σ la surface spécifique en cm^2/g et x_i , la fraction atomique massique de l'élément i du verre. L'incertitude est dominée par la surface spécifique et est de l'ordre de 30 %. En effet, comme nous l'avons indiqué plus haut dans ce chapitre (paragraphe 1.2.2), deux mesures par BET Krypton de deux poudres de même granulométrie ont abouti à un écart de 30%.

L'épaisseur équivalente $ET(i)$ est obtenue en divisant ensuite $NL(i)$ par la densité du verre, mesurée par la poussée d'Archimède. L'épaisseur équivalente dissoute du verre en solution est mesurée par $ET(Si)$ et l'épaisseur équivalente désalcalinisée à la surface du verre est calculée selon $\Delta ET = ET(Na) - ET(Si)$.

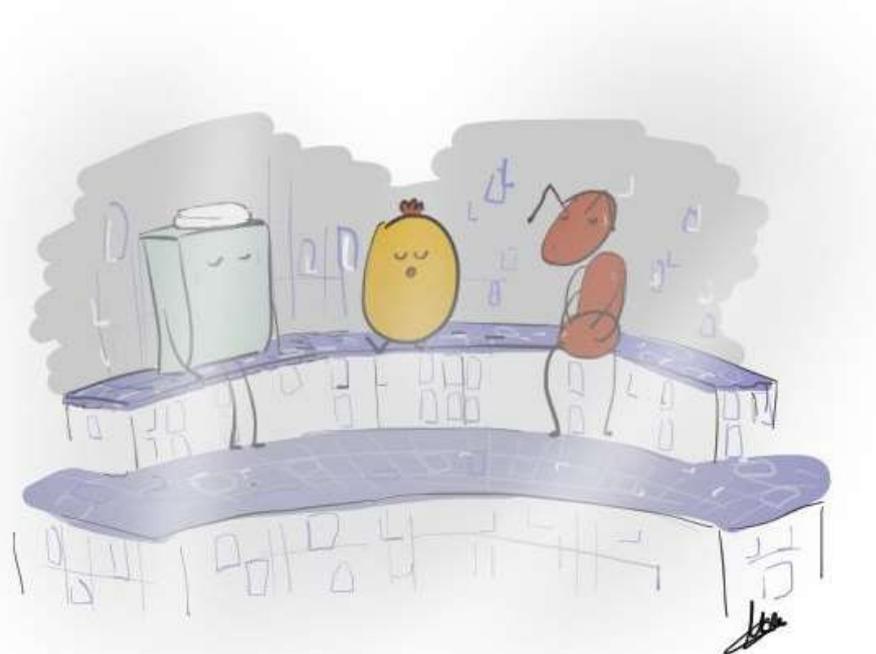
Chapitre 3 : Influence des conditions environnementales d'altération

Ce chapitre examine l'impact des conditions environnementales d'altération sur la durabilité chimique d'un verre sodique instable. Au cours de ces travaux de thèse, une contamination fortuite à l'acide formique (HCOOH) a été observée lors de différents vieillissements réalisés dans une atmosphère à 35°C et 85% HR, effectués dans les étuves. Les résultats obtenus diffèrent sensiblement de ceux des vieillissements en l'absence de contamination. Cette observation a suscité des interrogations concernant l'impact de l'acide formique, bien connu et redouté des conservateurs et restaurateurs des collections de verres dans les musées [131]. Afin de garantir une meilleure compréhension du lecteur, les termes *milieu neutre* et *milieu acide* seront utilisés dans ce chapitre pour désigner respectivement les altérations en milieu atmosphérique sans acide formique et en présence d'acide formique.

Dans un second temps, l'altération atmosphérique en milieu neutre a été comparée à celle en milieu immergé. L'objectif de cette étude était de confronter ces deux environnements d'altération sur un verre de composition sodique instable (dont la composition est présentée au tableau 1), dont les réactions élémentaires avec l'eau sont identiques, mais les mécanismes chimiques diffèrent avec l'état physique de l'eau environnante. Ces vieillissements ont été réalisés pendant deux semaines à 80°C, et 80% HR pour le milieu atmosphérique.

TABLEAU 1 : Composition du verre sodocalcique instable d'après les analyses ICP-AES réalisées à Saint-Gobain Recherche.

Échantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
%mol	74,4	0,5	1,3	5,7	18,3	0,01
%massique	74,1	0,9	0,8	5,3	18,8	0,01



1 Effet de la présence d'un polluant atmosphérique acide

Les travaux de L. Robinet sont majeurs dans l'amélioration de la compréhension de l'altération des verres de musée en milieu atmosphérique en présence de polluants acides, tels que l'acide formique et l'acide acétique vus au chapitre 1 [59, 132, 133]. Cela a permis aux conservateurs et restaurateurs d'être plus sélectifs quant à leur choix de matériaux pour présenter et conserver les objets en verre en vitrine. Des recherches ont également été menées sur des matériaux absorbants de gaz polluants acides qui seraient plus accessibles économiquement pour les musées[†] [111, 134, 135, 136]. Au cours de cette thèse, nous avons introduit par mégarde de l'acide formique dans certaines de nos expériences de vieillissement en conditions atmosphériques. D'après nos investigations présentées ci-après, nous avons déduit que la source primaire de cette pollution proviendrait des feutres permanents utilisés pour identifier les boîtes des échantillons. Ces boîtes sont placées dans l'armoire de stockage[‡] et créent un microclimat acide au sein de celle-ci.

Cette première partie du chapitre a pour objectif de mettre en lumière les différences d'altération entre un milieu atmosphérique acide, obtenu en présence d'acide formique, et un milieu atmosphérique *neutre*, obtenu en absence d'acide formique. Dans les deux cas, le dioxyde de carbone est bien sûr naturellement présent dans l'atmosphère de vieillissement. Pour cela, nous avons altéré le verre sodocalcique instable dont la composition est donnée dans le tableau 1 et que nous nommerons *composition sodique* dans tout ce manuscrit, durant 3, 6 et 7 mois à 35 °C et 85% HR principalement.

Ainsi, pourra-t-on apporter de nouveaux éléments concernant l'impact de l'acide formique sur la durabilité chimique de ces verres.

1.1 Altération en milieu neutre à 35 °C et 85 %HR

Dans cette section, le verre sodique (composition donnée au tableau 1) a été altéré en boîte étanche à 35 °C et 85 % RH en milieu neutre, c'est-à-dire exempt d'acide formique. Ces résultats ont été obtenus sur des verres non contaminés à l'acide formique sur la période entre 2022 et début 2024. Nous présentons dans les parties suivantes les images des surfaces obtenues par microscopie optique et MEB pour la durée de 6 mois. Des images ont également été réalisées sur la tranche des échantillons altérés par MEB pour les durées de 3 à 21 mois, permettant d'obtenir une cinétique d'altération pour cette composition.

1.1.1 État de surface

Avant que la contamination à l'acide formique n'ait eu lieu, nous avons pu effectuer plusieurs vieillissements de différentes durées à 35 °C en milieu neutre entre 2022 et 2023. Pour cela, la figure 1.1 présente les états de surface obtenus par microscopie optique pour les durées de 3, 6, 7 et 22 mois. L'échantillon de 22 mois correspond à une reprise d'altération de l'échantillon de 7 mois, étudié dans le cadre de l'effet du rinçage à l'eau des verres altérés qui est présenté dans le chapitre 5.

[†]Une liste d'utilisation des marquages recensée par le C2RMF est disponible sur le site : <https://c2rmf.fr/le-marquage> (PDF Marquage 6 : Inscription 2024)

[‡]Voir au chapitre 2, paragraphe 1.4

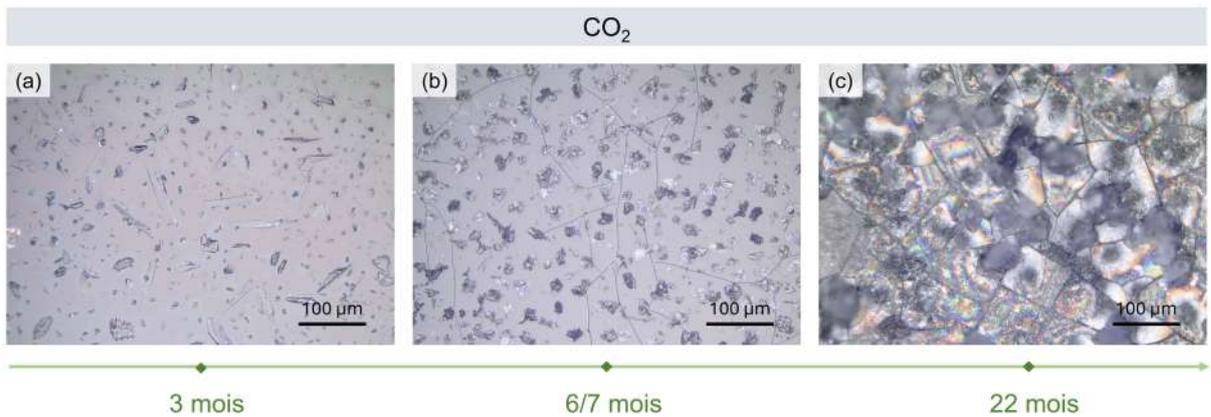


FIGURE 1.1 : Images au microscope optique de l'état de surface des verres altérés à 35 °C et 85% RH en milieu neutre (a) 3 mois (b) 6 et 7 mois (c) 22 mois.

Au bout de 3 mois, des sels de dimension et de morphologie variables sont visibles : certains sont constitués de cristaux longs et allongés de l'ordre de 100 μm et d'autres de 20 μm . Puis, au bout de 6 et 7 mois, les échantillons présentent en plus des sels d'une vingtaine de μm , des fractures parcourant toute la surface. Enfin, au bout de 22 mois d'altération, la surface du verre est recouverte de fractures et de sels. Ces derniers sont bien moins discernables et semblent être regroupés en amas étendus de 100 μm .

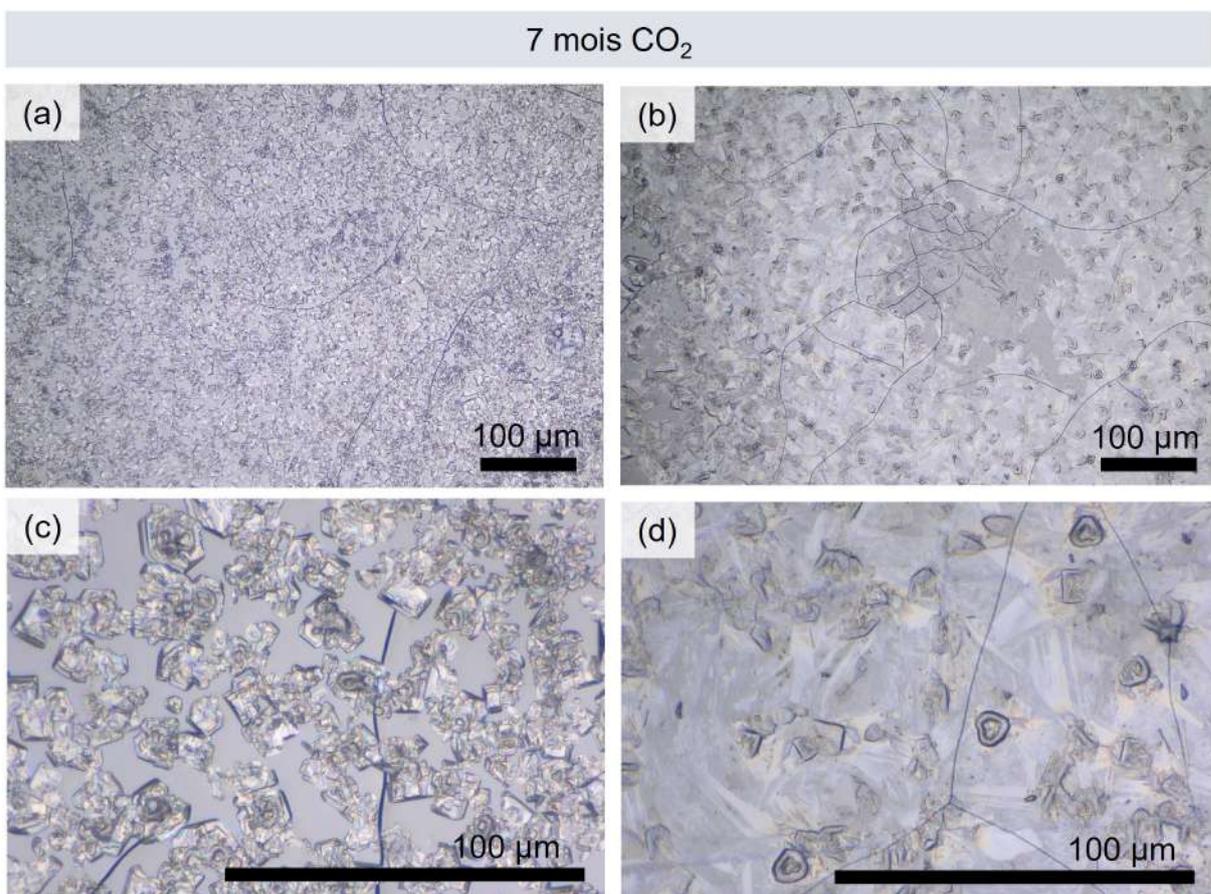


FIGURE 1.2 : Clichés de microscopie optique de l'état de surface du verre après altération en milieu neutre durant 7 mois 35 °C 85% HR. Les clichés (a) et (b) sont représentatifs de ce qui est visible à la surface de ce verre après altération. Les clichés (c) et (d) sont des grandissements des clichés (a) et (b).

À présent, nous décrivons plus en détails la durée des 6 et 7 mois car les analyses obtenues sont les plus complètes et les plus exploitables pour la suite de cette partie. Pour cela, nous considérons que ces deux durées sont très équivalentes et nous ne les distinguerons pas pour la suite. En effet, les épaisseurs altérées obtenues étaient très proches (voir figure 1.6).

Après 7 mois de vieillissement en milieu neutre, la surface des échantillons altérés présente un léger voile brumeux qui trouble la surface. L'examen au microscope optique (figure 1.2) met en évidence la présence de nombreux sels couvrant la surface et qui sont à l'origine de cet aspect voilé. Ces sels présentent des tailles et des morphologies variées. La figure 1.2-c montre plutôt des sels de petite taille (environ 10 μm) et de morphologie angulaire, répartis de façon homogène à la surface. Les sels de la figure 1.2-d sont également de petite taille (environ 10 μm), mais présentent une répartition plus espacée. De plus, ces sels semblent reposer sur des sels plus clairs, très plats et allongés (environ 20 μm), recouvrant entièrement la surface de l'échantillon de verre. Outre ces sels, de fines lignes de fracture sont plus ou moins visibles à certains endroits de l'échantillon, dont la largeur et la profondeur indiquent la présence d'une couche hydratée d'au moins 1 μm d'épaisseur.

Puis, nous avons observé la surface du vieillissement de 6 mois par MEB-BSE afin d'obtenir une meilleure résolution spatiale, comme présenté dans la figure 1.3. Ces observations ont été réalisées 12 mois après la fin du vieillissement. Des sels ont pu se former entre temps lors de leur stockage dans l'armoire de stockage en présence de gel de silice à température ambiante et une humidité relative inférieure à 50%.

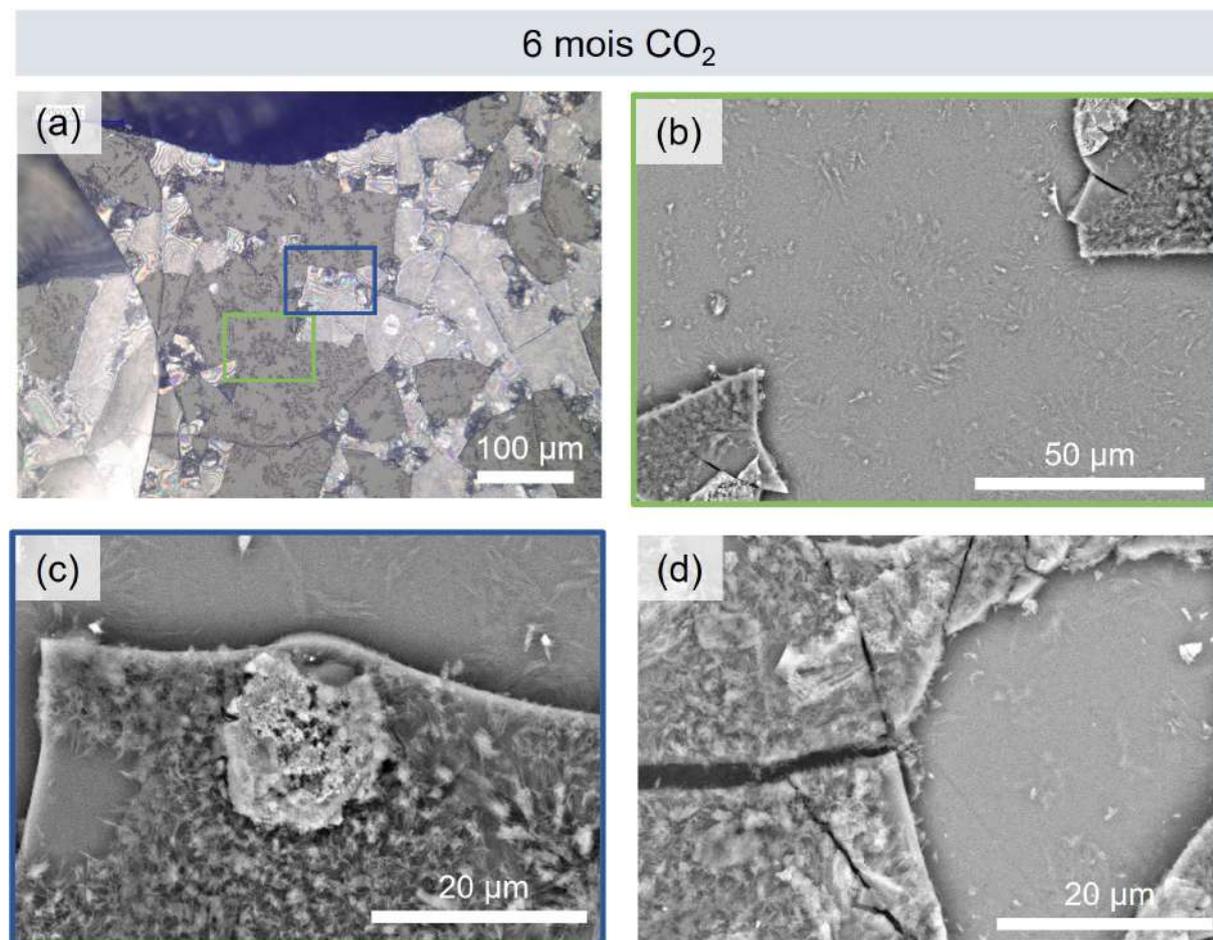


FIGURE 1.3 : Aspect de la surface du verre après altération en milieu neutre durant 6 mois à 35 °C et 85% HR (a) image optique (b-d) MEB-BSE Hitachi.

Pour cela, nous avons repéré les zones d'observation par des encadrés rectangulaires (vert et bleu) sur le cliché optique 1.3-a avant de les observer au MEB à la figure 1.3-b et -c. Le cliché de la figure 1.3-d provient d'une autre région non visible sur l'image de microscopie optique 1.3-a.

Comme vu précédemment pour la durée de 7 mois, cet échantillon de 6 mois présente des sels en grand nombre de deux types : des gros sels de 20 μm de contraste plus clair et des sels très fins, en forme de fibres ou de feuillets de quelques μm de longueur. La surface présente un réseau de fracturation dont certaines lamelles se sont détachées, révélant le verre sous-jacent. Le détachement de ces lamelles est dû à la fracture en deux de ce coupon, réalisée pour étudier l'échantillon suivant sa tranche (mesure de l'épaisseur de la couche hydratée par MEB). Pour des raisons de chronologie expérimentale, l'observation au MEB de la surface de cet échantillon a été réalisée 12 mois après avoir été conservée dans l'armoire de stockage en présence de gel de silice à température ambiante et une humidité relative inférieure à 50%. À cet égard, les figures 1.3-b et -d montrent de petits sels sur le verre sous-jacent des lamelles initialement présentes. Nous pensons qu'il s'agit de sels formés au cours du temps dans l'armoire de stockage.

1.1.2 Nature des sels

Nous avons vu que les figures 1.2 et 1.3 présentent une grande diversité morphologique de sels. Cela laisse supposer l'existence de plusieurs phases de natures différentes. Cependant, la faible quantité de ces sels à la surface les rend faiblement détectables par DRX, et seule la calcite est identifiable comme montré au diffractogramme 1.4.

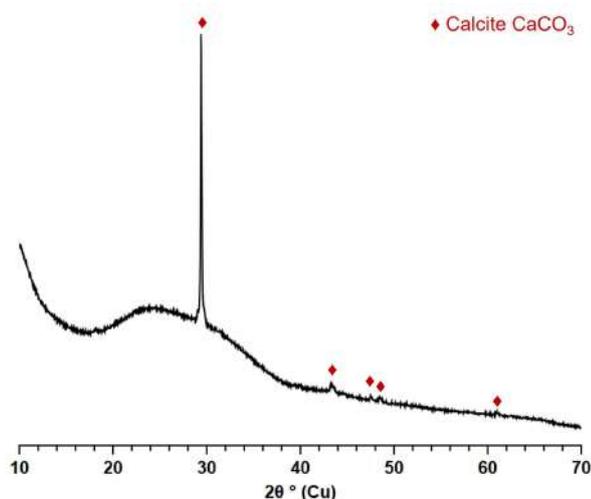


FIGURE 1.4 : Identification de la calcite sur un coupon de verre sodique altéré durant 7 mois à 35 °C et 85% HR

Par conséquent, nous avons décidé d'étudier la nature des sels au moyen de la spectroscopie et de la cartographie Raman (figure 1.5). Pour cela, des cartographies sur deux régions différentes à la surface du coupon vieilli de 6 mois ont été réalisées afin d'avoir une bonne idée de la diversité des sels présents. Ces analyses ont été faites 12 mois après la fin du vieillissement.

Sur la figure 1.5, le code couleur utilisé pour les cartographies Raman et pour les spectres est le même. Les cartographies sont réalisées en intégrant l'aire d'un pic significatif de la phase selon le tableau 1.1.

Dans le cas du verre altéré en milieu neutre, nous avons identifié en grande majorité de la calcite (1084 cm^{-1} , 711 cm^{-1} , 279 cm^{-1} [137]) à la surface. En moindre quantité, des carbonates de sodium comme la pirssonite (1069 cm^{-1}) [138] et le trona (1060 cm^{-1}) [139] ont également été détectés. Des sels de sulfate de calcium (1025 cm^{-1}) assignés au CaSO_4 anhydre III sont également visibles [140]. Ce pic principal à 1025 cm^{-1} est toujours accompagné du pic à 1060

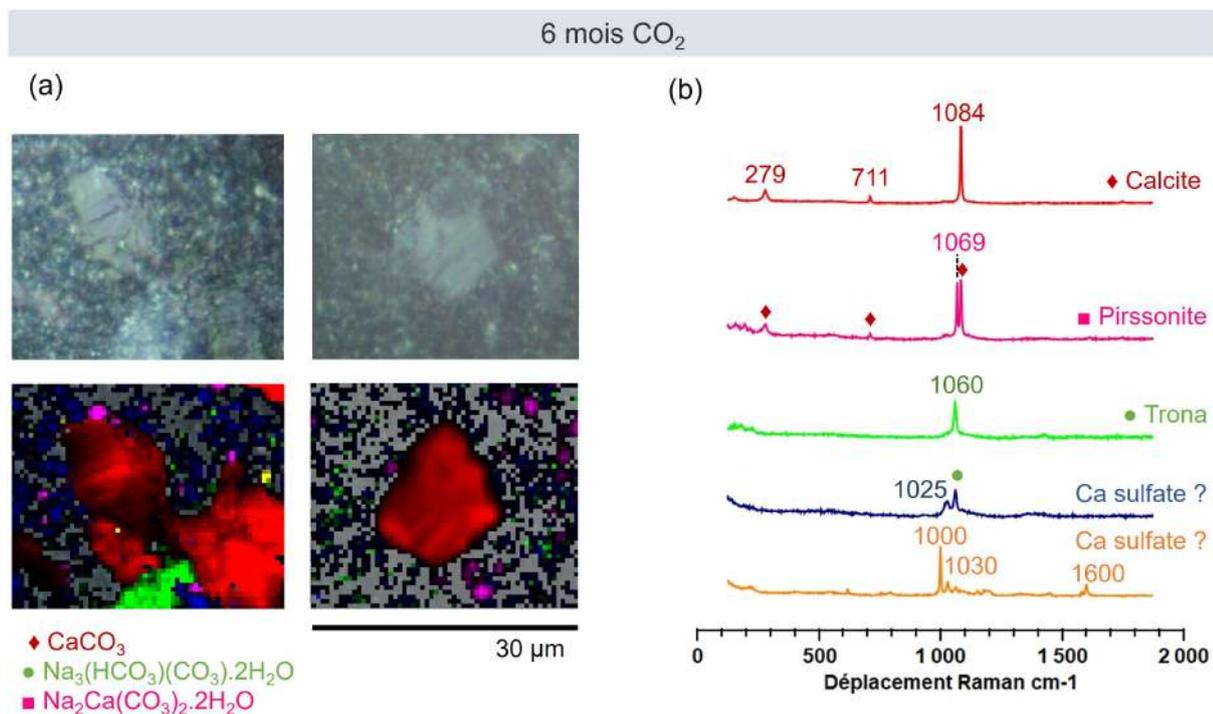


FIGURE 1.5 : Identification des sels présents à la surface du verre sodique altéré en milieu neutre durant 6 mois à 35 °C et 85% HR. (a) Image optique et cartographie Raman des différents sels identifiés. (b) Spectres Raman des différents sels extraits de la cartographie.

TABEAU 1.1 : Attribution du pic principal du sel identifié par Raman et ses bornes d'intégration.

Identité de la phase	Formule	Pic significatif	Bornes d'intégration
Calcite	CaCO ₃	1084	[1075-1095]
Pirssonite	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ .2H ₂ O	1069	[1062-1075]
Trona	Na ₃ (HCO ₃)(CO ₃).2H ₂ O	1060	[1040-1075]
Ca sulfate		1025	[1010-1045]
Ca sulfate		1000	[980-1013]

cm⁻¹ caractéristique du trona. Enfin, nous avons identifié une espèce plus minoritaire (en jaune) dont la bande principale se situe vers 1000 cm⁻¹. Nous l'associons à un autre type de sulfate sans pouvoir donner une identification précise. Comme pour les observations au MEB, l'analyse par spectroscopie Raman a été faite un an après la fin du vieillissement. Nous supposons que des espèces SO₂ présentes dans l'atmosphère ambiante du laboratoire et donc, de l'armoire de stockage, se sont dissoutes dans le film d'eau à la surface du verre et ont réagi avec des espèces ioniques basiques (Na⁺, Ca²⁺, HO⁻), formant des composés sulfates. Ces composés sont plus insolubles que les carbonates. Avec le temps, ces composés sulfates se sont donc accumulés à la surface au détriment des carbonates, par analogie à l'altération des vitraux [141].

1.1.3 Évolution de la couche hydratée du verre

La figure 1.6 présente les différentes épaisseurs des couches hydratées obtenues après 3, 6, 7 et 22 mois d'altération sur quatre coupons différents du verre sodique. Pour cela, ces échantillons ont été coupés en deux après altération et observés sur la tranche au MEB. Seul le cliché 1.6-a a été réalisé en électrons secondaires, les autres ont été réalisés en électrons rétro-diffusés.

Sur ces clichés MEB (figures 1.6), nous distinguons trois strates : les sels à la surface de

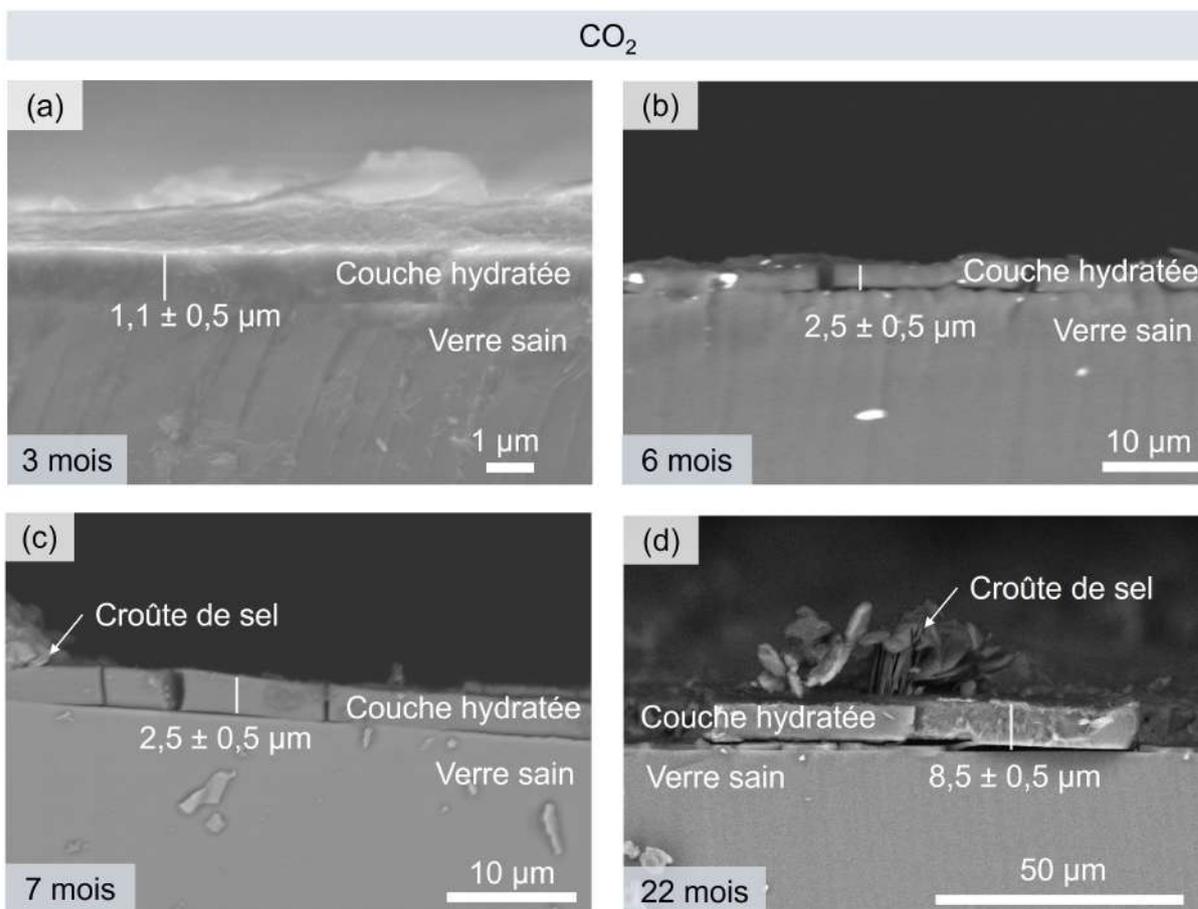


FIGURE 1.6 : Cliché MEB des couches hydratées obtenues à 35 °C et 85% HR observées sur la tranche. (a) 3 mois, SE, JEOL (b) 6 mois, BSE, Hitachi, (c) 7 mois, BSE, JEOL (d) 22 mois, BSE, Hitachi.

l'échantillon, la couche hydratée et enfin le verre sain. Nous n'avons pas vérifié si la troisième strate est bien du verre sain sur cette tranche même. Cependant, nous avons analysé par Raman à la surface du verre, le verre situé en dessous de ces lamelles. Le spectre obtenu correspondait au verre sain. Nous en avons déduit que cette troisième zone est bien du verre sain. Les sels sont de plus en plus nombreux à mesure que le temps d'altération est long, comme nous avons pu le voir dans la figure 1.1. Les clichés MEB sont cohérents avec la microscopie optique : des croûtes de sels sont particulièrement bien visibles sur la figure 1.6-d. En plus de l'accumulation de ces sels, l'épaisseur des couches hydratées augmente de manière linéaire avec la durée d'altération. Nous calculons une vitesse d'hydratation d'environ $0,4 \mu\text{m}/\text{mois}$ pour une altération en milieu neutre comme présenté sur le graphe à la figure 1.8. Les valeurs des différentes épaisseurs mesurées au MEB sont reportées dans le tableau 1.2.

Des profils de concentration des éléments Si, Na, K, Ca, Mg et Al depuis la surface des échantillons altérés vers le cœur du verre ont été réalisés par ToF-SIMS sur les durées de 3 et 7 mois d'altération et sont présentés dans la figure 1.7.

Afin d'avoir une meilleure visibilité, l'axe des abscisses a été coupé à 2000 nm pour l'échantillon altéré 3 mois, et à 4000 nm pour celui altéré 7 mois. La détermination des épaisseurs des couches hydratées se fait sur le profil normalisé $\text{K}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$. Ainsi, nous obtenons $0,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$ pour la durée de 3 mois et $3,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ pour la durée de 6 mois. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par MEB comme nous pouvons le voir dans le tableau 1.2. Les variations entre ces deux méthodes pourraient provenir de la rugosité de surface de l'échantillon du fait des sels, et de notre hypothèse d'une vitesse d'abrasion constante au ToF-SIMS.

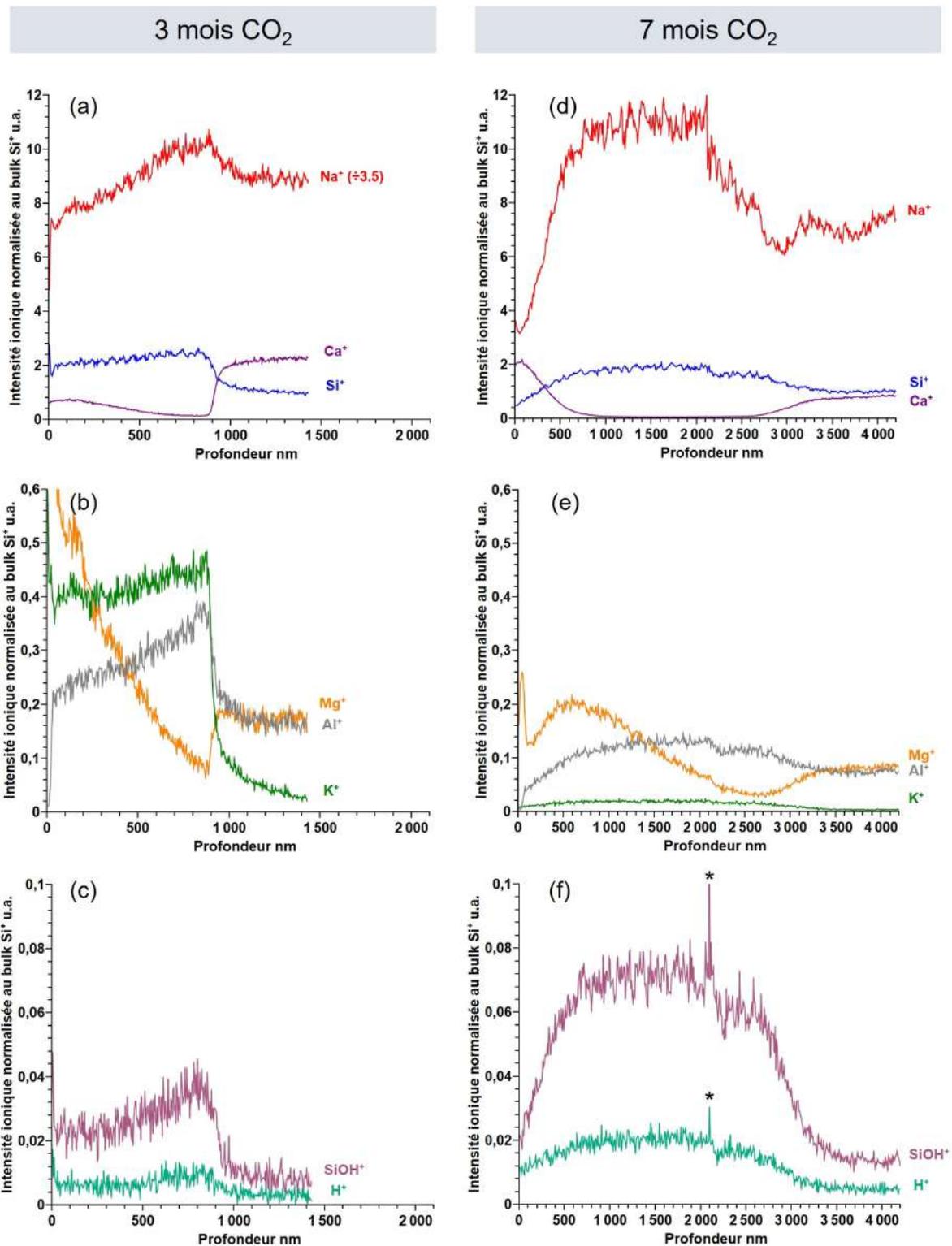


FIGURE 1.7 : Profils ToF-SIMS des verres altérés après (a-c) 3 mois et (d-f) 7 mois à 35 °C et 85% RH. L'intensité du Na visible sur le profil (a) a été divisé par 3,5 (indiquée par ÷3.5).

Ces deux profils à 3 mois et 7 mois présentent de fortes variations de concentration en Na^+ , Ca^+ et Mg^+ dues à la migration de ces espèces vers la surface pour former des carbonates. Les ions Ca^+ ne restent pas au sein de la couche hydratée et une très forte proportion d'entre eux migre vers l'extrême surface. Cette lixiviation peut s'expliquer par la présence de calcite à la surface, une phase très stable qui constitue probablement un "puits de potentiel chimique" pour

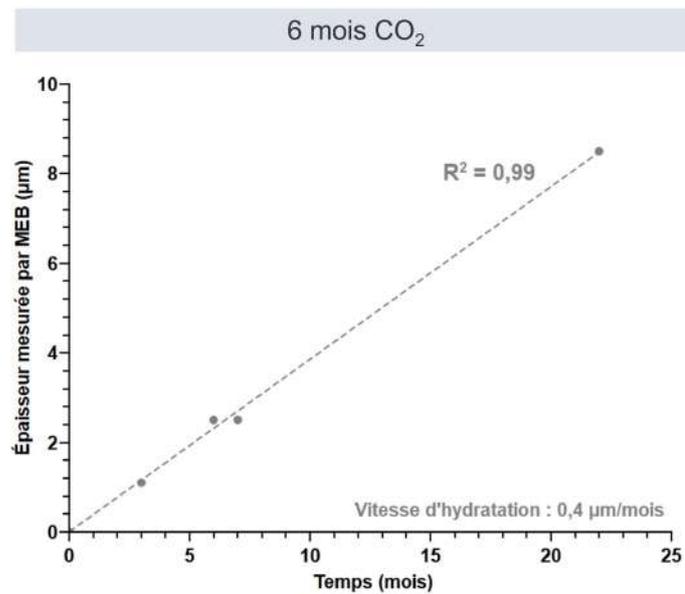


FIGURE 1.8 : Évolution de l'épaisseur de la couche hydratée mesurée par MEB du verre sodique altéré en milieu atmosphérique neutre à 35 °C et 85% HR.

les ions Ca^+ . Un comportement similaire est observé pour Mg^+ , mais avec un gradient en arrière de celui des ions Ca^+ . Les ions Mg^+ ne semblent donc pas être contenus dans les mêmes espèces chimiques que les ions Ca^+ . Cela avait déjà été observé au cours de la thèse d'A. Serve [101] au moyen de cartographies TOF-SIMS en 3D : les ions Ca^+ se concentraient dans les carbonates (calcite principalement) tandis que les ions Mg^+ se concentraient sous les carbonates dans la partie externe de la couche silicatée hydratée. Les ions Na^+ montrent un comportement contraire à Ca^+ : cette espèce semble majoritairement rester au sein de la couche hydratée et ne migre que peu vers la surface. Enfin, les profils pour Si^+ et Al^+ sont similaires. Leurs intensités ioniques sont légèrement plus élevées dans la couche hydratée, ce qui peut être relié à une densification du réseau silicaté de cette couche, si on fait l'hypothèse de rendements ioniques identiques pour la couche et pour le verre sain. Cette densification pourrait être due au départ en Ca^+ , Mg^+ et Na^+ . Concernant SiOH^+ et H^+ , les évolutions suivent celles de Na^+ ou de K^+ et traduisent l'hydratation de cette couche modifiée.

TABEAU 1.2 : Récapitulatif des épaisseurs altérées obtenues à 35 °C et 85%HR en milieu neutre pour différentes durées.

Durée	Technique	Épaisseur (µm)
3 mois	MEB	1,1 ±0,5
	ToF-SIMS	0,9 ±0,3
6 mois	MEB	2,5 ±0,5
7 mois	MEB	2,5 ±0,5
	ToF-SIMS	3,0 ±0,3
22 mois	MEB	8,5 ±0,5

1.1.4 Image de la couche hydratée par cryo-MET

F. Alloteau avait fait une première tentative d'imagerie au MET sur une composition de verre instable. Cependant, les lames FIB obtenues étaient trop fragiles pour permettre de faire une observation au MET. Elle s'était donc rabattue sur l'étude d'un verre silico sodocalcique de type Romain, composition beaucoup plus stable, qui a permis d'obtenir quelques images qu'elle

a présentées dans son manuscrit [25].

Nous avons décidé de renouveler l'expérience mais cette fois-ci en utilisant le cryo-MET comme présenté dans la figure 1.9, avec Nicolas Menguy et Jean-Michel Guigner à l'IMPIC* sur un de nos échantillons vieilli 3 mois à 35 °C et 85% HR.

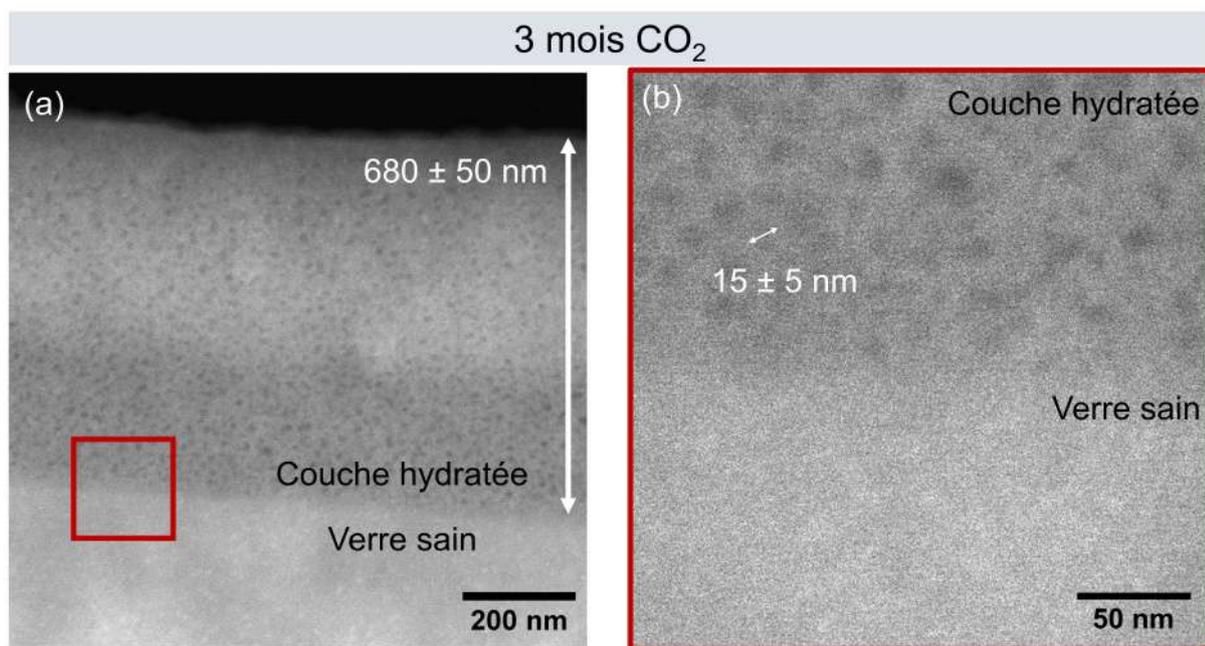


FIGURE 1.9 : Image d'une lame FIB de la couche hydratée par cryo-MET. L'image b) est un grandissement de la zone encadrée en rouge sur l'image a) et qui met en évidence la porosité de la couche hydratée et la continuité de l'interface avec le verre sain sur une distance de 15 nm environ.

Nous estimons que la couche hydratée mesure 680 ± 50 nm d'épaisseur. Cette valeur est plus petite que les épaisseurs mesurées par ToF-SIMS et MEB pour 3 mois d'altération en milieu atmosphérique à 35 °C et 85% HR ($0,9 \pm 0,3$ et $1,1 \pm 0,5$ respectivement). Cette différence d'épaisseur obtenue au MET n'est pas bien comprise. Elle pourrait provenir de la préparation de la lame FIB. Il est possible que, lors de l'élaboration de la lame FIB, une partie de la couche hydratée n'ait pas bien tenu sous le faisceau d'abrasion, même si les images MEB des lames ne semblent pas l'indiquer.

La délimitation entre la couche hydratée et le verre sain est continue sur une épaisseur de 15 nm environs, qui correspond à la taille des hétérogénéités (pores côté altéré et tâches plus claires côté sain). Cette couche hydratée présente des porosités qui ne sont pas visibles sur le verre sain. D'après la figure 1.9-b, les pores mesurent environ 15 ± 5 nm et sont répartis de manière homogène dans cette couche hydratée. Cette différence de microstructure entre la couche hydratée et le verre sain démontre une différence de densité. La présence de la porosité pourrait provenir de la migration des alcalino-terreux vers la surface et dans une moindre mesure, des ions Na^+ , qui auraient laissés des pores derrière eux. De plus, la délimitation entre la couche hydratée et le verre sain est nette dans la limite des hétérogénéités chimiques du verre. Cela est cohérent avec le profil obtenu par ToF-SIMS de la figure 1.20 qui montre une pente franche (sur moins de 50 nm) entre la couche hydratée et le verre sain. Si cette pente avait été plus faible, cela aurait suggéré soit un gradient de concentration plus faible au niveau de l'interface, suggérant une zone étendue d'interdiffusion, soit une interface rugueuse. L'image au cryo-MET nous montre clairement qu'on a affaire à une interface très fine et non rugueuse.

Le thermogramme d'une poudre altérée dans les mêmes conditions que le coupon (3 mois

*Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie - UMR 7590

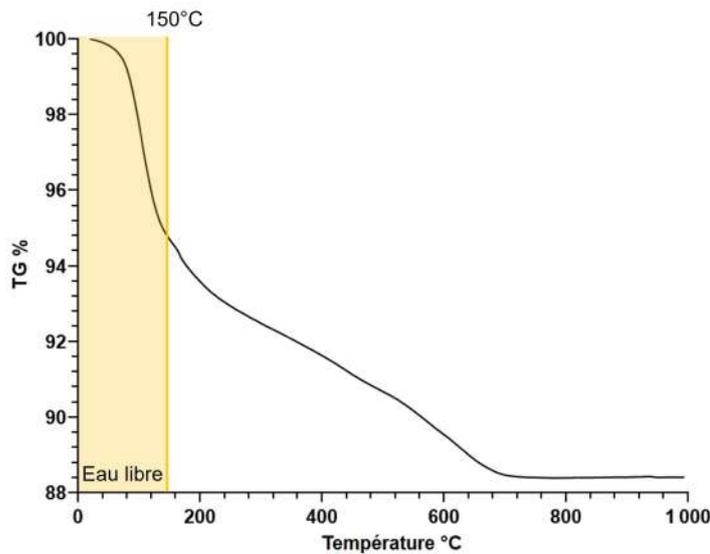
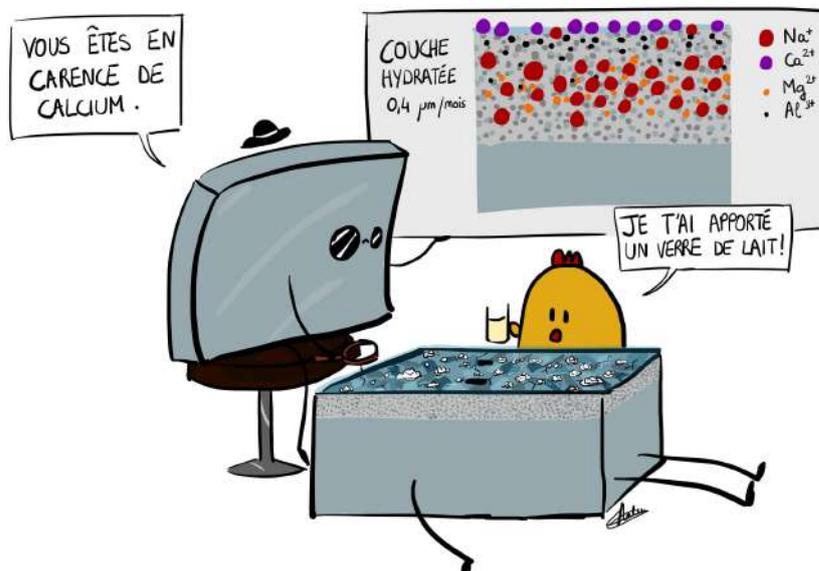


FIGURE 1.10 : Thermogramme des poudres du verre sodique altéré à 35 °C et 85% HR en milieu atmosphérique neutre durant 3 mois.

à 35 °C et 85% HR), présenté dans la figure 1.10, montre un départ à 150 °C que nous avons attribué à une eau libre physisorbée à la surface de la poudre. Nous supposons qu'une partie de cette eau physisorbée est confinée dans les pores de la couche hydratée. La loi de Kelvin donne la pression de vapeur saturante en fonction du rayon des pores et de la tension de surface (ici eau liquide-paroi silicatée) et montre que cette pression augmente d'autant plus que les pores sont petits. Cette eau nécessite donc d'être chauffée au moins jusqu'à 150 °C, afin de partir de la porosité dans laquelle elle est confinée.

Enfin, en observant la partie du verre sain, nous pouvons voir des petites taches blanches. Leur répartition homogène dans le verre sain nous amène à penser qu'elles pourraient correspondre aux régions riches en modificateurs. Elles représentent les hétérogénéités chimiques existantes dans le verre sain.



1.2 Altération en milieu acide à 35 °C et 85 %HR

Dans cette section, le même verre sodique est altéré en boîte étanche à 35 °C et à 85% HR en milieu rendu acide par la contamination avec de l'acide formique dont nous avons rendu compte au début de ce chapitre.

1.2.1 État de surface

À partir de 2024, tous les échantillons utilisés pour les vieillissements ont été contaminés par de l'acide formique. La figure 1.11 présente les états de surface obtenus par microscopie optique pour les durées d'altération de 3, 6 et 13 mois. Le vieillissement de 13 mois correspond à une reprise d'altération de la durée de 3 mois.

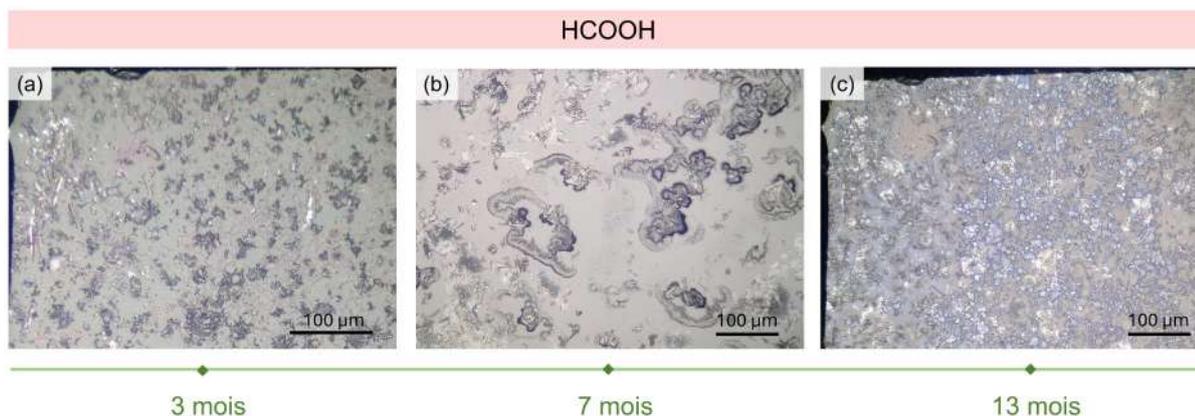


FIGURE 1.11 : Images au microscope optique de l'état de surface des verres altérés à 35 °C et 85% RH en présence d'acide formique (a) 3 mois (b) 7 mois (c) 13 mois.

Au bout de 3 mois, la surface est couverte de petits cristaux de sels de quelques dizaines de µm de longueur comme vu sur la figure 1.11-a. Ce coupon est remis en altération pour 10 mois supplémentaires et la surface est alors totalement recouverte de sels comme figuré sur le cliché 1.11-c. Quant au vieillissement de 7 mois présenté dans la figure 1.11-b, cet échantillon présente des cristaux de sels plus gros que ceux de la durée de 3 mois, allant de 50 à 100 µm de longueur. Ces sels présentent différentes morphologies : certains sont circulaires et d'autres en forme d'aiguilles fines. Tout comme pour le milieu neutre, la durée de 7 mois est celle qui présente un jeu d'analyses le plus complet. Pour cela, nous détaillons dans la figure 1.12 cet état de surface qui est hétérogène.

D'après la figure 1.12, la surface présente une dispersion clairsemée de sels et semble ne pas présenter de fractures sous-jacentes. Les sels sont soit sous forme cristallisée (figures 1.12a et b), soit sous forme de gouttes (1.12c et d), suggérant que ces sels sont particulièrement sensibles à l'humidité et déliquescents lorsque le taux d'humidité est suffisamment élevé *. Sur la figure 1.12-b, les sels cristallisés présentent des formes angulaires, de 10 à 20 µm de longueur, ou bien en forme d'aiguille (repérable sur la zone entourée en vert sur la figure 1.12-a), de 5 à 10 µm de longueur. En observant à fort grossissement sur la zone orange de la figure 1.12-a, on constate que les sels anguleux de la figure 1.12 semblent être entourés d'un halo dentelé. Ces derniers peuvent être le vestige des gouttes déliquescentes une fois que l'eau s'est évaporée.

Par observation au MEB de cet échantillon (figure 1.13, nous distinguons trois types de sels : des amas de gros cristaux angulaires de contraste clair (assimilables aux cristaux de la figure 1.12-d), des cristaux très fins en fibres de contraste gris comme le verre, et au-dessus des petits

*Le tableau des points de déliquescence des sels est donné au chapitre 2, paragraphe 2.3.2

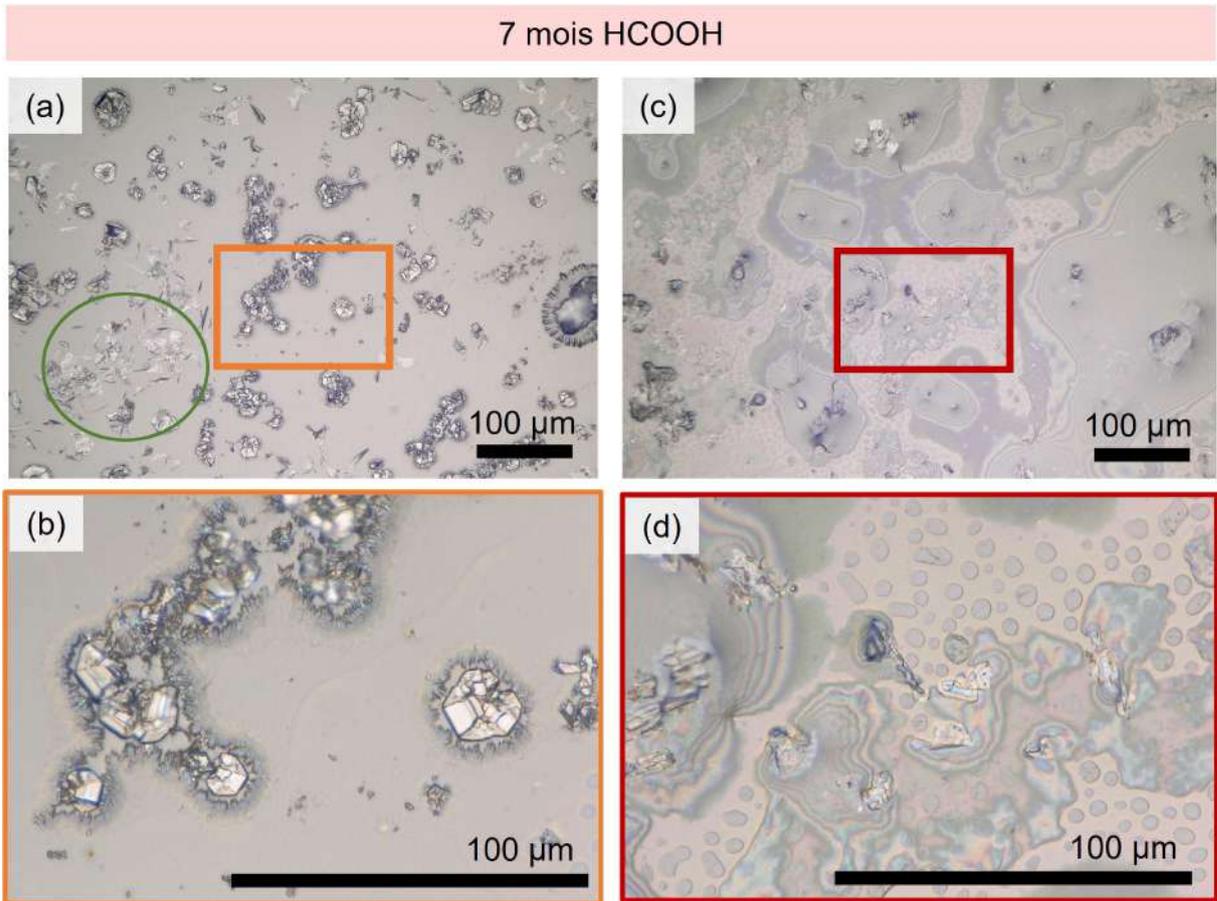


FIGURE 1.12 : Clichés de microscopie optique de l'état de surface après altération du verre sodique en milieu acide (HCOOH) durant 7 mois à 35 °C 85% HR. Les sels semblent bien mieux cristallisés sur les images (a-b) que sur les images (c-d).

cristaux de contraste très blanc, peu nombreux. De plus, il semblerait que le passage sous vide dans la chambre du MEB ait favorisé la formation des fractures qui n'étaient pas initialement visibles au microscope optique (figure 1.13-b et -c). Ainsi, la couche hydratée est suffisamment épaisse pour qu'elle puisse se fracturer.

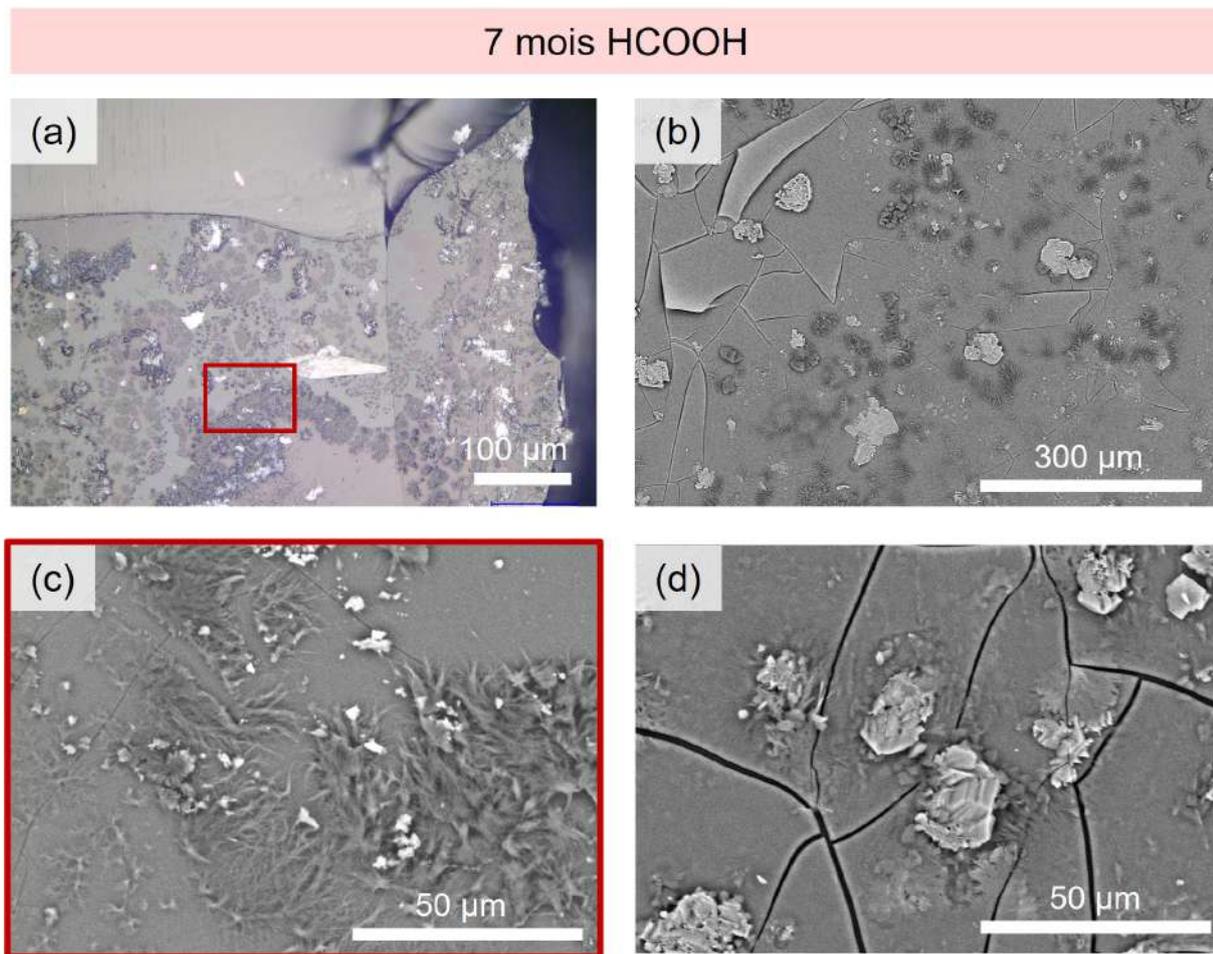


FIGURE 1.13 : Images de l'état de surface du verre après altération en milieu acide durant 6 mois à 35 °C et 85% HR (a) image optique (b-d) MEB-BSE Hitachi.

1.2.2 Nature des sels

Comme vu précédemment avec le milieu neutre, la cartographie Raman permet d'avoir une vue d'ensemble de la nature des sels présents à la surface (figure 1.14).

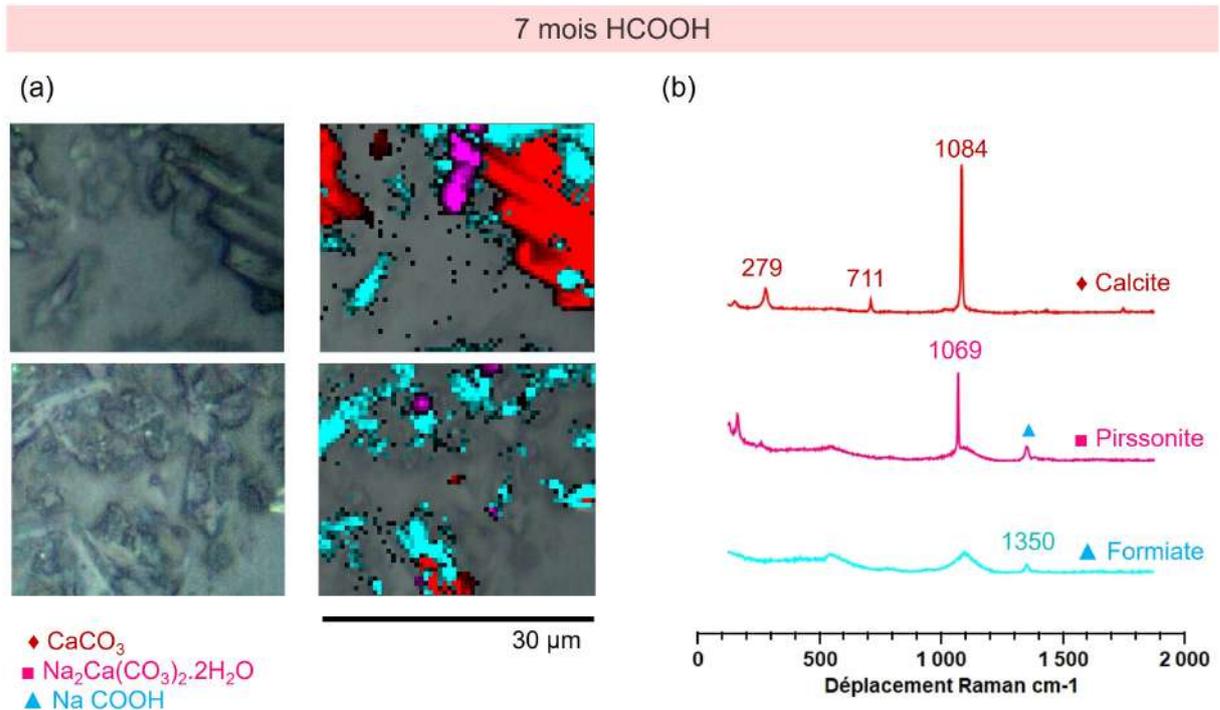


FIGURE 1.14 : Identification des sels à la surface du verre sodique altéré en milieu acide durant 7 mois à 35 °C et 85% HR. (a) Image optique et cartographie des différents sels identifiés par Raman. (b) Spectres Raman des différents sels.

Deux cartographies sur deux régions différentes à la surface du coupon vieilli durant 7 mois ont été réalisées. Sur la figure 1.14, le code couleur utilisé pour les cartographies Raman et pour les spectres est le même. Les cartographies sont réalisées en intégrant l'aire d'un pic significatif de la phase selon le tableau 1.3.

TABEAU 1.3 : Attribution du pic principal du sel identifié par Raman et ses bornes d'intégration

Identité de la phase	Formule	Pic significatif	Borne d'intégration
Calcite	CaCO_3	1084	[1075-1095]
Pirssonite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1069	[1062-1075]
Formiate	HCOONa	1350	[1332-1373]

Dans le cas du verre altéré en milieu acide, nous identifions trois phases : la calcite (1084 cm^{-1} , 711 cm^{-1} , 279 cm^{-1}), la pirssonite avec un pic principal à 1069 cm^{-1} et une espèce formiate à 1350 cm^{-1} . Des analyses au Raman ont également été réalisées sur le coupon vieilli 3 mois ainsi que sur celui altéré 13 mois. Nous avons identifié principalement des formiates de sodium pour le coupon altéré 3 mois, des formiates et de la calcite pour le coupon altéré 13 mois. Nous en déduisons qu'au cours de l'altération en milieu acide, les formiates sont les sels qui se forment en premier. Les carbonates de calcium se forment ensuite plus tardivement.

1.2.3 Évolution de la couche hydratée du verre

Seul le verre altéré durant 7 mois a été observé sur la tranche au MEB (figure 1.15). Sur ce cliché réalisé en électrons rétro-diffusés, nous estimons la couche hydratée à 800 ± 50 nm d'épaisseur.

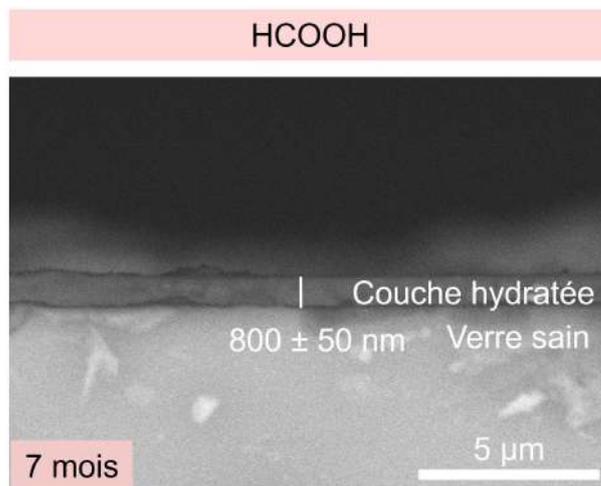


FIGURE 1.15 : Image MEB sur la tranche du verre sodique après 7 mois d'altération en milieu acide à 35 °C et 85% HR avec détermination de l'épaisseur de la couche hydratée.

L'analyse au ToF-SIMS des échantillons altérés a été réalisée pour les vieillissements de 3 et 6 mois, présentée dans les figures 1.16-a et -b respectivement. Afin d'avoir une meilleure lecture, la borne maximale de l'axe des abscisses a été adaptée aux observations : 300 nm pour l'échantillon altéré durant 3 mois et 3000 nm pour l'échantillon altéré durant 7 mois. De plus, sur les profils 1.16-a et -d, l'axe des ordonnées pour le Na^+ est placé à droite en rouge. Alors que nous avons suivi le rapport $\text{K}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ pour le milieu neutre, ici, il semble plus judicieux de regarder le rapport $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ afin d'estimer l'épaisseur de la couche altérée. De ce fait, nous pouvons lire 150 ± 3 nm pour la durée de 3 mois et 2300 ± 30 nm pour la durée de 7 mois. Le profil du 7 mois étant très bruité, la lecture est plus difficile. Nous avons déterminé sa valeur en lisant celle au bulk *. Nous constatons que l'épaisseur mesurée au MEB (800 nm) n'est pas cohérente avec celle déterminée par ToF-SIMS (2300 nm). Cet écart pourrait provenir de la découpe du coupon pour étudier par MEB la tranche de l'échantillon. En effet, nous avons choisi de ne pas mettre en résine l'échantillon après découpe et de ne pas polir le coupon afin d'être le moins invasif possible sur la couche hydratée. Cependant, cette méthode de découpe n'est pas aisée et certaines coupes ne sont pas toujours très planes, notamment pour le coupon vieilli 7 mois.

TABLEAU 1.4 : Récapitulatif des épaisseurs obtenues à 35 °C et 85%HR en milieu acide pour différentes durées.

Durée	Technique	Épaisseur (nm)
3 mois	ToF-SIMS	150 ± 30
6 mois	MEB	800 ± 500
	ToF-SIMS	2300 ± 30

Ainsi, la tranche n'est pas forcément bien conservée et représentée sur les images MEB et des erreurs d'interprétation peuvent avoir lieu. De cette façon, bien que ce soit une mesure locale, il vaut mieux se référer à la valeur d'épaisseur donnée par le ToF-SIMS. Les valeurs des couches sont inscrites dans le tableau 1.4.

Le profil ToF-SIMS obtenu après 7 mois d'altération est un peu complexe à interpréter car les

*Sa lecture est différente de la méthodologie proposée dans le chapitre 2.

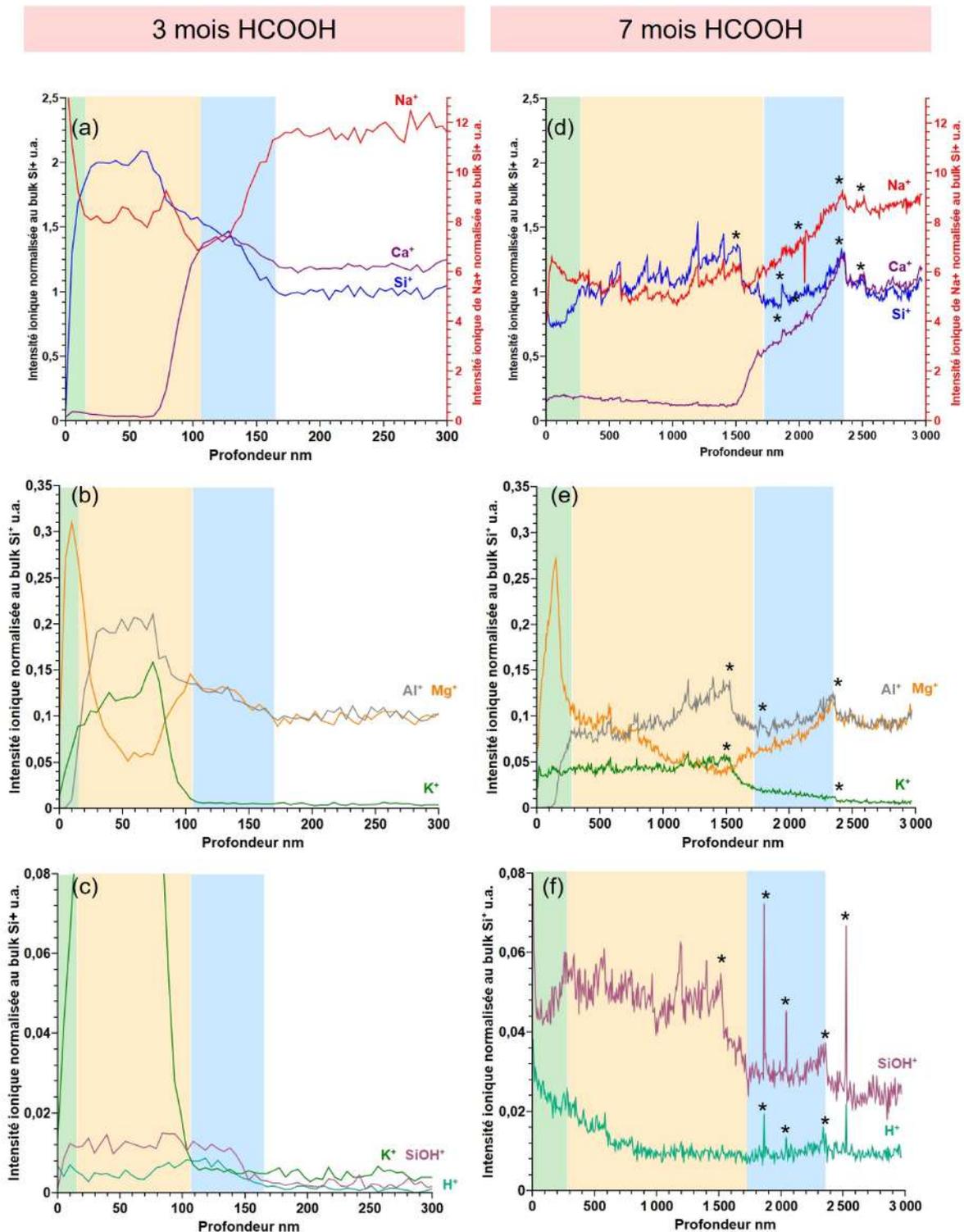


FIGURE 1.16 : ToF SIMS des coupons vieillis durant (a-c) 3 mois et (d-f) 7 mois d'altération en milieu acide

courbes sont très bruitées (figures 1.16-d, -e, -f) à cause des effets de charge qui se sont produits au cours de l'analyse (indiqués par une *). Pour comprendre ces profils observés après 7 mois d'altération, nous allons d'abord détailler les profils obtenus après 3 mois d'altération (figures 1.16-a, -b, -c). Pour cela, nous avons divisé ces profils en 3 zones : une zone verte pour l'extrême surface, une zone jaune pour la couche hydratée et une zone bleue correspondant à l'interface entre la couche hydratée et le verre sain.

En extrême surface (zone verte), nous mettons en évidence un enrichissement en Na^+ lié aux sels de formiates majoritairement et de carbonates minoritairement que nous avons identifiés par spectroscopie Raman. Ces sels, contrairement au milieu neutre, ne semblent pas recouvrir la totalité de la surface du verre. Ainsi, sous ces sels se trouve une phase silicatée riche en Mg mais pauvre en Al, comme cela est démontré par le niveau d'intensité sur Al^+ qui est quasiment de zéro dans la zone verte. En dessous (zone jaune), se trouve cette fois-ci une couche hydratée silicatée constituée de Si^+ et de Al^+ mais très appauvrie en Ca^+ , en Mg^+ et partiellement en Na^+ . Contrairement à la couche dans la zone verte, celle-ci semble être poreuse car K^+ a réussi à pénétrer et à s'accumuler dedans. Cette espèce ne progresse pas plus loin et sa concentration s'appauvrit très fortement dans la zone bleue. En parallèle, les concentrations en Si, Na, Ca et Mg augmentent progressivement jusqu'à atteindre le niveau du verre de référence. Cela implique que cette partie de la couche hydratée, à l'interface avec le verre, est plus dense que celle au niveau de la zone jaune.

Si nous revenons aux profils de l'échantillon altéré durant 7 mois, nous retrouvons une phase en extrême surface enrichie en Mg mais dépourvue d'Al en dessous des sels de formiates et de carbonates (Na et Ca). Puis, la couche hydratée se retrouve fortement appauvrie en Ca, Mg, et partiellement en Na. La teneur en Al au sein de cette couche semble être du même niveau que le verre de référence. Quant à K, il a pu pénétrer jusque vers 1500 nm, profondeur de rupture où les comportements de tous les ions changent. Entre 1500 nm et 2300 nm, on retrouve des gradients progressifs jusqu'aux valeurs du verre sain. Ainsi, on peut assimiler les régions de 0 à 200 nm, puis 200 - 1500 nm et 1500 - 2300 nm aux zones vertes, jaunes et bleues du profil à 3 mois.

Notre interprétation de ces profils est la suivante :

- La zone jaune est influencée par la formation des carbonates en surface, qui a démarré plus tard dans le cours de l'altération une fois que l'acide formique a été consommé. On retrouve dans cette zone les comportements typiques de l'altération en milieu atmosphérique dit neutre (fort appauvrissement en Ca et Mg, "densification" en Si et Al et niveau intermédiaire en Na)
- La zone bleue ressemble à une zone d'interdiffusion typique d'une altération en milieu acide : c'est un verre dense (non poreux, donc pas de pénétration de K) mais hydraté avec des gradients inversés entre Na et H. Cela est très net à 3 mois, un peu moins à 6 mois. Nous pensons que cette zone est sous l'influence de l'acidité apportée par l'acide formique au début de l'altération.
- La zone verte correspond aux sels en surface, mais aussi à une phase magnésienne apparemment couvrante (pas d'Al) et d'épaisseur très fine, peut-être silicatée (présence de Si dans la zone), mais distincte des sels sodiques.

1.3 Comparaison des couches hydratées obtenues en milieu neutre et acide

Nous avons étudié précédemment l'état de surface et l'épaisseur des couches hydratées pour le milieu neutre et acide. À présent, cette partie a pour vocation de comparer les couches hydratées de ces deux milieux via les techniques de spectroscopies vibrationnelles (IR et Raman), avant de terminer sur une comparaison des profils ToF-SIMS à 3 mois d'altération.

1.3.1 Suivi de l'hydratation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IRFT en transmission nous permet d'obtenir le signal des groupes $-\text{OH}$ dans la gamme de nombre d'onde $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Sur la figure 1.17, le verre de référence (en pointillé

noir) et les échantillons altérés durant 7 mois à 35 °C et 85% HR en milieu neutre et acide sont représentés respectivement en noir et rouge.

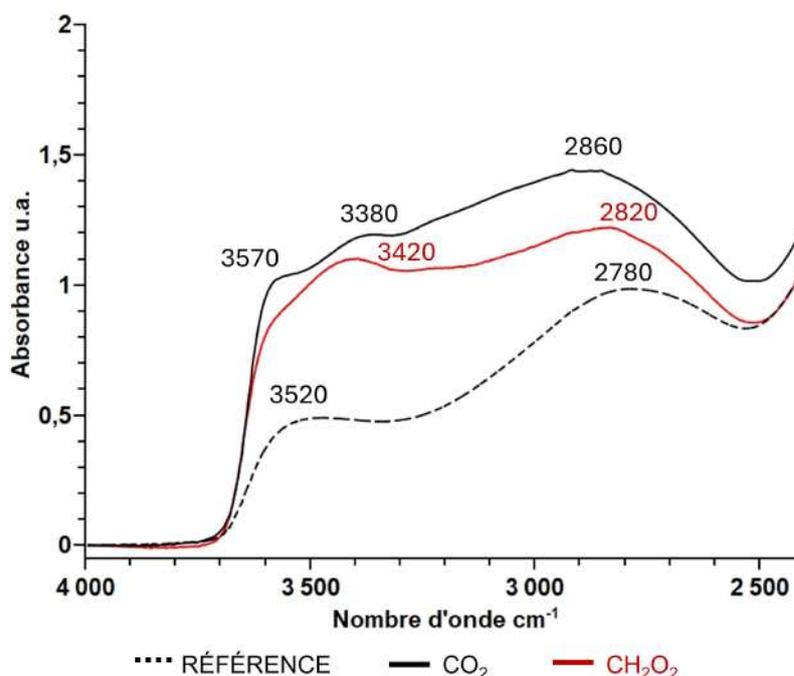


FIGURE 1.17 : Suivi de l'absorbance des groupes $-OH$ des échantillons de verre sodique vieillissants en milieu neutre (CO_2) et acide ($HCOOH$) durant 6/7 mois à 35 °C et 85% HR dans la région 2800-3500 cm^{-1} par IRTF en transmission. Le spectre pointillé noir "RÉFÉRENCE" correspond au verre sain, avant altération.

Le verre de référence (non altéré, courbe en pointillés) possède deux bandes intenses et larges à 2780 cm^{-1} et 3520 cm^{-1} . Ces deux bandes correspondent respectivement aux groupes OH avec des liaisons hydrogène fortes (telles que OH – O, avec un O non pontant par exemple), et aux groupes OH avec des liaisons hydrogène faibles (telles que OH – O, avec O de H_2O ou Si – O – Si par exemple) [142, 143]. Après altération en milieu neutre (courbe en noir), l'absorbance des groupes OH augmente au niveau de ces deux bandes et pour des nombres d'onde intermédiaires, traduisant une distribution large et continue de forces de liaisons hydrogène. De plus, des absorbances distinctes apparaissent à 3570 cm^{-1} et à 3380 cm^{-1} . Pour l'altération en milieu acide (courbe en rouge), l'absorbance des deux bandes présentes avant altération augmente également, mais avec une plus forte augmentation pour la bande vers 3500 cm^{-1} . Une nouvelle contribution apparaît également vers 3420 cm^{-1} . Enfin, contrairement à l'échantillon précédent, aucune bande distincte n'est visible à 3570 cm^{-1} . L'absorbance totale reste légèrement en-dessous celle de l'échantillon vieilli en milieu neutre.

Ces deux évolutions de la couche hydratée montrent des différences importantes liées à l'environnement (avec et sans polluant acide). En milieu neutre, l'aire de la bande $-OH$ est plus importante, indiquant une pénétration de l'eau plus conséquente au sein du verre. Cela est cohérent avec une épaisseur altérée un peu plus élevée pour ce coupon (2,5 μm) que pour celui vieilli en présence de l'acide (2,3 μm). Concernant la bande vers 3570 cm^{-1} , par analogie avec l'étude sur les verres tétrasilicate sodique (composition NS3 = 3 SiO_2 - 1 Na_2O) hydratés par Zotov et al. [144], celle-ci peut être attribuée à l'eau de solvation des ions Na^+ dans la pellicule hydratée. Une bande similaire est retrouvée dans les spectres de l'analcime et de la pollucite, des phases zéolites dont l'eau structurale solvate les ions alcalins (voir par exemple les spectres Raman et IR des références analcime R040128 et pollucite R050344 dans la base de données minéralogiques en ligne RRUFF).

Pour le milieu neutre, la couche hydratée présente une forte concentration en Na^+ , comme nous avons pu le voir par ToF-SIMS (1.7). Sur le spectre infrarouge 1.17, cela se traduit par la présence de la bande à 3570 cm^{-1} qui est attribuée à l'eau de solvatation de ces ions Na^+ . Ces espèces sont par ailleurs accompagnées de groupes HO^- et d'ONP au sein de cette couche hydratée. Ainsi, les liaisons hydrogène sont fortes, d'où la forte absorbance à $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

Pour le milieu acide, nous avons vu par ToF-SIMS, que la couche hydratée présente une moins forte concentration en Na^+ (zone jaune). En effet, ces ions et leurs contre-ions OH^- ont été mobilisés pour former des sels en surface (formiate de sodium). Ainsi, cette couche hydratée en milieu acide présente plus de liaisons hydrogène faibles. Cela se retrouve sur le spectre 1.17 par une absorbance plus grande vers $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$. Les ions sodium étant allés former des sels, il n'y a pas de bande vers 3570 cm^{-1} .

Pour la bande distincte à 3360 cm^{-1} ou 3420 cm^{-1} , nous n'avons pas trouvé d'attribution claire dans la littérature. Ces fréquences sont proches de la vibration d'élongation OH de l'eau liquide (3400 cm^{-1}). Il peut s'agir de l'eau physisorbée à la surface et dans la porosité de la couche altérée.

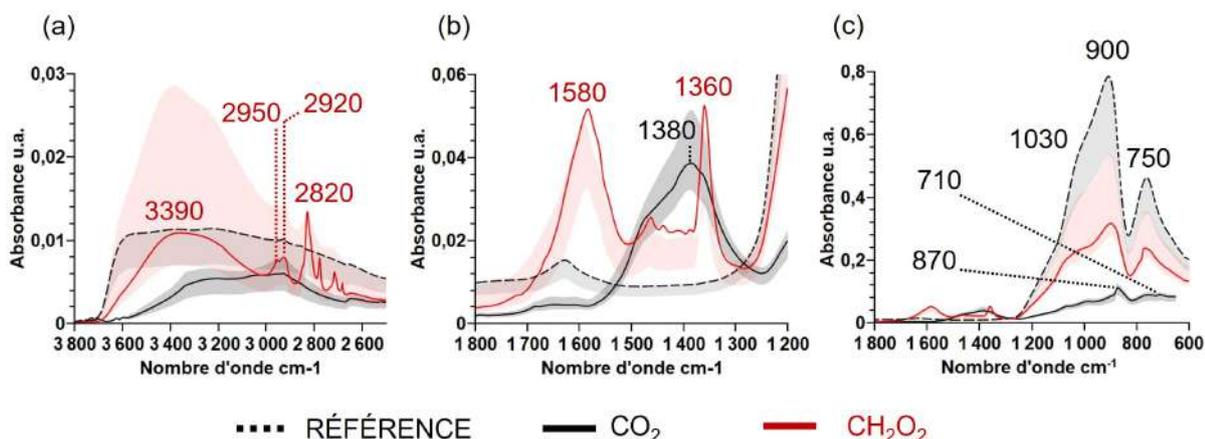


FIGURE 1.18 : Suivi de l'hydratation par IRTF-ATR et détermination de la nature des sels des verres sodiques présents en surface du verre altéré durant 6/7 mois à $35\text{ }^\circ\text{C}$ et 85% HR en milieu neutre et acide. La zone colorée correspond à l'intervalle entre les spectres maximum et minimum obtenus après 3 acquisitions à 3 endroits différents du coupon. Seul le spectre intermédiaire est représenté par une ligne.

Nous avons également enregistré les spectres IRTF-ATR de ces mêmes échantillons afin d'obtenir les signaux à plus basse fréquence caractéristiques des bandes de vibration Si – O – Si. Les résultats sont présentés sur la figure 1.18 dont les spectres sont scindés en trois domaines d'intérêt : $3800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Pour chaque échantillon, trois mesures ont été réalisées. Elles ont été représentées par la présence d'une zone plus claire (rouge et noir), encadrant une valeur intermédiaire sur ces trois mesures.

Sur ces trois spectres, nous retrouvons les signaux caractéristiques des sels. En milieu neutre, les signaux à 1380 cm^{-1} , 870 cm^{-1} et 710 cm^{-1} sont attribués aux bandes d'étirement symétrique, de flexion dans le plan et hors du plan du groupe carbonate CO_3^{2-} [145]. Ce sont les signaux typiques de la calcite [146, 147]. En milieu acide, plusieurs signaux caractéristiques des formiates de sodium sont observés dans les régions entre $2600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ et $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Les bandes intenses à 2820 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} sont annotées sur la figure 1.18-a. Charlton et Harvey ont compilé dans la littérature les bandes des formiates de sodium [148]. D'après eux, elles correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons C – H. Leur présence au sein de la couche hydratée laisse supposer que les formiates peuvent être présents soit sous la forme d'anion formiate Na^+HCOO^- ou bien de groupement de formiate de silicium Si – O – C(=O)H. Ce dernier est obtenu à partir de la réaction entre un acide formique et un orthosilicate de tétraétyle conduisant à la forma-

tion d'un gel par condensation de ce groupe de formiate de sodium avec des silanols [108, 149, 150]. Concernant les deux bandes intenses à 1360 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} , elles sont attribuées respectivement aux vibrations d'étirement symétrique et antisymétrique des liaisons O – C – O [151].

La spectroscopie IRTF à transmission présentée précédemment permet de suivre l'hydratation via les bandes –OH des groupes Si – OH et H – OH. Ces différents groupes sont également visibles par spectroscopie IRTF-ATR sur le spectre 1.18-a. Cependant, le milieu acide montre une grande variabilité d'absorbance liée à la zone de contact de mesure à la surface de l'échantillon et le verre de référence semble être le plus hydraté, contrairement aux verres altérés. Nous expliquons cela par un effet de masquage du réseau silicaté par les sels sur le spectre 1.18-c. En effet, contrairement aux échantillons altérés, le verre de référence ne présente pas de sels en surface, ce qui permet d'atteindre plus aisément l'hydratation du verre en surface. Cependant, la spectroscopie IRTF en transmission a bien indiqué une hydratation plus importante du verre altéré par rapport au verre de référence. Ainsi, il sera difficile de proposer une interprétation pour le verre altéré en condition neutre. Concernant le milieu acide, la bande Si – O – Si est visible bien que légèrement masquée par les sels. Cet échantillon altéré dans ces conditions semble présenter un réseau silicaté préservé de l'hydratation. C'est un résultat que nous attendions car à pH acide/neutre, le réseau silicaté est très stable face à l'hydratation et cela sera confirmé par les spectres Raman que nous allons voir à présent. En revanche, le milieu acide montre une bande croissante autour de 3400 cm^{-1} pouvant correspondre à une vibration associée à l'eau liquide observée par spectroscopie IRTF à transmission.

1.3.2 Structure de la couche hydratée par spectroscopie Raman

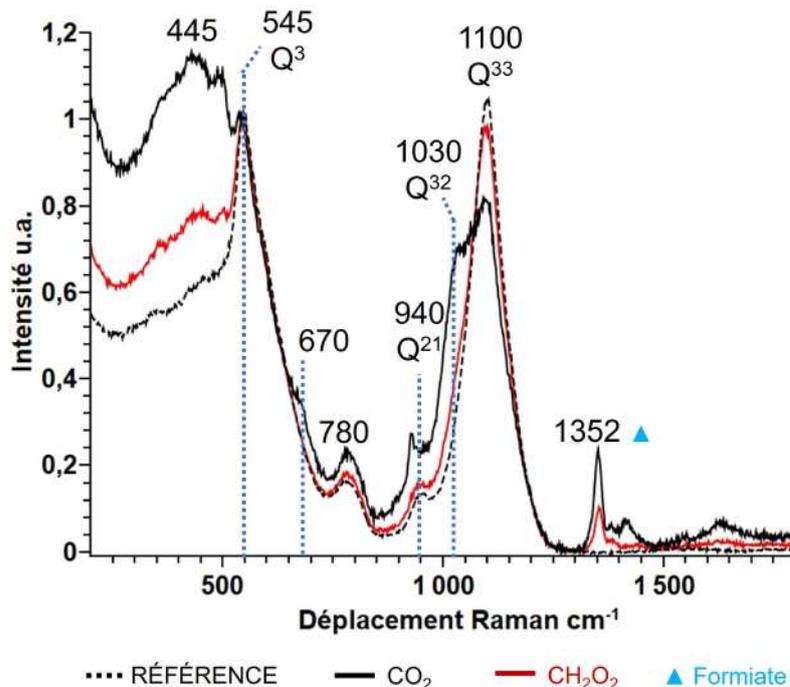


FIGURE 1.19 : Spectres Raman du verre sodique avant et après 6/7 mois d'altération à 35 °C et 85% HR en milieu neutre et acide dans la région $200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

La structure de la couche hydratée a été caractérisée par Raman et les spectres sont présentés sur la figure 1.19. Les acquisitions ont été réalisées dans la gamme $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ en mode haute confocalité pour améliorer la résolution spatiale en profondeur (500 nm de profondeur). Les vieillissements en milieu neutre ont été effectués une année avant ceux en milieu acide. L'analyse

Raman pour ces deux types d'altération a été mesurée le même jour. Les spectres ont été d'abord ramenés à zéro à 1300 cm^{-1} avant d'être normalisés autour de 550 cm^{-1} .

Le verre de référence (verre non altéré) en pointillés noirs présente deux bandes intenses principales à 550 cm^{-1} et à 1100 cm^{-1} . Celles-ci correspondent respectivement à la vibration de déformation de la liaison Si – O – Si dans les régions dépolymérisées riches en unités Q^3 et à celle d'étirement de la liaison Si – O des unités Q^{33} , c'est-à-dire les unités Q^3 connectées entre elles [128, 152]. De plus, deux bandes peu intenses sont visibles à 780 cm^{-1} et 940 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement à un mode interne d'élongation-déformation des tétraèdres SiO_4 , et à l'étirement de la liaison Si – O attribuée aux unités Q^{21} , c'est-à-dire des unités Q^2 connectées à des unités Q^1 [128].

Lorsque le verre est altéré en milieu neutre (courbe en noir continue), la bande vers 1100 cm^{-1} diminue en intensité et voit un épaulement apparaître à 1030 cm^{-1} . Cette nouvelle bande est associée à la bande de vibration d'étirement Si – O d'unités Q^3 connectées à des unités Q^2 , notées Q^{32} . Nous voyons également apparaître un épaulement de faible intensité à 670 cm^{-1} . Dans les vieillissements à 80 °C et 80% HR qui seront montrés plus loin, cet épaulement devient une bande fine et très intense. Elle peut être associée à la vibration de déformation des ponts Si – O – Si situés dans des composantes très dépolymérisées et isolées du réseau, comme les chaînes Q^2 dans les pyroxènes [106, 153]. D'après [154], cette bande peut aussi se retrouver dans des silicates de calcium hydratés (C – S – H) constitués de chaînes Q^2 et de dimères Q^1 . On peut noter aussi qu'une bande fine et intense à 670 cm^{-1} domine le spectre du talc, un phyllosilicate de magnésium hydraté (voir par exemple le spectre Raman des références talc R050087 et tobermorite R060147 dans la base de données minéralogiques en ligne RRUFF). Enfin, une nouvelle bande large vers la région 440 cm^{-1} est apparue et correspond à la vibration de déformation des Si – O – Si dans des régions polymérisées [128, 155].

Le verre altéré en milieu acide (courbe en rouge) ne présente que de faibles modifications par rapport au verre de référence. L'intensité de la bande à 1100 cm^{-1} a diminué et semble légèrement s'élargir, indiquant la potentielle apparition d'une bande associée aux entités Q^{32} . Le spectre présente également une bande croissante vers 440 cm^{-1} caractéristique des Si – O – Si des entités Q^4 [155].

Pour ces deux verres altérés, une bande fine est apparente vers 1350 cm^{-1} . Elle est associée aux formiates comme indiqué sur la figure 1.19. Pour le milieu neutre, deux vieillissements ont été réalisés : un vieillissement de 7 mois en 2022 et un vieillissement de 6 mois en 2023. Les analyses Raman du vieillissement de 2022 ont été effectuées 4 mois plus tard * et n'ont pas montré de bandes caractéristiques au formiate de sodium. En revanche, les analyses Raman du vieillissement de 2023 ont été effectuées le jour de la sortie du vieillissement et ont montré l'apparition d'une petite bande peu intense vers 1350 cm^{-1} . Le spectre présenté à la figure 1.19 correspond au vieillissement de 2023, réalisé 12 mois après la fin du vieillissement. La bande à 1350 cm^{-1} est bien présente. Entre ces deux vieillissements réalisés en milieu neutre, nous comprenons que l'atmosphère de l'armoire de stockage est progressivement devenue acide.

Le milieu acide présente des signes de repolymérisation avec l'apparition de la bande large à 450 cm^{-1} et un abaissement de la contribution des unités Q^{33} . Cependant, il ne semble pas montrer de dépolymérisation de type Q^2 , contrairement au milieu neutre. Celui-ci présente une bande apparente vers 670 cm^{-1} caractéristique de zones plus dépolymérisées de type Q^2 . En parallèle de cette dépolymérisation, de la repolymérisation a lieu simultanément par la présence de la large bande vers 450 cm^{-1} .

D'un point de vue structural concernant la couche hydratée, ce spectre Raman donne donc

*Ces acquisitions ont été réalisées en mode confocalité standard et sur une gamme d'analyse étendue (100 à 3800 cm^{-1})

des informations importantes sur l'impact du milieu d'altération atmosphérique. Cependant, plusieurs questions restent difficiles à résoudre. Il n'est pas aisé de savoir si ces deux évolutions structurales dans ces deux milieux sont sensiblement différentes ou bien identiques mais avec une cinétique plus rapide pour le milieu neutre. Nos caractérisations par optique et Raman montrent que des carbonates se sont formés à la surface du coupon vieilli en milieu acide (figures 1.11 et 1.14). Ces carbonates sont plus nombreux à 6 mois qu'à 3 mois, ce qui suggère qu'ils se sont formés après que tout l'acide formique de la contamination a réagi avec le verre pour former les formiates. Quelle part des changements structuraux est due à l'altération en présence d'acide, et à celle en milieu neutre ? Enfin, au vu de notre contexte d'étude, il est intéressant de se demander si ce verre altéré une première fois en milieu neutre avant d'être stocké dans l'armoire à l'atmosphère contaminée, a pu subir une seconde altération en milieu acide. Cependant, il est difficile, à partir de ces spectres, de distinguer ces deux évolutions structurales possibles.

1.3.3 Profil de concentration de la couche hydratée

Dans les parties précédentes, nous avons décrit les profils ToF-SIMS après 3 et 7 mois d'altération pour les milieux neutres et acides. Les altérations de 7 mois présentent beaucoup de sels à la surface qui peuvent gêner la lecture du profil de concentrations. Nous avons donc décidé de comparer les profils pour 3 mois d'altération pour les deux milieux entre eux comme présenté dans la figure 1.20. Par souci de lisibilité, les profils en milieu acide ont été coupés à 300 nm au lieu des 1200 nm laissés pour le milieu neutre.

L'épaisseur de la couche hydratée en milieu neutre est 6 fois plus grande que celle du milieu acide (900 nm contre 150 nm respectivement). Au niveau de la couche hydratée, les profils sont assez similaires, excepté la zone à l'interface entre la couche hydratée et le verre sain. Pour le milieu acide, celle-ci est dense, dépourvue de K^+ et contient des Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les ions Na^+ marquent une diminution de concentration. Pour le milieu neutre, il n'y a pas de zone hydratée dense (les ions K^+ pénètrent jusqu'au verre sain). La concentration des alcalino-terreux est très basse au niveau de l'interface et les ions Na^+ ne diminuent pas en concentration.

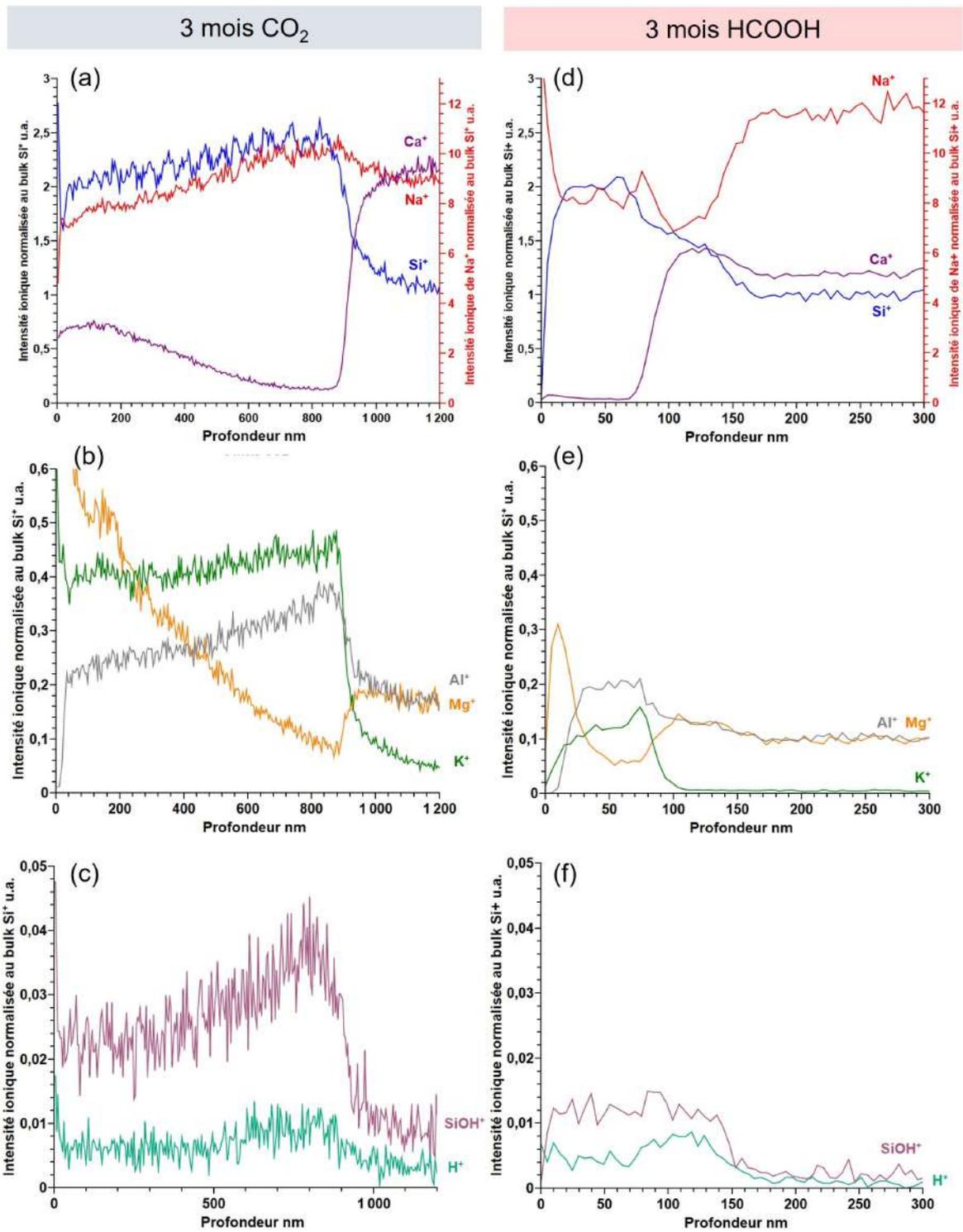
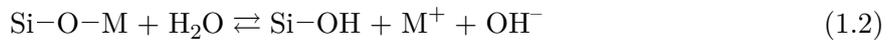
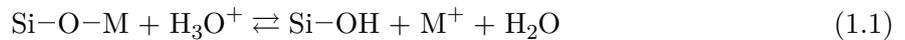


FIGURE 1.20 : Profils de concentration ToF-SIMS après 3 mois d'altération à 35 °C et 85% (a-c) milieu neutre (d-f) milieu acide.

1.3.4 Discussion sur la comparaison des deux milieux atmosphériques

Au vu de la différence sur les épaisseurs hydratées à 3 mois, nous comprenons que l'altération en milieu neutre est bien plus agressive que celle en milieu acide, dans nos conditions de vieillissement (35 °C et 85 % HR). À 6 mois (et c'est peut-être déjà en partie vrai à 3 mois), nous pensons que tout l'acide formique de la contamination a été consommé et que l'altération s'est poursuivie dans les conditions du milieu neutre. Les différences entre les deux vieillissements s'estompent donc. Quel que soit l'environnement, l'altération est toujours régie par les réactions 1.1 et 1.3. Cependant, le niveau d'acidité des gaz acides de l'atmosphère (CO₂ peu acide, ou HCOOH très acide) influence la cinétique de ces réactions et leur avancement à l'équilibre. De plus, les produits d'altération n'ont pas les mêmes propriétés en termes de solubilité et de pH à la saturation. C'est à tout cela que nous devons chercher à attribuer les différences observées.

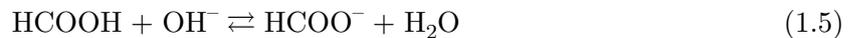
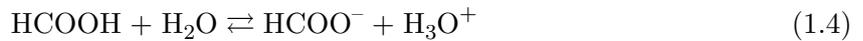
Réactions de l'eau avec le verre :



Avec M = Na⁺ ou 1/2 Ca²⁺

Réactions de l'eau avec les gaz acides de l'atmosphère :

Avec l'acide formique :



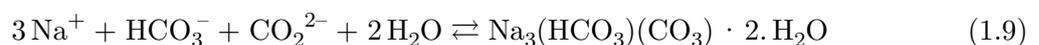
Les constantes d'équilibre de ces deux réactions à 25°C * sont 10^{-3,8} pour 1.4 et $\frac{10^{-3,8}}{10^{-14}} = 10^{+10,2}$ pour 1.5.

Avec l'acide carbonique : Le tableau 1.5 rassemble les constantes d'équilibre à 25°C.

TABLEAU 1.5 : Constantes d'acidité des espèces issues de l'acide carbonique

Réaction	Constante d'équilibre K à 25°C	pK
CO ₂ + H ₂ O ⇌ H ₂ CO ₃	10 ^{-1,47}	1,47
H ₂ CO ₃ + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺	10 ^{-6,3}	6,3
H ₂ CO ₃ + OH ⁻ ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ₂ O	10 ^{-10,3}	10,3
HCO ₃ ⁻ + H ₂ O ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ₃ O ⁺	10 ^{3,7}	-3,7
HCO ₃ ⁻ + OH ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ₂ O	10 ^{7,7}	-7,7

Précipitations dans le film d'eau :



*les valeurs des constantes d'équilibre ou pKa sont prises dans les tables d'acidité disponibles en ligne, par exemple sur <https://library.gwu.edu/>

Les constantes de solubilité des carbonates à 25 °C sont fournies par la référence [156] et données dans le tableau 1.6. Elles donnent une idée de la solubilité relative de ces différents carbonates. Pour le formiate de sodium, nous n'avons pas trouvé de constante de solubilité, seulement la masse dissoute à saturation dans l'eau (550 g/L à 972 g/L à 20 °C *). Pour la pirssonite, carbonate mixte sodique et calcique, nous n'avons pas trouvé de valeur de solubilité. Cependant, quelques études publiées dans la littérature reportent sa précipitation dans des milieux aqueux riches en Na₂CO₃, NaOH et Ca(OH)₂ [157].

TABLEAU 1.6 : Solubilité de sels carbonatés d'intérêt pour cette étude et du formiate de sodium. La valeur notée pK est l'exposant logarithmique de l'inverse de la constante de solubilité.

Nom	Formule	pK à 25°C	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/L)
Calcite	CaCO ₃	8,48	0,013
Natron	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	1,31	
Thermonatrite	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	-0,13	
Trona	Na ₃ HCO ₃ CO ₃ .2H ₂ O	0,8	
Nahcolite	NaHCO ₃	0,55	
Formiate de sodium	NaHCOO		555 à 972

Nous avons essayé de schématiser ces phénomènes à la figure 1.21. En milieu neutre, la réaction acido-basique entre l'eau et les ONP (réaction 1.2) favorise la formation d'un film d'eau basique où les ions HO⁻, Na⁺ de Ca²⁺ s'accumulent à la surface. Il n'est pas vraiment possible de donner une valeur de pH pour ce film d'eau adsorbée. Toutefois, si on en juge par la valeur de pH atteinte en solution aqueuse lors des expériences en immersion (environ 11, pour un rapport S/V d'environ 1 cm⁻¹), ce pH est potentiellement très élevé. Cependant, le profil Tof-SIMS 1.20-a montre qu'une partie majoritaire des Na⁺ reste dans la couche hydratée, contrairement aux ions Ca²⁺ qui migrent en forte proportion vers la surface, pour former des carbonates avec le CO₂ dissous dans le film d'eau. En effet, les sels carbonatés que nous avons pu identifier en surface sont la pirssonite et la calcite, formés tous les deux avec des ions Ca²⁺. La calcite est particulièrement insoluble par rapport aux autres carbonates qui pourraient se former, selon le tableau 1.6. Les carbonates sodiques sont beaucoup plus solubles. On peut penser que la pirssonite est de solubilité intermédiaire. Ces phases, très insolubles, diminuent la concentration en ions Ca²⁺ dans le film ce qui forme un gradient chimique très fort qui entraîne à la surface, par diffusion chimique, les ions Ca²⁺ contenus dans la couche hydratée. Pour Na⁺, le gradient est moins fort et une partie reste dans la couche, soit près d'ONP, soit près d'ions OH⁻ (équilibre de la réaction 1.2). La réaction avec le CO₂ dissous et la précipitation des sels pirssonite et calcite abaisse le pH à une valeur moins basique, mais le pH reste probablement basique car CO₂ est un acide faible. Une valeur connue est le pH de l'eau en équilibre avec la calcite et le CO₂ atmosphérique à 25°C, qui est de 8,3 †. Le verre est donc attaqué par un film d'eau basique, peut-être à un pH équivalent de l'ordre de 9, valeur au-delà de laquelle le réseau silicaté devient lui-même partiellement soluble ‡ et l'hydrolyse est rapide. Cela explique la rapidité de l'altération dans ce milieu dit "neutre", avec une épaisseur altérée de l'ordre de 2,5 µm au bout de 3 mois. D'après le spectre Raman (figure 1.19), cette réactivité produit globalement une couche silicatée hydratée plus polymérisée (baisse des Q³ bien visible) mais avec des composantes dépolymérisées de type Q², si notre interprétation de l'épaule à 670 cm⁻¹ est correcte. Dans les travaux de L. Robinet [131, 108], celle-ci parle de "congruent dissolution process" ou

*sources : Wikipédia et National Institute of Health (.gov)

† Valeur tirée par exemple de l'ouvrage "Chimie des milieux aquatiques", W. Stumm *et al.*, DUNOD, 2006.

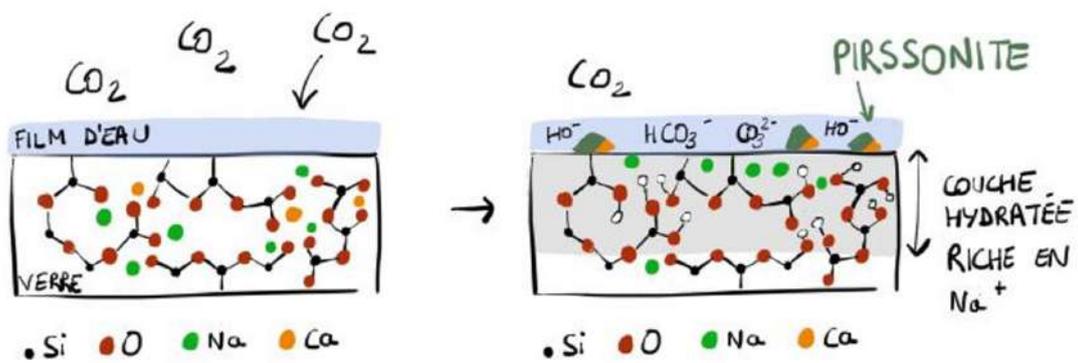
‡ car les espèces anioniques de l'acide silicique deviennent prédominantes (le premier pKa de l'acide silicique est de 9,8). Ici dans le cas de l'altération atmosphérique, les espèces silicatées ne peuvent pas se dissoudre, mais cela signifie qu'elles retiennent des ONP et Na⁺. C'est une autre façon de comprendre pourquoi des alcalins sont retenus dans la couche hydratée.

"processus de dissolution congruente", pour les conditions atmosphériques sans polluant acide (et très humides : ses expériences étaient à 100 % HR). Elle explique que cela est dû au pH élevé, au-delà de 9. Lorsque l'échantillon de verre est rapporté à une atmosphère plus sèche, les espèces silicatées "dissoutes" condensent et forment un gel poreux. Nous reprenons cette proposition. Notre observation de l'interface entre couche hydratée et verre sain, par TOF-SIMS et au cryo-MET, est très cohérente avec cette idée d'attaque congruente du verre, car l'interface est très mince et des pores sont immédiatement visibles du côté hydraté.

En présence d'acide formique, le film d'eau devient plus acide par la dissociation de l'espèce HCOOH ($\text{pK}_a = 3,8$ à comparer à l'acide carbonique, $\text{pK}_a = 6,3$ et $10,3$). L'acide formique favorise donc l'échange ionique et l'extraction de Na^+ par la réaction 1.2. Cela se manifeste par des profils ToF-SIMS d'interdiffusion visible entre Na et H (zone bleue dans la figure 1.20-f). Au niveau de la surface, le profil ToF-SIMS 1.20-d montre un appauvrissement en Na^+ au sein de la couche hydratée, indiquant qu'une bonne partie de ces ions a diffusé à la surface pour la formation de formiate de sodium HCOO^-Na^+ . Par ailleurs, le profil de Na^+ pour le milieu acide est comparable aux profils que L. Robinet a obtenus [131]. Le film d'eau étant alors moins basique, la dissociation de H_2CO_3 jusqu'à CO_3^{2-} est moins favorisée, ralentissant la formation de calcite à la surface au cours des 3 premiers mois d'altération. La calcite n'est détectée qu'à partir de 7 mois d'altération. De plus, du fait du pH plus bas dans le film, la réaction d'hydrolyse est plus lente. Le spectre Raman montre une légère repolymérisation du réseau silicaté hydraté, ce qui est cohérent avec la perte d'une partie importante des ions Na^+ . Par effet du pH plus bas, les réactions de condensation sont plutôt favorisées par rapport à la dissolution du réseau silicaté. Ainsi, le réseau silicaté est plus stabilisé face à l'hydrolyse et la vitesse de pénétration de l'eau est fortement ralentie. L'épaisseur altérée est donc moins grande.

Nous ne pouvons pas confirmer ces interprétations par ATG sur des poudres vieilles, car la contamination à l'acide formique n'a pas été suffisante pour modifier significativement le processus de l'altération des poudres. En effet, la surface exposée des poudres est très grande et la concentration en acide formique, par rapport à la surface exposée, devient probablement très faible.

■ LE FILM D'EAU EST BASIQUE



■ LE FILM D'EAU EST NEUTRE

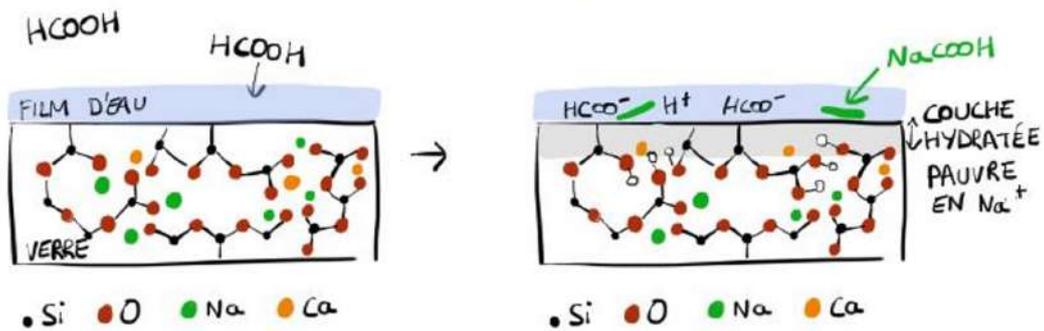


FIGURE 1.21 : Schémas de l'altération en milieu neutre (CO₂) et de l'altération en milieu acide (HCOOH)

2 Étude comparative de l'altération en milieux immergé et atmosphérique

Dans la littérature, quelques études comparatives entre le milieu immergé et le milieu atmosphérique ont été menées sur des verres borosilicatés dans le contexte du confinement des déchets nucléaires [158] et sur des verres silicatés plombifères dans le contexte des verres du patrimoine [159]. Elles montrent que les manifestations physiques sur ces verres sont différentes pour ces deux milieux d'altération, que ce soit à la surface du verre ou bien pour la couche hydratée [51]. Cependant, ce sont des travaux qui ont été réalisés sur des compositions de verres silicatés durables.

Qu'en est-il des compositions silicatées instables ? Les travaux de thèse menés par L. Robinet [59] et F. Alloteau [25] ont montré que ces dernières sont particulièrement sensibles face au milieu atmosphérique. Cependant, quel comportement ces compositions ont-elles en milieu immergé ? Le caractère dit instable pour ces compositions est-il également applicable pour ce milieu ? Ainsi, nous avons jugé intéressant d'étudier dans le cadre de nos travaux de thèse, sur une même composition instable (celle étudiée dans les précédents paragraphes et dont la composition est donnée dans le tableau 1), l'altération dans ces deux milieux pour une même durée et à une même température.

Jusqu'à présent, nous avons travaillé à 35 °C, mais nous allons par la suite présenter des résultats obtenus à 80 °C. Cette température permet d'accélérer les processus afin de pouvoir les étudier dans le cadre d'une thèse. La température modifie les mécanismes d'altération, cela a été montré par exemple dans [106]. La comparaison entre milieu atmosphérique et milieu immergé faite dans cette étude sera donc valable pour cette composition de verre uniquement à 80 °C.

Cette partie porte sur des échantillons vieillis dans ces deux milieux différents durant 14 jours, à 80 °C : soit de l'eau initialement pure en pH libre, soit de l'eau sous forme vapeur à 80 % HR. Nous présenterons ici l'état de surface puis la structure de la couche hydratée obtenue après altération. Afin de faciliter la lecture de cette partie, les termes *milieu immergé* et *milieu atmosphérique* seront utilisés pour distinguer les deux types de vieillissement, tout en suivant un code couleur rouge et bleu respectivement. Les conditions pratiques de ces expériences sont décrites au chapitre 2 et, concernant le milieu atmosphérique, il est neutre sans contamination à l'acide formique au niveau de l'enceinte, mais les échantillons étudiés en 2024 étaient probablement contaminés préalablement, du fait de leur stockage dans l'armoire.

2.1 Altération en milieu atmosphérique à 80 °C et 80% HR

Cette partie a pour objectif d'étudier d'abord l'altération en milieu atmosphérique de notre verre sodique à 80 °C et 80% HR. Les durées de vieillissement de ces expériences ont été de 18 h, 3 jours, 7 jours et 14 jours. Nous détaillerons principalement les expériences obtenues durant 14 jours en milieu atmosphérique afin de les comparer au paragraphe 2.3 avec les vieillissements de 14 jours obtenus en milieu immergé. Pour cela, nous présentons en premier l'évolution de l'état de surface avant de passer à la couche hydratée formée au cours de l'altération.

2.1.1 État de surface

Les ions alcalins, alcalino-terreux et OH^- ainsi que les espèces présentes dans l'environnement atmosphérique sont responsables de la formation des sels comme nous avons pu l'étudier dans la partie précédente de ce chapitre (paragraphe 1.3.4). Cependant, ces sels ne se forment pas en milieu immergé car les ions sont relargués et dilués dans la solution lors de la réaction entre la surface du verre et l'eau environnante. De plus, d'après les travaux de F. Alloteau et al. ces sels n'apparaissent pas non plus à 80 °C et à 80% HR car la réaction d'hydrolyse est favorisée devant la réaction acido-basique entre l'eau sous forme vapeur et les ONP de la surface du verre [106, 159]. De plus, la solubilité du CO_2 dans l'eau diminue lorsque la température augmente [160] ce qui limite également la possibilité de formation de sels carbonatés à la surface.

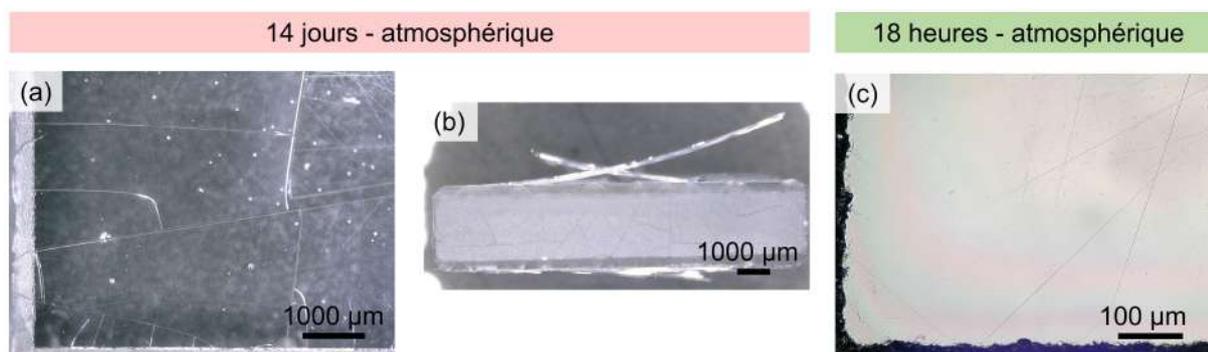


FIGURE 2.1 : Imagerie optique du verre altéré en milieu atmosphérique à 80 °C et 80%RH (a-b) 14 jours (c) 18 heures.

Les échantillons altérés en milieu atmosphérique durant 14 jours à 80 °C et 80 % HR ont montré dès la sortie de la chambre climatique des lamelles qui se détachent partiellement de la surface (figure 2.1-a et -b), mesurant environ 1 à 2 mm de longueur. Nous n'avons pas observé de sels. Sur la figure 2.1-b, le revers du coupon présente également des petites lamelles et des fractures sont visibles sur sa tranche (figure 2.1-b). Au cours de nos études, nous avons toujours uniquement considéré la surface exposée à l'atmosphère. Cependant, ces signes d'altérations sont également visibles sur les autres faces et indiquent que l'hydratation du verre s'effectue également sur la surface au contact de la plaque support en aluminium. La présence de ces lamelles est impressionnante et reproduit les résultats que F. Alloteau avait pu obtenir au cours de sa thèse [25]. Nous mesurons leur épaisseur grâce au MEB. Cependant, celles-ci sont gênantes et nous limitent dans l'utilisation de certains instruments comme les spectromètres d'absorption IR (transmission et ATR). Pour cela, nous avons réalisé un vieillissement complémentaire plus court de seulement 18 heures afin d'éviter l'apparition de ces lamelles en suivant le protocole de F. Alloteau. Ainsi, nous avons obtenu une surface seulement iridescente, signe qu'une couche d'altération suffisamment épaisse s'est formée au cours de cet essai, sans qu'elle ne vienne à se fracturer lors de la rampe de séchage (figure 2.1-c).

2.1.2 Épaisseur de la couche hydratée par MEB

L'épaisseur des lamelles obtenue en milieu atmosphérique a été mesurée par MEB-EDX (figure 2.2). Pour chaque expérience, nous faisons vieillir plusieurs compositions en même temps. Le vieillissement de 14 jours à 80 °C et à 80 % HR a été réalisé deux fois : une première fois en 2022 avec le verre sodique mais également la série R* incomplète et une seconde fois avec la composition sodique et la série R au complet. À présent, il est temps de parler des résultats obtenus sur les altérations du verre sodique en milieu atmosphérique à 80 °C et 80 % HR. L'observation au MEB a été réalisée un mois après la fin du vieillissement pour celui de 2022

*Cette série sera présentée au chapitre 4.

et le jour de la sortie du vieillissement pour celui de 2024. Comme nous le voyons sur la figure 2.2-a et -d, les épaisseurs obtenues ne sont pas reproductibles ($67 \mu\text{m}$ contre $45 \mu\text{m}$). Les lamelles de 2024 sont 1,5 fois plus fines que celles de 2022. Nous supposons que l'apparition inattendue d'acide formique dans l'atmosphère de l'armoire de stockage des échantillons au cours de ces deux années d'expérience aurait pu impacter la cinétique du vieillissement de 2024.

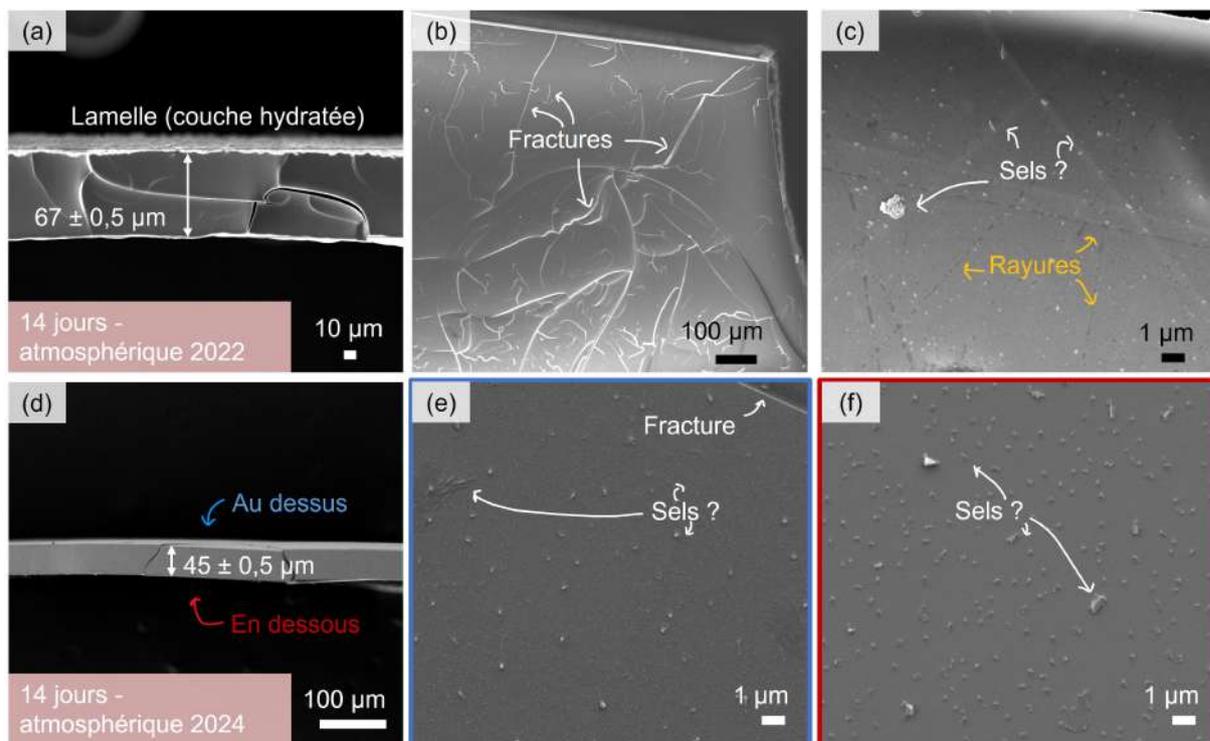


FIGURE 2.2 : Estimation de l'épaisseur et observation par microscopie électronique à balayage de l'état de surface des lamelles et de la couche hydratée après 14 jours d'altération à 80°C et 80 % HR en milieu atmosphérique. (a-c) Expérience effectuée en 2022. (d-f) Expérience effectuée en 2024. (a) et (d) vue en coupe des lamelles. (b-c) et (e-f) état de surface des lamelles.

Lors de la préparation de l'échantillon, une ou deux lamelles ont été délicatement prélevées de la surface du coupon vieilli à l'aide d'une pince avant d'être positionnées verticalement avec précaution sur le porte-échantillon (figure 2.2-a et -c). Cette configuration permet ainsi d'avoir accès à l'épaisseur de cette lamelle hydratée.

Sur la figure 2.2, les deux vieillissements de 2022 et 2024 sont présentés (figures 2.2-a à -c et figures 2.2-d à -f respectivement). Des lamelles ont également été positionnées horizontalement afin d'observer l'état de surface. Cependant, la distinction entre le dessus et le dessous de la lamelle n'a pu être faite que pour la caractérisation en 2024 (figures 2.2-d et -e respectivement).

Les deux lamelles présentent des fractures transversales et longitudinales pour les figures 2.2-a et -d. Elles ont pu se former, soit à la fin du vieillissement, lors de la préparation d'échantillons pour l'observation au MEB, ou bien une fois dans la chambre du MEB sous vide poussé. Ces fractures sont également visibles à la surface, comme présentées à la figure 2.2-b et -e. Des petits points de taille nanoscopique (100 à 600 nm) sont visibles sur les surfaces des figures 2.2-b à -f. À priori, cela ressemble à des sels qui ont pu se former entre la fin du vieillissement à 80°C et l'analyse par MEB-EDX. Pour celui de 2022, un mois s'est écoulé entre ces deux étapes, contre quelques heures en 2024. Ainsi, ces sels se sont très rapidement formés. À grand grossissement sur la figure 2.2-c correspondant au vieillissement de 2022, les rayures dues au polissage de la surface du verre sont visibles, en plus des sels éparpillés à la surface. La morphologie des sels de 2024 (figure 2.2-e et -f) ressemble à de la calcite (petits cristaux blancs pointus émergent

de la surface). Les petits points gris peuvent faire penser à des carbonates sodiques tels que la pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Cependant, la nature de ces sels présents à la surface de nos lamelles n'a pas été identifiée.

2.1.3 Analyse de la composition de la couche hydratée

L'analyse EDX a été réalisée sur le verre de référence, sur les lamelles et sur le verre situé sous ces lamelles. Nous avons vu précédemment au paragraphe 1.3.2 à 35 °C par Raman que le spectre du verre situé sous la lamelle se superposait au verre de référence. Nous verrons plus tard dans la partie 2.3.1.2, que c'est également le cas à 80 °C. Cette analyse par EDX du verre sous la lamelle a été faite sur un coupon vieilli pendant 3 jours. Nous supposons que le résultat obtenu est le même avec un coupon vieilli durant 14 jours.

TABLEAU 2.1 : Composition chimique de la lamelle altérée 14 jours en milieu atmosphérique à 80 °C et 80 % HR exprimée en % atomique molaire. La mesure réalisée "sur la lamelle" a été faite pour le verre altéré durant 14 jours et pour celle réalisée "sous la lamelle" a été faite pour le verre altéré durant 3 jours. Les données présentées correspondent à l'expérience de 2022. La quantification est faite avec la méthode du logiciel StrataGEM en utilisant le verre sain comme standard, et la teneur en oxygène est calculée de manière stœchiométrique à partir de la composition en cations [25]. Le taux d'hydratation (TH), exprimé en % massique est obtenu à partir de $O_{mes} - O_{calc}$. Écart-type = 10^{-11} .

	% atomique								% mass
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	O_{mes}	O_{calc}	TH
RÉFÉRENCE	12,4	0,4	0,4	25,3	0	1,9	59,6	-	-
Sur la lamelle	11,5	0,5	0,5	21,6	0	2,0	63,9	52,2	11,8
Sous la lamelle	11,7	0,5	0,5	24,8	0,04	2,7	59,4	59,5	0

Les résultats sont présentés dans le tableau 2.1. À partir de la composition analysée en cations (Si, Al, Ca, Mg, Na) nous calculons une teneur en oxygène correspondant à la stœchiométrie (oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O). La différence entre la teneur en oxygène mesurée et la teneur calculée ($O_{mes} - O_{calc}$) par stœchiométrie est attribuée à l'oxygène présent dans H_2O . Cela nous permet de calculer la concentration en H_2O , que nous appelons taux d'hydratation (TH), exprimé en % massique.

Le taux d'hydratation est de 11,8% massique mesuré sur la lamelle hydratée après 14 jours d'altération tandis que la mesure effectuée sur le verre situé sous la lamelle hydratée ne montre pas de taux d'hydratation. Bien que sa composition soit légèrement différente, nous pouvons affirmer que le verre situé sous la lamelle est sain. Nous voyons que la composition du verre situé sous la lamelle présente une légère perte en Na et en Si mais un enrichissement en Ca par rapport à la composition du verre de référence. Cela pourrait suggérer l'existence d'une fine couche de transition présente à la surface du verre sous la lamelle décollée mais non visible au MEB-BSE. Les teneurs en Na mesurées sur la lamelle et sous la lamelle sont similaires, bien qu'elles soient un petit peu plus basses que dans le verre de référence. Cette légère différence pourrait provenir à la fois des ions Na^+ appartenant aux carbonates de sodium qui sont instables face au faisceau d'électrons du MEB et aux ions Na^+ de la couche altérée qui ont migré vers la surface sous l'effet du faisceau électronique. En revanche, la teneur mesurée sous la lamelle présente un enrichissement en Ca très net de près de 30 %. Nous pouvons suggérer que la formation en cours de calcite conduit à la migration des Ca vers la lamelle, par analogie avec l'altération en milieu neutre atmosphérique à 35 °C que nous avons pu observer (figure 1.7). Cette calcite pourrait se former dès la sortie de l'enceinte à température ambiante lorsque le CO_2 a pu se dissoudre dans le film d'eau et former des carbonates (Ca, Na). La figure 2.2-f montre en effet des petits cristaux pointus et blancs émergeant de la lamelle, qui sont probablement de la calcite.

La figure 2.3 présente les évolutions des épaisseurs des lamelles obtenues à 3, 7 et 14 jours. Nous remarquons que la cinétique est linéaire et ne montre pas de chute de vitesse (contrairement

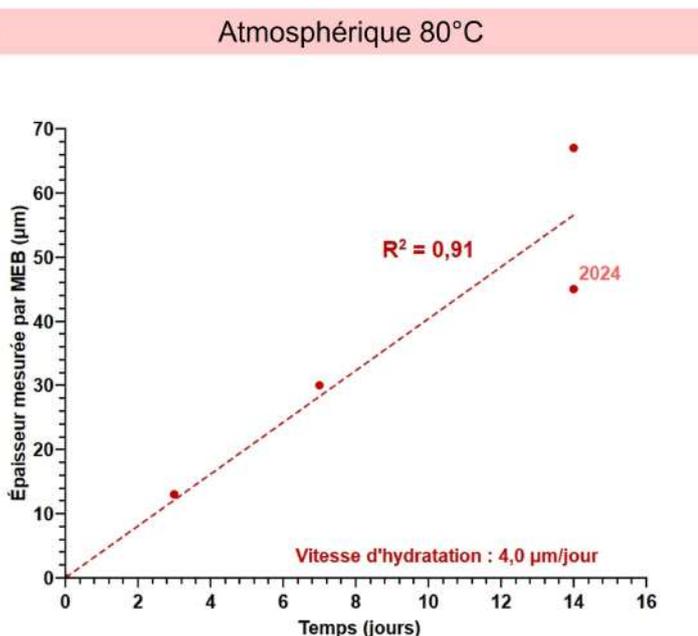


FIGURE 2.3 : Évolution de l'épaisseur de la couche hydratée (lamelle) mesurée par MEB du verre sodique altéré en milieu atmosphérique à 80 °C et 85% HR. L'épaisseur obtenue en 2024 est indiquée sur la figure.

au milieu immergé que nous verrons au paragraphe 2.2). La microstructure de la couche hydratée n'évolue pas beaucoup et ne peut pas entraîner la passivation. Cette couche hydratée contient en effet toujours des Na qui empêchent la recondensation. Le film d'eau en surface ne présentant pas suffisamment d'eau "libre" à la surface pour faire de l'hydrolyse-condensation qui fait évoluer la porosité.

2.2 Altération en milieu immergé à 80 °C

Cette partie présente les résultats obtenus pour l'altération en milieu immergé à 80 °C pour la même composition sodique. Nous avons vu ci-dessus que cette composition s'altère rapidement en milieu atmosphérique à 80 °C. Qu'en est-il de son comportement en milieu immergé ?

2.2.1 État de surface

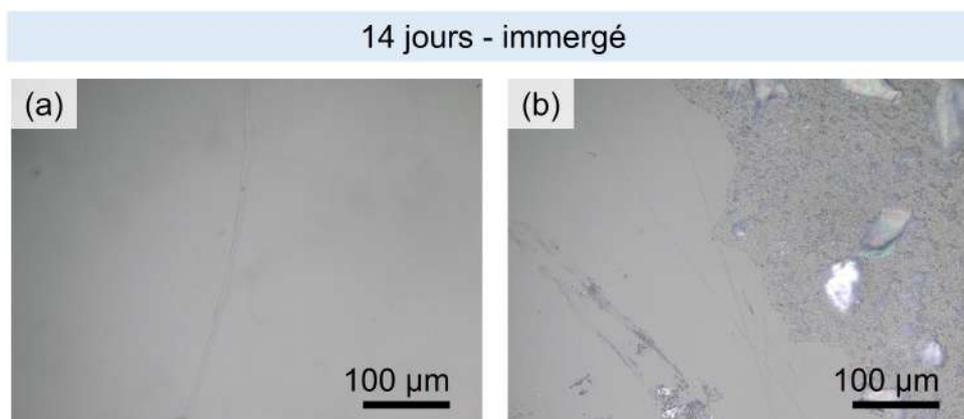


FIGURE 2.4 : Imagerie optique du coupon de verre altéré en milieu immergé durant 14 jours et 80 °C. (a) et (b) présentent deux différentes zones à la surface du coupon altéré.

La surface du coupon vieilli dans l'eau à 80 °C pendant 14 jours ne semble pas être modifiée

(figure 2.4). Elle ne montre pas d'iridescence, ce qui est un signe que la couche hydratée est probablement assez fine. À la fin de l'expérience d'immersion, le coupon n'a pas été rincé. Par conséquent, dans la figure 2.4-b, des particules provenant de la poudre de verre (présente également dans le réacteur) ainsi qu'un dépôt non identifié sont visibles à sa surface. Ce dernier pourrait être un gel issu de la condensation des espèces dissoutes, pendant l'évaporation de l'eau lors du séchage du coupon. Par ailleurs, nous pouvons noter l'absence de sels pour ce milieu immergé, en accord avec ce qui a été dit plus haut. L'unique produit d'altération formé est la couche hydratée que nous décrivons à présent.

2.2.2 Cinétique de dissolution du verre en eau initialement pure à 80 °C

La figure 2.5 présente les pertes de masse normalisées en fonction du temps, calculées à partir des analyses ICP-AES des prélèvements de la solution dans laquelle de la poudre et un coupon de verre ont été immergés. Pour la normalisation, seule la surface spécifique de la poudre est utilisée ($1400 \text{ cm}^2/\text{g}$) et la surface du coupon est négligée devant la surface de la poudre.

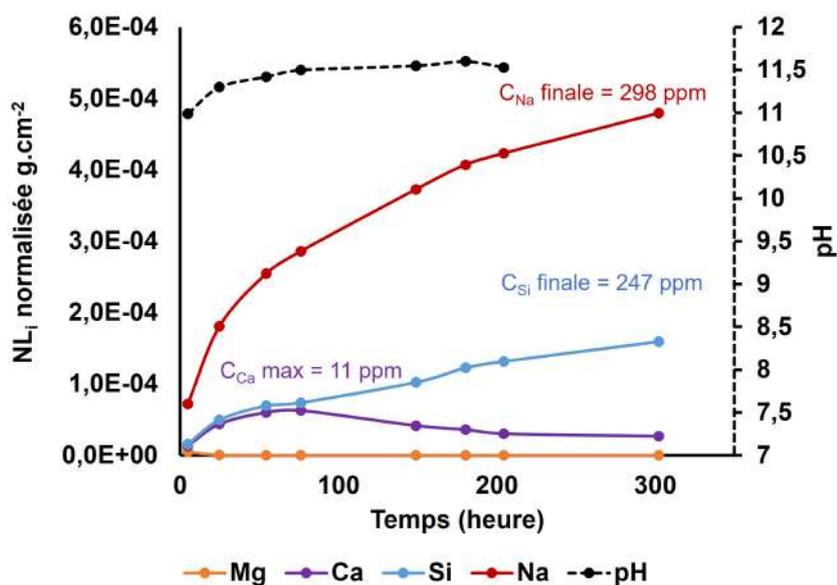


FIGURE 2.5 : Cinétique de dissolution du verre sodique en eau initialement pure à 80 °C.

On observe que la dissolution est non congruente : Na a été dissous en plus grande proportion que les autres éléments. Ca, lui, a été dissout jusqu'à atteindre 11 ppm avant de précipiter dans le verre altéré au bout de 200 heures. Enfin, quant à Mg, le premier point montre qu'une partie a été dissoute mais que cet élément précipite très rapidement à la surface du verre dès les points suivants.

Il est difficile de juger, sur cette cinétique, si la dissolution présente une chute de vitesse. La cinétique sur Na semble être proportionnelle à la racine carrée du temps, tandis que la cinétique sur Si semble quasi-linéaire. Ces deux cinétiques sont attendues sur la base des réactions acido-basique et d'hydrolyse respectivement. Il n'y a pas de phénomène supplémentaire qui vient les modifier, comme le phénomène de passivation. Cela laisse penser que le verre se dissout de façon non congruente et avec une faible passivation par le gel formé à sa surface.

Nous mesurons une épaisseur équivalente dissoute du verre en solution $ET(\text{Si}) = 0,65 \text{ }\mu\text{m}$ et une épaisseur équivalente désalcalinisée à la surface du verre $\Delta ET = 0,55 \text{ }\mu\text{m}$. Dans les mêmes conditions d'altération, le coupon altéré présente une épaisseur de la couche hydratée de $2,3 \text{ }\mu\text{m}$, mesurée au ToF-SIMS. Bien que ces deux échantillons ne soient pas comparables à cause de leur géométrie, nous pouvons suggérer que la solution autour de la poudre est plus concentrée en

éléments issus du verre, notamment en Si, ce qui permet une condensation et/ou précipitation rapide au sein de la couche hydratée. Cette condensation a conduit à une passivation par densification du gel d'altération, contrairement au coupon pour lequel le phénomène semble être plus long. La solution autour de ce coupon serait en effet plus diluée en éléments, ne favorisant pas les réactions de condensation. Ainsi, le coupon est moins rapidement passivé, s'altère plus longtemps et présente finalement une épaisseur altérée plus grande.

2.2.3 Épaisseur de la couche hydratée par ToF-SIMS

L'épaisseur de la couche hydratée a été mesurée par profilométrie ToF-SIMS (figure 2.6).

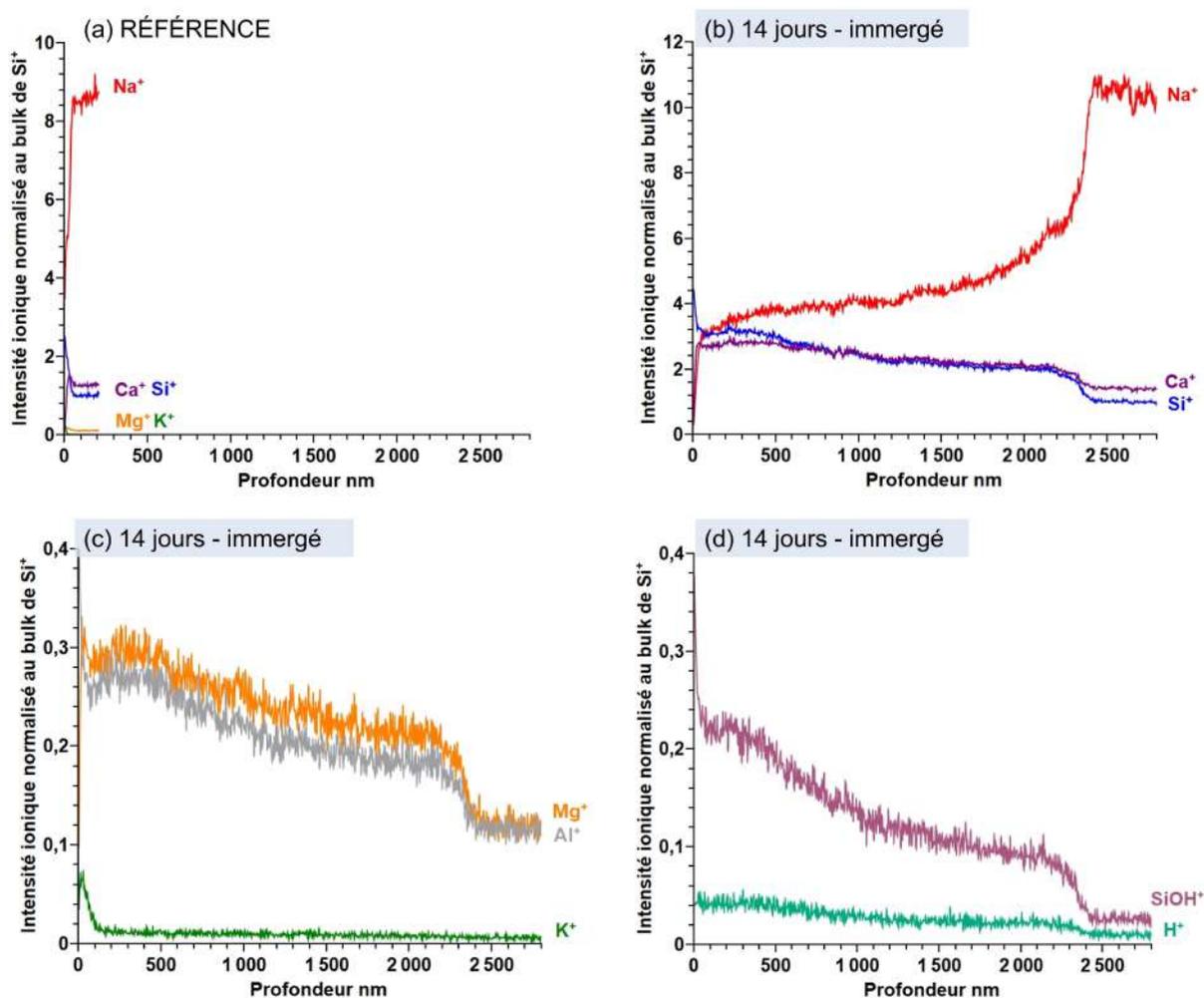


FIGURE 2.6 : Profils de concentration en profondeur obtenus par analyse ToF-SIMS du coupon altéré en milieu immergé durant 14 jours à 80 °C et 80% HR. Le profil (a) correspond au verre de référence mesuré dans les mêmes conditions que le verre altéré. Les spectres (b-d) correspondent au verre altéré.

Contrairement aux profils ToF-SIMS vus au paragraphe 1.3.3, l'ion K^+ des profils présentés à la figure 2.6 n'a pas pénétré dans la couche hydratée *. Nous allons suivre l'ion $SiOH^+$ pour déterminer l'épaisseur (figure 2.6-d) de la couche hydratée. Jusqu'à 1 μm , la concentration en $SiOH^+$ diminue avant que sa pente ne devienne plus douce jusqu'à 2,1 μm . À ce stade de progression, nous nous trouvons à l'interface entre la couche hydratée et le verre sain. Ainsi, nous estimons que l'épaisseur de la couche hydratée est de $2,3 \pm 30 \mu m$ d'épaisseur. Cette valeur est 25 à 30 fois plus petite que celle obtenue en milieu atmosphérique, confirmant que le milieu

*L'origine du potassium est expliquée au chapitre 2

atmosphérique est nettement plus agressif que le milieu immergé pour cette composition et cette température.

Sur le profil 2.6-b, la couche hydratée est désalcalinisée en Na^+ car ces cations ont été lixiviés dans la solution. La partie de la couche hydratée la plus proche de la surface, qui est la couche hydratée formée en premier, voit son réseau se recondenser. Cela se manifeste sur les profils de concentration par un enrichissement en Si, Al, Mg et Ca. Il est intéressant de noter que, contrairement au milieu atmosphérique à 35 °C, le Ca^{2+} est bien moins mobile en milieu immergé.

2.3 Structure de la couche hydratée en milieu immergé et atmosphérique

Précédemment, nous avons présenté les états de surface des coupons et les épaisseurs de la couche hydratée formée en milieu atmosphérique et en milieu immergé. À présent, cette partie se concentre sur la comparaison structurale de la couche hydratée obtenue dans ces deux milieux d'altération. Pour une meilleure lisibilité, nous avons choisi de séparer les résultats acquis sur les coupons et les poudres en deux sous-parties différentes.

2.3.1 Coupons altérés

Dans cette section, nous dévoilons en premier la caractérisation de l'hydratation de la couche altérée formée dans ces deux milieux avant de détailler la structure de cette couche par spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman).

2.3.1.1 Suivi de l'hydratation par spectroscopie IR

La présence de lamelles sur les échantillons vieillis en milieu atmosphérique à 80 °C rend impossible l'utilisation des techniques spectroscopiques vibrationnelles type IRFT-ATR et transmission, car les lamelles se brisent au contact du cristal ATR, et elles ne se maintiennent pas à la verticale dans le montage en transmission. Pour ces raisons, l'échantillon vieilli en milieu immergé (14 jours 80 °C 80% HR) sera comparé avec celui vieilli en milieu atmosphérique durant seulement 18 heures, toujours à 80 °C et 80% HR, présenté dans la figure 2.1-c.

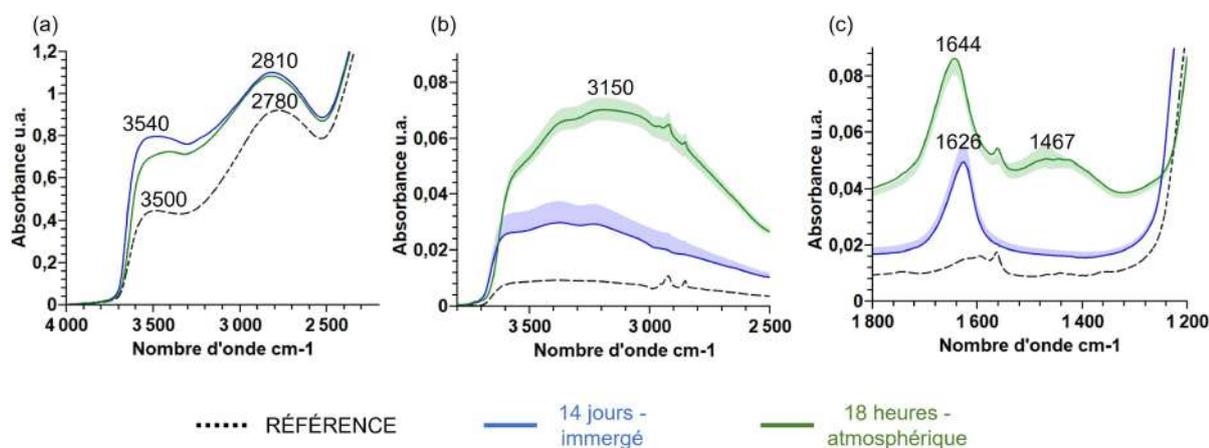


FIGURE 2.7 : Suivi de l'hydratation par IR du verre sodique altéré en milieu atmosphérique (18 heures à 80 °C et 80% HR) et en milieu immergé (14 jours à 80 °C) (a) IRFT-transmission (b-c) IRFT-ATR.

- **Par spectroscopie IRFT-TR**

Nous commençons par présenter les résultats obtenus par IRFT-TR (figure 2.7-a). La courbe verte correspond au milieu atmosphérique altéré pendant 18 heures et celle en bleu correspond au milieu immergé altéré pendant 14 jours. Ces trois courbes présentent deux bandes larges intenses à 2800 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , comme on l'a vu au paragraphe 1.3.1. Elles sont caractéristiques des vibrations d'élongation des groupes OH avec des liaisons hydrogène respectivement fortes et faibles. Après altération dans les deux milieux, les absorbances pour les deux bandes augmentent significativement par rapport au verre de référence avec un effet plus notable à 3500 cm^{-1} . Le milieu atmosphérique à 80 °C démontre une nouvelle fois un caractère plus agressif pour le verre car, après seulement 18 heures, son spectre infrarouge se situe quasiment au même niveau que celui du milieu immergé, en particulier pour la bande de vibrations à 2800 cm^{-1} .

- **Par spectroscopie IRFT-ATR**

En plus de la spectroscopie IRFT-TR, nous avons également utilisé la spectroscopie IRFT-ATR afin d'être plus sélectifs sur la couche hydratée à la surface du verre. Ces spectres sont présentés sur les figures 2.7-b et -c. Trois acquisitions ont été réalisées sur ces échantillons altérés. La courbe en trait plein correspond à l'acquisition intermédiaire sur les trois et la zone englobant cette courbe correspond aux acquisitions maximales et minimales obtenues. La référence est toujours tracée en ligne noire en pointillé et n'est représentée qu'une fois afin de ne pas alourdir la figure. Pour la région comprise entre 2600 et 3800 cm^{-1} , le milieu atmosphérique présente une bande de plus haute absorbance que le milieu immergé, indiquant une plus forte hydratation de la couche de surface sondée par l'onde évanescente ($1\text{ }\mu\text{m}$ environ). L'épaisseur de la couche hydratée du verre vieilli durant 18 heures en milieu atmosphérique n'a pas été mesurée, mais si nous nous rapportons à la vitesse d'hydratation calculée (figure 2.3), elle devrait être de $3\text{ }\mu\text{m}$. Nous pouvons penser que la teneur en eau est plus élevée dans la couche d'altération de l'échantillon produit en conditions atmosphériques que celle de l'échantillon produit en conditions immergées (dont la couche fait $2,3\text{ }\mu\text{m}$). La bande principale est centrée sur 3200 cm^{-1} , cela correspondrait à des OH liés un peu plus fortement que dans l'eau liquide, dont l'absorbance est à 3400 cm^{-1} [79, 144]. Des petites bandes comprises entre 2800 et 3000 cm^{-1} visibles pour le milieu atmosphérique et le verre de référence correspondent probablement à des bandes $-\text{CH}$ de contamination organique. Enfin, sur le spectre 2.7-b, une bande vers 1640 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} pour le milieu atmosphérique et le milieu immergé respectivement est visible. Cette bande correspond à la déformation de l'eau moléculaire. Sa fréquence est inversement corrélée avec la fréquence d'élongation OH, elle peut descendre vers 1600 cm^{-1} pour des fréquences OH au-delà de 3500 cm^{-1} [161]. Le déplacement relatif observé sur les spectres est cohérent avec cette corrélation : pour le milieu immergé (spectres en bleu), le centrage de la bande d'élongation OH est vers 3400 cm^{-1} et celui de la bande de déformation est vers 1620 cm^{-1} . L'eau moléculaire est donc globalement plus liée au réseau pour le milieu atmosphérique, comparativement au milieu immergé. Enfin, une bande est seulement visible vers 1450 cm^{-1} pour le milieu atmosphérique. Elle correspond à une bande de vibration d'étirement symétrique des CO_3^{2-} probablement dissous dans le film d'eau et qui n'ont pas encore précipité avec des Ca^+ ou des Na^+ pour former des sels.

2.3.1.2 Structure de la couche silicatée hydratée

Dans cette section, nous mettons en parallèle l'état structural global du verre altéré par IRFT-ATR et Raman. Ce sont deux techniques de spectrométrie vibrationnelle qui se complètent bien.

- **Par spectroscopie IRFT-ATR**

La figure 2.8 reporte la région $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ des spectres IRFT-ATR déjà présentés dans la

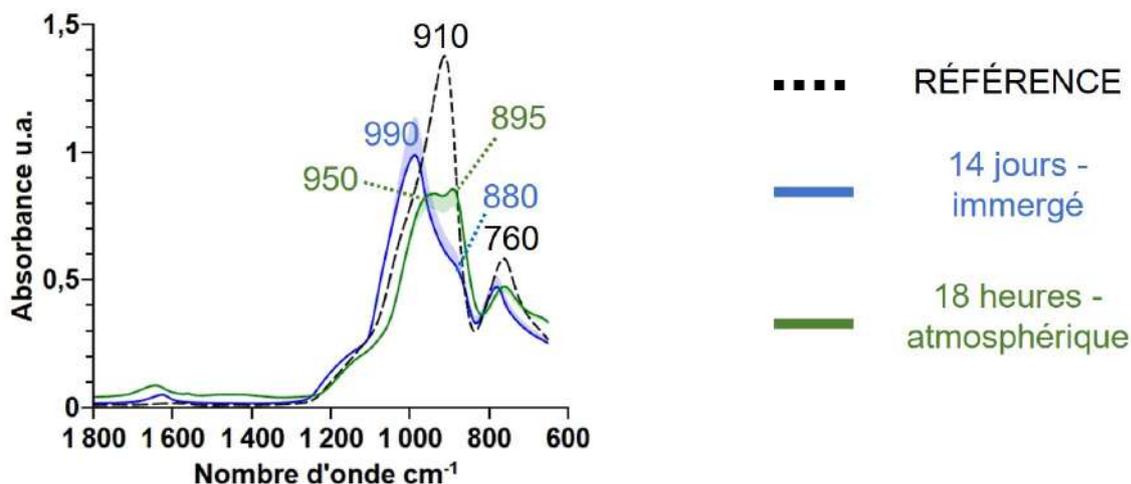


FIGURE 2.8 : Évaluation du changement structural par IRFT-ATR, sur des verres altérés en milieu immergé durant 14 jours (bleu continu) et en milieu atmosphérique durant 18 h (vert continu), à 80 °C et 80% HR.

figure 2.7. Le verre de référence présente deux bandes distinctes, une bande intense vers 910 cm^{-1} avec des épaulements à 1050 et 1180 cm^{-1} , et une autre bande vers 760 cm^{-1} . Ces bandes correspondent respectivement à l'élongation des liaisons non pontantes Si – ONP et à l'élongation symétrique des liaisons pontantes Si – O – Si. Les épaulements à haute fréquence correspondent à l'élongation asymétrique Si – O – Si [162, 163, 164]. Les deux modes de propagation LO (longitudinal) et TO (transversal) de cette vibration d'élongation asymétrique sont à des fréquences légèrement différentes à cause de différences dans les interactions coulombiennes : le mode TO cause le premier épaulement vers 1050 cm^{-1} et le mode LO cause le deuxième épaulement vers 1180 cm^{-1} .

Après altération, les deux bandes diminuent en absorbance. Le milieu immergé présente une bande principale décalée à 990 cm^{-1} et un petit épaulement vers 880 cm^{-1} . Le milieu atmosphérique présente une double bande de même intensité à 950 cm^{-1} et 895 cm^{-1} . La bande vers 760 cm^{-1} s'est légèrement décalée pour le milieu immergé vers 780 cm^{-1} tandis que celle du milieu atmosphérique est restée à 760 cm^{-1} .

La diminution de l'absorbance à 910 cm^{-1} signifie que les liaisons Si – ONP ont diminué en concentration dans la couche hydratée et leur décalage vers 950 ou 990 cm^{-1} montre que les liaisons Si – ONP restantes se sont renforcées, ce qui est attribué à l'effet de la solvatation des ions Na^+ qui les éloigne de l'ONP [164]. La bande vers 890 cm^{-1} est l'élongation des liaisons silanols [143, 164]. Son absorbance est plus élevée pour le milieu atmosphérique. Pour le milieu immergé, elle est plus basse, et par ailleurs on a une absorbance plus forte sur l'élongation Si-O-Si asymétrique. Ces différences suggèrent que le réseau est plus dépolymérisé et riche en silanols et Si – ONP, Na^+ en milieu atmosphérique, par rapport au milieu immergé où la couche hydratée semble avoir en partie recondensé. Enfin, nous n'avons pas trouvé d'interprétation dans la littérature pour le déplacement de la bande Si-O-Si symétrique vers 760 cm^{-1} vers les plus hautes fréquences.

- **Par spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman présentée sur la figure 2.9 a été réalisée sur les vieillissements à 14 jours et 80 °C, 80% HR. Le choix des paramètres d'acquisition n'a pas été le plus optimal, car nous avons perdu en résolution sur les bandes autour de 1000 cm^{-1} en voulant mesurer sur toute la région de 100 à 4000 cm^{-1} . Cependant, cette méthode permet l'acquisition sur une grande gamme de fréquences ($100 - 4000\text{ cm}^{-1}$), permettant d'avoir des informations sur la structure du

réseau silicaté et de l'état d'hydratation des verres. Afin de s'affranchir du signal rendu par le verre, les lamelles du coupon altéré en milieu atmosphérique ont été prélevées de sa surface et analysées en Raman, représentées par la courbe rouge continue. La courbe en rouge pointillée provient du verre situé sous la lamelle. Enfin, le coupon altéré en milieu immergé se présente en bleu et le verre de référence en pointillés noirs. Il est intéressant de noter que le spectre du verre sous la lamelle se superpose à celui du verre de référence. Cela signifie que toute la lamelle détachée correspond à la couche hydratée dans la limite de la résolution spatiale en profondeur du Raman qui est de quelques μm avec l'objectif X100.

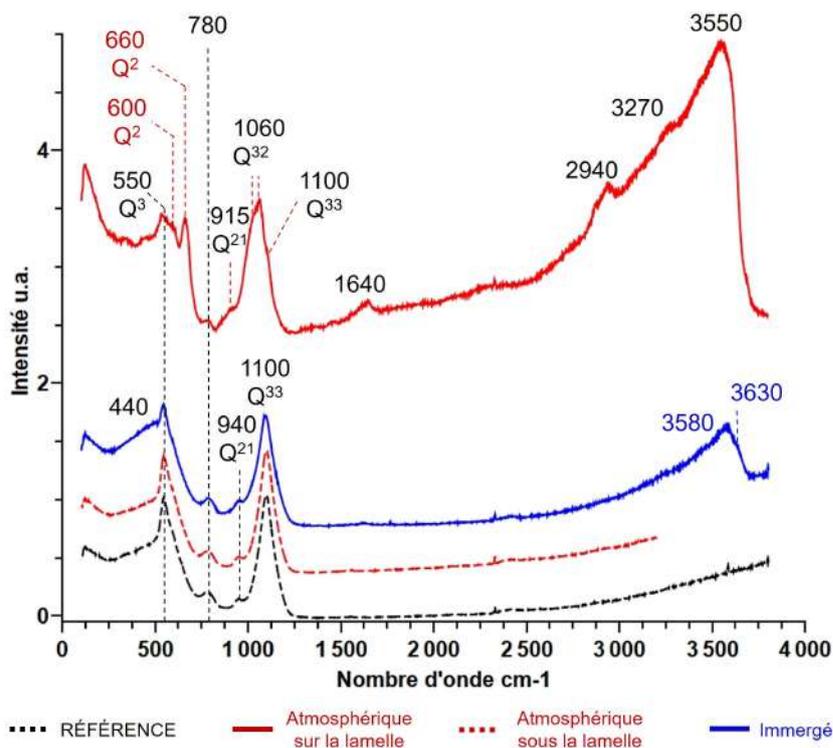


FIGURE 2.9 : Évaluation du changement structural des verres altérés en milieu immergé (bleu continu) et atmosphérique (rouge continu et pointillé) durant 14 jours à 80 °C et 80% HR. L'analyse pour le milieu atmosphérique s'est faite sur les lamelles séparées (rouge continu) et sur le verre situé en dessous des lamelles (rouge pointillé).

La région autour de 900 et 1200 cm^{-1} correspond aux bandes d'étirement des liaisons Si – O des unités Q^n . La région autour de 400 et 600 cm^{-1} correspond, quant à elle, aux bandes de déformation des liaisons Si – O – Si du réseau silicaté [25]. La présence de bandes supplémentaires pour le milieu atmosphérique indique une modification structurale, par rapport au verre, sur ces lamelles hydratées détachées. En détaillant les bandes entre 900 et 1200 cm^{-1} , trois bandes semblent être notables : 1030, 1060 et 1100 cm^{-1} . D'après [128, 152], nous attribuons ces bandes respectivement à la vibration d'étirement de Si – O de l'unité Q^{3-2} pour les deux premières bandes et Q^{33} pour 1100 cm^{-1} , qui est moins intense. En revanche, pour le milieu immergé et le verre de référence, seule la bande Q^{3-3} est présente. La diminution en intensité de la bande des Q^{3-3} ainsi que l'apparition de la bande Q^{3-2} en milieu atmosphérique indique une dépolymérisation du réseau silicaté au cours de l'altération. Enfin, nous attribuons à 910 cm^{-1} pour le milieu atmosphérique et à 930 cm^{-1} pour le milieu immergé et le verre de référence, le signal pour la bande d'étirement de la liaison Si – O des Q^{2-1} [128]. Pour des raisons sans doute liées à une faible section efficace en Raman, l'élongation Si – OH, bien visible autour de 890 cm^{-1} sur les spectres IRFT-ATR, n'apparaît pas clairement sur ces spectres Raman. Enfin, la bande peu intense à 780 cm^{-1} est attribuée à un mode interne d'élongation-déformation des tétraèdres SiO_4 .

Sur l'intervalle entre 500 et 800 cm^{-1} , le milieu atmosphérique présente plusieurs bandes

également : 550, 600 et 660 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations de déformation des liaisons pontantes Si – O – Si dans les zones dépolymérisées du réseau [155]. À 550 cm^{-1} , il s'agit de la bande présente dans le verre de référence, que nous pouvons ainsi attribuer aux ponts comportant des unités Q^3 , car ces unités sont largement dominantes dans ce verre. Les bandes à fréquence supérieure sont attribuables à la présence d'unités plus dépolymérisées que Q^3 . Comme dit plus haut, la bande fine à 660 cm^{-1} peut être rapprochée des vibrations de déformation dans des chaînes Q^2 , comme dans les C-S-H [106, 152, 165]. Elle peut aussi dénoter la présence de phase phyllosilicate magnésienne comme le talc.

Pour le verre altéré en milieu immergé, la bande de vibration de déformation Q^3 à 550 cm^{-1} est visible aussi. En dessous de 500 cm^{-1} , une bande large vers 440 cm^{-1} est apparue et correspond aux déformations Si – O – Si dans les zones polymérisées Q^4 [165, 166]. D'après L. Robinet, la présence d'une bande vers 450 cm^{-1} est associée à la présence de nouvelles liaisons Si – O – Si formées par réaction de condensation des groupes silanols [107].

Toutes ces observations nous confirment que, à 80 °C, la structure du verre altéré dépend de son milieu d'altération. En milieu atmosphérique, le réseau semble s'être dépolymérisé par l'apparition de nouvelles bandes d'étirement vers les basses fréquences et de déformation vers les hautes fréquences. En milieu immergé, la réaction de condensation semble être favorisée par l'apparition d'une large bande vers 450 cm^{-1} .

Enfin, la région correspondant à l'hydratation (3000-3500 cm^{-1}) a également été analysée par spectroscopie Raman (figure 2.7-d). Après altération, la bande caractéristique de la vibration des OH de l'eau moléculaire est apparue vers 2500-3650 cm^{-1} pour ces deux altérations. Sa largeur traduit une large distribution de liaisons hydrogène au sein de la couche hydratée [142]. De plus, une petite bande vers 3630 cm^{-1} semble être perceptible pour le milieu immergé et pourrait être attribuée à un autre type de groupement hydroxyle Si – OH présent dans la couche hydratée avec une très forte teneur en eau [166]. La bande de déformation de l'eau moléculaire, vers 1640 cm^{-1} , est bien visible sur la lamelle du milieu atmosphérique, un peu moins pour le milieu immergé, ce qui est dû à l'épaisseur hydratée bien plus fine pour le milieu immergé ($2,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$) en comparaison à la lamelle ($45-67 \pm 0,5 \mu\text{m}$). Ainsi, les observations faites des spectres Raman telles que la polymérisation du réseau silicaté en milieu immergé et sa dépolymérisation en milieu atmosphérique s'accordent avec les résultats obtenus pour les spectres IRFT-ATR présentés dans la figure 2.7.

2.3.2 Poudres altérées

Les poudres altérées sont présentées dans la section suivante, en commençant par le taux d'hydratation qui a été déterminé par ATG et la nature chimique de l'eau par RMN ^1H du solide, avant de détailler la structure de la couche hydratée par RMN ^{23}Na et ^{29}Si du solide.

2.3.2.1 Taux d'hydratation par perte de masse d'eau

L'évaluation quantitative du taux d'hydratation a été réalisée par ATG sur les poudres altérées et est illustrée dans la figure 2.10 pour les deux milieux d'altération durant 14 jours à 80 °C.

En utilisant la méthode décrite dans le chapitre 2 (paragraphe 3.5.1), les valeurs exprimées en pourcentage représentent la perte d'eau libre (0-200 °C), d'eau liée (200-600 °C) et de carbonates (> 600 °C) consignées dans le tableau 2.2. Cependant, seule la poudre altérée en milieu atmosphérique est altérée jusqu'au cœur. En effet, les coupons ont présenté des épaisseurs d'altération de 50-70 μm , tandis que la poudre a une granulométrie comprise entre 20 et 63 μm . Le taux d'hydratation en eau liée est de 13,3% massique (soit 46% molaire). Pour le milieu immergé, l'épaisseur mesuré sur le coupon altéré est de 2,3 μm . Les valeurs issues de l'ATG données dans

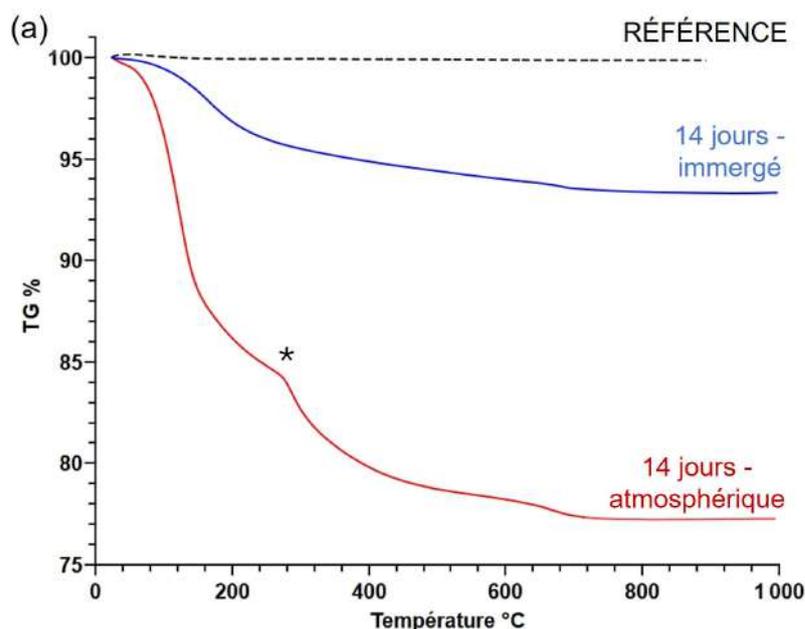


FIGURE 2.10 : Thermogrammes des pertes de masses en eau et des carbonates des poudres altérées en milieu atmosphérique à 80% HR (rouge) et milieu immergé (bleu), durant 14 jours à 80 °C. La poudre non altérée de référence est représentée en pointillés noirs. Le symbole * illustre une perte de masse non identifiée.

le tableau 2.2 sont le produit de la teneur en eau avec la fraction volumique hydratée, que nous ne connaissons pas.

La faible perte de masse observée pour $T > 600$ °C indique que ces deux poudres altérées présentent un faible pourcentage en carbonate. Les mesures par ATG des poudres altérées en milieu atmosphérique ont été faites 5 jours après la fin du vieillissement et celles des poudres altérées en milieu immergé ont été faites 3 ans après la fin du vieillissement. Pour ces poudres altérées en milieu immergé, nous pouvons nous attendre à voir apparaître des sels en surface. Cependant, le thermogramme ne montre pas un grand pourcentage de carbonate (0,6%). Cela indique que la poudre altérée en milieu immergé a perdu une très grande partie de ses espèces alcalines et alcalino-terreux lors de son altération, ne permettant la formation de sels lors de sa conservation dans l'armoire de stockage.

Concernant la poudre altérée en milieu atmosphérique, un pic, visible à 270 °C, indiqué par une *, correspond à une phase cristallisée et hydratée non identifiée.

TABLEAU 2.2 : Évaluation quantitative par ATG du taux d'hydratation (eaux libre et liée) et du taux de carbonates des poudres de verre altérées 14 jours à 80 °C et 80% HR en milieu atmosphérique (rouge) et immergé (bleu).

	% Eau libre	% Eau liée	% Carbonate
14 jours - Atmosphérique	14,9	13,3	1,3
14 jours - Immergé	1,8	4,6	0,6

Ces thermogrammes réalisés sur les poudres confirment que le milieu atmosphérique reste l'environnement le plus agressif pour la durabilité chimique du verre.

2.3.2.2 Suivi de l'hydratation par RMN ^1H

La spectroscopie par RMN du solide permet d'avoir également des informations sur la structure de la couche hydratée*. C'est une technique qui est complémentaire des spectroscopies Raman

*Voir méthode au chapitre 2, paragraphe 3.6.2

et infrarouge.

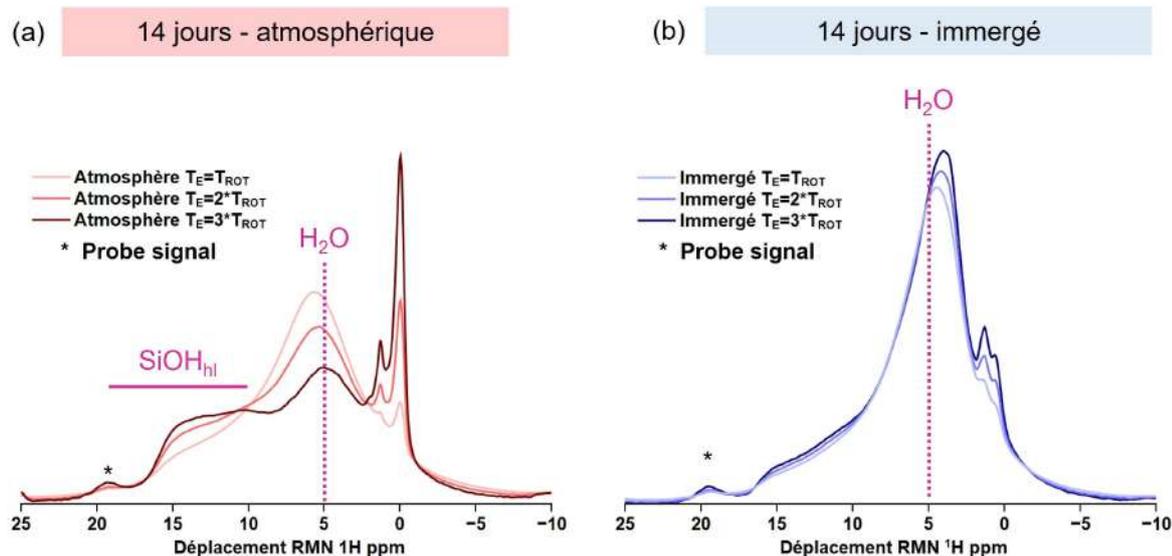


FIGURE 2.11 : Spectres RMN MAS ^1H des poudres altérées en milieu atmosphérique à 80% HR (a) et immergé (b) durant 14 jours 80 °C. Les acquisitions ont été obtenues avec trois différents temps d'écho de spin $T_E = 100\mu\text{s}$ pour une granulométrie de poudre de 20-63 μm . Le symbole * illustre une bande venant de l'instrument.

Les spectres obtenus par spectroscopie RMN du solide ^1H sur des poudres altérées sont présentés sur la figure 2.11. Les spectres a et b pour le milieu atmosphérique et le milieu immergé respectivement ont été acquis pour différents temps d'écho de spin T_E , avant d'être normalisés par rapport à l'aire. Cela permet de discriminer différentes espèces hydratées susceptibles d'être présentes, car les signaux des protons qui ont les interactions dipolaires homonucléaires les plus fortes avec leurs voisins protons diminuent plus rapidement avec l'augmentation du temps d'écho. De cette manière, en augmentant le temps d'écho, la contribution de l'eau moléculaire (où les interactions dipolaires sont très fortes entre les deux H) diminue relativement plus vite que les autres contributions [167, 168].

Pour le spectre de la poudre altérée en milieu atmosphérique, lorsque le temps d'écho augmente jusqu'à $T_E = 3 \cdot T_{\text{ROT}}$, le signal à +5 ppm diminue et une bande asymétrique vers +15 et +10 ppm augmente. Cela nous permet de mettre en évidence trois contributions principales à +15 ppm, +10 ppm et +5 ppm. Des contributions vers 0 ppm sont également visibles et sont attribuées à des espèces hydratées et isolées du réseau silicaté en très faible proportion [169, 170]. D'après [106], nous associons le déplacement chimique à +5 ppm, qui diminue le plus en intensité avec le temps d'écho qui augmente, à l'eau moléculaire. Les déplacements chimiques à +15 et +10 ppm sont associés aux groupements silanols indiqués sur le spectre par SiOH_{hl}, avec hl pour les atomes d'hydrogène liés [171]. Plus le déplacement chimique est élevé et plus la liaison hydrogène est forte. Cette corrélation est bien connue dans la littérature [106, 168, 172, 173]. Pour le milieu immergé, la bande principale visible est celle à +5 ppm que nous avons attribuée au signal de l'eau moléculaire. En augmentant le temps d'écho, conduisant à la diminution du signal de l'eau, des contributions additionnelles à plus haut déplacement chimique n'apparaissent pas ou bien très peu à la différence de ce qui a été mis en évidence pour la poudre altérée en milieu atmosphérique. Cela signifie que lors de l'immersion, la grande majorité de l'eau entrée dans le verre lors de l'altération est sous forme moléculaire, avec une minorité d'eau sous forme de groupes silanols (ceux-ci se seraient détachés dans le spectre en augmentant le temps d'écho). Cette eau moléculaire pourrait être entrée par hydratation ou produite par les réactions de condensation du réseau silicaté. Le signal vers les plus forts déplacements chimiques existe mais est minoritaire, indiquant une présence négligeable de liaisons hydrogène très fortes.

2.3.2.3 Suivi de l'évolution structurale globale du verre altéré par RMN ^{29}Si et RMN ^{23}Na

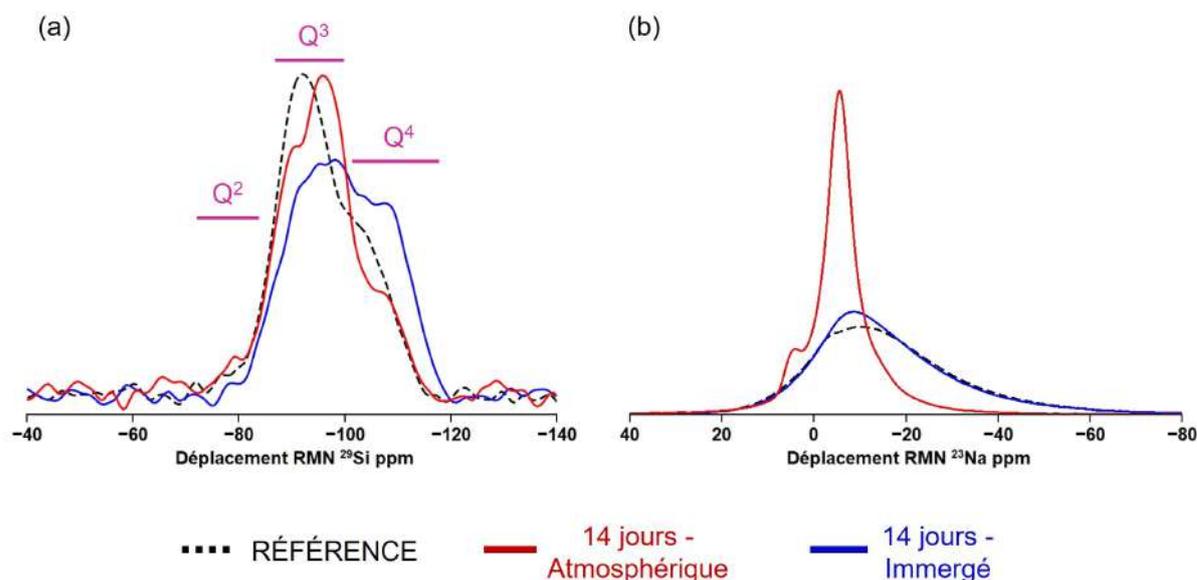


FIGURE 2.12 : Spectres des poudres altérées en milieu immergé (bleu continu) et atmosphérique à 85%HR (rouge continu) durant 14 jours à 80 °C, obtenus par RMN MAS de ^{29}Si (a) et ^{23}Na (b). La poudre de référence est représentée en noir pointillé. La granulométrie des poudres est de 20-63 cm^{-1} .

La spectroscopie Raman a mis en évidence les modifications structurales du réseau silicaté, à savoir une dépolymérisation du réseau silicaté en faveur de l'apparition d'espèces de type Q^2 , après altération en milieu atmosphérique (partie 2.3.1.2). Cependant, cette technique n'est pas quantitative, mais est complémentaire à la RMN MAS de ^{29}Si qui apporte des informations sur la structure du réseau silicaté dans la couche hydratée. Sur le spectre 2.12, le verre de référence présente trois contributions : une contribution principale à -92 ppm, un épaulement à -103 ppm et une très faible contribution vers -80 ppm. Nous attribuons respectivement ces trois contributions aux espèces Q^3 , Q^4 et Q^2 [169, 172].

Après altération en milieu atmosphérique (en rouge), la bande principale des unités Q^3 devient une double bande et se décale légèrement vers les plus faibles déplacements chimiques. Ce phénomène peut provenir de l'apparition d'unités Q^2 lors de l'altération. Ainsi, cette double bande pourrait être des Q^{3-2} . Cependant, une autre explication a été donnée concernant cette double bande dans [106]. Cela pourrait être dû à la présence d'une grande variété d'espèces Q^3 ($\text{Q}^3\text{-H}$, $\text{Q}^3\text{-Na}$, ainsi que toutes les espèces intermédiaires $\text{Q}^3\text{-H,Na}$ avec des forces de liaisons hydrogène variables). En se basant sur ce raisonnement, nous attribuons la bande Q^3 de basse fréquence à -96 ppm à des espèces $\text{Q}^3\text{-Na}$, ou à des espèces $\text{Q}^3\text{-Na,H}$, avec des faibles liaisons hydrogène (distance $\text{O} - \text{H}_{\text{lié}}$ longue). La bande à plus haute fréquence à -90 ppm pourrait correspondre à des espèces silanols notées $\text{Q}^3\text{-H}$, ou à des espèces $\text{Q}^3\text{-Na,H}$ impliquant de fortes liaisons hydrogène (distance $\text{O} - \text{H}_{\text{lié}}$ courte). Ce raisonnement semble cohérent car l'analyse de composition par EDX a montré que la couche hydratée a conservé une bonne partie de ses alcalins. Enfin, l'intensité de la bande des Q^4 a diminué par rapport à la référence, tandis que celle des Q^2 a légèrement augmenté. Cela indique que le réseau silicaté se dépolymérise.

Après altération en milieu immergé, le spectre présente une large bande qui s'est déplacée vers des déplacements chimiques plus négatifs. Un décalage dans ce sens est lié à une augmentation de l'angle $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ moyen d'après [174] et donc à une augmentation de la polymérisation. Par rapport à la référence, l'intensité des unités Q^3 a diminué tandis que celle des unités Q^4 a augmenté. Ces deux changements indiquent clairement une repolymérisation du réseau hydraté.

Le spectre Raman montre bien cet effet aussi. Cette repolymérisation est cohérente avec la diminution de la teneur en alcalins mise en évidence sur les profils de concentration du ToF-SIMS sur les coupons, et dans la cinétique de dissolution incongruente par ICP-AES sur les poudres. Elle est causée par la condensation des silanols du réseau après le départ des ions Na^+ . Cela tend à confirmer l'idée que dans nos profils ToF-SIMS, l'augmentation des intensités ioniques en Si, Al, Ca et Mg près de la surface correspond bien à une densification de la couche hydratée.

La RMN ^{23}Na permet de sonder l'environnement proche du sodium (figure 2.12-b). Le verre de référence en pointillé noir présente un signal large et asymétrique dont le sommet se situe vers -10 ppm. Cette forme élargie est typique des Na au sein des verres de silicates alcalins et elle provient de la distribution du déplacement chimique isotrope et de l'interaction quadrupolaire de second ordre [174, 175].

Après altération en milieu immergé (en bleu), le signal du verre reste quasiment identique à celui du verre de référence. Nous comprenons que le Na restant est celui situé dans le verre sain et que ceux de la couche hydratée sont partis en solution.

Le signal du milieu atmosphérique est quant à lui très différent. Sa largeur s'affine et le profil devient plus symétrique. Le signal se déplace vers les plus hautes fréquences pour se situer autour de -5 ppm. Nous retrouvons ce type de spectre dans les travaux de F. Alloteau [176]. Dans ce cas, les ions Na^+ , toujours liés aux ONP, sont entourés de molécules d'eau. L'environnement chimique de Na^+ est devenu plus symétrique que celui des ions Na^+ présents dans le verre de référence et la distance moyenne Na – O est plus longue. Enfin, le déplacement chimique à +5 ppm pourrait correspondre à des Na en environnement carbonaté [105].

3 Discussion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que l'altération du verre silicaté sodique instable choisi pour notre étude dépend fortement de son environnement. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que le pH du milieu atmosphérique (neutre par la présence de dioxyde de carbone, un acide faible, ou acide par la présence fortuite d'acide formique, un acide fort), la température (35 °C ou 80 °C) et enfin l'état physique de l'eau en contact avec le verre (humidité relative non saturée en milieu atmosphérique ou saturée en milieu immergé). Des études similaires ont été réalisées à travers le travail de thèse de F. Alloteau [106] pour l'effet de la température et le travail de thèse de L. Robinet pour l'impact de la présence d'un polluant organique [107].

La détection d'un polluant identifié comme de l'acide formique dont l'origine probable a été identifiée, au cours de certains de nos vieillissements, nous a conduit à étudier son impact sur le comportement de notre verre en altération atmosphérique. Alors que L. Robinet [59] a conclu que la présence d'acide formique dans l'atmosphère était néfaste pour la durabilité du verre car elle accélérât son altération. Nos résultats ont au contraire montré que sa présence était moins dommageable pour le verre que son absence. Dans notre cas, il est en effet apparu que l'épaisseur des couches hydratées était deux fois plus faible lorsque l'environnement atmosphérique présente de l'acide formique. Nous avons utilisé les termes *acide* et *neutre* afin de commenter les résultats obtenus respectivement en présence et en absence de cette pollution (dans le cas neutre on considère que seul le dioxyde de carbone de l'atmosphère pourra contribuer à la formation de phases cristallines en surface du verre). L. Robinet [107] a introduit les notions d'attaque acide et basique.

En milieu *atmosphérique acide* à 35 °C et 85% HR, la réaction $-\text{SiO}-\text{M} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons -\text{Si}-\text{OH} + \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$ acido-basique des ONP du verre avec les ions hydronium H_3O^+ est favorisée et contribue à la lixiviation des espèces alcalines vers la surface pour conserver l'électroneutralité du milieu. Cela correspond formellement à un échange ionique Na^+/H^+ . Nous avons vu par ToF-SIMS et spectroscopies vibrationnelles que la réaction d'hydrolyse est moins favorisée dans cet environnement, conduisant à la formation d'une faible couche hydratée. Celle-ci se trouve appauvrie en ions Na^+ et ces cations arrivés en surface réagissent avec les anions formiate présents à la surface pour donner des formiates de sodium. Des formiates de calcium n'ont pas été à ce jour détectés sur nos échantillons. En parallèle, la réaction de condensation du réseau vitreux de surface est favorisée, engendrant une couche hydratée plus dense et plus polymérisée que le verre sain. En effet, les groupes basiques HO^- se forment par réaction des ONP avec H_2O . Or, en milieu acide, peu d'ions hydroxyde sont formés. Par conséquent, la réaction de condensation est favorisée par rapport à celle de l'hydrolyse, conduisant à une polymérisation assez forte du réseau silicaté. Au niveau de l'interface entre couche hydratée et verre sain, une zone d'interdiffusion dense (verre en cours d'hydratation et de désalcalinisation) est toujours observée même quand l'acide formique a été totalement consommé et que la source d'acidité n'est plus présente en surface.

En milieu *atmosphérique neutre* à 35 °C, la réaction acido-basique des ONP du verre avec l'eau et la réaction d'hydrolyse du réseau vitreux ont lieu en parallèle mais avec des cinétiques plus proches [106]. Comme nous avons pu le voir sur les profils ToF-SIMS, les cations Na^+ , accompagnés des anions HO^- ou toujours liés à des ONP du réseau silicaté, sont piégés dans la couche hydratée, conduisant à rendre celle-ci de plus en plus basique. La forte concentration d'ions Na^+ et HO^- dans le milieu déplace la réaction acido-basique ($\text{Si}-\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}-\text{OH} +$

$\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) vers la gauche ce qui fait qu'une partie des ions Na^+ est aussi liée à des ONP. Nous pensons même que la majorité des ions Na^+ est toujours liée à des ONP, dans le réseau très dense de liaisons hydrogène mis en évidence par RMN. Au contraire, les cations Ca^{2+} migrent plus facilement à la surface pour former de la calcite par réaction avec CO_2 . En effet, la calcite CaCO_3 est très insoluble donc la réaction ira dans le sens de sa formation. Ainsi, la couche hydratée est appauvrie en ions Ca^{2+} mais riche en ions Na^+ . Ses conditions étant donc basiques, la réaction d'hydrolyse est accélérée ce qui amène à des épaisseurs hydratées plus grandes que le cas du milieu atmosphérique acide. À cause de l'alcalinité, la polymérisation du réseau de la couche hydratée est aussi plus faible par rapport au milieu *acide*. Par ailleurs, la calcite se formant à la surface maintient un pH légèrement basique dans le film d'eau (de l'ordre de 8) ce qui contribue aussi à la déstabilisation du réseau silicaté.

Enfin, en milieu *atmosphérique neutre* à 80 °C, la réaction d'hydrolyse devient extrêmement accélérée sur la réaction acido-basique. En effet, CO_2 ne se dissout pas à haute température et ne permet donc pas la formation de sels carbonatés à la surface du verre. Les analyses par EDX et par RMN ^{29}Si ont montré un maintien très fort des ions Na^+ et des ONP au sein de la couche hydratée, conduisant à favoriser très largement la réaction d'hydrolyse sur la réaction de condensation. Le réseau silicaté se retrouve alors très fortement dépolymérisé et la cinétique d'hydratation est très rapide.

Enfin, en milieu *immérgé neutre* à 80 °C, les cations alcalins sont évacués en solution lors de la réaction acido-basique. L'eau devient alors légèrement basique autour de $\text{pH} = 10$. Les réactions d'hydrolyse et de condensation ont lieu parallèlement : la couche hydratée la plus ancienne située près de la surface se polymérise et forme une couche de passivation. À mesure que la couche hydratée se densifie à la surface, la pénétration de l'eau est ralentie et la réaction d'hydrolyse se retrouve limitée par la diffusion de l'eau au sein de la couche hydratée. La cinétique d'hydratation est plus lente qu'en milieu atmosphérique car la réaction d'hydrolyse est limitée par la diffusion de l'eau au sein de la couche hydratée. Ainsi, le milieu *immérgé neutre* a un comportement similaire au milieu *atmosphérique acide* (renforcement par repolymérisation du verre altéré).

Les travaux de L. Robinet ont montré un effet accélérant sur l'altération des verres instables en présence d'acide formique dans l'atmosphère [59]. Ses travaux ont permis une grande avancée de la connaissance de l'altération en milieu atmosphérique et de la conservation préventive des verres historiques. Les conservateurs et restaurateurs ont alors décidé de bannir les sources potentielles d'acide formique des vitrines d'exposition notamment. Cependant, les résultats que nous avons obtenus ici apportent un nouveau regard sur ces résultats : nous obtenons en effet un résultat contraire à celui de L. Robinet et nous sommes tentés de conclure qu'il serait plutôt intéressant de conserver les verres dans un environnement légèrement acide qui évite la formation de sels basiques en surface, et qui extrait l'alcalinité de la couche hydratée. De plus, certains restaurateurs et conservateurs préservent temporairement leurs objets archéologiques en verre en immersion dans l'eau ou dans un mélange eau/éthanol à basse température au frigo [177].

Dans les travaux de L. Robinet [59], la présence d'acide formique favorise la lixiviation des alcalins vers la surface. Sa composition de verre notée RG1 est très proche de notre verre sodique comme on le voit dans le tableau 3.1.

Nous retrouvons également ce phénomène de lixiviation dans notre cas en présence d'acide formique. Cependant, dans son cas d'étude en absence d'acide formique, les manifestations physiques de l'altération de ses coupons de composition RG1, vieillis durant 9 mois à 25 °C et 50% HR, ne sont pas similaires à nos observations dans notre milieu neutre : les phases cristallisées identifiées par L. Robinet à la surface sont des carbonates de sodium et les profils

TABLEAU 3.1 : Composition en % massique d'oxyde et % molaire d'oxydes du verre sodique (déterminée par analyse ICP-AES) de notre étude et du verre RG1 de l'étude de L. Robinet (déterminée par microsonde de Castaing) [107].

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Verre sodique	% massique	74,1	0,9	0,8	5,3	18,8	0,01
	% molaire	74,4	0,5	1,3	5,7	18,3	0,01
RG1	% massique	71,8	1,2	0,8	2,8	18,4	3,3
	% molaire	73,9	0,7	1,2	3,0	18,3	2,2

ToF-SIMS obtenus * présentés dans la figure 3.1 montrent une couche hydratée appauvrie en Na⁺ mais riche en Ca⁺. Le comportement de ces ions est donc plutôt inverse par rapport à nos observations (altération à 35 °C et 80% RH).

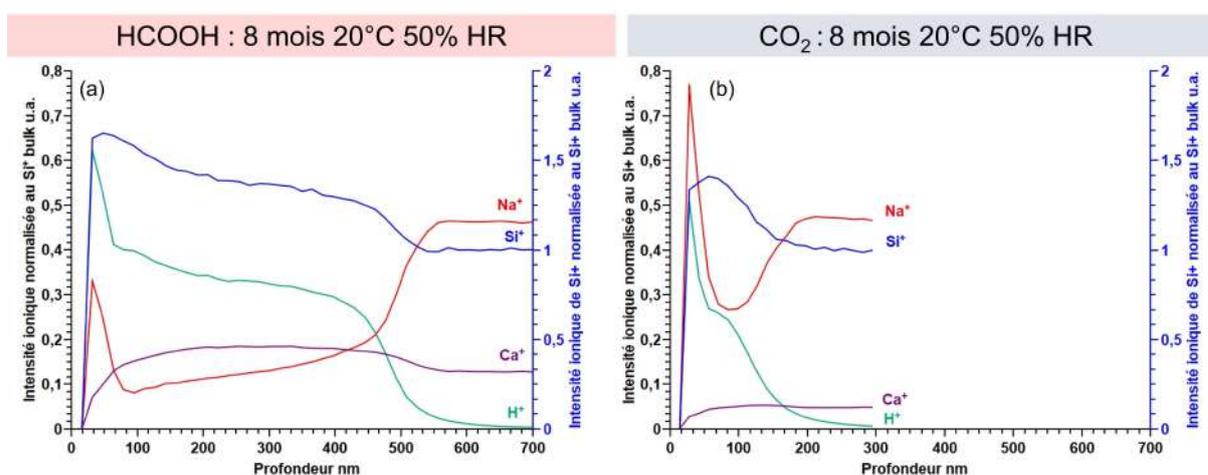


FIGURE 3.1 : Profils ToF-SIMS du verre RG1 altéré en milieu acide (a) et neutre (b) durant 8 mois à 20 °C et 50% HR issus des travaux de L. Robinet. Données fournies par L. Robinet.

Il est par conséquent difficile de comparer simplement ses résultats aux nôtres car nos conditions expérimentales restent différentes. L. Robinet a altéré ses verres à 20 °C et 50% HR tandis que nous avons travaillé à 35 °C et 80% HR. Nous avons vu tout au long de ce chapitre que la température jouait sur les mécanismes par l'intermédiaire de son influence sur la solubilité des espèces dans le film d'eau (solubilité de CO₂ notamment) et sur la cinétique des différentes réactions chimiques. Nous n'avons pas étudié son effet à 20 °C. De plus, nous n'avons pas étudié l'impact des variations du taux d'humidité. Quelques travaux ont été réalisés à ce sujet tels que [80, 84]. Nous pouvons suggérer qu'à 50% HR, l'épaisseur du film d'eau à la surface est plus fine, conduisant à une cinétique d'altération plus lente qu'à 80% HR et avec moins de CO₂ dissous : la formation des sels sera donc plus longue. On sait que, malgré leur moindre quantité, les carbonates de sodium se forment avant la calcite à 35 °C et 80 % HR, d'après les travaux encore non publiés de la thèse d'A. Serve [101]. De ce fait, la calcite n'a peut-être pas encore eu le temps de se former dans l'expérience de la figure 3.1 et les ions Ca²⁺ sont donc encore dans la couche altérée, ce qui rend les deux profils très proches.

Par ailleurs, L. Robinet a mené aussi des expériences à plus haute température que 20 °C et à 100 % HR en l'absence ou en présence d'acide formique (60 °C durant 6 semaines et 50 °C durant trois mois respectivement) [108] : en absence d'acide formique, elle obtient les lamelles très épaisses que nous observons aussi en milieu atmosphérique neutre à 80 °C et elle les attribue à une altération qui prend la forme d'une "dissolution congruente à pH > 9, suivie de la condensation des espèces silicatées dissoutes" lors de la remise en conditions ambiantes. Nous sommes d'accord

*Données envoyées par L. Robinet

avec cette description. En présence d'acide formique, elle obtient des épaisseurs hydratées bien plus faibles, avec une fracturation légère de la surface sans détachement de lamelles.

Pour finir, il est intéressant de mentionner ici l'étude de G. Verhaar, qui a analysé par chromatographie ionique les sels récupérés à la surface de 300 objets en verre altérés des collections du Rijksmuseum à Amsterdam. Les objets dont les sels sont des carbonates, sont systématiquement plus altérés que les objets dont les sels sont des formiates ou des acétates. Cela nous paraît très reliés aux hypothèses issues de nos expériences : les carbonates à la surface correspondent à des conditions basiques dans le film d'eau et probablement aussi dans la couche hydratée, qui accélèreraient la dégradation [88].

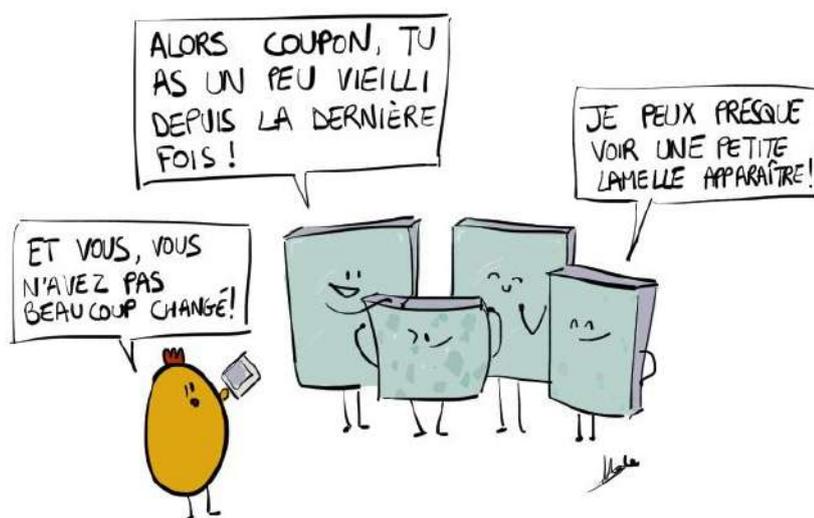
Chapitre 4 : Effet du rapport de concentration alcalin/alcalino-terreux sur la durabilité chimique des verres

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'effet du rapport de concentration $R = \frac{[CaO]+[MgO]}{[Na_2O]+[K_2O]}$ sur la durabilité chimique. Pour cela, quatre compositions de verre (coupons et poudres) ont été étudiées selon quatre conditions environnementales différentes. Les expériences menées au cours de cette thèse ont été difficiles et certaines conditions expérimentales n'ont pas pu être menées jusqu'au bout. Ici ne seront présentés que les résultats les plus aboutis.

TABLEAU 1 : Composition en % massique d'oxydes et en % molaire d'oxydes des verres étudiés. Ces compositions sont issues des analyses ICP-AES des verres réalisées au laboratoire d'analyses de Saint-Gobain Recherche en 2022.

% massique	SiO ₂	Al ₂ O ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
R = 0,4	71,3	0,8	0,8	5,0	11,0	11,0
R = 0,6	72,5	0,8	1,1	7,0	9,6	8,9
R = 0,9 coupon	73,7	0,9	1,3	8,3	7,9	7,9
R = 0,9 poudre	75,6	0,9	1,2	7,5	7,3	7,5
R = 1,3	74,3	0,9	1,6	10,3	6,6	6,3

% mol	SiO ₂	Al ₂ O ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ONP/T
R = 0,4	74,3	0,5	1,1	5,6	11,1	7,3	0,66
R = 0,6	74,7	0,5	1,7	7,8	9,5	5,9	0,67
R = 0,9 coupon	75,5	0,5	1,9	9,1	7,8	5,2	0,61
R = 0,9 poudre	77,3	0,5	1,9	8,3	7,2	4,8	0,55
R = 1,3	75,3	0,5	2,5	11,2	6,5	4,1	0,62



1 État structural initial des verres modèles en fonction du rapport alcalino-terreux/alcalin

Dans cette section, nous allons présenter les états structuraux initiaux, avant altération, des quatre verres modèles étudiés selon le rapport de concentration molaire $R = \frac{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]}$, ($R = 0,4 - 0,6 - 0,9 - 1,3$). Le choix de ces compositions a été présenté dans le chapitre 2. Les résultats obtenus par spectrométrie vibrationnelle (IR, Raman), RMN du solide et ToF-SIMS sont présentés ci-dessous.

1.1 Structure des verres modèles par spectroscopie vibrationnelle

Afin d'étudier les différences structurales entre ces quatre compositions de verre, nous avons utilisé différentes spectroscopies vibrationnelles. Les régions spectrales d'intérêt concernent principalement les bandes de déformation et d'élongation du réseau silicaté à basse fréquence (Raman et FTIR-ATR) et la bande d'élongation des groupes OH plus ou moins fortement liés au réseau à haute fréquence (FTIR-TR). Enfin, des profils ToF-SIMS sont présentés afin d'avoir une idée de la qualité de la surface initiale de ces verres qui sont utilisés comme référence tout au long de notre étude.

1.1.1 Étude par spectroscopie Raman

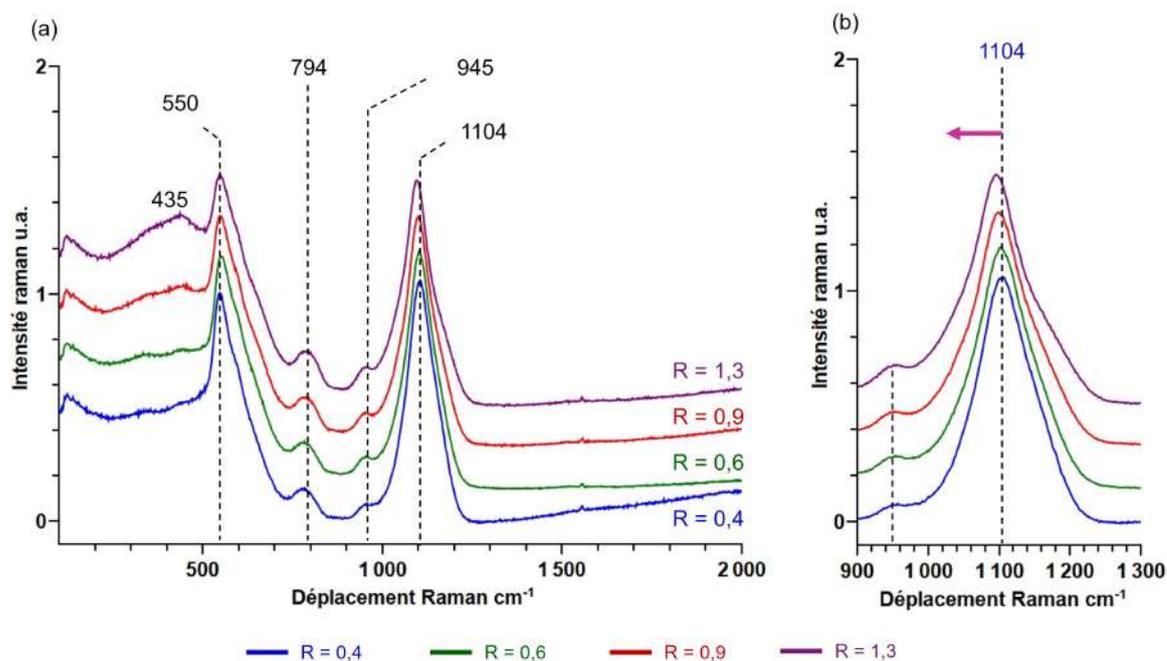


FIGURE 1.1 : Spectres Raman normalisés à 550 cm^{-1} des verres de références avant altération. La figure b correspond à un zoom de la bande à 1100 cm^{-1} .

Les spectres Raman présentés sur la figure 1.1 montrent deux bandes intenses principales visibles pour ces quatre compositions de verre, une à 548 cm^{-1} et une autre vers $1097\text{-}1104 \text{ cm}^{-1}$.

Celles-ci correspondent respectivement à la vibration de déformation des ponts Si – O – Si dans les zones dépolymérisées du réseau silicaté, et à la bande d'étirement des liaisons Si – O des unités Q_n respectivement [152, 128, 155].

Cette bande centrée sur 1100 cm^{-1} mais s'étendant entre 900 et 1200 cm^{-1} comporte plusieurs contributions que nous n'avons pas cherchées à décomposer dans cette thèse. Toutefois, plusieurs modifications sont visibles en fonction du rapport R. D'abord, un très léger décalage du pic à 1100 cm^{-1} , vers les basses fréquences lorsque R augmente, est visible sur ces quatre compositions, comme présenté sur la figure 1.1-b. Ensuite, la largeur de cette bande augmente quand le rapport R augmente (donc, du bas vers le haut dans la figure 1.1-b), ce qui signifie que les unités Q_2 ($940\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$) et les unités Q_4 (1150 à 1200 cm^{-1}) augmentent en proportion.

Des bandes peu intenses sont également visibles à 780 cm^{-1} et 940 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement à un mode interne de déformation-étirement des tétraèdres silicatés, très peu sensible à la composition [178], et à la vibration d'étirement de la liaison Si – O attribuée aux espèces Q_{21} [128]. L'aire de cette dernière espèce augmente légèrement avec le rapport R.

Enfin, une dernière bande est visible pour $R = 0,9$ et $R = 1,3$ vers 450 cm^{-1} . Elle correspond à la déformation des liaisons pontantes Si – O – Si dans les zones polymérisées du réseau vitreux, c'est-à-dire riches en unités Q_4 [155]. Sa présence indique que le réseau silicaté pour $R = 0,9$ et $R = 1,3$ contient des régions plus polymérisées que pour les deux autres compositions.

Au bilan, les évolutions observées sur ces spectres Raman sont compatibles avec un changement progressif et attendu de la structure du réseau silicaté, quand on remplace les alcalins par les alcalino-terreux. Cette substitution conduit à une augmentation marquée de la force de champ moyenne des ions modificateurs du réseau du fait de la charge $+2$ des ions alcalino-terreux. Or, il est attendu que lorsque la force de champ des modificateurs augmente, à teneur en SiO_2 et Al_2O_3 constante, alors la réaction dite de disproportionation du réseau se déplace vers la droite $2Q_3 \rightarrow Q_2 + Q_4$ [152]. Cette réaction de disproportionation décrit l'homogénéité de la distribution des atomes d'oxygène non-pontants (ONP) dans le réseau. Lorsque les ions modificateurs sont divalents comme c'est le cas des ions alcalino-terreux, ils ont besoin de plus d'ONP autour d'eux, donc d'une concentration locale plus forte en ONP. Cela favorise la formation d'espèces concentrées en ONP comme les espèces Q_2 , et donc le déplacement de l'équilibre vers la droite. Cette observation se généralise à tous les modificateurs : lorsque leur force de champ est élevée, les espèces plus concentrées en ONP sont favorisées. Comme la teneur totale en ONP est constante, des espèces plus polymérisées sont aussi créées au sein du réseau silicaté. Sur les spectres Raman de la figure 1.1, la croissance de la contribution Si – O – Si des régions polymérisées, vers 450 cm^{-1} , et de la contribution des unités Q_2 et Q_4 dans la bande Q_n montre bien cet effet. Il faut donc imaginer que quand R augmente, le réseau devient beaucoup plus inhomogène avec des régions fortement dépolymérisées côtoyant des régions plus polymérisées.

1.1.2 Étude par spectroscopie FTIR-ATR

Des informations sur la structure du réseau vitreux silicaté peuvent également être obtenues par FTIR-ATR. Cette spectroscopie permet d'avoir accès à toute la gamme spectrale de 500 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} . Cependant, nous ne présentons ici que la région comprise entre 500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . La région des hautes fréquences autour des 3000 cm^{-1} , caractéristique de la bande des groupes OH sera présentée au prochain paragraphe reportant les spectres en transmission FTIR.

Sur la figure 1.2, deux bandes principales sont visibles autour de 760 cm^{-1} et 900 cm^{-1} environ. La bande la plus absorbante, vers 900 cm^{-1} peut se décomposer en trois contributions, vers $910\text{-}930\text{ cm}^{-1}$, vers 1060 cm^{-1} et une contribution très large et faible vers $1140\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$. La première contribution autour de 920 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des liaisons Si – ONP, elle est caractéristique de la dépolymérisation du réseau. Les deux autres contributions plus hautes

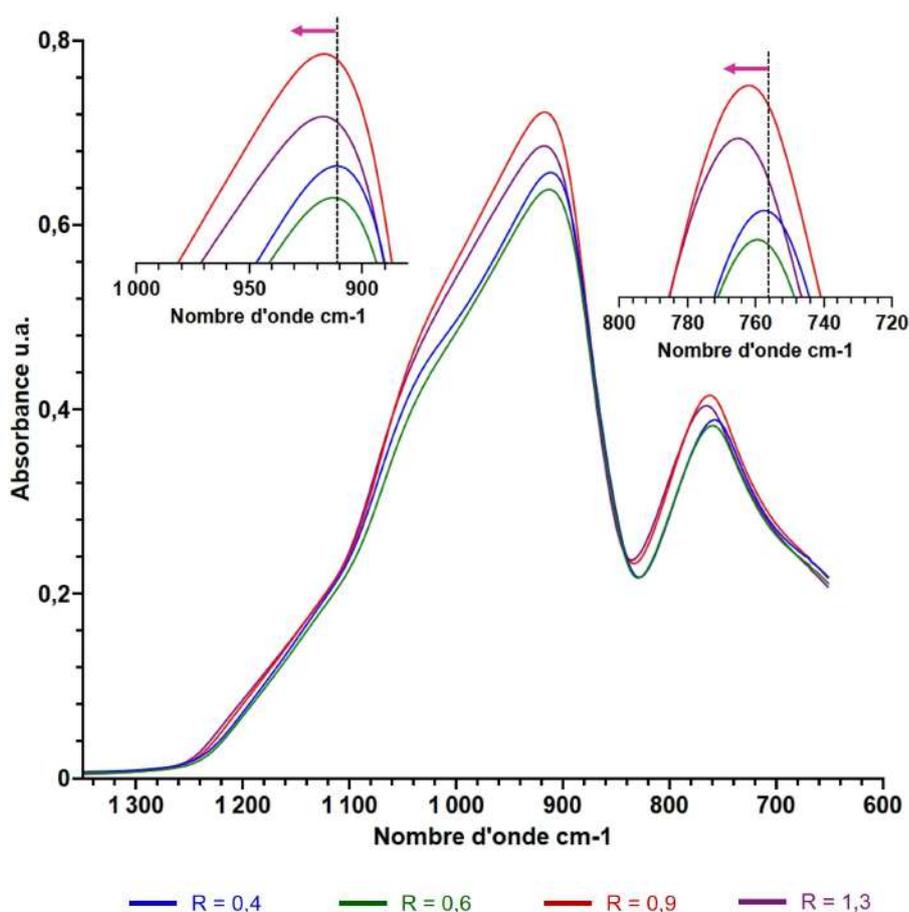


FIGURE 1.2 : Spectres FTIR-ATR des verres de référence avant altération.

en fréquences sont attribuées à la vibration d'élongation antisymétrique des liaisons pontantes Si – O – Si, marquée par un léger splitting TO-LO : le mode TO (transverse optique) est vers 1060 cm^{-1} et le mode LO (longitudinal optique) vers 1200 cm^{-1} . À cause du désordre structural, ces modes de propagation TO et LO sont mélangés dans les verres (ils ne sont pas "purs"), mais ils restent observables. Par ailleurs, la bande vers 760 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si – O – Si [143, 162, 163, 164].

Lorsque R augmente, ces deux bandes ont tendance à se décaler légèrement (de 10 cm^{-1} environ) vers les hautes fréquences (figure 1.2). Il y a peu d'explications sur ce genre de décalage, mais nous supposons que cela traduit l'effet de force de champ moyenne plus élevée des modificateurs, lorsque la concentration en alcalino-terreux est plus importante par rapport à la concentration en alcalins. Ces spectres ne montrent pas de variation évidente qui pourrait être liée à la réaction de disproportionation du réseau silicaté, contrairement aux spectres Raman.

1.1.3 Etude par spectroscopie FTIR-TR

Les spectres FTIR-TR ont été acquis seulement sur la gamme 2800 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} car le verre est trop absorbant en dessous de cette fréquence. Ces quatre spectres ont été ici normalisés à 3550 cm^{-1} comme présenté dans la figure 1.3.

L'ensemble de la bande du spectre présenté correspond à la vibration d'élongation des liaisons OH, témoignant d'une distribution de forces de liaison hydrogène avec des atomes d'oxygène avoisinants. Plus l'interaction du proton de la liaison O – H avec ses atomes d'oxygène voisins est forte, plus la liaison OH est affaiblie et donc sa fréquence de vibration diminue. Cette corrélation

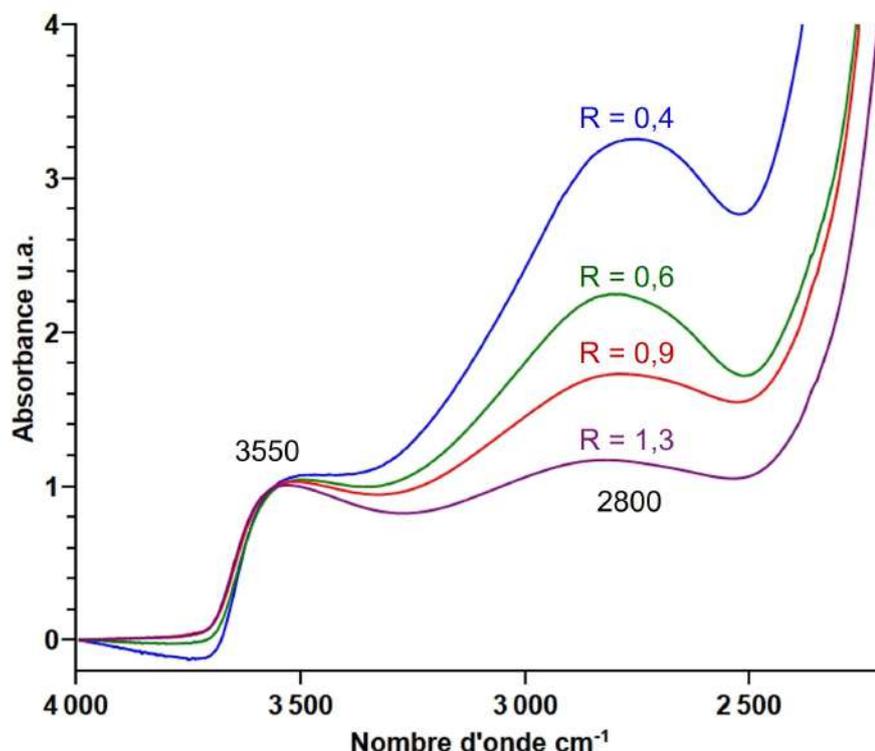


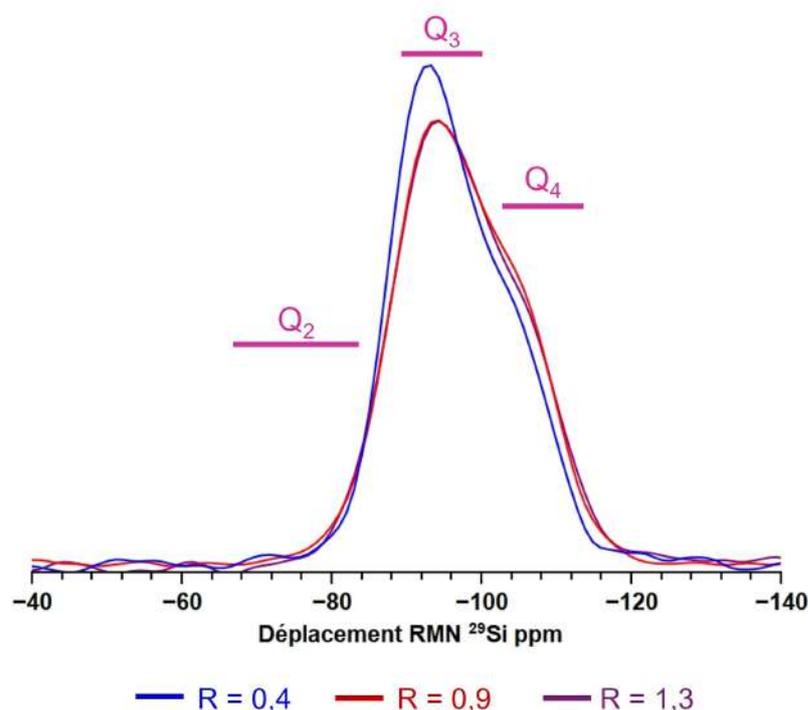
FIGURE 1.3 : Spectres FTIR en transmission des verres de référence avant altération, normalisés sur la bande autour de 3550 cm^{-1} .

est bien établie dans la littérature. De plus, le coefficient d'extinction IR est d'autant plus élevé que la liaison H est forte. Le profil de l'ensemble des bandes n'est donc pas représentatif de la distribution réelle des liaisons hydrogène dans le verre, les liaisons OH impliquées dans des interactions fortes étant "amplifiées" du fait de leur plus forte absorbance. Dans les verres silicatés alcalins/alcalino-terreux sains, la bande est toujours caractérisée par une double bosse vers 3550 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} . La contributions à 2800 cm^{-1} est attribuée à des groupements Si-OH ou à des molécules d'eau très fortement liées à des ONP dans le verre. Ces contributions n'apparaissent pas dans le verre de silice hydraté ou le gel de silice [143].

Par la normalisation à la contribution vers 3550 cm^{-1} , nous voyons s'établir un ordre décroissant très net sur l'absorbance relative de la bande vers 2800 cm^{-1} , lorsque le rapport de concentration R augmente. Cela signifie que plus la proportion relative en alcalino-terreux augmente dans le verre sain, moins le verre comporte avant altération de liaisons silanols ou d'eau moléculaire en interaction très forte avec les ONP. Nous faisons l'hypothèse que cela traduit une teneur en eau un peu moins élevée à l'intérieur du verre initial quand on remplace les alcalins par les alcalino-terreux, du fait du caractère moins hygroscopique des oxydes alcalino-terreux par rapport aux oxydes alcalins. Toutefois, nous n'avons pas mesuré la teneur en eau des verres sains et cela reste spéculatif.

1.2 État structural par spectroscopie RMN ^{29}Si du solide sur poudre

L'approche par spectroscopie vibrationnelle donne une idée qualitative de la structure du réseau silicaté des coupons avant leur altération. En plus des coupons, des poudres des mêmes verres ont également été étudiées qui peuvent donner des informations sur la structure du réseau par

FIGURE 1.4 : Spectres RMN ^{29}Si du solide des verres de référence avant altération.

RMN ^{29}Si du solide notamment.

La caractérisation de ces poudres a été réalisée sur la granulométrie 20-40 μm pour trois compositions ($R = 0,4, 0,9$ et $1,3$). Les spectres obtenus sont présentés dans la figure 1.4.

Pour ces trois compositions, les unités Q_3 à -93 ppm et Q_4 à -104 ppm attendues d'après la composition sont visibles [82, 176]. Cependant, les intensités des unités Q_4 sont plus accentuées pour $R = 0,9$ et $R = 1,3$, impliquant la présence d'un réseau silicaté plus polymérisé pour ces deux compositions. Cela est en accord avec la contribution observée vers 450 cm^{-1} sur les spectres Raman (figure 1.1). L'augmentation de l'intensité dans la région des unités Q_2 est attendue, d'après le déplacement vers la droite de l'équation de disproportionation mise en évidence plus haut, mais elle n'est pas clairement détectée ici, peut-être parce que cette contribution reste très minoritaire. Ces résultats sont globalement cohérents avec les données obtenues sur les coupons par spectroscopie vibrationnelle.

1.3 Profil de concentrations par ToF-SIMS

Pour la majorité des séances de mesures réalisées par ToF-SIMS, les coupons de référence ont été analysés en plus des coupons altérés. Avoir les profils des références permet d'avoir un point de départ avant toute altération.

Les données présentées dans la figure 1.5 correspondent aux références des quatre compositions étudiées, mesurées en ToF-SIMS en 2024. A l'exception des mesures effectuées en 2025, le même coupon de référence pour chaque composition a été analysé entre 2022 et 2024.

En examinant le profil de Na^+ pour le coupon $R = 0,4$ qui correspond à la composition la plus riche en alcalins, nous constatons que celui-ci s'est un peu appauvri en surface, contrairement aux trois autres compositions. De plus, le profil de SiOH pour le coupon $R = 0,4$ montre également un enrichissement à la surface, suggérant la présence d'une petite couche hydratée déjà apparente avant altération. Ainsi, parmi les quatre compositions, le verre le plus riche en

alcalins est clairement le plus instable de la série R, s'hydratant même dans de bonnes conditions de conservation (à température ambiante et 40-50% HR).

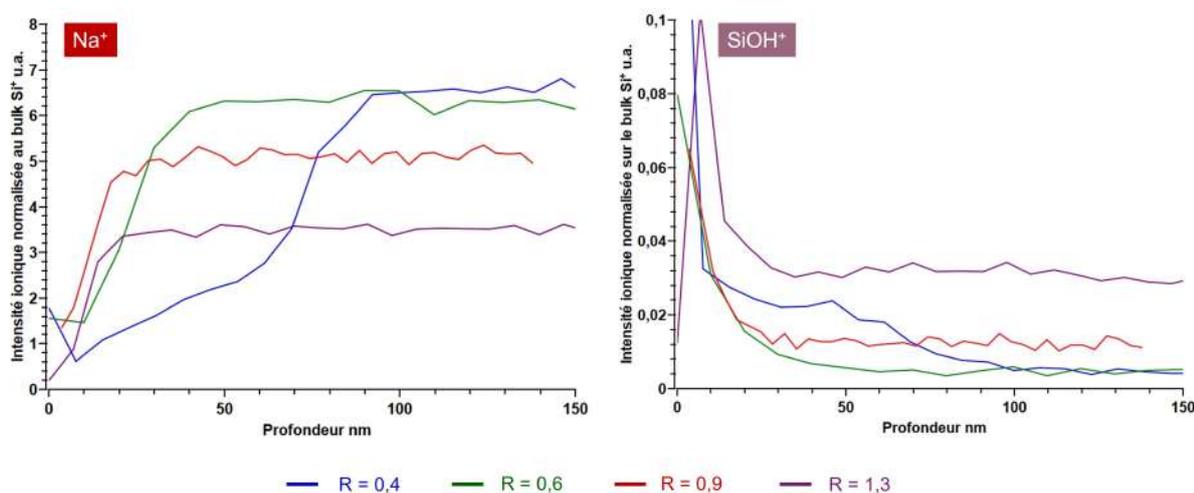


FIGURE 1.5 : Profils ToF-SIMS du signal $\text{Na}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ et $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ des verres de référence de 2024 avant altération.

Les profils présentés à la figure 1.6 montrent une évolution de la composition $R = 0,4$ entre 2022 et 2025.

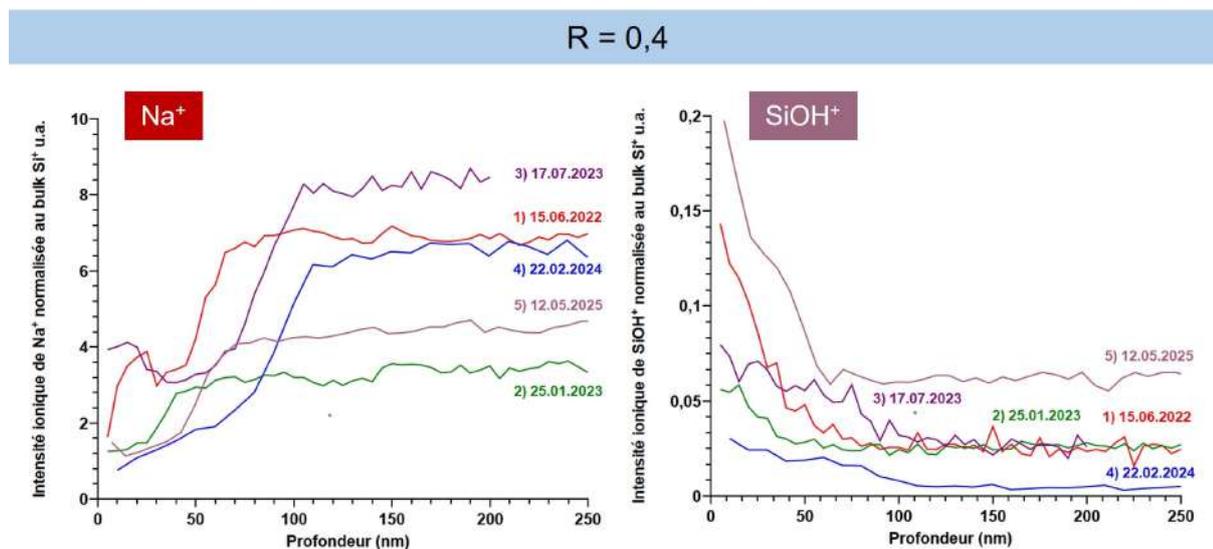


FIGURE 1.6 : Profils ToF-SIMS du coupon du verre de référence de la composition $R = 0,4$ entre 2022 et 2025.

Sur ces profils de la composition $R = 0,4$, nous pouvons observer progressivement la formation d'une couche hydratée au fur et à mesure des différentes analyses effectuées, notamment à travers la déplétion des ions Na^+ . En considérant que les profils des SiOH^+ correspondent aux groupes silanols formés dans le verre par réaction avec l'humidité, la couche hydratée semble petit à petit se former tout en restant limitée aux 100 premiers nanomètres.

2 Altération en milieu immergé à 80 °C

Cette partie présente les résultats obtenus après altération des quatre verres de la série R en milieu immergé à 80 °C des coupons et des poudres pour trois durées différentes (2 semaines, 6 semaines et 3 mois). La durée de 2 semaines a été réalisée en 2022. Les durées de 6 semaines et 3 mois ont notamment été menées par l'étudiant Zachary Blanchard de Chimie ParisTech dans le cadre d'un stage de niveau L3 en 2024. Le tableau 2.1 répertorie les durées d'altération menées en fonction des compositions. Lorsque les poudres et les coupons ont été tous les deux altérés, une petite "x" est indiquée sur le tableau. Sinon, la mention "*poudre seulement*" est indiquée lorsqu'aucun coupon n'a été mis en altération. Pour la durée de 2 semaines (réalisée en 2022), les coupons de la composition $R = 0,6$ n'étaient pas encore fabriqués. Pour la durée de 3 mois, seule la poudre a été mise en altération pour la composition $R = 0,4$ par un souci d'économie de coupon. La composition $R = 1,3$ n'a pas été vieillie car il n'y avait pas suffisamment de pots en PTFE lors du lancement de l'altération en milieu immergé.

TABLEAU 2.1 : Récapitulatif des expériences réalisées en milieu immergé sur les verres de la série R pour différentes durées.

	2 semaines	6 semaines	3 mois
R = 0,4	x	x	poudre seulement
R = 0,6		x	x
R = 0,9	poudre seulement	x	x
R = 1,3	x	x	

Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence l'effet plus agressif du milieu atmosphérique par rapport au milieu immergé sur la composition du verre sodique étudiée. Voyons à présent de ce qu'il en est pour le rapport de concentration R (alcalino-terreux/alcalins). Comment cette série R se comportera en milieu immergé ?

Afin de répondre à cette question, les cinétiques de dissolution sont d'abord présentées, avant de poursuivre par l'état de surface (microscopie optique), l'épaisseur de la couche hydratée (MEB et ToF-SIMS), la structure de la couche hydratée (Raman et FTIR) et enfin, l'analyse thermogravimétrique (ATG) des poudres altérées.

2.1 Cinétique de dissolution

Les pertes de masse normalisées sont tracées en fonction du temps en heures et sont présentées dans la figure 2.1. Avant chaque analyse, le pH des différentes solutions de prélèvement a été mesuré et reporté sur les figures. La description de ces différentes courbes se fait dans l'ordre croissant du rapport R. Les expériences d'altération en milieu immergé ont été menées trois fois pour trois durées différentes : 2 semaines (300 heures), 6 semaines (1000 heures) et 3 mois. Seule la durée de 6 semaines (1000 heures) a été réalisée pour toutes les compositions (tableau 2.1). L'analyse par ICP-AES pour la durée de 3 mois n'est pas allée jusqu'au bout et s'est arrêtée à la 600^{ème} heure par faute de temps. Le tableau 2.2 présente les valeurs de pH à 200 heures, 600 heures et 1000 heures, ainsi que la concentration en Si, Ca, Na et K.

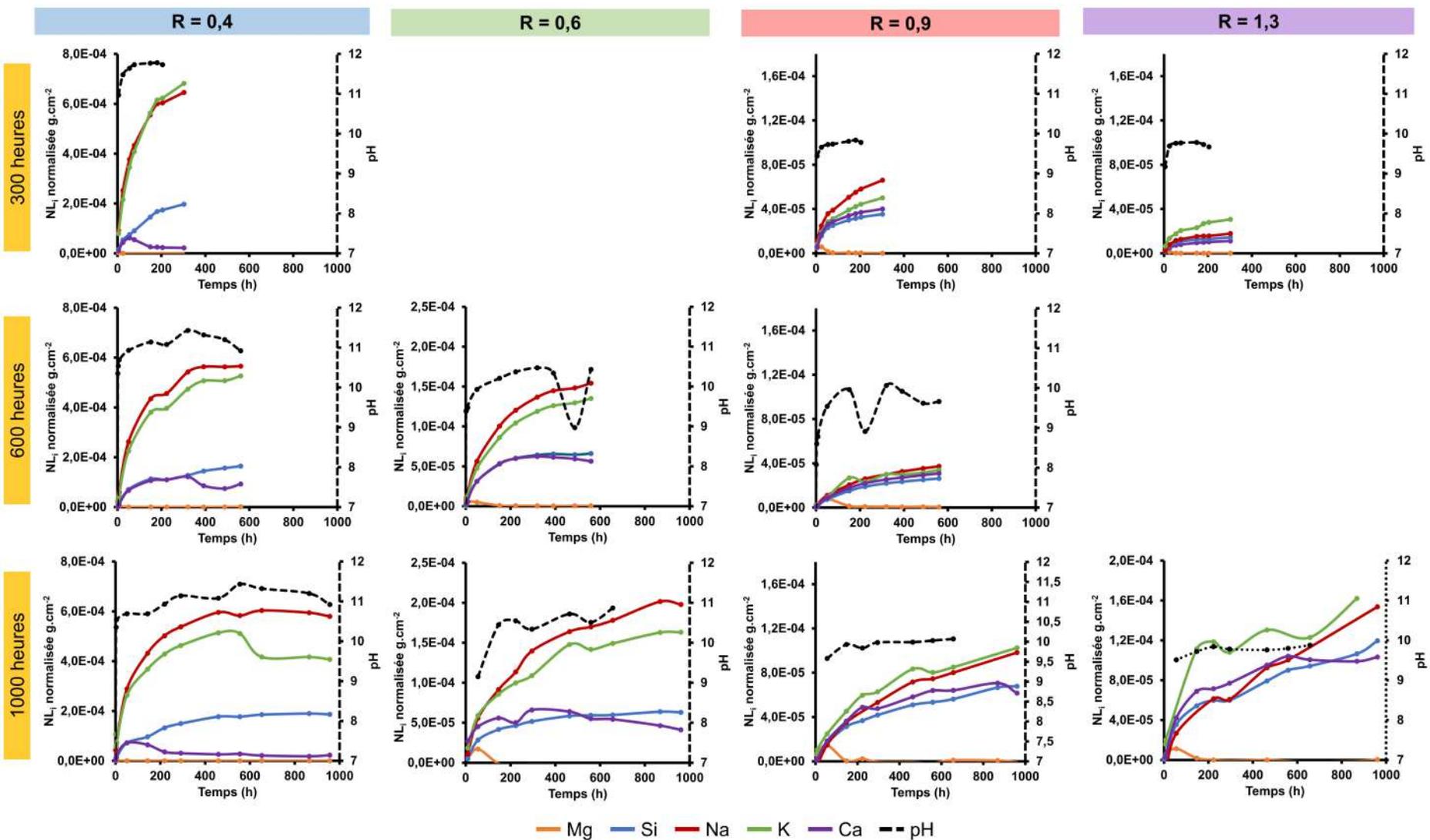


FIGURE 2.1 : Cinétique de dissolution des quatre compositions de verres de la série R après l'altération en milieu immergé à 80 °C pour des durées totales de 300 heures (a), 600 heures (b) et 1000 heures (c) par ICP-AES.

TABLEAU 2.2 : Concentration finale en Si, Ca, Na et K après altération en fonction de différents temps d'altération des verres de la série R. Les valeurs présentées (300 heures, 600 heures et 1000 heures) ont été extraites des cinétiques de dissolutions de 1000 heures d'altération en milieu immergé à 80 °C

	pH _{300 h}	[Si] _{300 h} ppm	STD _{[Si]_{300 h}} ppm	[Ca] _{300 h} ppm	STD _{[Ca]_{300 h}} ppm	[Na] _{300 h} ppm	STD _{[Na]_{300 h}} ppm	[K] _{300 h} ppm	STD _{[K]_{300 h}} ppm
R = 0,4	11,0	209	0,7	4,6	0,05	184	2,3	178	0,6
R = 0,6	10,3	73	0,5	14	0,1	41	1,1	36	1,4
R = 0,9	10,0	62	0,3	11	0,03	12	0,5	16	0,4
R = 1,3	9,8	87	0,3	24	0,2	12	0,2	24	0,4

	pH _{600 h}	[Si] _{600 h} ppm	STD _{[Si]_{600 h}} ppm	[Ca] _{600 h} ppm	STD _{[Ca]_{600 h}} ppm	[Na] _{600 h} ppm	STD _{[Na]_{600 h}} ppm	[K] _{600 h} ppm	STD _{[K]_{600 h}} ppm
R = 0,4	11,3	248	1,6	4,1	0,01	200	2,4	196	2,4
R = 0,6	10,5	84	0,1	12	0,1	50	1,4	47	0,7
R = 0,9	10,0	79	0,4	14	0,08	17	0,2	21	0,7
R = 1,3	9,8	131	0,4	32	0,1	21	0,3	46	0,2

	pH _{1000 h}	[Si] _{1000 h} ppm	STD _{[Si]_{1000 h}} ppm	[Ca] _{1000 h} ppm	STD _{[Ca]_{1000 h}} ppm	[Na] _{1000 h} ppm	STD _{[Na]_{1000 h}} ppm	[K] _{1000 h} ppm	STD _{[K]_{1000 h}} ppm
R = 0,4	11,0	261	1,1	3,4	0,02	199	1,2	156	2,6
R = 0,6	10,9	89	0,5	87	0,04	58	1,1	54	0,04
R = 0,9	10,0	101	0,6	14	0,1	22	0,5	27	0,6
R = 1,3	9,8	315	0,4	32	0,3	32	1,0	35	0,07

^a Les valeurs expérimentales des concentrations en Na et K dans l'expérience avec le verre R = 0,4 sont excessivement élevées. Les fractions lixiviées calculées à partir de ces concentrations dépassent 100 % (cela signifie qu'on trouve plus de Na et K en solution que ce qu'il y avait au départ dans le verre). Ces concentrations dépassent la gamme de calibrage malgré un facteur de dilution x 10 des solutions d'altération et nous estimons que l'erreur vient probablement de cela.

Le tableau 2.3 correspond aux épaisseurs équivalentes de verre désalcalinisé en milieu immergé à 80 °C.

TABLEAU 2.3 : Épaisseur équivalente de verre désalcalinisé $\Delta EE = EE_{Na} - EE_{Si}$. Les valeurs tabulées (300 heures, 600 heures et 1000 heures) ont été extraites des cinétiques de dissolution après 1000 heures d'altération en milieu immergé à 80 °C pour les verres de la série R. L'erreur est dominée par l'erreur sur la surface spécifique, estimée à 30% d'après les mesures par BET Krypton. Les épaisseurs équivalente données ici tiennent compte des densités réelles mesurées selon la méthode d'Archimède.

	pH _{300h}	EE _{Si} μm	EE _{Na} μm	ΔEE μm	STD _{ΔEE} μm
R = 0,4	11,0	0,6	2,2	1,6	0,5
R = 0,6	10,3	0,2	0,5	0,3	0,2
R = 0,9	10,0	0,2	0,2	0	0
R = 1,3	9,8	0,2	0,2	0	0

	pH _{600h}	EE _{Si} μm	EE _{Na} μm	ΔEE μm	STD _{ΔEE} μm
R = 0,4	11,3	0,7	2,4	1,7	0,5
R = 0,6	10,5	0,2	0,7	0,5	0,2
R = 0,9	10,0	0,2	0,3	0,1	0,03
R = 1,3	9,8	0,4	0,4	0	0

	pH _{1000h}	EE _{Si} μm	EE _{Na} μm	ΔEE μm	STD _{ΔEE} μm
R = 0,4	11,0	0,8	2,4	1,6	0,5
R = 0,6	10,9	0,3	0,8	0,5	0,2
R = 0,9	10,0	0,3	0,4	0,1	0,03
R = 1,3	9,8	0,4	0,4	0	0

La figure 2.2 regroupe les cinétiques de dissolution de Si et Na pour 300 heures, 600 heures et 1000 heures d'altération pour les quatre compositions en milieu immergé à 80 °C. Nous pouvons voir que les cinétiques sont reproductibles pour les compositions R = 0,4 et R = 0,6 pour toutes les durées, mais moins pour les compositions R = 0,9 et R = 1,3. La durée de 1000 heures, réalisée pour les quatre compositions, présente en effet des résultats difficiles à interpréter, car certaines valeurs étaient aberrantes et ont été supprimées de la courbe de dissolution.

Les compositions R = 0,4 et R = 0,6 sont représentatives d'une dissolution non congruente. Elles présentent une forte chute de vitesse qui n'est pas vue pour les compositions R = 0,9 et R = 1,3. Pour ces deux compositions R = 0,9 et R = 1,3, leur cinétique de dissolution présente un comportement congruent. Cela signifie que tous les éléments du verre partent à la même vitesse et lentement pour ces deux compositions. Les comportements de ces deux groupes de composition sont décrits successivement ci-après. Les cinétiques complètes avec tous les éléments analysés en solution sont montrées dans la figure 2.1.

2.1.1 Compositions R = 0,4 et R = 0,6

Les compositions R = 0,4 et R = 0,6 présentent toutes les deux des cinétiques de dissolution marquées par une dissolution initiale rapide puis une chute de vitesse (figures 2.1-A et -B). Cette dernière est bien plus marquée pour la composition R = 0,4. C'est un phénomène qui est attendu en milieu immergé à 80 °C statique lorsque le verre se dissout de façon non-congruente : la couche d'altération est capable de se densifier au niveau de la surface. Cette partie dense de la couche crée un phénomène de passivation, c'est-à-dire de ralentissement de la dissolution car la diffusion des espèces à travers la couche est elle-même ralentie. Pour les compositions R = 0,4 et R = 0,6,

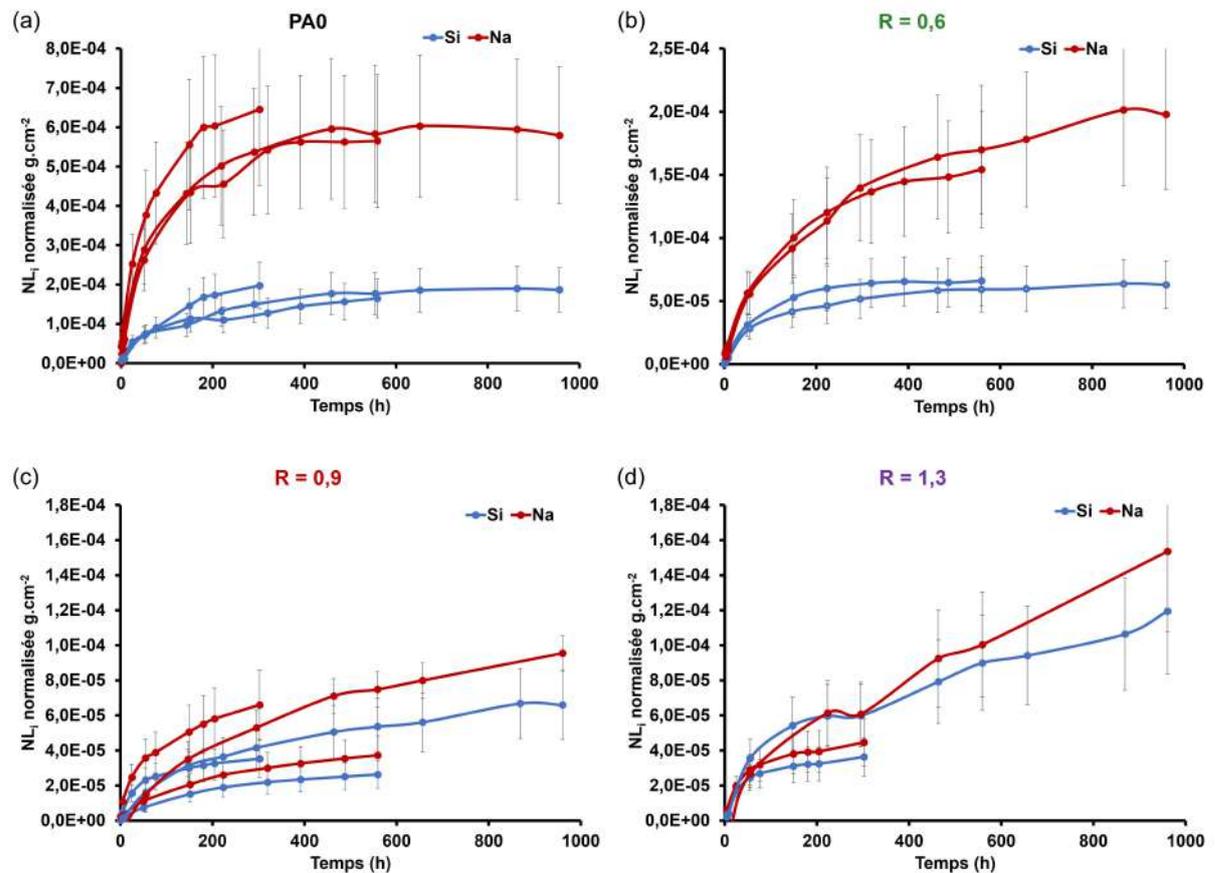


FIGURE 2.2 : Courbes de cinétique de dissolution de Si (en bleu) et Na (en rouge) des verres de la série R en cours d'altération, obtenues par ICP-AES. La barre d'erreur est estimée à 10%.

les espèces Na et K partent ensemble et rapidement, tandis que les espèces Si et Ca sont plus lentes à partir et restent ensemble également. La composition $R = 0,4$ montre la précipitation de Ca assez rapidement au bout de 150 heures (diminution de la perte normalisée). L'espèce Mg, quant à elle, ne se dissout pas en solution (pas de perte normalisée visible). La composition $R = 0,6$ montre que Ca tend également à précipiter* (figure 2.1-B), mais de façon beaucoup plus lente que ce que nous avons pu observer pour la composition $R = 0,4$. En revanche, Mg précipite au bout de 100 heures.

Au cours de ces dissolutions pour ces deux compositions, le pH augmente rapidement sur les premières heures jusqu'à atteindre 11 pour la composition $R = 0,4$ et 10,9 pour la composition $R = 0,6$. Cette augmentation de pH s'explique par l'apparition de NaOH en solution suite à la réaction acido-basique. Devenue basique, l'eau est à présent un milieu favorable à la réaction d'hydrolyse et entraîne la dissolution du réseau silicaté. Cette dissolution du réseau se voit grâce à la forte concentration finale en Si mesurée dans la solution. La composition $R = 0,4$ montre une concentration finale pouvant être jusqu'à 3 fois plus grande que les compositions $R = 0,6$; $R = 0,9$ et $R = 1,3$, alors que la teneur initiale en SiO_2 est la même dans tous ces verres (le degré global de dépolymérisation est donc le même (voir tableau 3.3, colonne du nombre de ONP par tétraèdre)).

Cependant, malgré le pH élevé, la vitesse de dissolution du réseau silicaté hydraté (Si) ralentit fortement après les 400 premières heures pour la composition $R = 0,4$ et après 600

*Cette précipitation peut se faire à la surface du verre ou sur les parois du pot, ou les deux. Nous n'avons pas investigué cette question.

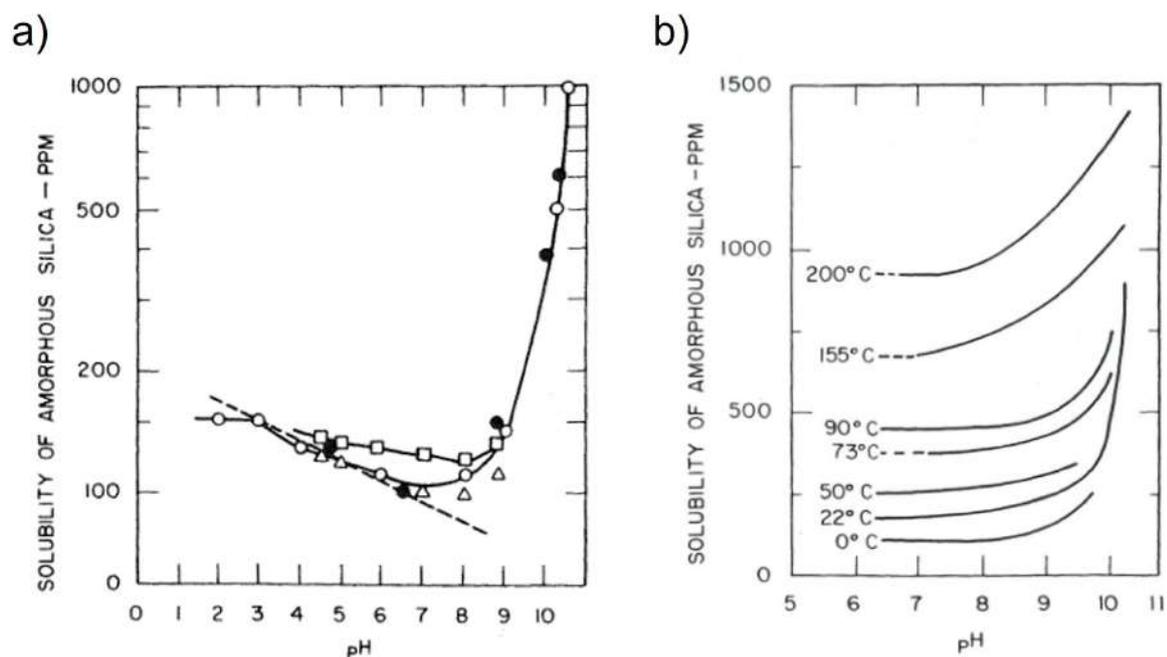


FIGURE 2.3 : a) Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH, \circ 25°C, \bullet 19°C, \triangle 20°C, \square 30°C. b) Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH à différentes températures. Figures extraites de [179].

heures pour la composition $R = 0,6$. Nous expliquons cela par la formation d'une couche de passivation à la surface du verre. En effet, à cette durée, la concentration en Si en solution est d'environ 250 ppm pour la composition $R = 0,4$ et 90 ppm pour la composition $R = 0,6$. Ces concentrations sont moins élevées que la concentration à saturation de la silice amorphe qui est autour de 500 ppm (mesurée à 90°C pour $\text{pH} = 10$) d'après les données de la littérature [179], comme présenté dans les figures 2.3-a et -b. D'après ces figures, on constate que la solubilité de la silice amorphe augmente considérablement avec la température et le pH. Dans notre étude, nos compositions $R = 0,4$ et $R = 0,6$ n'ont pas atteint les valeurs de saturation en silice, que la réaction de condensation/précipitation de la silice a déjà lieu. Par ailleurs, on peut noter la grande différence entre ces deux compositions, sur les concentrations dissoutes (plus d'un facteur 2 sur Si et près d'un facteur 4 sur Na et K, avec la réserve de l'analyse imprécise de ces fortes concentrations par ICP-AES). La solution d'altération de la composition $R = 0,6$ est légèrement moins basique que celle de la composition $R = 0,4$. La réaction d'hydrolyse est donc légèrement moins favorable pour cette composition.

Sur les dernières heures de dissolution, les espèces Na et K suivent la même vitesse que Si. Cela indique que les réactions de lixiviation sont prédominantes aux premières heures, avant de laisser la place à la réaction d'hydrolyse.

2.1.2 Compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$

Les courbes de cinétique pour les compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ présentent un comportement quasi-similaire (figure 2.1-C et -D). À l'exception du Mg qui sort mais précipite dès les 100 premières heures, les autres éléments partent à une vitesse assez proche qui est celle de Si. La dissolution pour ces compositions est donc plutôt congruente. Les concentrations en alcalins sont environ 10 fois plus basses, avec le pH qui est environ 1 point plus bas (autour de 10) (figure 2.1-C et -D) par comparaison aux compositions $R = 0,4$ et $R = 0,6$ dont le pH est à 11 (figure 2.1-A et -B). Ainsi, la réaction d'hydrolyse reste toujours lente dans sa progression, ralentissant la dissolution du réseau silicaté. La composition $R = 1,3$ présente une plus forte

dissolution en Si et en Ca que la composition $R = 0,9$. De nouvelles expériences de cinétiques de dissolution seraient nécessaires pour confirmer cela. Globalement, les compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ restent faiblement altérées par rapport aux deux autres compositions.

2.1.3 Petit bilan des cinétiques de dissolution

Il est intéressant de constater que la composition $R = 0,4$ est celle qui se dissout nettement plus. Pour les compositions $R = 0,6$, $R = 0,9$ et $R = 1,3$, la perte de masse normalisée en Si est diminuée d'un facteur 2 à 3 et présente une dissolution similaire. Nous comprenons qu'il y a un effet très fort induit par la proportion en alcalino-terreux, par rapport aux alcalins, sur la durabilité chimique, et cet effet est fortement non linéaire avec cette proportion.

Nous attribuons cela à la répartition non homogène et différenciée des ions alcalins et alcalino-terreux au sein du réseau vitreux. En effet, si la répartition était homogène et indifférenciée pour les deux types d'ions modificateurs, l'influence des alcalino-terreux aurait lieu de façon linéaire avec le rapport R , avec un minimum, ou un maximum, ou un milieu de tendance, pour la composition avec $R \geq 1$ (égalité des deux types d'ions). Cependant, l'impact dominant a eu lieu dès la composition $R \geq 0,6$.

Lorsque nous remplaçons des oxydes alcalins par des oxydes alcalino-terreux (diminution de R), nous remplaçons des liaisons Si – ONa par des SiO – Ca. Nous avons vu, pour les quatre compositions, que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} partent en partie en solution (à la vitesse de Si) puis précipitent. Peut-être que les liaisons SiO – Ca et SiO – Mg sont hydrolysées (coupées par l'eau), mais les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} restent en place, près d'ONP et/ou d'ions OH^- (précipité hydroxyde au sein du gel). En effet, ces ions sont insolubles pour ces valeurs de pH contrairement aux alcalins. Le fait qu'ils restent en place semble diminuer fortement la vitesse de dissolution du réseau silicaté. Supposons que les alcalins se répartissent de façon à peu près homogène dans le réseau vitreux, et que les alcalino-terreux, au contraire, se concentrent dans les régions dépolymérisées. Cela peut se justifier par l'effet de charge, les ions divalents ayant besoin de plus d'ONP autour d'eux. Alors, à partir de $R = 0,6$, il est possible que la teneur en ions Ca soit déjà égale ou supérieure à celle des ions Na dans ces régions dépolymérisées, et les ions Ca en restant en place, empêcheraient la lixiviation des ions Na vers la surface du verre.

Une autre hypothèse d'explication est liée à l'observation que lorsque R augmente, des régions plus polymérisées riches en Q_4 se forment au sein du réseau. Ces régions doivent être hydrolysées pour que l'eau continue à progresser dans le verre. Elles ralentissent donc fortement la dissolution. Il n'est pas très clair si la formation de ces régions est linéaire ou pas avec le rapport R . Nous pensons, globalement, que l'effet général du rapport R sur la cinétique de dissolution pourrait s'expliquer par une combinaison des deux raisons dont les deux conséquences du déplacement vers la droite de la réaction de disproportionation : enrichissement en Q^2 (zones fortement dépolymérisées) et en Q^4 (zones fortement polymérisées).

2.2 État de surface

A la fin des expériences d'immersion, les surfaces des échantillons ne présentent pas de sels, ni de fractures. Notons que les coupons n'ont pas été rincés à la sortie du milieu d'immersion afin de retirer les éventuelles particules de verre provenant des poudres présentes également dans les réacteurs en téflon, particules qui auraient pu se déposer à la surface des coupons au cours du vieillissement. Seul un dépôt est visible à la surface des coupons pour la composition $R = 0,4$ vieillie durant 2 ou 6 semaines (image 2.4-a et -c). La nature de ce dépôt n'a pas été identifiée. Elle pourrait être le résultat de la condensation ou de la précipitation des espèces dissoutes dans le film d'eau resté en surface après la sortie des coupons du réacteur, et produit lors du séchage.

L'état de surface des coupons des autres compositions $R = 0,6$, $R = 0,9$ et $R = 1,3$ apparaît inchangé par rapport à leur état de départ.

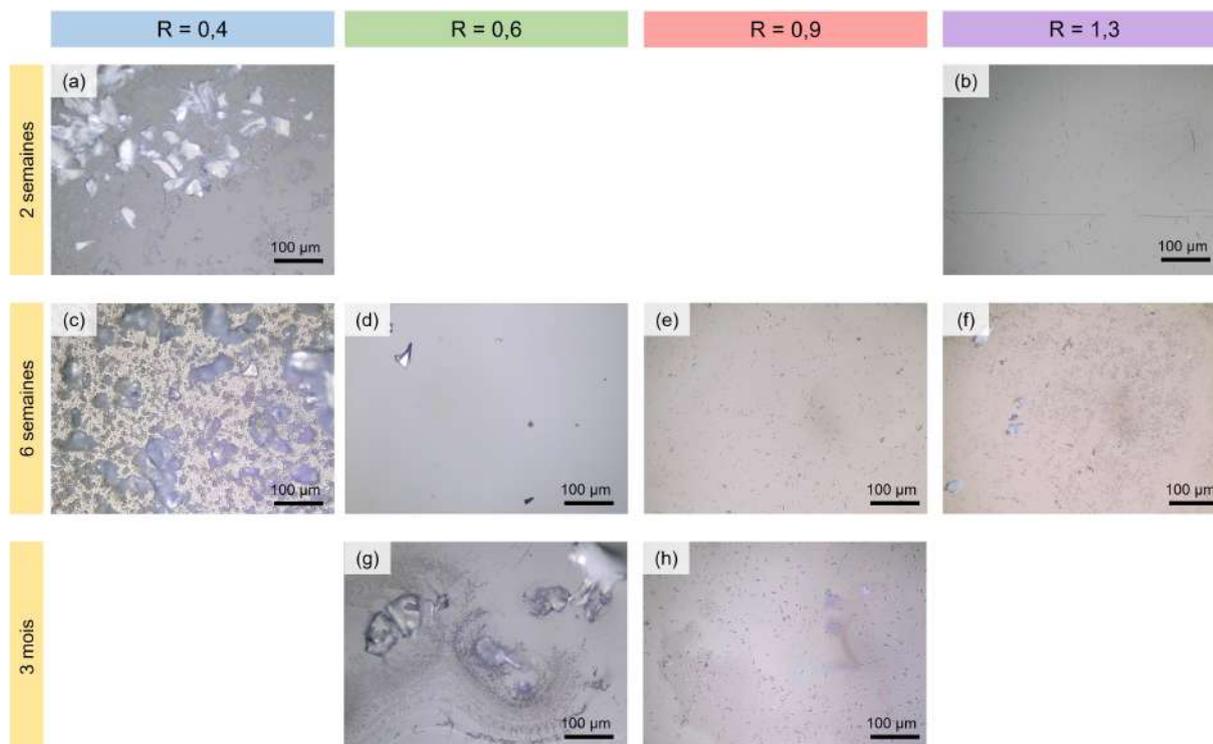


FIGURE 2.4 : Clichés au microscope optique des coupons de verre de la série R après altération en milieu immergé à 80 °C durant 2 semaines, 6 semaines et 3 mois.

2.3 Épaisseur de la couche hydratée

Cette partie présente les épaisseurs des couches hydratées (tableau 2.4).

TABLEAU 2.4 : Épaisseur de la couche d'altération des verres de la série R après altération en milieu immergé à 80 °C.

Condition d'altération	Composition	Technique	Épaisseur
2 semaines 80 °C	R = 0,4	ToF-SIMS	$2,3 \pm 0,03 \mu\text{m}$
	R = 1,3	ToF-SIMS	0
6 semaines 80 °C	R = 0,4	MEB	$8 \pm 0,5 \mu\text{m}$
	R = 0,6	ToF-SIMS	$0,77 \pm 0,03 \mu\text{m}$
	R = 0,9	ToF-SIMS	$0,05 \pm 0,03 \mu\text{m}$
	R = 1,3	ToF-SIMS	$0,03 \pm 0,03 \mu\text{m}$

2.3.1 Première expérience d'altération : 2 semaines à 80 °C

Cette expérience de 2 semaines en milieu immergé à 80 °C a été réalisée en 2022 pour les compositions $R = 0,4$ et $R = 1,3$. À la fin de l'expérience, la surface ne présente pas de signes de fracturation ni de sels. Ainsi, nous avons eu recours au ToF-SIMS afin d'évaluer l'épaisseur de la couche hydratée. Les profils pour les verres $R = 0,4$ et $R = 1,3$ sont présentés dans la figure 2.5. Nous en déduisons grâce au rapport $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ que l'épaisseur de la couche hydratée pour la composition $R = 0,4$ est de $2,3 \pm 0,06 \mu\text{m}$. La composition $R = 1,3$ n'est pas altérée. Les valeurs d'épaisseurs ainsi obtenues sont consignées dans le tableau 2.4.

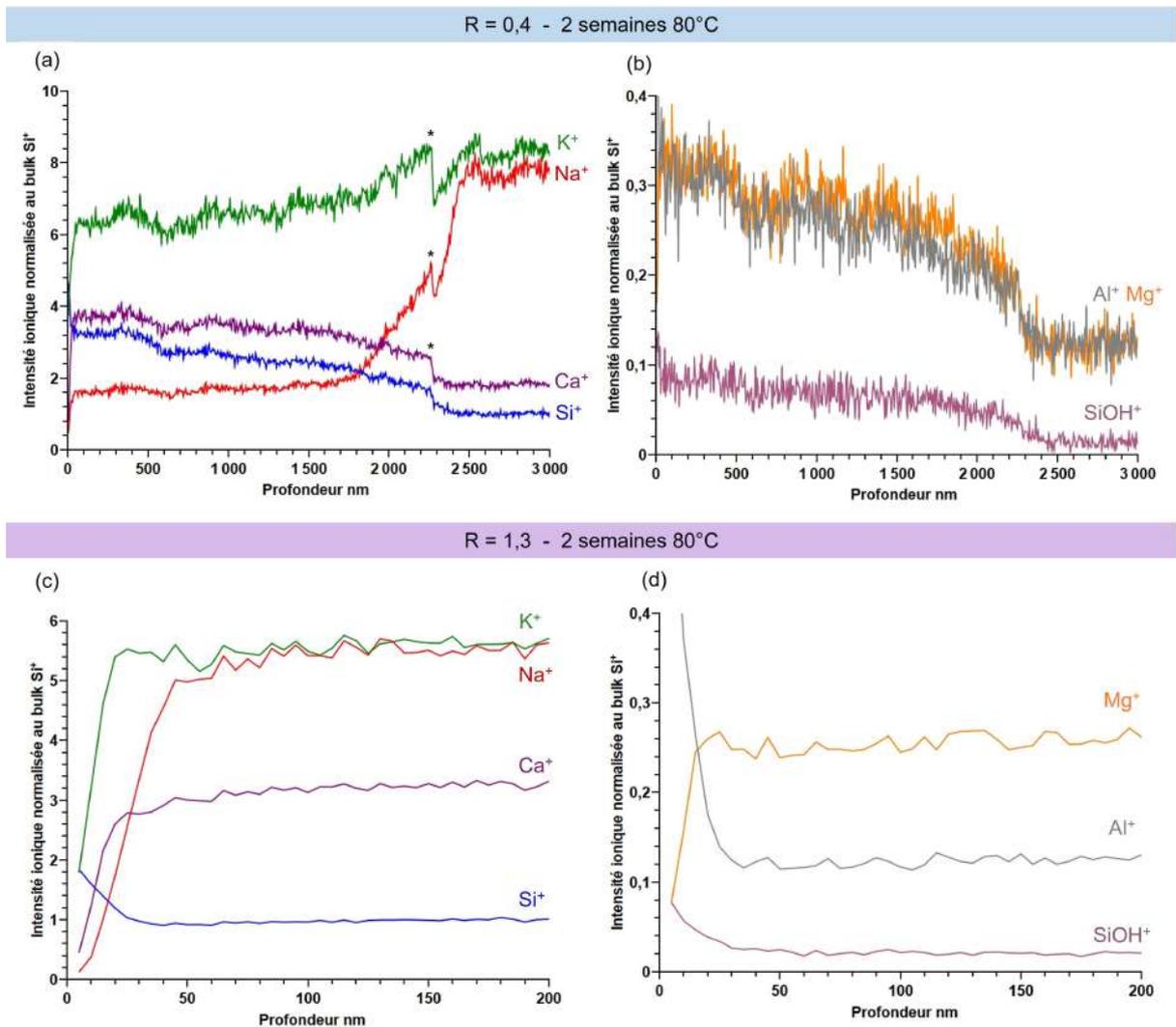


FIGURE 2.5 : Profils ToF-SIMS des compositions $R = 0,4$ et $R = 1,3$ après altération en milieu immergé à 80 °C durant 2 semaines. Les étoiles * présentent sur le profil 2.5-a correspondent à des chutes de courant rencontrées au cours de l'analyse.

Le profil de concentration pour la composition $R = 0,4$ montre une grande similarité avec la composition sodique étudiée au chapitre 3, paragraphe 2.3. Il présente deux régions bien distinctes, associées au verre sain et à la couche hydratée. La zone appauvrie en Na^+ et K^+ jusqu'à 2,3 μm correspond à la couche hydratée. La lixiviation de ces espèces est régie par la réaction acido-basique des ONP avec l'eau, suivie de la migration des ions alcalins vers la solution. Contrairement au milieu atmosphérique, elles ne sont pas confinées dans un film d'eau mais sont largement dissoutes dans le milieu d'altération, empêchant la formation de sels à la surface du verre. Il est intéressant de remarquer que les deux types d'alcalins ne sont pas lixiviés hors de la couche d'altération dans les mêmes proportions. Cela se voit sur le profil en TOF-SIMS où l'intensité ionique en K^+ reste élevée dans la couche hydratée, en comparaison à celle de Na^+ (figure 2.5-a). Cela devrait se voir aussi sur les pertes de masse normalisées dans la cinétique de dissolution (figure 2.1-A). Sur ces cinétiques, la perte de masse par rapport à K , NL_K , est égale à NL_{Na} dans les premiers temps de l'altération (3 premiers jours) puis elle devient légèrement inférieure. Une quantification (bilan de matière sur K) serait nécessaire pour évaluer si les deux observations (TOF-SIMS et pertes de masse) sont complémentaires l'une de l'autre. Cependant, elles sont qualitativement cohérentes et montrent (i) que les ions Na^+ diffusent plus rapidement que K^+ hors de la couche hydratée, et (ii) que l'affinité des ions K^+ pour la couche hydratée

est plus grande que celle des ions Na^+ . Le premier point (i) est de nature cinétique et se voit dans la comparaison des gradients sur les profils (le gradient sur K^+ est plus faible que celui sur Na^+). Le deuxième point (ii) est de nature thermodynamique et se voit sur la partie "plate" du profil TOF-SIMS : le niveau d'intensité ionique pour K^+ est plus élevé que pour Na^+ sur le semi-plateau entre 100 et 1500 nm, alors qu'ils étaient les mêmes dans le verre sain. Cette observation rejoint des travaux de la littérature qui montrent que les gros ions alcalins K^+ et Cs^+ ont tendance à rentrer dans le gel d'altération des verres borosilicatés, contrairement aux petits ions alcalins Li^+ et Na^+ [180]. Les auteurs de cette étude en ont déduit que les gros ions alcalins ont une plus grande affinité pour la liaison aux ONP que les petits, conformément à ce qui est aussi observé dans les argiles.

En parallèle d'un déficit en Na^+ principalement et de K^+ au sein de la couche hydratée, les intensités ioniques en Ca^+ , Si^+ , mais également en Al^+ et Mg^+ , sont plus élevées. Il est difficile de déduire de l'augmentation des intensités ioniques que les concentrations en Si, Al, Ca et Mg ont augmenté dans la couche hydratée. En effet, nous ne savons pas comment évoluent les rendements ioniques d'émission secondaire entre le verre et la couche hydratée, ni comment évolue la vitesse d'abrasion. Si nous faisons l'hypothèse que les rendements ioniques évoluent de la même façon pour tous ces ions, nous pouvons déduire de ces profils que les rapports Ca/Si, Al/Si, Mg/Si restent très sensiblement les mêmes dans la couche hydratée et dans le verre sain. Il n'y a pas eu de lixiviation de Ca et Mg par rapport à Si, probablement à cause du pH élevé de la solution (pH 10) qui stabilise ces ions auprès des ONP ou sous la forme hydroxyde. Pour Al, nous pouvons supposer qu'il n'est pas relâché indépendamment du Si, car les liaisons Al – O – Si sont très stables face à l'hydrolyse [181]. Il est possible que les rendements ioniques et la vitesse d'abrasion changent peu entre la couche hydratée et le verre : dans ce cas, l'augmentation des intensités correspondrait à une augmentation en concentration locale en Si, Al, Ca et Mg. Cela signifierait que le réseau s'est densifié, par les réactions multiples de condensation, après le départ des ions Na^+ et K^+ . Encore une fois, il est difficile de répondre avec certitude à cette question.

2.3.2 Seconde expérience d'altération : 6 semaines à 80 °C

Les quatre compositions ont été toutes altérées jusqu'à 6 semaines à 80 °C. Les valeurs des épaisseurs altérées sont consignées dans le tableau 2.4.

Seule l'épaisseur de la couche hydratée de la composition R = 0,4 a été mesurée au MEB sur une section polie. La tranche observée (figure 2.6) présente une surface rugueuse et des dépôts pouvant être cette même matière non identifiée que nous avons constatée par microscope optique (figure 2.4). Il est intéressant de noter que la ligne d'altération progresse en suivant la rugosité sinueuse de la surface. Cette rugosité est peut-être apparue à cause du dépôt de grains de la poudre sur le coupon, au cours de l'altération : en effet la solution était agitée à chaque prélèvement, ce qui mettait un peu de poudre en suspension et celle-ci pouvait se redéposer sur le coupon. L'épaisseur de la couche hydratée est estimée à $8 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Les épaisseurs des couches hydratées ont été déterminées par ToF-SIMS pour les compositions R = 0,6, R = 0,9 et R = 1,3. Les profils de concentration sont présentés dans les figures -2.7, -2.8 et -2.9 respectivement. Les profils ToF-SIMS des compositions R = 0,9 et R = 1,3 sont présentés deux fois car des effets de charge ont été rencontrés au cours de l'acquisition, rendant les spectres un peu bruités. Mais la reproductibilité des analyses est visible sur les deux mesures. Les épaisseurs des couches hydratées sont évaluées grâce au rapport $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ *. Elles sont de l'ordre de $0,77 \pm 0,06 \mu\text{m}$, $0,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$ et $0,03 \pm 0,01 \mu\text{m}$ respectivement. Comme il a été vu pour la composition R = 0,4 vieillie 2 semaines, ces profils ne présentent que deux régions : la couche hydratée et le verre sain.

* Voir chapitre 2

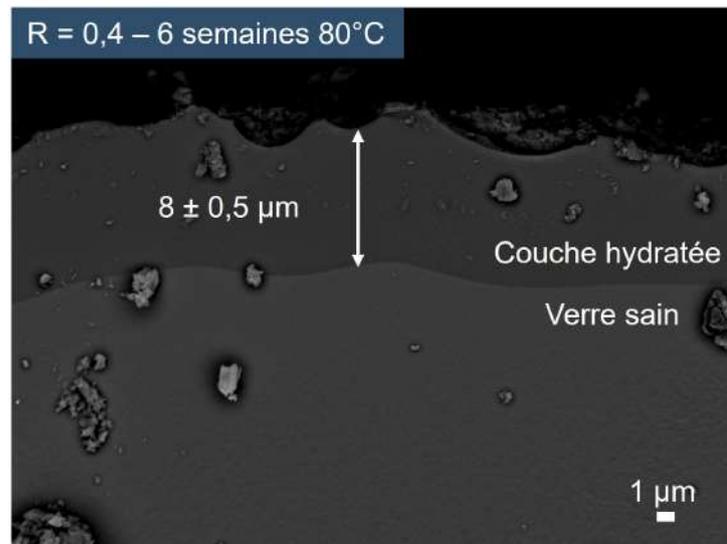


FIGURE 2.6 : Cliché MEB-BSE sur la tranche d'un coupon de composition $R = 0,4$ après altération en milieu immergé à 80 °C durant 6 semaines.

Nous pouvons noter que les épaisseurs obtenues à partir de ces profils sont proches des épaisseurs équivalentes désalcalinisées, calculées d'après les pertes de masse normalisées, reportées dans le tableau 2.3.

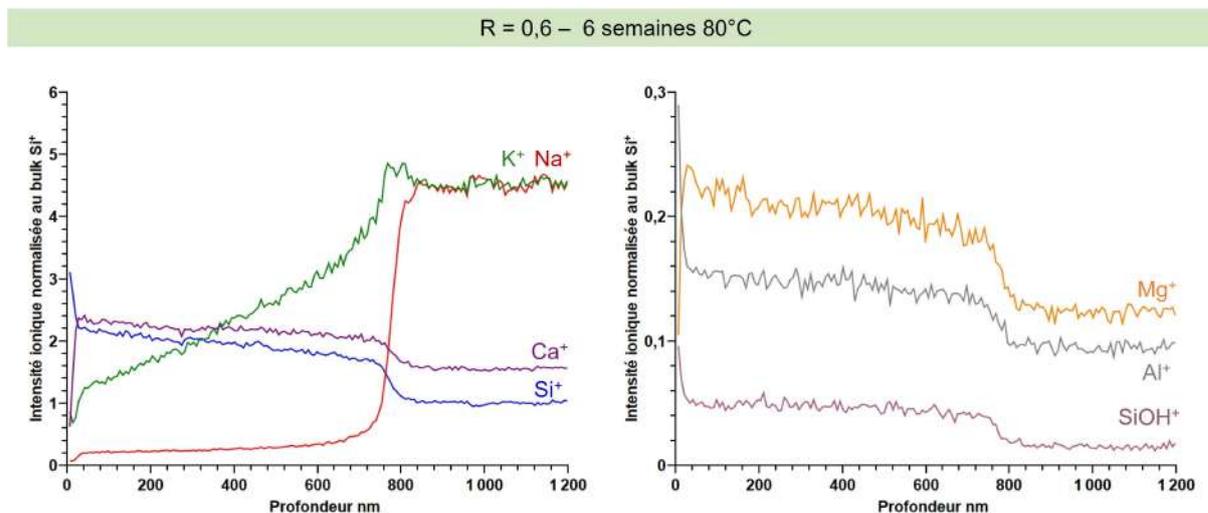


FIGURE 2.7 : Profils ToF-SIMS de la composition $R = 0,6$ après altération en milieu immergé à 80 °C durant 6 semaines.

Le profil de l'échantillon $R = 0,6$ présente des similarités avec $R = 0,4$ vieilli 2 semaines (figures 2.5-a et -b). Les ions Na^+ ont été fortement lixivés, contrairement aux ions K^+ qui sont en partie retenus dans la couche hydratée et en partie lixivés dans le milieu d'altération. Concernant les autres espèces, la couche hydratée présente une augmentation des intensités ioniques pour Ca^+ , Si^+ , Mg^+ et Al^+ relativement au verre sain, comme pour la composition $R = 0,4$.

Les profils des échantillons $R = 0,9$ et $R = 1,3$ sont, quant à eux, assez similaires entre eux. Mais ils présentent des différences notables avec les profils des deux compositions $R = 0,4$ et $R = 0,6$: les couches hydratées sont très fines et les variations de concentration sont différentes. Pour comprendre ces profils, il faut se rappeler que la dissolution de ces deux verres est congruente

(figure 2.1-C et -D).

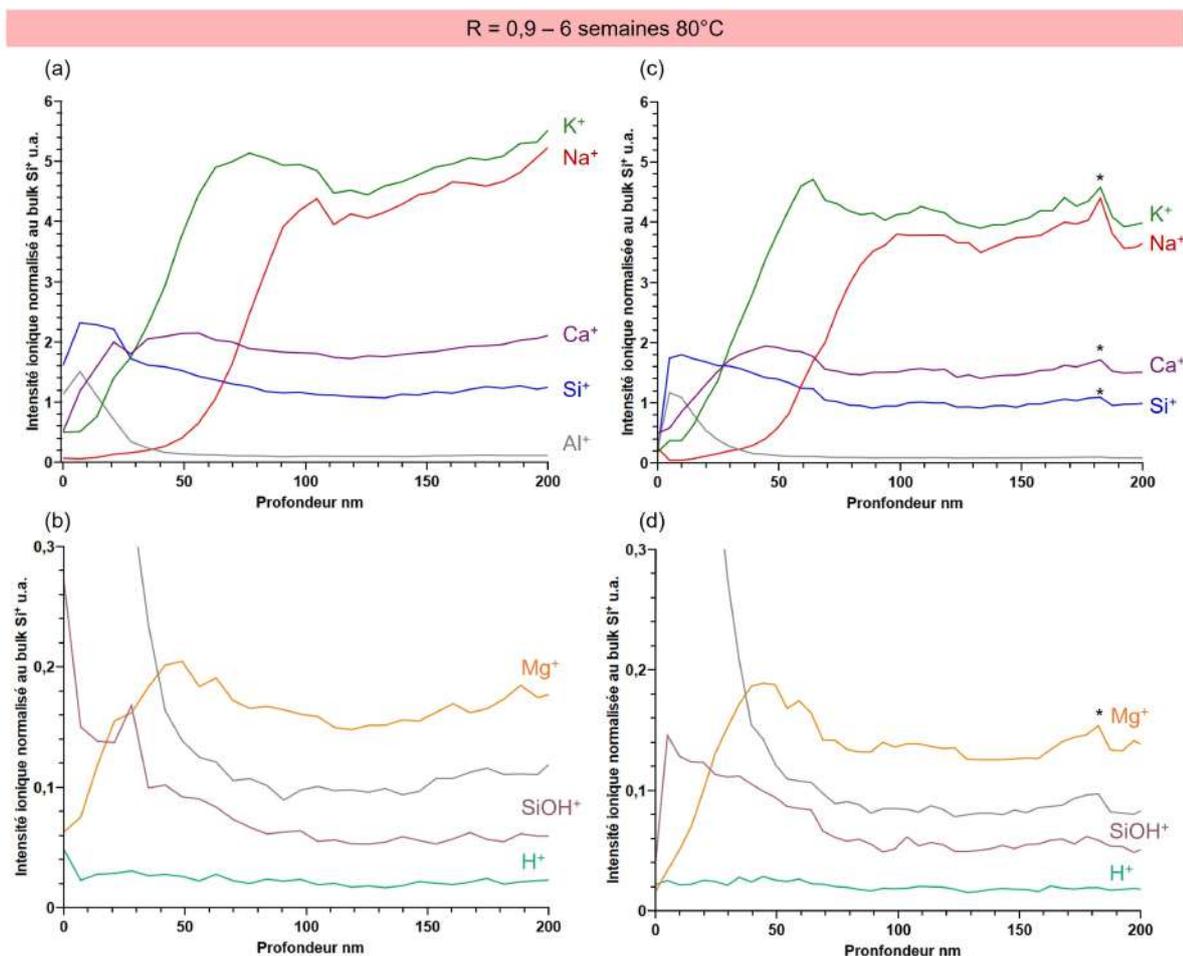


FIGURE 2.8 : Profils ToF-SIMS de la composition $R = 0,9$ après altération en milieu immergé à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 6 semaines. Les étoiles * présentent sur le profil 2.8-b correspondent à des chutes de courant rencontrées au cours de l'analyse.

Ces deux compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ présentent une désalcalinisation sur 100 nm et 70 nm respectivement, à comparer aux 30 nm appauvris dans les verres sains (figure 1.5). Le comportement des ions K^+ suit celui des ions Na^+ avec un décalage.

Nous observons également en extrême surface un appauvrissement en Ca et Mg. En parallèle, ces deux profils 2.8 et 2.9 présentent un enrichissement en Si^+ , Al^+ et SiOH^+ à l'extrême surface de la couche hydratée jusqu'à 50 nm pour $R = 0,9$ et 90 nm pour $R = 1,3$. Le fort enrichissement en Al permet d'identifier cette couche modifiée d'extrême surface, comme une couche issue de la précipitation/condensation des espèces dissoutes ou partiellement hydrolysées. Les ions Al^{3+} sont insolubles à ce pH et s'accumulent à la surface (certains ne sont probablement que partiellement hydrolysés à cause de la stabilité de la liaison (Si-O-Al), ce qui expliquerait aussi la présence significative de Si, retenu par ces liaisons). Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont un peu plus solubles et donc un peu moins présents dans cette couche précipitée.

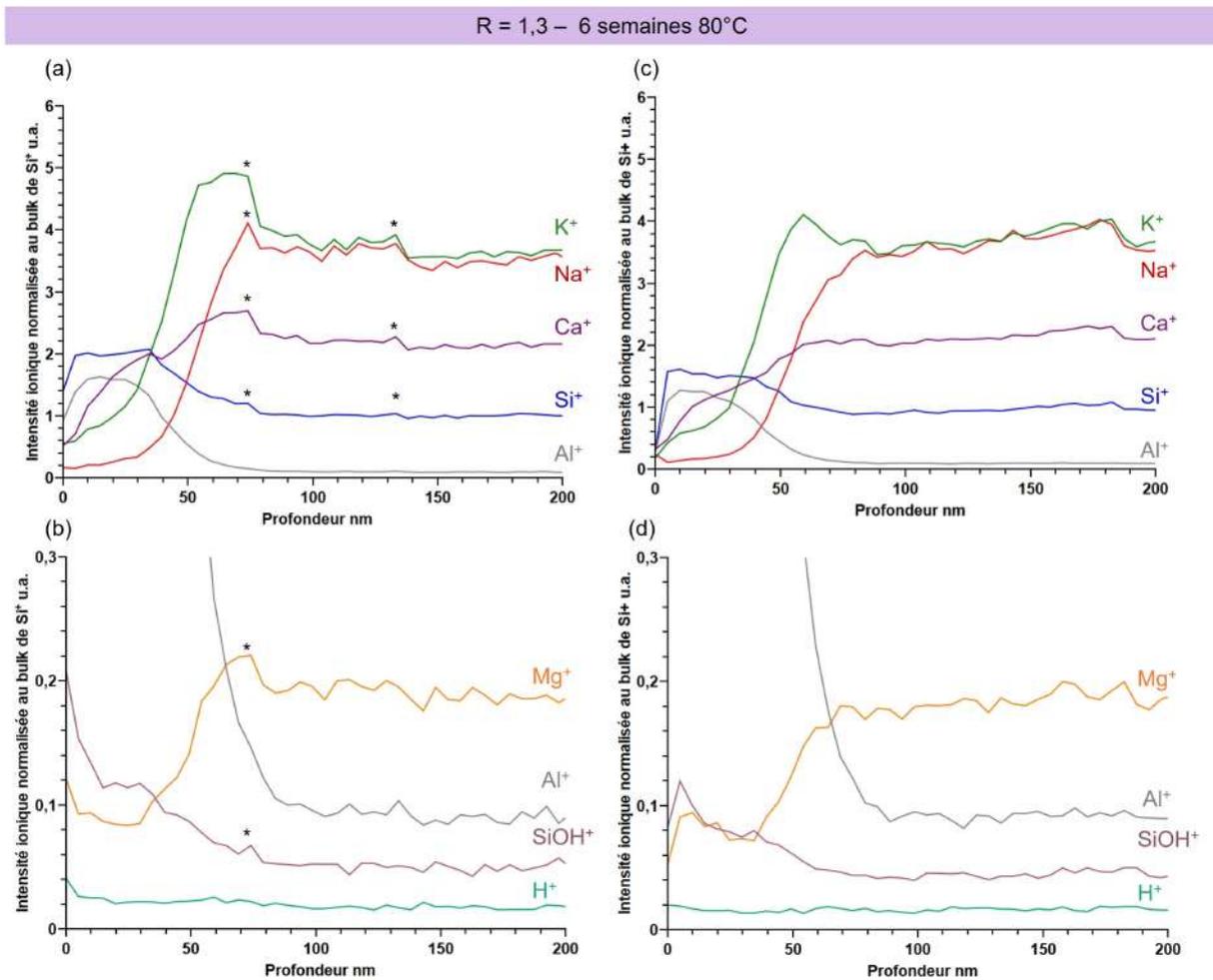


FIGURE 2.9 : Profils ToF-SIMS de la composition R = 1,3 après altération en milieu immergé à 80 °C durant 6 semaines.

2.4 Évolution structurale de la couche hydratée suivie par spectroscopie vibrationnelle IR

Dans cette partie, l'analyse structurale est réalisée par spectroscopie vibrationnelle IR pour les trois durées d'altération. Comme indiqué dans la partie précédente, ces trois durées vont être présentées séparément dans l'ordre suivant : 2 et 6 semaines, puis 3 mois.

2.4.1 Première expérience d'altération : 2 semaines à 80 °C

Sur la figure 2.10-a obtenue par FTIR-TR, une large bande d'absorbance couvre la région 2800-3600 cm^{-1} pour la composition R = 0,4 altérée. L'absorbance qui a le plus augmenté se situe à 3400 cm^{-1} et correspond à la bande des OH se comportant comme l'eau liquide. La bande à 3230 cm^{-1} est nouvelle et n'a pas encore été vue dans les sections précédentes. Concernant la composition R = 1,3, le spectre après altération se superpose au spectre de référence. Ainsi, aucune hydratation n'est visible pour cette composition, ce qui est cohérent avec les profils de concentration observés par ToF-SIMS (figure 2.5) où la couche hydratée et modifiée en surface, issue de la précipitation, est extrêmement fine.

Les résultats obtenus par spectroscopie FTIR-ATR sont présentés sur la figure 2.11. Pour la composition R = 0,4, nous retrouvons une large bande liée à l'hydratation du verre dans la région 2800-3600 cm^{-1} que nous avons vue par FTIR-TR. La bande à 3230 cm^{-1} est également

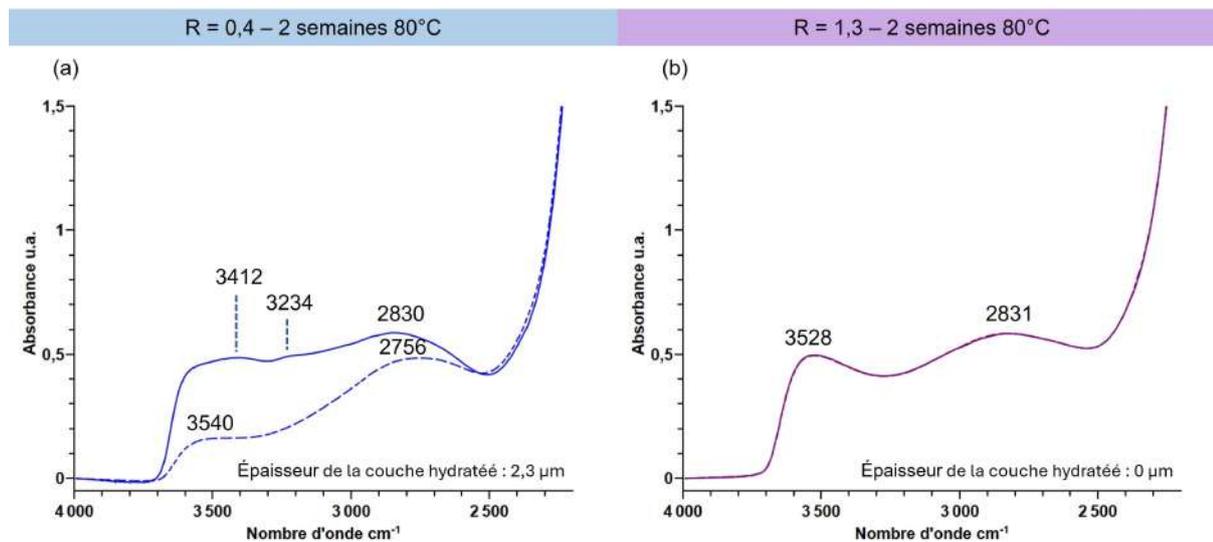


FIGURE 2.10 : Spectres FTIR en transmission des compositions R = 0,4 et R = 1,3 après altération en milieu immergé à 80 °C pendant deux semaines. La courbe pointillée correspond au verre de référence et le trait plein correspond au verre altéré.

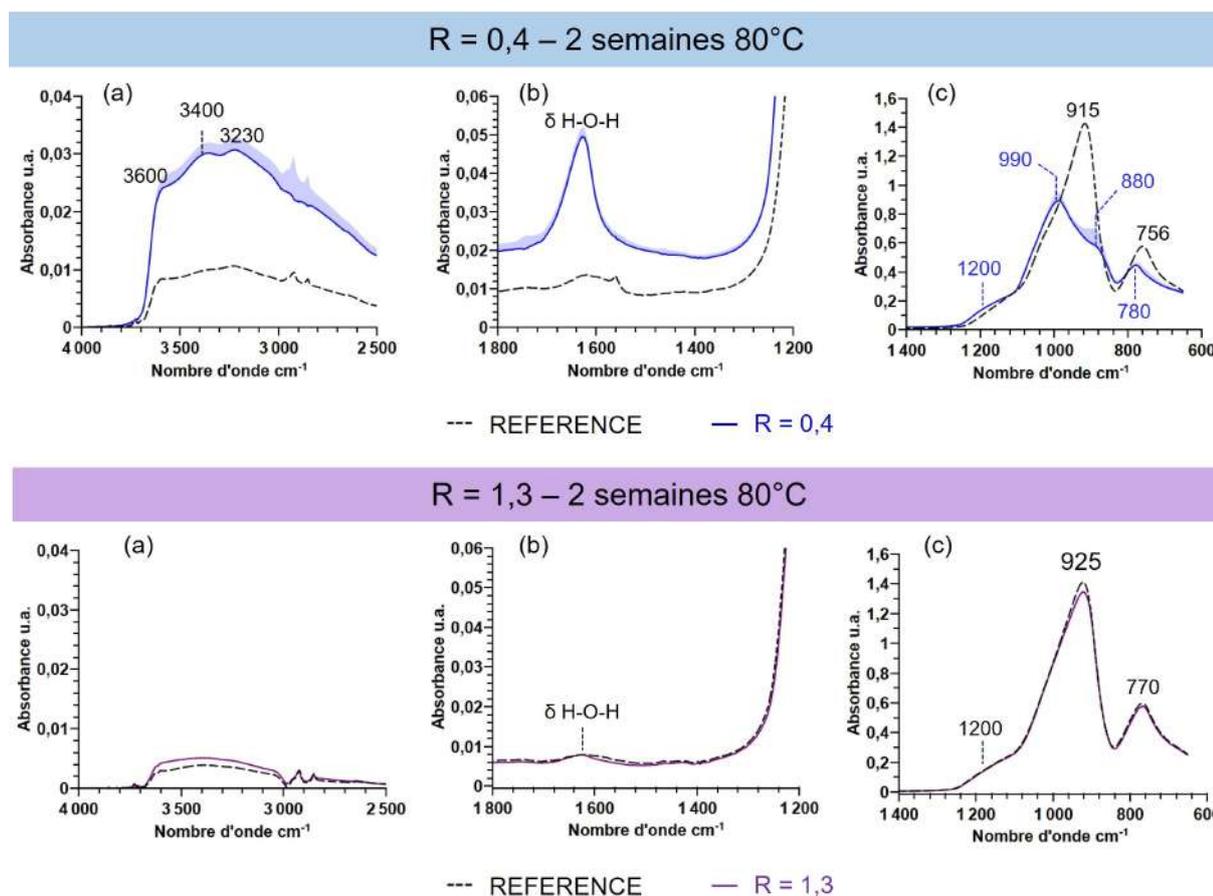


FIGURE 2.11 : Spectres FTIR-ATR des compositions R = 0,4 et R = 1,3 après altération à 80 °C pendant deux semaines. La courbe en noire pointillée correspond au verre de référence respective à la composition étudiée et le trait plein en couleur correspond au verre altéré.

visible. De plus, une bande intense à 1630 cm^{-1} est caractéristique de la bande de vibration de déformation de l'eau moléculaire. Enfin, d'importantes variations sont visibles dans la région

600-1200 cm^{-1} . La référence présente deux bandes principales, une vers 756 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des liaisons Si – O – Si et une intense vers 910 cm^{-1} , correspondant à l'élongation des liaisons non pontantes Si – ONP. Après altération, le verre présente un décalage de la bande à 756 cm^{-1} vers 780 cm^{-1} . Pour le moment, nous n'en avons pas d'interprétation. La bande correspondant à la liaison Si – ONP présente une diminution d'absorbance (diminution en concentration des liaisons Si – ONP) et deux bandes apparaissent à 880 cm^{-1} et 990 cm^{-1} . La bande vers 880 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons silanols et la bande à plus haute fréquence à 990 cm^{-1} indique un renforcement des liaisons Si – ONP restantes au sein du réseau silicaté hydraté. Cela est attribué à l'effet de solvatation des ions Na^+ , qui les éloigne de l'ONP [143, 164] et renforce par conséquent l'interaction Si – ONP. La composition $R = 1,3$ reste inchangée par rapport à la référence, indiquant l'absence de formation d'une couche hydratée.

2.4.2 Deuxième expérience d'altération : 6 semaines 80 °C

Nous venons de voir que pour 2 semaines d'altération en milieu immergé, la composition $R = 0,4$ est bien plus altérée que la composition $R = 1,3$. Qu'en est-il au bout de 6 semaines d'altération sur la série complète ?

Après 6 semaines d'altération, nous voyons que la bande d'absorbance pour la composition $R = 0,4$ a encore progressé, surtout autour de 3400 cm^{-1} . Nous retrouvons cette même évolution pour la composition $R = 0,6$, mais d'amplitude nettement moins marquée. L'altération en milieu immergé a donc apporté une eau faiblement liée au réseau, ce qui est cohérent avec la perte d'une bonne partie des alcalins (surtout Na^+) et donc des ONP associés. Enfin, pour les compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$, les verres sont faiblement hydratés en surface. Cela est cohérent avec les profils ToF-SIMS et le caractère congruent de la dissolution.

2.4.3 Troisième expérience d'altération : 3 mois 80 °C

La figure 2.13 est obtenue par FTIR-ATR et porte sur les deux compositions $R = 0,6$ et $R = 0,9$. Nous rappelons que pour l'expérience à 3 mois nous ne disposons que de ces deux coupons. Pour ces deux compositions, nous retrouvons le signal du comportement de l'eau vers 3400 cm^{-1} , ainsi que la bande vers 3230 cm^{-1} pour la composition $R = 0,6$ et vers 3260 cm^{-1} pour la composition $R = 0,9$. Le niveau d'absorbance semble être de même intensité pour ces deux compositions. Nous pouvons noter une différence sur la géométrie de la bande pour ces deux compositions. Cependant, la différence d'absorbance sur la bande à 1630 cm^{-1} caractéristique de la vibration de déformation de H – O – H indique que la composition $R = 0,6$ contiendrait le plus d'eau moléculaire dans la couche hydratée.

La composition $R = 0,6$ présente deux nouvelles bandes à 880 et 989 cm^{-1} . Nous avons déjà vu ce type de spectre avec la composition $R = 0,4$ altérée durant 2 semaines à 80 °C. Par rapport à $R = 0,4$, l'absorbance des deux bandes est bien plus faible, indiquant une diminution bien plus importante des liaisons Si – ONP pour la composition $R = 0,6$ après altération durant 3 mois à 80 °C. Le décalage vers les hautes fréquences indique un renforcement des liaisons Si – ONP (solvatation des ions Na^+) et la présence de la bande à 880 cm^{-1} désigne la présence de groupements silanols au sein de la couche hydratée [143, 164].

2.5 Perte de masse d'eau suivie par thermogravimétrie

Cette partie présente les résultats des analyses thermogravimétriques des poudres altérées durant 2 et 6 semaines ainsi que 3 mois à 80 °C (ATG). Toutes les compositions n'ont pas pu être altérées pour ces trois durées, seule celle de 6 semaines présente la série au complet. Les thermogrammes sont présentés dans la figure 2.14, pour des poudres de granulométries (20-63 μm) altérées. À titre de comparaison, l'épaisseur de la couche d'altération la plus grande mesurée sur les coupons

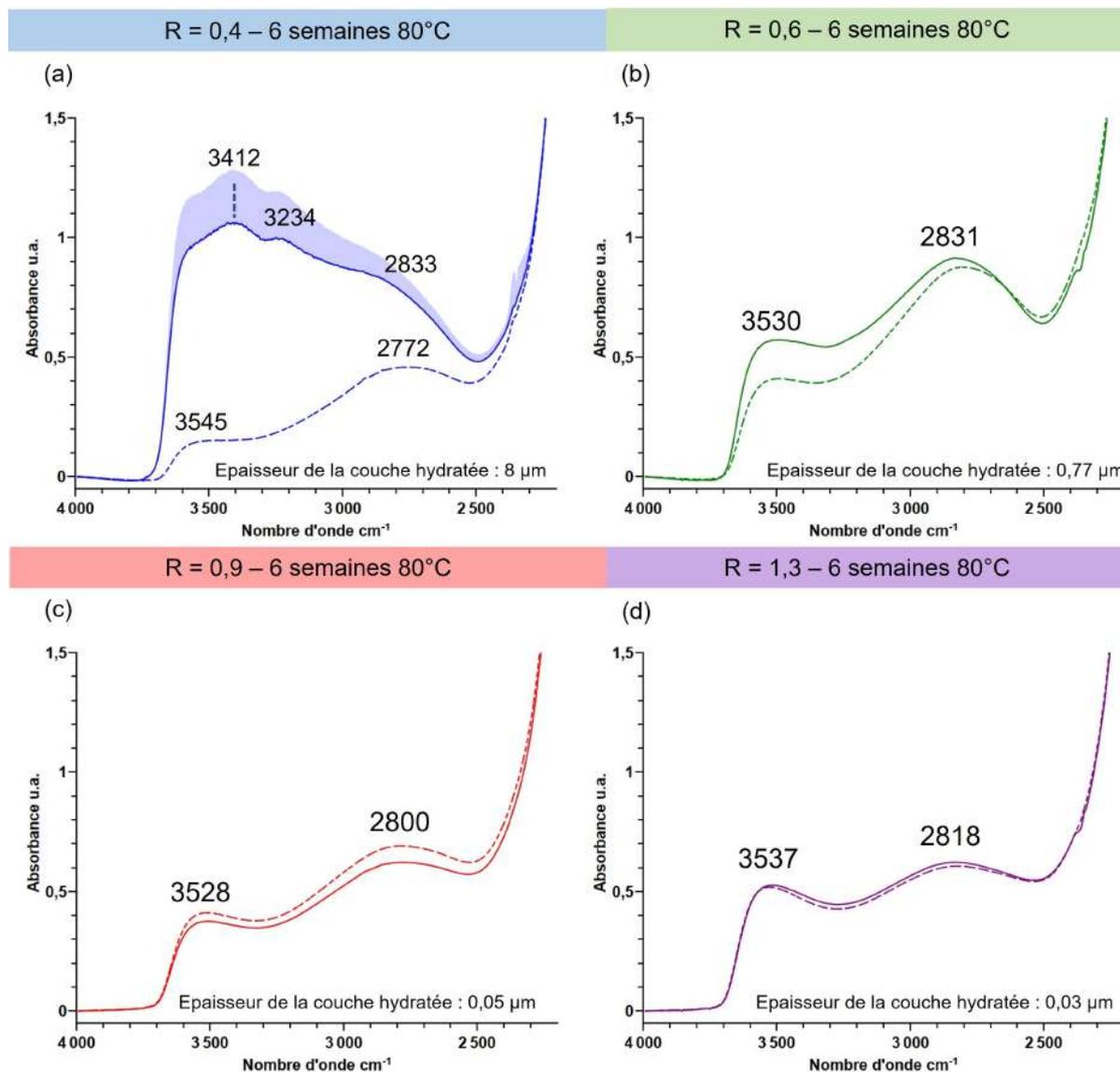


FIGURE 2.12 : Spectres FTIR à transmission des verres après altération en milieu immergé à 80 °C pendant 6 semaines. a) La courbe en bleue transparente correspond aux variations mesurées lors des trois acquisitions.

est de 8 μm (composition $R = 0,4$ au bout de 6 semaines à 80 °C en milieu immergé) ce qui correspondrait à une altération "presque à cœur" de la poudre, si on fait l'hypothèse que poudre et coupon s'hydratent à la même vitesse. Nous voyons sur les thermogrammes que la perte de masse totale en eau augmente entre 6 semaines (figure 2.14-b) et 3 mois (figure 2.14-c) pour cette composition $R = 0,4$. Cela est donc cohérent et il est probable qu'à 3 mois, cette poudre est véritablement altérée jusqu'à cœur.

Les trois thermogrammes présentent une augmentation de perte de masse progressive en fonction du temps. Cependant, la différence de perte de masse est significative entre 2 et 6 semaines, surtout pour la composition $R = 0,4$. Nous remarquons que la composition $R = 1,3$ présente une perte de masse plus importante que la composition $R = 0,9$, surtout dans la région de la décomposition des carbonates *. Cela pourrait être cohérent avec les cinétiques de dissolution que nous avons vues précédemment. La composition $R = 1,3$ présentait des fractions dissoutes un peu plus grandes que la composition $R = 0,9$. Nous avons néanmoins vérifié qu'il

*Ces carbonates ont pu se former par réaction de la couche hydratée précipitée en surface, avec le CO_2 atmosphérique, pendant le stockage de la poudre.

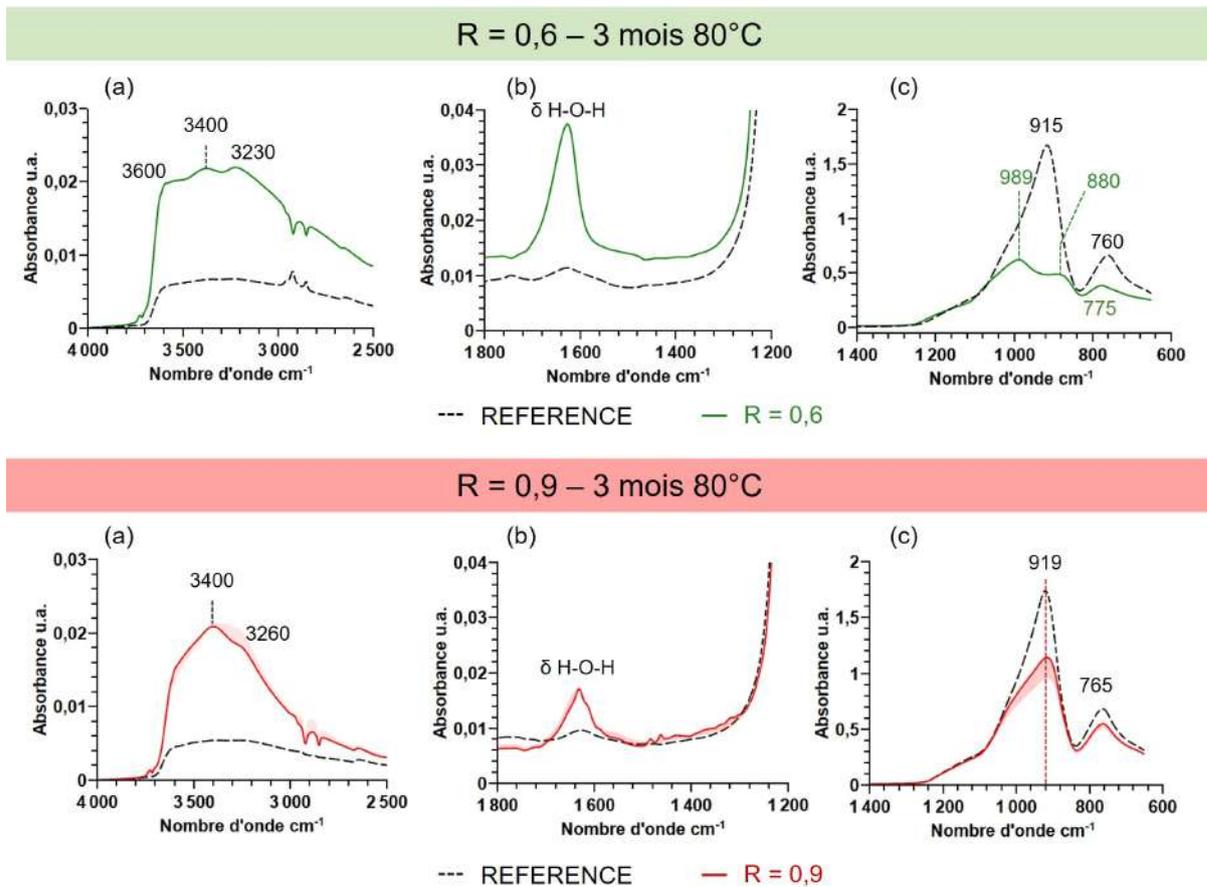


FIGURE 2.13 : Spectres FTIR-ATR des compositions R = 0,6 et R = 0,9 après altération à 80 °C pendant 6 semaines.

n'y a pas eu d'inversion entre ces deux compositions R = 0,9 et R = 1,3 par une analyse de composition par EDX. À l'exception de cette inversion observée, nous retrouvons la composition R = 0,4 comme étant la composition la moins durable de la série, suivie de R = 0,6 puis de R = 0,9 et R = 1,3.

La figure 2.15 répertorie les pertes de masses d'eau libre (entre 20-200°C) et d'eau liée (entre 200-600°C). Nous constatons que ces deux espèces progressent toutes les deux à la même vitesse dans cette série de verre. Nous en déduisons que l'eau libre ne serait pas seulement physisorbée à la surface des grains, mais qu'une grande partie serait présente au sein de la porosité du gel d'altération, lui-même en croissance au cours du temps.

Par ailleurs, la gamme de température du premier départ en eau (eau dite "libre") se situe entre 20 °C et 200 °C (au lieu des 150 °C choisis pour le milieu atmosphérique). Nous voyons qu'il est nécessaire de chauffer plus fort afin de faire partir cette première eau dite "libre". Nous en déduisons, via l'équation de Kelvin*, que cette eau porale est peut-être piégée dans une couche hydratée de porosité petite.

La figure 2.15 montre aussi que l'hydratation progresse finalement de façon linéaire pour les deux compositions incongruentes R = 0,4 et R = 0,6. Le coefficient de régression pour R = 0,6 est notamment très proche de 1. Cette linéarité montre bien que l'hydratation du verre est contrôlée par l'hydrolyse du réseau silicaté. La vitesse de l'hydrolyse est constante et donc

* $\ln\left(\frac{P_g}{P_{sat}}\right) = \frac{2\gamma V}{rRT}$, avec P_g la pression de vapeur saturante pour une interface de courbure r , P_{sat} la pression de vapeur saturante pour une interface plane, γ la tension de surface, V le volume molaire, r le rayon de courbure moyen de l'interface liquide-vapeur, R la constante des gaz parfait, T la température.

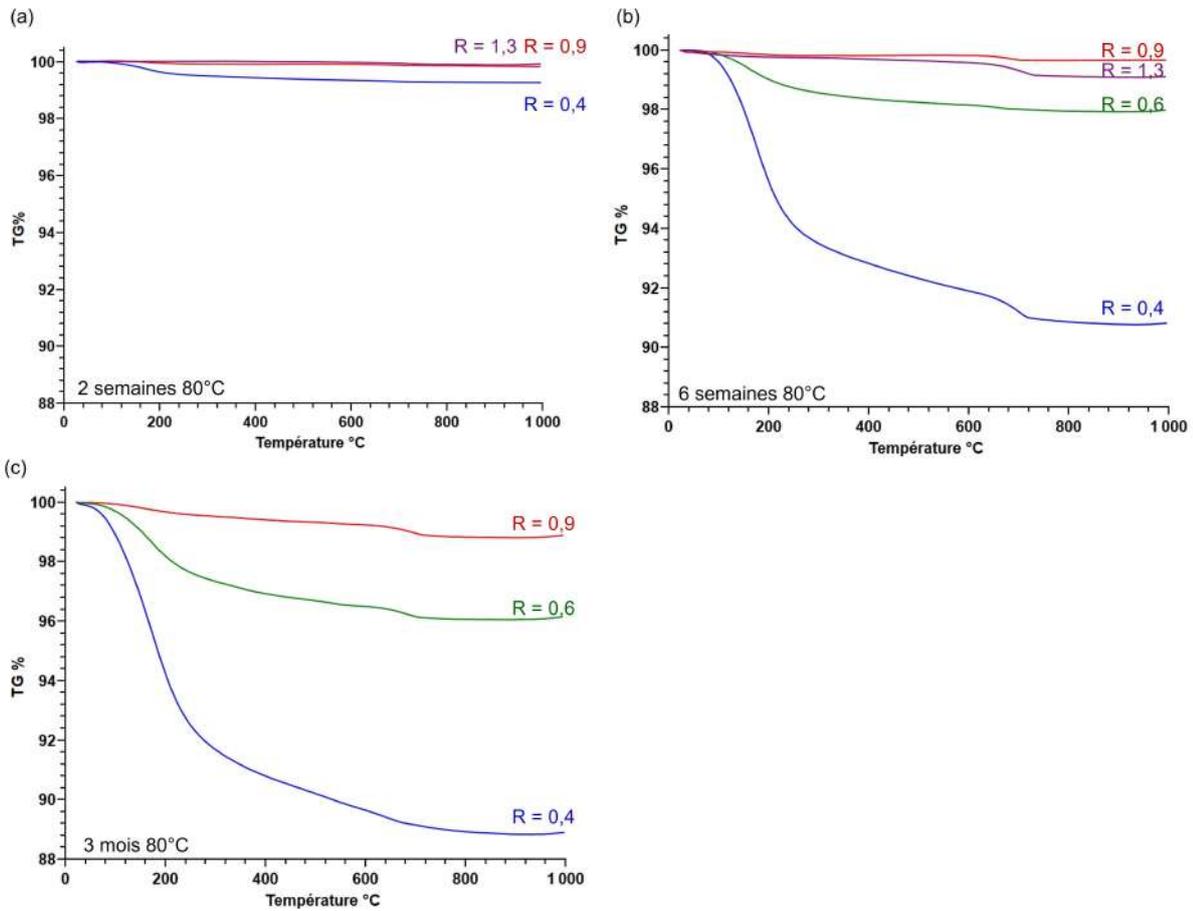


FIGURE 2.14 : Thermogrammes des poudres de verre de la série R après altération en milieu immergé à 80 °C et (a) 2 semaines, (b) 6 semaines, (c) 3 mois.

l'avancement est linéaire avec le temps. Cela montre aussi qu'il n'y a pas vraiment de phénomène de passivation à l'œuvre pour ces deux poudres.

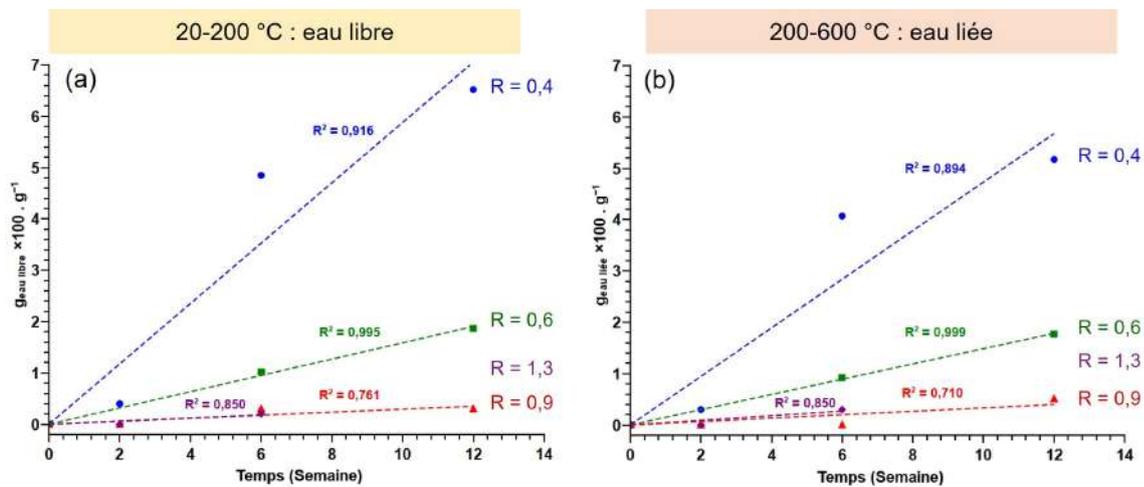


FIGURE 2.15 : Thermogrammes des pertes de masse d'eau des poudres altérées en milieu immergé à 80 °C durant 2 semaines, 6 semaines et 3 mois : (a) perte de masse d'eau libre (20-200 °C) (b) perte de masse d'eau liée (200-600 °C).

Concernant la région de décomposition des carbonates entre 600 et 800 °C, quelques pertes

sont visibles dans cette zone, en particulier sur les thermogrammes 2.14-b et -c. Les ATG n'ont pas été toutes réalisées en même temps. Pour les expériences avec 2 semaines d'altération, la composition R = 0,4 a été analysées le jour même tandis que les compositions R = 0,9 et R = 1,3 ont été analysées 3 ans plus tard. Pour les expériences avec 6 semaines d'altération, les compositions R = 0,4 et R = 1,3 ont été analysées 9 jours après, la composition R = 0,6 a été analysée 1 jour après, la composition R = 0,9 a été analysée 1 an après la fin du vieillissement. Pour les 3 mois d'altération, les compositions R = 0,4 , R = 0,9 et R = 1,3 ont été analysées dans les jours qui ont suivi la fin du vieillissement. Il est donc possible que des carbonates aient eu le temps de se former à la surface des grains au contact de l'atmosphère. En comparant avec les profils au ToF-SIMS, nous avons vu qu'une partie des K^+ et des Ca^+ est piégée au sein de la couche hydratée. Ainsi, des carbonates de potassium ou de calcium auraient pu se former à la surface. Cependant, la DRX n'a pas été réalisée sur ces poudres, donc nous ne pourrions pas confirmer cette hypothèse.

Sur le thermogramme ATG 2.14, les pertes de masse des différentes compositions sont cohérentes par rapport à l'ordre de la durabilité chimique qui a pu être établi précédemment pour les coupons altérés. La composition R = 0,4 est celle qui est la moins stable, suivie de R = 0,6 et enfin de R = 0,9 et R = 1,3 qui sont les plus durables. Alors que nous avons toujours constaté que la composition R = 1,3 semblait être plus durable que la composition R = 0,9, ce thermogramme montre que la composition R = 1,3 présente une plus grande perte de masse en carbonate que la composition R = 0,9. La perte de masse dans cette région pourrait s'expliquer par le fait que R = 1,3 présente la plus forte teneur en Ca de la série et qu'à la fin de l'altération en milieu immergé, $CaCO_3$ aurait précipité à la surface.

2.6 Bilan intermédiaire

Les analyses des verres altérés en milieu immergé à 80 °C pendant quelques semaines fournissent un classement de la durabilité chimique de ces verres. Les compositions R = 0,4 et R = 0,6 sont peu durables (départ en solution rapide du Si), tandis que les compositions R = 0,9 et R = 1,3 sont très durables, dans le sens où elles se dissolvent très lentement.

Les cinétiques de dissolution ont révélé le caractère incongruent des compositions R = 0,4 et R = 0,6 et le caractère congruent des compositions R = 0,9 et R = 1,3. De plus, la composition R = 0,4 montre un caractère presque "soluble", avec une dissolution rapide de toutes les espèces du verre, y compris de Si. Les analyses par FTIR-ATR ont permis d'étudier la structure du gel d'altération pour ces deux compositions R = 0,4 (après 2 semaines d'altération) et R = 0,6 (après 3 mois d'altération). Elles ne montrent pas de repolymérisation marquée du réseau du gel, en cohérence avec la faible, voire l'absence de chute de vitesse (les cinétiques de dissolution montrent une faible chute de vitesse et les cinétiques d'hydratation des poudres par ATG ne montrent pas de chute de vitesse). En effet, ces spectres sont très éloignés du spectre typique de la silice amorphe et montrent un maintien de la dépolymérisation au sein du réseau et la solvatisation des alcalins (maintien et déplacement à haute fréquence de l'élongation des liaisons Si – ONP, maintien voire diminution des élongations symétrique et asymétrique des liaisons Si-O-Si).

L'impact de la proportion relative des alcalino-terreux est donc très fort sur la durabilité chimique de cette série de verres. Nous interprétons ce résultat en supposant que la répartition entre alcalins et alcalino-terreux n'est pas homogène au sein de ces verres. Dès le rapport R = 0,6, les alcalino-terreux sont suffisamment présents pour limiter la lixiviation des alcalins, pourtant encore majoritaires dans la composition. Dans notre interprétation, cela pourrait être dû à la formation de zones plus polymérisées dans le réseau silicaté (bien visible en Raman) et à la prépondérance des alcalino-terreux dans les zones plus dépolymérisées.

Enfin, la couche d'altération montre une certaine porosité que nous avons remarquée par ATG. Le départ de l'eau libre vers 200 °C et son augmentation parallèle à celle de l'eau liée nous laissent penser que cette eau libre serait en bonne partie confinée dans des pores de la couche hydratée. Cela est cohérent avec les connaissances sur la dissolution en milieu immergé pour les verres à dissolution non-congruente, qui conduit à formation d'un gel poreux.

3 Altération en milieu atmosphérique à 80°C et 80%RH

Cette partie présente les résultats obtenus après deux semaines d'altération en milieu atmosphérique à 80 °C et 80%RH. La température accélère fortement la cinétique d'altération [106] et permet de se faire rapidement une idée du comportement chimique des quatre compositions de verres de la série R.

Des clichés révélant l'état de surface des coupons ont été réalisés par microscopie optique et MEB, ainsi que des analyses structurales de la couche hydratée par spectroscopie vibrationnelle (Raman, FTIR-TR). Selon l'épaisseur de la couche hydratée, celle-ci est mesurée soit par MEB-BSE, soit par ToF-SIMS. Enfin, des poudres ont également été mises en altération dans les mêmes conditions, permettant de suivre le taux d'hydratation par ATG, voire de le quantifier si les poudres ont été altérées jusqu'au cœur des grains de verre.

3.1 État de surface

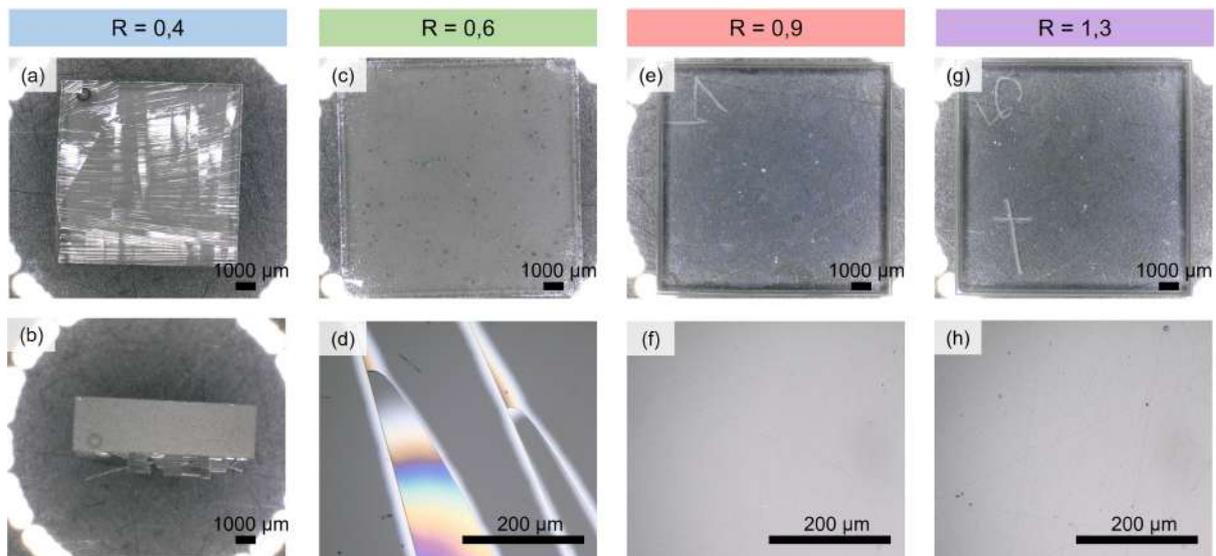


FIGURE 3.1 : Clichés au microscope optique des verres de la série R après altération durant 2 semaines à 80°C et 80 % HR.

Quelques heures après la sortie de l'enceinte climatique, le verre R = 0,4 présente des lamelles visibles à l'œil nu et qui se sont décollées de la surface. La composition R = 0,6 présente quelques fractures principalement situées sur les bords du coupon. Contrairement à la composition R = 0,4, ces fractures n'ont pas conduit au détachement de lamelles (figure 3.1-c et -d). Quant aux compositions R = 0,9 et R = 1,3, les deux coupons ne semblent pas présenter le moindre changement après altération.

Ces états de surface rejoignent les résultats obtenus sur le verre sodique au chapitre 3 : les sels ne se forment pas à la surface au cours du vieillissement, car le CO₂ ne se dissout pas dans le film d'eau à 80 °C[†]. Par analogie avec ce qui a été mis en évidence dans le chapitre 3 à 80

[†]Chapitre 3, paragraphe 2.1.1

°C, il semble donc que la réaction de lixiviation a bien lieu, mais les Na^+ et les OH^- restent au sein de la couche hydratée. En parallèle, la réaction d'hydrolyse est favorisée et entraîne la dépolymérisation du réseau silicaté.

3.2 Épaisseur de la couche hydratée

Dans cette partie, les compositions $R = 0,4$ et $R = 0,6$ présentent des lamelles qui se détachent totalement ou partiellement de la surface. Leur épaisseur suivant la tranche a donc pu être mesurée directement au MEB. L'épaisseur des couches hydratées des compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ a été mesurée par TOF-SIMS à partir des profils de concentration. Les valeurs des épaisseurs sont consignées dans le tableau 3.1. La différence entre ces épaisseurs est très marquée, de l'ordre d'un facteur 1000 entre la composition la moins durable ($R = 0,4$) et la plus durable ($R = 1,3$).

TABLEAU 3.1 : Épaisseurs des couches hydratées mesurées par MEB ou ToF-SIMS des verres de la série R après altération durant 2 semaines à 80°C et 80 % HR.

Composition	Technique	Épaisseur
R = 0,4	MEB	37-56 ±0,5 µm
R = 0,6	MEB	5 ±0,5 µm
R = 0,9	ToF-SIMS	0,05 ±0,03 µm
R = 1,3	ToF-SIMS	0,025 ±0,03 µm

3.2.1 Étude par MEB pour les compositions $R = 0,4$ et $R = 0,6$

Les épaisseurs des lamelles pour la composition $R = 0,4$ sont assez grandes et sont analysées par MEB. Tout comme la composition sodique étudiée aux chapitres 3 et 5, les vieillissements à 80 °C, 80% HR durant 2 semaines ont été réalisés deux fois pour la composition $R = 0,4$ (le premier en 2022 et le second en 2024) d'où les deux valeurs données dans le tableau et les deux colonnes d'images sur la figure 3.2. Le vieillissement de 2024 montre une couche d'altération moins épaisse que celle de 2022 (37 contre 56 µm) comme cela a été observé aussi pour le verre sodique. Pour ces deux expériences, des sels (1 à $10 \pm 0,5$ µm) sont également visibles à la surface et ont pu se former entre la fin du vieillissement et l'observation au MEB. Concernant la composition $R = 0,6$; par effet du vide dans l'enceinte du MEB, les lamelles se sont détachées de la surface et nous estimons que la couche hydratée mesure $5 \pm 0,5$ µm. Les sels sont très peu visibles à la surface de ces lamelles. Nous estimons qu'elles font $10 \pm 0,5$ µm de dimensions d'après la figure 3.2-f.

Pour le vieillissement de 2022, il a été possible de déterminer la composition des lamelles pour le verre $R = 0,4$ par EDX en utilisant le logiciel de quantification STRATAGEM. Les résultats sont consignés dans le tableau 3.2.

TABLEAU 3.2 : Composition de la couche hydratée de la composition $R = 0,4$ après altération durant 14 jours à 80°C et 80 % HR en 2022.

	% atomique						O_{mes}	O_{calc}	% _{mass} *TH
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca			
RÉFÉRENCE	7,6	0,4	0,3	25,3	5,0	1,9	59,6	-	-
Sur la lamelle	7,6	0,5	0,4	20,4	2,1	2,0	64,9	49,9	13,0
Sous la lamelle	7,8	0,5	0,4	24,6	5,1	2,4	59,1	59,3	0,0

À la surface de la lamelle, le taux d'hydratation est de 13 % massique, correspondant à 34 % molaire. Corrélativement, les teneurs dans tous les autres oxydes sont plus basses que les

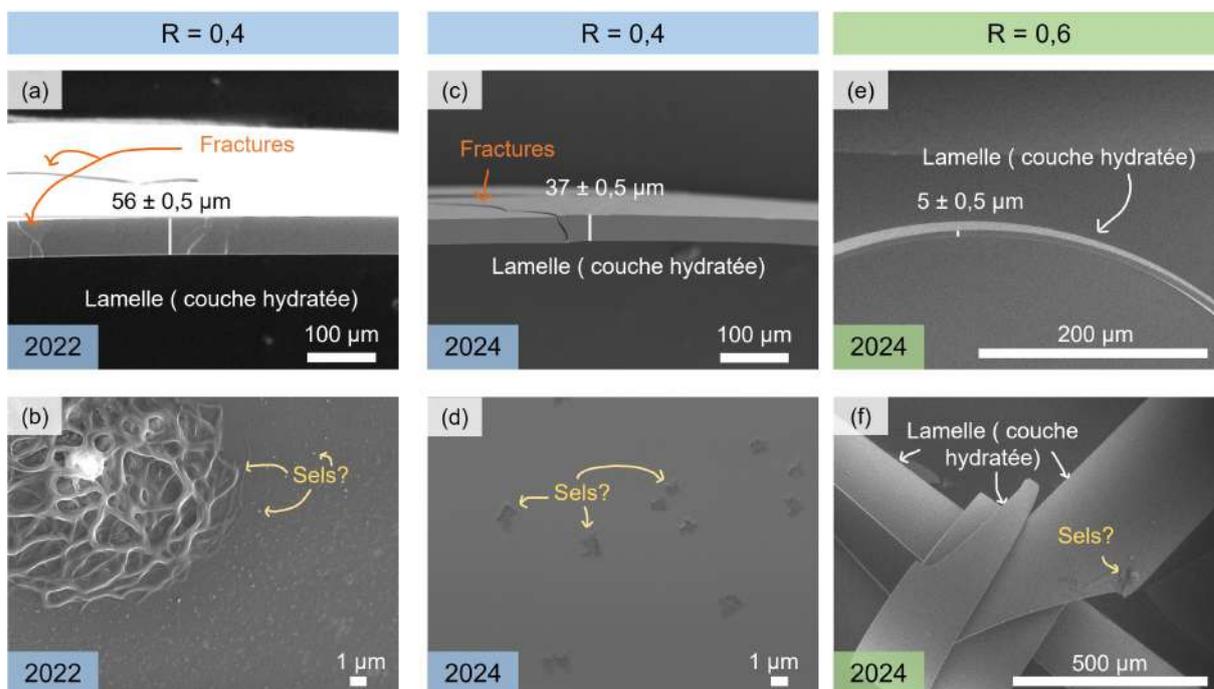


FIGURE 3.2 : Clichés MEB en mode SE des lamelles des compositions $R = 0,4$ de 2022 (a et b) et 2024 (c et d) et $R = 0,6$ (e et f) après altération durant 14 jours à 80°C et 80 % HR.

TABLEAU 3.3 : Composition en % massique et molaire de la couche hydratée de la composition $R = 0,4$ après altération durant 2 semaines à 80°C et 80 % HR en 2022.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
% _{mass}	RÉFÉRENCE	71,3	0,8	0,8	5,0	11,0	11,0	-
% _{mol}		74,3	0,5	1,2	5,6	11,0	7,3	-
% _{mass}	Sur la lamelle	59,0	0,9	0,9	5,4	11,3	9,5	13,0
% _{mol}		46,5	0,4	0,4	4,6	8,6	4,8	34,0
% _{mass}	Sous la lamelle	69,0	1,1	1,0	6,3	11,3	11,3	0,0
% _{mol}		71,8	0,7	1,6	7,0	11,4	7,5	0,0

teneurs du verre de référence. Si on enlève les 34 % molaires en H₂O et qu'on ramène à 100, on constate que la teneur en SiO₂ a reculé de 3 points (71,2 au lieu de 74,3) tandis que les teneurs en CaO et Na₂O ont augmenté de 1,4 et 2 points respectivement. La teneur en K₂O n'a pas bougé. Nous en déduisons que la formation de la lamelle hydratée s'est accompagnée d'une certaine réorganisation chimique, très modérée, avec une légère augmentation des rapports Ca/Si et Na/Si à la surface où la mesure MEB-EDX est faite. Il est possible que le déplacement des ions Ca²⁺ et Na⁺ vers la surface révèle un début de formation de carbonates de calcium et sodium, qui forment peut-être la nature des sels observés sur les images 3.2-b,d. La formation de ces sels est particulièrement rapide, surtout pour les compositions les moins durables. En plus de la surface de la lamelle, indiquée par la dénomination *au-dessus* sur le tableau 3.3, la surface du verre située en dessous de cette lamelle a été analysée. La composition obtenue correspond au verre de référence avec encore une légère augmentation du rapport Ca/Si. Cela indique que toute la lamelle qui s'est détachée de la surface constitue la couche hydratée, au μm près qui représente le volume d'analyse en EDX dans les conditions de mesure.

3.2.2 Étude par ToF-SIMS pour les compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$

Après altération atmosphérique à 80 °C, les coupons des compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ ne présentent pas de fractures à la surface.

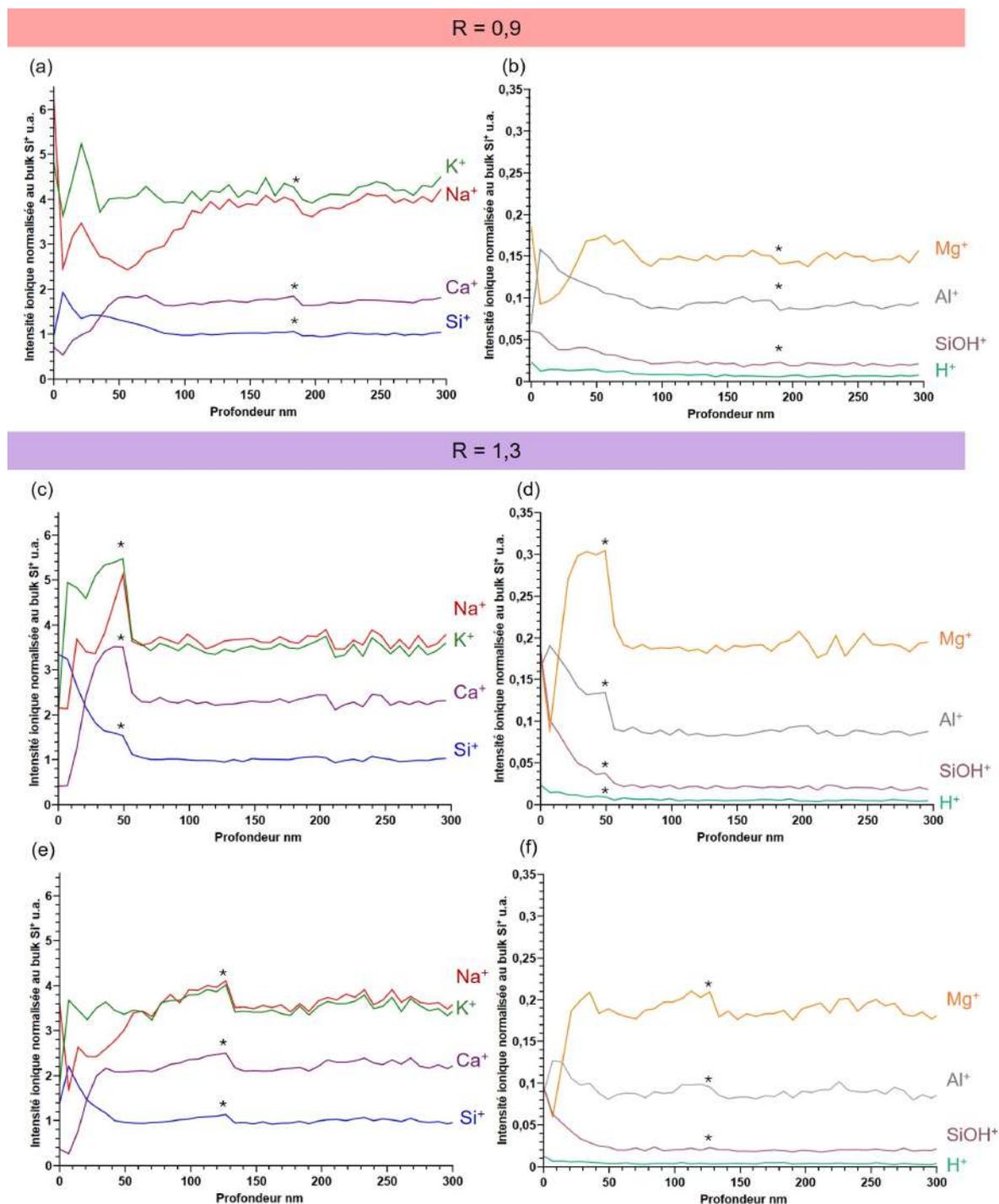


FIGURE 3.3 : Profils ToF-SIMS des verres $R = 0,9$ et $R = 1,3$ après altération de 2 semaines à 80°C et 80 % HR. Deux mesures ont été réalisées sur ces verres, seul un profil est présenté pour la composition $R = 0,9$ car le second était trop bruité. La composition $R = 1,3$ en présente deux car les deux profils sont différents à cause des effets de charge apparus lors de l'analyse. Ils sont indiqués par un * qui désignent des variations brusques d'intensité sur toutes les espèces ioniques.

Cela est une première preuve que ces deux compositions sont les plus durables chimiquement de la série. La détection de la présence d'une éventuelle couche hydratée et la mesure de son

épaisseur ont été réalisées par ToF-SIMS (comme figure 3.3). En exploitant la variation du rapport $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$, les épaisseurs des couches hydratées sont estimées à 50 nm \pm 30 nm et 25 nm \pm 30 nm pour R = 0,9 et R = 1,3 respectivement. Ces valeurs sont équivalentes aux épaisseurs modifiées en surface des verres sains de référence. Nous estimons donc que l'altération de ces deux verres a été négligeable, presque inexistante, pour ces conditions environnementales qui sont pourtant de loin les plus agressives dans le cas des deux autres compositions. Le contraste est ici extrême.

Les profils de concentration pour ces deux compositions sont assez similaires, à la différence d'épaisseur modifiée près. Les éléments les plus déplacés sont les ions Na^+ et dans une moindre mesure Ca^{2+} . Les ions Na^+ sont enrichis en extrême surface et légèrement appauvris dans la couche hydratée. Les ions Ca^{2+} semblent appauvris en surface, comme les ions Mg^{2+} , les profils sont trop courts et perturbés par les effets de charge pour conclure. Au contraire de ces trois éléments, les ions K^+ ne montrent pas de signe de migration vers la surface. Enfin, les éléments Si et Al sont assez clairement enrichis en surface.

3.3 Évolution structurale de la couche hydratée

Cette partie concerne l'étude structurale des lamelles formées sur les verres R = 0,4 et R = 0,6 par spectroscopie vibrationnelle Raman et FTIR-ATR.

3.3.1 Étude par spectroscopie Raman

Le mode étendu du Raman permet à la fois d'avoir accès au signal des groupes OH à haute fréquence (2500-4000 cm^{-1}) et aux bandes caractéristiques du réseau vitreux silicaté à basse fréquence 400-600 cm^{-1} et à 800-1200 cm^{-1} , comme présenté sur la figure 3.4.

À la fin de l'altération, nous avons vu des lamelles se détacher de la surface de la composition R = 0,4. Ces lamelles ont été prélevées de la surface du verre afin d'exclure tout signal provenant du verre lors de la mesure par Raman. La surface du verre située en dessous de ces lamelles a également été étudiée. Le spectre obtenu pour ce dernier correspond à celui du verre sain. Cela confirme les analyses de compositions par EDX présentées plus haut. La composition R = 0,6 a présenté des lamelles qui se sont détachées après avoir été observées au MEB. Cependant, l'analyse par Raman a été faite avant le MEB, lorsqu'aucune lamelle ne s'est détachée. Le verre situé en dessous des lamelles (encore non détachées) pour la composition R = 0,6 n'était pas accessible, nous admettons que sa structure correspond à celle du verre sain. Étant donné la résolution spatiale en profondeur au Raman avec l'objectif X100 (de l'ordre de 5 μm), et l'épaisseur de la lamelle pour ce verre (5 μm), nous pouvons considérer que le verre sain contribue en partie au spectre mesuré en surface. Ce problème, lié à la transparence du verre pour la longueur d'onde du laser (532 nm), est souvent limitant dans l'étude par Raman des couches d'altération.

Les spectres des lamelles montrent une structure du réseau silicaté bien différente de celle du verre sain. La large bande d'élongation des liaisons O-H vers 3000-3500 cm^{-1} est très intense. Son intensité est plus grande pour R = 0,4 que pour R = 0,6. À cause de la contribution du verre sain dans le spectre de R = 0,6, il est difficile de comparer les deux spectres et nous ne pouvons pas déduire de l'intensité de la bande OH, que le taux d'hydratation de R = 0,4 est plus élevé, de même pour la modification structurale du réseau.

Aux fréquences intermédiaires autour de 1100 cm^{-1} , nous voyons que pour le verre R = 0,4 l'intensité de la bande d'étirement des unités Q^{33} , à 1094 cm^{-1} , a diminué, contrairement à la bande des unités Q^{32} , à 1030 cm^{-1} , qui a augmenté par rapport au verre sain R = 0,4. Pour

*Voir la méthode au chapitre 2

la composition $R = 0,6$, cette bande liée aux unités Q^{32} est percevable mais reste de faible intensité, probablement à cause du mélange des contributions du verre hydraté (la lamelle) et du verre sain sous-jacent. Enfin, à basse fréquence, une bande caractéristique des vibrations de déformation de la liaison Si–O–Si à 660 cm^{-1} apparaît pour les verres $R = 0,4$ et $R = 0,6$. Cette bande fine est très similaire à la bande de déformation des liaisons Si–O–Si dans les pyroxènes (chaînes Q^2) comme l'augite ou le diopside, mais aussi dans la tobermorite (une phase C-S-H) et dans le talc (phyllosilicate magnésien). De ce fait, nous l'attribuons à la déformation des ponts Si–O–Si dans des chaînes Q^2 dissociées du reste du réseau. Cette attribution est cohérente avec l'apparition des bandes associées aux unités Q^2 à 901 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} . Sa présence est donc caractéristique d'une forte dépolymérisation, induite par la réaction d'hydrolyse du réseau silicaté.

Les deux compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ ne présentent pas de modifications structurales après altération à 80 °C , comme attendu car elles ne sont quasiment pas altérées.

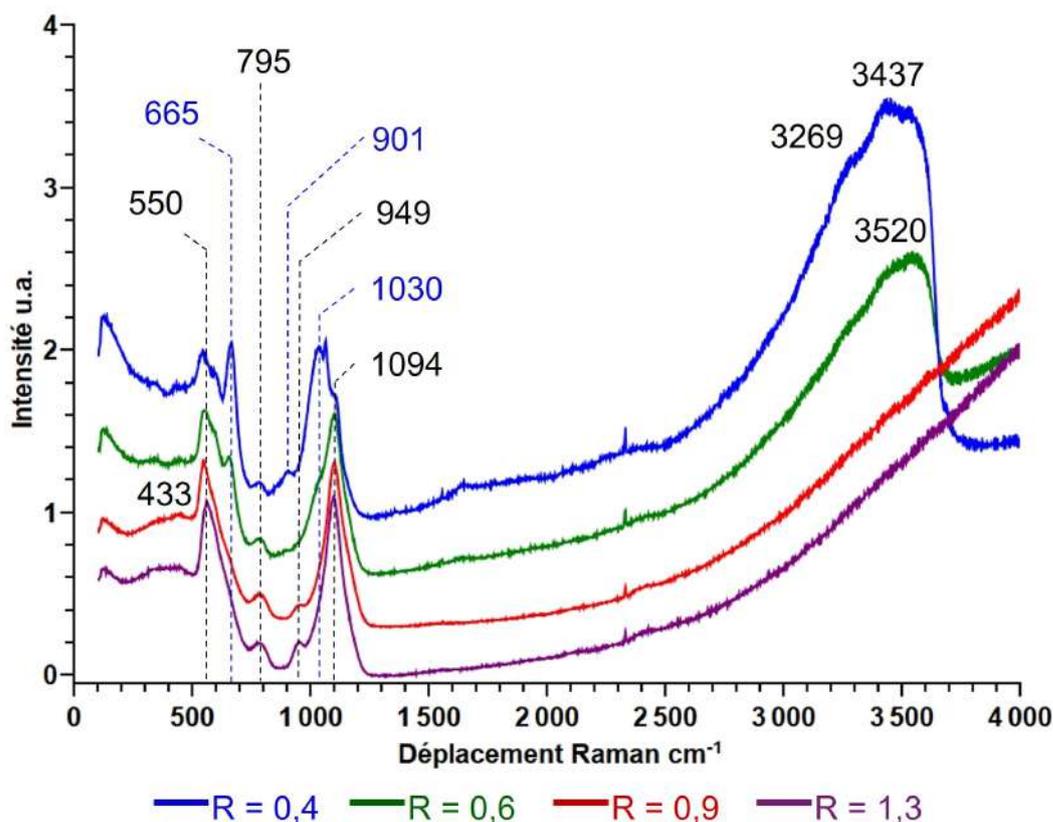


FIGURE 3.4 : Spectres Raman des verres de la série R après altération durant 2 semaines à 80 °C et 80% HR.

3.3.2 Étude par spectroscopie FTIR-TR

La figure 3.5 présente les résultats obtenus par FTIR-TR pour les compositions $R = 0,6$, $R = 0,9$ et $R = 1,3$. Les lamelles détachées de la composition $R = 0,4$ n'ont pas permis d'étudier cet échantillon. Les spectres d'absorbance des verres de référence et des verres altérés sont présentés dans la figure 3.5-a et -b respectivement. Après altération, les spectres des compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ n'ont pas changé par rapport aux spectres des références, contrairement à la composition $R = 0,6$ où une très large bande unifiant les deux bosses, initialement distinctes à 2800 et 3500 cm^{-1} , est visible. Cette bande est caractéristique d'une forte hydratation au sein du verre et comprend notamment une contribution fine vers 3400 cm^{-1} qu'on attribue à de l'eau moléculaire liée par liaison H à d'autres molécules d'eau [79], ainsi qu'une bande à 3570 cm^{-1} ,

pouvant être caractéristique de l'eau de solvatation des ions Na^+ [144].

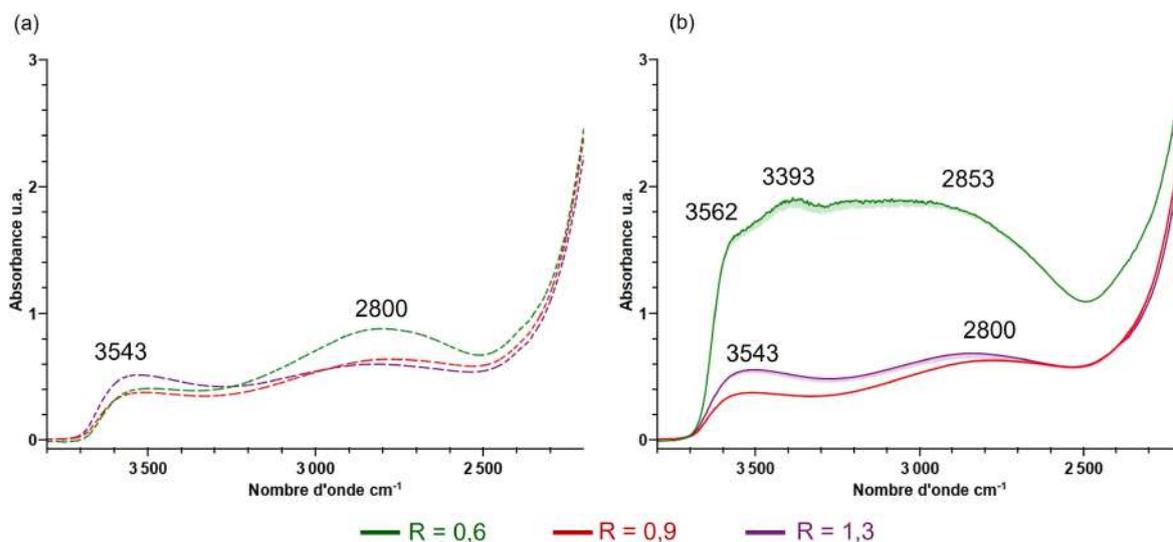


FIGURE 3.5 : Spectres FTIR en transmission des compositions $R = 0,6$, $R = 0,9$ et $R = 1,3$ après altération en milieu atmosphérique durant 2 semaines à 80°C et 80 % HR.

3.4 Quantification du taux d'hydratation

En parallèle de la quantification du taux d'hydratation sur les lamelles de la composition $R = 0,4$ par MEB-EDX, il est intéressant de mesurer le taux d'hydratation sur les poudres altérées par thermogravimétrie (figures 3.6-a et -b). Ces mesures ont été faites sur les deux vieillissements identiques menés en 2022 et en 2024. Les poudres ont une granulométrie contrôlée de 20 à 63 μm .

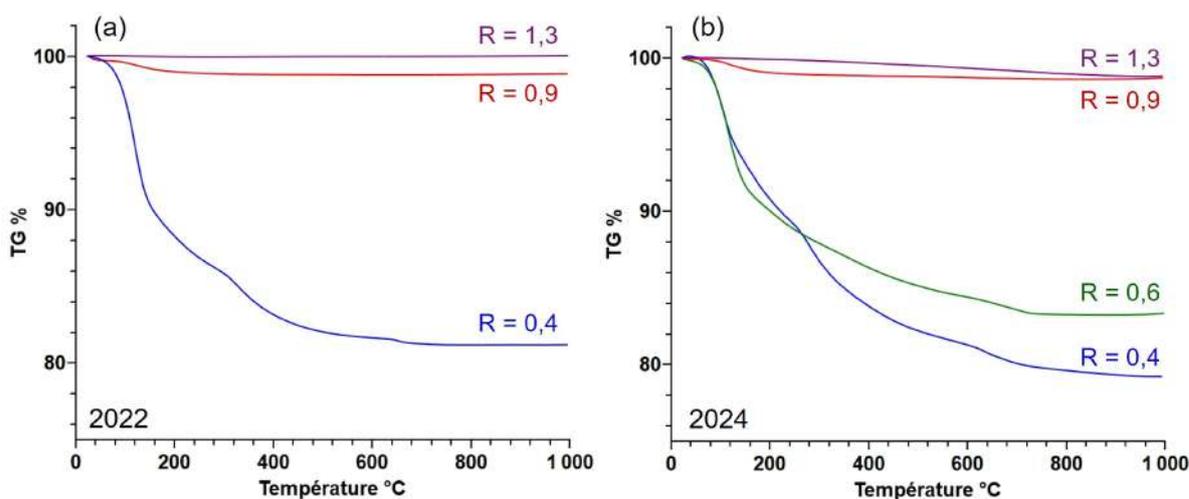


FIGURE 3.6 : Thermogrammes ATG des poudres de verres de la série R après altération en milieu atmosphérique durant 2 semaines à 80°C et 80 % HR. (a) Vieillissement réalisé en 2022. (b) Vieillissement réalisé en 2024.

Entre les deux vieillissements, l'ordre de la prise en masse d'eau entre les compositions est identique : la composition $R = 0,4$ reste la composition qui s'hydrate le plus. Par rapport aux épaisseurs que nous avons mesurées sur les coupons (37-56 μm), cette composition est la seule dont la poudre, du fait de sa granulométrie, peut être considérée comme entièrement altérée jusqu'au cœur des grains contrairement aux trois autres verres. Il est de ce fait possible

d'estimer sa teneur massique en eau liée qui est de 10,7 % en 2022 et 14,8 % en 2024 (soit 20,6 % et 27,9% en pourcentage molaire respectivement). Ces valeurs sont consignées dans le tableau 3.4, exprimées en % massique et % molaire.

TABLEAU 3.4 : Valeurs des différentes pertes de masse des poudres altérés en milieu atmosphérique durant 2 semaines à 80°C et 80 % HR pour la composition R = 0,4, exprimé en % massique pour le tableau du haut et en % molaire pour le tableau du bas.

	% _{mass} eau libre	% _{mass} eau liée	% _{mass} carbonate
2022 R = 0,4	12,0	10,7	0,49
2024 R = 0,4	8,7	14,8	2,1

	% _{mol} eau libre	% _{mol} eau liée	% _{mol} carbonate
2022 R = 0,4	23,0	20,6	1,0
2024 R = 0,4	16,3	27,9	1,6

Les mesures par ATG ont été réalisées quelques jours après la fin des vieillissements pour ces deux années. Nous ne comprenons pas bien pourquoi, pour la composition R = 0,4, la forme du thermogramme est légèrement différente entre les deux vieillissements. Chacun de ces thermogrammes présente une bosse dans la région 200-300 °C, que nous attribuons à la perte en eau de structure de phases hydratées plus ou moins définies ayant pu se former au sein de cette poudre. Cette bosse apparaît vers 300 °C dans la poudre de 2022 et vers 250 °C dans la poudre de 2024, ce qui traduirait une nature de phase différente. Par ailleurs, pour 2024, il y a un peu plus de perte de masse entre 600 °C et 800 °C, attribuée au CO₂ des carbonates. Une des raisons qui pourrait expliquer ces différences est que la poudre vieillie et mesurée en 2024 a pu s'altérer au préalable à température ambiante et à HR autour de 40-45 % dans l'armoire de stockage, pendant ces deux ans avant les expériences. Elle aurait ainsi contenu un peu plus de carbonates, et peut-être aussi un peu plus d'eau liée, dès avant le vieillissement.

Considérant la teneur en eau liée, les deux valeurs obtenues encadrent bien la valeur estimée par MEB-EDX (13 % massique en H₂O). Notons qu'on considère comme eau liée toute l'eau qui part entre 150 °C et 600 °C. Cette eau peut aussi bien être de l'eau moléculaire que des silanols. Dans une étude de la déshydratation de "verres liquides", des silicates sodiques très riches en eau, les auteurs ont montré, en couplant RMN et ATD-ATG, que l'eau moléculaire part jusque vers 400 °C, puis ensuite, il ne reste plus que des silanols [182]. La forme des thermogrammes obtenus dans notre cas, avec une perte graduelle marquée entre 150 °C et 400 °C et moins marquée ensuite, suggère que l'eau présente dans la couche d'altération est probablement majoritairement sous la forme d'eau moléculaire. Les spectres IR en transmission et les spectres Raman ne renseignent pas sur ce point. Une perspective d'étude complémentaire serait d'enregistrer les spectres en transmission dans le proche infra-rouge (NIR), où apparaît, vers 5000 cm⁻¹, une combinaison de modes de vibration spécifique de l'eau moléculaire [164].

3.5 Bilan intermédiaire

Ces expériences d'altération en milieu atmosphérique à 80 °C et 80% HR menées pour les verres de la série R montrent des modifications qui sont attribuables avant tout à la réaction d'hydrolyse des liaisons Si – O – Si. Celle-ci se manifeste par la dépolymérisation du réseau silicaté, bien visible sur les spectres Raman. La réaction acido-basique sur les ONP, et la solvatation des ions alcalins et alcalino-terreux a probablement lieu aussi, mais elle n'est pas manifeste car les alcalins et alcalino-terreux restent dans la couche hydratée. Cela confirme les observations faites au chapitre 3, partie 2, pour le verre de composition sodique. Comme expliqué au chapitre 3, ce comportement est attribué à la non-solubilité de CO₂ à cette température et à l'activation thermique et catalytique de l'hydrolyse.

La progression de l'eau vers l'intérieur du verre par hydrolyse est visiblement facilitée dans la composition $R = 0,4$ et l'est déjà moins pour $R = 0,6$. Pour les compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$, l'eau ne progresse quasiment pas dans le verre. Le contraste de comportement est ici extrêmement marqué. Le rapport alcalin/alcalino-terreux a donc un effet considérable sur l'altération du verre à cette température : lorsque ce rapport approche 1 (autant d'alcalins que d'alcalino-terreux dans la composition), le verre devient mille fois plus résistant à l'attaque hydrolytique à 80°C et 80 % HR.

4 Altération en milieu atmosphérique neutre à 35°C et 85%HR

Les coupons de l'ensemble des verres de la série R ont été contaminés à l'acide formique[†], et n'ont donc pas pu vieillir dans des conditions neutres lors de nos expériences. Heureusement, cette contamination n'a pas atteint les poudres. Nous présentons donc dans cette partie les résultats obtenus seulement pour les poudres à 1 mois, 3 mois, 6 mois et 14 mois d'altération à 35°C et 85% HR. Les échantillons ont été caractérisés par ATG afin d'évaluer les pertes de masse ainsi que par DRX pour identifier la nature des sels éventuellement présents.

4.1 Suivi de la perte de masse par ATG

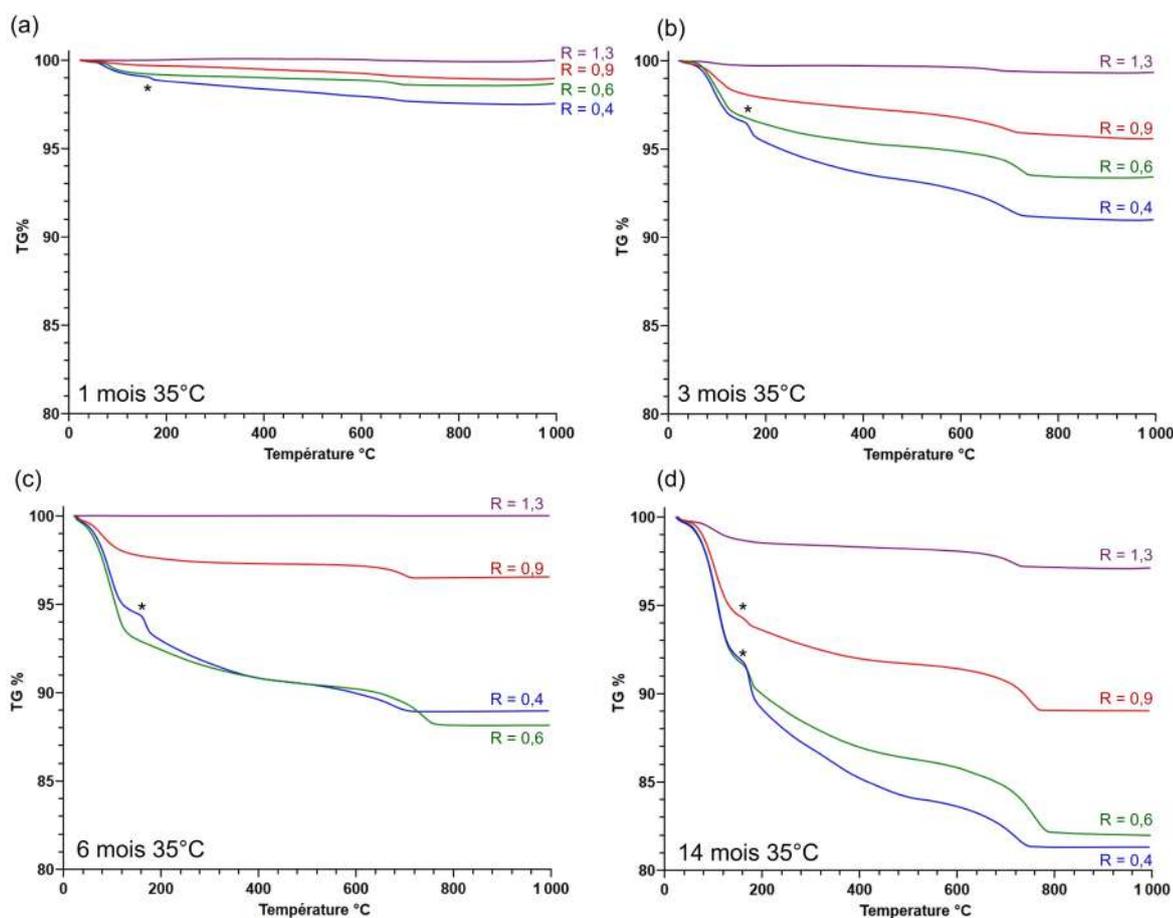


FIGURE 4.1 : Suivi cinétique par ATG de l'hydratation et de la carbonatation des poudres des verres de la série R en milieu atmosphérique neutre à 35°C et 85% HR durant plusieurs mois (2 à 14 mois au total).

La figure 4.1 présente les quatre thermogrammes réalisés à 1 mois, 3 mois, 6 mois et 14 mois d'altération pour les différents verres. Nous notons que l'hydratation est croissante pour toutes les compositions de cette série R. Les compositions R = 0,4 et R = 0,6 sont celles qui

[†]Voir Annexe

s'hydratent le plus par rapport aux deux autres compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$.

Au fur et à mesure du temps d'altération, un pic distinct vers 160-170 °C apparaît. Il est attribué à la perte d'eau structurale de la pirssonite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [183, 184]. Jusqu'à 6 mois, il est seulement présent pour la composition $R = 0,4$ avant d'apparaître au bout de 14 mois pour les compositions $R = 0,6$ et $R = 0,9$.

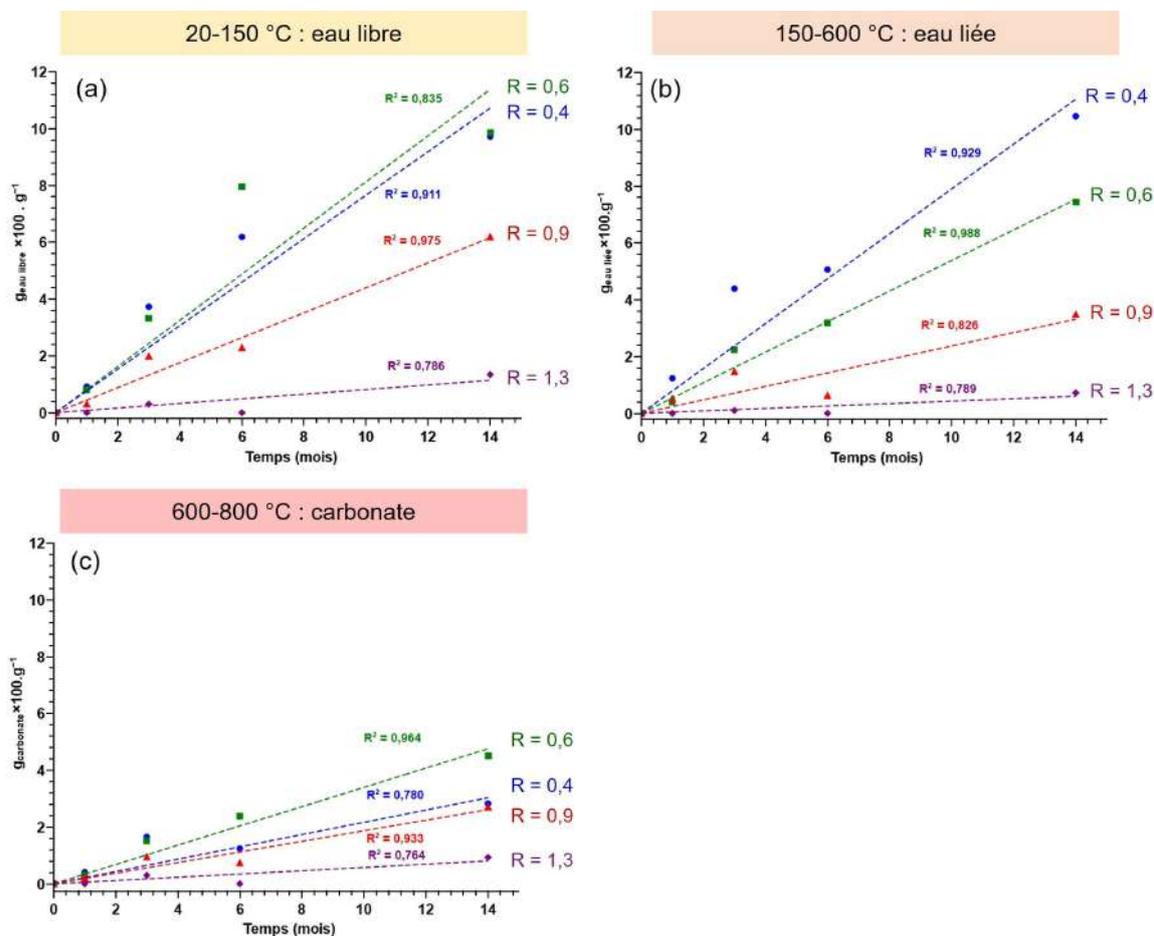


FIGURE 4.2 : Cinétique de l'hydratation et de la carbonatation des poudres de verres de la série R altérées en milieu atmosphérique neutre à 35 °C et 85% HR jusqu'à 14 mois. (a) Perte de masse d'eau libre en % massique (20-150°C); (b) Perte de masse d'eau liée en % massique (150-600°C); (c) Perte de masse des carbonates en % massique (600-800 °C).

En traçant les pertes de masse en eau en fonction du temps (figure 4.2-a, -b)*, nous constatons une progression linéaire de la formation d'eau liée (sauf pour la composition $R = 1,3$ qui ne donne presque pas lieu à la formation de cette eau). Pour l'eau libre, la linéarité n'est pas si évidente. La teneur en eau libre est probablement sensible à d'autres paramètres que juste le volume altéré : Nous pensons à l'humidité relative du laboratoire au moment de la mesure, à la rugosité et au caractère plus ou moins hygroscopique des sels formés dans ces poudres. Pour les carbonates, nous observons aussi une progression plutôt linéaire. Cette linéarité temporelle de la formation des produits d'altération est observée pour toutes les compositions (sauf pour $R = 1,3$ dont le faible niveau d'altération ne permet pas de juger).

Nous avons calculé la vitesse d'hydratation moyenne pour ces quatre compositions : $0,71 g_{\text{eau liée}} \cdot g^{-1} / \text{mois}$, $0,55 g_{\text{eau liée}} \cdot g^{-1} / \text{mois}$, $0,23 g_{\text{eau liée}} \cdot g^{-1} / \text{mois}$ et $0,06 g_{\text{eau liée}} \cdot g^{-1} / \text{mois}$ pour les

*Voir chapitre 2

compositions $R = 0,4$, $R = 0,6$, $R = 0,9$ et $R = 1,3$ respectivement. Nous voyons qu'à cette température de 35°C , l'impact du rapport R sur la durabilité est beaucoup plus progressif, comparativement à 80°C . Nous attribuons cela à la formation des carbonates en surface, qui ont pu atténuer les différences entre ces compositions en extrayant les modificateurs de la couche hydratée. Les effets de répartition inhomogène entre alcalins et alcalino-terreux se sont fait alors moins sentir.

4.2 Nature des sels suivie par DRX

Au bout de 14 mois, les poudres sont sorties définitivement de la boîte de vieillissement. Elles ont été caractérisées par DRX dans les jours qui ont suivi la fin de l'altération afin de déterminer la nature des sels présents en surface. Les diffractogrammes présentés sur la figure 4.3 montrent de nombreux pics fins.

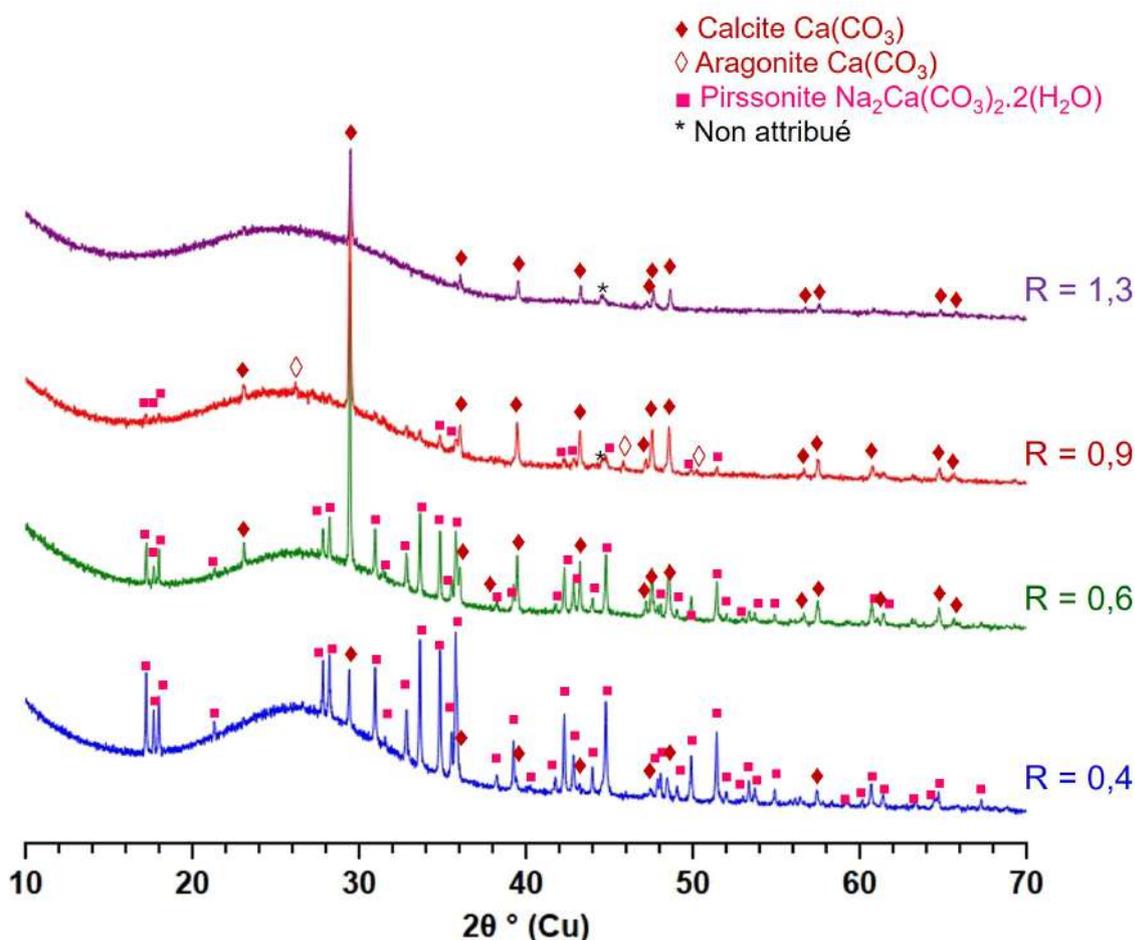


FIGURE 4.3 : Mise en évidence et identification par DRX de la nature des sels formés à la surface des poudres des verres de la série R altérées en milieu atmosphérique durant 14 mois à 35°C et 85% HR.

Nous identifions deux types de sels : les carbonates de calcium (calcite ou aragonite) et la pirssonite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. Ce dernier est apparent pour les compositions $R = 0,4$, $R = 0,6$ et $R = 0,9$, ce qui est cohérent avec le thermogramme au bout de 14 mois.

Pour $R = 1,3$, seule la calcite a pu être identifiée. Pour $R = 0,9$, en plus de la calcite, de l'aragonite en très faible quantité a été déterminée. L'aragonite est une forme cristalline cinétiquement favorisée de CaCO_3 . Elle a pu se former à partir des espèces Ca^{2+} et carbonates dissoutes dans le film d'eau, lors du séchage rapide des poudres.

TABLEAU 4.1 : Proportion relative de $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ et de $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ parmi ces quatre compositions. La quantification a été obtenue par la méthode Rietveld.

Composition	Calcite (%)	Pirssonite (%)	Aragonite (%)
	$\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
R = 0,4	6,9 ± 0,4	93,1 ± 1,7	
R = 0,6	39,0 ± 0,7	61,0 ± 1,4	
R = 0,9	66,2 ± 1,9	30,2 ± 1,9	3,6 ± 0,6
R = 1,3	100		

Nous avons pu quantifier les proportions relatives entre la calcite et la pirssonite au sein de cette série de compositions par affinement Rietveld réalisé avec le logiciel Fullprof par l'ingénieure de recherche Sylviane Chevreux de notre laboratoire (IRCP, PCMTH *, UMR 8247) (Tableau 4.1). Nous constatons qu'il y a une augmentation croissante de la concentration en calcite lorsque le rapport R augmente. Cette évolution est remarquablement linéaire, de 7 % (R = 0,4) jusqu'à 100 % (R = 1,3) comme nous pouvons le voir à la figure 4.4. Avec l'augmentation du rapport R, la teneur en CaO augmente dans le verre, ce qui favorise la formation de calcite relativement à la pirssonite.

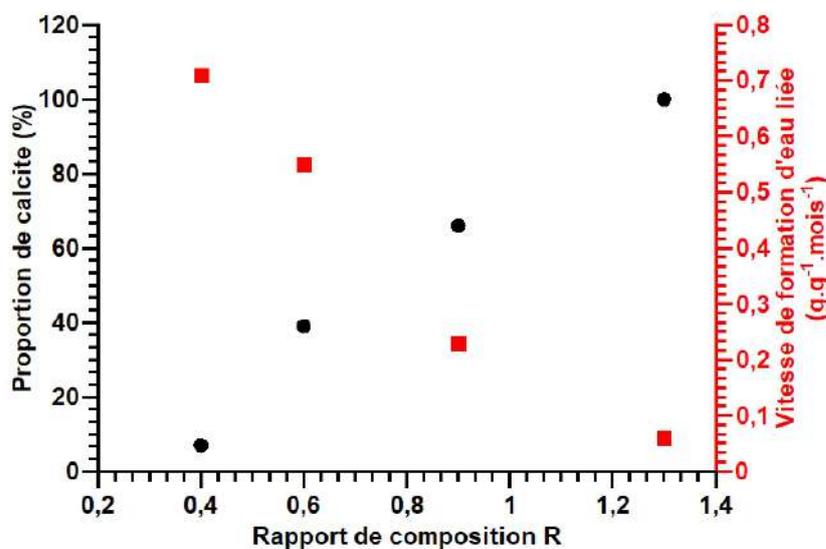


FIGURE 4.4 : Évolution de la formation des sels avec la vitesse de formation de l'eau liée.

Nous en retenons que les ions Ca^{2+} gouvernent les phénomènes de précipitation. Ils forment des carbonates moins solubles que les carbonates avec Na^+ . C'est donc normal qu'ils apparaissent à plus basse teneur en Ca dans le verre, comparativement aux carbonates avec Na qui ne se forment que pour les hautes teneurs en Na dans le verre (leur produit de solubilité est atteint dès les faibles teneurs en Ca lixiviés). Toutefois, il semble que leur formation empêche celle des carbonates contenant du sodium. Cela s'explique sans doute par le fait que leur formation maintient la concentration en ions CO_3^{2-} trop basse pour atteindre le produit de solubilité des carbonates contenant du sodium. Cette observation nous semble importante : une certaine quantité de CaO dans le verre permet d'empêcher la formation de carbonates sodiques très basiques en surface du verre, ce qui contribue certainement à ralentir l'altération. L'influence de CaO est linéaire avec le rapport R, car nous constatons que la vitesse de formation de l'eau

*Physique Chimie Matériaux Témoins de l'Histoire

liée diminue linéairement avec le rapport R (figure 4.4). Cette influence nous paraît donc due au changement de la nature des sels, qui est linéaire lui aussi.

4.3 Bilan intermédiaire

Les résultats obtenus par ATG et DRX pour l'altération des poudres de verre de la série R en milieu atmosphérique à 35 °C et 85% HR présentent le même classement que pour les altérations en milieu atmosphérique et immergé à 80 °C. Alors que la durabilité des verres en fonction de leur composition a montré, jusqu'à présent, un caractère fortement non linéaire (comportement stable ou bien instable), ici à 35 °C, elle varie de manière beaucoup plus régulière, voire même linéaire avec le rapport R (si on regarde la vitesse d'hydratation par formation d'eau liée). Ainsi, même la composition R = 0,9, pourtant qualifiée de verre stable lors de nos altérations atmosphériques à 80°C, est bien hydratée au bout de 14 mois. En revanche la composition R = 1,3 reste, quant à elle, faiblement hydratée même après 14 mois par rapport aux trois autres compositions. La composition joue sur la nature des sels formés à la surface comme le montre notre quantification par DRX. L'évolution de la nature des sels est régulière avec R, avec une augmentation linéaire de la proportion de calcite au détriment de la pirssonite quand R augmente. Cette augmentation entraîne probablement une diminution du pH du film d'eau en équilibre avec ces sels, linéaire elle aussi. La vitesse d'hydrolyse est donc ralentie, de façon régulière avec R. C'est ce que nous observons par le suivi ATG des poudres, et c'est donc à cela que nous attribuons le caractère quasi-linéaire de la diminution de la vitesse d'altération avec le rapport R, dans ces conditions d'altération en atmosphère neutre à 35°C et 85 %HR.

5 Altération en milieu atmosphérique acide à 35 °C et 85%HR

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus sur les coupons altérés de la série R en milieu atmosphérique acide à 35 °C et 85% HR durant 3 et 6 mois. Les raisons de la présence d'acide formique dans le milieu d'altération ont été présentées au chapitre 3.

5.1 État de surface

Les états de surface obtenus après altération en milieu atmosphérique sont présentés dans la figure 5.1. La première ligne d'images de microscopie optique correspond à 3 mois de vieillissement (figures 5.1-a, -b, -c, -d) et la seconde ligne à 6 mois (figures 5.1-e, -f, -g, -h).

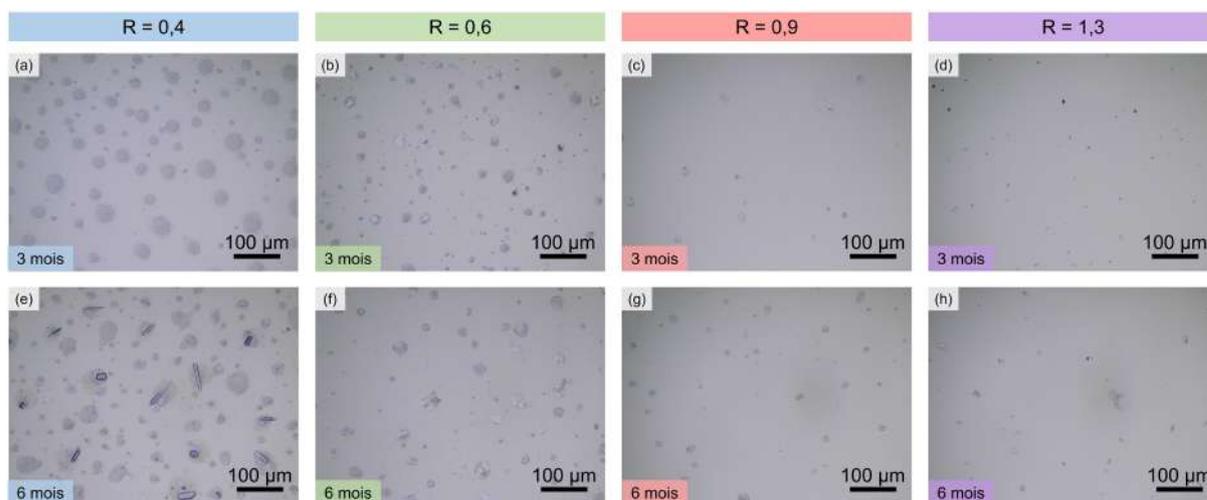


FIGURE 5.1 : Images obtenues par microscopie optique de la surface des coupons des verres de la série R après altération à 35 °C et 85%HR en milieu atmosphérique acide pendant 3 et 6 mois.

Après 3 mois d'altération à 35 °C et 85% HR, on observe des sels en surface des coupons qui sont de forme circulaire et de taille variant entre 5 et $45 \pm 0,5$ μm selon la composition du verre. La composition $R = 0,4$ présente les plus gros sels et la composition $R = 1,3$, les plus petits. Après 6 mois d'altération, la taille et leur quantité ont augmenté pour toutes les compositions, mais le verre $R = 0,4$ présente toujours les sels les plus gros et les verres $R = 1,3$ les plus petits. De plus, le verre $R = 0,4$ présente également des sels de forme aciculaire, au-dessus des sels de forme circulaire. Par ailleurs, les sels ont un aspect mouillé sur la surface de cet échantillon, indiquant leur nature déliquescente. D'après [83], le point de déliquescence des formiates de sodium est de 50-62 % HR et $>60\%$ pour les carbonates de sodium. L'humidité relative dans l'atmosphère du laboratoire est autour de 50%, il est probable que ces sels sont des formiates de sodium présents à la surface.

5.2 Évolution de la couche hydratée

5.2.1 Suivi par spectrométrie FTIR-ATR

Au bout de 6 mois d'altération à 35 °C et 85% HR, les spectres FTIR-ATR présentent de légères variations par rapport aux verres sains correspondants visibles sur la figure 5.2.

Dans la région des hautes fréquences, vers 2800-3600 cm^{-1} , correspondant aux groupes OH, nous observons une décroissance de l'absorbance de cette bande lorsque R augmente. Le verre R = 0,4 est la composition qui présente l'absorbance la plus forte, et donc vraisemblablement la couche hydratée la plus épaisse. Pour les trois autres compositions, les absorbances restent faibles par rapport aux références. Nous en déduisons que ces verres n'ont été que très faiblement hydratés lors de leur séjour de plusieurs mois à 35 °C en milieu atmosphérique humide acide.

La région des fréquences intermédiaires nous permet d'identifier certains sels. Les valeurs autour de 1360-1370 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} appartiennent au formiate de sodium [148, 185]. Les signaux entre 1600-1700 cm^{-1} pourraient plutôt correspondre à des hydrogénocarbonates (nahcolite ou trona) [101]. En suivant l'évolution de l'intensité de ces bandes en fonction des compositions, nous constatons qu'elles diminuent lorsque R augmente. Ceci est cohérent avec la diminution de la quantité de sels présents en surface des coupons altérés lorsque R augmente (figure 5.1).

Pour la région des basses fréquences, entre 600-1200 cm^{-1} , les bandes caractéristiques du réseau silicaté n'ont pas beaucoup changé par rapport à la référence, à l'exception du verre R = 0,4 qui semble présenter un début de deux bandes distinctes, se décalant légèrement vers les hautes fréquences.

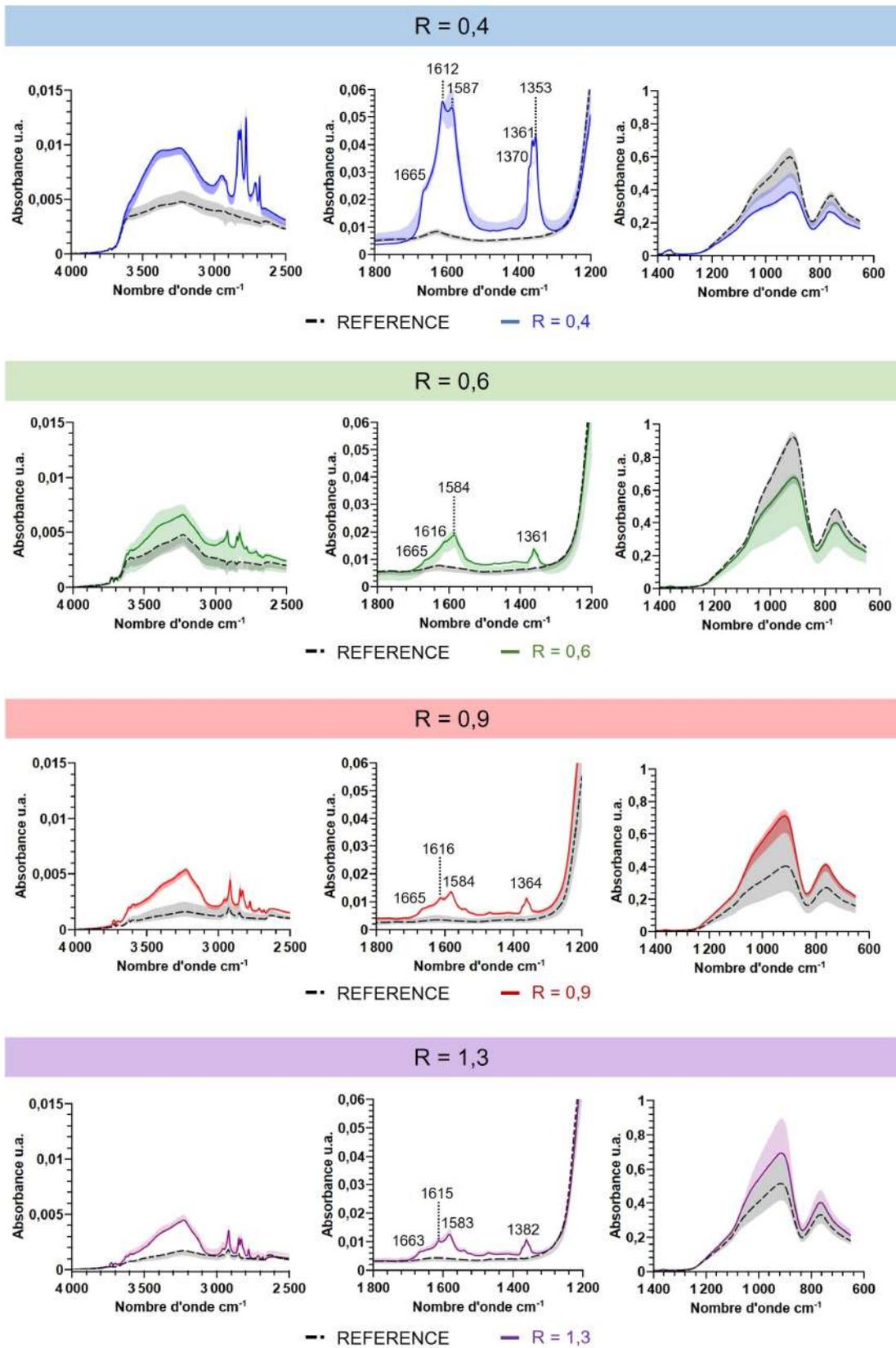


FIGURE 5.2 : Spectres FTIR-ATR des verres de la série R après altération en milieu atmosphérique acide à 35 °C et 85 % HR durant 6 mois. Pour comparaison les spectres des verres de référence non altérés sont également présentés (spectres noirs en pointillés).

5.2.2 Profils de concentrations et épaisseur de la couche hydratée par ToF-SIMS

En présence d'acide formique, il a été assez difficile de constater une évolution structurale de la couche hydratée pour cette série d'échantillons par FTIR-ATR. La spectrométrie vibrationnelle a surtout mis en évidence la présence de sels de formiate de sodium à la surface des coupons ainsi qu'une faible hydratation pour le verre $R = 0,4$.

Toutefois, les profils de concentration obtenus par ToF-SIMS sur les figures -5.3 et -5.4 montrent des variations significative en fonction des compositions.

Sur les profils présentés dans la figure 5.3, la composition $R = 0,4$ est celle qui a le plus évolué car elle présente des profils en S, suivie de la composition $R = 0,6$. La distinction entre les compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ est difficile à faire car leurs profils sont très ressemblants.

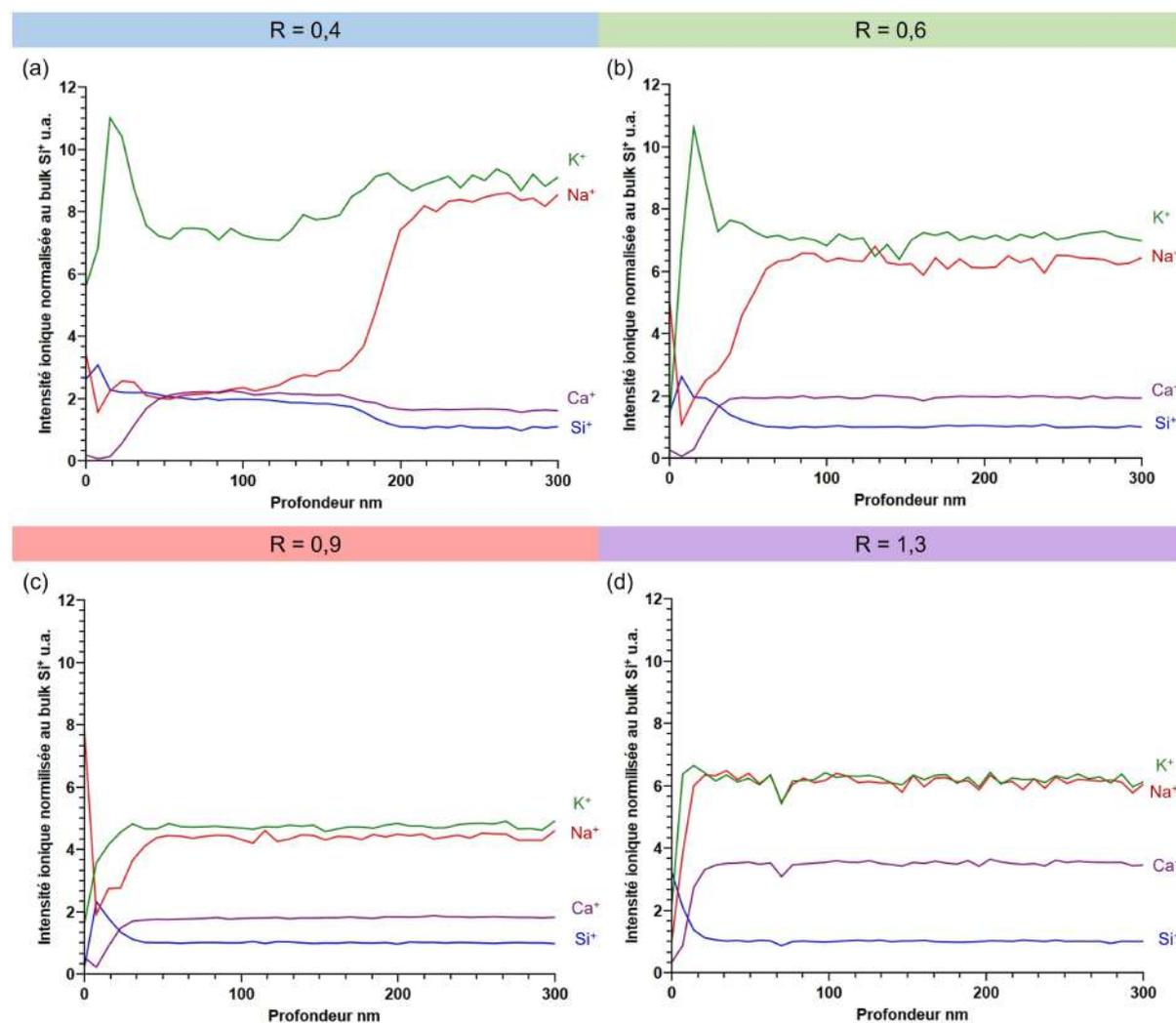


FIGURE 5.3 : Profils ToF-SIMS des verres de la série R après altération en milieu atmosphérique acide à 35 °C et 85 % HR durant 6 mois. Les éléments présentés sont Si^+ , K^+ , Na^+ et Ca^+ .

Pour les quatre compositions, Na^+ présente un enrichissement en extrême surface avant de s'appauvrir au niveau de la couche hydratée puis de remonter jusqu'au niveau du verre sain. Cette évolution est particulièrement visible pour le verre $R = 0,4$ qui présente une épaisseur de couche hydratée d'environ 180 ± 30 nm en considérant le rapport $\text{SiOH}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$.

Pour K^+ , nous observons encore un appauvrissement moins grand dans la couche hydratée

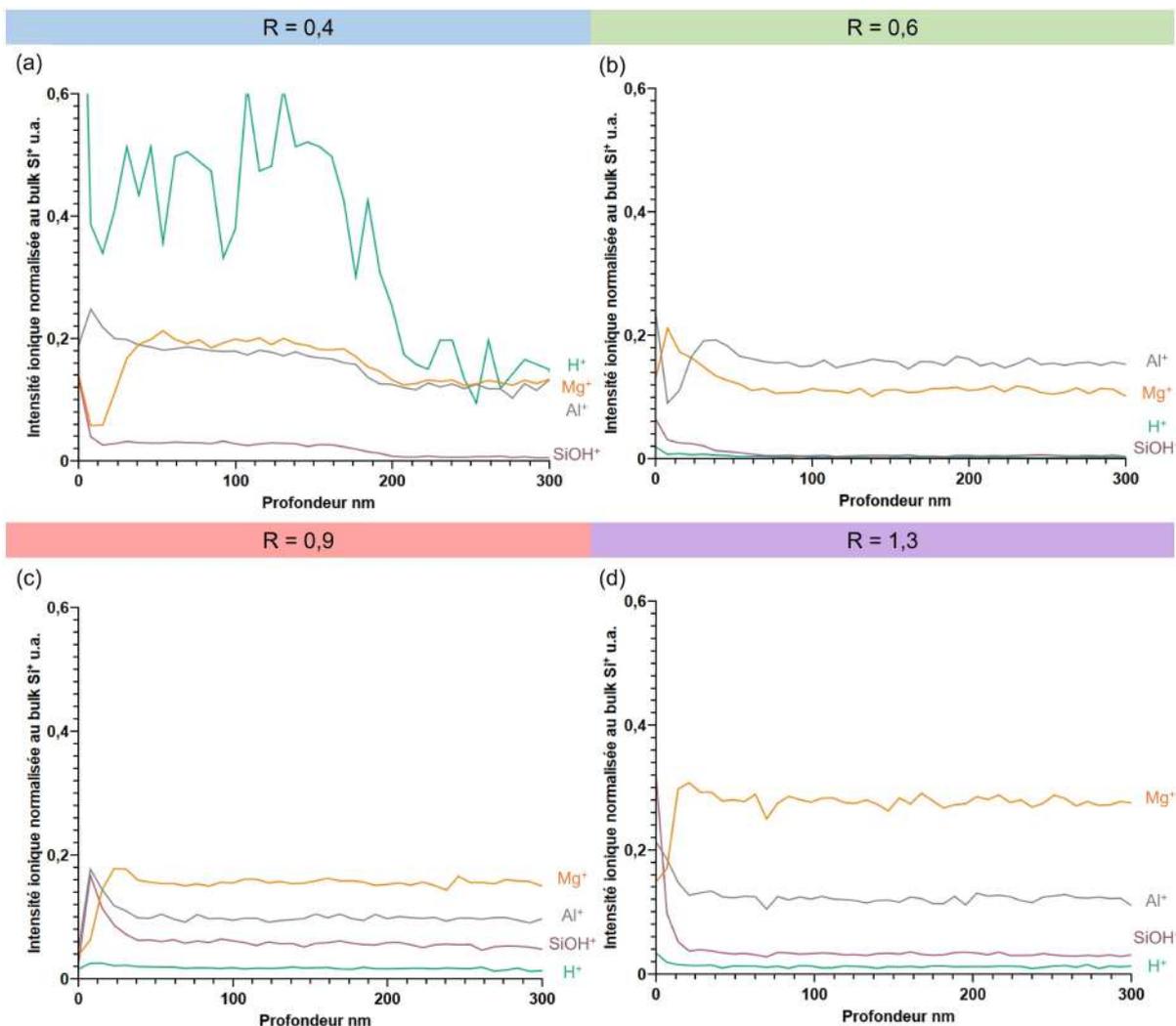


FIGURE 5.4 : Profils ToF-SIMS des verres de la série R après altération en milieu atmosphérique acide à 35 °C et 85 % HR durant 6 mois. Les éléments présentés sont H⁺, Al⁺, SiOH⁺ et Mg⁺.

du coupon R = 0,4, comparativement à Na⁺, et un décalage au niveau de la marche. Par rapport à Na⁺, K⁺ est moins lixivié vers la surface et est plus retenu au sein de la couche hydratée.

Concernant l'évolution de Ca²⁺ dans le profil de R = 0,4, nous constatons un appauvrissement en extrême surface, puis un enrichissement dans la couche hydratée par rapport au verre sain. Pour les trois autres verres, seul l'appauvrissement en extrême surface est visible, l'intensité ionique prenant ensuite une valeur égale à celle du verre sain.

Enfin, par rapport au verre sain, la couche hydratée présente un enrichissement en Si⁺ qui est particulièrement visible pour la composition R = 0,4 et beaucoup moins pour les trois autres compositions.

Pour les compositions R = 0,4 et R = 0,6, qui montrent une altération, la présence de ces différents pics d'enrichissement en extrême surface indique la formation de précipités en surface. Le verre hydraté présente trois régions : une région de précipités en extrême surface, la couche hydratée et le verre sain. Les Ca²⁺ ne se sont pas déplacés vers la surface et sont restés dans la couche hydratée. Ce phénomène est principalement visible pour la composition R = 0,4 où un enrichissement en Ca⁺ est marqué dans la couche hydratée. Cela est cohérent avec l'absence de bande vers 1450 cm⁻¹ attribuable à la calcite sur les spectres FTIR-ATR. L'appauvrissement

en Na^+ observé dans la pellicule hydratée peut confirmer la présence de formiates de sodium en surface. Les ions K^+ semblent quant à eux s'accumuler de façon uniforme en sub-surface.

Dans la couche hydratée, le léger enrichissement en Ca^+ lorsque les Na^+ et K^+ sont appauvris, indique que cet ion reste préférentiellement dans cette couche. C'est un profil que nous avons déjà vu au chapitre 3 : une atmosphère acide ne favorise pas la formation de carbonate de calcium et encourage probablement une condensation du réseau silicaté visible par le léger enrichissement en Si, Al et Ca.

Les profils de la figure 5.4 pour $R = 0,9$ et $R = 1,3$ sont similaires et indiquent que ces deux verres ne se sont quasiment pas altérés au cours de ces 6 mois en atmosphère acide à 35°C et 85 % HR.

5.3 Bilan intermédiaire

Pour cette série R de compositions, la composition $R = 0,4$ est celle qui montre l'altération la plus importante en milieu atmosphérique acide (présence d'acide formique) à 35°C et 85% HR, suivie de la composition $R = 0,6$. Les compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ sont difficiles à classer car ces verres ne se sont que très faiblement altérés. Nous pouvons tout de même confirmer que la présence d'acide formique ralentit la cinétique d'altération en milieu atmosphérique des verres comme nous l'avons vu au chapitre 3.

6 Conclusion

Ce chapitre où a été abordé à la fois l'effet de la composition des verres (rapport $R = \frac{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]}$) et l'effet de l'environnement d'altération (immergé, atmosphérique neutre et acide) a été difficile expérimentalement pour différentes raisons : la série d'échantillons plus ou moins complètes en fonction des expériences ; les vieillissements ne se sont pas déroulés "correctement" à cause de la présence d'acide formique. Au bout de six mois d'altération à 35°C et 85 % HR de notre série R complète, devant constituer l'expérience centrale de cette thèse... Nous nous sommes rendus compte que les coupons n'étaient presque pas altérés ! Toutefois, nous avons pu mener des observations intéressantes pour différentes conditions de vieillissement de nos verres. Ces observations permettent de mieux comprendre les relations entre effet de composition du verre et effet de paramètres tels que la température ou la présence de contaminant acide.

À 80 °C, les résultats des altérations en milieu immergé et en milieu atmosphérique montrent un effet de composition fortement non linéaire. En effet, les compositions $R = 0,4$ et $R = 0,6$ se dissolvent de façon non-congruente et la composition $R = 0,4$ a une dissolution très rapide. D'un autre côté, les compositions $R = 0,9$ et $R = 1,3$ se dissolvent de façon congruente et très lentement. En milieu atmosphérique, le verre $R = 0,4$ s'hydrate extrêmement rapidement, formant des lamelles épaisses de plusieurs dizaines de microns, tandis que le verre $R = 0,6$ s'hydrate dix fois moins vite, et que les deux autres compositions ne sont presque pas hydratées (figures 3.2 et 3.3). Le rapport R a donc un effet très marqué sur la durabilité chimique de nos verres, particulièrement autour des valeurs 0,4 - 0,6 ou une petite augmentation de la teneur relative en oxydes alcalino-terreux amène une forte amélioration de la durabilité. Nous avons proposé que cela pouvait être relié à une évolution de la distribution non homogène et différenciée des ions alcalins et alcalino-terreux dans le verre, et à la formation de plus en plus marquée avec le rapport R croissant de zones plus polymérisées au sein du réseau vitreux, en parallèle de zones plus dépolymérisées probablement enrichies en Ca. Cela provient des résultats expérimentaux structuraux où le déplacement de l'équilibre de disproportionation en faveur d'un enrichissement en Q^2 (zones fortement dépolymérisées) et en Q^4 (zones fortement polymérisées).

En milieu immergé à 80°C, les quatre compositions se divisent en deux catégories : les verres $R = 0,4$ et $R = 0,6$ se dissolvent de manière non congruente, tandis que les verres $R = 0,9$ et $R = 1,3$ se dissolvent de manière congruente. L'analyse thermique (ATG) a montré qu'une partie de l'eau libre est piégée dans la porosité au sein du gel d'altération. Il a fallu chauffer plus fort cette eau pour la libérer. Les compositions $R = 0,4$ et $R = 0,6$ semblent présenter un début de chute de vitesse d'altération, liée à la formation d'une couche passivante à la surface, car la baisse de la vitesse survient avant que la concentration en Si ait atteint le niveau de saturation de la silice amorphe dans le milieu aqueux environnant. Cependant, les spectres IR et Raman ne montrent pas de repolymérisation marquée du gel. Enfin, il faut noter que la composition $R = 1,3$ semble présenter une plus forte dissolution que $R = 0,9$. Il est possible que passé une certaine teneur en oxydes alcalino-terreux, CaO ne joue plus son rôle de stabilisant et fasse basculer le verre vers un caractère moins durable. Il serait intéressant d'étudier ce cas pour un verre de composition supérieure à $R = 1,3$.

Comme nous avons pu le voir pour le verre sodique au chapitre 3, le milieu atmosphérique à 80°C reste le milieu le plus agressif chimiquement également pour les verres de la série R. Les épaisseurs obtenues en milieu atmosphérique à 80 °C et 80 % HR sont en effet 6 fois plus grandes que celles du milieu immergé pour les compositions $R = 0,4$ et $R = 0,6$ (figure 6.1). Quant aux

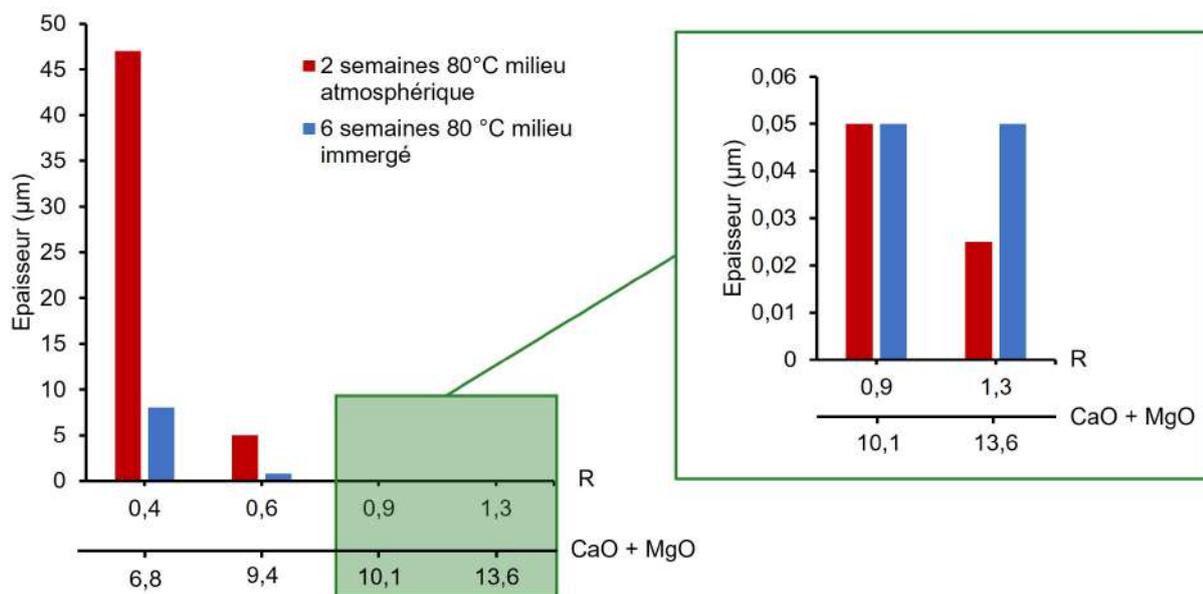


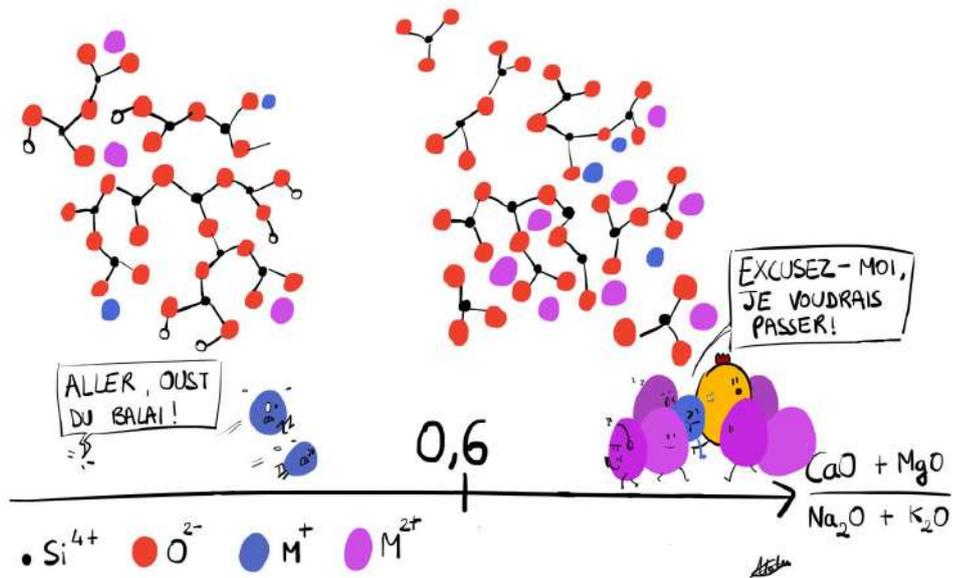
FIGURE 6.1 : Évolution des épaisseurs des couches hydratées en fonction des conditions d'altération (milieu immergé à 80 °C et milieu atmosphérique neutre à 80°C et 80% HR), du rapport $R = \frac{[CaO]+[MgO]}{[Na_2O]+[K_2O]}$ et de la teneur totale en oxydes alcalino-terreux $[CaO] + [MgO]$.

deux compositions les plus durables de la série, $R = 0,9$ et $R = 1,3$, elles ne sont que très peu altérées à la fois en milieu atmosphérique et en milieu immergé.

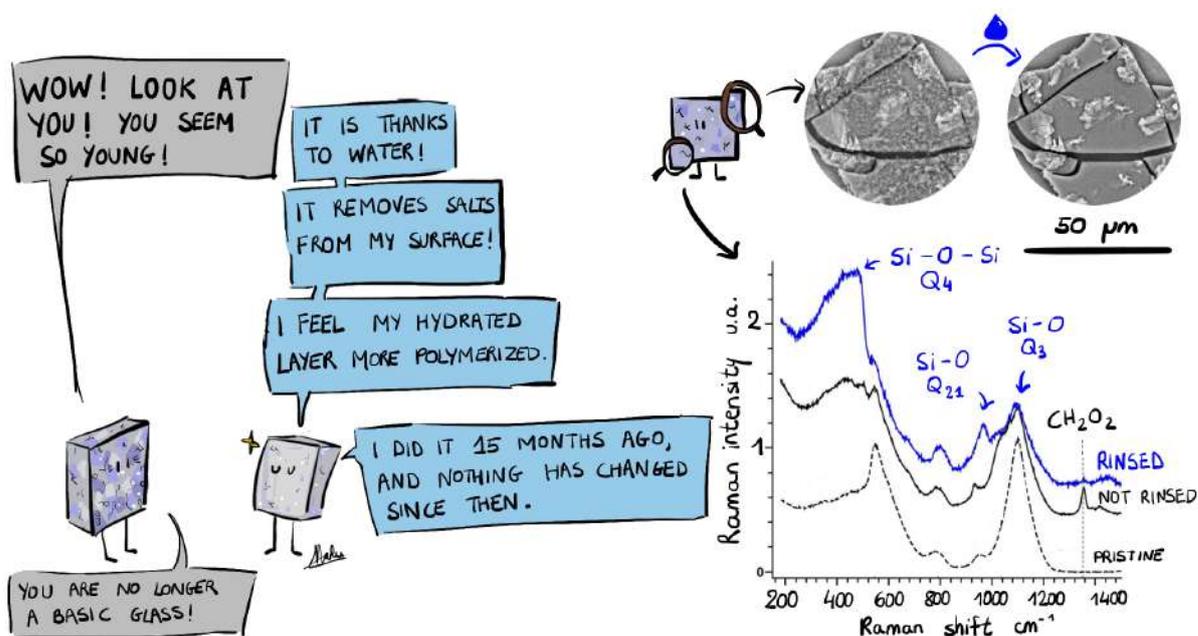
Les résultats en *milieu atmosphérique neutre à 35 °C et 85% HR* qui se basent uniquement sur les études réalisées sur les poudres ont montré une relation intéressante entre la composition des verres, la nature des sels formés en surface, et la vitesse d'hydratation. Les proportions relatives des phases cristallines carbonatées extraites à partir des diffractogrammes RX montrent une augmentation linéaire de la proportion de calcite au détriment de la pirssonite avec le rapport R. Cette augmentation s'accompagne vraisemblablement de la diminution du pH du film d'eau adsorbé présent en surface et au sein de la couche hydratée. C'est comme cela que nous interprétons la diminution linéaire, elle aussi, de la vitesse d'hydratation constatée par ATG, le long de la série. Dans ces conditions de basse température où le CO_2 peut se dissoudre dans le film d'eau et réagir avec les espèces présentes, la forte non linéarité observée à 80°C de l'effet du rapport R semble disparaître. Nous attribuons cela à l'extraction des ions alcalins et des ions Ca^{2+} de la couche hydratée, pour former la pirssonite et la calcite. Cela pourrait atténuer les phénomènes liés à la répartition différente de ces ions modificateurs dans le verre.

Enfin, les expériences réalisées en *milieu acide à 35°C et 85% HR* ont une nouvelle fois montré, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, que les verres se sont moins altérés qu'en milieu neutre pour les mêmes conditions. Cependant, leur très faible altération mise en évidence dans ces conditions pour nos quatre verres ne permet pas de classer les compositions aussi clairement que les trois autres expériences d'altération. Nous pouvons cependant confirmer que la composition $R = 0,4$ reste la composition la moins stable de toute cette série. À partir de ces résultats, nous ne pourrions pas commenter l'évolution structurale de la couche hydratée car ces verres sont trop peu altérés. Cela nécessiterait des expériences de plus longue durée si nous souhaitons rester à 35°C et 85% HR. En supposant que la vitesse d'altération est linéaire, il faudrait attendre 2 ans pour obtenir 1 μm d'épaisseur de la couche hydratée pour la composition $R = 0,4$.

Pour conclure, il était connu que le rapport alcalino-terreux/alcalin influence sur la durabilité chimique des verres. Nos expériences sont en accord avec cette information. De plus, les résultats ont montré que, quelque soit les conditions d'altération, la durabilité joue en faveur des compositions qui présente la plus grande teneur en alcalino-terreux par rapport à celle de alcalin (lorsque $R \geq 1$), pour une teneur en SiO_2 et Al_2O_3 fixe.



Chapitre 5 : Effet du rinçage à l'eau sur la durabilité chimique de verre instable du patrimoine



1 Résumé en français de l'article

Depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, différents traitements ont été élaborés afin de préserver et restaurer les verres du patrimoine. Parmi les pratiques courantes de nettoyage de verre, les restaurateurs utilisent différents solvants afin de retirer les sels et poussières de la surface, tels que l'eau, l'éthanol, un mélange eau/éthanol ou bien de l'eau acidifiée [61, 63, 65, 114]. Néanmoins, il n'existe pas de méthode universelle, le choix dépendant des spécificités propres à chaque objet. Les restaurateurs et conservateurs expriment ainsi le souhait de renforcer les collaborations entre les milieux de la restauration et de la recherche afin de disposer de repères plus clairs quant aux méthodes à privilégier [60, 115, 186, 187, 188, 189]. Dans ce contexte, le musée national suisse (Zurich) a lancé en 2023 un sondage visant à recenser les pratiques de nettoyage appliquées aux verres patrimoniaux dans le cadre d'études sur leur altération. En parallèle, à une échelle plus locale, nous avons conduit une étude sur le nettoyage à l'eau de verres modèles pré-altérés. L'usage de l'eau n'est pas nouveau et a été documenté pour les objets en verre [190, 191], les verres archéologiques [114, 189], les émaux [187, 192] ainsi que les vitraux [193].

Au sein de notre équipe, F. Alloteau et A. Serve ont toutes les deux montré que l'eau retire bien les sels insolubles de la surface du verre. Après remise en altération en milieu atmosphérique, il semblerait que le verre ne continue pas de s'altérer [82, 101]. Les résultats présentés dans l'article ci-après, poursuivent ces premières études sur des verres modèles représentatifs du patrimoine. Pour ce faire, nous avons travaillé avec la composition du verre sodique étudié au chapitre 3. Cette composition instable est relativement proche de la composition de verres vénitiens instables du musée Victoria & Albert (Londres, Royaume-Uni). Les échantillons se présentent sous deux formats : coupons pré-altérés durant 3 et 6 mois à 35 °C et 85% HR, et des poudres pré-altérées durant 15 mois à 35 °C et 85% HR. Seuls les coupons ont été remis en altération pour une durée totale de 15 mois à 35 °C et 85% HR. La méthode de rinçage est différente des pratiques utilisées par les restaurateurs. Ces derniers utilisent un coton imbibé d'eau et nettoient délicatement la surface du verre afin de retirer les sels de la surface grâce à l'eau et par action mécanique. Le protocole que nous avons employé est différent afin qu'il soit adapté à nos instruments de caractérisation. Pour cela, les coupons ont été rincés avec 15 mL d'eau MiliQ chauffée à 50 °C puis séchés verticalement sur un papier pur cellulose. Les poudres ont été immergées dans de l'eau MiliQ durant 10 min avant d'être séparées de la solution par centrifugation et d'être séchées à l'air libre. Les analyses effectuées ont pour objectif d'obtenir des informations sur l'état de la surface et la structure de la couche hydratée. Les eaux de rinçage ont été gardées afin de mesurer, par ICP-AES, la concentration en éléments du verre partis dans cette eau. Cependant, les résultats se sont révélés non exploitables et ne seront donc pas présentés dans cet article.

Les états de surface ont été observés par microscope optique (échelle micro) et par MEB (échelle nano). Les différents sels présents à la surface ont été identifiés par Raman sur les coupons et par DRX sur les poudres. L'évolution de la structure de la couche hydratée avant et après rinçage a été effectuée par FTIR à transmission (pour voir l'évolution de l'hydratation), par Raman et RMN (pour voir la structure du verre et de l'hydratation). Une analyse thermogravimétrique en matière permet d'évaluer quantitativement l'eau adsorbée à la surface (appelée eau libre), l'eau piégée dans la couche hydratée (appelée eau liée) et les carbonates présents à la surface du verre. Enfin, les épaisseurs ont été évaluées soit par MEB soit par ToF-SIMS grâce à des profils de concentration des éléments présents dans le verre.

Cette étude s'articule en deux étapes. La première concerne l'impact du rinçage à l'eau sur

la couche hydratée de verre pré-altéré (3 ou 6 mois à 35 °C et 85% HR), et la seconde concerne l'effet après remise en altération à 35 °C et 85% HR pendant plusieurs mois.

1.1 Impact de l'eau de rinçage sur la couche hydratée

Les coupons pré-altérés durant 6 mois à 35 °C et 85% HR présentent à la surface des sels identifiés comme étant de la calcite CaCO_3 , de la pirssonite $(\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ et du trona $(\text{Na}_2(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ principalement. Ils présentent également des fractures et des lamelles (2,5 μm) qui se détachent (causées par l'observation sous vide par MEB). Les poudres altérées durant 15 mois à 35 °C et 85% HR ont principalement révélé de la calcite et de la pirssonite à leur surface. Après rinçage à l'eau chauffée à 50 °C, seule la calcite est restée. De plus, le rinçage à l'eau n'a pas retiré les lamelles présentes à la surface, car aucune lamelle n'a été retrouvée dans l'eau de rinçage.

Au niveau de la structure de la couche hydratée, les verres pré-altérés présentent à la surface un réseau silicaté hydraté légèrement repolymérisé par rapport au verre sain. Cela signifie qu'une partie des liaisons telles que $\text{Si} - \text{ONa}$ et $\text{Si} - \text{OCa}$ ont été rompues sous l'effet de l'eau présente en atmosphère, conduisant à la formation de silanols SiOH qui peuvent ensuite recondenser. Les ions alcalins et alcalino-terreux ont migré vers le film d'eau présent à la surface du verre pour former des sels avec le gaz carbonique de l'atmosphère. Le film d'eau à l'équilibre avec les sels carbonates est légèrement basique, ce qui catalyse la dissolution du réseau silicaté. Lorsque ces verres altérés sont rincés à l'eau, le réseau silicaté se repolymérise, c'est-à-dire qu'il forme des liaisons $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. L'eau de rinçage permet de retirer les sels solubles de la surface, eux même basique, et de réduire la basicité du réseau silicaté. Le film d'eau, devenu moins basique, rend les réactions d'hydrolyse (dissolution du réseau silicaté à grande échelle) moins favorisées et permet la repolymérisation du réseau.

1.2 Effet de l'eau de rinçage après remise en altération

L'expérience s'est ensuite poursuivie par une remise en altération des coupons pré-altérés jusqu'à un total de 15 mois à 35 °C et 85% HR. La comparaison entre un coupon pré-altéré non rincé et un coupon pré-altéré rincé révèle une différence nette : l'échantillon non rincé a continué de se dégrader avec une accumulation de sels et l'apparition de fractures plus profondes à la surface (8,5 μm) tandis que l'échantillon rincé n'a pas montré d'évolution significative et semble avoir gardé son état d'altération avant remise en altération. L'eau semble donc avoir arrêté l'altération.

Le verre étant un matériau en constante évolution, il est pertinent de s'interroger sur le moment où un nouveau rinçage à l'eau sera nécessaire, afin d'éviter que le film d'eau ne devienne trop basique. Nous pouvons proposer de rincer à l'eau dès l'apparition de nouveaux sels à la surface. De plus, notre méthode de rinçage n'est pas celle utilisée par les restaurateurs, il sera intéressant de pouvoir étudier l'effet du nettoyage selon les pratiques courantes de restauration (à l'aide d'un coton imbibé d'eau).

Article

Does Water Cleaning Mitigate Atmospheric Degradation of Unstable Heritage Glass? An Experimental Study on Glass Models

Thalie Law^{1,2}, Odile Majérus^{1,*} , Marie Godet^{1,2} , Mélanie Moskura³, Thibault Charpentier³ , Antoine Seyeux¹ and Daniel Caurant¹ 

¹ Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), Chimie ParisTech, Université PSL, CNRS, F-75005 Paris, France; thalie.law@chimieparistech.psl.eu (T.L.); marie.godet@culture.gouv.fr (M.G.); antoine.seyeux@chimieparistech.psl.eu (A.S.); daniel.caurant@chimieparistech.psl.eu (D.C.)

² Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), F-75001 Paris, France

³ NIMBE, CEA Saclay, Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, F-91191 Gif-sur-Yvette, France; melanie.moskura@cea.fr (M.M.); thibault.charpentier@cea.fr (T.C.)

* Correspondence: odile.majerus@chimieparistech.psl.eu

Abstract

Glass curators often question how their treatments affect the long-term stability of historical glass. While damp cotton swabs are commonly used to remove surface salts and dust, the use of water remains controversial, particularly for heavily altered glass, due to concerns about worsening hydration. This study investigates the effect of water rinsing on an unstable soda-lime glass altered for six months (monoliths) and fifteen months (powders) at 35 °C and 85% relative humidity. Samples were then rinsed with Milli-Q water at 20 °C or 50 °C, and the monolithic glass was subsequently subjected to an additional 15 months of alteration under the same conditions. The glass surface was characterized by optical and scanning electron microscopy (SEM) as well as Raman spectroscopy to identify the nature of the salts. The evolution of the hydrated layer was assessed using transmission FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies, ToF-SIMS, and thermogravimetric analysis (TGA). The results show that rinsing effectively removes surface salts—primarily sodium carbonate—and induces structural changes in the hydrated layer, promoting silicate network polymerization. Upon resuming alteration, rinsed monolithic samples exhibit no further degradation after the additional 15 months of alteration. These findings offer promising insights for conservation practices and may help curators refining their treatment strategies for altered glass.

Keywords: glass; atmospheric alteration; degradation; weathering; glass corrosion; water cleaning; heritage glass; conservation



Academic Editors: Nick Schiavon, Inês Coutinho, Duygu Çamurcuoğlu and João Pedro Veiga

Received: 30 April 2025

Revised: 10 June 2025

Accepted: 2 July 2025

Published: 14 July 2025

Citation: Law, T.; Majérus, O.; Godet, M.; Moskura, M.; Charpentier, T.; Seyeux, A.; Caurant, D. Does Water Cleaning Mitigate Atmospheric Degradation of Unstable Heritage Glass? An Experimental Study on Glass Models. *Heritage* **2025**, *8*, 276. <https://doi.org/10.3390/heritage8070276>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Because silicate glass bears relatively high concentrations of alkalis used as fluxes, this material is chemically sensitive to water. Depending on the glass composition and environmental conditions, glass objects of cultural heritage may degrade over time in atmosphere and require restorative interventions [1–5]. Depending on the museum collections and experimental tools to detect alteration, about 5% to 60% of the glass objects are assessed in active state of degradation [4,6–8]. The visible, macroscopic signs of atmospheric degradation of glass are the presence of white alkali-bearing salts (alkali-formates,

sulfates, acetates, carbonates, etc.) in the first stage and the fracturing of the glass surface in the second stage. The latter phenomenon has been called “crizzling” since the 16th century and is caused by the hydration and drying of a surface layer. The compositions the most affected by these phenomena are low-lime, high-alkali glasses, many of them having been produced during the 16th–19th centuries. These compositions are often qualified as unstable or unbalanced [1,5,9,10].

The primary strategy to fight this glass degradation in museums is preventive: it relies on the control of the environmental conditions in terms of temperature, relative humidity (RH), and pollutants [4,11–13]. Air movement in the showcases to destroy microclimates is highly recommended. In addition to these general rules, it is advised to wash “all glasses that can be safely washed, including glasses that have already been identified as crizzling” [4]. The washing allows to restore the original appearance of the object when degradation has not reached the crizzling stage. Moreover, removing the alkali salts and other hygroscopic dirt reduces the amount of water adsorbed on the glass surface, and it reduces the local pH. For cultural heritage as well as commercial glass conservation, these measures are logically considered as favorable to slow down the degradation because the silicate network is better protected in these conditions [14,15]. However, no detailed case study of the impact of washing over time has been reported in the literature to the best of our knowledge.

Refs [5,16–22] and their quoted references depict a detailed historical overview of the glass treatment diversity, of which first attempts to conserve glass started between the 19th and 20th centuries. However, there is no universal method for cleaning glass objects, and it can differ depending on the curator’s practice. Different solvents have been used for the cleaning of the altered glass surface: water, water/ethanol, ethanol, and acidified water [4,5,11,12,20,23–26]. Among these treatments, water is indeed a simple, eco-friendly, and non-hazardous treatment for human health.

The aim of the present study is to complete the knowledge about the effect of water rinsing on an altered glass at a molecular scale. To this purpose, a model glass was altered in the laboratory in accelerated but close-to-ambient conditions, and the impact of the water rinsing was investigated using complementary techniques. The chosen glass is a sodium silicate glass poor in alkaline earths (~74 wt% SiO₂, ~19 wt% Na₂O, and ~6 wt% in CaO + MgO) and therefore with an unstable character against atmospheric alteration. This composition is close to an original Venetian glass artefact from the Victoria and Albert Museum (~72 wt% SiO₂, ~18 wt% Na₂O, and ~4 wt% in CaO + MgO) [8].

The glass was prepared as polished glass monoliths and calibrated powders for this study. After three months of accelerated aging at 35 °C and 85% relative humidity (RH), the surface of the glass monoliths was covered with numerous carbonate salts. After six months of aging, in addition to the surface salts, the fracturing of the surface was observed at the microscopic scale, with a delaminating hydrated layer of about 2.5 μm thickness. A simple protocol of rinsing the altered surface with pure water was designed and applied to the weathered glass monoliths and powders. The efficiency of water cleaning to remove the surface salts was investigated using optical microscopy (OM), scanning electronic microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD). The impact of the cleaning on the hydrated silicate layer composition and structure was studied by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (ToF-SIMS) depth profiling, Raman, and Fourier-transform infrared spectroscopy in transmission mode (TR-FTIR). The calibrated powders were altered for 15 months to achieve complete alteration in the bulk of the glass particles. Their study by thermal gravimetry analysis (TGA) and solid-state nuclear magnetic resonance (¹H, ²³Na, and ²⁹Si MAS NMR) provided additional clues on the changes induced by water cleaning. The rinsing waters of the glass monoliths and

powders were collected and analyzed by ICP-AES (not presented). In parallel, altered glass monoliths, either not cleaned as reference samples or cleaned with water, were put again in accelerated aging conditions for up to 15 months. The effect of the water cleaning on the continuation of the atmospheric degradation could be assessed and was spectacular: the alteration was considerably slowed down in the cleaned samples. Herein, we discuss these results considering the changes induced by the rinsing of the glass surface and their interest in the conservation of cultural heritage glasses.

2. Materials and Methods

2.1. Glass Preparation

The CaO-poor soda-lime silicate glass was produced by Saint Gobain Research in Aubervilliers, France, by melting 1 kg of reagent-grade raw materials (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , and CaCO_3) at 1450–1550 °C for 3 h, followed by a quench of the melt on a metallic plate and an annealing step at 560 °C for one night. The glass composition was determined by ICP-AES analysis in Saint Gobain Research (Courbevoie, France) and by SEM-EDX in the laboratory and is given in Table 1. The glass transition temperature was measured by differential thermal analysis (DTA), and the glass density was measured by the Archimedes method with water as the immersion liquid. The values are shown in the last two columns of Table 1.

Table 1. Average compositions of the glass measured by ICP-AES and SEM-EDX. Glass transition temperature (T_g) measured by DTA and glass density measured by the Archimedes method.

Sample	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	T_g (± 4 °C)	Density (± 0.002 g·cm ⁻³)
wt% ICP-AES	74.2	0.87	0.8	5.29	18.8	0.03		
wt% SEM-EDX	73.8	0.65	0.79	5.37	19.4	-	518	2.465
mol% ICP-AES	74.4	0.5	1.3	5.7	18.3	-		

Two kinds of glass samples were prepared: polished glass monoliths (noted GM) and calibrated glass powder (noted GP). Glass monoliths of dimensions $13 \times 13 \times 3$ mm³ were cut from the cast and annealed glass block using a diamond saw and ground on a diamond plate with water as lubricant. Then, the pieces were polished on satin woven polishing cloth with a mixture of oil and ethanol as lubricant and diamond abrasive to a 1 μm finish. The glass powder, with a grain size between 20 and 63 μm , was washed with acetone in an ultrasonic bath several times to remove fine particles. These preparations were done by external companies.

Prior to aging, all the glass monoliths were washed to remove surface dust and organic contamination. First, the samples were immersed for approximately 20 s in a saturated sodium dodecyl sulfate (SDS) solution before being abundantly rinsed with about 10 mL of deionized water. Next, they were immersed in an ultrasonic bath containing absolute ethanol for 10 min before being vertically dried on pure cellulose paper. Any remaining droplets were gently blotted with the same paper. The surface that was not examined was marked with an engraved cross. Finally, the samples were stored in a compartmentalized polystyrene box and labeled on the box's surface. Both before and after aging, all samples, whether monoliths or powders, were kept in a storage cabinet with silica gel. An RH sensor inside the cabinet allowed to check that the RH value never exceeded 50%.

2.2. Accelerated Aging Experiments

Table 2 reports the sample names along with their type and aging parameters. Two accelerated aging tests were applied to the glass monoliths and one to the glass powder. All the tests were conducted at 35 °C and 85% relative humidity (RH) in an airtight

PMMA box containing a KCl-saturated solution and placed in an oven. According to [27], the KCl saturated solution buffers the RH close to 83% at 35 °C. Practically, sensors placed inside the airtight box indicated stable conditions around 35 ± 0.7 °C and 85 ± 4 RH%. The duration of the experiment was 3, 6, or 15 months and is indicated next to the GM or GP letters in the sample name. For every duration, two or three glass monoliths were aged in the same conditions to increase the statistics and allow for different characterization techniques.

Table 2. Sample names, types and parameters of the aging experiment.

Name	Sample Type	Aging Parameters		
		Duration	Temperature	RH
GM-3m	Glass monolith	3 months	35 °C	85%
GM-6m	Glass monolith	6 months	35 °C	85%
GP-15m	Glass powder	15 months	35 °C	85%

Two samples altered for 3 months (GM-3m) or 6 months (GM-6m) were engaged in the experimental study of the effects of water cleaning on the pursuit of the alteration. One sample was cleaned with water, and the other was the control sample. For these four samples, aging was resumed for 2, 5, 7, and 15 months in the same aging conditions (35 °C and 85 RH%). After every duration, the samples were taken out of the airtight box, characterized, and placed back in the box.

2.3. Water Cleaning Protocol

In this paper, water cleaning treatment is alternatively referred to as rinsing. No mechanical cleaning, such as using cotton wool soaked in water, was employed; instead, water was either poured onto the glass surface, or the powders were immersed in water. Figure 1 illustrates the protocol for both types of samples. Milli-Q water (18 M Ω) heated to 20 °C or 50 °C was used for rinsing, and the rinsing water was kept for subsequent ICP-AES analyses.

For glass monoliths, 20 mL of water was poured onto the surface using a 25 mL syringe, after which the samples were dried on pure cellulose paper in a vertical position to allow any remaining water to be absorbed by the paper. Then, the samples were stored in a compartmentalized box while awaiting characterizations. For glass powders, 750 mg to 1 g of powder was placed in a 15 mL centrifuge tube, and 10 mL of milliQ water was added. The mixture was then centrifuged at 9000 rpm for 10 min to separate the powder from the water. The rinsing water was collected for ICP-AES analysis, and the wet powder was air-dried next to silica gel to absorb the residual humidity.

2.4. Characterization Methods

The following paragraphs describe the tools and experimental conditions used to characterize the samples. Because the glass composition is unstable, the storage duration between the end of an aging experiment and the characterization time is an additional parameter that may influence the characterization results. We decided to study thoroughly the impact of water cleaning on the glass surface composition and microstructure only after we discovered the striking effect of rinsing on slowing down the alteration kinetics. Therefore, some cleaning steps and comparative observations before/after cleaning were carried out after about 12 months of storage of the altered samples. This is the case for SEM-EDX examinations of glass surface and Raman spectroscopy study.

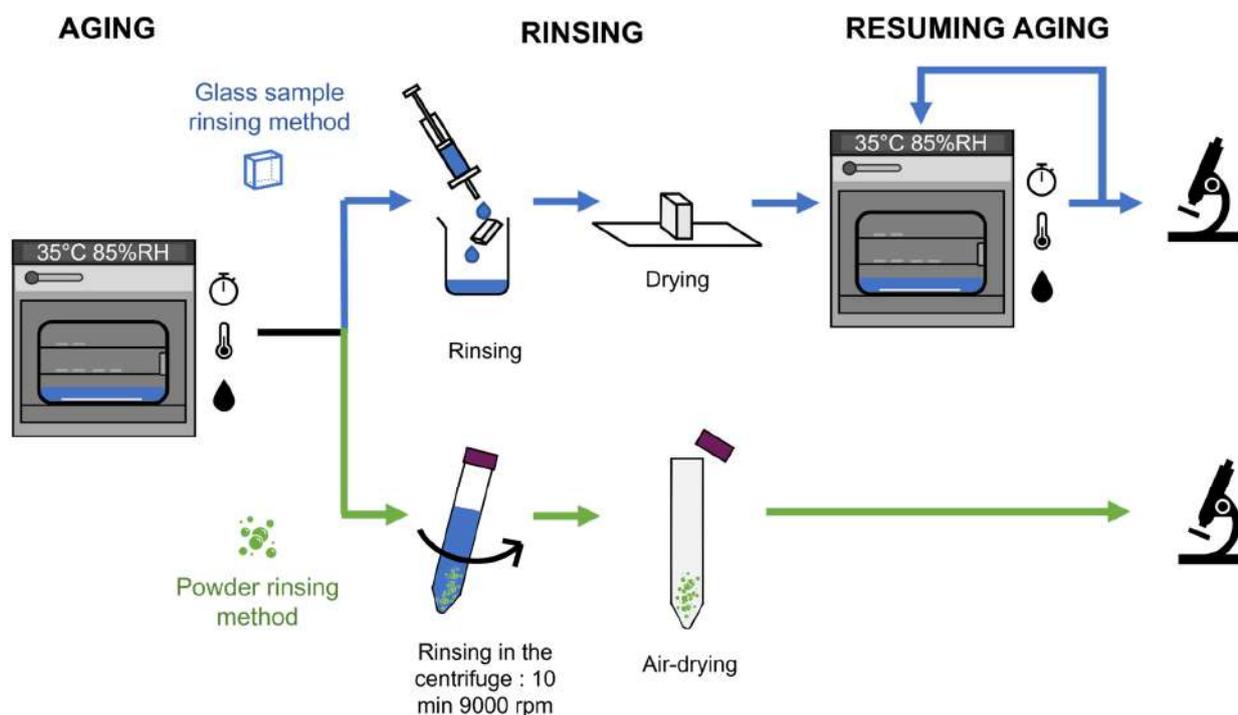


Figure 1. Experimental approach of the study and water cleaning protocol for altered glass monoliths (GM) and powders (GP). For the aging step, the duration was 3 months and 6 months for GM and 15 months for GP. For the resuming aging step, the experiment lasted up to 15 months, and the samples were put back in the airtight box after every intermediary observation.

2.4.1. Morphological Studies

The surfaces of the glass samples were systematically observed before and after aging experiments using a Keyence VHX—5000 digital microscope (Keyence Corporation, Itasca, IL, USA) equipped with a CMOS camera featuring a 1/1.8-inch CMOS image sensor. Images were taken using the Z20 ($\times 20$ to $\times 200$ for the magnification) and the Z500 ($\times 500$ to $\times 2000$ for the magnification) objectives.

Furthermore, observations were conducted with a scanning electron microscope, either a FEG-SEM JEOL JSM-7800F (JEOL Ltd., Taiwan, China, operating under 10^{-4} Pa vacuum) or a W-SEM Hitachi (operating at 30 Pa). Typical acceleration tensions and working distances were used (5–15 kV and 5–10 mm). To observe the edge of the aged glass samples and evaluate the hydrated layer thicknesses, samples were cut into two pieces. The cutting was guided by a line engraved by using a diamond pen.

For SEM observations using the FEG-SEM JEOL instrument (JEOL Ltd., Taiwan, China), a minimum of 1 nm of platinum coating was deposited on the surface to prevent charge accumulation. Most of the images shown in this paper were obtained with the Hitachi electron microscope to avoid this metallization step.

2.4.2. Salts Identification

To identify the alteration salts, Raman mapping was performed on the glass monoliths with a Renishaw Invia Spectrometer (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK) coupled with a Leica optical microscope. An Nd-YAG green laser (ALPHALAS GmbH, Göttingen, Germany) (532 nm, 100 mW power) and a $100\times$ objective were used, with data acquisition managed by WIRE software (version 4.2). The following acquisition parameters were used: mapsize $25 \times 30 \mu\text{m}^2$, step $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, confocal aperture and slit width $60 \mu\text{m}$ (standard mode), grating 1800 lines/mm, laser power about 100 mW, and 10 s acquisition time per point. With this grating and slit width, the spectrometer configuration gives a spectral

resolution of about 3 cm^{-1} , and the spectral range on the CCD detector was $100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. Two mappings were conducted per sample. The Empty Modelling algorithm of WIRE was employed to explore the variance of the dataset as to not miss any spectral component present in the map area. When all spectral features were identified, colored maps were computed by integrating the intensity to the baseline of the main peaks. The color code was defined between 5% (black) and 95% (saturated color) of the maximum peak-to-baseline area.

X-ray diffraction (XRD) was carried out for powders, using a Panalytical X'Pert Pro equipment (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) with a Cu X-ray source and a $10\text{--}70^\circ$ range in 2θ . The 2θ step was 0.023° , and the total acquisition time was 3 h. The peaks' attribution was carried out by consulting the ICDD database with the help of Highscore software, version 5.2. XRD analyses of the glass monoliths surfaces were attempted, but due to the small quantity of salts, XRD was not sensitive enough to identify them.

2.4.3. Structural Studies

The structure of the hydrated layer of glass monoliths was characterized by Raman spectroscopy. In this case, the spectra were acquired in static mode, with a spectral range of $150\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the vibrations of the silicate network or $2500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the stretching vibration of hydroxyl bonds. The measurement conditions were as follows: grating 1800 lines/mm, confocal aperture of $20\text{ }\mu\text{m}$ (high confocality mode), laser power of about 50 mW, and 20 s of acquisition, repeated 10 times. The two ranges were successively measured to stay in the same position on the surface. Three measurements at three different locations were collected on each sample. To reduce noise, each spectrum is the average of the three measurements. The resulting spectrum was leveled to a zero absorbance at 1300 cm^{-1} before being normalized to the intensity of the 550 cm^{-1} band.

Moreover, FTIR spectroscopy in transmission mode was performed using a Bruker Tensor27 FTIR spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA), with a 4 cm^{-1} resolution and 64 scans for both samples and background. Depending on the hole diameter of the sample holder used, 1 or 2 measurements of each sample were done. All the spectra were leveled to a zero absorbance at 4000 cm^{-1} .

Pristine, aged, and aged-rinsed glass powders were studied by ^1H , ^{23}Na and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. MAS spectra were collected with Bruker Avance II (Bruker, Billerica, MA, USA) and Avance Neo IV spectrometers (Bruker, Billerica, MA, USA) operating at magnetic fields of 7.02 T (300 WB) for ^{29}Si NMR and 11.72 T (500 WB) for ^1H and ^{23}Na NMR, respectively. The powder was packed in 4 mm outer diameter ZrO_2 rotor and spun from 10 kHz (7.02 T) to 12.5 kHz (11.72 T) using Bruker CPMAS probes (Bruker, Billerica, MA, USA). As explained later, after a few NMR measurements, the powders were heat-treated in the opened rotor at 150°C for 5 to 20 min to remove physically sorbed water. The ^1H MAS NMR spectra were acquired with a recovery delay of 4 s (after a pre-saturation made of a train of twenty 90° pulses with an interpulse delay of few ms), which was the optimal value maximizing signal intensity (no change in line shape was observed for longer recycle delays). The ^{23}Na MAS NMR spectra were acquired using a single short non-selective pulse ($1\text{ }\mu\text{s}$, tip angle of about 20°) to obtain quantitative spectra, with a recycle delay of typically 1 s. The ^{29}Si MAS NMR spectra were measured with a recovery delay of 8 s after a pre-saturation (no change in line shape was observed for longer values). The ^1H chemical shifts were referenced with respect to an external tetrakis(trimethylsilyl)silane (TKS) sample at +0.2 ppm relative to tetramethylsilane (TMS). ^{23}Na and ^{29}Si chemical shifts were referenced to a 1 M NaCl solution and to an external TKS sample (-9.9 ppm for the most intense line relative to TMS), respectively.

2.4.4. Chemical Analysis of the Alteration Layer

When the hydrated layer was too thin to be measured by SEM, its thickness was estimated with time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) according to the method described in ref. [28]. Also, these ToF-SIMS depth profiles allowed to assess the composition of the hydrated layer. Analysis was carried out with a ToF-SIMS V instrument (Ion-ToF company, Münster, Germany), using an O^{2+} ion beam (2 keV, 100 nA) for in-depth abrasion, a Bi^+ ion beam (25 keV, 0.3 pA) for the analysis, and an unfocused electron beam of some eV for the charge neutralization. The crater was $300 \times 300 \mu m^2$ in size, and at its center, the analysis zone was $100 \times 100 \mu m^2$. The sputtering rate was determined by measuring the crater depth with mechanical profilometry and was considered constant over the whole analyzed depth. It was $1.4 \pm 0.04 \text{ nm/s}$ and $0.9 \pm 0.04 \text{ nm/s}$ for the not-rinsed GM-6m and rinsed GM-6m samples, respectively.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on the totally altered glass powders (GP 15m) using a NETZCH STA449 F3 Jupiter equipment (NETZSCH, Selb, Germany), to measure the weight loss during the heating. About 80–100 mg of powder was put in an alumina crucible and heated from 20 °C to 1000 °C with a rate of 10 °C/min under nitrogen flux. The reference was an empty alumina crucible. The TGA measurements were corrected from a baseline separately measured using two empty alumina crucibles.

3. Results

In a first paragraph, the impact of water cleaning on the altered glass surfaces is described based on the comparison between the unrinsed and the rinsed monoliths. In a second paragraph, the consequence of the cleaning on the qualitative kinetics of degradation is examined thanks to the experiments resuming the accelerated aging after the cleaning step.

3.1. Modifications Induced by Water Cleaning on the Altered Glass Surface

3.1.1. Microscopic Changes of the Surface State and Distribution of Salts

- Monolith samples

After 3 months of aging, salts appeared on the surface of the glass monoliths. Two main morphological groups were observed by OM: very small crystals with needle morphology and bigger crystals with flat and spherical shapes. After 6 months of aging, salt accumulation was more significant on the surface, and a network of cracks appeared (crizzling) (Figure 2a). The first rinsing step was carried out with milliQ water at 20 °C. This rinsing treatment was partially effective in removing salts from GM-3m and GM-6m samples. However, some residual salts remained undissolved on the surface. Therefore, a second rinsing was deliberately performed using milliQ water heated to 50 °C to enhance salt removal. OM observations showed that this warmer rinsing step did not remove more salts than the initial 20 °C rinsing. Thus, the remaining salts on the surface are not soluble in water.

These GM-3m and GM-6m (rinsed and not rinsed) were then aged in the same atmospheric conditions at 35 °C and 85% RH (Figure 1). The corresponding results are presented below in Section 3.2.

The following section presents only the results of the GM-6m samples obtained from a single 50 °C rinsing procedure, as presented in Figure 2, to assess the modification induced by the water cleaning on the GM-6m glass.

The delimited rectangular area outlined in black and blue in the OM images depicts the area examined with SEM (Figure 2a,b,d,e). Figure 2c,f were taken from a different area of this glass monolith not visible in the OM images. These images show the surface state of the glass beneath the flakes before and after rinsing. Because the sample was mechanically

cut into two pieces, some flakes detached from the surface and revealed the glass surface below them. On the top of flakes, the two morphologies of salts are present, unlike below the flakes, where only tiny needle-shaped ones are present (Figure 2b,c). Because the cracking and the flakes were produced during the drying and cooling down of the samples at the end of the accelerated aging step, these tiny salts below the flakes likely formed during the storage that lasted about 12 months. After being water-cleaned at 50 °C, only the little needle-shaped salts were removed from the surface. Figure 2f suggests that some print of these salts remained on the surface. The bigger flat salts could not be dissolved in water even at 50 °C.

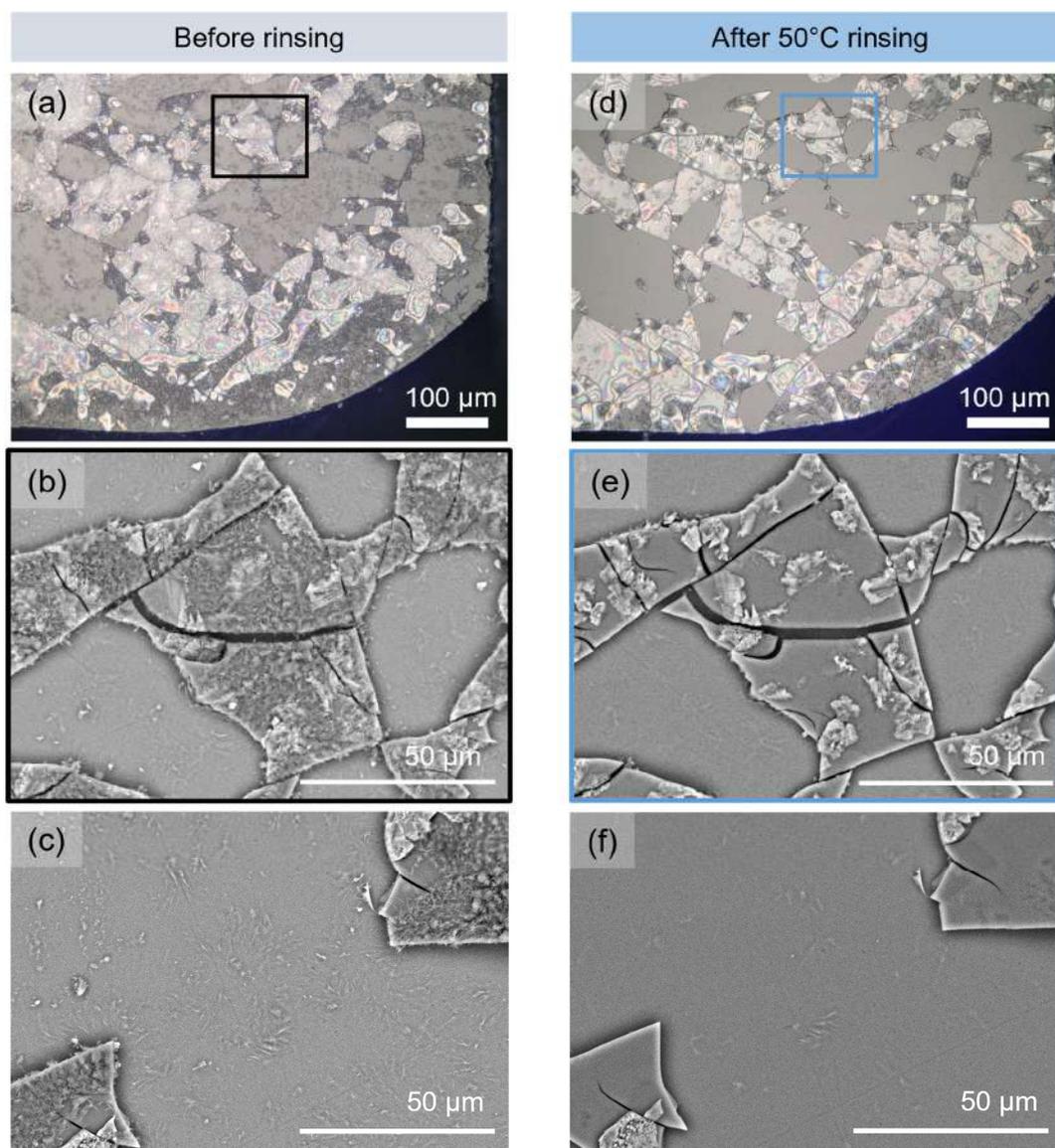


Figure 2. GM-6m glass surface before and after rinsing with water at 50 °C. (a,d) OM images, magnification $\times 500$. (b,c,e,f) SEM-BSE images (Hitachi) at 15 keV. The area observed by SEM-BSE (b,e) is indicated with a black and blue rectangle on the optical images (a,b). (c,f) presents the surface state of the glass beneath the flakes.

The salts were identified using Raman spectroscopy (Figure 3). Two Raman maps per sample were observed to confirm the results. Only one is presented here for the GM-6m samples.

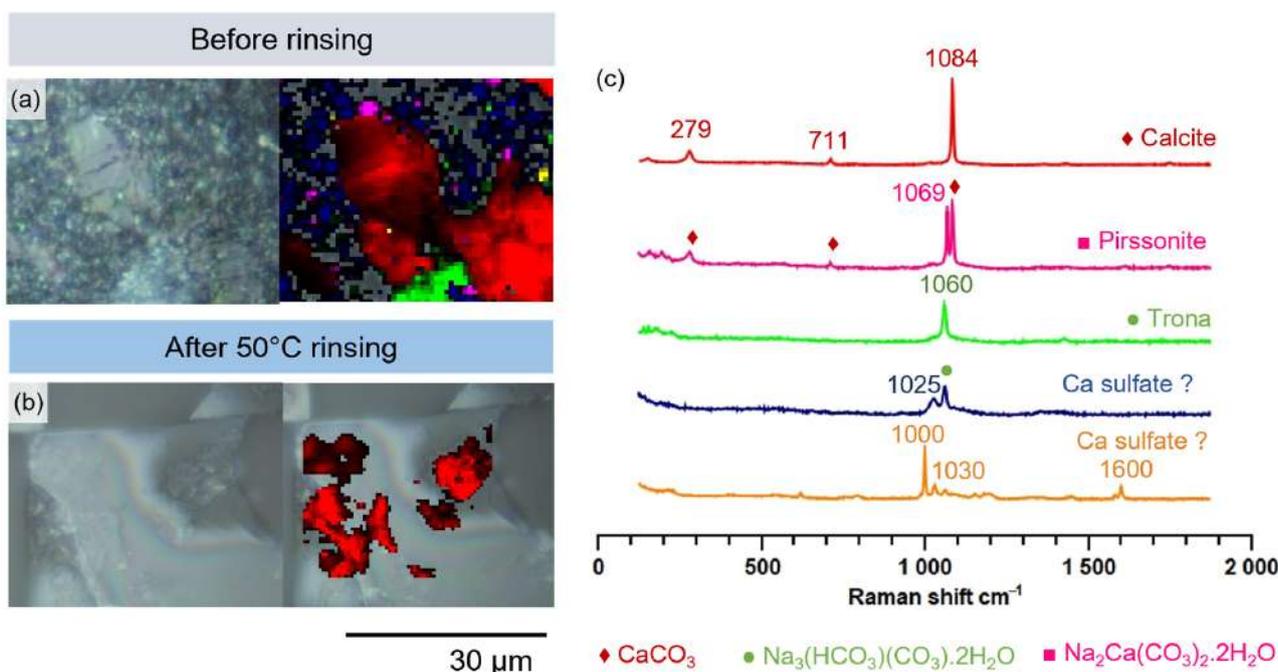


Figure 3. (a,b) OM images and color maps of Raman peak intensities for the GM-6m samples before and after rinsing at 50 °C. (c) Raman spectra of salts found on the GM-6m sample surface before rinsing. These Raman spectra were exported from the Raman map dataset. The colors used to identify salts in the (a,b) color maps are the same as in (c). The species in the yellow and dark-blue spectra are assigned to sulfate salts, although they could not be clearly identified.

Before rinsing (Figure 3a), different types of salts could be identified. Calcite (red color, with major peaks at 1084 cm^{-1} , 711 cm^{-1} , and 279 cm^{-1} [29]) is preponderant on the surface. The intense peaks at 1060 cm^{-1} and 1069 cm^{-1} were assigned to the symmetric stretching of the carbonate group in trona ($\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (green) and pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (pink), respectively, based on the RRUFF database (R050228 for trona and R070192 for pirssonite) [30,31] and on their detection in the XRD diagrams of the altered powder (Figures 4 and 5). Calcium sulfates were also found (1025 cm^{-1} , assigned to CaSO_4 anhydrous III [32]) with their band always linked with trona bands. Another minor species with its main peak at 1000 cm^{-1} suggests another sulfate (yellow). Because the Raman analysis was carried out 12 months after the end of the aging, sulfate compounds had time to form through dissolution of atmospheric SO_2 in the water film adsorbed on the altered glass surface and through reaction with the basic species (Na^+ , Ca^{2+} , and OH^-) in equilibrium with the basic carbonates like pirssonite. These sulfate compounds could accumulate over time at the expense of the carbonates because they are more insoluble than the carbonates. This is observed in the “dry” weathering of stained glass [33]. The association of sulfates with trona is attributed to the more acid character of the sulfate surrounding region (sulfate and trona are more acidic salts than thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, or pirssonite). After 50 °C water rinsing, only calcite remained on the surface.

Note that XRD analyses were also performed on this altered glass monolith before rinsing. However, due to the low quantity of salts on the surface, the different peaks’ intensities were too low to identify the salts’ nature.

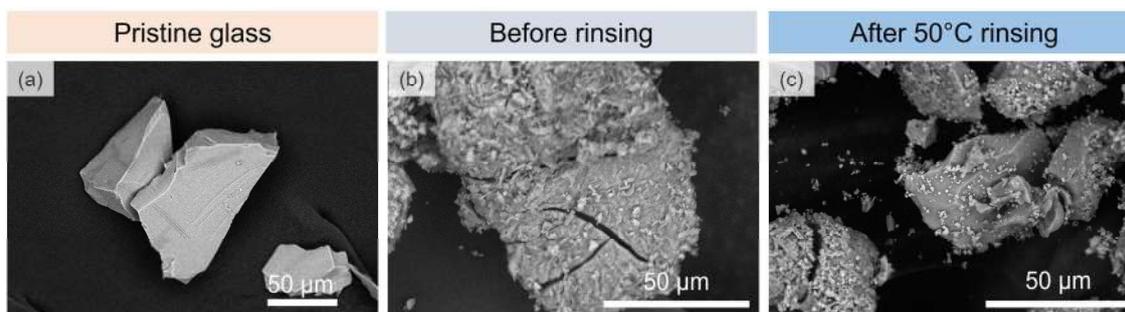


Figure 4. Effect of rinsing on altered powders (SEM-BSE images): (a) pristine glass and (b) GP-15m and (c) GP-15m after 50 °C water rinsing.

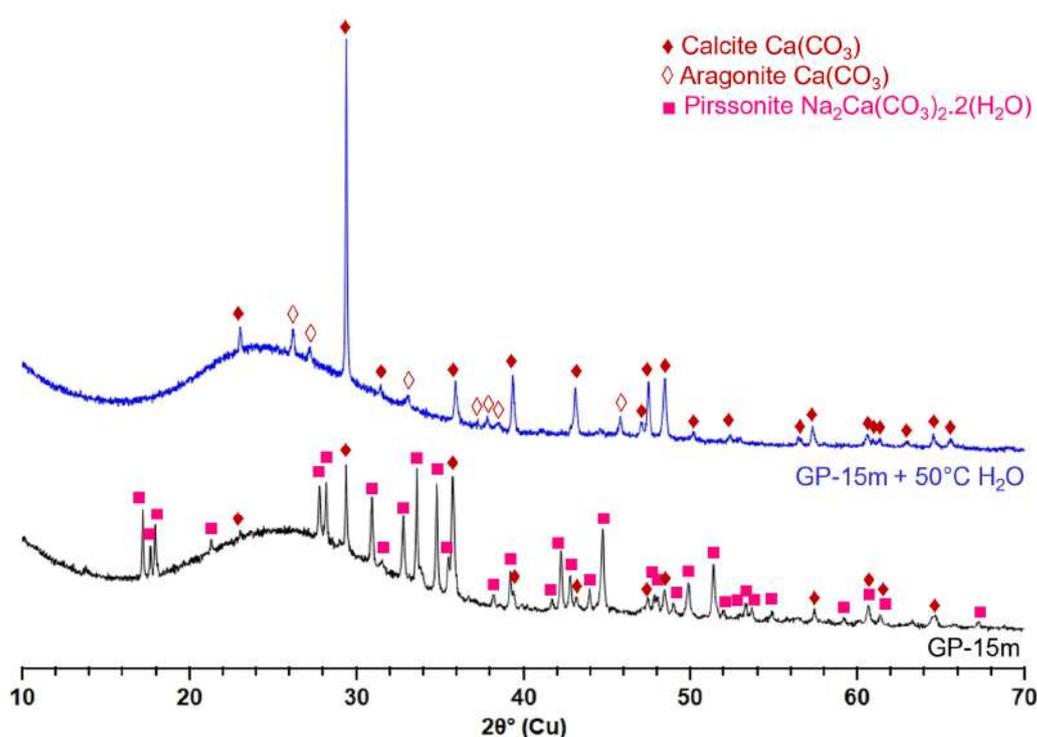


Figure 5. XRD diagrams (Cu K α radiation) of the GP-15m powder not rinsed or rinsed with water at 50 °C and centrifugated. The JCPDS reference numbers are 01-083-3289 for calcite, 01-075-9986 for aragonite, and 04-025-3514 for pirssonite.

- Glass powders

The effects of rinsing the altered powder GP-15m were evaluated by SEM-BSE (Figure 4). After 15 months of aging, cracks and salts appeared on the particles' surface. The impact of the rinsing with 50 °C water is barely visible in these images. As already seen with the glass monoliths, only the tiny salts were removed from the surface. Note that the GP-15m powder was stored only for one month between the end of the aging and the SEM and XRD study of the water cleaning.

The XRD diagrams of the GP-15m powder, not rinsed and rinsed, are displayed in Figure 5. Calcite and pirssonite were identified unambiguously in the powder before rinsing. After rinsing, the pirssonite disappeared, the calcite remained, and aragonite (CaCO₃) appeared.

3.1.2. Evolution of the Hydrated Silicate Network

Monolith samples GM-6m samples were characterized by IR spectroscopy in transmission mode, both before and after rinsing, just before being put again in an airtight box to resume the accelerated aging. The spectrum of the pristine glass is added for comparison. These spectra are shown in Figure 6.

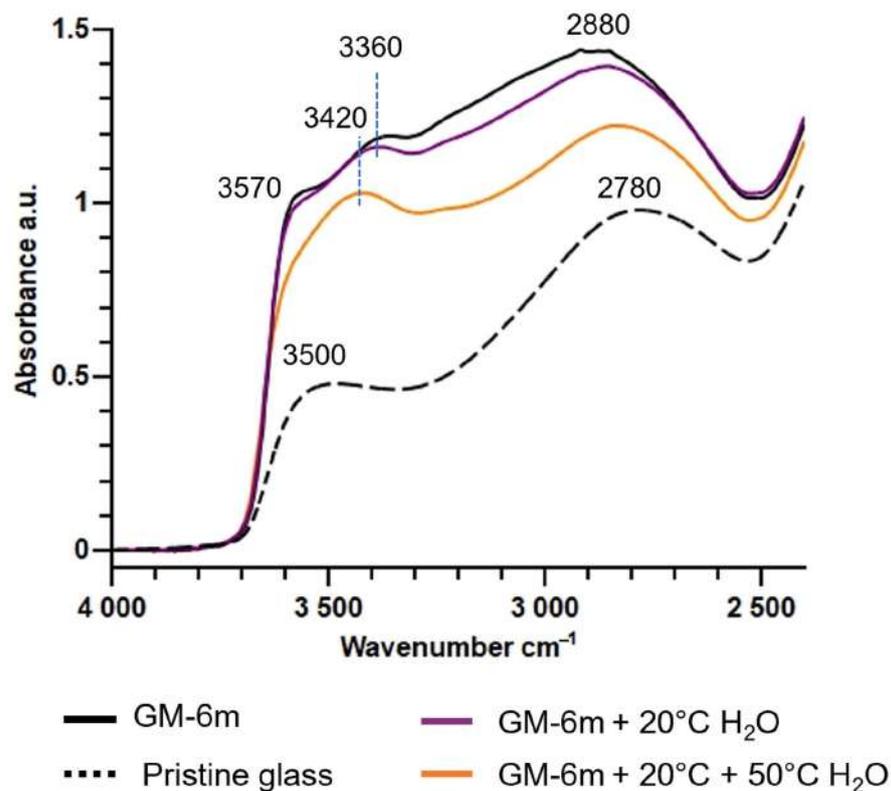


Figure 6. Transmission FTIR spectra obtained from pristine (black dot line), the GM-6m aged sample (black line), and GM-6m rinsed at 20 °C (purple line) and then at 50 °C (orange line).

The pristine glass shows two bands at 3500 cm^{-1} and 2780 cm^{-1} , corresponding to the stretching vibration mode of O-H groups involved in a distribution of hydrogen bond strengths with neighboring oxygens, from weakly H-bound at 3500 cm^{-1} to tightly H-bound at 2780 cm^{-1} [34–36]. The extinction coefficient of this IR absorption band increases considerably with the strength of the hydrogen bond so that the absorbance profile is not related to the H-bonds distribution profile in the glass [36,37]. For GM-6m (black line), the absorbance of these two bands increases, and the absorbance in the 3400–3300 cm^{-1} domain grows, with additional distinctive contributions at 3580 cm^{-1} and 3360 cm^{-1} . According to [38], the 3400–3300 cm^{-1} absorbance is typical of “liquid-like” adsorbed water on the surface or within the hydrated layer. In their study of hydrous sodium tetrasilicate glass, Zotov et al. observed a narrow band at 3580 cm^{-1} that they proposed to assign to H_2O solvating Na^+ ions because a similar band occurs in analcime and pollucite, which are two zeolite compounds bearing solvated alkalis [36]. In our experiments, this band disappeared with the rinsing, which tends to confirm this attribution. The narrow band in the 3400–3330 cm^{-1} range possibly relates to structural water in the hydrated carbonates such as pirssonite (band at 3460 cm^{-1} in [39]) and possibly trona (band at 3470 with shoulder at 3210 cm^{-1} in [30]). The rinsing with water at 20 °C (purple line) decreased the absorbance a bit without changing the profile significantly. This glass monolith was additionally rinsed with 50 °C water (orange line). The 3580 cm^{-1} band disappeared, and the absorbance in the 3400–3330 cm^{-1} region decreased. A band at 3420 cm^{-1} became

more visible, which may be assigned to liquid water possibly trapped by capillarity in the rugosity and around calcite salts of the hydrated layer surface. Indeed, there were no bands exactly at this position in IR studies of similar hydrous silicate glasses [35,36,40,41], and the calcite salts were not hydrated.

The impact of water cleaning on the silicate network structure of the hydrated layer is studied by Raman spectroscopy in Figure 7. Figure 7c shows the 150–1500 cm^{-1} region, and Figure 7d shows the 2500–3800 cm^{-1} region. The optical microscopy image in Figure 7a shows a lot of salts on the altered glass surface, mainly calcite, as previously determined (Figure 2). Moreover, this glass monolith also presents some detached and removed flakes, showing the glass below, but these are not visible on the optical microscopy in Figure 7a. The presented point analysis was carried out on areas with no salts and where the altered glass surface was visible, as in the black-circled area in Figure 7a. The analysis was also performed on the glass below the flake, and the spectrum (not shown) was identical to the Raman spectrum of the pristine glass (black dotted line). After the rinsing step, Raman analysis was carried out on the top of one flake (blue circle) and on the glass below (red circle). The Raman spectrum of the glass below the flakes (red line) was also identical to the Raman spectrum of the pristine glass, which tells us that the flakes, both before and after the rinsing step, represent all the hydrated layer and cover the pristine glass.

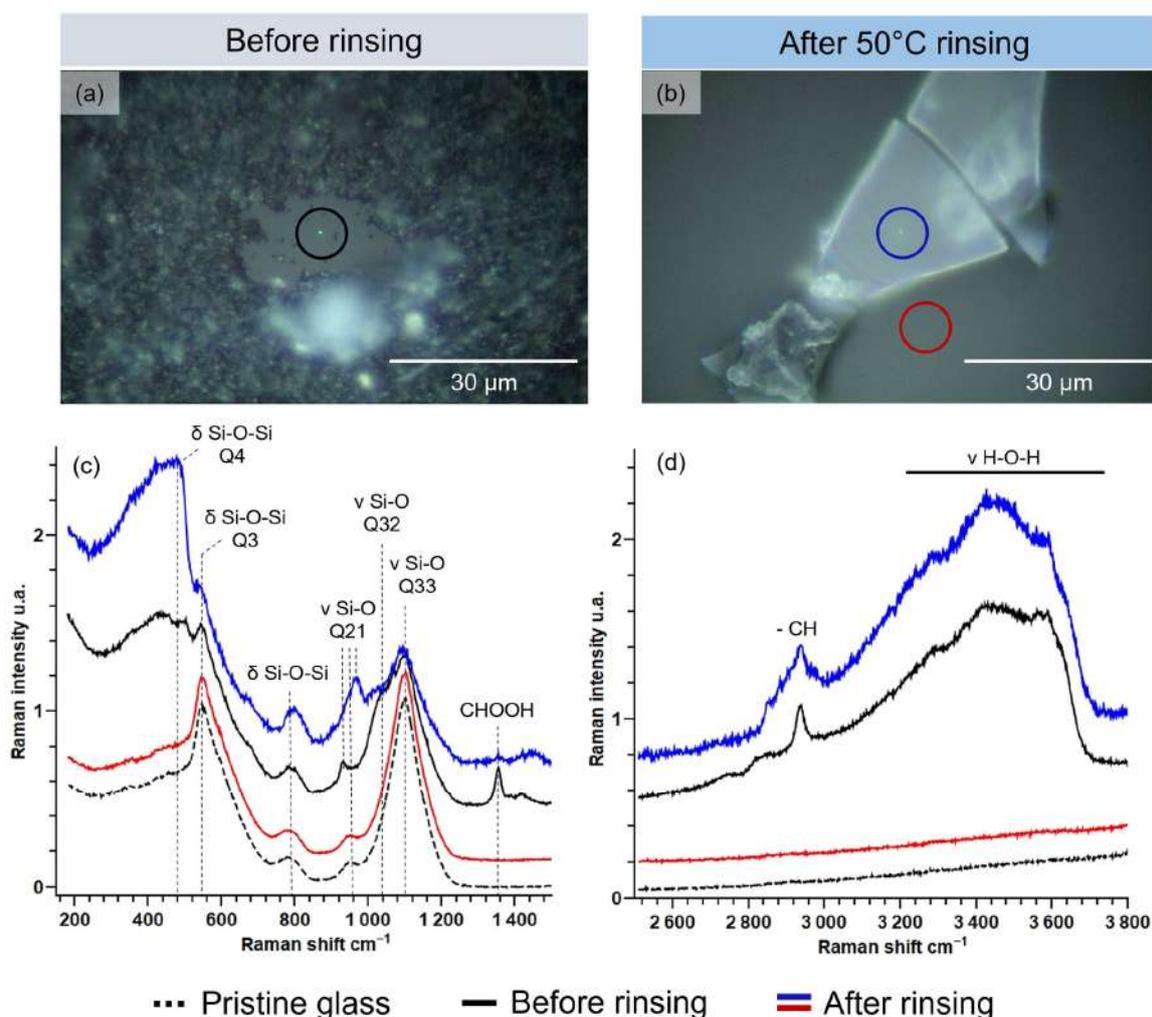


Figure 7. GM-6m sample Raman spectra before (black line) and after rinsing at 50 °C (blue line). The optical microscopy images (a,b) show where the Raman analysis (c,d) was performed, with circles following the same color code as the spectra. The spectrum in red line was taken on the glass below the flakes, on the rinsed sample.

In Figure 7c, the Raman spectrum of pristine glass is characteristic of a sodium silicate glass close to the $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2 = \text{NS3}$ composition [42–45]. Note that according to the composition of the glass (Table 1), the non-bridging oxygen-over-Si ratio, i.e., NBO/Si, equals 0.67, as in NS3. This ratio corresponds to a silicate network composed of two-thirds Q^3 units and one-third Q^4 units if we assume a homogeneous distribution of the NBO over the SiO_4 units. The narrow and intense signal at 550 cm^{-1} is attributed to symmetric stretching-bending motions of Si-O-Si in depolymerized regions (enriched in Q^3 units). Weaker intensity between 300 and 500 cm^{-1} is attributed to the same motions in polymerized regions (enriched in Q^4 units). The depolymerized regions are indeed characterized by a lower mean Si-O-Si angle than the more polymerized ones, and there is an inverse relationship between the mean Si-O-Si angle and the bending frequency [44]. The signal at 790 cm^{-1} is an internal bending mode of the SiO_4 tetrahedron, which is barely sensitive to the glass composition but is observed to shift at a slightly higher frequency with the porosity in hydrated silicate [46]. Then, the high-frequency envelope in the 900 – 1200 cm^{-1} range corresponds to the Si-O stretching in the Q^n units. The less intense signal at 950 cm^{-1} corresponds to Q^2 connected to Q^1 , noted as Q^{2-1} [45,47]. This band indicates that the distribution of NBO is not perfectly homogeneous, as expected in a glass, and moreover, the presence of divalent cations as alkaline earths in the studied glass promotes the formation of these Q^2 and Q^1 units. Finally, the broad and intense band at 1100 cm^{-1} corresponds to the Si-O stretching modes of Q^3 units linked to Q^3 or Q^4 units and is noted as Q^{3-3} in Figure 7c.

After the 6-month aging, the spectrum of the GM-6m sample showed an increase in intensity in the 300 – 500 cm^{-1} region, suggesting an increase in the polymerized components of the network. On the high-frequency range, a decrease in the 1100 cm^{-1} band indicates that the Q^3 units' concentration decreases, whereas a 1030 cm^{-1} band grows. This new band could be associated to Q^{3-2} connections [45,47]. The initial 950 cm^{-1} band seems to be shifted to 930 cm^{-1} , which may be related to more Q^{2-1} with respect to Q^{2-2} connections. According to [48], this band could also be assigned to symmetric stretching of HO-Si-ONa. The Si-O stretching mode of silanol bonds was expected at about 970 cm^{-1} [46]. Its presence is not obvious here. At last, the narrow peak at 1350 cm^{-1} was assigned to sodium formate salts. This peak grew during the 12-month storage period after the end of the aging. The formation of formates during this period is attributed to a contamination of the storage box with formic acid. After rinsing, this formate-associated peak disappeared. Overall, the 6-month aging induced a slight polymerization of the silicate network, mostly at the expense of the Q^3 units. This is due to the migration of modifier ions (mostly Na^+) to the surface, leaving behind silanol bonds that condensed to form bridging Si-O-Si bonds, repolymerizing the network. These aging-induced modifications have been well described in [8,46,49].

After water cleaning (blue line), the intensity in the 300 – 500 cm^{-1} region further increased, while the intensity of the 1100 cm^{-1} Q^{3-3} band decreased. A distinct band at 970 cm^{-1} appeared that can be attributed to the stretching of silanol bonds and/or the formation of Q^{2-2} connections. The rinsing with water increased the polymerization of the network, with depolymerized areas becoming enriched in Q^2 units and silanols.

Moving to the 2500 – 3800 cm^{-1} region (Figure 7d), several distinct bands are visible at 2750 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} , 3290 cm^{-1} , 3430 cm^{-1} , and 3590 cm^{-1} . The bands at 2750 cm^{-1} , 2820 cm^{-1} , and 2940 cm^{-1} may be attributed to stretching of C-H from Na-formate [8] among other organic contamination species. They were still present after rinsing and became larger. The band at 3590 cm^{-1} was noticed in hydrous glass with a high water content in [43,50]. Its attribution is unclear, and we suggest that it could be related to the IR absorption band at 3580 cm^{-1} assigned to Na^+ -solvating water molecules. The

main intensity occurred around 3400 cm^{-1} , corresponding to O-H with an intermediate hydrogen bonding strength like liquid water. Note that the intensity profile of the Raman OH stretching band better reflects the distribution of H-bond strengths compared to IR absorption because the Raman scattering section of this mode is less sensitive to the H-bond strength. After rinsing, the intensity around 3400 cm^{-1} increased a bit, and the 3590 cm^{-1} band slightly decreased.

The ToF-SIMS depth profiles of the pristine glass and GM-3m samples before and after rinsing at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ are displayed in Figure 8.

The GM-3m samples were selected for this analysis because their hydrated layer thickness is less than $1\text{ }\mu\text{m}$, and thus, they can be entirely and accurately profiled using ToF-SIMS. The glass composition does not bear any K_2O , but traces of K^+ ions penetrated the hydrated layer during the aging, probably due to the KCl-saturated solution used to buffer the RH. The affinity of K^+ ions for the hydrated layer has been observed elsewhere [51]. Because K^+ ions are not present in the alteration salts nor in the glass, their profile is useful to measure the thickness of the hydrated layer. By taking the half value of the maximum count in K^+ , the thickness of the hydrated layer is estimated at about $830 \pm 20\text{ nm}$ in GM-3 sample and about $630 \pm 20\text{ nm}$ after water cleaning.

The two reference depth profiles of the pristine glass are marked by very similar $\text{Si}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$, $\text{Al}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$, $\text{Ca}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$, and $\text{Mg}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ intensity ratios as expected, where $\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ is the Si^+ signal measured in the bulk at the very end of each profile. However, the $\text{Na}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ ratio is dissimilar by around 40%. It is well known that the Na^+ ion extraction yield is naturally very high under the ionic beam. In the glass composition of this study, the Na_2O content was elevated (about 18 mol%). Therefore, the Na^+ signal was saturated, so the $\text{Na}^+/\text{Si}^+_{\text{bulk}}$ ratio is not reliable, probably explaining the discrepancy observed only for this ratio.

The normalized Na^+ , Ca^+ , and Mg^+ depth profiles of the not-rinsed GM-3m sample were strongly modified with respect to the reference due to the migration of part of these ions to the surface, forming carbonate salts. As the analysis covered an area of $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}^2$, some salts certainly contributed to the profile, although the area was chosen as much as possible outside the salts. The profiles put into evidence an accumulation of Ca^{2+} cations at the surface, probably partly in calcite crystals, and a similar accumulation of Mg^{2+} with two maxima: one at the surface and the other below the surface. This suggests the distribution of Mg^{2+} ions in surface salts and in a silicate layer just below the salts. Such a phenomenon has already been observed by authors (unpublished results), and for instance in reference [52]. The Na^+ ions slightly decreased from the bulk to the surface, with this profile resulting from the addition of two contributions: Na^+ in salts and Na^+ in the hydrated layer. The Si^+ and Al^+ profiles are very similar, with a bump due to the screening effect of salts at the surface and the densification of the silicate network at the pristine glass interface due to the departure of Ca^{2+} and Mg^{2+} .

After rinsing, Na^+ was still present, with a pronounced step around 730 nm. Given that Na-bearing salts are efficiently removed by the water cleaning, we consider that the Na^+ ions depicted in this profile are incorporated into the hydrated layer until $\sim 730\text{ nm}$ and then into the pristine glass. Moreover, Ca^+ was detected at the same count ratio values, which is probably due to the remaining calcite not removed by the rinsing with water. On the contrary, the other sputtered ions, Si^+ , Al^+ , and Mg^+ , had enhanced ionic intensity ratios after the rinsing. The Mg^{2+} cations were supposed to be concentrated in insoluble surface crystals (first peak at about 25 nm) and in the hydrated silicate layer just below (bump at 100–200 nm).

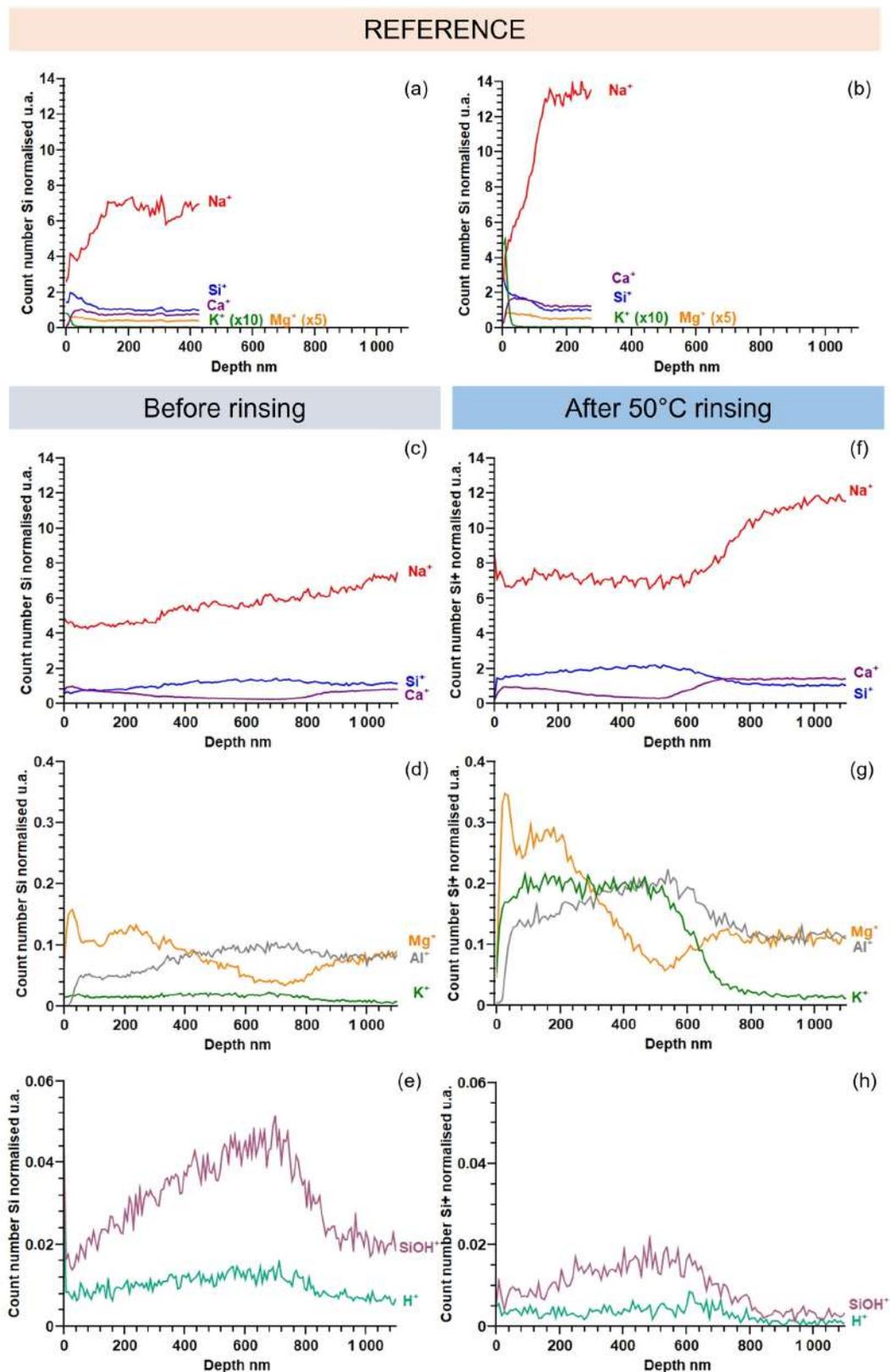


Figure 8. ToF-SIMS depth profiles of pristine glass (a,b) and GM-3m sample before (c–e) and after (f–h) rinsing. (a,c–e) Profiles compiled the same day; (b,f–h) profiles compiled another day. For (a,b), K^+ and Mg^+ were manually increased by a factor of 10 and 5, respectively, to be visible in the picture. All the curves were normalized to the bulk value of Si^+ depth profile.

The rinsing did not modify this distribution, except for the enhancement effect. Because these three ions stemmed from the hydrated layer, the intensity enhancement could mean that the silicate network densified with the rinsing step. This hypothesis is coherent with the rinsing-induced shrinkage of the layer from about 800 to 600 nm. It is further supported by the sputtering rate as deduced from the measurement of the crater depth: a sputtering rate of 1.4 nm/s was calculated for the non-rinsed sample compared to 0.9 nm/s for the rinsed one.

Finally, SiOH^+ and H^+ ions depth profiles are plotted in Figure 8e,h. Their absolute intensity cannot be compared because both measurements were performed at different moments, with different levels of residual hydrated species in the ToF-SIMS chamber. Their profile did not change much before and after rinsing.

Considering the glass powder, after 15 months of aging at 35 °C and 85% RH, it was altered in the bulk, as revealed by NMR spectroscopy. This powder was rinsed with water at 20 °C or at 50 °C and was analyzed by TGA and solid-state NMR spectroscopy for comparison with the not-rinsed powder.

The three TGA curves of GP-15m powder in Figure 9 put into evidence three different zones for weight loss: 50 to 150 °C corresponds to the loss of physically adsorbed water or dehydration; 150 °C to about 600 °C is the temperature domain of both desorption of solvation water bound in the hydrated layer and dehydroxylation of silanols [53] (both are added in the term “bound water”); then, from about 600 °C to 800 °C, we observe the decarbonation of carbonate salts: pirssonite, and calcite for GP-15m or calcite only for GP-15m rinsed at 20 °C or 50 °C [39,54]. A little distinctive loss visible at 170 °C only for the GP-15m curve is attributed to the pirssonite dehydration [39,55]. After rinsing at 20 °C or 50 °C, pirssonite was removed from the grain surface, which is consistent with the XRD in Figure 5. Weight losses in percentage are presented in Table 3. Each weight loss is calculated according to the following equations:

$$\begin{aligned} \%_{\text{freewater}} &= \frac{100 - \Delta m_{(150\text{ }^\circ\text{C})}}{m_{\text{glass}(800\text{ }^\circ\text{C})}} \times 100 \\ \%_{\text{boundwater}} &= \frac{\Delta m_{(150\text{ }^\circ\text{C})} - \Delta m_{(600\text{ }^\circ\text{C})}}{m_{\text{glass}(800\text{ }^\circ\text{C})}} \times 100 \\ \%_{\text{CO}_2} &= \frac{\Delta m_{(600\text{ }^\circ\text{C})} - \Delta m_{(800\text{ }^\circ\text{C})}}{m_{\text{glass}(800\text{ }^\circ\text{C})}} \times 100 \end{aligned}$$

where Δm is the %weight loss measured at the given temperature, and m_{glass} is the %weight left at 800 °C. The amount of physically adsorbed water, i.e., free water, is equal in the three powders as expected because this is related to the water film in equilibrium with the humidity in the ambient atmosphere of the laboratory. After alteration, the %bound water was 12.6%, close to values observed for other bulk altered glass powders in author's previous studies [10,54] and close to the value reported for sodium silicate water glass after it was dehydrated by heating at 150 °C [53]. This weight fraction decreased to 9.0% and 7.2% after the rinsing step at 20 °C or 50 °C, respectively. This decrease has probably two contributions: (i) the rinsing step removed some Na^+ from the hydrated layer, together with their solvating water shell; thus, bound water molecules disappeared by this way, and (ii) the rinsing step induced condensation of silanols that produced molecular water in free state, which was removed by the drying or 150 °C heating. Note that the decrease in bound water content is consistent with the transmission IR spectra of the glass monolith before and after rinsing (Figure 6), as the global absorbance of the OH stretching band decreased with the rinsing. On the other hand, as expected, the CO_2 content of the powder decreased with the rinsing, with no effect of the water temperature. The rinsing removed

about 30% of the carbonates, which seems consistent with the qualitative observations of the monoliths surfaces by OM and SEM.

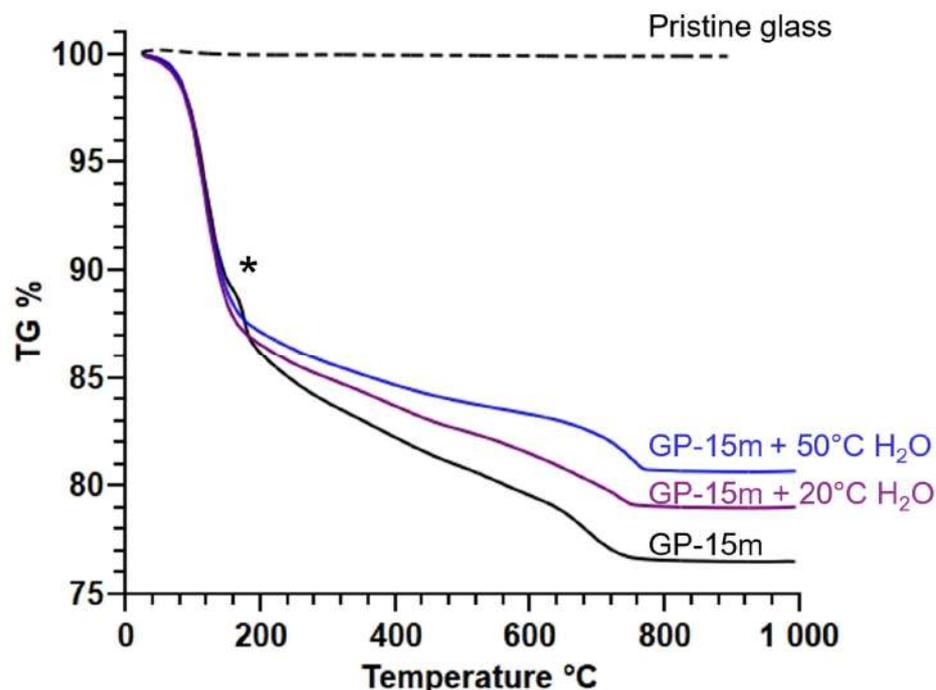


Figure 9. Thermogravimetric analysis of pristine glass powder (black dotted line), GP-15m bulk altered glass powder (black line), GP-15m rinsed at 20 °C (purple line), and GP-15m rinsed at 50 °C (blue line). The symbol * denotes the weight loss due to the dehydration of pirssonite.

Table 3. Weight loss contributions of free water, bound water (solvation water + silanols), and CO₂ from carbonates in wt%.

	% Free Water	% Bound Water	% CO ₂
GP-15m	13.6	12.6	4.6
GP-15m + 20 °C H ₂ O	14.4	9.0	3.2
GP-15m + 50 °C H ₂ O	13.5	7.2	3.2

The GP-15m powder was studied by solid-state NMR before and after rinsing with pure water at 20 °C. Every powder sample was heat-treated at 150 °C for 5 min to 20 min before measuring the spectra to remove the free water signal and achieve a better description of the hydrogenated species chemically bound in the hydrated glass. The ²⁹Si NMR spectra were measured before and after this heat treatment to study the effect of the 150 °C drying step on the network structure. All the spectra are shown in Figure 10.

The ²⁹Si and ²³Na MAS NMR spectra of the pristine glass are typical of sodium silicate glasses. Indeed, the black ²⁹Si MAS NMR spectrum contains two broad components at −105 ppm and −92 ppm that can be assigned to Q⁴ and Q³ species, respectively [56], and the black ²³Na MAS NMR spectrum comprises a wide, featureless peak broadened by both the distribution of chemical shifts and the second-order quadrupolar broadening [57,58]. Note that in Figure 10, the black ²³Na MAS NMR spectrum is scaled with respect to the spectra of GP-15m powders to put into evidence the remaining pristine glass contribution in these latter spectra. The very low level of this contribution demonstrates that the GP-15m powder was altered almost completely.

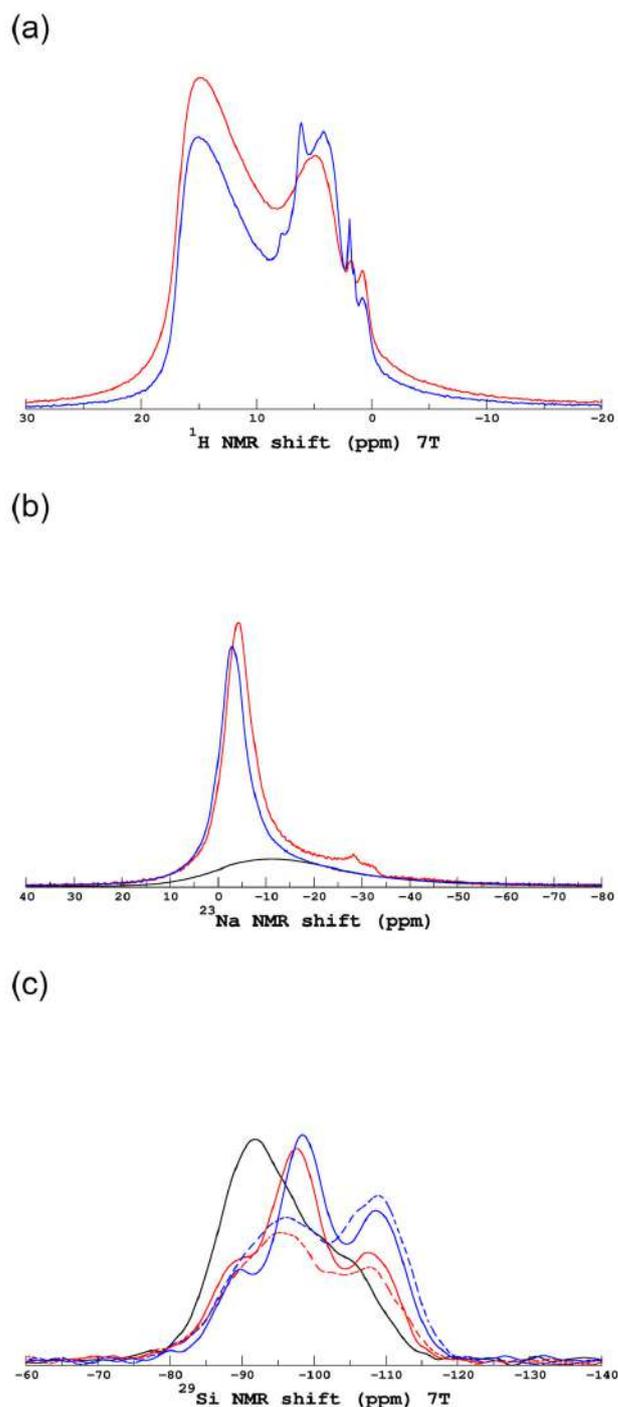


Figure 10. (a) ^1H , (b) ^{23}Na , and (c) ^{29}Si MAS NMR spectra of the GP-15m powder before (red line) and after (blue line) rinsing at $20\text{ }^\circ\text{C}$. All samples were heat-treated at $150\text{ }^\circ\text{C}$ before the NMR measurements. For ^{29}Si NMR spectra, the GP-15m powders were measured before (continuous line) and after (dotted line) the heat treatment at $150\text{ }^\circ\text{C}$. The solid black lines depict the spectra of the pristine glass.

In the not-rinsed GP-15m powder (red spectrum, continuous line), the two components Q^4 and Q^3 of the ^{29}Si MAS NMR spectrum still dominated, with similar relative proportions, and a third contribution appeared at a lower field, which can be assigned to Q^2 species. These contributions are better resolved than in the pristine glass spectrum, showing that the distribution of chemical environments for the tetrahedral species generates narrower NMR shift distributions. Moreover, the chemical shifts of the components shifted to more

negative values at -108 ppm, -98 ppm, and -88 ppm for the Q^4 , Q^3 , and Q^2 species, respectively. These band positions are reported in hydration studies of crystalline sodium silicates [59] or in gels produced by acidic leaching of sodium aluminosilicate glasses [60]. According to first-principle calculations of NMR spectra of sodium silicate glass structural models [61], the decrease in the ^{29}Si chemical shifts is linearly correlated with the increase in the average Si-O-Si bond angle, which in turn reflects the polymerization of the silicate network. Thus, ^{29}Si MAS NMR spectral modifications indicate that a slight concentration of NBOs in the silicate network (appearance of Q^2 units) together with the enhancement of polymerized areas (negative shift of the positions) is induced by aging, in good agreement with the changes of the Raman spectra.

With the water cleaning at 20 °C, these structural features of the hydrated silicate network remain the same, although the relative band area of the Q^4 units increased, and the positions shifted to slightly more negative values, suggesting further polymerization of the network. Again, this evolution is consistent with the Raman spectrum of the GM-6m rinsed sample (Figure 7).

The interpretation of the ^{23}Na and ^1H MAS NMR spectra is less straightforward for studying the changes induced by aging and by water cleaning because a heating treatment step at 150 °C was carried out, which modified the hydrated glass network structure to some extent. Notably, considering the comparison of the ^{29}Si MAS NMR spectra before and after the heating at 150 °C in Figure 10c, the heating induced a broadening of the Q^n bands (mostly Q^2 and Q^3), meaning that the distribution of the Si-O-Si bond angle widened, and the chemical disorder increased. However, these spectra were not considerably modified by the rinsing treatment, which is meaningful.

The ^{23}Na MAS NMR spectrum of the aged, not-rinsed glass bears a narrow contribution visible through the sharp feature at -30 ppm, which disappeared with the rinsing. This contribution relates to an ordered environment, probably the Na^+ ions in carbonates (as pirssonite) [54] because it disappears with the rinsing. Furthermore, this spectrum bears a main contribution corresponding to Na^+ ions in the hydrated glass. In this study, we did not simulate the ^{23}Na MAS NMR spectra to extract values of δ_{iso} and C_Q . The transformation of the spectrum from the pristine glass (black line) to the aged, hydrated glass (red main line) is very similar to the results of a previous study on a mixed alkali silicate glass [28]. The δ_{iso} and C_Q values both decreased with hydration, revealing a less distorted coordination environment with slightly greater Na-O bond distances for Na^+ ions in the aged glass. These changes are induced by the arrival of water molecules and the rearrangement of the Na^+ coordination sphere, as described in the detailed study of the hydration of layered $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ crystalline silicates [62]. After rinsing with water at 20 °C, the area of this main contribution only slightly decreased, which is a hint that the rinsing efficiently removes the Na carbonates, but it is less efficient for removing the Na^+ ions embedded in the hydrated layer.

The ^1H MAS NMR spectra of the GP-15m powders are complicated due to numerous contributions, of which two are dominant. Similar spectra have been observed and described in detail in previous studies of atmospheric degradation of silicate glass [28,54]. The narrow peaks at about 1.5 and 3 ppm are assigned to isolated silanols and H-bonded silanols in silica gel-type regions [63]. The 150 °C heat treatment removed the physically sorbed water molecules whose ^1H MAS NMR signal is at 4 – 5 ppm. The remaining hydrogenated species were solvation water molecules (i.e., molecules of the Na^+ solvation sphere or in strong electrostatic interaction with the silicate network) and H-bonded silanols. According to ref. [53], solvation water may be retained in the hydrated glass until temperatures as high as 450 °C. The ^1H chemical shift distribution divides into two broad components: one at 3 – 8 ppm and the other at 10 – 16 ppm. The former relates to water and silanols with “liquid

water-like" H-bond strengths, while the latter reveals very strong H-bonds of solvation water molecules and silanols due to the negative charge of nearby NBOs [53,58,59]. This high chemical shift component is proof of the retention of Na⁺ ions that are still bound to NBOs in the hydrated silicate network (these Na⁺ form the main ²³Na MAS NMR peak of Figure 10b). This was further confirmed by our ¹H → ²³Na REDOR measurements (not shown), indicating stronger dipolar coupling, and thus shorter Na-H distances, between Na⁺ ions and the ¹H species contributing at +15 ppm.

With the water rinsing, additional narrow peaks at +6 and +8 ppm appeared, likely due to partial crystallization during the 150 °C heat treatment; otherwise, the two broad contributions were essentially maintained. The contribution at low field/high chemical shift related to strong H-bonds to NBO slightly decreased with respect to the other, which reveals an expected loss in Na⁺ and NBO in the rinsed hydrated glass, but this loss seems moderate. This finding is consistent with the ²³Na NMR spectra in Figure 10b, showing a limited decrease in the ²³Na main peak with rinsing and with the TOF-SIMS depth profiles in Figure 8f showing the retention of some Na⁺ amount in the hydrated layer after the rinsing.

To summarize, the Raman spectra of the hydrated glass flakes and the NMR and TGA study of the aged glass powder before and after water cleaning are together consistent. These three techniques indicate that water cleaning induces partial recondensation of the hydrated silicate network, which becomes slightly more polymerized and with less bound water (as silanols and Na⁺ solvation water). From these experiments, it is not clear to what extent the rinsing removes Na⁺ out of the hydrated glass. According to ²³Na MAS NMR spectra (Figure 10b) and to ToF-SIMS Na⁺ profiles (Figure 8f), some Na⁺ ions were still bound to the hydrated network in the same environment as before water cleaning. As a matter of fact, these changes induced by the water cleaning had a major impact on the continuation of atmospheric alteration, as described in the next paragraph.

3.2. Impact of Water Cleaning on Further Atmospheric Degradation of Altered Glass

3.2.1. Evolution of the Surface State

Figure 11 illustrates the evolution of the surface state of GM-6m samples during the 15 months of alteration, comparing those rinsed with water to those that were not. Similar effects are observed for GM-3m samples (not shown). After six months of initial aging, the GM-6m surface was covered with salts and displayed a crack network (see also Figure 1), representing the baseline condition for the resumed alteration experiments (with or without rinsing). In the not-rinsed samples, substantial changes arose with the further alteration in the 35 °C, 85%RH atmosphere. After five months, large flakes measuring several tens of micrometers appeared and detached from the surface (Figure 11a). On the contrary, the rinsed samples did not present any significant modifications visible at this scale, even after fifteen months (Figure 11b).

SEM-BSE images confirm these findings (Figure 12). Not-rinsed samples, after fifteen months, were severely degraded, with the presence of many stacks of flat crystalline salts lying on the surface (assigned to calcite according to their shape) and a dense network of deep cracks, forming flakes up to 100 µm length, some of which were detached. In comparison, rinsed samples showed a different morphology, with only smaller salt deposits and the initial formation of a crack network, without any detached flakes.

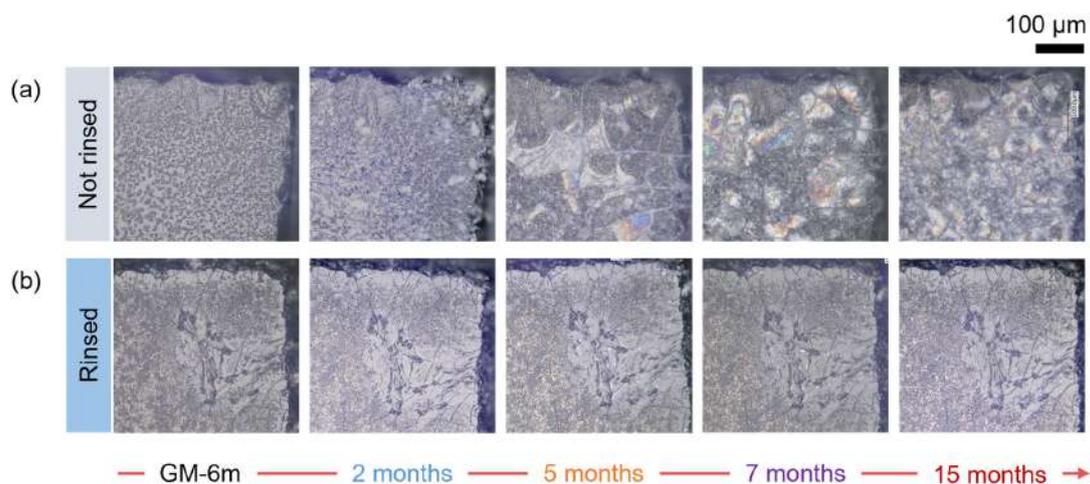


Figure 11. Top view of GM-6m glass surface during the 15 months of resumed alteration, comparing not-rinsed ((a) first row) and rinsed samples ((b) second row). Optical microscopy images.

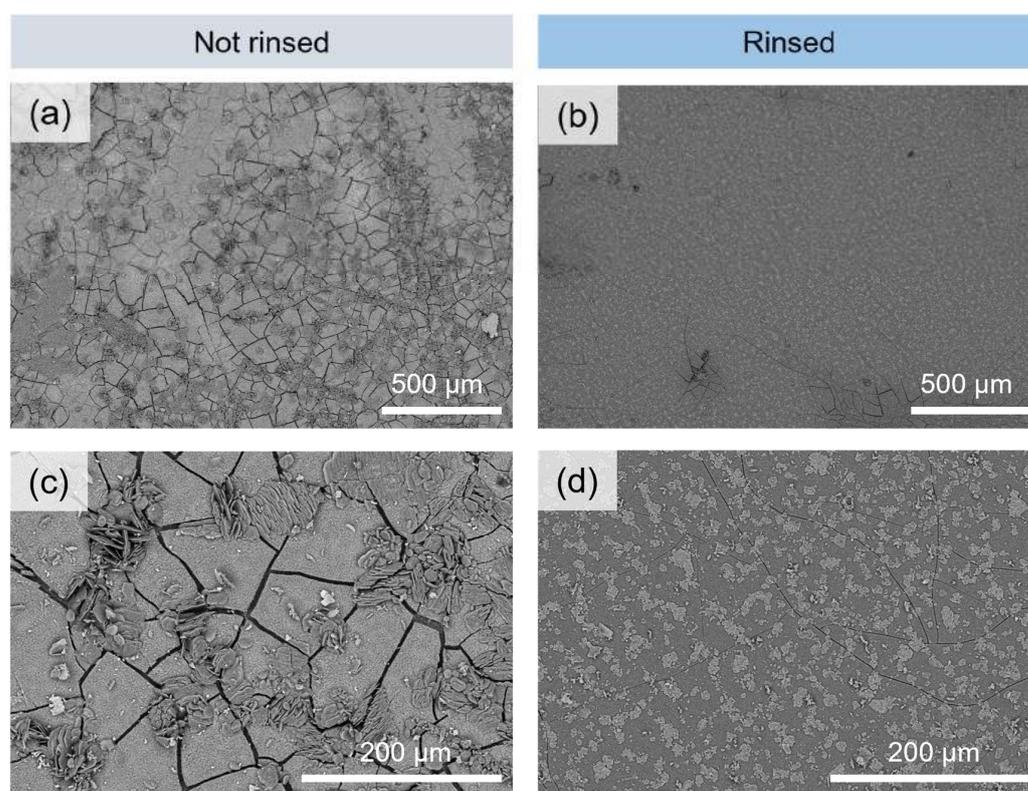


Figure 12. SEM-BSE images of GM-6m glass surface after 15 months of resumed alteration, comparing (a,b) not-rinsed and (c,d) rinsed samples.

3.2.2. Evolution of the Alteration Layer Thickness

Cross-sectional SEM-BSE analysis revealed a hydrated layer distinct from the bulk material (Figure 13). Prior to resumed alteration, the hydrated layer of the GM-6m samples measured approximately $2.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ (Figure 13a). After 15 months of resumed alteration, the not-rinsed sample exhibited an increased layer thickness of about $8.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ (Figure 13b), with a noticeable salt deposit on its surface, consistent with the top-view observation (Figure 11). This indicates that the hydrated layer tripled in thickness. In contrast, the rinsed sample maintained a hydrated layer thickness of $2.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ even after 15 months (Figure 13c), with only a minor salt deposit visible on top.



Figure 13. Cross-sectional SEM-BSE images of GM-6m glass (a) before resumed alteration and after 15 months of resumed alteration; (b) not-rinsed sample and (c) rinsed sample.

Figure 14 presents the FTIR transmission spectra of the GM-6m sample (both not-rinsed and rinsed) over 15 months of resumed alteration. For the not-rinsed samples, the spectra showed increasing absorbance at 5, 7, and 15 months (Figure 14a). Based on the assignments provided in Section 3.1.2, this increase reflects the progress of hydration involving additional water solvating Na^+ (3580 cm^{-1}), structural water within hydrated carbonates (3360 cm^{-1}), and water and silanols with a distribution of H-bond strengths ($3400\text{ to }2880\text{ cm}^{-1}$). From 7 months onward, the signal reached the maximum absorbance detection limit that prevents the quantification of the hydration increase.

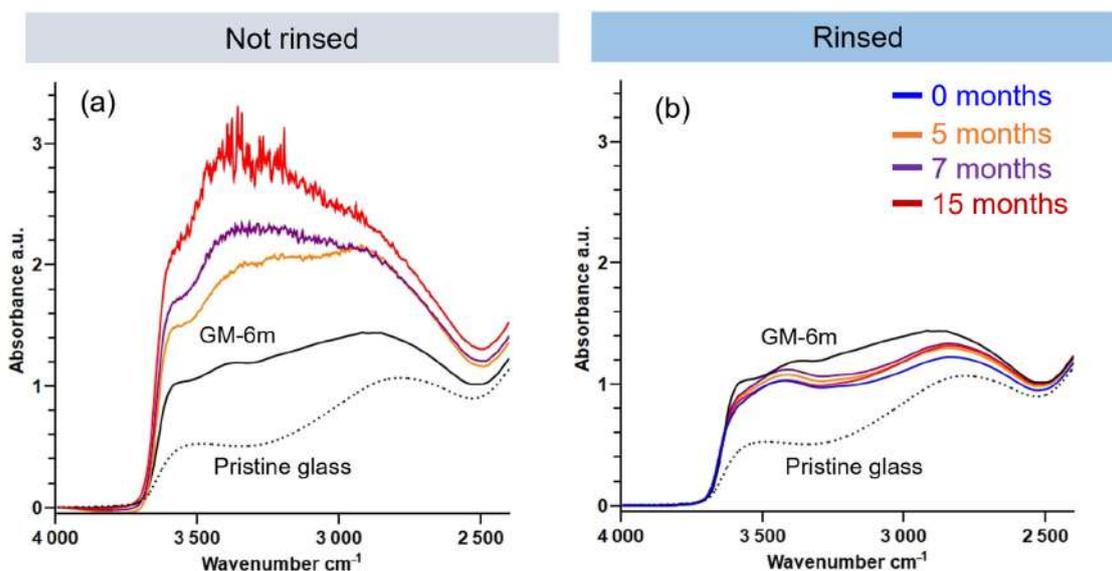


Figure 14. FTIR transmission spectra of GM-6m glass after resumed alteration: (a) not-rinsed and (b) rinsed samples. The noise of the purple and red spectra in (a) corresponds to the “black” noise because at this level of absorbance, the transmitted signal to the detector is very low.

In contrast, the absorbance of the rinsed sample remained almost constant, at the level of the rinsed sample at 0 months (blue curve, corresponding to the GM-6m sample just after the rinsing step) (Figure 14b). This observation indicates that water cleaning effectively limits further hydration during aging.

4. Discussion

Nowadays, most research on glass conservation focuses on environmental parameters and the optimization of preservation conditions. Curators routinely use water, water-alcohol, or mild acidic solutions to remove salts or dust from the surface [10–12,23,64,65]. However, the choice of treatment depends on the degree of alteration. In cases of significant

crizzling, curators often avoid water, fearing it may worsen hydration. Moreover, they often express frustration over the lack of collaboration with scientists and call for more interdisciplinary efforts [18]. In this context, our study offers new insights into the effects of rinsing on glass conservation.

The alteration of the glass under accelerated ambient atmospheric conditions (here, 35 °C and 85%RH) produces an alteration layer made of a hydrated silicate layer and salts on the top. The two reactions in play are the acid–base reaction of NBO with hydrogen species (R.1 written with water as hydrogen species) and the silicate network hydrolysis (R.2) (Table 4).

Table 4. Reactions occurring in the water film between the glass and the atmosphere. The continuous ingress of water into the glass due to reactions R.1 and R.2 measures the glass alteration progress. All the reactions of this table contribute to fixing the pH of the water film, which in turn determines the advancement and kinetics of reactions R.1 and R.2. The water film ($\text{H}_2\text{O}_{(w)}$ and $\text{CO}_{2(w)}$) is constantly renewed due to the infinite reservoir formed by the atmosphere.

Reactions of the water with the glass	$\text{Si} - \text{O} - \text{Na} + \text{H}_2\text{O}_{(w)} \leftrightarrow \text{Si} - \text{OH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	(R.1Na)
	$\text{Si} - \text{O} - (\frac{1}{2} \text{Ca}) + \text{H}_2\text{O}_{(w)} \leftrightarrow \text{Si} - \text{OH} + \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	(R.1Ca)
	$\text{Si} - \text{O} - \text{Si} + \text{H}_2\text{O}_{(w)} \leftrightarrow 2 \text{Si} - \text{OH}$	(R.2)
Reactions of the water with the atmosphere	$\text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(w)}$	
	$\text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(w)}$	
	$\text{CO}_{2(w)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	(R.3)
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	(R.4)
	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	(R.5)
Precipitations in the water film	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(R.6)
	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3$	(R.7)

In the water film adsorbed on the glass surface, dissolved carbonate species are in equilibrium with atmospheric CO_2 (reactions (R.3) to (R.5)). Due to reactions (R.1Na) and (R.1Ca), the pH of the water film is basic, and thus, CO_3^{2-} anions are abundant (guidance values are $\text{pK}_a \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} = 10.33$ and $\text{pK}_a \text{Si}(\text{OH})_4 / \text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^- = 9.8$ at 25 °C), precipitating carbonate salts as pirssonite and calcite. Because they come from a weak acid (H_2CO_3), these salts buffer the pH at slightly basic values: for instance, pH is about 8.3 at 25 °C for a film equilibrated with calcite and atmospheric CO_2 , and it is higher for sodium carbonate salts because they are more soluble than calcite. The salts appear in the first stage of the alteration because the reactions (R.1Na) and (R.1Ca) are rapid. However, the kinetics of these reactions are limited by diffusion. For the water to further ingress into the glass, hydrolysis reaction (R.2) is necessary. This reaction is slow, but it is catalyzed by OH^- present in the film or in the hydrated layer that forms. As a case result, the glass of this study became hydrated over a thickness of 2.5 μm in 6 months and about 8.5 μm over 6 + 15 = 21 months, which corresponds to a linear hydration rate of about 0.4 $\mu\text{m}/\text{month}$ in these alteration conditions. The linear rate is expected because the reaction controlling the kinetics of the water ingress is (R.2), which is a thermally activated surface reaction, of which the kinetics are linear with time.

In these alteration experiments, ToF-SIMS analyses and NMR data (^1H and ^{23}Na) showed that Ca^{2+} ions were more displaced to the surface (forming calcite) than Na^+ ions, of which a significant amount remained embedded in the hydrated silicate layer. In other words, (R.1Ca) is more displaced to the right than (R.1Na). This behavior was already observed in our previous studies and attributed to the very low solubility of calcite (compared to sodium carbonates) and to the far more negative solvation enthalpy of Ca^{2+} (compared to Na^+) [10]. Therefore, solvated Ca^{2+} ions diffuse to the surface, driven by the

very negative chemical potential gradient imposed by the formation of calcite salts. On the contrary, part of the Na^+ stays in the hydrated layer, connected to NBO or to OH^- (although this latter species has not been directly observed by the employed techniques).

The Raman and the ^{29}Si MAS NMR spectra both indicate that the hydrated silicate layer formed by the alteration is slightly more polymerized than the initial glass. It is well known in silicate sol–gel chemistry and in glass alteration studies in immersion conditions that the structure of the hydrated silicate layer changes with time, temperature, and pH conditions and also depending on its composition [51,66–68]. Indeed, according to the current understanding of glass alteration, this layer results from hydrolysis–condensation reactions within the hydrated silicate network or coupled dissolution–precipitation at the interface with the hydrated glass [69,70] so that Schalm proposed to call it the “transformed layer” to avoid confusion with the interdiffusion layer/hydrated glass [68]. In the present study, the dissolution of gaseous CO_2 followed by the precipitation of pirssonite and calcite salts induced an acidification of the water film that remained, however, slightly basic. These chemical conditions explain the slightly more polymerized state of the transformed layer, with respect to the initial glass.

Now, we discuss the effects of water cleaning. According to the rinsing experiments on the altered glass monoliths and powders, pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) was completely dissolved, while most CaCO_3 remained on the surface. NMR data of the powders show that many of the Na^+ embedded in the transformed silicate layer were maintained. Careful ICP–AES analyses of the rinsing solutions would be necessary to quantify the exact proportion of Na^+ and Ca^{2+} remaining on the glass surface and the proportion dissolved. Our attempted analyses (not shown) could not accurately quantify the dissolved fraction of these ions, but they quantified aqueous Si and put into evidence no dissolution of Si at 20 °C and a very tiny dissolution at 50 °C. Globally, these observations comply well with the expected solubility ranking of the compounds: pirssonite > calcite ~ hydrated polymerized silicate (transformed layer).

Moreover, the rinsing triggered a structural evolution of the transformed silicate layer towards a further increase in the degree of polymerization. This was clearly shown by Raman on the glass monoliths and NMR on the glass powders as well as TGA (slightly less silanols in the rinsed powders). The probable shrinkage put into evidence in the ToF–SIMS depth profiles suggests that it is accompanied by a slight densification of the layer. This structural evolution is attributed to two factors. First, the rinsing saturated the transformed layer with water, which probably provided the conditions for the hydrolysis–condensation or dissolution–precipitation reactions to occur more rapidly and completely. Second, the pH of the contacting water decreased during the rinsing, both due to the removal of the basic salts and the addition of liquid water in excess (dilution effect). This pH decrease may have induced the observed slight enhancement of the polymerization degree through in situ condensation (reverse R.2) and/or dissolution–precipitation of silicate species.

Note that the detailed microstructure of the transformed layer was not investigated in this study. SEM–FEG observations with high spatial resolution would be valuable in studying the impact of the rinsing at the 10 nm to 1 μm scale and belong to the perspectives of this work.

As a matter of fact, the changes induced by the cleaning (notably the removal of basic salts and slight repolymerization of the hydrated layer, clearly observed in this study) are responsible for a considerable decrease in the alteration rate in atmospheric conditions (35 °C, 85%RH), as evidenced by the alteration resumption experiments. The slowing down was so pronounced that it may be claimed that water rinsing passivated the glass. The pH decrease in the surface water film certainly stabilized the silicate network against hydrolysis, slowing down the water ingress. Furthermore, the structural changes and

densification may have reduced the diffusion coefficients of water and solubilized species through the hydrated silicate layer.

To our knowledge, the effect of water cleaning of altered glass, followed by resumed atmospheric alteration, had not been previously investigated. A somewhat similar case was reported for geopolymers, in which rinsing was used to improve the specific surface area [71,72]. Regarding glass, Fearn et al. used ToF-SIMS to study the cleaning effect using a surfactant (Synperonic N) diluted in de-ionized water on an alkali lime silicate glass sample altered for one week at room temperature and 40% RH. Before being analyzed by ToF-SIMS, all the samples were cleaned with dry ethanol to remove any corrosion products. The main results showed that the surfactant did not cause more glass deterioration [73]. Regarding water rinsing, a preliminary study by Alloteau et al. [10] included an experiment addressing the effect of rinsing on samples altered at 80 °C for a few hours or at 40 °C for a few days. They obtained FTIR spectra comparable to ours. After rinsing and resuming alteration for 24 h at 80 °C and 85% RH or for 22 days at 40 °C and 85%RH, the rinsed samples showed no further alteration, unlike the control samples that exhibited a significant increase in the OH band.

Verhaar et al. used ionic chromatography to identify the salts removed after cleaning by using a moistened cotton swab on about 300 glass objects of the Rijksmuseum glass collection [74]. Among the deteriorated glass objects, alkali formate, acetate, or carbonate salts were detected. It is very interesting to notice that in this extensive study, alkali carbonate salts were only detected when formates and acetates were in very low concentration or were not detected at all. Moreover, the detection of carbonate salts was associated with the worst cases of glass deterioration. From this, we infer that the presence of alkali carbonate salts on the glass surface is highly detrimental to glass conservation, probably because the water film in equilibrium with these carbonates is still pH-basic, contrary to the other salts (formates and acetates) that are more pH-neutral. Removing these alkali carbonates with water will surely have a considerable beneficial effect in slowing down the degradation, as shown in this laboratory study.

In current conservation practice, curators do not pour water over glass like we did in the present study. Instead, they use soft, water-soaked cotton and gently wipe the surface. This coupled chemical and mechanical action helps remove residual salts from the surface. Yet, this practice raises the following question: can it also modify the silicate network, as we observed experimentally? Could it decrease the basicity as efficiently and thereby mitigate hydrolysis processes? If so, this would warrant further investigation.

Additionally, curators often use alternative solvents such as ethanol or ethanol–water mixtures. Their effect on the altered glass surfaces would merit further investigation. Our study suggests that water alone may be the most efficient because it is the most polar solvent able to efficiently dissolve the ionic alkali salts. On the other hand, Kunicki reported that slightly acidic water could be used to facilitate the calcite removal since its solubility increases with lower pH values [5,75]. However, rinsing with acidic solutions may pose risks for glasses containing heavy metals, as suggested by studies on geopolymers [72].

From a future perspective, it would be valuable to explore how routine conservation treatments affect the glass at the structural level by working with different glass compositions. Finally, these experimental results should be tested under real conditions—such as in museum displays—within long-term monitoring frameworks.

5. Conclusions

In this study, the effects of water rinsing on six months altered soda-lime glass, both in monolithic and powdered form and altered at 35 °C and 85%RH, were investigated. The results demonstrate that water rinsing effectively removes soluble surface salts—

particularly sodium-bearing carbonates—and promotes structural reorganization of the hydrated layer, notably favoring its polymerization. Upon resuming alteration, the rinsed monolith samples exhibited no further degradation, highlighting the potential of this simple treatment to improve the long-term durability of altered soda-lime glass. From a heritage glass conservation perspective, these results encourage the use of water-based cleaning practices for curators, especially when alkali carbonates are detected on their glass objects' surfaces.

Author Contributions: Conceptualization, O.M., M.G. and D.C.; methodology, all authors; validation, all authors; formal analysis, T.L.; investigation, T.L., M.M., T.C., M.G. and A.S.; writing—original draft preparation, T.L.; writing—review and editing, T.L., O.M., M.G. and D.C.; supervision, O.M., M.G. and D.C.; project administration, O.M.; funding acquisition, O.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Ecole Doctorale (ED) 388 and the French Ministry of Higher Education and Research are acknowledged for funding the Ph.D. contract of T.L.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors gratefully thank Sophie Papin (Saint-Gobain Research, Aubervilliers, France) for the elaboration of the glass of this study. Claire Cuyaubère (C2RMF), Juliette Rémy (C2RMF), Martine Bailly (Restorer), Françoise Barbe (Curator at Louvre Museum, Paris), Aurélie Gerbier (Curator at the French National Museum of Renaissance, Ecoeu), and Jean-Luc Olivie (Curator at the Museum of Decorative Arts, Paris) are warmly acknowledged for fruitful discussions about the cleaning practices for heritage glass conservation. Eric Laval and Christel Doublet are thanked for their help with the SEM equipment at C2RMF. At IRCP, the authors thank Sylviane Chevreux, Jean-François Engrand, Mathilde Chaboud, and Julien Sanglerat for their help in the general experimental work. Hervé Montigaud and Thierry Cretin (SGR, Aubervilliers) are gratefully thanked for their advice on ToF-SIMS analysis of glasses. The authors have reviewed and edited the output and take full responsibility for the content of this publication.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

RH	Relative humidity
OM	Optical microscopy
SEM	Scanning electronic microscopy
XRD	X-Ray diffraction
ToF-SIMS	Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy
TR-FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy in transmission mode
TGA	Thermal gravimetry analysis
NMR	Nuclear magnetic resonance
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
DTA	Differential thermal analysis
GM	Glass monolith
GP	Glass powder
NBO	Non-bridging oxygen

References

1. Majérus, O.; Lehuédé, P.; Biron, I.; Alloteau, F.; Narayanasamy, S.; Caurant, D. Glass Alteration in Atmospheric Conditions: Crossing Perspectives from Cultural Heritage, Glass Industry, and Nuclear Waste Management. *npj Mater. Degrad.* **2020**, *4*, 27. [[CrossRef](#)]
2. Zanini, R.; Franceschin, G.; Cattaruzza, E.; Traviglia, A. A Review of Glass Corrosion: The Unique Contribution of Studying Ancient Glass to Validate Glass Alteration Models. *npj Mater. Degrad.* **2023**, *7*, 38. [[CrossRef](#)]
3. Laso, E.; Aparicio, M.; Palomar, T. Influence of Humidity in the Alteration of Unstable Glasses. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2024**, *15*, 88–103. [[CrossRef](#)]
4. Koob, S.P. *Conservation and Care of Glass Objects*; Archetype Publication: London, UK, 2006; ISBN 978-1-904982-08-1.
5. Kunicki-Goldfinger, J.J. Unstable Historic Glass: Symptoms, Causes, Mechanisms and Conservation. *Rev. Conserv.* **2008**, *9*, 47–60. [[CrossRef](#)]
6. Oakley, V. Vessel Glass Deterioration at the Victoria and Albert Museum: Surveying the Collection. *Conservator* **1990**, *14*, 30–36. [[CrossRef](#)]
7. Kunicki-Goldfinger, J.J.; Kierzek, J.; Malozewska-Bucko, B.; Kasprzak, A.J. Some Observations on Crizzled Glass (Preliminary Results of a Survey of 18th Century Central European Tableware). *Glass Technol.* **2002**, *43C*, 364–368.
8. Robinet, L. The Role of Organic Pollutants in the Alteration of Historic Soda Silicate Glasses. Ph.D. Thesis, University of Edinburgh, Edinburgh, UK, 2006.
9. Koob, S.P. Crizzling Glasses: Problems and Solutions. *Eur. J. Glass Sci. Technol. A* **2012**, *53*, 225–227.
10. Alloteau, F.; Majérus, O.; Valbi, V.; Biron, I.; Lehuédé, P.; Caurant, D.; Charpentier, T.; Seyeux, A. Evidence for Different Behaviors of Atmospheric Glass Alteration as a Function of Glass Composition. *npj Mater. Degrad.* **2020**, *4*, 36. [[CrossRef](#)]
11. Fontaine-Hodiamont, C. La verre ancien: Principes de conservation, d'exposition et d'entretien. In *Vade-Mecum Pour la Protection et L'entretien du Patrimoine Artistique*; Royal Institute for Cultural Heritage (KIK-IRPA): Brussels, Belgium, 2018; p. 28.
12. Davison, S.; Newton, R.G. *Conservation and Restoration of Glass*, 2nd ed.; Conservation of Glass; Taylor and Francis: Hoboken, NJ, USA; London, UK, 2008; ISBN 978-0-08-056931-4.
13. Palomar, T.; García-Patrón, N.; Pastor, P. Spanish Royal Glasses with Crizzling in Historical Buildings. The Importance of Environmental Monitoring for Their Conservation. *Build. Environ.* **2021**, *202*, 108054. [[CrossRef](#)]
14. Justino de Lima, C.; Aldinger, B.; de Haan, P.; Bristogianni, T.; Veer, F. Effects of Composition on the Durability and Weathering of Flat Glass. *Glass Struct. Eng.* **2022**, *7*, 139–155. [[CrossRef](#)]
15. Bange, K.; Anderson, O.; Rauch, F.; Lehuédé, P.; Rädlein, E.; Tadokoro, N.; Mazzoldi, P.; Rigato, V.; Matsumoto, K.; Farnworth, M. Multi-Method Characterization of Soda-Lime Glass Corrosion, Part 2. Corrosion in Humidity. *Glass Sci. Technol.* **2002**, *75*, 20–33.
16. Centenaro, S.; Franceschin, G.; Cattaruzza, E.; Traviglia, A. Consolidation and Coating Treatments for Glass in the Cultural Heritage Field: A Review. *J. Cult. Herit.* **2023**, *64*, 132–143. [[CrossRef](#)]
17. Lombardo, T.; Rothenhaeusler, U.; Sharma, D.; George, S.; Schmidt-Ott, K. Application of Hyperspectral Imaging to Evaluate Cleaning Methods for Corroded Glass. In *Book of Abstracts, 6th International Conference on Innovation in Art Research and Technology*; Archaeopress Archaeology: Oslo, Norway, 2024; p. 74. ISBN 978-1-80327-742-4.
18. Bailly, M. En Verre et Malgré Tout" or the Daily Task of Glass Conservation in a French Museum Context: The Conservator's Point of View. In *Glass Atmospheric Alteration—Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses*; Hermann: Paris, France, 2019; pp. 134–140.
19. Verita, M. Ancient Glass and Modern Glass: Long and Short Term Glass Weathering. In *Glass Atmospheric Alteration—Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses*; Hermann: Paris, France, 2019; pp. 73–80.
20. Gamarra, C.; Van Bennekom, J.; Creange, S.; Verhaar, G. Summary of Initial Investigations into the Effects of Conservation Treatments on Degrading Limoges Enamels at the Rijksmuseum? In *Glass Atmospheric Alteration—Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses*; Hermann: Paris, France, 2019; pp. 151–155.
21. Abd-Allah, R. Chemical Cleaning of Soiled Deposits and Encrustations on Archaeological Glass: A Diagnostic and Practical Study. *J. Cult. Herit.* **2013**, *14*, 97–108. [[CrossRef](#)]
22. O'Hern, R. Red, Blue, and Wound All over: Evaluating Condition Change and Cleaning of Glass Disease on Beads. *AIC Objects Spec. Group Postprints* **2014**, *21*, 205–228.
23. Biron, I.; Alloteau, F.; Lehuédé, P.; Majérus, O.; Caurant, D. *Glass Atmospheric Alteration: Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses*; La nature de l'oeuvre; Hermann: Paris, France, 2019; ISBN 978-2-7056-9794-5.
24. Koob, S.P. Cleaning Glass: A Many-Faceted Issue. *AIC Objects Spec. Group Postprints* **2004**, *11*, 60–70.
25. Drayman-Weisser, T. The Early Painted Enamels of Limoges in the Walters Art Museum: Historical Context and Observations on Pasttreatments. *J. Am. Inst. Conserv.* **2003**, *42*, 279–312. [[CrossRef](#)]
26. Raguin, V. *Conservation and Restoration of Stained Glass—An Owner's Guide*; Atlantic Books: London, UK, 1988; pp. 163–185.
27. Greenspan, L. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **1977**, *81A*, 89. [[CrossRef](#)]

28. Alloteau, F.; Lehuédé, P.; Majérus, O.; Biron, I.; Dervanian, A.; Charpentier, T.; Caurant, D. New Insight into Atmospheric Alteration of Alkali-Lime Silicate Glasses. *Corros. Sci.* **2017**, *122*, 12–25. [[CrossRef](#)]
29. Schaible, M.J.; Castañeda, A.D.; Menor-Salvan, C.; Pasek, M.A.; Burcar, B.T.; Orlando, T.M. CaCO₃ Polymorphs as Mineral Catalysts for Prebiotic Phosphorylation of Uridine. *Earth Space Sci.* **2023**, *10*, e2022EA002577. [[CrossRef](#)]
30. Bertoluzza, A.; Monti, P.; Morelli, M.A.; Battaglia, M.A. A Raman and Infrared Spectroscopic Study of Compounds Characterized by Strong Hydrogen Bonds. *J. Mol. Struct.* **1981**, *73*, 19–29. [[CrossRef](#)]
31. Frost, R.L.; Dickfos, M. Hydrated Double Carbonates—A Raman and Infrared Spectroscopic Study. *Polyhedron* **2007**, *26*, 4503–4508. [[CrossRef](#)]
32. Prieto-Taboada, N.; Gómez-Laserna, O.; Martínez-Arkarazo, I.; Olazabal, M.Á.; Madariaga, J.M. Raman Spectra of the Different Phases in the CaSO₄–H₂O System. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 10131–10137. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Lombardo, T.; Gentaz, L.; Verney-Carron, A.; Chabas, A.; Loisel, C.; Neff, D.; Leroy, E. Characterisation of Complex Alteration Layers in Medieval Glasses. *Corros. Sci.* **2013**, *72*, 10–19. [[CrossRef](#)]
34. Libowitzky, E. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H...O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. *Monatshefte Chem.* **1999**, *130*, 1047–1059. [[CrossRef](#)]
35. Davis, K.M.; Tomozawa, M. An Infrared Spectroscopic Study of Water-Related Species in Silica Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *201*, 177–198. [[CrossRef](#)]
36. Zotov, N.; Keppler, H. The Influence of Water on the Structure of Hydrous Sodium Tetrasilicate Glasses. *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 823–834. [[CrossRef](#)]
37. Lin, Y.; Smith, N.J.; Banerjee, J.; Agnello, G.; Manley, R.G.; Walczak, W.J.; Kim, S.H. Water Adsorption on Silica and Calcium-boroaluminosilicate Glass Surfaces—Thickness and Hydrogen Bonding of Water Layer. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104*, 1568–1580. [[CrossRef](#)]
38. Asay, D.B.; Kim, S.H. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16760–16763. [[CrossRef](#)]
39. Saleh, A.A.; Abdel-Gawwad, H.A.; Abd EL-Moghny, M.G.; El-Deab, M.S. The Sustainable Utilization of Weathered Cement Kiln Dust in the Cleaner Production of Alkali Activated Binder Incorporating Glass Sludge. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *300*, 124308. [[CrossRef](#)]
40. Le Losq, C.; Cody, G.D.; Mysen, B.O. Complex IR Spectra of OH- Groups in Silicate Glasses: Implications for the Use of the 4500 Cm⁻¹ IR Peak as a Marker of OH- Groups Concentration. *Am. Mineral.* **2015**, *100*, 945–950. [[CrossRef](#)]
41. Efimov, A.M.; Pogareva, V.G.; Shashkin, A.V. Water-Related Bands in the IR Absorption Spectra of Silicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *332*, 93–114. [[CrossRef](#)]
42. Furukawa, T.; Fox, K.E.; White, W.B. Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses. III. Raman Intensities and Structural Units in Sodium Silicate Glasses. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3226–3237. [[CrossRef](#)]
43. McMillan, P.F. Structural Studies of Silicate Glasses and Melts—Applications and Limitations of Raman Spectroscopy. *Am. Mineral.* **1984**, *69*, 622–644.
44. Hehlen, B.; Neuville, D.R.; Kilymis, D.; Ispas, S. Bimodal Distribution of Si–O–Si Angles in Sodo-Silicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2017**, *469*, 39–44. [[CrossRef](#)]
45. Grund Bäck, L.; Ali, S.; Karlsson, S.; Möncke, D.; Kamitsos, E.I.; Jonson, B. Mixed Alkali/Alkaline Earth-silicate Glasses: Physical Properties and Structure by Vibrational Spectroscopy. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2019**, *10*, 349–362. [[CrossRef](#)]
46. Robinet, L.; Coupry, C.; Eremin, K.; Hall, C. Raman Investigation of the Structural Changes during Alteration of Historic Glasses by Organic Pollutants. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1278–1286. [[CrossRef](#)]
47. Koroleva, O.N.; Anfilogov, V.N.; Shatskiy, A.; Litasov, K.D. Structure of Na₂O–SiO₂ Melt as a Function of Composition: In Situ Raman Spectroscopic Study. *J. Non-Cryst. Solids* **2013**, *375*, 62–68. [[CrossRef](#)]
48. Halasz, I.; Agarwal, M.; Li, R.; Miller, N. Monitoring the Structure of Water Soluble Silicates. *Catal. Today* **2007**, *126*, 196–202. [[CrossRef](#)]
49. Robinet, L.; Eremin, K.; Coupry, C.; Hall, C.; Lacombe, N. Effect of Organic Acid Vapors on the Alteration of Soda Silicate Glass. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 1546–1559. [[CrossRef](#)]
50. Holtz, F.; Bény, J.-M.; Mysen, B.O.; Pichavant, M. High-Temperature Raman Spectroscopy of Silicate and Aluminosilicate Hydrous Glasses: Implications for Water Speciation. *Chem. Geol.* **1996**, *128*, 25–39. [[CrossRef](#)]
51. Collin, M.; Fournier, M.; Charpentier, T.; Moskura, M.; Gin, S. Impact of Alkali on the Passivation of Silicate Glass. *npj Mater. Degrad.* **2018**, *2*, 16. [[CrossRef](#)]
52. Buckwalter, C.Q.; Pederson, L.R.; McVay, G.L. The Effects of Surface Area to Solution Volume Ratio and Surface Roughness on Glass Leaching. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *49*, 397–412. [[CrossRef](#)]
53. Mohsin, H.; Maron, S.; Maurin, I.; Burov, E.; Tricot, G.; Devys, L.; Gouillart, E.; Gacoin, T. Thermal Behavior of Waterglass: Foaming and Xerogel-to-Glass Evolution. *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, *566*, 120872. [[CrossRef](#)]

54. Alloteau, F.; Majérus, O.; Biron, I.; Lehuédé, P.; Caurant, D.; Charpentier, T.; Seyeux, A. Temperature-Dependent Mechanisms of the Atmospheric Alteration of a Mixed-Alkali Lime Silicate Glass. *Corros. Sci.* **2019**, *159*, 108129. [[CrossRef](#)]
55. Sun, L.; Liu, S.; Wang, Y.; Zhang, S.; Zhu, J.; Guan, X.; Shi, C. Further Hydration Hardening Behavior of CO₂-Cured Sodium-Doped Calcium Silicate Compacts. *Case Stud. Constr. Mater.* **2024**, *20*, e03143. [[CrossRef](#)]
56. Maekawa, H.; Maekawa, T.; Kawamura, K.; Yokokawa, T. The Structural Groups of Alkali Silicate Glasses Determined from ²⁹Si MAS-NMR. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *127*, 53–64. [[CrossRef](#)]
57. Angeli, F.; Delaye, J.M.; Charpentier, T.; Petit, J.-C.; Ghaleb, D.; Faucon, P. Influence of Glass Chemical Composition on the Na-O Bond Distance: A ²³Na 3Q-MAS NMR and Molecular Dynamics Study. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *276*, 132–144. [[CrossRef](#)]
58. Robert, E.; Whittington, A.; Fayon, F.; Pichavant, M.; Massiot, D. Structural Characterization of Water-Bearing Silicate and Aluminosilicate Glasses by High-Resolution Solid-State NMR. *Chem. Geol.* **2001**, *174*, 291–305. [[CrossRef](#)]
59. Ai, X.; Deng, F.; Dong, J.; Hu, W.; Xu, H.; Ye, C. One- and Two-Dimensional Solid-State Magic Angle Spinning NMR Studies on the Hydration Process of Layered Sodium Disilicate SKS-6. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *25*, 216–226. [[CrossRef](#)]
60. Angeli, F.; Gaillard, M.; Jollivet, P.; Charpentier, T. Influence of Glass Composition and Alteration Solution on Leached Silicate Glass Structure: A Solid-State NMR Investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 2577–2590. [[CrossRef](#)]
61. Angeli, F.; Villain, O.; Schuller, S.; Ispas, S.; Charpentier, T. Insight into Sodium Silicate Glass Structural Organization by Multinuclear NMR Combined with First-Principles Calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 2453–2469. [[CrossRef](#)]
62. Ai, X.; Chen, L.; Dong, J.; Ye, C.; Deng, F. Variation of Sodium Coordination during the Hydration Processes of Layered Sodium Disilicates as Studied by ²³Na MQMAS and ¹H↔²³Na CP/MAS NMR spectroscopy. *J. Math. Chem.* **2003**, *13*, 614–621. [[CrossRef](#)]
63. Bronnimann, C.E.; Zeigler, R.C.; Maciel, G.E. Proton NMR Study of Dehydration of the Silica Gel Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2023–2026. [[CrossRef](#)]
64. Hamad, R.T.; AAl-Rahim, N.S.A.; Moghazy, M.H.; Al-Moneam, H.A. Explosion Effects on Archaeological Glass, Conservation and Protection Strategy. *Int. J. Conserv. Sci.* **2021**, *12*, 105–112.
65. Kunicki-Goldfinger, J.; Targowski, P.; Góra, M.; Karaszkiwicz, P.; Dzierżanowski, P. Characterization of Glass Surface Morphology by Optical Coherence Tomography. *Stud. Conserv.* **2009**, *54*, 117–128. [[CrossRef](#)]
66. Gin, S.; Delaye, J.-M.; Angeli, F.; Schuller, S. Aqueous Alteration of Silicate Glass: State of Knowledge and Perspectives. *npj Mater. Degrad.* **2021**, *5*, 42. [[CrossRef](#)]
67. Devreux, F.; Ledieu, A.; Barboux, P.; Minet, Y. Leaching of Borosilicate Glasses. II. Model and Monte-Carlo Simulations. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *343*, 13–25. [[CrossRef](#)]
68. Schalm, O.; Nuyts, G.; Janssens, K. Some Critical Observations about the Degradation of Glass: The Formation of Lamellae Explained. *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, *569*, 120984. [[CrossRef](#)]
69. Gin, S.; Mir, A.H.; Jan, A.; Delaye, J.M.; Chauvet, E.; De Puydt, Y.; Gourgiotis, A.; Kerisit, S. A General Mechanism for Gel Layer Formation on Borosilicate Glass under Aqueous Corrosion. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5132–5144. [[CrossRef](#)]
70. Lenting, C.; Plümper, O.; Kilburn, M.; Guagliardo, P.; Klinkenberg, M.; Geisler, T. Towards a Unifying Mechanistic Model for Silicate Glass Corrosion. *npj Mater. Degrad.* **2018**, *2*, 28. [[CrossRef](#)]
71. Bouna, L.; Ettahiri, Y.; Elimbi, A. Role of Washing Process in the Improvement of Surface Properties of Porous Geopolymers. *J. Porous Mater.* **2024**, *31*, 13–25. [[CrossRef](#)]
72. Cheng, T.W.; Lee, M.L.; Ko, M.S.; Ueng, T.H.; Yang, S.F. The Heavy Metal Adsorption Characteristics on Metakaolin-Based Geopolymer. *Appl. Clay Sci.* **2024**, *56*, 569–576. [[CrossRef](#)]
73. Fearn, S.; McPhail, D.S.; Hagenhoff, B.; Tallarek, E. TOF-SIMS Analysis of Corroding Museum Glass. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 7136–7139. [[CrossRef](#)]
74. Verhaar, G.; Van Bommel, M.R.; Tennent, N.H. Development and Validation of an Analytical Protocol for the Sampling and Quantitative Analysis of Ions on the Surface of Unstable Historic Glass in Museum Collections Using Ion-Exchange Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2020**, *1627*, 461394. [[CrossRef](#)]
75. Coto, B.; Martos, C.; Peña, J.L.; Rodríguez, R.; Pastor, G. Effects in the Solubility of CaCO₃: Experimental Study and Model Description. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *324*, 1–7. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Chapitre 6 : Expérimentations à l'échelle du musée

Ce chapitre est consacré aux expériences réalisées au sein des musées, à travers une étude de l'altération de coupons installés en vitrine et celle de la caractérisation non invasive de verres à jambe vénitiens de la Renaissance. Les compositions choisies pour les coupons exposés en vitrine sont présentées dans le tableau 1.

TABLEAU 1 : Compositions des verres exposés dans les vitrines du musée.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
Verre mixte	molaire	74,3	0,5	11,1	7,3	5,6	1,2
	massique	71,3	0,8	11,0	11,0	5,0	0,8
Verre sodique	molaire	74,4	0,5	18,3	0,0	5,7	1,2
	massique	74,2	0,9	18,8	0,0	5,3	0,8



1 Altération des verres modèles dans les vitrines

En parallèle des vieillissements artificiels, nous avons déposé des coupons dans différentes vitrines de musées situés en région parisienne. L'objectif ici est d'étudier l'altération de ces verres en conditions réelles ainsi que l'effet du rinçage à l'eau sur plusieurs années.

1.1 Préparation des échantillons

Deux compositions ont été sélectionnées : la sodique (présentée au chapitre 2 et étudiée aux chapitres 3 et 5) et la mixte (présentée au chapitre 2 et étudiée au chapitre 4 sous l'appellation $R = 0,4$ ainsi que par F. Alloteau lors de sa thèse sous le nom de "verre A"). Nous avons choisi ces deux compositions car elles sont les plus instables parmi tous nos verres étudiés. L'élaboration de ces échantillons est présentée au chapitre 2 (partie 1.2). Avant de les placer au sein de musées, ces coupons ont été lavés suivant le protocole présenté au chapitre 2 (partie 2.1). Ils ont ensuite été placés dans des boîtes compartimentées en polystyrène avec six emplacements dont le fond est recouvert d'un papier pur cellulose (figure 1.1). Les boîtes sont annotées sur la tranche à l'aide d'un feutre permanent rouge de la marque Steadler et sont déposées dans différentes vitrines que nous présenterons au paragraphe 1.2. Les durées de vieillissement ont été définies pour deux ans (fin de la thèse), cinq ans et dix ans [†]. Au total, six coupons par composition ont été placés dans ces boîtes. Trois seront récupérés et caractérisés au bout des trois durées de vieillissements et les trois autres seront rincés à chaque étape puis remis en altération jusqu'à l'étape d'après. Pour le dernier la durée d'altération après rinçage reste à définir en fonction des résultats obtenus.



FIGURE 1.1 : Photographies des coupons dans les boîtes compartimentées en polystyrène et du capteur avant leur mise en altération dans les vitrines. ©T. Law.

Ces boîtes sont toujours accompagnées d'un capteur de la marque TESTO 184 H1, mesurant à la fois la température et l'humidité relative sur une année (durée maximale d'enregistrement des données).

[†]Les études dans cinq ans et dix ans seront prises en charge par M. Godet.

Fin juillet 2023

Fin février 2024

Juillet 2024



Vitrine des objets d'art en verre, Musée National de la Renaissance d'Écouen

Galerie des arts du feu, 2e étage Aile ouest, vitrine C

Conservatrice : A. Gerbier
Dépôt des échantillons : 27/07/2023

Vitrine des objets d'art en verre, Louvre

Département des Objets d'art du Moyen Age, de la Renaissance et des temps modernes

Richelieu, [OArt] Salle 518 - Sauvageot, Vitrine 1A

Conservatrice : F. Barbe
Dépôt des échantillons : 01/08/2023

Vitrine des émaux de Limoges, Louvre

Département des Objets d'art du Moyen Age, de la Renaissance et des temps modernes

Richelieu, [OArt] Salle 510 - Louis XII, Vitrine 1

Conservatrice: F. Barbe
Dépôt des échantillons : 01/08/2023

Vitrine des objets d'art en verre, Musée des Arts décoratifs

Galerie Moyen-Âge Renaissance, 3^{ème} étage Vitrine 2

Conservateurs : J.-L. Olivié & V. Ayroles
Dépôt des échantillons : 21/02/2024

Réserve, Musée Nationale de la Renaissance

Déplacement des objets et des coupons en juillet 2024

Conservatrice: A. Gerbier

FIGURE 1.2 : Photographies des échantillons (localisés par une flèche rouge) au sein des vitrines placés dans l'ordre chronologique des dépôts. Au bout de 6 mois, les échantillons placés dans la vitrine C du musée national de la Renaissance ont été déplacés dans la réserve en raison de travaux, en compagnie des objets en verre qui étaient présents dans cette vitrine. ©T. Law.

1.2 Choix des vitrines

Ce projet d'altération en conditions muséales réelles a pu voir le jour grâce aux conservateurs et conservatrices F. Barbe (département des Objets d'art du Louvre), A. Gerbier (musée national de la Renaissance à Écouen), J.-L. Olivié (musée des Arts décoratifs (MAD)) et V. Ayroles (musée des Arts décoratifs) qui nous ont ouvert la porte de ces vitrines et nous ont permis de déposer ces coupons parmi les objets en verre ou émaillés.

Ces vitrines présentent des conditions climatiques différentes : la vitrine des émaux de Limoges du Louvre présente une atmosphère très contrôlée (circulation d'air, température entre 19 à 24 °C et humidité relative entre 41 et 47 %) [111] tandis que celles des objets d'art en verre du Louvre, du musée d'Écouen et du MAD sont moins contrôlées. De plus, à la différence des vitrines du Louvre et du MAD qui sont en matériaux moderne MDF*, celle du musée d'Écouen est en chêne.

La figure 1.2 présente la localisation des échantillons au sein des musées et de la vitrine (indiquée par une flèche rouge). Pour des raisons de travaux, les objets d'art en verre de la vitrine C du musée d'Écouen ont été déplacés dans les réserves à partir de juillet 2024. Les échantillons et le capteur ont suivi ces objets dans les réserves.

1.3 Suivi et caractérisations

Dans cette partie, nous présenterons les premiers résultats obtenus pour les deux vitrines du Louvre et la vitrine du musée d'Écouen. Pour les échantillons de la vitrine du MAD, ayant été placés sept mois après ceux du Louvre et du musée d'Écouen, nous prévoyons une première analyse de ces verres prochainement.

Les premiers échantillons ont été sortis le 11/02/2025 pour les deux vitrines du Louvre et le 24/03/2025 pour la vitrine d'Écouen. Ces échantillons ont vieilli en conditions réelles 18 mois et 19 mois respectivement, soit un peu moins de deux ans prévus initialement.

1.3.1 Données climatiques dans les vitrines

Les figures 1.3 et 1.4 présentent les données climatiques en température et en humidité relative obtenues après les dix premiers mois d'enregistrement[†]. Nous n'avons pas pu obtenir les données en température et en humidité relative des réserves du musée d'Écouen.

La vitrine des émaux de Limoges est celle qui est la plus contrôlée en température, taux d'humidité et en polluant atmosphérique. Le capteur présente de faibles variations en température et en taux d'humidité, avec des valeurs moyennes de 22,5 °C et de 39,4% HR. Cela est cohérent avec les valeurs attendues dans cette vitrine. Quelques petits sursauts sont visibles pour le taux d'humidité relative[‡] mais le contrôle reste plutôt constant sur ces dix mois. Il est intéressant de noter une hausse mesurée en température durant l'été (07/24) et une augmentation en humidité relative à partir du printemps (04/24).

La vitrine des objets en verre, bien que moins contrôlée que celle des émaux de Limoges, présente néanmoins une grande stabilité thermique, avec une moyenne de 22 °C sur les dix mois d'enregistrement. Cela suggère qu'un contrôle thermique pour cette vitrine n'est pas nécessaire.

*Panneau de fibres à densité moyenne

[†]Au-delà de cette période, le capteur a cessé d'enregistrer, sa capacité maximale ayant été atteinte sans redémarrage.

[‡]La raison est inconnue. Nous pouvons supposer que la vitrine a été ouverte, qu'elle a connu une période de panne de courant ?

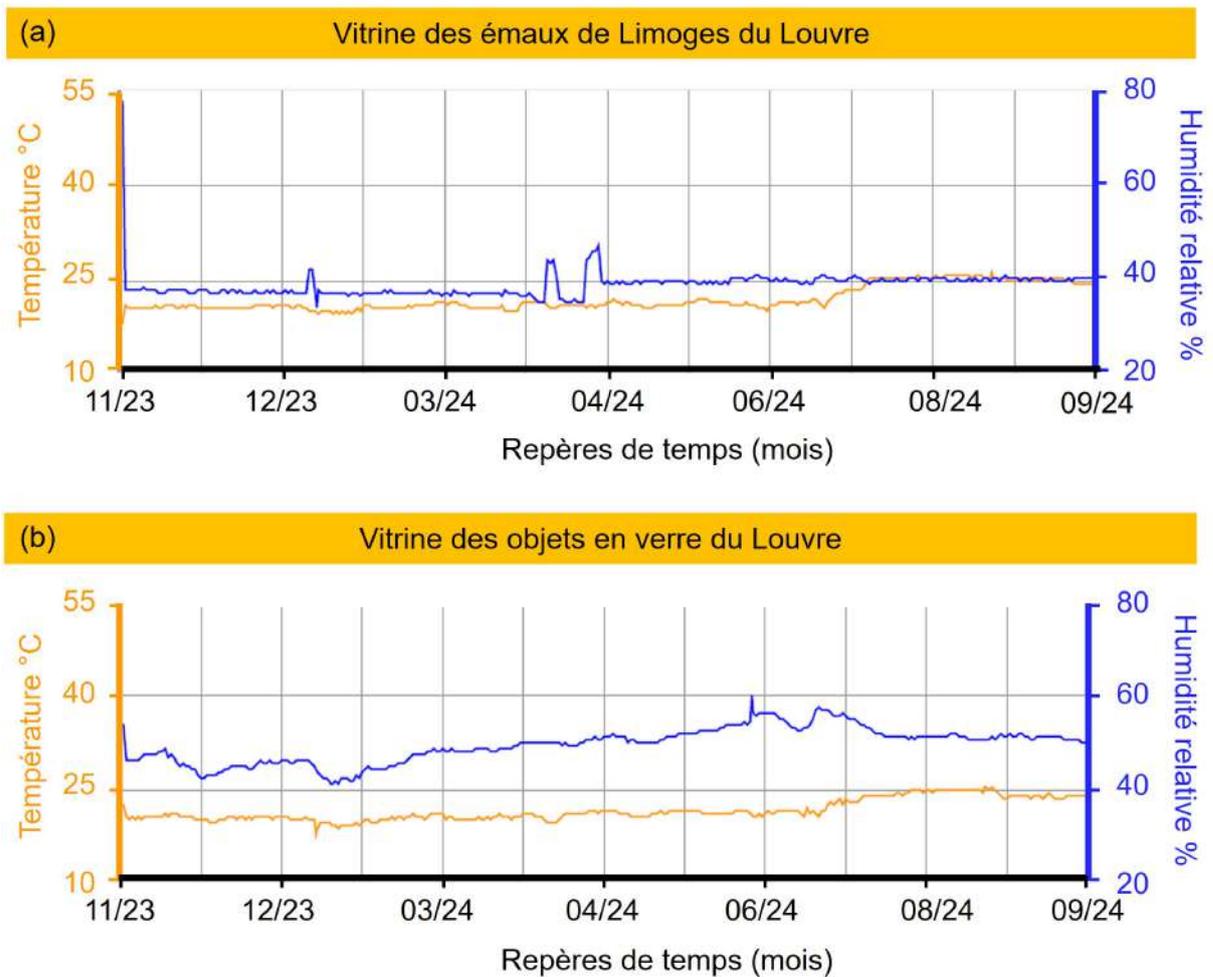


FIGURE 1.3 : Données climatiques en température et en humidité relative des capteurs après les 10 premiers mois d'altération dans les vitrines du Louvre. (a) Données de la vitrine des émaux de Limoges. (b) Données de la vitrine des objets en verre.

En revanche, le taux d'humidité relative connaît d'importantes variations, et dépasse ponctuellement les 50% HR soit au-delà de la plage recommandée (40-45% HR). Le taux d'humidité relative participant à l'altération des verres instables, un contrôle plus strict et une plus grande stabilité de l'humidité relative seraient souhaitables.

La vitrine du musée d'Écouen présente de grandes variations en température et en humidité. La valeur constante en température et en humidité relative observée entre le 8^{ème} et le 10^{ème} mois est liée à un problème technique dont nous ne connaissons pas l'origine. À l'exception de la période estivale durant laquelle la température peut monter jusqu'à 30 °C, celle-ci ne dépasse que très rarement les 25 °C. Ces cycles alternés de sécheresse et d'humidité risquent d'aggraver la dégradation des verres en favorisant l'apparition de microfractures à la surface.

1.3.2 État de surface

Au bout de 18 et 19 mois, nous avons observé les états de surface des coupons de verre avec l'aide de C. Cuyaubère, restauratrice verre du C2RMF. Les échantillons des deux vitrines du Louvre ont été observés le lendemain au microscope optique (12/02/2025) et deux jours après pour ceux du musée d'Écouen (26/03/2025).

Les coupons sodique et mixte altérés dans la vitrine des émaux de Limoges semblaient présenter un très léger voile trouble à leur surface, difficilement discernable à l'œil nu ou à la

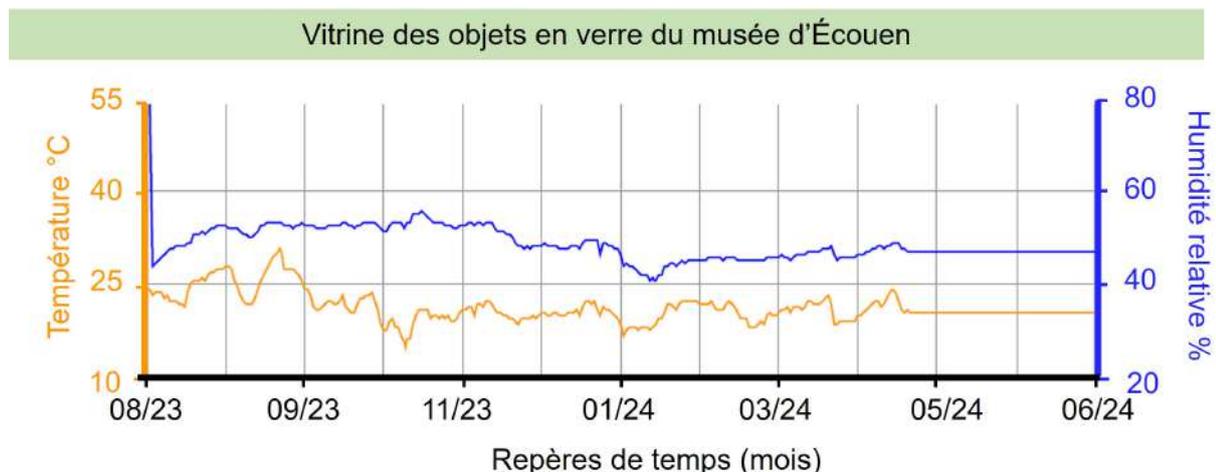


FIGURE 1.4 : Données climatiques en température et en humidité relative des capteurs après les 10 premiers mois d'altération dans la vitrine du musée d'Écouen.

loupe. Les coupons sodiques exposés dans les vitrines des objets d'art en verre du Louvre et du musée d'Écouen présentaient quant à eux une surface trouble clairement visible à l'œil nu. Celui exposé au musée d'Écouen présentait en outre des sels particulièrement visibles à la loupe. Pour les coupons de composition mixte, l'observation visuelle a été limitée par la présence d'une face dépolie à l'arrière de l'échantillon.

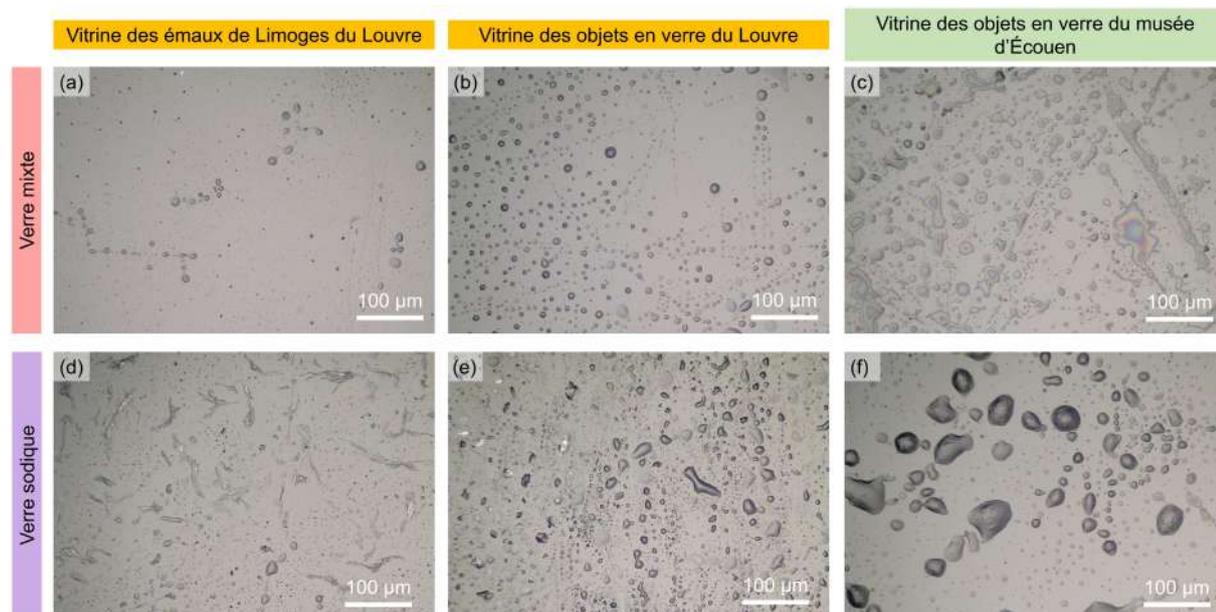


FIGURE 1.5 : Observations au microscope optique des coupons altérés dans (a,d) la vitrine des émaux de Limoges du Louvre, (b,e) dans la vitrine des objets en verre du Louvre et (d,f) dans la vitrine des objets en verre du musée d'Écouen. Les verres (a-c) correspondent à la composition mixte et les verres (d-f) à celle de la composition sodique.

Les clichés au microscope optique, présentés à la figure 1.5, permettent de confirmer que les coupons altérés dans les vitrines des objets en verre du Louvre et du musée d'Écouen présentent le plus de sels répartis sur toute la surface sous forme de gouttelettes (figures 1.5-b, -c, -e et -f). Le fait que les sels soient sous forme liquide indique que l'humidité relative le jour de l'observation était au-dessus de leur point de déliquescence*.

*Les observations des échantillons a été réalisé à Chimie Paris. Il faisait 77% HR et 86% HR pour celui des

Pour ces deux vitrines, la composition sodique (figure 1.5-e et -f) est celle qui présente le plus de sels mesurant jusqu'à $50 \pm 10 \mu\text{m}$ (figure 1.5-f).

Concernant les coupons de la vitrine des émaux de Limoges, la surface du verre mixte ne présente que quelques petites gouttelettes de l'ordre d'une dizaine de μm . Le verre sodique montre en revanche une surface recouverte de sels de forme plate et allongée, dont la plupart semble cristallisés.

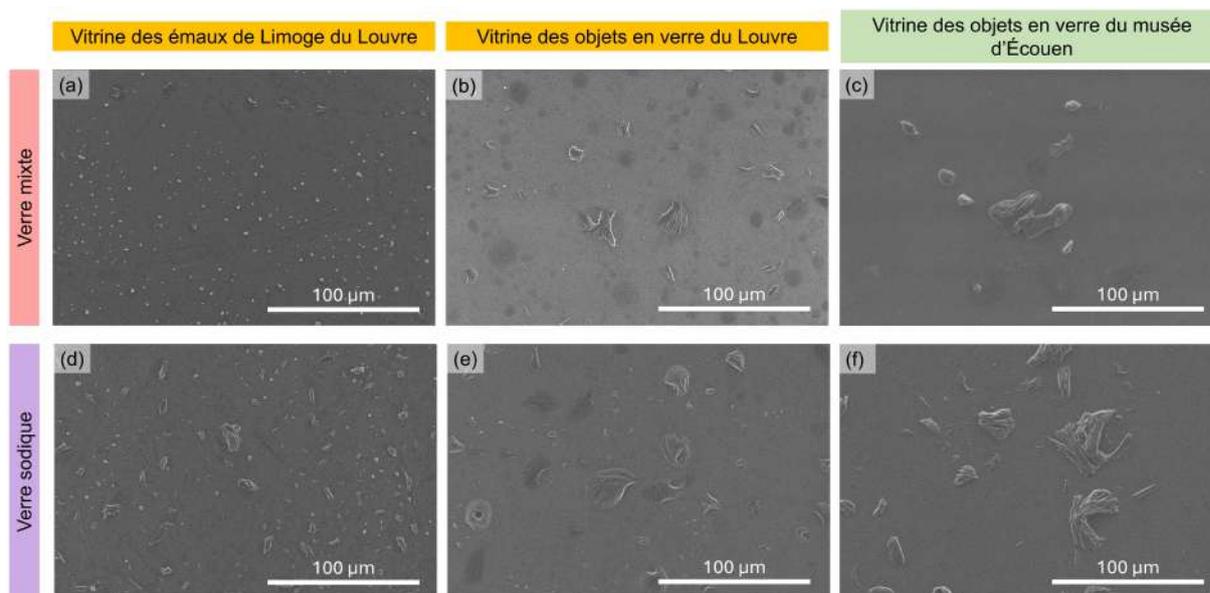


FIGURE 1.6 : Observations au MEB-BSE des coupons altérés dans (a,d) la vitrine des émaux de Limoges du Louvre, (b,e) dans la vitrine des objets en verre du Louvre et (d,f) dans la vitrine des objets en verre du musée d'Écouen. Les verres (a-c) correspondent à la composition mixte et les verres (d-f) à celle de la composition sodique.

Les clichés obtenus au MEB (figure 1.6) confirment que pour les coupons de composition sodique, les sels observés à la surface des échantillons altérés au musée d'Écouen sont de taille plus importante ($50 \pm 10 \mu\text{m}$) que ceux présents sur les coupons altérés dans la vitrine des émaux de Limoges (figures 1.6-f vs -d). De plus, la morphologie des sels formés sur les verres sodiques altérés dans les trois vitrines est similaire. Ils forment des dépôts arrondis constitués de baguettes juxtaposées évoquant un amas de branches. Cette morphologie est également observée pour le verre mixte, en particulier pour ceux altérés dans la vitrine des objets en verre du Louvre (figure 1.6-b).

1.3.3 Identification des sels sur le verre sodique

L'identification des sels a été réalisée pour les compositions sodiques altérées dans les trois vitrines. La composition mixte n'a pas pu être traitée par manque de temps. Pour les trois vitrines, trois types de sels ont été identifiés par spectroscopie Raman : le trona (1060 cm^{-1}), la pirssonite (1069 cm^{-1}) et un sulfate de calcium (1026 cm^{-1}). Le sulfate de calcium est toujours retrouvé en présence de trona. Nous avons vu dans les chapitres 4 et 5 que les sulfates apparaissent après la fin des vieillissements à 35 °C et 85% HR, dans l'armoire de stockage à température ambiante et autour 45-50% HR. Contrairement à nos expériences d'altérations accélérées à 35 °C et 85% HR, nous n'avons trouvé ni calcite ni formiate de sodium sur les coupons vieillis en conditions réelles*. Le chapitre 4 nous a montré que la composition du verre joue sur la nature des sels formés à

échantillons du musée d'Écouen d'après le site <https://www.historique-meteo.net>.

*C'est un soulagement ! Cela signifie que ces échantillons n'ont pas été contaminés.

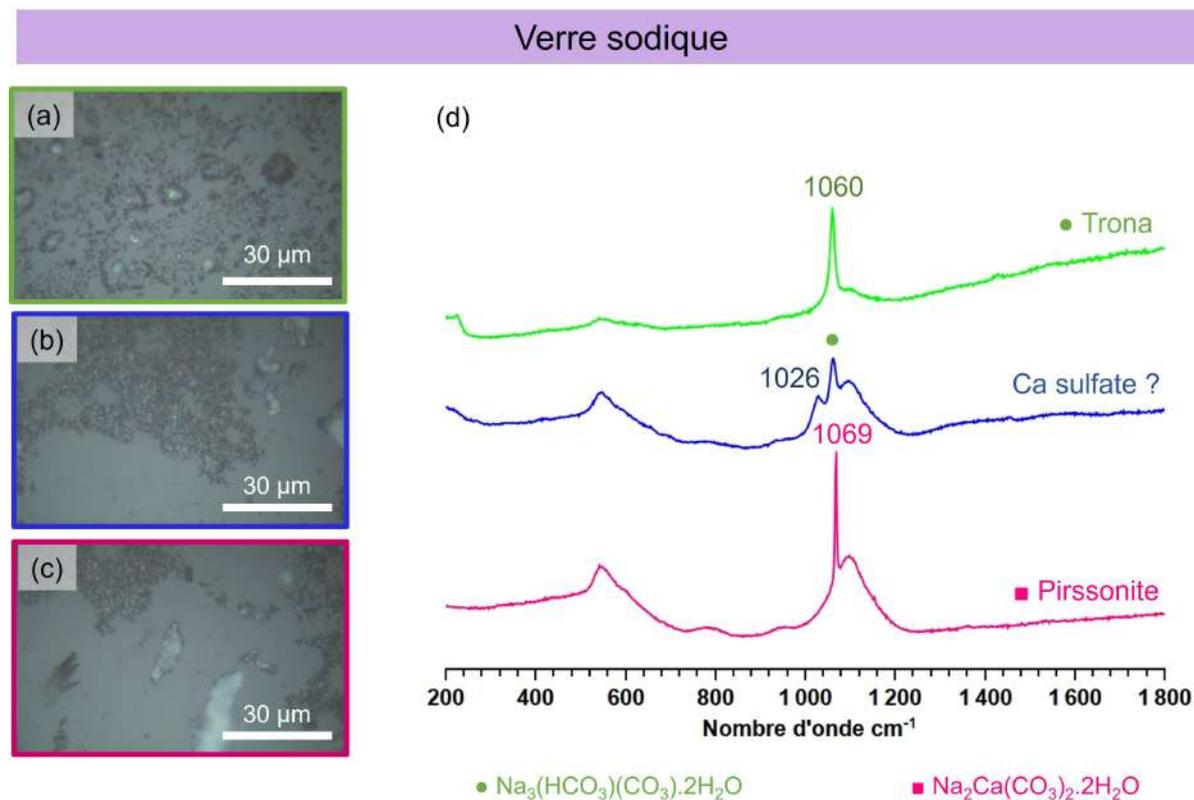


FIGURE 1.7 : Identification par Raman des sels présents à la surface des coupons de composition sodique altérés dans les deux vitrines du Louvre et celle du musée d'Écouen. (a-c) Clichés obtenus du microscope optique du Raman avec un encadré de couleur correspond à la couleur des spectres figurant en (d).

la surface. Cependant, nous nous apercevons que le taux d'humidité relative et la température influencent également la formation des sels.

1.3.4 Épaisseur de la couche hydratée

Les épaisseurs des couches hydratées ont été mesurées par ToF-SIMS et les profils sont présentés aux figures 1.8 et 1.9 pour les compositions mixtes et sodiques respectivement. Les valeurs des épaisseurs sont répertoriées dans le tableau 1.1.

TABEAU 1.1 : Épaisseur de la couche hydratée des coupons altérés dans les vitrines du Louvre et du musée d'Écouen

	Vitrine des émaux de Limoges du Louvre	Vitrine des objets en verre du Louvre	Vitrine des objets en verre du musée d'Écouen
Verre mixte	88 \pm 30 nm	100 \pm 30 nm	105 \pm 30 nm
Verre sodique	223 \pm 30 nm	383 \pm 30 nm	392 \pm 30 nm

Pour évaluer l'épaisseur de la couche hydratée, nous suivons le rapport $\text{SiO}_2^+/\text{Si}^+$ *.

La composition mixte semble être moins altérée dans la vitrine contrôlée des émaux de Limoges que dans les vitrines des objets en verre du Louvre et du musée d'Écouen. Elle se comporte de manière identique lorsqu'elle est exposée dans ces deux dernières vitrines. En supposant que les vitesses d'hydratation soient linéaires, nous estimons qu'elles seraient de l'ordre de l'ordre de 5,0 à 6,0 nm/mois respectivement.

*Voir la méthode au chapitre 2, paragraphe 3.4.2

Concernant les profils de concentration, nous constatons que la couche hydratée est appauvrie en Na^+ et une partie des K^+ y est retenue pour les coupons mixtes sont exposés dans les deux vitrines du Louvre. Dans le cas du coupon altéré dans la vitrine du musée d'Écouen, la couche hydratée est également appauvrie en Na^+ mais les ions K^+ n'ont que très peu migré vers la surface. Par spectroscopie Raman, nous avons principalement identifié des carbonates de sodium (trona et pirsonnite) mais il se pourrait qu'il existe des carbonates de potassium en très faible quantité. Lors de l'analyse, les carbonates de potassium auraient été analysés pour les deux verres vieilliss dans les deux vitrines du Louvre alors que ce n'est pas le cas pour le verre altéré dans la vitrine du musée d'Écouen.

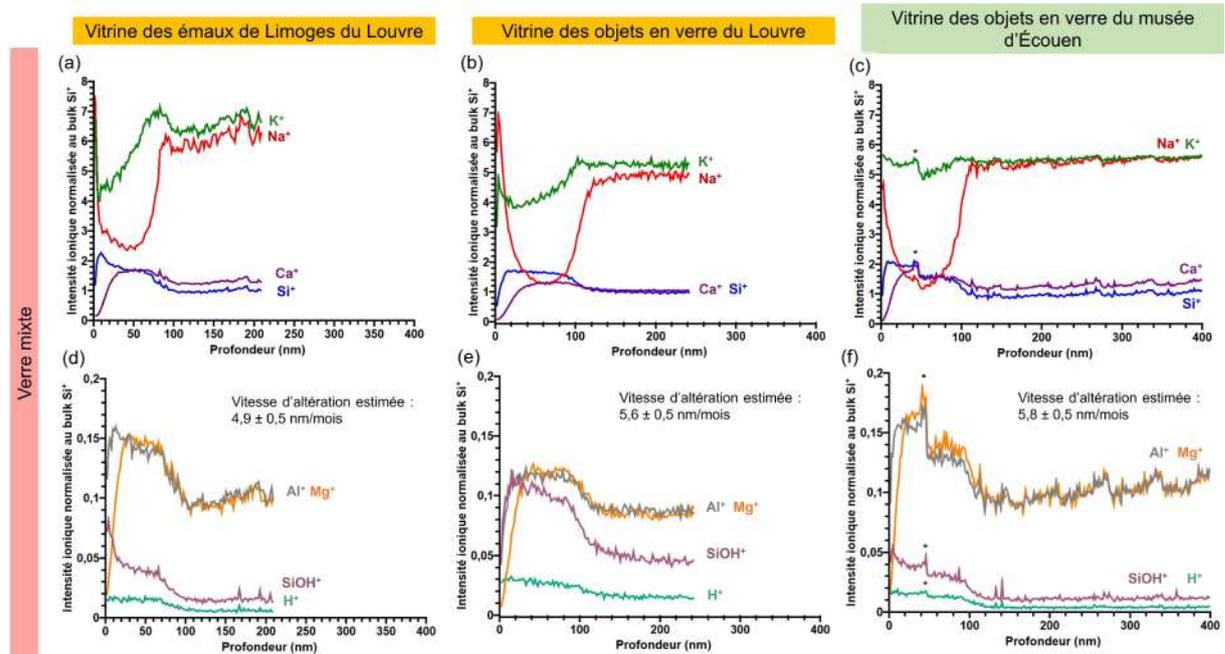


FIGURE 1.8 : Profil de concentration par ToF-SIMS des verres mixtes altérés : (a,d) dans la vitrine des émaux de Limoges du Louvre, (b,e) dans la vitrine des objets en verre du Louvre et (d,f) dans la vitrine des objets en verre du musée d'Écouen.

L'altération de la composition sodique au sein de ces trois différentes vitrines est nettement différente. Le coupon altéré dans la vitrine des émaux de Limoges du Louvre est deux fois moins hydraté que ceux des vitrines des objets en verre du Louvre et du musée d'Écouen. Nous estimons que les vitesses sont de l'ordre de 12 nm/mois pour la vitrine des émaux de Limoges contre 20 nm/mois pour les deux autres vitrines des objets en verre. L'environnement contrôlé en température et en humidité relative permet donc de ralentir l'altération de ce verre sodique. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le profil du K^+ présente seulement un enrichissement à l'extrême surface pour les trois verres, suggérant que la couche hydratée est suffisamment dense et qu'elle limite la diffusion des ions K^+ . Pour les deux vitrines des objets en verre, il semblerait que l'altération soit similaire au bout de 18 et 19 mois.

Par rapport à tous les profils ToF-SIMS obtenus aux chapitres 3, 4 et 5 en fonction des différentes conditions d'altération (atmosphérique neutre, acide, immergé), les profils obtenus en conditions réelles pour ces deux compositions et dans les trois vitrines sont très similaires à ceux obtenus par L. Robinet à 20 °C et 50% HR durant 9 mois lors de sa thèse [59]. Nous avons suggéré à la fin du chapitre 3 que l'épaisseur de film d'eau est plus fine à 50% HR qu'à 80% et contient moins de CO_2 dissous à la surface ; la formation des sels sera donc plus lente, cohérent avec le fait que le calcium est encore présent au sein de la couche hydratée au bout de 18 mois et 19 mois d'altération au sein des vitrines (température ambiante à 40-50 % HR) et donc qu'on n'observe pas de calcite à la surface. Les ions Ca^{2+} sont encore présents dans la couche hydratée

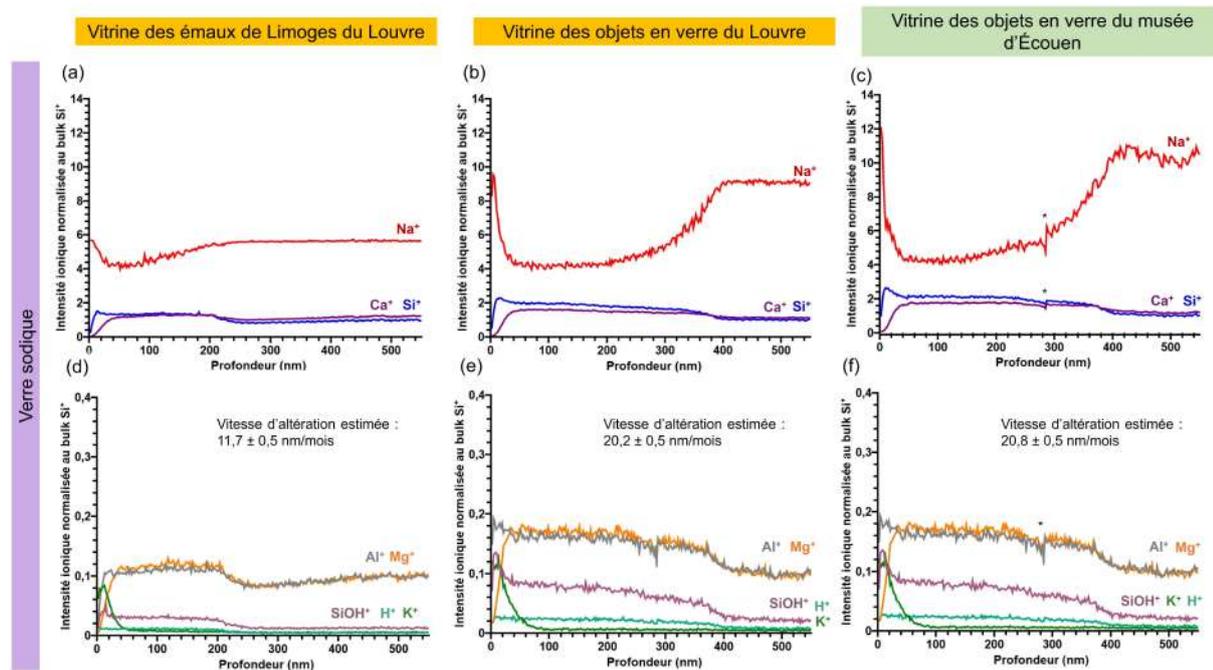


FIGURE 1.9 : Profil de concentration par ToF-SIMS des verres sodiques altérés : (a,d) dans la vitrine des émaux de Limoges du Louvre, (b,e) dans la vitrine des objets en verre du Louvre et (c,f) dans la vitrine des objets en verre du musée d'Écouen. Des petits chutes de courant survenues lors de l'analyse sont indiquées par un *.

et que la calcite se formera bien plus tard.

1.4 Nettoyage à l'eau et réinstallation dans les vitrines

Cette partie a pour objectif d'étudier l'effet du nettoyage à l'eau sur l'altération de coupons exposés en conditions muséales réelles. Nous avons effectué des premiers essais de nettoyage sur un coupon de composition mixte et un coupon de composition sodique altérés 19 mois dans la vitrine des objets en verre du musée d'Écouen (réalisé le 24/03/2025). Les coupons ont d'abord été observés par microscope numérique portable (Dino Lite) (figure 1.10-a), avec des grossissements à x50 et x65. La surface de deux compositions présente des sels (figures 1.10-b et -c) de taille micrométrique. Ils sont nettement plus visibles sur le coupon du verre sodique en raison de leur plus grande abondance, de leur taille plus importante, mais également de la présence d'une face opposée polie, facilitant l'observation, contrairement au verre de composition mixte. La surface des deux coupons a ensuite été nettoyée à l'eau déminéralisée par C. Cuyaubère (restauratrice de verre au C2RMF), à l'aide d'un coton-tige (figure 1.10-a) avant d'être essuyée avec un mouchoir en cellulose. Les clichés obtenus par Dino Lite (figures 1.10-e et -f) montrent que la majeure partie des sels a été retirée après nettoyage. Les coupons rincés ont ensuite été replacés dans les vitrines avec les autres coupons dans la réserve et seront observés dans trois ans.

1.5 Bilan intermédiaire

Les premiers résultats de cette étude en conditions réelles obtenus au bout de presque deux ans montrent qu'une atmosphère contrôlée en température et en humidité relative améliore la conservation des verres. Les enregistrements des capteurs ont montré quelques variations en température au sein des trois vitrines avec une valeur maximale qui peut atteindre les 30 °C en été et 15 °C en hiver comme valeur minimale. Sur 18-19 mois d'altération à température et

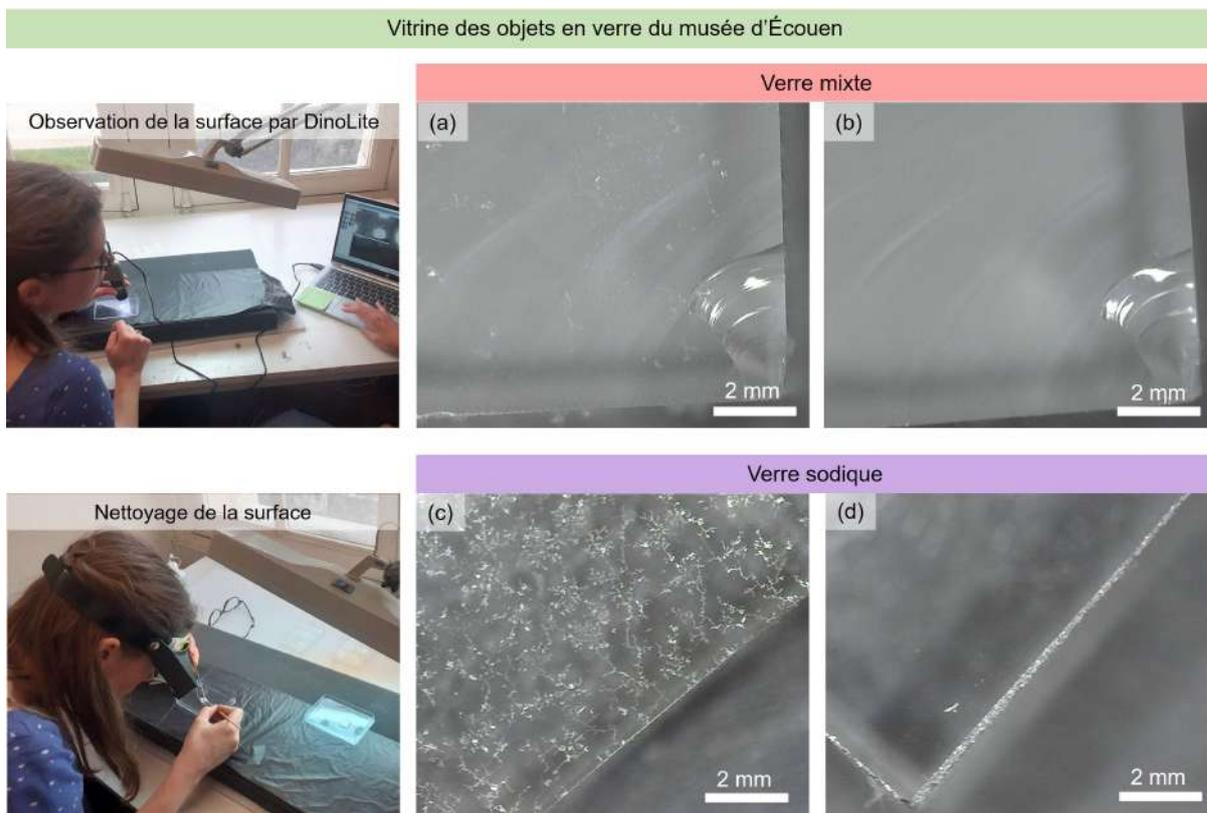


FIGURE 1.10 : Observation et nettoyage des coupons de composition mixte et sodique altérés 19 mois dans la vitrine des objets en verre du musée d'Écouen, réalisé par C. Cuyaubère (restauratrice au C2RMF) à l'aide d'un coton tige imbibé d'eau. (a,b) Avant et après nettoyage du verre mixte. (c,d) Avant et après nettoyage du verre sodique. ©T. Law.

humidité ambiante, l'épaisseur de la couche hydratée atteint jusqu'à environ 400 nm pour le verre sodique. À titre de comparaison, nous avons vu au chapitre 3 que cette même composition présente une épaisseur hydratée de 2,5 μm au bout de 6 mois d'altération à 35 °C et 85% HR, soit environ 6 fois plus importante en trois fois moins de temps. Cela est un bon indicateur de l'impact de l'humidité relative sur la durabilité chimique du verre. Pour la suite, il sera intéressant d'étudier les verres placés dans la vitrine du musée des Arts décoratifs et de suivre sur le long terme l'altération des autres coupons, nettoyés ou non à l'eau.

2 Verres à jambe de la Renaissance XV^{ème}-XVI^{ème} siècles

Cette partie est consacrée à l'étude de l'altération et des traitements de conservation sur des objets en verre de musée présentant des signes d'altération. L'objectif est de mettre en place un protocole de caractérisations non-invasives afin de suivre l'évolution du verre et des traitements appliqués dans le temps.

2.1 Présentation des objets

L'étude a porté sur un corpus de trois verres à jambe vénitiens ou façon-de-Venise (XV^{ème} - XVI^{ème} siècles) exposés dans la vitrine des objets en verre du Louvre et prêtés gracieusement pour étude au C2MRF par F. Barbe (conservatrice en chef du département des Objets d'art du musée du Louvre). Le choix a été effectué après avoir consulté les derniers diagnostics de restauration établis par M. Bailly (restauratrice indépendante et responsable de la spécialité Arts du feu à l'INP[†]) en 2023. Nos critères de sélection ont été les suivants : des états d'altération assez avancés et une géométrie relativement peu contraignante pour les analyses.

TABLEAU 2.1 : Caractéristiques des verres vénitiens ou façon-de-Venise^a du XV-XVI^{ème} siècle étudiés. Le dernier diagnostic a été assuré par M. Bailly en 2023. ©M. Bailly.

			
N° d'inventaire	OA 1066	OA 1041	TH 210
Caractéristiques	Verre quadrangulaire	Coupe évasée à 8 côtés et points en relief	Coupe évasée à 12 côtés
Niveau d'alerte	Rouge	Rouge	Orange
Diagnostic	Crizzling et sels en surface	Sels en surface	Petis sels en surface

Le tableau 2.1 répertorie les principales caractéristiques indiquées par M. Bailly lors de son dernier diagnostic. Par des observations au microscope numérique portable (Dino-Lite), elle a classé ces verres selon un code coloré (rouge étant le niveau le plus grave et orange, un niveau intermédiaire) en fonction des signes physiques de l'altération comme présentés sur la figure 2.1. Le cliché obtenu sur le verre OA 1066 classé rouge (figure 2.1-b) montre de nombreux sels et des fractures à la surface de l'objet. Ces manifestations physiques sont par ailleurs déjà visibles

[†]Institut national du patrimoine

à l'œil nu. Les verres OA 1041 et TH 210 présentent également des sels à la surface, plus petits que pour le verre OA 1066.

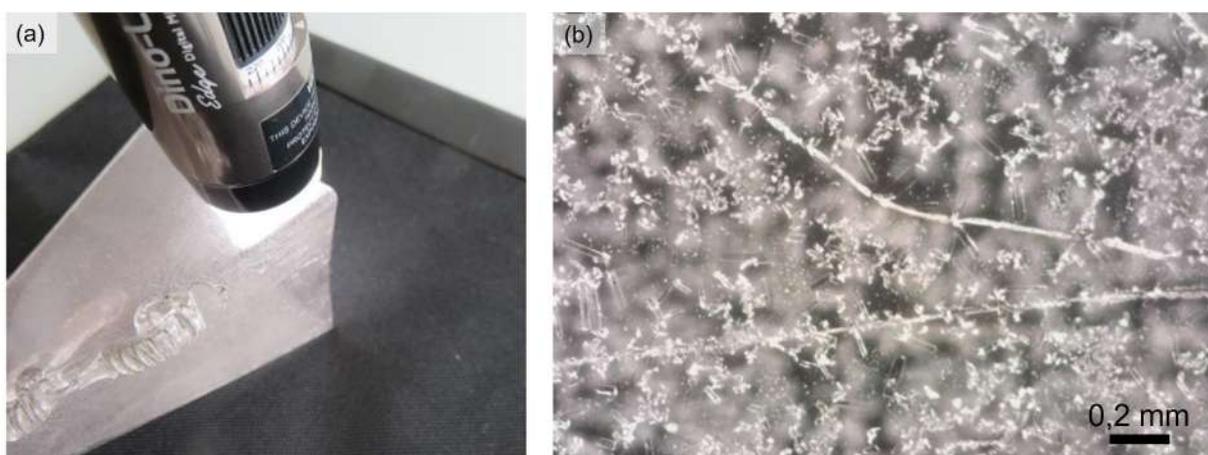


FIGURE 2.1 : Observation à la *DinoLite* du verre OA 1066 (tableau 2.1) par grandissement x160. Des sels et du crizzling sont présents à la surface. ©M.Bailly.

2.2 Les traitements de nettoyage appliqués

Avec l'accord de F. Barbe, nous avons sélectionné quatre traitements couramment utilisés en restauration à tester sur ces trois objets en verre. Nous avons également ajouté sur les verres OA 1041 et TH 210, le traitement à base de sels de zinc étudié par F. Alloteau lors de sa thèse *. Les interventions ont été effectuées par M. Bailly et C. Cuyauvère (restauratrice au C2RMF) dans un des ateliers de restauration du Louvre le 08 septembre 2023.



FIGURE 2.2 : Application de traitements couramment utilisés par les restauratrices sur les trois verres à jambe. (a) Conditionnement des objets pour transfert dans une caisse de conservation. (b-c) Application des traitements par la restauratrice M. Bailly : brossage au pinceau doux, application à la pince et au mouchoir en cellulose imbibé du solvant. ©T. Law.

Les objets ont été sortis des vitrines et transportés dans une boîte contenant des coussins avec des billes pour les protéger des secousses (figure 2.2-a). Les traitements suivants ont été appliqués par M. Bailly et C. Cuyaubère :

- Eau déminéralisée (2 μ S/cm)
- Éthanol à 99% de marque CTS
- Un mélange eau déminéralisée (2 μ S/cm) et éthanol en 1 : 1 (volume)

*À la demande de F. Barbe, nous n'avons pas appliqué ce traitement sur le verre OA 1066.

- Brossage doux à l'aide d'un pinceau plat propre (figure 2.2-b)
- Eau déminéralisée puis application par pulvérisation d'un sel de Zn de concentration 9 mg/L dans une solution éthanoïque ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

À l'heure actuelle, ces traitements (excepté les sels de zinc) sont couramment utilisés pour nettoyer la surface des verres et enlever les sels présents en surface [63, 194]. Cependant, les effets à long terme ne sont pas très bien connus. Les traitements sont apposés à l'aide d'un morceau de papier cellulose imbibé de la solution et maintenu par une pince métallique (figure 2.2). Les nettoyages ont été réalisés sur les côtes pour les verres OA 1041 et TH 210 (figure 2.3) et sur des demi-faces pour le verre OA 1066 (figure 2.4). Les surfaces traitées sont séparées par une zone non traitée (qui servira de témoin) lorsque cela est possible.

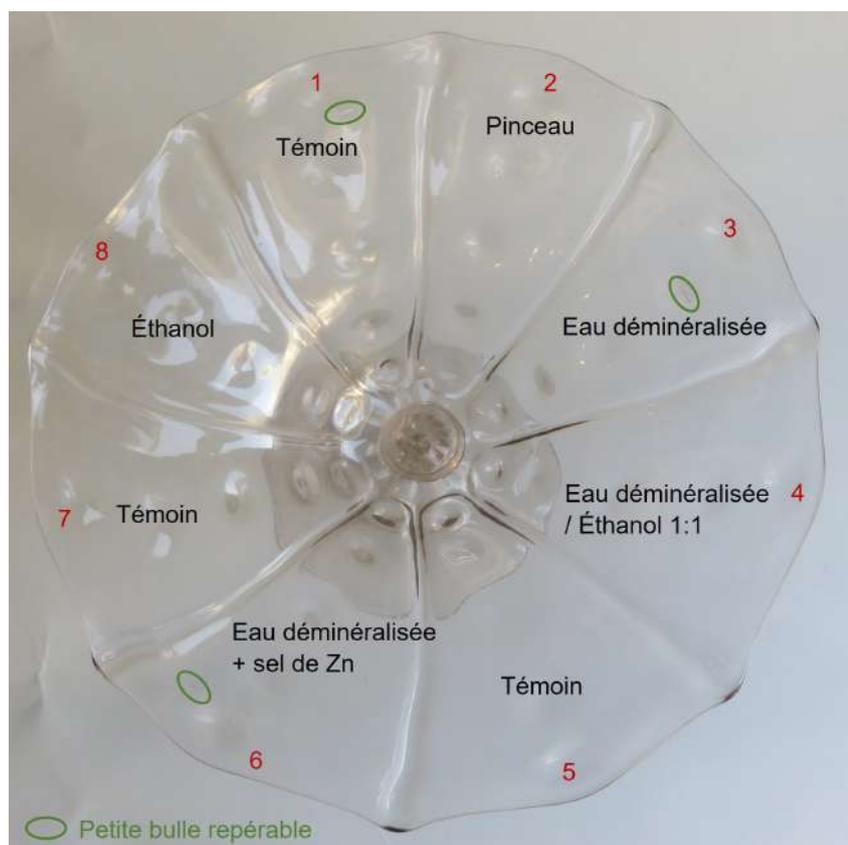


FIGURE 2.3 : Application des traitements de conservation sur le verre OA 1041 au niveau des différentes côtes. ©M. Bailly.

Les surfaces intérieures et extérieures ont été nettoyées mais pas les lèvres. Concernant le sel de Zn, il a été appliqué par deux pulvérisations à environ 20 cm de l'objet. Un cache en papier a été posé au préalable afin de protéger les autres surfaces (figure 2.5). Les surfaces ont été essuyées avec un morceau de papier cellulose à la fin de chaque traitement, excepté celui au sel de Zn.

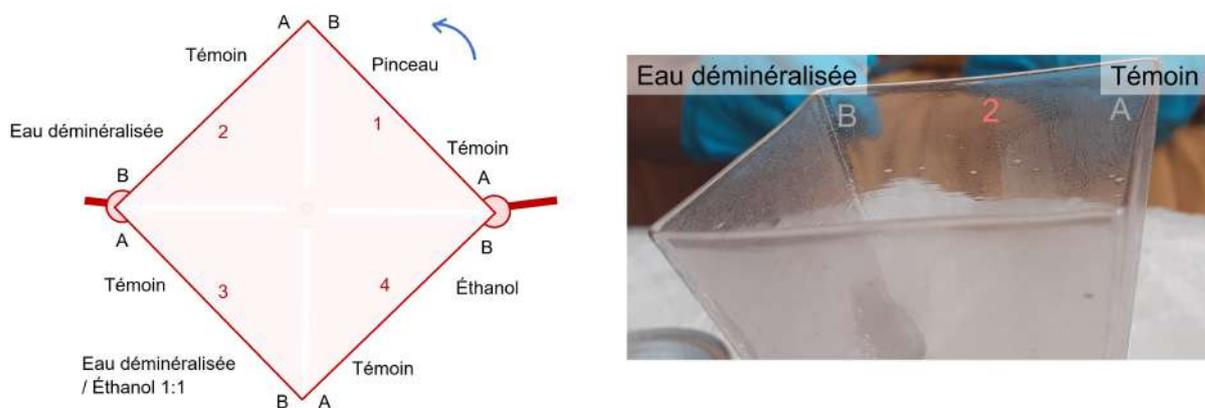


FIGURE 2.4 : Application des traitements de conservation sur le verre OA 1066 par demi-face. (a) Schéma des différents zones traitées. (b) Photo de la zone 2, non traité (partie A) et traité à l'eau déminéralisée (partie B). ©T. Law.



FIGURE 2.5 : Application du traitement de sel de Zn par pulvérisation à l'aide d'un cache en papier sur une des côtes du verre OA 1041. ©T. Law.

2.2.1 Avis des restauratrices

Après les différentes applications (tableau 2.2), l'eau déminéralisée et le mélange d'eau déminéralisée et d'éthanol semblent être les plus efficaces pour retirer les sels de la surface. L'application par spray du sel de Zn a reçu un retour mitigé. Elle semblait être imprécise et difficile à contrôler notamment pour ce qui est de la taille des gouttelettes, qui semble trop importante. Les restauratrices ont suggéré l'utilisation d'un aérographe afin de gagner en précision.

TABLEAU 2.2 : Récapitulatif des traitements appliqués sur les trois verres à jambe de la Renaissance.

		OA 1066	OA 1066	TH 210
Traitement appliqué	Surface	Demi-surface	Côte	Côte
	Eau déminéralisée	✓	✓	✓
	Eau déminéralisée / Éthanol 1 : 1	✓	✓	✓
	Éthanol	✓	✓	✓
	Brossage	✓	✓	✓
	Eau déminéralisée + sel de Zn	✗	✓	✓

2.3 Suivi et caractérisation

Les objets ont ensuite été apportés au C2RMF afin d'être analysés. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées : photographie haute-résolution visible/UV (appareil Hasselbad), loupe binoculaire (NIKON SM2 1500 avec caméra NIKON DS-Ri2), analyse élémentaire quantitative par PIXE (proton-induced X-ray emission) et PIGE (proton-induced gamma emission) sur l'accélérateur AGLAE*, caractérisation de l'épaisseur hydratée par tomographie de cohérence optique (OCT, Thorlabs GAN220-OCT), spectroscopie optique proche infra-rouge (NIR portable, NIRQuest256 2.5) et spectroscopie Raman (HE532 portable de Horiba, laser 532 nm). Entre chaque session d'analyses, les objets sont conservés dans les réserves du centre (40-50% HR) où ils resteront jusqu'à la fin de la thèse. Le conditionnement et la manipulation au C2RMF de ces objets particulièrement fragiles ont été assurés par C. Cuyaubère. Lorsque les conditions expérimentales ou l'environnement ambiant (température, humidité relative) étaient susceptibles de présenter un risque pour les œuvres, l'expérience était annulée ou reportée. Le tableau 2.3 résume les caractérisations effectuées sur les objets. Certaines analyses n'ont pas pu être effectuées sur tous les verres pour des raisons de planning (la loupe binoculaire et la spectroscopie NIR pour le verre TH 210) ou de contraintes géométriques (le Raman pour les verres OA 1041 et TH 210). Enfin, certains résultats n'ont pas pu être exploités en raison de problèmes techniques (analyse AGLAE pour le verre OA 1066) ou parce que les analyses n'ont rien donné (OCT pour les trois verres et Raman pour le verre OA 1066).

2.3.1 État de surface

Les photographies haute-résolution en lumière visible et UV ont été effectuées par A. Maigret (photographe du groupe Imagerie au C2RMF). Les verres OA 1066 et OA 1041 sont présentés à la figure 2.6. Le verre TH 210 est présenté en annexe, avec d'autres photos complémentaires. Ces photos révèlent très clairement les différents traitements appliqués par les restauratrices. Les surfaces les plus troubles, couvertes d'efflorescences salines, sont les zones témoins.

Les verres OA 1066 et OA 1041 ont été observés au microscope binoculaire environ 5 mois après les traitements (28/02/2023). Les clichés mettent en évidence la modification physique des états de surface après l'application des différents traitements (figure 2.7).

*Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire

TABLEAU 2.3 : Récapitulatif des essais de caractérisations effectuées sur les trois verre à jambe de la Renaissance.

	OA 1066	OA 1041	TH 210
Photographie UV/Vis	Réalisé	Réalisé	Réalisé
Microscope binoculaire	Réalisé	Réalisé	Non réalisé
Analyse élémentaire (PIXE/PIGE)	Résultat non exploitable	Réalisé	Réalisé
OCT	Résultat non exploitable	Résultat non exploitable	Résultat non exploitable
Raman	Résultat non exploitable	Non réalisé	Non réalisé
NIR	Réalisé	Réalisé	Non réalisé



FIGURE 2.6 : Photos en lumière visible sur fond noir des verres OA 1066 et OA 1041 après l'application de différents traitements de nettoyage. ©A. Maigret.

Lorsque de l'application des traitements, nous avons constaté que l'eau déminéralisée et le mélange eau déminéralisée / éthanol avaient effectué le meilleur nettoyage et retiré le plus de sels. L'aspect esthétique transparent semblait avoir été retrouvé. Après 5 mois, ces deux surfaces traitées pour ces deux verres sont encore les plus transparentes. Les autres traitements tels que le brossage avec un pinceau ou l'éthanol seul semblent n'avoir que très peu retiré de sels de la surface. Pour le traitement de Zn qui a été appliqué sur le verre OA 1041, des taches blanchâtres sont visibles à la surface. Cela peut être gênant d'un point de vue esthétique car elles sont visibles à l'œil nu. Elles proviennent du séchage des gouttes de solution éthanoïque chargées en sels de Zn (figure 2.7-e du verre OA 1041).

Nous avons tenté d'identifier la nature des sels en utilisant la spectroscopie Raman avec Y. Coquinot (responsable Raman du C2RMF) mais avons obtenu uniquement le signal du verre. Une prochaine étape consistera à essayer de prélever quelques sels de la surface des objets et de les analyser avec un Raman fixe.

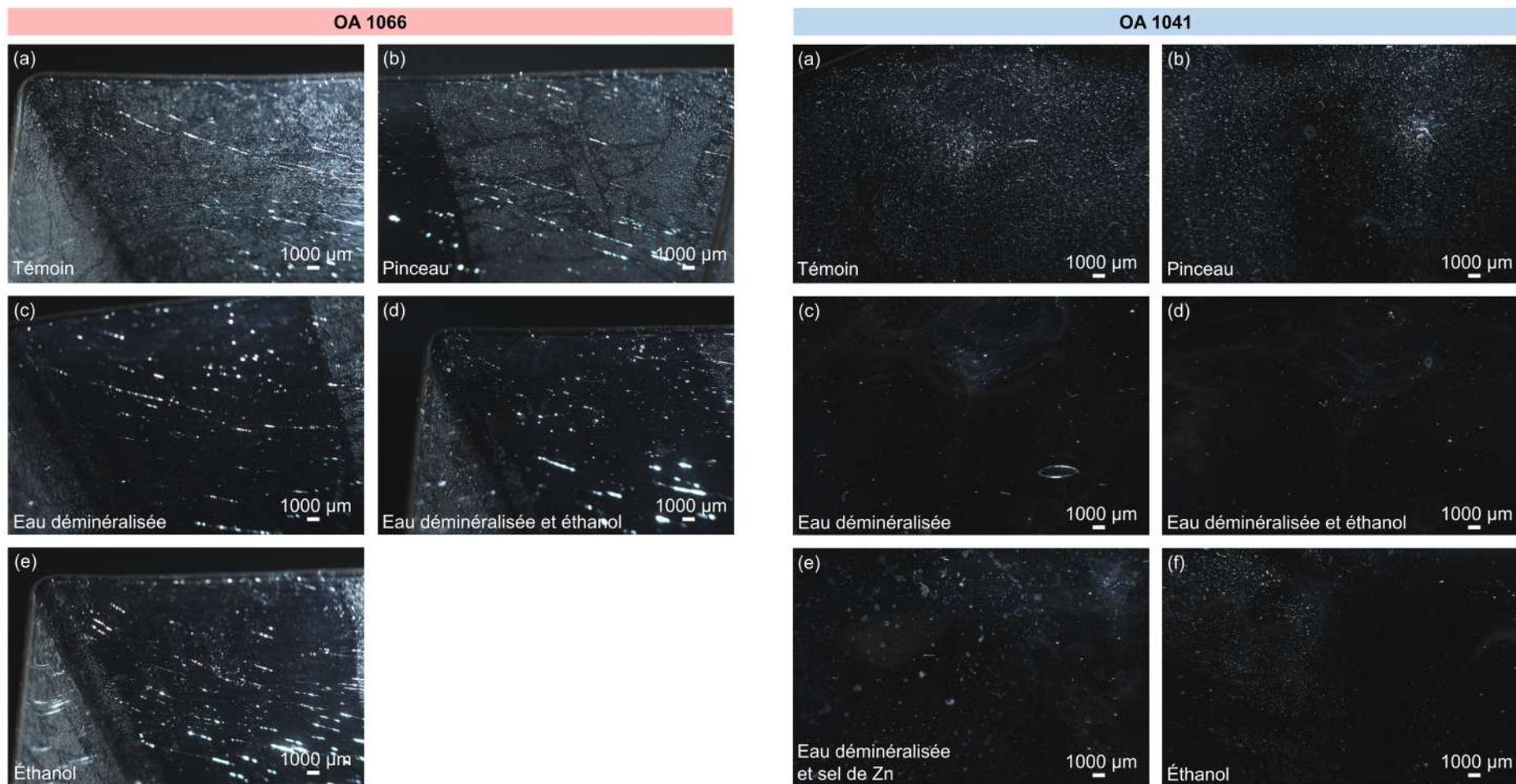


FIGURE 2.7 : Clichés obtenus par microscope binoculaire des différentes faces traitées des verre OA 1066 et OA 1041.

2.3.2 Composition chimique élémentaire

La composition chimique élémentaire des verres OA 1041 et TH 210 a été obtenue par analyse par faisceau d'ions PIXE/PIGE et est présentée dans le tableau 2.4. Le protocole expérimental ainsi que les données brutes sont accessibles dans le rapport de service disponible sur demande au C2RMF [195].

TABLEAU 2.4 : Compositions chimiques élémentaires des verres OA 1041 et TH 210 obtenues par analyse PIXE/PIGE sur l'accélérateur AGLAE. Les valeurs sont exprimées en %molaire et %massique.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O PIGE	K ₂ O	CaO	MgO
OA 1041	%molaire	82,1	0,56	8,28	1,65	3,48	1,47
	%massique	80,8	0,93	8,40	2,60	3,19	0,98
TH 210	%molaire	80,1	0,70	7,58	1,52	4,70	2,54
	%massique	78,9	1,17	7,71	2,35	4,32	1,68

D'après les analyses, ces verres sont de compositions sodiques (7-8 %molaire en Na₂O). De plus, leurs compositions présentent de faibles teneurs en MgO, K₂O et CaO qui pourraient nous indiquer que ce sont des verres de type *Cristallo* [196, 197, 198]. Cependant, par rapport aux précédentes références, la teneur en SiO₂ est extrêmement élevée (80% molaire mesurée contre 65-75% molaire dans la littérature) et celle de Na₂O deux fois moins élevée (14-16% molaire dans la littérature). Étant donné que les mesures des verres ont été réalisées à la surface, sur la lèvre qui n'a pas été nettoyée par les restauratrices, il est probable que les compositions obtenues englobent celles de la couche altérée présente en surface. D'après [49], la couche hydratée impacte la mesure de la composition lorsque celle-ci présente une épaisseur de plus de 30 µm. Pour estimer l'épaisseur de la couche hydratée, nous avons tenté d'utiliser l'OCT avec X. Bai (responsable de l'équipement au C2RMF). Or l'imagerie n'a donné aucun résultat visible pour les trois verres, indiquant une épaisseur hydratée potentiellement inférieure ou égale à 10 µm, qui est la limite de détection de l'instrument. Nous pouvons également supposer que cette couche hydratée n'est pas visible pour cette technique.

2.3.3 La couche hydratée

Dans les chapitres précédents, nous avons utilisé la spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman afin de suivre l'hydratation de la couche hydratée. Nous avons testé le Raman portable afin d'identifier la nature des sels ainsi que d'avoir des informations structurales de la couche hydratée, sans résultat probant.

L'hydratation de la couche hydratée a pu être caractérisée à l'aide d'un spectromètre portable FORS NIR *. Cette spectrométrie permet d'atteindre les modes combinés des bandes de vibration de la liaison –OH et H – O – H. Les essais ont été effectués en collaboration avec E. Langagne (doctorante à l'IMPMC[†]) et L. Cormier (directeur de recherche CNRS à l'IMPMC). Par faute de temps, nous n'avons pas analysé le verre TH 210. Les mesures ont été faites sur toutes les surfaces traitées et sont présentées à la figure 2.8.

Le verre OA 1066 présente deux bandes visibles à 5245 cm⁻¹ et 7040 cm⁻¹. Le verre OA 1041 présente également deux bandes à 5245 cm⁻¹ et 6885 cm⁻¹. La bande à 5245 cm⁻¹ (ou 1950 nm) correspond au mode combiné entre l'eau liquide et l'eau liée à la porosité. Cette bande est particulièrement intense pour le verre OA 1066, indiquant que ce verre est plus hydraté que le verre TH 210 [199]. La bande vers 6885-7040 cm⁻¹ (ou 1452-1420 nm) correspond à la première harmonique de la liaison –OH. Elle est particulièrement visible pour le verre OA 1041. Les spectres de la figure 2.8 pour le verre OA 1066 et le verre OA 1041 ne montrent aucune différence

*Spectroscopie de réflectance proche infrarouge à fibre optique

[†]L'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie

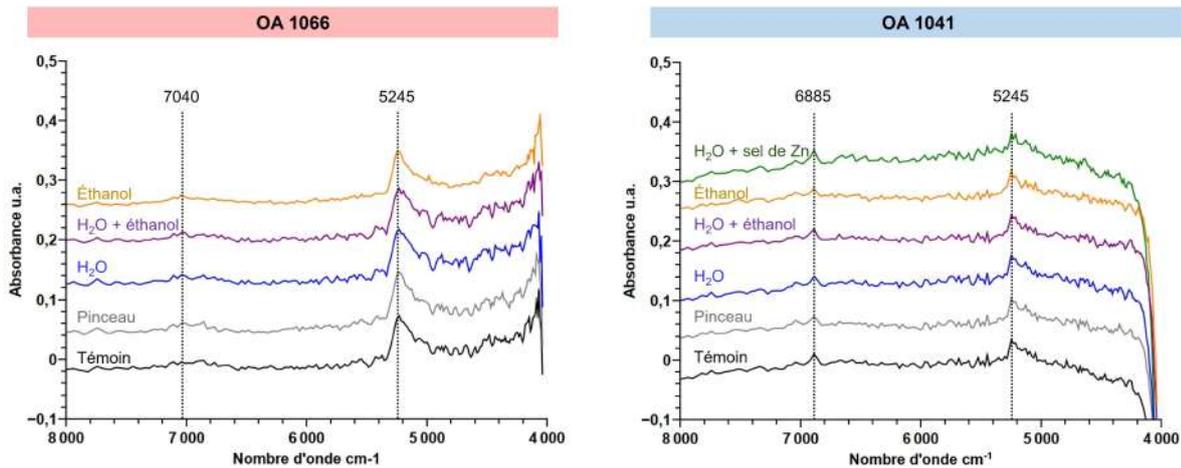


FIGURE 2.8 : Spectres NIR des différentes surfaces traitées obtenues pour les verres OA 1066 et OA 1041.

significative en termes d'intensité des bandes qui auraient pu permettre de distinguer l'effet potentiel des différents traitements sur l'hydratation. Il faudra probablement attendre quelques années avant de voir une différence notable. Néanmoins, ces essais montrent les potentialités très intéressantes de cette méthode portable et non invasive pour évaluer simplement l'hydratation du verre de manière qualitative et potentiellement quantitative (si calibration des intensités des bandes avec des standards).

2.4 Conclusion

Ce chapitre regroupe les expérimentations effectuées dans les musées, en parallèle de ce qui a été réalisé en laboratoire. La première expérimentation a permis d'initier un suivi de l'altération sur le long terme de coupons de verre instable ainsi que de leur évolution après nettoyage à l'eau, en conditions réelles au sein de différents musées. Nous avons montré que les coupons exposés dans une atmosphère contrôlée (température, humidité relative, flux d'air, gaz environnant), existant dans la vitrine des émaux de Limoges du Louvre, présentent beaucoup moins de sels en surface et une couche hydratée deux fois moins épaisse (pour le verre sodique). Toutefois, dans la mesure où il n'est pas envisageable d'équiper l'ensemble des musées de vitrines à environnement parfaitement contrôlé, il paraît pertinent de concentrer les efforts sur le maintien de l'humidité relative dans une plage optimale, comprise entre 40 et 45% HR. Le respect de cette plage permettrait de limiter les phénomènes d'altération supplémentaires sur les verres sensibles.

La seconde expérimentation a visé à essayer de développer une méthodologie analytique non invasive pour caractériser l'altération d'objets d'art en verre et les effets des traitements de restauration, en prenant en compte les différentes contraintes inhérentes à ce type d'étude et l'impact de l'altération sur les différentes mesures (notamment de composition chimique). Des résultats préliminaires prometteurs ont été obtenus, notamment en spectroscopie proche infra-rouge (NIR), suggérant la possibilité de suivre de manière simple et non destructive l'évolution de la couche hydratée au cours du temps.

Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension de l'altération en milieu atmosphérique des verres patrimoniaux instables afin de fournir aux conservateurs des éléments d'appui pour orienter leurs pratiques de conservation.

Les expériences menées durant ces années de thèse nous ont conduits à étudier l'effet de la composition en fonction de différentes conditions environnementales d'altération. Dans les chapitres 3 et 4, nous avons mis en évidence le rôle favorable de la présence d'acide formique HCOOH sur la conservation des verres soumis durant plusieurs mois à des conditions de 35 °C et 85 % HR. Il apparaît que le niveau d'acidité influence significativement la cinétique des réactions d'altération entre l'eau et le verre, ralentissant fortement l'hydrolyse. En milieu *neutre* (à 35 °C et 85% HR), le CO₂ atmosphérique se dissout au sein du film d'eau pour former des carbonates (calcite et pirsonnite majoritairement) à la surface du verre en réaction avec les ions OH⁻, Na⁺ et Ca²⁺. Les profils ToF-SIMS montrent que ces derniers migrent plus fortement vers la surface et laissent une couche hydratée appauvrie en ions Ca²⁺, tandis qu'une partie des ions Na⁺ est toujours retenue au sein de cette couche hydratée. Nous interprétons cela comme le résultat des solubilités différentes des carbonates calciques, plus insolubles, et sodiques, plus solubles. Par ailleurs, l'analyse thermique des poudres altérées de la série R a montré que les proportions relatives entre la calcite (CaCO₃) et la pirsonnite (Na₂Ca(CO₃)₂·2H₂O) dépendent de la composition : plus la concentration en Na₂O par rapport à la concentration en CaO est importante, plus la formation de la pirsonnite est favorisée, et inversement. La couche silicatée hydratée en surface se trouve alors enrichie en ions Na⁺ et surtout en ONP et HO⁻. De plus, en surface, les carbonates calciques et sodiques tamponnent le pH à une valeur légèrement basique. Cette alcalinité confère un caractère basique au milieu et favorise la réaction d'hydrolyse du réseau silicaté. L'altération est alors très rapide. En milieu *acide* (dû à la présence d'acide formique), la dissociation des espèces HCOOH participe à l'acidification du film d'eau à la surface du verre et à la formation de formiate de sodium HCOO⁻Na⁺ au détriment des carbonates. Le film d'eau est alors moins basique, la dissociation de H₂CO₃ jusqu'à CO₃²⁻ est donc moins favorisée, ce qui ralentit la formation de carbonates à la surface. De plus, avec un pH du film d'eau plus acide, les réactions d'hydrolyse sont beaucoup plus lentes et stabilisées par les réactions inverses de condensation entre les groupes silanols. Ce ralentissement de la cinétique d'altération est observé sur notre composition sodique instable et sur tous les verres de notre série R. Par rapport aux travaux de thèse de L. Robinet (2006), ces résultats sont inédits. Cependant, nos conditions expérimentales sont différentes des siennes (35 °C et 85 % HR contre 20 °C et 50 % HR respectivement). Il est donc difficile d'apporter une conclusion affirmative sur le rôle potentiellement stabilisant de l'acide formique vis-à-vis de l'altération atmosphérique des verres.

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons également mis en évidence le caractère agressif du milieu atmosphérique *neutre* par rapport au milieu immergé, à 80 °C. En confrontant les différents milieux, nous avons constaté que les verres altérés en milieu immergé et en milieu atmosphérique *acide* présentaient des similitudes : lixiviation favorisée des ions Na⁺ et ralentissement de la dissolution du réseau silicaté hydraté par les réactions d'hydrolyse en équilibre avec les réactions de condensation (avec la formation d'une couche de passivation pour le cas des verres immergés). Les expériences menées à 80 °C en milieu immergé et 80 °C et 80 % HR en milieu atmosphérique confirment le rôle stabilisant apporté par les ions alcalino-terreux. La répartition entre les ions alcalino-terreux et les ions alcalins n'est pas homogène au sein du réseau vitreux. À partir de la

composition $R = 0,6$, dans les expériences en immersion, la dissolution de Si est divisée par 3 par rapport à la composition $R = 0,4$. Lorsque la concentration en ions alcalino-terreux augmente, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont moins mobiles et restent préférentiellement dans la couche hydratée près d'ONP et/ou de groupes HO^- . Leur forte concentration au sein de la couche hydratée empêche la lixiviation des ions alcalins situés plus en profondeur, vers la surface.

Le chapitre 5 présente une étude inédite de l'impact du rinçage à l'eau appliqué à des verres sodo-silicatés instables pré-altérés. L'eau est utilisée par les conservateurs-restaurateurs afin de restituer une transparence proche de l'état d'origine du verre, car elle élimine efficacement les sels et poussières hygroscopiques. Elle a l'avantage d'être non toxique, peu coûteuse et facilement accessible. Cependant, certains praticiens peuvent se montrer réticents à l'utiliser parfois puisqu'elle constitue également l'agent principal de l'altération des verres. Nos expériences ont montré que l'eau modifie la structure du réseau silicaté de la couche hydratée de verres préalablement altérés durant 6 mois à 35 °C et 85% HR. Outre l'élimination des carbonates (excepté la calcite à cause de sa faible solubilité), l'action de l'eau favorise la polymérisation du réseau silicaté hydraté. C'est un comportement qui est similaire à ce qui se produit lors de l'altération en milieu immergé. Ici, le rinçage permet de retirer les ions alcalins et les HO^- piégés dans la couche hydratée, ce qui réduit la basicité du film d'eau présent en surface et favorise ainsi la réaction de condensation. Après plus d'un an de remise en altération à 35 °C et 85% HR, les échantillons rincés n'ont présenté aucun nouveau signe de dégradation (sels, fractures). Ces résultats apportent donc un éclairage inédit sur les effets bénéfiques du nettoyage à l'eau, notamment à l'échelle microscopique, et contribuent à mieux évaluer l'intérêt dans une perspective de conservation des verres patrimoniaux.

Notre étude collaborative avec les musées a permis d'établir un lien entre les expériences menées en laboratoire et les observations réalisées conditions réelles. Les coupons de verre placés dans les vitrines des musées ont révélé, après 18 mois, la présence de carbonates à la surface ainsi qu'une couche hydratée de quelques centaines de nm d'épaisseur. Les résultats après un an et demi montrent déjà le caractère favorable des conditions environnementales contrôlées (température autour de 20 °C , taux d'humidité relative entre $40-45\%$ et une bonne circulation d'air). Cependant, il est encore tôt pour caractériser les différences entre une vitrine très contrôlée (température, taux d'humidité, gaz présents dans l'environnement) et une qui ne l'est pas. Il faudra attendre quelques années afin d'observer des différences plus significatives. Ce constat s'applique également aux trois verres à jambe du musée du Louvre que nous avons étudiés. Le principal enjeu pour ces verres traités (par un brossage doux, à l'eau, eau/éthanol, éthanol, eau/sel de Zn) est de pouvoir faire un suivi de leur évolution sur le long terme. Ce projet s'inscrit donc dans le cadre d'une collaboration pluriannuelle entre notre équipe de recherche et les musées. Il apparaît ainsi particulièrement prometteur, tant pour l'orientation des pratiques de conservation que pour le développement instrumental non invasif adaptés à ce type d'objet patrimonial.

Cette thèse apporte de nouveaux éclairages sur la durabilité chimique des verres. L'acide formique, tant redouté par le monde du patrimoine, et l'eau pourraient jouer un rôle protecteur face à l'altération en milieu atmosphérique en favorisant la polymérisation du réseau silicaté hydraté de surface. Quant au rapport R, nous confirmons le rôle stabilisateur des oxydes alcalino-terreux au sein du réseau silicaté. Ces travaux enrichissent notre compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans l'altération des verres patrimoniaux et ouvrent ainsi de nouvelles perspectives pour le développement de traitements de conservation non invasifs, accessibles et respectueux des matériaux d'origine.

Perspectives

Les résultats de cette thèse ont montré que le verre est un matériau qui évolue constamment.

Au cours de certaines expériences, des verres ont été contaminés par de l'acide formique, amenant à ralentir leur cinétique d'altération en milieu atmosphérique humide par rapport aux vieillissements réalisés sans sa présence. Il serait important de vérifier si la contamination a bien été apportée par les feutres suspectés dans le cadre de notre étude. Par ailleurs, toujours par rapport à l'acide formique, nous suggérons de réaliser des vieillissements à 35 °C et 50 % durant quelques mois sur nos compositions afin d'explorer l'influence du taux d'humidité relative sur les mécanismes d'altération.

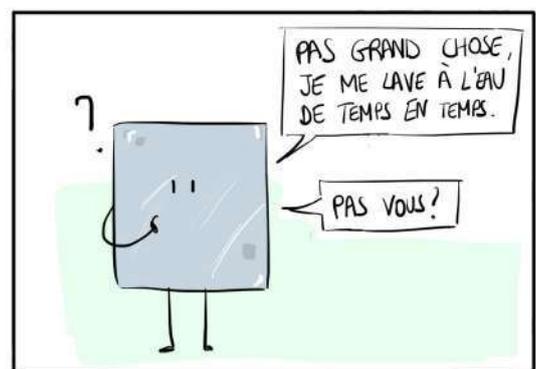
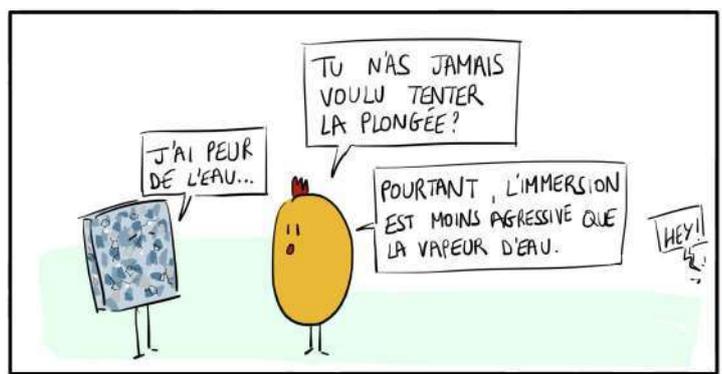
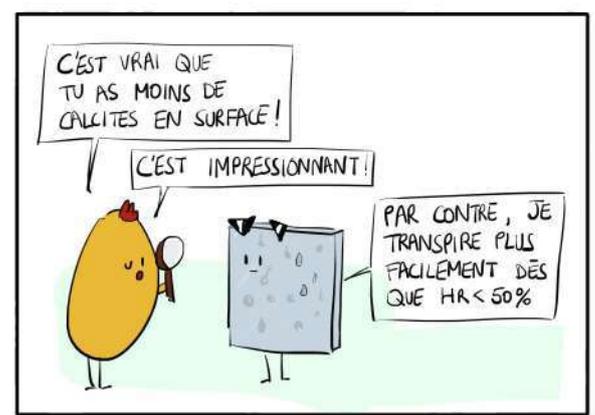
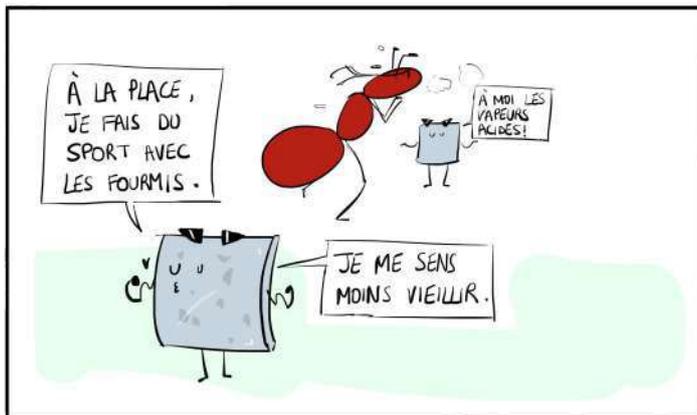
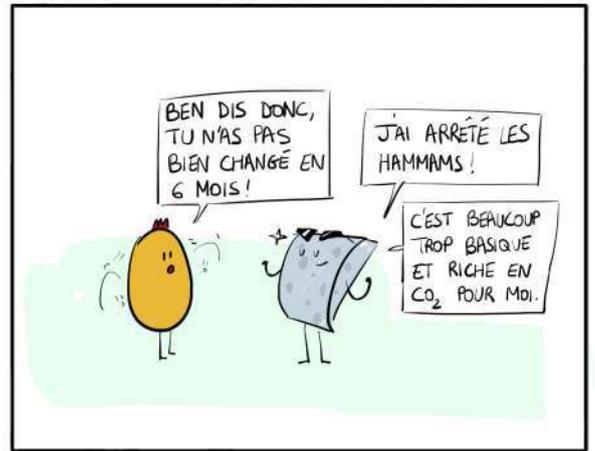
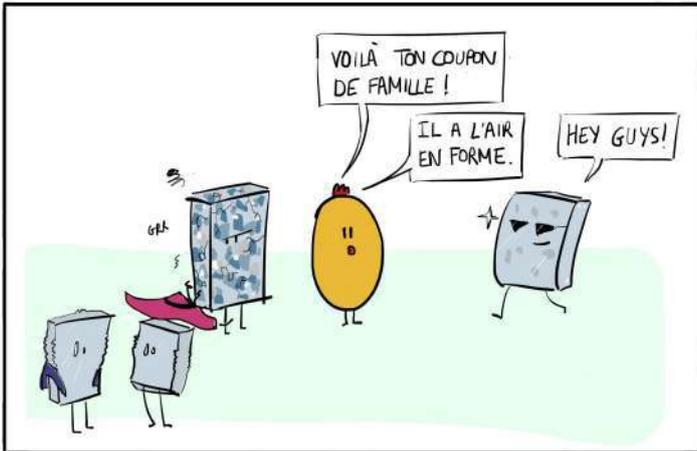
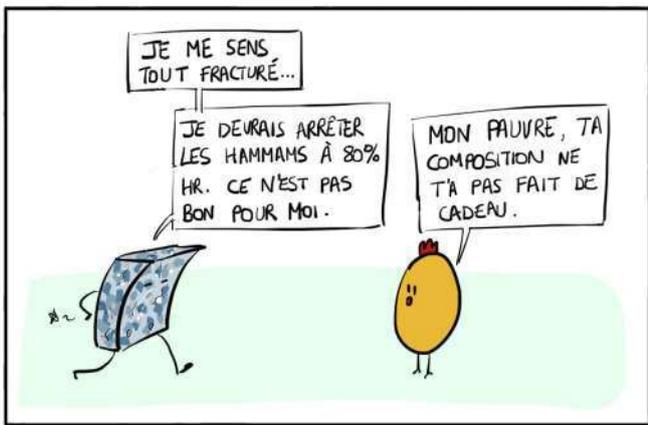
Nous avons montré, principalement grâce aux expériences de vieillissement en milieu immergé, que la concentration en ions alcalino-terreux par rapport aux ions alcalins joue fortement sur la durabilité chimique du verre. Cependant, des interrogations subsistent pour le milieu atmosphérique. La présence d'acide formique arrivée en cours de thèse a perturbé nos résultats. Il serait donc très intéressant d'obtenir des résultats sur cette série de compositions en milieu atmosphérique neutre à 35 °C et 85 % HR.

Dans la communauté des verres, il est connu que les verres calco-potassiques soient également instables. Ce sont des compositions typiques des vitraux mais qui présentent des teneurs en silice plus basses (inférieures à 70% molaire en silice) que les compositions étudiées dans cette thèse. Cette teneur participe à leur instabilité face à l'eau. Notre seconde série $R' = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]}$ avait pour objectif d'étudier l'effet du potassium sur la durabilité chimique du verre, pour une teneur en silice et alumine fixée. Il serait intéressant de pouvoir poursuivre cette étude.

Nos études sur le rinçage ont permis d'apporter de nouvelles connaissances sur son action sur la couche hydratée. Il pourrait être intéressant d'élargir la zone d'étude à d'autres compositions de verres (telles que les compositions de verres plombifères, les émaux notamment) afin de valider l'efficacité pour ralentir la reprise d'altération. De plus, d'autres traitements employés par les conservateurs-restaurateurs (éthanol, mélange eau/éthanol, eau légèrement acidifiée) pourraient être expérimentés sur des coupons en laboratoire, afin d'optimiser le nettoyage des verres. Enfin, la piste d'un traitement aux sels de Zn initiée par F. Alloteau dans sa thèse peut être poursuivie en couplant le rinçage et les sels de Zn appliqués par pulvérisation.

Nous avons commencé une étude sur la quantification de l'hydrogène par ERDA (Elastic recoil detection analysis), avec B. Diallo (enseignant-chercheur au CEMHTI*) et T. Sauvage (Ingénieur de Recherche CNRS, CEMHTI) sur des échantillons sodiques altérés 3 mois à 35°C et 85% HR en milieu atmosphérique avant et après rinçage. Cette technique permet de déterminer la quantité d'eau ou d'hydroxyles présents en proche surface et subsurface.

*Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Orléans, France



Handwritten signature.

Annexe A : Classement des ions selon leur force de champ

Les oxydes entrant dans la composition des verres peuvent être classés selon leur aptitude à se lier à l'ion oxygène O^{2-} , appelée force de champ, notée F_c . Cette force est généralement calculée selon la formule suivante définie par Dietzel [200] :

$$F_c = \frac{Z_{cation}}{(r_{cation} + r_{O^{2-}})^2}$$

avec Z_{cation} la valence du cation, r_{cation} et $r_{O^{2-}}$, les rayons ioniques du cation et de O^{2-} exprimés en Å.

D'après Dietzel, lorsque $F_c > 1$, le cation de l'oxyde sera un formateur de réseau. Si $F_c < 0,35$, le cation de l'oxyde sera un modificateur de réseau.

Les verres silicatés sont majoritairement constitués de l'oxyde formateur SiO_2 . Du fait de leur force de champ élevée, et du caractère sp de leurs orbitales de valence, les cations formateurs créent des liaisons fortes à caractère iono-covalent avec l'oxygène favorables à la vitrification. Les ions modificateurs sont quant à eux des gros cations faiblement chargés, conduisant à des forces de champ plus faibles. C'est le cas des oxydes alcalins (Na_2O , K_2O) et dans une moindre mesure des oxydes alcalino-terreux (MgO , CaO). Ces oxydes ont un caractère basique et réagissent avec les oxydes formateurs (caractère acide) en leur cédant leur anion oxygène au cours de la fusion, formant les ONP.

Elément	Valence Z_c	Rayon ionique R_c (Å)	F_c (Å ⁻²)	
Si	4	0,40	1,235	Ion formateur
Al	3	0,53	0,805	Ions intermédiaires
Mg	2	0,86	0,392	
Ca	2	1,14	0,310	Ions modificateurs
Na	1	1,16	0,153	
K	1	1,52	0,117	

TABLEAU 2.5 : Tableau des valeurs des forces de champs des cations présents dans nos verres. D'après [15]

Plus la force de champ du cation modificateur est élevée, plus ce cation est polarisant et va tendre à s'entourer d'ONP. La force de champ des cations va impacter directement la distribution des ONP et des unités Q^n . C'est ce qui a été observé par spectroscopie RMN MAS du ^{29}Si [201]. L'équilibre $2Q^n \rightleftharpoons Q^{n-1} + Q^{n+1}$ est déplacé vers la droite lorsque la force de champ de l'ion modificateur augmente. Ainsi, le réseau silicaté devient de plus en plus inhomogène avec des régions polymérisées coexistant avec des régions très dépolymérisées.

Annexe B : Élaboration du verre potassique

Le verre potassique a été rajouté à la série R' en 2023 afin de compléter l'étude du rapport sodium/potassium. Pour cela, cette composition a été synthétisée en 2022 et en 2023 à l'IRCP. Les matières premières, sauf le carbonate de magnésium, ont été séchées à 400 °C pendant toute une nuit. Le $MgCO_3$ a été séché toute la nuit à 730 °C car il était hydraté. Toutes ces matières ont ensuite été pesées pour viser la composition souhaitée. Nous avons mélangé au total 90 g de matières premières à fondre, réparties dans trois creusets en platine. La fusion a été réalisée dans les fours électriques à l'IRCP, avec une rampe de chauffe de 100 °C/h pendant 14 h, jusqu'à atteindre 1400 °C. Les mélanges sont restés pendant 2 heures à 1400 °C avant de monter jusqu'à 1500-1520 °C, 30 min avant la coulée. Une première coulée a été réalisée, puis les verres provenant des trois creusets ont été broyés, mélangés et refondus ensemble à 1500-1520 °C dans un seul creuset. Le verre a ensuite été coulé sous la forme de plots de 2 cm de hauteur et 1,5 cm de diamètre (figure 2.9-a). Ces plots ont ensuite été recuits à 560 °C pendant 2 heures avant d'être lentement refroidis.

Puis, ces plots ont été découpés en rondelles de 1,5 à 2 mm d'épaisseur (figure 2.9-b). Celles-ci ont été pré-polies à l'eau, puis polies à l'eau sur disques avec de la suspension diamantée à 9 μm , 3 μm et 1 μm .

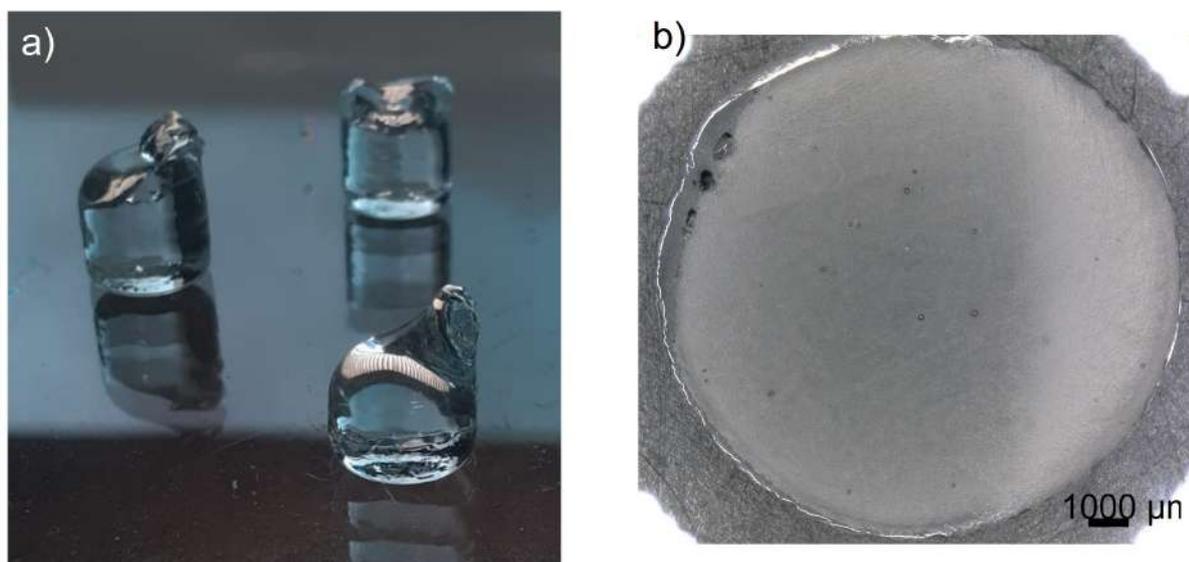


FIGURE 2.9 : Élaboration du verre potassique. a) Plots de verre potassique synthétisés à l'IRCP. b) Microscopie optique du coupon obtenu après découpage.

La poudre de verre potassique a été broyée puis tamisée entre 40-63 μm , avant d'être lavée plusieurs fois à l'acétone et à l'éthanol afin de retirer les plus petites particules. La surface spécifique n'a pas été mesurée pour cette composition.

La composition a été mesurée par EDX et par analyse élémentaire en PIXE/PIGE présentée aux tableaux 2.7 et 2.6 respectivement.

TABLEAU 2.6 : Compositions en % massique d'oxyde et en % molaire d'oxyde des verres potassiques synthétisés par analyse élémentaire en PIXE/PIGE.

%massique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Verre potassique 1	67,3	1,11	0,64	4,48	0,15	25,5
Verre potassique 2	67,8	1,46	0,73	4,50	0,15	24,6

%molaire	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Verre potassique 1	74,7	0,7	1,0	5,0	0,2	17,0
Verre potassique 2	75,0	0,9	1,1	5,0	0,1	16,4

TABLEAU 2.7 : Compositions en % massique d'oxyde et en % molaire d'oxyde des verres potassique par EDX au C2RMF.

%massique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Verre potassique 1	67,6	1,4	0,7	4,5	0,06	25,8
Verre potassique 2	68,0	1,1	0,8	5,0	0,04	26,6

%molaire	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Verre potassique 1	74,5	0,9	1,2	5,3	0,06	18,1
Verre potassique 2	75,0	0,7	1,3	6,0	0,05	18,7

TABLEAU 2.8 : Valeurs de la Tg et de la densité des verres potassiques préparés pour notre étude.

	Tg (°C)	Densité	
		Méthode géométrique	Méthode Archimède
Verre potassique 1	590 ±10		
Verre potassique 2	582 ±10	2,444	

Annexe C : Origine possible de la contamination à l'acide formique

Nous avons détecté un événement inattendu au cours des vieillissements en observant une morphologie inhabituelle des sels présents en surface après altération, sous forme de taches circulaires à la surface du verre (figure 2.10-a).

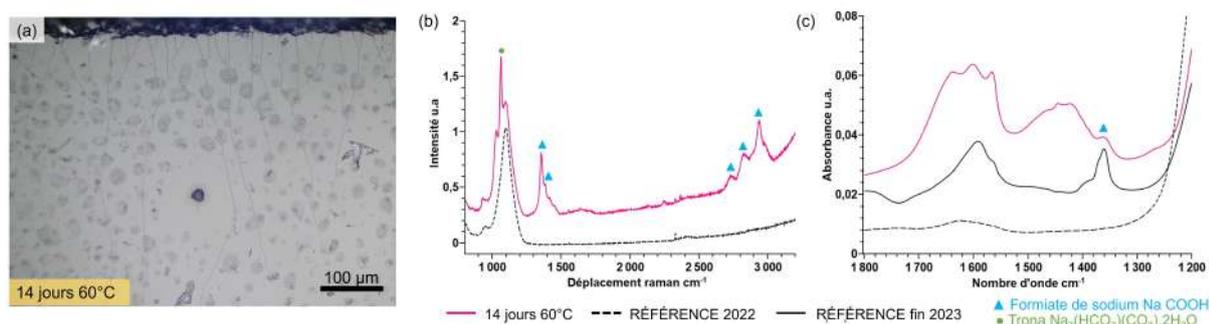


FIGURE 2.10 : Mise en évidence de la contamination découverte à la fin d'un vieillissement effectué en 2022 sur cette composition sodique (14 jours 60°C 85% HR). (a) Image optique montrant des sels de morphologie circulaire (b) Spectres Raman de la surface du verre contaminée après altération durant 14 jours à 60 °C et 80% HR. (c) Spectres IRTF-ATR de la surface du verre contaminé après altération durant 14 jours à 60 °C et 80% HR. Les lignes noirs en pointillée et en continue correspondre au verre de référence mesuré respectivement en 2022 et en 2023. La référence mesurée en 2023 montre l'apparition de bandes caractéristiques des formiates de sodium.

Ce phénomène a été observé pour la première fois en 2024 sur une série d'échantillons, présentant un rapport de concentration alcalino-terreux/alcalin variable (noté $R = \frac{[CaO] + [MgO]}{[Na_2O] + [K_2O]}$), vieillis durant 3 mois à 35 °C et 85 % HR. Cependant, des traces antérieures de même nature ont été également retrouvées sur des vieillissements réalisés en 2022 (14 jours à 60 °C et 80 % HR) en parcourant à nouveau les résultats obtenus par Raman. Les analyses Raman réalisées sur les sels présents à la surface de ce verre altéré 14 jours à 60 °C (figure 2.10-b) montrent la présence de bandes caractéristiques des formiates de sodium (HCOONa), telles qu'une bande principale se situant à 1355 cm⁻¹, ainsi que d'autres bandes minoritaires à 1387 cm⁻¹, 2727 cm⁻¹, 2827 cm⁻¹ et 2939 cm⁻¹, indiquées par [148, 202]. Ces bandes sont indiquées par les triangles bleus ▲ sur le spectre. Nous pensons que ces formiates pourraient être la phase II observée par Robinet et al. dans leurs travaux [203]. Sur ce spectre, nous identifions également une bande caractéristique du trona (un carbonate hydrogénécarbonate de sodium hydraté) à 1063 cm⁻¹, indiquée par un rond vert ● [139].

D'autre part, les analyses IRTF-ATR, présentées figure 2.10-c, complètent les données obtenues par Raman. Alors que l'identification par Raman se fait en pointant le faisceau laser excitateur sur les sels, la spectroscopie IRTF-ATR est une technique plus globale, recouvrant une surface d'analyse de 1 mm². Cela permet d'analyser à la fois la structure du verre et la nature des sels de surface. Le spectre du verre altéré (courbe en rose) présenté figure 2.10-c présente une bande à 1360 cm⁻¹ caractéristique des formiates de sodium (indiqué par ▲) [204]. Les analyses effectuées sur le verre de référence en 2022 et en 2023 sont présentées sur cette figure en noir pointillé et noir continu respectivement. Alors que le verre de référence de 2022 ne présente pas de bandes correspondant aux sels de formiates, celui mesuré en 2023 présente deux bandes intenses à 1360 cm⁻¹ et 1590 cm⁻¹ caractéristiques des formiates de sodium. Ainsi, ces

différentes observations nous amènent à nous interroger sur l'origine de cette contamination : **D'où pourrait provenir cette contamination aux formiates ?**

Étant donné que les échantillons altérés dans ces conditions ont montré des degrés d'altération très différents de ceux attendus initialement, nous nous sommes questionnés sur l'influence d'un polluant acide comme l'acide formique sur la durabilité chimique de nos verres. Comme nous l'avons rappelé plus haut, cette problématique a déjà été abordée par L. Robinet au cours de ses travaux de thèse [59].

Après avoir détecté la contamination, nous avons examiné les différentes étapes de notre protocole expérimental de vieillissement afin de trouver l'origine possible de l'acide formique. Nous présentons ici les hypothèses que nous avons testées.

Hypothèse n°1 : Les marqueurs permanents

Lors des vieillissements, nous identifions les godets contenant la poudre à altérer grâce à un marquage extérieur à l'aide d'un stylo feutre permanent. Nous avons alors supposé que ces marqueurs pourraient être à l'origine de la libération d'acide formique dans l'atmosphère d'altération. Pour vérifier cela, nous avons analysé par chromatographie ionique et spectroscopie Raman les encres bleues et noires des différents types de feutres utilisés (figure 2.11) (figure 2.12).

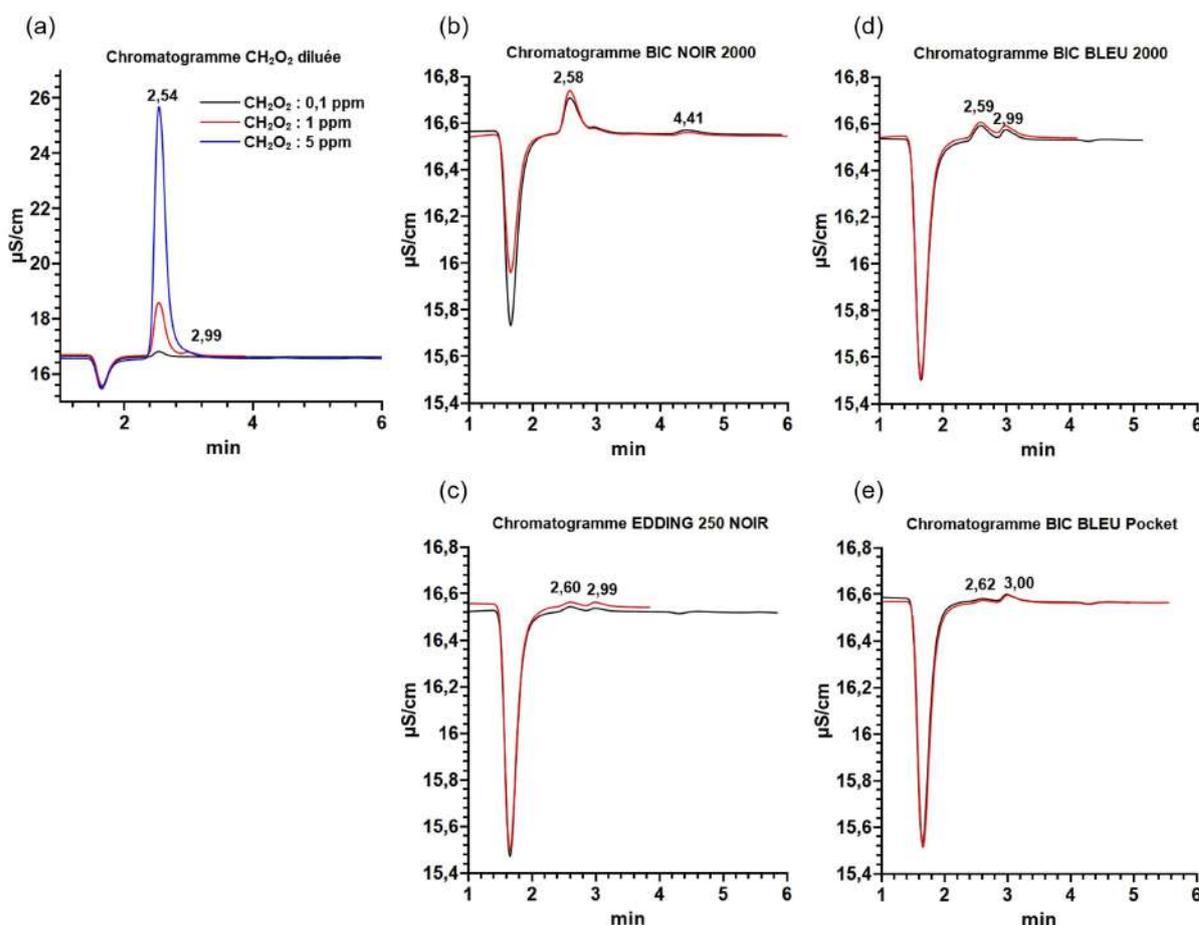


FIGURE 2.11 : Chromatogrammes réalisés par chromatographie ionique sur des feutres marqueurs permanents pour vérifier la présence d'acide formique. (a) Solution d'acide formique pure de référence diluée à 0,1; 1 et 5 ppm. (b) Feutre BIC noir 2000 (c) Feutre EDDING 250 noir (d) Feutre bleu BIC 2000 (e) Feutre BIC BLEU Pocket.

Pour la chromatographie ionique, une gamme d'étalons de 0,1 ppm, 1 ppm et 5 ppm a été

préparée pour l'acide formique de référence. L'éluant utilisé était une solution aqueuse de 5,0 mM Na_2CO_3 et de 0,2 mM NaHCO_3 et l'acquisition a été réalisée avec un débit de 1 mL/min sur une colonne Supp17. Après plusieurs mesures, le temps de rétention principal se situait à 2,54 min pour la solution d'acide formique. Nous avons ensuite déposé plusieurs couches de feutre sur une lame de verre avant d'immerger les dépôts de feutre dans 10 mL d'eau milliQ. Cette solution, une fois filtrée, a ensuite été analysée par chromatographie ionique. Notre objectif était de détecter la présence d'acide formique sans chercher à quantifier sa concentration au sein du feutre. D'après la figure 2.11, les quatre feutres présentent sur leur chromatogramme respectif, une bande principale à 2,58-2,60 min. D'après [205], ce temps de rétention est caractéristique de l'anion formiate. Cependant, cette espèce peut interférer avec celle de l'acrylate (2,54 min) et du méthacrylate (2,60 min). Il peut être alors difficile de savoir si ce sont bien des formiates présents dans le feutre ou bien des acrylates.

Pour tenter de lever le doute, nous avons complété cette analyse des encres noires et bleues par spectroscopie Raman afin d'essayer de détecter la présence d'acide formique, de formiate de sodium, ou bien d'acrylates (voir figure 2.12). Seuls les spectres des feutres bleus (courbes bleues) sont représentés ici car ceux des feutres noirs montraient deux larges bandes à 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} caractéristiques du noir de carbone [206] et couvrant les autres signaux. Les courbes en rouge sont les spectres du verre altéré durant 14 jours à $60\text{ }^\circ\text{C}$. La bande principale située à 1355 cm^{-1} est attribuée aux formiates de sodium (phase II) ou de calcium présents sous forme de sels à la surface du verre [207]. Cependant, la composition chimique des feutres étant complexe, une multitude de bandes est visible sur le spectre. Parmi elles, nous trouvons une bande à 1367 cm^{-1} qui pourrait appartenir à des formiates de phase II ou I' d'après [203]. Les autres bandes marquées avec un ▲ pourraient être attribuées aux formiates de sodium. Néanmoins, aucune bande ne semble pouvoir être attribuée à des acrylates [208].

À cause de la composition complexe des feutres, il est donc difficile de réellement conclure si de l'acide formique ou bien des formiates de sodium sont présents dans l'encre. Afin d'obtenir plus d'informations, nous avons tenté de contacter les marques des fabricants de ces feutres sans obtenir de réponse.

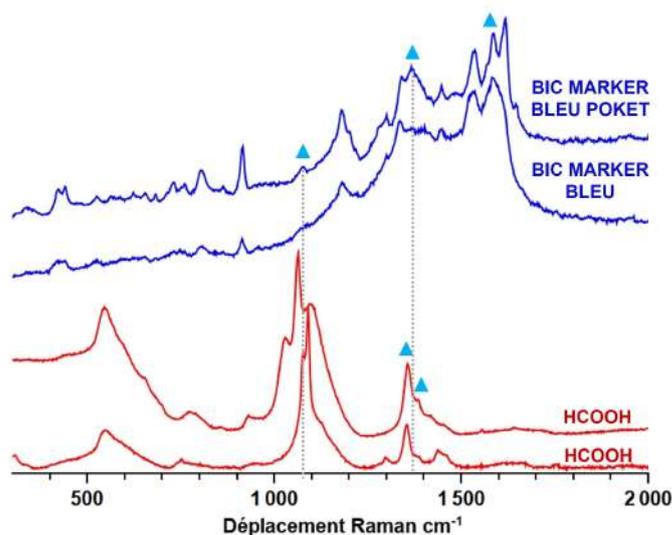


FIGURE 2.12 : Spectres Raman de l'encre des feutres permanents bleus (BIC 2000 et BIC Pocket). Pour comparaison, les courbes en rouge correspondent à des spectres de sels de formiates obtenus à la surface de nos verres altérés en milieu atmosphérique durant 6 mois à $35\text{ }^\circ\text{C}$ 85 %HR. Les triangles bleus repèrent des bandes qui pourraient être attribuées à des espèces formiates d'après [203, 202, 207].

Lieu de la contamination possible n°1 : dans la boîte étanche en acrylique au

cours du vieillissement

Les résultats précédents tendent à montrer que les feutres sont probablement à l'origine de la pollution en acide formique de nos échantillons. Puisque l'apparition des sels de formiate se fait à la surface des échantillons altérés, nous pensons qu'ils se sont formés au cours du vieillissement. En effet, lors d'un vieillissement V1 à 35 °C, 85% RH, réalisé dans un incubateur entre 2023-2024, des coupons étaient altérés dans des boîtes étanches (acrylique) en compagnie de poudres placées dans des godets marqués au feutre permanent noir ou bleu. À la fin de ce vieillissement, tous les coupons sans exception ont présenté des sels de formiates de sodium à la surface. À la suite de ce constat, nous avons pensé que les marquages faits au feutre auraient conduit à la présence d'acide formique dans l'environnement d'altération au sein des boîtes étanches. Ces émanations d'acide formique auraient réagi à la surface du verre en cours d'altération pour former des formiates de sodium. Pour éviter cette contamination, nous avons alors lancé deux nouveaux vieillissements (V2 et V3) en 2024, dans deux autres boîtes étanches nettoyées à l'eau milliQ et sans aucune trace de feutres. V2 a été placé dans la même étuve (un incubateur à 35 °C) que V1, et présentait de nouveaux échantillons et poudres dans des godets sans marqueurs (des godets neufs et d'autres anciennement marqués après avoir été nettoyés à l'éthanol et à l'eau). Nous avons noté que l'incubateur contenait un câble en plastique non identifié et qui ne pouvait pas être retiré. Nous l'avons également soupçonné comme source potentielle de pollution, mais nous ne sommes pas allés plus loin dans notre investigation. Enfin, la boîte V3 a été placée dans une autre étuve à 40°C et 85% RH (ce choix de température a été fait afin de reproduire les expériences menées par F. Alloteau et vérifier si 5°C de différence pouvaient avoir un impact sur l'altération). Cette boîte étanche contenait exclusivement des nouveaux coupons.

À la fin, les coupons de V1, V2 et V3 présentaient tous des formiates à la surface (identification par Raman). Seules les poudres n'ont pas montré de signe de contamination après analyse par DRX. Cela nous a donc conduit à conclure que la contamination des coupons ne s'était probablement pas produite au cours des vieillissements, mais qu'elle aurait eu lieu avant le vieillissement.

Lieu de la contamination possible n°2 : Dans l'armoire de stockage

Notre suspicion s'est ensuite tournée vers l'armoire de stockage en acrylique qui contenait tous les échantillons après vieillissement, pour des durées allant de quelques jours à quelques mois depuis 2022, ainsi que les échantillons sains et non altérés. Les coupons sont, jusqu'à aujourd'hui, stockés dans des boîtes compartimentées en PS (polystyrène) et les poudres dans des tubes bouchonnés en PP (polypropylène) de 7 mL. Le tout est annoté par les mêmes marqueurs permanents que précédemment. Par conséquent, notre armoire pourrait disposer d'un micro-environnement riche en acide formique.

Avant chaque expérience, les coupons sont lavés selon le protocole présenté au chapitre 2. Entre 2022 et 2023, les échantillons ont été lavés avant d'être rapidement mis en altération, presque sans rencontrer l'armoire de stockage. Ces échantillons n'ont pas montré de sels de formiates de sodium après altération à 80 °C ou à 35 °C, à l'exception des vieillissements réalisés à 60 °C. En 2024, une grande série de coupons a été lavée afin de gagner du temps avant d'être stockée dans l'armoire pendant presque 2 mois avant d'être mise en altération. Ce sont les vieillissements V2 et V3. Ces vieillissements ayant montré des formiates de sodium à la surface des coupons, nous pouvions supposer que l'acide formique s'était déposé à leur surface pendant cette longue durée de stockage. Nous avons alors lancé un dernier vieillissement V4. Les coupons ont été lavés puis directement mis en vieillissement, dans une troisième boîte en acrylique nettoyée à l'eau milliQ et dans une étuve isolée à 35 °C et 85% HR.

Malheureusement, ce vieillissement V4 présentait également des formiates en surface *. Cela

*snif!

nous a conduit à considérer que tous les échantillons sains (avant altération), sans exception, étaient initialement contaminés dans ce micro-environnement acide de l'armoire de stockage, et que le lavage préalablement effectué n'a pas retiré l'acide physiquement adsorbé à la surface du verre. Les conditions d'altération (35 °C et 85% HR) seraient ensuite favorables à leur réaction dans le film d'eau épais en équilibre avec cette atmosphère. L'acidité promeut l'échange ionique H^+/Na^+ avec les ions Na^+ du verre et conduit à la formation de formiates de sodium en surface. Des analyses par XPS de la surface des coupons stockés dans cette armoire pourraient aider à confirmer cette hypothèse.

D'après L. Robinet [59], la concentration de polluants acides dans l'atmosphère n'a pas d'impact sur la cinétique d'altération. En effet, ses expériences ont montré qu'une petite concentration d'acide formique était tout autant impactante qu'une concentration six fois plus élevée. Il est possible que la concentration en acide formique dans l'atmosphère ou à la surface des coupons soit très faible, mais suffisante pour dominer les premiers stades de l'altération.

Hypothèse n°2 : Les tubes en PP de 15 mL du protocole de lavage

D'après le protocole de lavage présenté dans le Chapitre 2 (paragraphe 2.1), la dernière étape est celle de l'éthanol absolu dans un bain à ultrasons. Chaque coupon est immergé dans une solution, celle-ci étant systématiquement remplacée pour chaque nouveau coupon. Le manque de béchers en verre nous a conduit à utiliser des pots de 40 mL en PP (polypropylène), puis des tubes de 15 mL en PP, comme récipients pour le lavage à l'éthanol. Ce changement pour des tubes de 15 mL a permis d'optimiser le nombre d'échantillons, passant de 4 pots à 10 tubes par bain à ultrasons de 10 min.

Lors de cette dernière étape de lavage, il est possible que le PP libère dans l'éthanol certains composants du plastique qui pourraient y être solubilisés. Cependant, il semblerait que le PP ait une bonne compatibilité chimique avec l'éthanol. Le PP est une espèce apolaire qui interagit très peu avec l'éthanol, qui est un solvant polaire [209]. Nous pensons donc que ces tubes ont peu de chances d'être à l'origine de la contamination.

Qui est le coupable ?

En conclusion, l'origine la plus probable proviendrait des feutres permanents utilisés pour marquer les boîtes compartimentées des échantillons. Au fur et à mesure des différentes expériences stockées dans ces boîtes compartimentées marquées entre 2022 et 2024, une atmosphère suffisamment riche en acide formique serait apparue dans l'armoire de stockage. Le lavage ne semble pas pouvoir retirer l'acide formique émané des feutres et qui s'est adsorbé à la surface des coupons avant leur altération.

Annexe D : Tableau récapitulatif de tous les vieillissements réalisés durant la thèse

TABLEAU 2.9 : Tableau des tous les vieillissements.

N°	Série	Durée	T(°C)	HR (%)	Début	Fin
Ag 1		7 jours	80°C	80%	15/03/2022	22/03/2022
Ag 2		3 jours	80°C	80%	22/03/2022	25/03/2022
Ag 3	R+R'	3 jours	80°C	80%	25/03/2022	28/03/2022
Ag 4	R+R'	14 jours	80°C	80%	07/04/2022	22/04/2022
Ag 5*	R+R'	14 jours	60°C	80%	25/04/2022	10/05/2022
Ag 6	R+R'	18 heures	80°C	80%	10/05/2022	10/05/2022
		7 jours	80°C	80%	13/05/2022	20/05/2022
Ag 7*	R+R'	7 mois	35°C	85%	17/05/2022	16/12/2022
	R+R'	5 mois			11/07/2022	16/12/2022
Ag 8	R+R'	7 jours	80°C	80%	07/06/2022	14/06/2022
Ag 9*	R+R'	3 mois	35°C	85%	03/08/2022	03/11/2022
Ag 10	R'	6 mois	35°C	85%	24/03/2023	25/09/2023
Ag 11	R	3 mois	35°C	85%	24/03/2023	28/06/2023
Ag 12	Traitement	+ 14 mois	35°C	85%	24/03/2023	01/06/2023
						12/09/2023
						29/11/2023
Ag 13	R'	3 jours	80°C	80%	14/04/2023	18/04/2023
Ag 14	R'	7 jours	80°C	80%	19/04/2023	27/04/2023
Ag 15	R'	7 jours	80°C	80%	27/04/2023	04/05/2023
Ag 16	R'	3 mois	35°C	85%	24/02/2023	28/06/2023
Ag 17	R	3 mois	35°C	85%	27/07/2023	31/10/2023
Ag 18	R	6 mois	35°C	85%	27/07/2023	29/01/2024
Ag 19	ERDA	1 mois	35°C	85%	02/02/2024	29/02/2024
		3 mois	35°C	85%	02/02/2024	03/05/2024
Ag 20**	R + R'	3 mois	35°C	85%	02/02/2024	03/05/2024
		3 mois	35°C	85%	27/03/2024	28/06/2024
Ag 21	R + R'	7 mois	35°C	85%	02/02/2024	09/09/2024
		16 mois	35°C	85%	27/03/2024	04/06/2025
Ag 22	R + R'	1 mois	35°C	85%	02/02/2024	29/02/2024
		3 mois	35°C	85%	02/02/2024	03/05/2024
		6 mois	35°C	85%	02/02/2024	04/07/2024
		14 mois	35°C	85%	02/02/2024	05/03/2025
Ag 23	R + R'	14 jours	80°C	80%	27/03/2024	10/04/2024
Ag 24	Traitement	1 mois	35°C	85%	27/03/2024	26/04/2024
					04/04/2024	03/05/2024
Ag 25		3 mois	40°C	85%	27/03/2024	28/06/2024
Ag 26	R+R'	3 mois	35°C	85%	22/07/2024	28/10/2024
Ag 27	R+R'	6 mois	35°C	85%	22/07/2024	04/06/2025
Ag 28	Traitement	+11 mois	35°C	85%	23/07/2024	04/06/2025

Ce tableau répertorie tous les vieillissements effectués au cours de la thèse. Les lignes en

rouge indiquent que les vieillissements n'ont pas été étudiés. Les vieillissements Ag 5, Ag 7 et Ag 9 (altération en milieu atmosphérique neutre) sont ceux qui ont été traités et remis en altération sous la notation Ag 12 (ils présentent l'indication *). Le vieillissement Ag 20 (altération en milieu atmosphérique acide) a été traité et remis en altération sous la notation Ag 28 (il présente l'indication **). Le vieillissement Ag 22 correspond au suivi cinétique de l'altération des poudres présentées au chapitre 4.

Annexe E : Expériences à l'échelle du musée

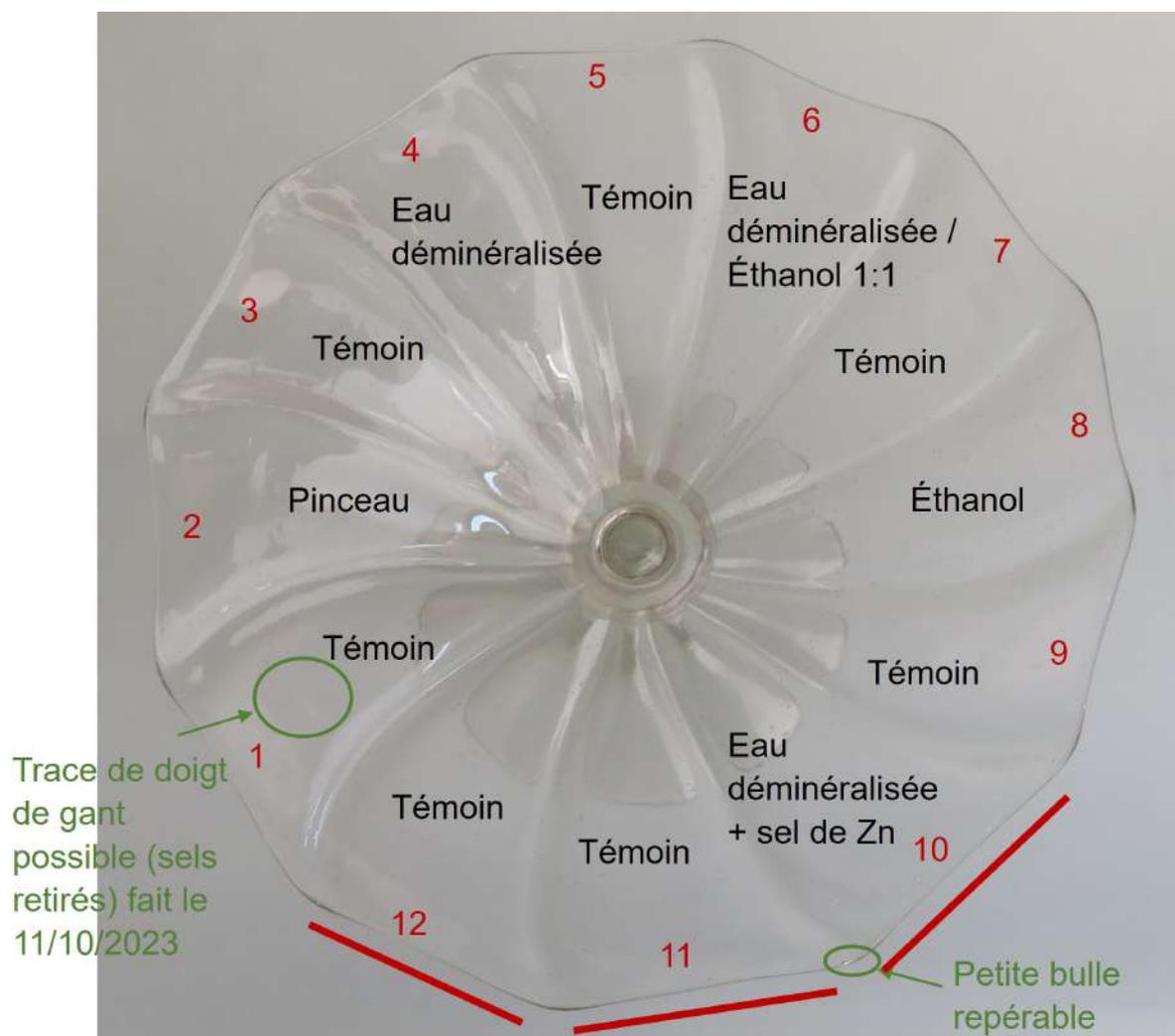


FIGURE 2.13 : Application des traitements de conservation sur le verre TH 210 au niveau des différentes côtes. ©M. Bailly.

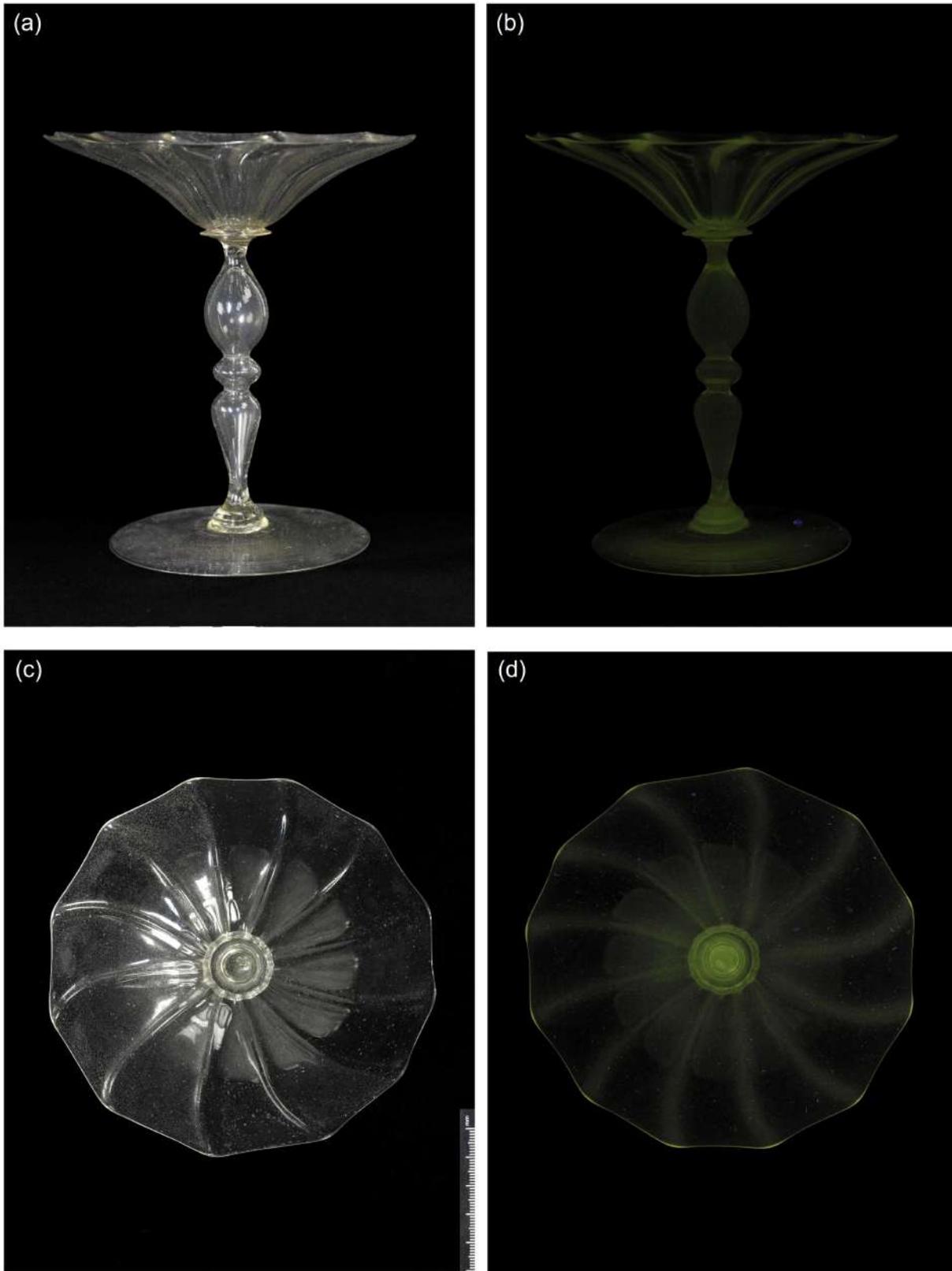


FIGURE 2.14 : Planche photos du verre TH210. (a) et (c) Photographies dans le visible. (b) et (d) Photographies dans l'UV. ©A. Maigret.



FIGURE 2.15 : Planche photos du verre TH210. ©A. Maigret.

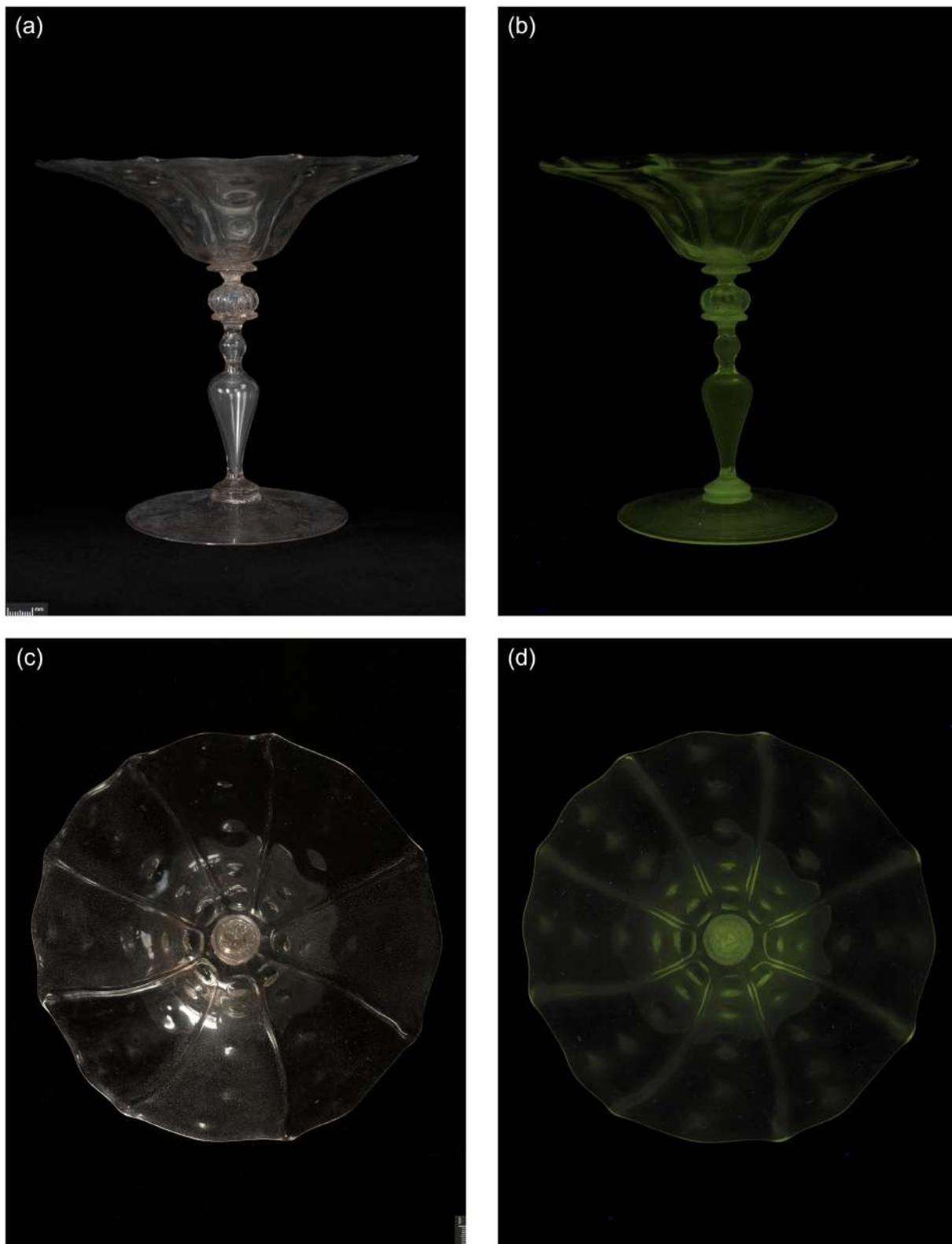


FIGURE 2.16 : Planche photos du verre OA 1041. (a) et (c) Photographies dans le visible. (b) et (d) Photographies dans l'UV. ©A. Maigret.

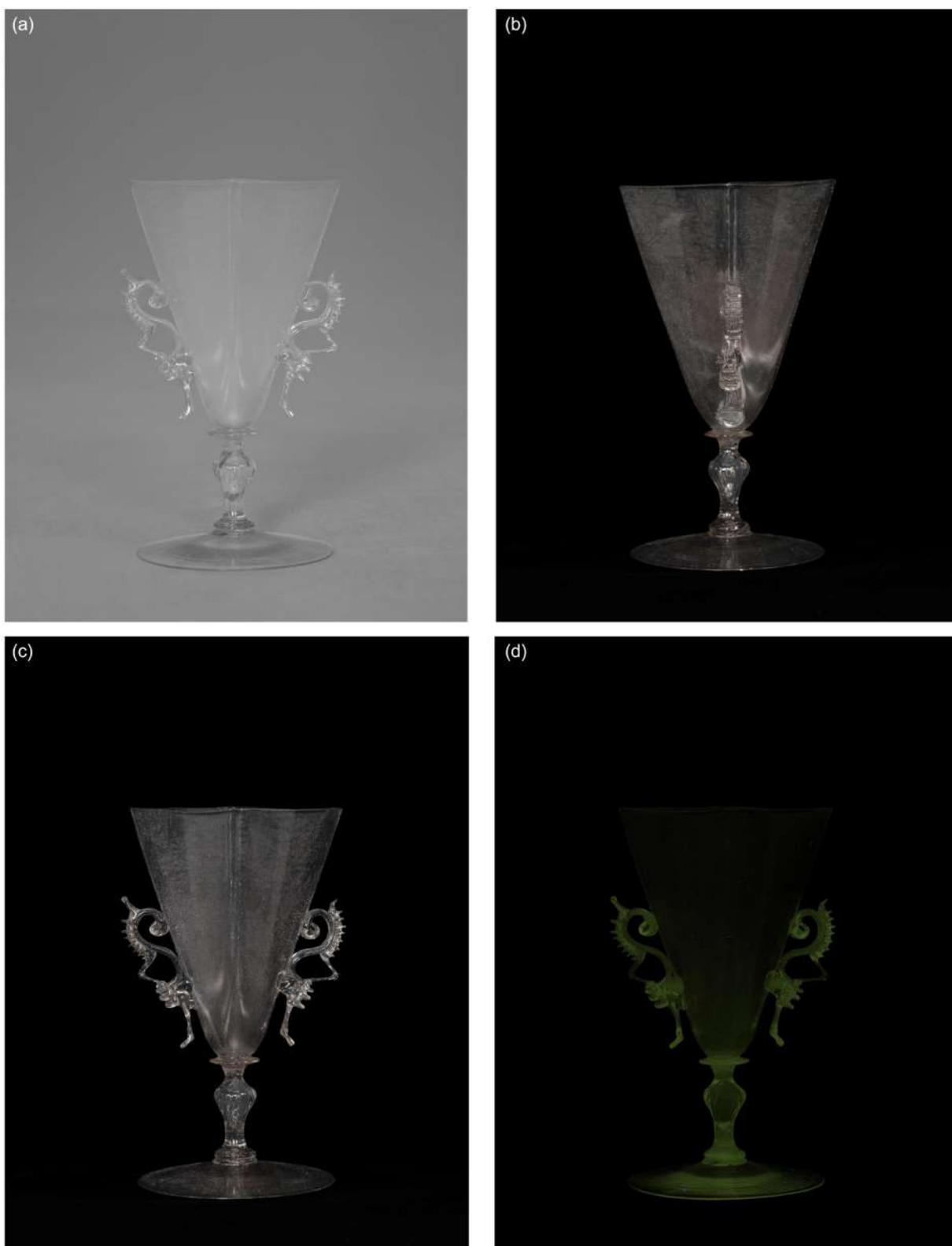


FIGURE 2.17 : Planche photos du verre OA 1066. (a,b,c) Photographies dans le visible. (d) Photographie dans l'UV. ©A. Maigret.

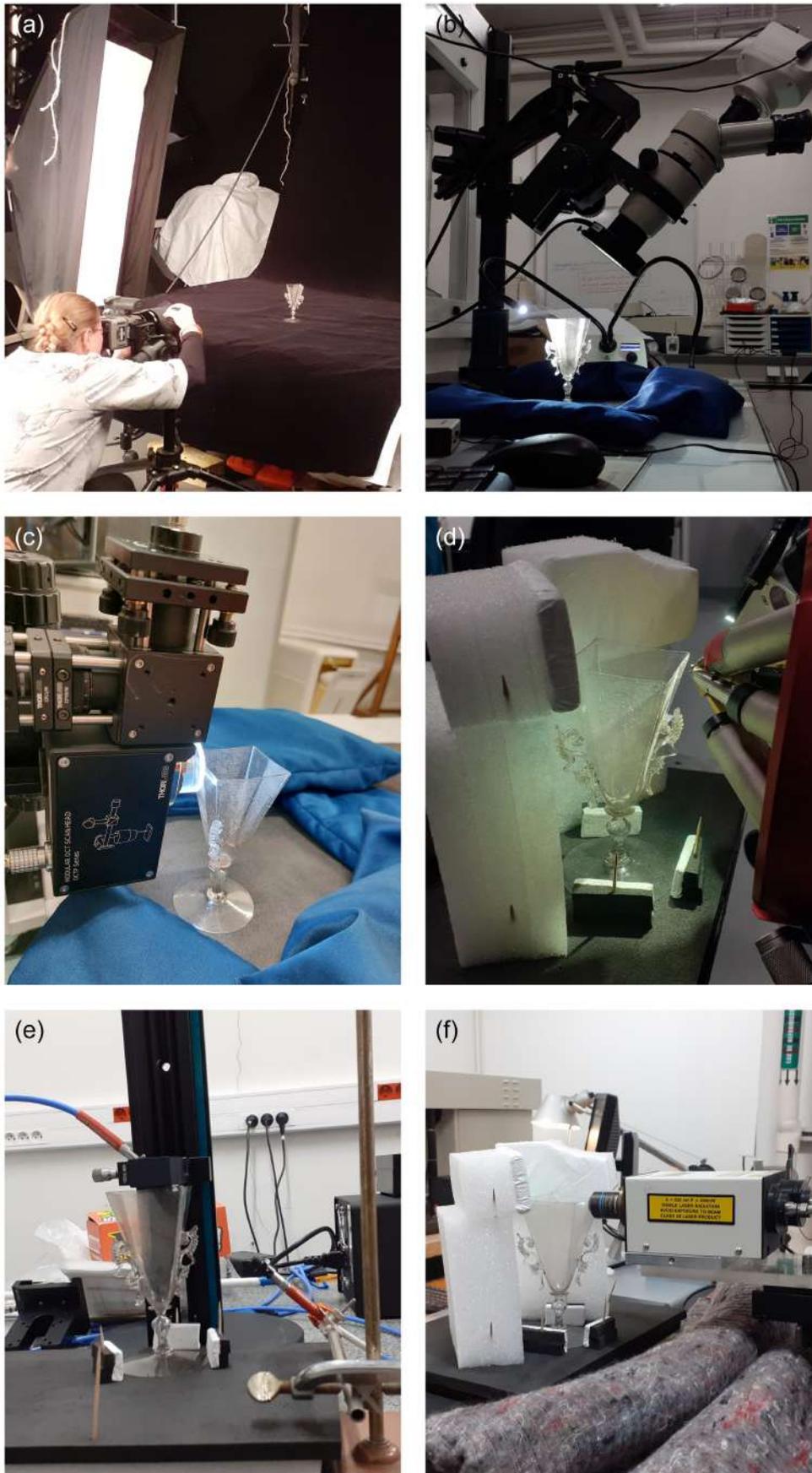


FIGURE 2.18 : Caractérisations non invasives du verre OA 1066. (a) Photographie UV-visible. (b) Microscope binoculaire. (c) Analyse par OCT. (d) Analyse élémentaire en PIXE/PIGE avec AGLAE. (e) Analyse en NIR. (f) Analyse par Raman portable. ©T. Law.

Galerie des Arts du feu du musée d'Écouen

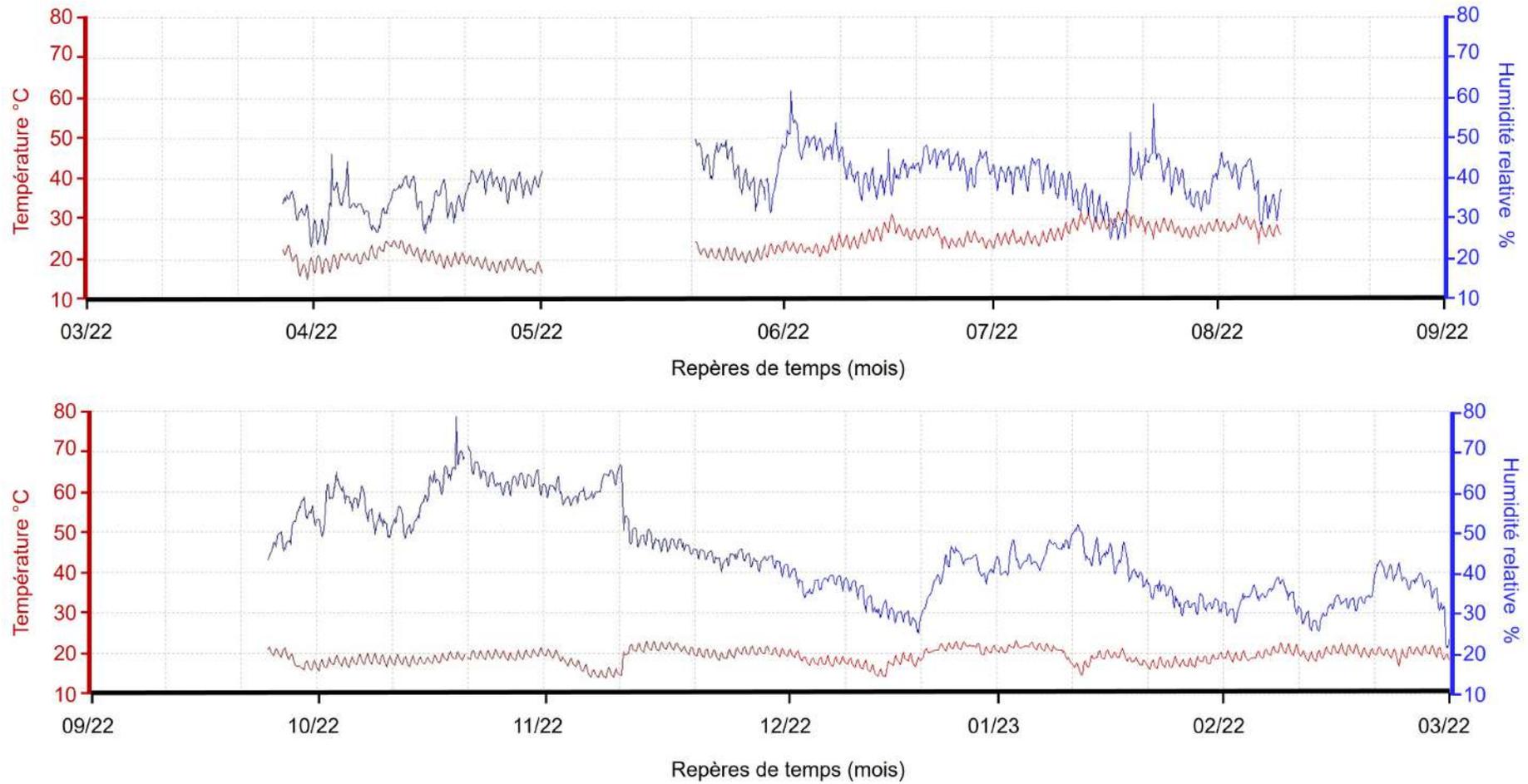


FIGURE 2.19 : Données en température et en humidité relative mesurée par un capteur (Hanwell) dans la galerie des Arts du feu du musée d'Écouen sur l'année 2022-2023. Les données ont été fournies par la conservatrice A. Gerbier.

Annexe F : Résumé des épaisseurs des différents coupons après altération

		Atmosphérique : 35°C 85% HR CO ₂ (nm)				
		Verre sodique	R = 0,4	R = 0,6	R = 0,9	R = 1,3
3 mois	MEB	1100 ±500	-	-	-	-
	ToF-SIMS	900 ±30	-	-	-	-
	Cryo-MET	680 ±50	-	-	-	-
6 mois	MEB	2500 ±500	-	-	-	-
	ToF-SIMS	-	-	-	-	-
7 mois	MEB	2500 ±500	-	-	-	-
	ToF-SIMS	3000 ±30	-	-	-	-
22 mois	MEB	8500 ±500	-	-	-	-
	ToF-SIMS	-	-	-	-	-

		Atmosphérique : 35°C 85% HR HCOOH (nm)				
		Verre sodique	R = 0,4	R = 0,6	R = 0,9	R = 1,3
3 mois	MEB	-	-	-	-	-
	ToF-SIMS	150 ±30	-	-	-	-
6 mois	MEB	800 ±500	-	-	-	-
	ToF-SIMS	2300 ±30	180 ±30	-	-	-

		Atmosphérique : 80°C 80% HR CO ₂ (nm)				
		Verre sodique	R = 0,4	R = 0,6	R = 0,9	R = 1,3
2 semaines (2022)	MEB	67000 ±500	56000 ±500	-	-	-
	ToF-SIMS	-	-	-	-	-
2 semaines (2024)	MEB	45000 ±500	37000 ±500	5000 ±500	-	-
	ToF-SIMS	-	-	-	50 ±30	25 ±30

		Immergé : 80°C (nm)				
		Verre sodique	R = 0,4	R = 0,6	R = 0,9	R = 1,3
2 semaines (2024)	MEB	-	-	-	-	-
	ToF-SIMS	2300 ±30	2300 ±30	-	-	0
6 semaines (2022)	MEB	-	8000 ±500	-	-	-
	ToF-SIMS	-	-	7700 ±30	50 ±30	30 ±30

		Altération en vitrine de musée (~20°C 50%HR) (nm)		
		Louvre		Écouen
		Émaux de Limoges	Objets en verre	Objets en verre
ToF-SIMS	Verre mixte (R = 0,4)	88 ±30	100 ±30	105 ±30
	Verre sodique	223 ±30	383 ±30	392 ±30

Bibliographie

- [1] J E SHELBLY. *Introduction to glass science and technology*. Royal society of chemistry, 1997.
- [2] W H ZACHARIASEN. "The atomic arrangement in glass". In : *Journal of the American Chemical Society* 54.10 (1932), p. 3841-3851.
- [3] G TAMMANN. "Der Glaszustand (Leopold Voss, Leipzig)". In : *Angewandte Chemie* (1933).
- [4] R H DOREMUS et G H SIGEL JR. *Glass science*. 1994.
- [5] J WONG et C A ANGELL. "Glass : structure by spectroscopy". In : *Bulletin de Minéralogie* (1976).
- [6] E A MARI. *Los vidrios : propiedades, tecnologías de fabricación y aplicaciones*. Editorial Américalee, 1982.
- [7] J ZARZYCKI. *Les verres et l'état vitreux*. Elsevier Masson, 1982.
- [8] K J RAO. *Structural chemistry of glasses*. Elsevier, 2002.
- [9] I GUTZOW et J SCHMELZER. *The vitreous state*. Springer, 1995.
- [10] A K VARSHNEYA et J C MAURO. "Comment on misconceived ASTM definition of " Glass" by AC wright". In : *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology Part A* 51.1 (2010), p. 28-30.
- [11] A K VARSHNEYA. *Fundamentals of inorganic glasses*. Elsevier, 2013.
- [12] E D ZANOTTO et J C MAURO. "The glassy state of matter : Its definition and ultimate fate". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 471 (2017), p. 490-495.
- [13] C RAPIN, E DURAND et M-A SKAPER. "Recyclage et valorisation du matériau verre". In : *Le recyclage, enjeu pour l'économie circulaire* (2023), p. 245.
- [14] A BOUQUILLON et P LEHUÉDÉ. *Lead in Glassy Materials in Cultural Heritage*. John Wiley & Sons, 2024.
- [15] J BARTON et C GUILLEMET. *Le verre, science et technologie*. L'Editeur : EDP Sciences, 2005.
- [16] S CHENU. "Synthèse par chauffage micro-ondes de verres de phosphates : élaboration de vitrocéramiques de type NZP par frittage réactif". Thèse de doct. Rennes 1, 2009.
- [17] A MILLEVILLE et al. "La micro-spectroscopie Raman pour l'étude des obsidiennes : structure, micro-inclusions et études de provenance?" In : *Archeosciences, revue d'Archéométrie* 27 (2003), p. 123-130.
- [18] H. SCHOLZE. "Glass-water interactions". en. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 102.1-3 (juin 1988), p. 1-10. ISSN : 00223093. DOI : 10.1016/0022-3093(88)90105-6.
- [19] P Y HUANG et al. "Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene". In : *Nano letters* 12.2 (2012), p. 1081-1086.
- [20] Laurent CORMIER et Daniel R NEUVILLE. "Les verres, quel désordre?" In : *Reflète de la Physique* 74 (2022), p. 22-27.
- [21] BE WARREN et J BISCOB. "Fourier analysis of x-ray patterns of soda-silica glass". In : *Journal of the American Ceramic Society* 21.7 (1938), p. 259-265.
- [22] GN GREAVES. "EXAFS and the structure of glass". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 71.1-3 (1985), p. 203-217.
- [23] J LEE et S K LEE. "Probing the homogeneous distribution of sodium atoms in silicate glasses". en. In : *Acta Materialia* 241 (déc. 2022), p. 118413. DOI : 10.1016/j.actamat.2022.118413.
- [24] S K LEE et J F. STEBBINS. "The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses : a high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study". en. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67.9 (mai 2003), p. 1699-1709. DOI : 10.1016/S0016-7037(03)00026-7.
- [25] Fanny ALLOTEAU. "Contribution à la compréhension des mécanismes de l'altération atmosphérique des verres et étude d'un traitement de protection à base de sels de zinc. Application à la conservation des objets en verre du patrimoine culturel." Thèse de doct. Université de recherche Paris Sciences et Lettres-PSL Research University, 2017.
- [26] P RICHEL. "Une breve histoire du verre. I. Des origines au Moyen Age". In : *Verre-Paris then Versailles* 13.3 (2007), p. 6-9.
- [27] P RICHEL. "Les verres naturels". In : *Une petite encyclopédie du verre* 15.6 (2009), p. 4-9.
- [28] S PLINE. "Le verre biologique inspire les chimistes". In : *Pour la science* 371 (2008), p. 30.
- [29] A VERNEY-CARRON. "L'altération des verres et des pierres calcaires : de la compréhension des processus à la connaissance de l'environnement." Habilitation à diriger des recherches. Université Paris-Est Créteil, 2021.
- [30] C R KURKJIAN et W R PRINDLE. "Perspectives on the history of glass composition". In : *Journal of the American ceramic society* 81.4 (1998), p. 795-813.
- [31] Robert H BRILL. "Some chemical observations on the Cuneiform glassmaking texts". In : *Methodology* (1972), p. 88-96.
- [32] C MORETTI et S HREGLICH. "Raw materials, recipes and procedures used for glass making". In : *Modern methods for analysing archaeological and historical glass* 1 (2013), p. 23-47.

-
- [33] Y BARKOUDAH et J HENDERSON. “Plant ashes from Syria and the manufacture of ancient glass : ethnographic and scientific aspects”. In : *Journal of Glass Studies* (2006), p. 297-321.
- [34] I C FREESTONE, Y GORIN-ROSEN et M J HUGHES. “Primary glass from Israel and the production of glass in late antiquity and the early Islamic period”. In : *MOM Éditions* 33.1 (2000), p. 65-83.
- [35] D WHITEHOUSE. “The transition from natron to plant ash in the Levant”. In : *Journal of Glass Studies* 44 (2002), p. 193-196.
- [36] A SHORTLAND et al. “Natron as a flux in the early vitreous materials industry : sources, beginnings and reasons for decline”. In : *Journal of Archaeological Science* 33.4 (2006), p. 521-530.
- [37] E V SAYRE et R W SMITH. *Analytical studies of ancient Egyptian glass*. Rapp. tech. Brookhaven National Lab., 1973.
- [38] W B STERN et Y GERBER. “Potassium–calcium glass : new data and experiments”. In : *Archaeometry* 46.1 (2004), p. 137-156.
- [39] B VELDE et J MOTTEAU. “Glass compositions of the Merovingian period in western Europe”. In : *Modern methods for analysing archaeological and historical glass* 1 (2013), p. 387-397.
- [40] M S TITE et al. “The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass”. In : *Journal of Archaeological Science* 33.9 (2006), p. 1284-1292.
- [41] T REHREN. “A review of factors affecting the composition of early Egyptian glasses and faience : alkali and alkali earth oxides”. In : *Journal of Archaeological Science* 35.5 (2008), p. 1345-1354.
- [42] I PACTAT. “L’activité verrière en France entre le VIIIe et le XIe siècle. Résilience et mutations d’une production artisanale”. Thèse de doct. Université de Franche-Comté, 2003.
- [43] I C FREESTONE et Y GORIN-ROSEN. “The great glass slab at Bet She’Arim, Israel : an early Islamic glassmaking experiment?”. In : *Journal of Glass Studies* 41 (1999), p. 105-116.
- [44] B VELDE. “Glass compositions over several millennia in the western world”. In : *Modern methods for analysing archaeological and historical glass* 1 (2013), p. 67-78.
- [45] S FEARN, D S MCPHAIL et V OAKLEY. “Room temperature corrosion of museum glass : an investigation using low-energy SIMS”. en. In : *Applied Surface Science* 231-232 (juin 2004), p. 510-514. DOI : 10.1016/j.apsusc.2004.03.205. (Visité le 19/07/2023).
- [46] S FEARN, DS MCPHAIL et V OAKLEY. “Moisture attack on museum glass measured by SIMS”. In : *Physics and chemistry of glasses* 46.5 (2005), p. 505-511.
- [47] W Patrick MCCRAY. “Glassmaking in renaissance Italy : The innovation of venetian cristallo”. In : *Jom* 50.5 (1998), p. 14-19.
- [48] K JANSSENS et al. “Transfer of glass manufacturing technology in the sixteenth and seventeenth centuries from southern to northern Europe : using trace element patterns to reveal the spread from Venice via Antwerp to London”. In : *Modern methods for analysing archaeological and historical glass* 1 (2013), p. 537-562.
- [49] I BIRON. *Émaux sur métal du IXe au XIXe siècle : histoire, technique et matériaux*. Éditions Faton, 2015.
- [50] O MAJÉRUS et al. “Glass alteration in atmospheric conditions : crossing perspectives from cultural heritage, glass industry, and nuclear waste management”. en. In : *npj Materials Degradation* 4.1 (août 2020), p. 27. ISSN : 2397-2106. DOI : 10.1038/s41529-020-00130-9.
- [51] L BRUNSWIC et al. “Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique : mécanismes, cinétiques, caractérisations”. fr. In : *Matériaux & Techniques* 110.4 (2022), p. 402. DOI : 10.1051/mattech/2022024.
- [52] Q ZHENG et al. “Impact of the aqueous corrosion induced alteration layer on mechanical properties of pharmaceutical glasses”. In : *npj Materials Degradation* 8.1 (2024), p. 17.
- [53] G LIBOUREL et al. “The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses”. In : *Comptes Rendus. Géoscience* 343.2-3 (2011), p. 237-245.
- [54] A VERNEY-CARRON et al. “Alteration of medieval stained glass windows in atmospheric medium : review and simplified alteration model”. In : *npj Materials Degradation* 7.1 (2023), p. 49.
- [55] A VERNEY-CARRON et al. “Role of Weathering Layers on the Alteration Kinetics of Medieval Stained Glass in an Atmospheric Medium”. In : *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 1656 (2017), p. 175-186.
- [56] T LOMBARDO et al. “Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses”. In : *Corrosion Science* 72 (2013), p. 10-19.
- [57] R ZANINI et al. “A review of glass corrosion : the unique contribution of studying ancient glass to validate glass alteration models”. In : *npj Materials Degradation* 7.1 (2023), p. 38.
- [58] A SILVESTRI, G MOLIN et G SALVIULO. “Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments : morphological, chemical and microtextural characterization”. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 351.16-17 (2005), p. 1338-1349.
- [59] L ROBINET. “The role of organic pollutants in the alteration of historic soda silicate glasses”. Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI ; Edinburgh University, 2006.
- [60] M BAILLY. “En Verre et Malgré Tout” or the Daily Task of Glass Conservation in a French Museum Context : The Conservator’s Point of View”. In : *Glass atmospheric alteration : cultural heritage, industrial and nuclear glasses*. Sous la dir. d’I BIRON et al. Hermann, 2019, p. 134-140.

- [61] C FONTAINE-HODIAMONT. *Le verre ancien : principes de conservation, d'exposition et d'entretien*. Royal Institute for Cultural Heritage (KIK-IRPA), 2018.
- [62] I BIRON et al. *Glass Atmospheric Alteration : Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses*. en. Hermann, 2019.
- [63] S P KOOB et al. *Conservation and care of glass objects*. 2006.
- [64] J L RYAN et al. "Glass deterioration in the museum environment : a study of the mechanisms of decay using secondary ion mass spectrometry". In : *ICOM Committee for Conservation Triennial meeting (11th), Edinburgh, 1-6 September 1996 : preprints*. 1996, p. 839-844.
- [65] J J KUNICKI-GOLDFINGER. "Unstable historic glass : symptoms, causes, mechanisms and conservation". In : *Studies in Conservation* 53.sup (2008), p. 47-60.
- [66] B C BUNKER et al. "Mechanisms for alkali leaching in mixed-Na-K silicate glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 58.2-3 (1983), p. 295-322.
- [67] BC BUNKER. "Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 179 (1994), p. 300-308.
- [68] R H DOREMUS. "Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface". In : *Glass Surfaces*. Elsevier, 1975, p. 137-144.
- [69] R H DOREMUS. "Interdiffusion of alkali and hydronium ions in glass : partial ionization". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 48.2-3 (1982), p. 431-436.
- [70] A VERNEY-CARRON et al. "Long-term modeling of alteration-transport coupling : application to a fractured Roman glass". In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74.8 (2010), p. 2291-2315.
- [71] S GIN et al. "Aqueous alteration of silicate glass : state of knowledge and perspectives". en. In : *npj Materials Degradation* 5.1 (2021), p. 42. ISSN : 2397-2106. DOI : 10.1038/s41529-021-00190-5.
- [72] G SALVIULO et al. "An archaeometric study of the bulk and surface weathering characteristics of Early Medieval (5th-7th century) glass from the Po valley, northern Italy". In : *Journal of Archaeological Science* 31.3 (2004), p. 295-306.
- [73] M EMAMI et al. "Iridescence in ancient glass : a morphological and chemical investigation". In : *International Journal of Applied Glass Science* 7.1 (2016), p. 59-68.
- [74] M GULMINI et al. "Morphological and chemical characterization of weathering products on buried Sasanian glass from central Iraq". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 355.31-33 (2009), p. 1613-1621.
- [75] F DEVREUX et al. "Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations". In : *Journal of non-crystalline solids* 343.1-3 (2004), p. 13-25.
- [76] A TAKADA et al. "Teaching Glass Better". In : *Nr ICG033* (2018).
- [77] H SCHOLZE. "Chemical durability of glasses". en. In : *Journal of Non-crystalline Solids* (1982).
- [78] W.A. LANFORD et al. "Hydration of soda-lime glass". en. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 33.2 (1979), p. 249-266. DOI : 10.1016/0022-3093(79)90053-x.
- [79] D B ASAY et S H KIM. "Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.35 (2005), p. 16760-16763.
- [80] Y-T LIN et al. "Water adsorption on silica and calcium-boroaluminosilicate glass surfaces - Thickness and hydrogen bonding of water layer". In : *Journal of the American Ceramic Society* 104.3 (2021), p. 1568-1580.
- [81] W A THORPE. "A history of English and Irish glass". In : *Medici Society* (1969).
- [82] F ALLOTEAU et al. "Evidence for different behaviors of atmospheric glass alteration as a function of glass composition". en. In : *npj Materials Degradation* 4.1 (nov. 2020), p. 36. DOI : 10.1038/s41529-020-00138-1.
- [83] C PENG, L CHEN et M TANG. "A database for deliquescence and efflorescence relative humidities of compounds with atmospheric relevance". In : *Fundamental Research* 2.4 (2022), p. 578-587.
- [84] E LASO, M APARICIO et T PALOMAR. "Influence of humidity in the alteration of unstable glasses". In : *International Journal of Applied Glass Science* 15.1 (2024), p. 88-103.
- [85] M. MELCHER et M. SCHREINER. "Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses". en. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 352.5 (mai 2006), p. 368-379. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.017.
- [86] S SCHMIDT. "Na-Formiatbildung auf Glasoberflächen : Untersuchungen an historischen Objekten". In : *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 11 (1992), p. 137-183.
- [87] M NOCKERT et T WADSTEN. "Storage of archaeological textile finds in sealed boxes". In : *Studies in conservation* 23.1 (1978), p. 38-41.
- [88] G VERHAAR. *Glass sickness : Detection and prevention : Investigating unstable glass in museum collections*. en. Amsterdam : University of Amsterdam, 2018. ISBN : 978-94-028-1162-9.
- [89] X XUE et M KANZAKI. "Proton distributions and hydrogen bonding in crystalline and glassy hydrous silicates and related inorganic materials : Insights from high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy". In : *Journal of the American Ceramic Society* 92.12 (2009), p. 2803-2830. DOI : 10.1111/j.1551-2916.2009.03468.x.
- [90] C. J. ILIFFE et R. G. NEWTON. "Using triangular diagrams to understand the behavior of Medieval glasses". In : *Verres et refractaires* 30.1 (1976), p. 30-34.

-
- [91] J STERPENICH. "Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement". Thèse de doct. Université Henri Poincaré-Nancy I, 1998.
- [92] L GENTAZ. "Simulation et modélisation de l'altération des verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine". Thèse de doct. Université Paris-Est Créteil, 2011.
- [93] C M. JANTZEN et M J PLODINEC. "Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 67 (1984), p. 207-223.
- [94] A. PAUL. "Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach". In : *J. Mater. Sci.* 12.11 (1977), p. 2246-2268. ISSN : 00222461. DOI : 10.1007/BF00552247.
- [95] L L HENCH et D E CLARK. "Physical chemistry of glass surfaces". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 28.1 (1978), p. 83-105.
- [96] J DU et J M. RIMSZA. "Atomistic computer simulations of water interactions and dissolution of inorganic glasses". en. In : *npj Materials Degradation* 1.1 (nov. 2017), p. 16. DOI : 10.1038/s41529-017-0017-y.
- [97] N MASCARAQUE, M BAUCHY et M M. SMEDSKJAER. "Correlating the Network Topology of Oxide Glasses with their Chemical Durability". In : *Journal of Physical Chemistry B* 121.5 (2017), p. 1139-1147. DOI : 10.1021/acs.jpcc.6b11371.
- [98] T PALOMAR. "Chemical composition and alteration processes of glasses from the Cathedral of León (Spain)". In : *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 57.3 (2018), p. 101-111.
- [99] R ARÉVALO et al. "The stability of the Ravenscroft's glass. Influence of the composition and the environment". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 565 (2021), p. 120854.
- [100] B SCHLICK-NOLTE et R WERTHMANN. "Glass Vessels from the Burial of Nesikhons". en. In : *Journal of Glass Studies* (2003).
- [101] Amandine SERVE. "Altération atmosphérique de la surface d'un verre silico-sodo-calcique en fonction de sa composition". Thèse de doct. Université de recherche Paris Sciences et Lettres-PSL Research University, 2023.
- [102] H V WALTERS et P B ADAMS. "Effect of humidity on the weathering of glass". en. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 19 (1975), p. 183-199.
- [103] T. A. ABRAJANO, J. K. BATES et J. J. MAZER. "Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses II. Mechanisms of vapor hydration of nuclear waste glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 108.3 (1989), p. 269-288. DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90297-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90297-4).
- [104] J L RYAN. "The atmospheric deterioration of glass : studies of decay mechanisms and conservation techniques." Thèse de doct. Imperial College London (University of London), 1995.
- [105] F ALLOTEAU et al. "Temperature-dependent mechanisms of the atmospheric alteration of a mixed-alkali lime silicate glass". In : *Corrosion Science* 159 (2019), p. 108129.
- [106] F ALLOTEAU et al. "Temperature-dependent mechanisms of the atmospheric alteration of a mixed-alkali lime silicate glass". en. In : *Corrosion Science* 159 (oct. 2019), p. 108129. DOI : 10.1016/j.corsci.2019.108129.
- [107] L ROBINET et al. "The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses". In : *Journal of Raman Spectroscopy : An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* 37.7 (2006), p. 789-797.
- [108] L ROBINET et al. "Effect of organic acid vapors on the alteration of soda silicate glass". en. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 353.16-17 (juin 2007), p. 1546-1559. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.039.
- [109] S CENTENARO et al. "Consolidation and coating treatments for glass in the cultural heritage field : A review". In : *Journal of Cultural Heritage* 64 (2023), p. 132-143.
- [110] P B VANDIVER. "Corrosion and conservation of ancient glass and ceramics". In : *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors* (1992).
- [111] F BARBE et J LE ROUX. "Presentation and conservation of the collection of chemically unstable Limoges painted enamels in the Louvre Museum". In : *Glass atmospheric alteration : cultural heritage, industrial and nuclear glasses*. Sous la dir. d'I BIRON et al. Paris : Hermann, 2019, p. 111-117.
- [112] S BRADLEY. "Preventive conservation research and practice at the British Museum". In : *Journal of the American Institute for Conservation* 44.3 (2005), p. 159-173.
- [113] I BIRON et al. *Glass atmospheric alteration : cultural heritage, industrial and nuclear glasses*. Hermann, 2019, p. 175-185.
- [114] S DAVISON et R G NEWTON. *Conservation and restoration of glass*. Routledge, 2008.
- [115] Robin O'HERN et Kelly MCHUGH. "Red, blue, and wound all over : evaluating condition change and cleaning of glass disease on beads". In : *AIC Objects Specialty Group Postprints* 21 (2014), p. 205-228.
- [116] I BIRON et al. *Glass atmospheric alteration : cultural heritage, industrial and nuclear glasses*. Hermann, 2019, p. 152-155.
- [117] V OAKLEY. "Vessel glass deterioration at the Victoria and Albert Museum : surveying the collection". In : *The conservator* 14.1 (1990), p. 30-36.
- [118] S DAVISON. "A review of adhesives and consolidants used on glass antiquities". In : *Studies in Conservation* 29.sup1 (1984), p. 191-194.

- [119] H E AHMED et F N KOLISIS. "A study on using of protease for removal of animal glue adhesive in textile conservation". In : *Journal of Applied Polymer Science* 124.5 (2012), p. 3565-3576.
- [120] R A G ELORIBY et H A M MOHAMED. "Structural reinforcement of fragil archaeological glass by loss compensation using acrylic sheet". In : *International Journal of Conservation Science* 14.4 (2023), p. 1279-1290.
- [121] N PAPADOPOULOS et CA DROSOU. "Influence of weather conditions on glass properties". In : *Journal of the University of Chemical Technology & Metallurgy* 47.4 (2012).
- [122] M DE BARDI et al. "Potash-lime-silica glass : protection from weathering". en. In : *Heritage Science* 3.1 (2015), p. 22. ISSN : 2050-7445. DOI : 10.1186/s40494-015-0051-4.
- [123] F ALLOTEAU et al. "Efficacy of zinc salts to protect glass against atmospheric alteration. Part II : Possible passivation mechanisms". en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 104.5 (mai 2021), p. 2052-2065. DOI : 10.1111/jace.17589.
- [124] F ALLOTEAU et al. "Efficacy of zinc salts to protect glass against atmospheric alteration. Part I : Effects of a spraying treatment". en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 104.5 (mai 2021), p. 2039-2051. ISSN : 0002-7820, 1551-2916. DOI : 10.1111/jace.17590.
- [125] JY JEONG et al. "Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet". In : *Plasma Sources Science and Technology* 7.3 (1998), p. 282.
- [126] A PATELLI et al. "A customised atmospheric pressure plasma jet for conservation requirements". In : *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. T. 364. 1. IOP Publishing. 2018, p. 012079.
- [127] E M MAINGI et al. "Chemical and Laser Cleaning of Corrosion Encrustations on Historical Stained Glass : A Comparative Study". In : *Heritage* 6.2 (2023), p. 1942-1957.
- [128] O N KOROLEVA et al. "Structure of Na₂O-SiO₂ melt as a function of composition : In situ Raman spectroscopic study". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 375 (2013), p. 62-68.
- [129] Lee R RICIPUTI et al. "Obsidian diffusion dating by secondary ion mass spectrometry : A test using results from Mound 65, Chalco, Mexico". In : *Journal of archaeological science* 29.10 (2002), p. 1055-1075.
- [130] L M ANOVITZ et al. "Isothermal time-series determination of the rate of diffusion of water in Pachuca obsidian". In : *Archaeometry* 46.2 (2004), p. 301-326.
- [131] L ROBINET et al. "Alteration of soda silicate glasses by organic pollutants in museums : Mechanisms and kinetics". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 355.28-30 (2009), p. 1479-1488.
- [132] L T GIBSON et C M WATT. "Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments". In : *Corrosion science* 52.1 (2010), p. 172-178.
- [133] T PALOMAR, N GARCÍA-PATRÓN et P PASTOR. "Spanish Royal glasses with crizzling in historical buildings. The importance of environmental monitoring for their conservation". In : *Building and Environment* 202 (2021), p. 108054.
- [134] A-M BUDU et I SANDU. "Monitoring of pollutants in museum environment". In : *Present Environment and Sustainable Development* 2 (2015), p. 173-180.
- [135] R ARÉVALO et al. "Different low-cost materials to prevent the alteration induced by formic acid on unstable glasses". In : *Heritage Science* 9.1 (2021), p. 142.
- [136] T GRØNTOFT, P LANKESTER et D THICKETT. "Reduction of acidic pollutant gases inside showcases by the use of activated carbon adsorbers". In : *E-Preservation Science* 12 (2015), p. 28-37.
- [137] M J SCHAIBLE et al. "CaCO₃ polymorphs as mineral catalysts for prebiotic phosphorylation of uridine". In : *Earth and Space Science* 10.2 (2023), e2022EA002577.
- [138] R L FROST et M DICKFOS. "Hydrated double carbonates—a Raman and infrared spectroscopic study". In : *Polyhedron* 26.15 (2007), p. 4503-4508.
- [139] A BERTOLUZZA et al. "A Raman and infrared spectroscopic study of compounds characterized by strong hydrogen bonds". In : *Journal of Molecular Structure* 73.1 (1981), p. 19-29.
- [140] N PRIETO-TABOADA et al. "Raman spectra of the different phases in the CaSO₄-H₂O system". In : *Analytical chemistry* 86.20 (2014), p. 10131-10137.
- [141] L LOMBARDO Tand Gentaz et C LOISEL. "Altération des verres - Cas des vitraux du Moyen Âge". fr. In : *Techniques d'analyse* (juin 2015). DOI : 10.51257/a-v1-re242.
- [142] E LIBOWITZKY. *Correlation of OH stretching frequencies and OH O hydrogen bond lengths in minerals*. Springer, 1999.
- [143] KM DAVIS et M TOMOZAWA. "An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 201.3 (1996), p. 177-198.
- [144] N ZOTOV et H KEPPLER. "The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses". In : *American Mineralogist* 83.7-8 (1998), p. 823-834.
- [145] M. VILARIGUES et R.C. DA SILVA. "Characterization of potash-glass corrosion in aqueous solution by ion beam and IR spectroscopy". en. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 352.50-51 (déc. 2006), p. 5368-5375. ISSN : 00223093. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.032.
- [146] D H CHU et al. "CO₂ mineralization into different polymorphs of CaCO₃ using an aqueous-CO₂ system". In : *Rsc Advances* 3.44 (2013), p. 21722-21729.
- [147] I G LODEIRO et al. "Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis". In : *Cement and Concrete Research* 39.3 (2009), p. 147-153.

-
- [148] T L CHARLTON et K B HARVEY. "Infrared absorption of single crystals of anhydrous sodium formate". In : *Canadian Journal of Chemistry* 44.22 (1966), p. 2717-2727.
- [149] K G SHARP. "A two-component, non-aqueous route to silica gel : Code : A7". In : *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2.1 (1994), p. 35-41.
- [150] K G SHARP et G W SCHERER. "Interaction of formic acid with the silica gel network". In : *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8.1 (1997), p. 165-171.
- [151] R NEWMAN. "Polarized infrared spectrum of sodium formate". In : *The Journal of Chemical Physics* 20.10 (1952), p. 1663-1664.
- [152] L GRUND BÄCK et al. "Mixed alkali/alkaline earth-silicate glasses : Physical properties and structure by vibrational spectroscopy". In : *International Journal of Applied Glass Science* 10.3 (2019), p. 349-362.
- [153] H OHASHI et M SEKITA. "Raman Spectroscopic Study of the Si-O-Si Stretching Vibration in Clinopyroxenes". In : *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists* 77.12 (1982), p. 455-459.
- [154] K GARBEV et al. "Structural features of C-S-H (I) and its carbonation in air—a Raman spectroscopic study. Part I : fresh phases". In : *Journal of the American Ceramic Society* 90.3 (2007), p. 900-907.
- [155] B. HEHLEN et al. "Bimodal distribution of Si-O-Si angles in sodo-silicate glasses". en. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 469 (2017), p. 39-44. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.009.
- [156] J W BALL et D K NORDSTROM. "WATEQ4F—User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters". In : *Open-file report* (1991).
- [157] FE LITTMAN et HJ GASPARI. "Causticization of carbonate solutions". In : *Industrial & Engineering Chemistry* 48.3 (1956), p. 408-410.
- [158] S NARAYANASAMY et al. "Borosilicate glass alteration in vapor phase and aqueous medium". In : *npj Materials Degradation* 6.1 (2022), p. 86.
- [159] M COLLIN et al. "Chemical durability of lead crystal glass : Comparison of short-term aqueous and atmospheric alteration at 90° C". In : *International Journal of Applied Glass Science* 12.1 (2021), p. 158-174.
- [160] JP MILLER. "A portion of the system calcium carbonate-carbon dioxide-water, with geological implications". In : *American Journal of Science* 250.3 (1952), p. 161-203.
- [161] T SEKI et al. "The Bending Mode of Water : A Powerful Probe for Hydrogen Bond Structure of Aqueous Systems". en. In : *J. Phys. Chem. Lett.* 11.19 (oct. 2020), p. 8459-8469. ISSN : 1948-7185, 1948-7185. DOI : 10.1021/acs.jpcllett.0c01259.
- [162] R ELLERBROCK, M STEIN et J SCHALLER. "Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR". In : *Scientific Reports* 12.1 (2022), p. 11708.
- [163] S L WARRING, D A BEATTIE et A J MCQUILLAN. "Surficial siloxane-to-silanol interconversion during room-temperature hydration/dehydration of amorphous silica films observed by ATR-IR and TIR-Raman spectroscopy". In : *Langmuir* 32.6 (2016), p. 1568-1576.
- [164] T UCHINO, T SAKKA et M IWASAKI. "Interpretation of hydrated states of sodium silicate glasses by infrared and Raman analysis". In : *Journal of the American Ceramic Society* 74.2 (1991), p. 306-313.
- [165] I HALASZ et al. "Monitoring the structure of water soluble silicates". In : *Catalysis Today* 126.1-2 (2007), p. 196-202.
- [166] L ROBINET, C COUPRY et C EREMIN Kand Hall. "Raman investigation of the structural changes during alteration of historic glasses by organic pollutants". en. In : *Journal of Raman Spectroscopy* 37.11 (2006), p. 1278-1286. ISSN : 03770486, 10974555. DOI : 10.1002/jrs.1549. (Visité le 27/11/2023).
- [167] T SCHALLER et A SEBALD. "One-and two-dimensional 1H magic-angle spinning experiments on hydrous silicate glasses". In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 5.1 (1995), p. 89-102.
- [168] X XUE et M KANZAKI. "Proton distributions and hydrogen bonding in crystalline and glassy hydrous silicates and related inorganic materials : insights from high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy". In : *Journal of the American Ceramic Society* 92.12 (2009), p. 2803-2830.
- [169] F ANGELI et al. "Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure : a solid-state NMR investigation". In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70.10 (2006), p. 2577-2590.
- [170] X AI et al. "Stability of layered sodium disilicate during hydration process as studied by multinuclear solid state NMR spectroscopy". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 106.36 (2002), p. 9237-9244.
- [171] C LE LOSQ, G D CODY et B O MYSEN. "Alkali influence on the water speciation and the environment of protons in silicate glasses revealed by 1H MAS NMR spectroscopy". In : *American Mineralogist* 100.2-3 (2015), p. 466-473.
- [172] X AI et al. "One-and two-dimensional solid-state magic angle spinning NMR studies on the hydration process of layered sodium disilicate SKS-6". In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 25.4 (2004), p. 216-226.
- [173] G G ALMOND, R K HARRIS et K R FRANKLIN. "A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite". In : *Journal of Materials Chemistry* 7.4 (1997), p. 681-687.

- [174] F ANGELI et al. "Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations". en. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75.9 (mai 2011), p. 2453-2469. ISSN : 00167037. DOI : 10.1016/j.gca.2011.02.003.
- [175] F ANGELI et al. "Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance : a ^{23}Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 276.1-3 (2000), p. 132-144.
- [176] F ALLOTEAU et al. "New insight into atmospheric alteration of alkali-lime silicate glasses". In : *Corrosion science* 122 (2017), p. 12-25.
- [177] A B PATERAKIS. "The conservation of ancient glass". In : *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 757 (2002), p. II2-4.
- [178] P McMILLAN. "Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy". In : *American Mineralogist* 69.7-8 (1984), p. 622-644.
- [179] RK ILER. *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York : Wiley, 1979. 866 p. ISBN : 978-0-471-02404-0.
- [180] M COLLIN et al. "Impact of alkali on the passivation of silicate glass". In : *npj Materials Degradation* 2 (2018), p. 16. DOI : 10.1038/s41529-018-0036-3.
- [181] F BOUYER et al. "Water solubility in calcium aluminosilicate glasses investigated by first principles techniques". In : *J. Solid State Chem.* 183.12 (2010), p. 2786-2796. ISSN : 00224596. DOI : 10.1016/j.jssc.2010.08.031.
- [182] H MOHSIN et al. "Thermal behavior of waterglass : foaming and xerogel-to-glass evolution". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 566 (2021), p. 120872.
- [183] A A SALEH et al. "The sustainable utilization of weathered cement kiln dust in the cleaner production of alkali activated binder incorporating glass sludge". In : *Construction and Building Materials* 300 (2021), p. 124308.
- [184] L SUN et al. "Further hydration hardening behavior of CO₂-cured sodium-doped calcium silicate compacts". In : *Case Studies in Construction Materials* 20 (2024), e03143.
- [185] D E. NEWBURY et N W. M. RITCHIE. "Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS)". en. In : *Journal of Materials Science* 50.2 (jan. 2015), p. 493-518. ISSN : 0022-2461, 1573-4803. DOI : 10.1007/s10853-014-8685-2.
- [186] T LOMBARDO et al. "Application of hyperspectral imaging to evaluate cleaning methods for corroded glass". In : *Book of Abstracts*. Sous la dir. d'Angeliki ZISI et Lavinia de FERRI. Archaeopress Archaeology, 2024, p. 74.
- [187] C GAMARRA et al. "Summary of Initial Investigations into the Effects of Conservation Treatments on Degrading Limoges Enamels at the Rijksmuseum?" In : *Glass atmospheric alteration : cultural heritage, industrial and nuclear glasses*. Sous la dir. d'I BIRON et al. Paris : Hermann, 2019, p. 151-155.
- [188] M VERITÀ. "Ancient Glass and Modern Glass : Long and Short Term Glass Weathering". In : *Glass atmospheric alteration : cultural heritage, industrial and nuclear glasses*. Sous la dir. d'I BIRON et al. Paris : Hermann, 2019, p. 73-80.
- [189] R ABD-ALLAH. "Chemical cleaning of soiled deposits and encrustations on archaeological glass : A diagnostic and practical study". In : *Journal of cultural Heritage* 14.2 (2013), p. 97-108.
- [190] SP KOOB et al. "Cleaning glass : a many-faceted issue". In : *Objects Specialty Group Postprints* 11 (2004), p. 60-70.
- [191] S.P KOOB. "Atmospheric conditions that promote or inhibit crizzling in glass objects". In : *Glass atmospheric alteration : cultural heritage, industrial and nuclear glasses*. Sous la dir. d'I BIRON et al. Paris : Hermann, 2019, p. 169-174.
- [192] T DRAYMAN-WEISSER. "The Early Painted Enamels of Limoges in the Walters Art Museum : Historical Context and Observations on Past treatments". In : *Journal of the American Institute for Conservation* 42.2 (2003), p. 279-312.
- [193] V RAGUIN. "Conservation and restoration of stained glass : an owner's guide". In : *Stained glass : conservation of monumental stained and painted glass* (1988), p. 163-185.
- [194] S DAVISON. *Conservation and Restoration of Glass*. en. Second Edition [Digital Print]. London & New York : Routledge, 2011. ISBN : 978-0-7506-4341-2.
- [195] M GODET. *Rapport d'analyses de trois verres à jambe du Département des Objets d'art du Louvre*. C2RMF, 2025.
- [196] I DE RAEDT, K JANSSENS et J VEECKMAN. "Compositional distinctions between 16th century 'façon-de-Venise' and Venetian glass vessels excavated in Antwerp, Belgium". In : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14.3 (1999), p. 493-498.
- [197] I DE RAEDT et al. "Trace analysis for distinguishing between Venetian and façon-de-Venise glass vessels of the 16th and 17th century". In : *JAAS-Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16.9 (2001), p. 1012-1017.
- [198] M VERITÀ. "Venetian glass". In : *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture* 2 (2021), p. 1327-1340.

-
- [199] S ZALESKI et al. "Application of fiber optic reflectance spectroscopy for the detection of historical glass deterioration". en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 103.1 (2020), p. 158-166. DOI : 10.1111/jace.16703.
- [200] A DIETZEL. "Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten". In : *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 48.1 (1942), p. 9-23.
- [201] H MAEKAWA et al. "The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR". en. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 127.1 (jan. 1991), p. 53-64. DOI : 10.1016/0022-3093(91)90400-Z.
- [202] E SPINNER. "Vibration-spectral studies of carboxylate ions. Part III. Sodium formate, HCO_2Na and DCO_2Na ; Raman-spectral depolarisation ratios in aqueous solution, and band splitting in the solid-state infrared spectrum". In : *Journal of the Chemical Society B : Physical Organic* (1967), p. 879-885.
- [203] L ROBINET et al. "A Raman spectroscopic study of pollution-induced glass deterioration". en. In : *Journal of Raman Spectroscopy* 35.8-9 (2004), p. 662-670. DOI : 10.1002/jrs.1133.
- [204] KB HARVEY, BA MORROW et HF SHURVELL. "The infrared absorption of some crystalline inorganic formates". In : *Canadian Journal of Chemistry* 41.5 (1963), p. 1181-1187.
- [205] V OURY et A PELTIER. "Prélèvement et dosage de l'acide formique par chromatographie ionique : Application à l'évaluation de l'exposition professionnelle". In : *Les Cahiers de notes documentaires-Institut national de sécurité* 195 (2004), p. 53-62.
- [206] M PAWLYTA, J.-N. ROUZAUD et S DUBER. "Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks : Spectral analysis and structural information". In : *Carbon* 84 (2015), p. 479-490.
- [207] CS VENKATESWARAN. "The Raman spectra of some formates and the constitution of formic acid". In : *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*. T. 2. 6. Springer. 1935, p. 615-620.
- [208] WR FEAIRHELLER JR et JE KATON. "The vibrational spectra of acrylic acid and sodium acrylate". In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* 23.8 (1967), p. 2225-2232.
- [209] X COLIN et al. "Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfines-Partie II : Solubilité". In : *Matériaux & Techniques* 91.1-2 (2003), p. 9-14.

RÉSUMÉ

La conservation des verres instables du patrimoine est une thématique majeure dans le monde des musées. Afin d'apporter des éléments de réponse à cette problématique, une étude fine des mécanismes d'altération en milieu atmosphérique humide a été mise en place pour une série de verres modèles silicatés en faisant varier le rapport $R = \frac{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]}$. Les échantillons synthétisés pour cette étude (coupons et poudres calibrées) ont été altérés en laboratoire sous humidité (80-85% HR) et température (35 et 80 °C) contrôlées en présence ou non d'acide formique (polluant acide) dans l'atmosphère. Pour comparaison, des altérations ont également été réalisées en milieu immergé à 80 °C. L'évolution de la composition et de la structure de la couche hydratée, produite au cours de la réaction de la surface du verre avec l'atmosphère humide ou le milieu d'immersion, en fonction de R et du temps a été suivie au moyen d'une approche multi-techniques (microscope optique et électronique, spectroscopies vibrationnelles, analyse thermique...). Les analyses multi-échelles (nature des sels formés, profils élémentaires...) ont montré que les mécanismes d'altération sont différents en fonction de la température, de la présence d'un polluant acide et du milieu d'altération. De plus, les résultats confirment que le rapport R influence sur la durabilité chimique : les verres sont moins altérés lorsque $R \geq 1$. En vue de simuler le nettoyage effectué par les restaurateurs sur les verres altérés, l'impact d'un rinçage à l'eau sur les propriétés de la couche altérée a été également étudié sur nos échantillons. Les résultats obtenus mettent en évidence un ralentissement significatif de la cinétique d'altération après rinçage. L'effet de différents nettoyages a également été étudié sur trois verres vénitiens conservés au département des Objets d'art du Louvre à l'aide d'un protocole non invasif encore en cours de développement. Enfin, en étroite collaboration avec des professionnels de la conservation-restauration, un essai d'altération à long terme a été lancé dans trois musées franciliens (le Louvre, le Musée des Arts décoratifs et le Musée national de la Renaissance) où des échantillons et des capteurs ont été placés dans des vitrines aux conditions environnementales plus ou moins contrôlées.

MOTS CLÉS

Altération atmosphérique, Verre, Patrimoine, Durabilité chimique, Dégradation, Conservation

ABSTRACT

The conservation of unstable historical glass remains a major issue in the museum world. To better understand this issue, a detailed investigation of atmospheric alteration mechanisms was conducted on model glass, as a function of the glass composition ratio $R = \frac{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]}$. The synthesized samples (glass monoliths and powders) were artificially aged under controlled conditions of relative humidity (80–85% RH), temperature (30 °C and 80 °C), and with or without acidic pollutant (formic acid) in the atmosphere. For comparison, samples were also immersed in pure water at 80 °C. We investigated the evolution of both composition and hydrated layer structure under humid or immersed conditions, as a function of time and R ratio, using a multi-scale analytical approach (optical and electron microscopy, vibrational spectroscopy, thermal analysis, etc.). These multi-scale analyses (salts composition, elemental profiles etc.) revealed that alteration mechanisms vary depending on temperature, the presence of acidic pollutants, and the alteration medium. Moreover, the results confirmed the influence of the R ratio on chemical durability : glass with $R \geq 1$ showed significantly less alteration. In order to simulate cleaning practices by the curators on altered glass, the impact of water cleaning on the hydrated layer properties is also studied in our samples. The results highlighted a significant slowdown of the alteration kinetics after rinsing. The effect of different cleaning methods was also studied on three Venetian glasses held in the Louvre's Department of Decorative Arts using a non-invasive protocol currently under development. Finally, in close collaboration with conservation-restoration professionals, a long-term alteration study was initiated in three museums in the Paris region (the Louvre, the Musée des Arts Décoratifs, and the Musée National de la Renaissance). Samples and sensors were placed in display cases with environmental conditions that were more or less controlled.

KEYWORDS

Atmospheric alteration, Glass, Cultural Heritage, Chemical durability, Degradation, Conservation