

CHAPITRE V

LIXIVIATIONS DES VERRES MODELES

Le degré d'altération d'un verre dépend de plusieurs facteurs tels que sa composition chimique, l'agressivité de l'environnement dans lequel il est exposé... Dans ce chapitre nous allons plus particulièrement nous intéresser à la composition chimique des verres modèles étudiés et à ses modifications au cours de l'expérience d'exposition.

Le choix de la composition chimique des deux types de verres modèles utilisés a été guidé par la nécessité d'étudier leur altération sur une période d'exposition d'un an, au plus. C'est pourquoi, les compositions retenues correspondent à des compositions de verres facilement altérables. Dans une première partie, nous allons donc caractériser et évaluer cette altérabilité.

Puis nous étudierons plus précisément l'altération de la matrice vitreuse et la modification de sa composition chimique.

Ceci nous permettra d'évaluer les cinétiques d'altération des verres modèles en fonction de leur mode d'exposition.

V.1 ALTERABILITE DES VERRES MODELES

V.1.1 Composition des verres modèles

L'étude a été menée sur deux verres de composition chimique différente, l'un riche en calcium et potassium (verre Ca-K) et l'autre riche en sodium et potassium (verre Na-K) (Cf. Tab. V.1).

		Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO
Verre	Comp. mélange fondu	1	3,5	1,5	55,3	17,2	21,5
	Analyses par MEAB	2,1 (0,2)*	3,3 (0,2)*	1 (0,2)*	54,0 (1,1)*	18,1 (0,7)*	21,5 (0,8)*
Ca-K	Analyses par ME	1,53 (0,12) [°]	3,30 (0,15) [°]	0,83 (0,11) [°]	53,67 (0,88) [°]	18,77 (0,37) [°]	21,57 (0,40) [°]
Verre	Comp. mélange fondu	18,5	2	0,88	67	9,3	2,2
	Analyses par MEAB	12,3 (0,9)**	2,1 (0,2)**	1 (0,2)**	71,8 (1,0)**	10,5 (0,7)**	2,3 (0,2)**
Na-K	Analyses par ME	17,62 (1,09) ^{°°}	1,80 (0,12) ^{°°}	0,77 (0,08) ^{°°}	66,94 (1,64) ^{°°}	9,69 (0,63) ^{°°}	2,15 (0,12) ^{°°}

Tab. V.1 : Composition des verres modèles en pourcentage en poids d'oxyde (analyses sur sections polies), * : écart-type sur 91 analyses, ** : écart-type sur 86 analyses, ° : écart-type sur 110 analyses, °° : écart-type sur 78 analyses

Il est à remarquer que les analyses par MEAB sous-estiment très nettement les teneurs en sodium du verre Na-K. Ceci est principalement dû au fait que les analyses ont été effectuées avec

une tension d'accélération de 20 kV, mal adaptée à l'analyse des éléments légers, et à la durée d'analyse (50 secondes) qui est suffisamment longue pour entraîner une migration du sodium. En revanche, on ne peut interpréter correctement la surestimation des teneurs en sodium dans le verre Ca-K, les concentrations étant très faibles.

V.1.2 Composition et altérabilité

V.1.2.1 NBO/T et énergie libre d'hydratation

L'altérabilité du verre dépend en partie de sa composition chimique. Quelques critères généraux d'altérabilité ont ainsi été mis en évidence par plusieurs auteurs (Cf. I.3.1.1).

Le détail du calcul du rapport NBO/T est présenté au I.3.1.1. En appliquant ce modèle aux verres utilisés (en prenant comme composition chimique les valeurs mesurées par ME, Tab. V.2), on obtient les résultats suivants :

	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Ca-K	2,70	4,48	0,90	48,98	21,85	21,09
Na-K	28,62	2,25	0,76	56,09	10,36	1,92

Tab. V.2 : Composition des verres modèles en pourcentage molaire par éléments (analyses sur sections polies par ME)

$$\text{NBO} = (\text{Na} + \text{K}) + 2 \cdot (\text{Ca} + \text{Mg}) - \text{Al} \text{ et } \text{T} = \text{Si} + \text{Al}$$

$$\text{NBO}_{\text{Ca-K}} = 74,79 \text{ et } \text{T}_{\text{Ca-K}} = 49,88$$

$$\text{NBO}_{\text{Na-K}} = 46,56 \text{ et } \text{T}_{\text{Na-K}} = 56,85$$

D'où :

$$\text{NBO}/\text{T}_{\text{Ca-K}} = 1,50$$

$$\text{NBO}/\text{T}_{\text{Na-K}} = 0,82$$

En ce qui concerne le calcul de l'énergie libre d'hydratation, on obtient, à partir des données du Tab. V.3, de l'équation (22) (au I.3.1.1) et des valeurs du tableau I.1 (au I.3.1.1 également), les valeurs suivantes :

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
Ca-K	0,02	0,05	0,01	0,56	0,13	0,24
Na-K	0,18	0,03	0,00	0,70	0,06	0,02

Tab. V.3 : Composition des verres modèles en fraction molaire des oxydes (analyses sur sections polies par ME)

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{hyd.}} = & x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 3,04 + x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot (-28,815) + x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot (-41,735) + x_{\text{CaO}} \cdot (-16,116) + x_{\text{MgO}} \cdot (-13,888) \\ & + (x_{\text{SiO}_2} - (x_{\text{Na}_2\text{O}} + x_{\text{K}_2\text{O}} + x_{\text{CaO}} + x_{\text{MgO}})) \cdot 3,76 \end{aligned}$$

D'où :

$$\Delta G_{\text{hyd}}(\text{Ca-K}) = -10,08 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{hyd}}(\text{Na-K}) = -6,89 \text{ kcal/mol}$$

Les valeurs des NBO/T se situent dans l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour des verres médiévaux (entre 0,95 et 1,60 pour des verres potassiques et entre 0,59 et 0,81 pour des verres sodiques dans (Sterpenich 1998)).

Les valeurs des énergies d'hydratation des deux verres modèles sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues pour des verres médiévaux, soit entre -3 et -10 kcal/mol.

V.1.2.2 Composition chimique

Il apparaît nettement que le verre Ca-K a une composition typique de verre peu durable car il est très riche en potassium (>18 % en poids d'oxyde) et en calcium (>20 % en poids d'oxyde) (Cf. Tab. V.1 et I.3.1.2).

Le verre Na-K est très riche en alcalins ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 25\%$ en poids) et pauvre en calcium ($\text{CaO} < 2,5\%$ en poids) et en aluminium (Al_2O_3 env. 1 % en poids) (Tab. V.1)

V.1.2.3 Conclusion

D'après les valeurs d'énergie d'hydratation calculées, les deux verres modèles utilisés sont des verres peu stables thermodynamiquement et donc altérables.

Les résultats indiquent que le verre Na-K est plus polymérisé et plus stable, et donc moins altérable que le verre Ca-K. Pourtant, les valeurs obtenues pour ce verre ne correspondent pas tout à fait à celles d'un verre sodique stable (entre -6 et -10 kcal/mol pour un verre potassique (Newton et Paul 1980, Newton et Fuchs 1988, Cox et Ford 1993) et entre -3 et -4 kcal/mol pour un verre sodique (Cox et Ford 1993)).

De plus, d'après ce que l'on sait de l'influence des teneurs en certains éléments, le verre Na-K semble trop riche en alcalins et trop pauvre en calcium et aluminium pour être vraiment stable (Cf. I.3.1.2).

Ainsi, il apparaît que les deux verres modèles utilisés sont des verres fortement altérables. Quant au facteur cinétique de l'altération, il ne peut pas être évalué directement. Mais d'après les études d'altération en phase aqueuse effectuées avec des verres très riches en alcalins, la vitesse d'altération est rapide.

V.2 LIXIVIATION DES VERRES MODELES

La première étape de l'altération d'un verre silicaté peu stable est le phénomène de lixiviation, c'est-à-dire la dissolution sélective de certains éléments du verre en présence d'eau. Ce phénomène entraîne la formation d'un gel de silice hydraté (Cf. I.2). Dans cette partie, je vais m'attacher à caractériser les premières étapes d'altération des deux verres modèles.

V.2.1 Formation d'une couche de verre altéré

V.2.1.1 Perte de masse des verres exposés à la pluie

Le suivi de la variation de masse ($\Delta m/m$) des verres exposés est le premier paramètre utilisé pour suivre leur altération.

Les variations de masse observées pour les verres exposés à la pluie sont résumées dans la Fig. V.1 (rem. : l'écart-type sur les valeurs se confond avec l'épaisseur du symbole de représentation). Sur la Fig. V.1-a, on a reporté les variations de masse des verres Na-K et Ca-K exposés pendant un an à partir de novembre 97. Sur la Fig. V.1-b, on a représenté les variations de masse des verres exposés pendant 3 mois à partir de novembre 97 et de mai 98.

On observe une nette diminution de masse pour l'ensemble des échantillons exposés. La perte ralentit au cours de l'exposition (Fig. V.1-a). L'importance des pertes est semblable au cours du premier mois d'exposition (que ce soit en novembre ou en mai) puis se ralentit pour les verres exposés à partir de mai (Fig. V.1-b).

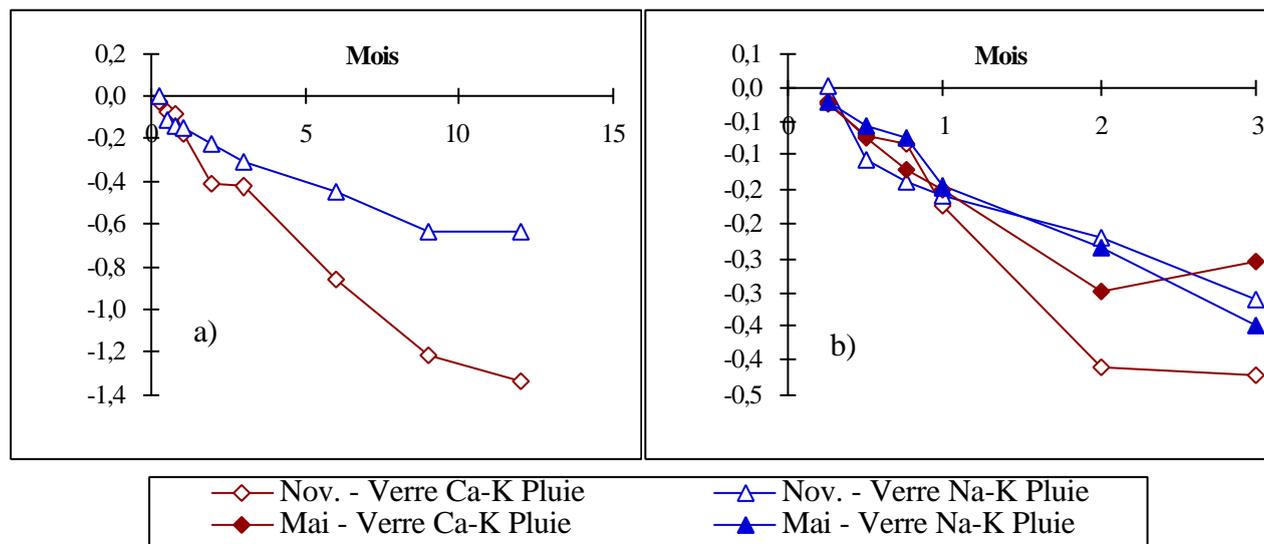


Fig. V.1 : Variation de masse des verres modèles exposés à la pluie, a) : verres de la série de novembre et b) : verres des séries de novembre et de mai

Il est à noter que la perte de masse des verres Ca-K est plus importante sur le long terme (Fig. V.1-a). Cette tendance se retrouve pour les variations de masse de la série IR-Nov.

V.2.1.2 Apparition d'une couche modifiée en surface

La Spectrométrie Infra-Rouge (IR), lors de mesures en réflexion, permet d'accéder à la structure du verre (Cf. II.3.2) et de suivre son évolution dans le temps. Cette technique est utilisée depuis longtemps du fait de ses nombreux avantages pour étudier les couches en surface des verres silicatés, en particulier dans le cas de verres altérés (Hench 1975).

Dans le cas de l'expérience d'exposition des verres modèles, les spectres ont été mesurés entre 1200 et 800 cm^{-1} pour les verres des séries IR-Nov. et IR-Mai (Cf. II.1.2.1). On obtient les spectres représentés Fig. V.2 à Fig. V.5, pour la série IR-Nov. et Fig. V.6 et Fig. V.7, pour la série IR-Mai. On étudie plus particulièrement le pic «NSX» situé vers 950 cm^{-1} , caractéristique de la vibration du système silicium-oxygène non pontant-cation modificateur, et le pic «S» situé entre 1050 et 1120 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si.

Pour ce qui est de la série IR-Nov., on observe les variations suivantes :

- Pour les verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie (Fig. V.2) : le pic NSX se déplace vers les nombres d'onde inférieurs à partir de 14 jours mais son intensité varie peu, le pic S se déplace vers les nombres d'onde supérieurs et voit son intensité fluctuer. Il apparaît un pic intermédiaire vers 1025 cm^{-1} pour 14 jours d'exposition.

- Pour les verres Ca-K exposés à la pluie (Fig. V.3) : le pic S atteint son déplacement maximal vers la gauche dès le 14^{ème} jour, le pic NSX se déplace vers la droite et voit son intensité décroître progressivement.

- Pour les verres Na-K exposés à l'abri de la pluie (Fig. V.4) : le pic S varie peu (que ce soit en position ou en intensité), le maximum du pic NSX se déplace vers la droite et son intensité décroît progressivement.

- Pour les verres Na-K exposés à la pluie (Fig. V.5) : le pic S atteint son déplacement maximal vers la gauche dès le 14^{ème} jour, le maximum du pic NSX se déplace vers la droite et son intensité décroît progressivement jusqu'à pratiquement disparaître.

On observe ainsi, d'une façon générale pour la série IR-Nov., un déplacement vers la droite et une diminution d'intensité du pic NSX ainsi qu'un déplacement vers la gauche du pic S.

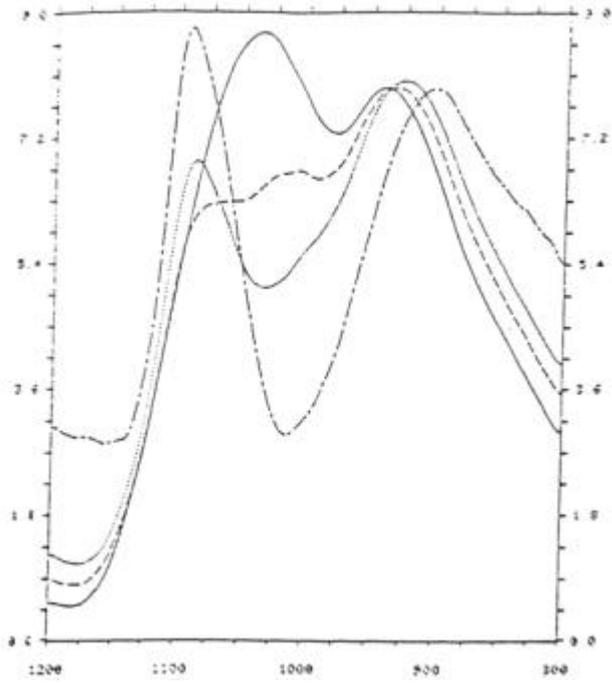


Fig. V.2 : Spectres IR par réflexion de verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie, série IR-nov

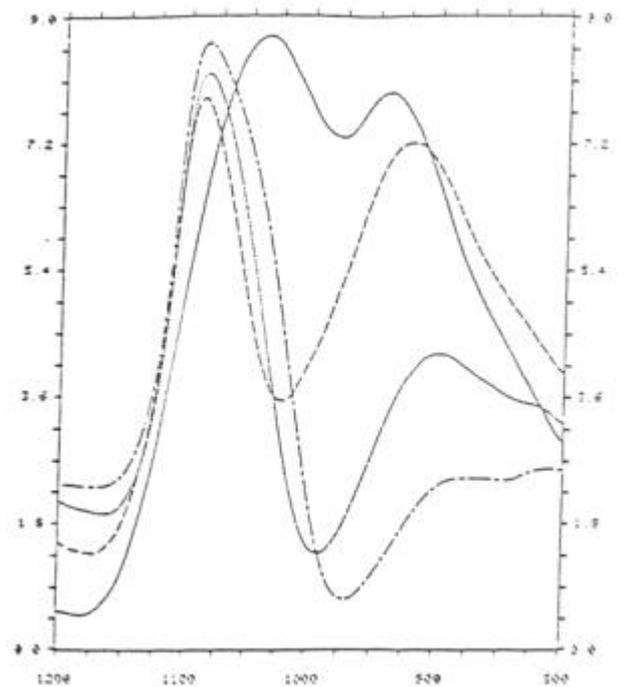


Fig. V.3 : Spectres IR par réflexion de verres Ca-K exposés à la pluie, série IR-nov

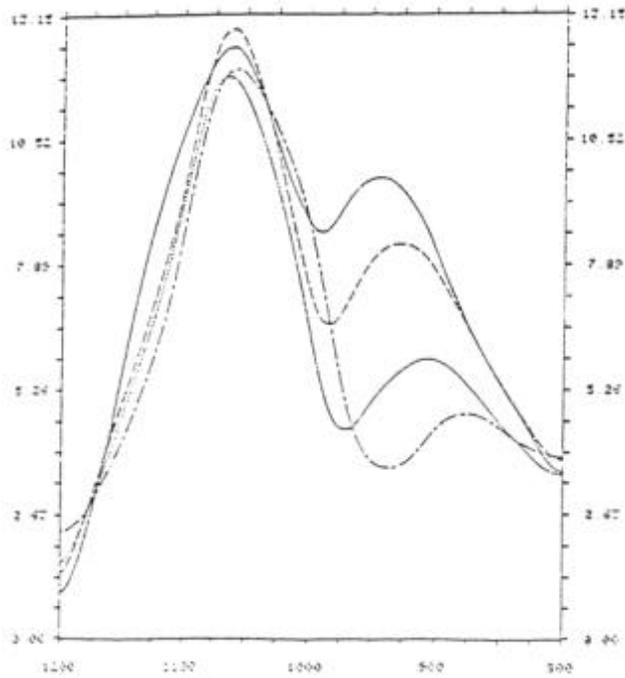


Fig. V.4 : Spectres IR par réflexion de verres Na-K exposés à l'abri de la pluie, série IR-nov

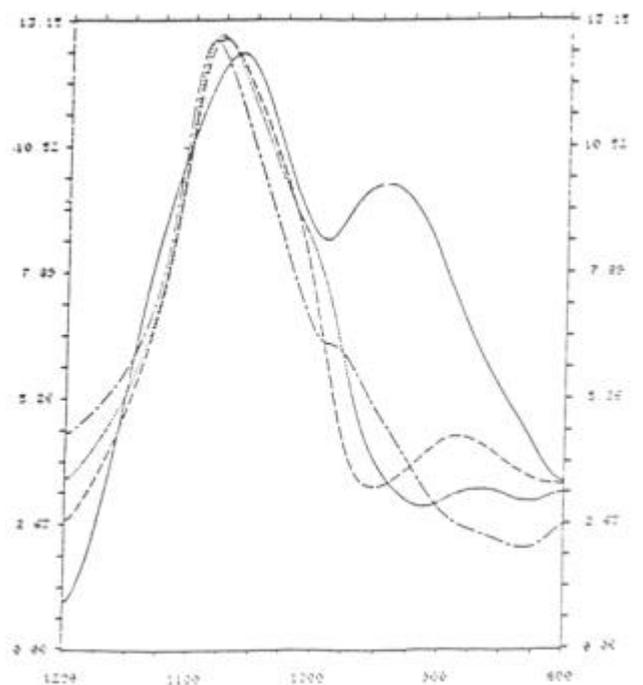


Fig. V.5 : Spectres IR par réflexion de verres Na-K exposés à la pluie, série IR-nov

Pour les Fig. V.2 à V.5 : ligne continue : verre non exposé, ligne en tirets : verre exposé 14 jours, ligne en pointillés : verre exposé 28 jours, ligne mixte : verre exposé 56 jours

Pour ce qui est de la série IR-Mai :

- Pour les verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie (Fig. V.6) : le pic S est fortement modifié, il se déplace de façon importante vers la gauche et son intensité décroît, le pic NSX varie peu.
- Pour les verres Na-K exposés à l'abri de la pluie (Fig. V.7) : le pic S atteint son déplacement maximal vers la gauche après un mois d'exposition, le pic NSX se déplace vers la droite et voit son intensité décroître progressivement.

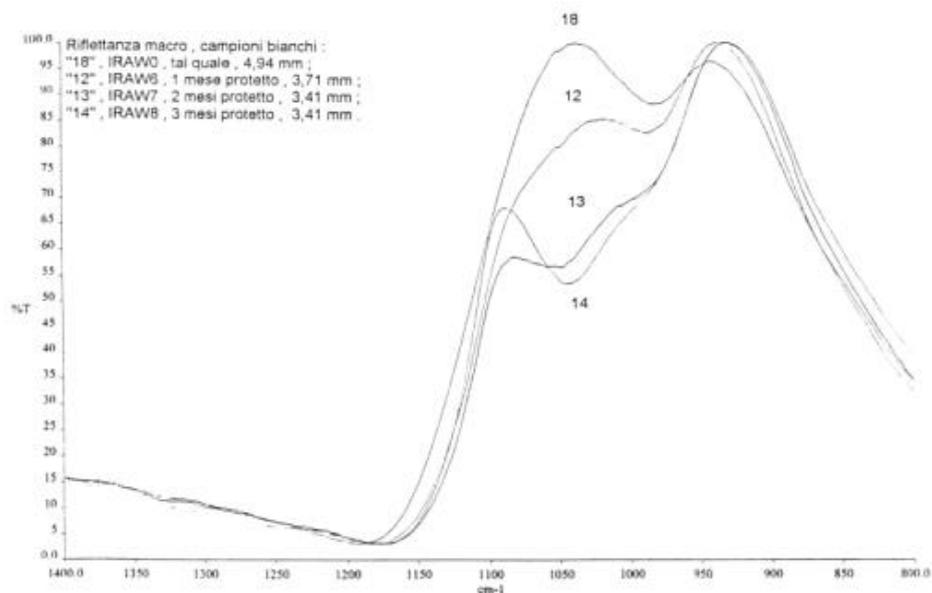


Fig. V.6 : Spectres IR par réflexion de verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie, série IR-mai (T : verre non exposé, N : verre exposé 1 mois, O : verre exposé 2 mois, P : verre exposé 3 mois)

Les verres de cette série se comportent comme ceux de la série de novembre. Le pic intermédiaire (vers 1025 cm^{-1}) observé pour les verres Ca-K après 14 jours d'exposition à l'abri de la pluie se retrouve également dans cette série et ne disparaît qu'après 2 mois d'exposition.

La forme et l'évolution générale de ces spectres (quelle que soit la série) sont caractéristiques de celles obtenues pour des verres binaires ou ternaires au cours de leur altération en phase aqueuse. En effet, lors d'altération en phase aqueuse de verres alcalins ou sodo-calciques, le pic NSX voit son intensité diminuer et son maximum se déplacer vers des valeurs plus faibles du nombre d'onde. Le pic S quant à lui voit son intensité augmenter et son maximum se déplacer vers les nombres d'onde plus grands (Clark *et al.* 1976, Clark *et al.* 1979b). Le pic observé vers 1025 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration du groupe $\text{Si-O}^- \text{-H}^+$ (Sanders et Hench 1973).

Les variations observées correspondent à la formation d'une couche de surface dont les propriétés optiques sont différentes de celles du substrat. Les spectres obtenus correspondent à la

superposition du spectre émis par le substrat sain et par la couche altérée jusqu'à ce que l'épaisseur de cette couche soit suffisamment importante par rapport à la profondeur d'analyse (Geotti-Bianchini *et al.* 1991) et dans ce cas, on ne voit plus qu'elle. Dans le cas de verres silicatés binaires ou ternaires, le spectre, obtenu lorsque la couche altérée est épaisse, se rapproche de celui obtenu avec de la silice pure (c'est-à-dire avec un grand pic S proche de 1100 cm^{-1} et sans pic NSX).

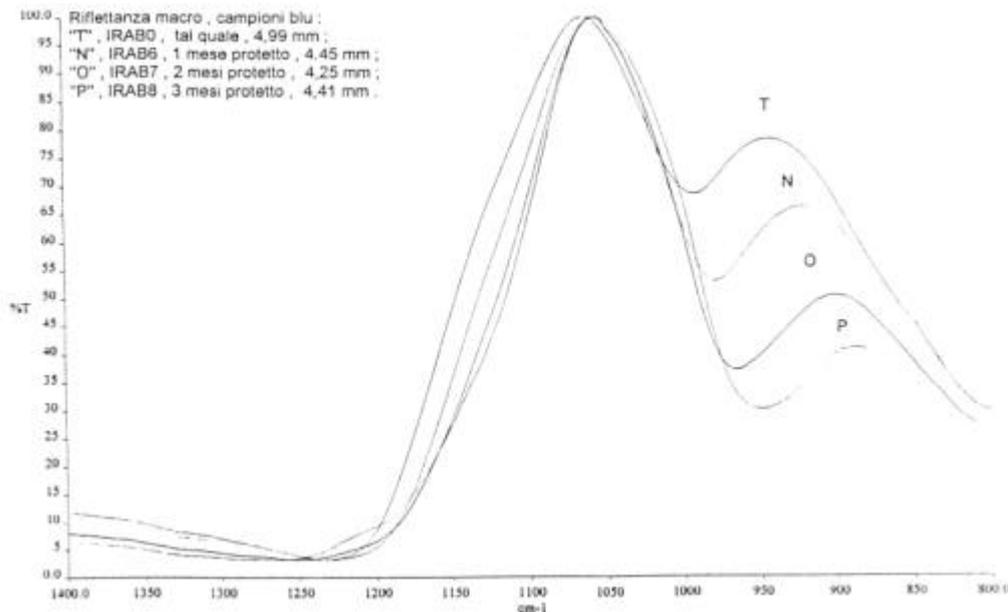


Fig. V.7 : Spectres IR par réflexion de verres Na-K exposés à l'abri de la pluie, série IR-mai (18 : verre non exposé, 12 : verre exposé 1 mois, 13 : verre exposé 2 mois, 14 : verre exposé 3 mois)

Les modifications du pic NSX et la diminution de son intensité au cours de l'altération correspondent à une diminution des teneurs en alcalins aux abords de la surface puisque ce pic correspond à la vibration d'élongation du système silicium-oxygène non pontant-cation modificateur. Ceci montre la présence d'une couche désalcalinisée en surface des verres exposés.

V.2.1.3 Couche hydrogénée

La formation d'un gel de silice hydratée découle de la lixiviation des cations modificateurs et de l'échange ionique de ces cations par des protons (apportés par des espèces hydrogénées H^+ , H_3O^+ , et H_2O).

On a mis en évidence l'enrichissement en protons par la mesure d'un profil par SIMS d'un verre Ca-K exposé à la pluie pendant un mois en hiver (Fig. V.8) (l'interface verre altéré-atmosphère se trouve à $x=0$, la ligne en pointillés correspond à la limite verre altéré-verre sain). On observe très nettement la corrélation, sur la zone comprise entre 0 et $0,2\ \mu\text{m}$, entre

l'appauvrissement en alcalins (Na et K) et en alcalino-terreux (Ca) et l'enrichissement en hydrogènes.

Par ailleurs, des mesures par IR en transmission ont mis en évidence la présence d'eau dans le verre (Cf. V.3.2).

Ainsi, même si nous ne savons pas exactement sous quelle forme se trouvent les hydrogènes à l'intérieur de cette couche, nous appellerons dorénavant *couche de verre altéré* la zone altérée en surface du verre (Cf. I.2.3).

V.2.2 Composition de la couche altérée

Nous venons de voir que la zone altérée du verre est enrichie en hydrogènes et appauvrie en alcalins et alcalino-terreux. Nous allons maintenant revenir plus longuement sur les caractéristiques de la composition de cette couche.

V.2.2.1 Composition chimique moyenne

Des analyses par ME et par MEAB ont été effectuées au niveau de la zone altérée du verre sur des verres exposés 6 mois et un an à la pluie et à l'abri de la pluie. Les résultats sont résumés dans le Tableau V.4.

		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	% total
Verre	Analyses par MEAB	1,5 (0,1)*	1,9 (0,)*	1,8 (0,0)*	84,1 (0,4)*	3,6 (0,7)*	7,1 (0,3)*	100
	Analyses par ME	0,55 (0,10) [°]	1,42 (0,09) [°]	0,90 (0,10) [°]	57,42 (2,34) [°]	6,35 (0,26) [°]	7,61 (0,34) [°]	74,25 (1,97) [°]
Ca-K	Analyses par ME normalisées ⁽¹⁾	0,73	1,91	1,22	77,35	8,55	10,24	100
Verre	Analyses par MEAB	3,0 (0,8)**	2,5 (0,3)**	1,2 (0,2)**	85,3 (1,6)**	5,0 (1,2)**	3,0 (0,3)**	100
	Analyses par ME	1,76 (0,62) ^{°°}	1,96 (0,09) ^{°°}	0,84 (0,08) ^{°°}	75,38 (1,78) ^{°°}	4,14 (0,88) ^{°°}	2,52 (0,20) ^{°°}	86,60 (1,88) ^{°°}
Na-K	Analyses par ME normalisées	2,03	2,26	0,97	87,05	4,78	2,91	100

Tab. V.4 : Composition de la zone altérée des verres modèles en pourcentage en poids d'oxyde (analyses sur sections polies), * : écart-type sur 2 analyses, ** : écart-type sur 17 analyses, ° : écart-type sur 3 analyses, °° : écart-type sur 15 analyses, (1) : on a normalisé les données aux composés considérés sans tenir compte des teneurs en eau

Les compositions obtenues diffèrent fortement des compositions initiales des verres.

Lorsque l'on considère les analyses par ME, on observe un comportement différent selon les éléments (en comparant les tableaux V.1 et V.4). Les éléments formateurs, Si et Al, sont peu enrichis dans la couche. En revanche, les alcalins, Na et K, sont fortement appauvris tandis que les alcalino-terreux, Mg et Ca, sont appauvris dans le verre Ca-K mais constants dans le verre Na-K.

Les teneurs en eau sont estimées grâce aux analyses par ME. On considère qu'elles correspondent, plus ou moins, au complément à 100 % des analyses effectuées. Les teneurs en eau sont très fortement enrichies dans la zone altérée. Elles représentent 15 % en masse pour le verre Na-K et jusqu'à 25 % en masse pour le verre Ca-K. Il est difficile de savoir si cette eau fait partie de la structure du verre (incorporée lors de réaction dissolution du réseau, éq. (4) et (5) au I.2.2.1) ou bien si c'est de l'eau interstitielle. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour des verres de vitraux anciens (Sterpenich 1998), il est probable que cette eau soit sous forme moléculaire.

V.2.2.2 Homogénéité du gel de silice hydraté

Comme nous venons de le voir, les différents éléments du verre ont des comportements variés. Des profils SIMS ont été effectués perpendiculairement au front d'altération sur des verres Ca-K et Na-K exposés ou non à la pluie (Fig. V.8 à V.11). L'abscisse $x=0$ correspond à l'interface verre altéré-atmosphère. La ligne en pointillés correspond à la limite verre altéré-verre sain.

D'une façon générale, quels que soient la composition du verre ou son mode d'exposition, on observe deux tendances différentes selon la nature des cations considérés, formateurs ou modificateurs.

Les cations formateurs (Si et Al) présentent un enrichissement relatif dans la zone altérée.

Les alcalins (Na et K) présentent, quant à eux, un appauvrissement dans cette zone. Le potassium présente un léger enrichissement en surface dans le cas des verres Ca-K (peut-être dû aux interactions avec des cristallisations de surface riches en potassium).

Les éléments Ca et Mg ont des comportements contrastés selon la composition du verre, ils sont appauvris dans les verres Ca-K et légèrement enrichis dans les verres Na-K, mais leur comportement reste identique quel que soit le mode d'exposition. Ceci est dû aux différences de structure entre les deux verres. L'enrichissement observé pour les verres Na-K est relatif, le comportement des deux éléments suit exactement celui des deux formateurs. La perte de calcium observée pour les verres Ca-K est principalement due aux fortes teneurs de cet élément mais il n'est pas totalement lixivié. Le magnésium suit le comportement du calcium.

Par ailleurs, le Ca et le Mg présentent un appauvrissement aux abords de la surface, quel que soit le type du verre ou son mode d'exposition.

Les fluctuations observées dans le cas du profil du sodium sur la Fig. V.11 sont principalement dues à des problèmes analytiques (problème de compensation de charges entre les deux faisceaux incidents, ionique et électronique, de la sonde). L'enrichissement ponctuel juste avant le verre sain (pour Na sur les Fig. V.8 à V.11, pour K sur les Fig. V.8 et V.10, pour Mg sur la Fig. V.9) peut être dû à la migration de ces éléments sous le faisceau et n'est donc pas réel.

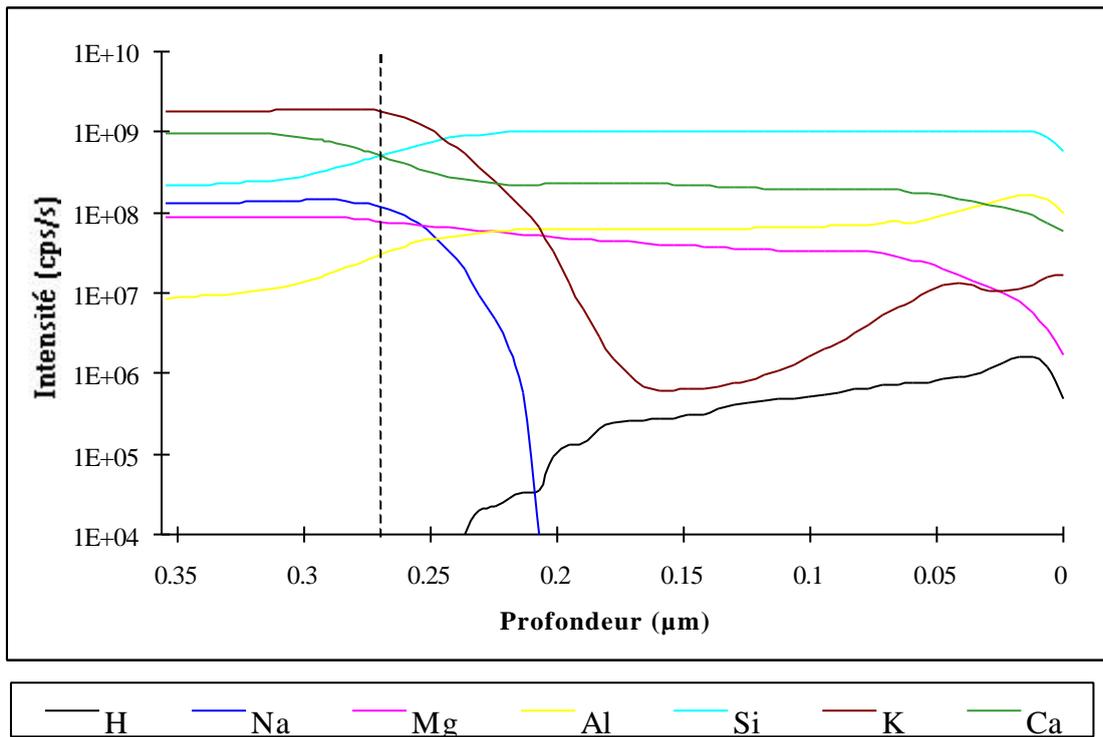


Fig. V.8 : Profils SIMS réalisés perpendiculairement au front d'altération sur un verre Ca-K exposé un mois à la pluie à partir de novembre

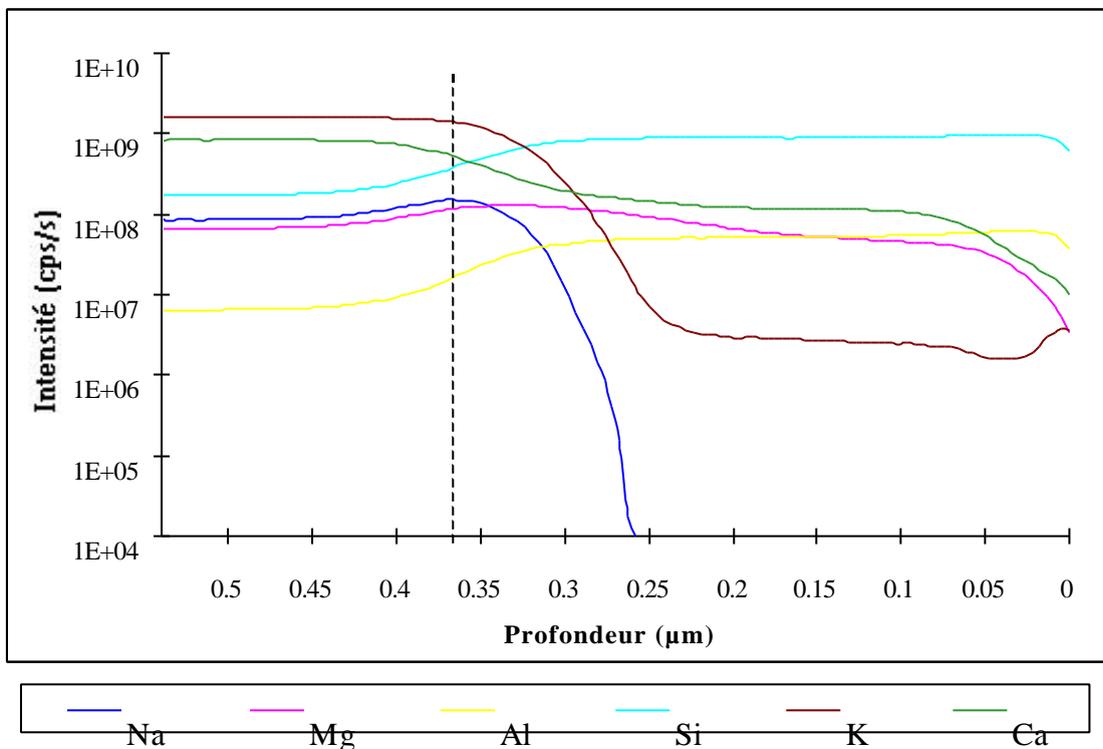


Fig. V.9 : Profils SIMS réalisés perpendiculairement au front d'altération sur un verre Ca-K exposé douze mois à l'abri de la pluie

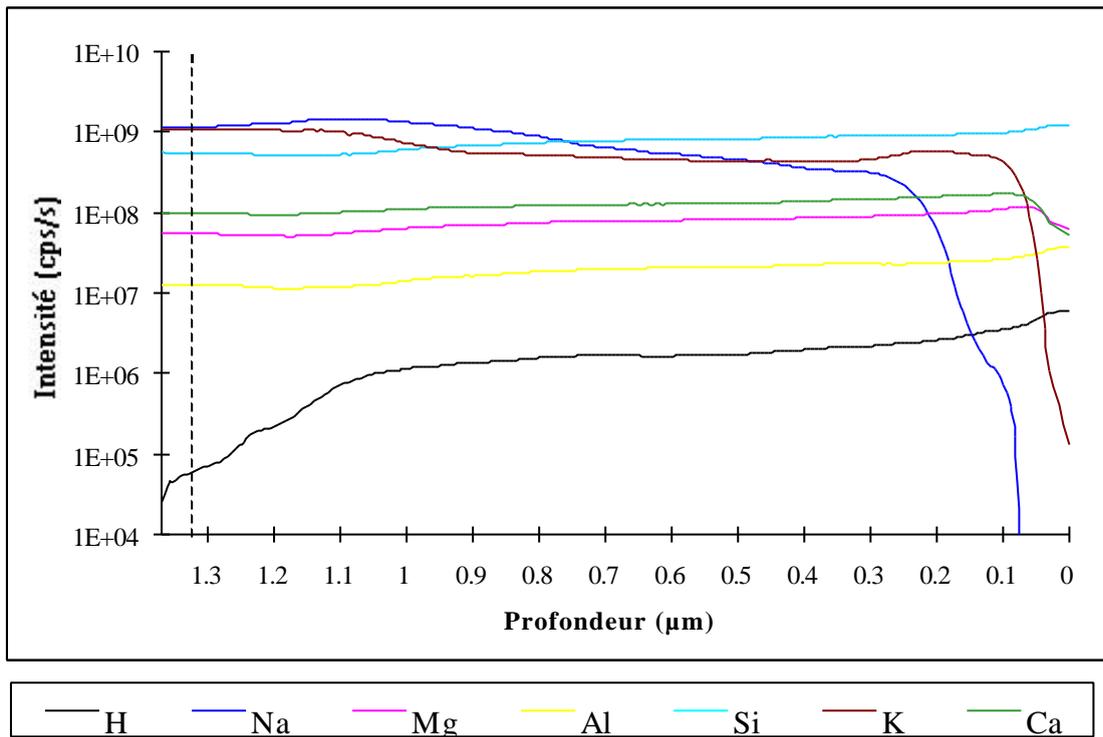


Fig. V.10 : Profils SIMS réalisés perpendiculairement au front d'altération sur un verre Na-K exposé un mois à la pluie à partir de novembre

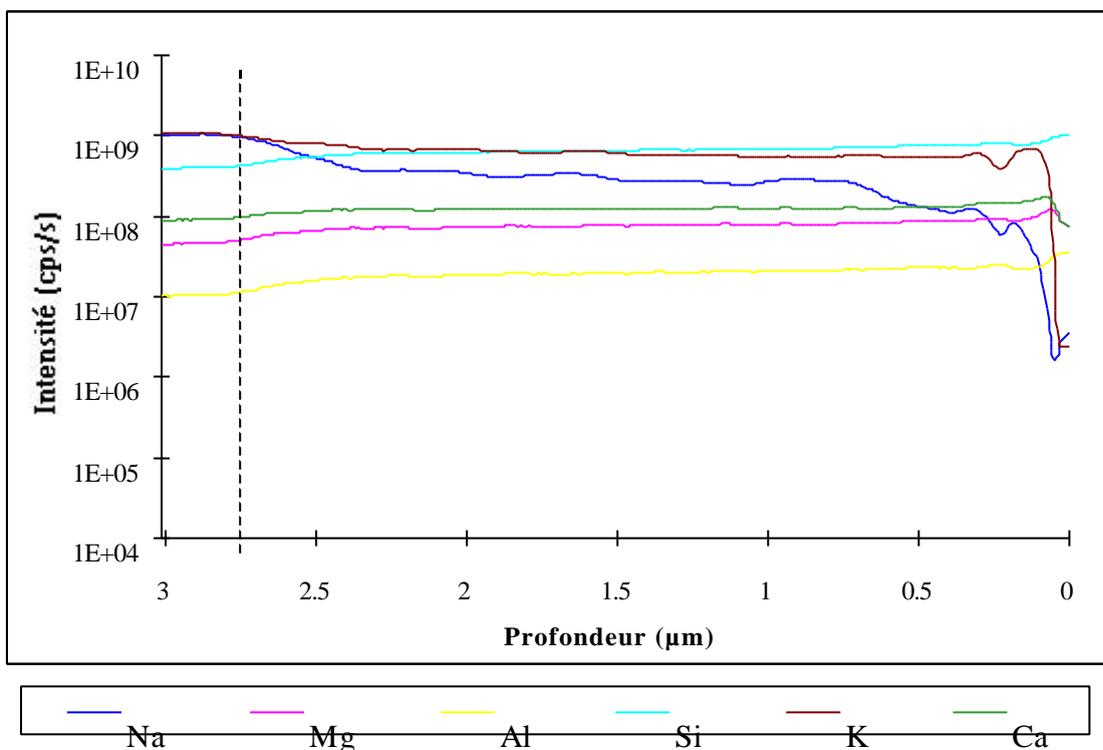


Fig. V.11 : Profils SIMS réalisés perpendiculairement au front d'altération sur un verre Na-K exposé douze mois à l'abri de la pluie

Les teneurs sont relativement constantes au sein de la zone altérée, leurs variations s'effectuant sur de courtes distances que ce soit à l'interface verre sain-verre altéré ou à l'interface verre altéré-atmosphère (Cf. Fig. I.4, au I.2.3).

V.3 EVOLUTION DE L'ALTERATION DES VERRES MODELES

V.3.1 Formation de la couche de verre altéré

Une façon d'estimer les variations observées sur les spectres obtenus par IR en réflexion (Cf. V.2.1.2) est de calculer l'aire sous les courbes entre 1000 et 800 cm^{-1} pour les verres Na-K et entre 970 et 800 cm^{-1} pour les verres Ca-K, ce qui correspond à l'aire située sous le pic NSX (Fig. V.12).

On observe les tendances générales suivantes :

- Les verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie à partir de mai ne présentent pas de variations particulières, alors que, pour les verres exposés à partir de novembre, l'on observe une augmentation importante après 2 semaines d'exposition puis une stabilisation.
- Les verres Na-K exposés à l'abri de la pluie présentent une légère diminution d'aire.
- Les deux types de verres présentent une diminution d'aire lorsqu'ils sont exposés à la pluie. La diminution est plus rapide pour les verres Na-K mais moins importante au total.

Dans le cas de la série IR-Nov., le degré d'altération des verres abrités de la pluie après 56 jours d'exposition correspond à celui de ceux exposés à la pluie pendant 14 jours. Les conditions d'altération sont donc plus intenses à la pluie qu'à l'abri de la pluie.

Lorsque l'on compare les deux séries, il apparaît que les verres de la série IR-Mai s'altèrent moins vite que ceux de la série IR-Nov. Les verres Na-K ne sont pas plus altérés après 3 mois d'exposition en été qu'après 2 mois d'exposition en hiver. Les conditions d'altération semblent donc plus modérées à partir de mai qu'à partir de novembre.

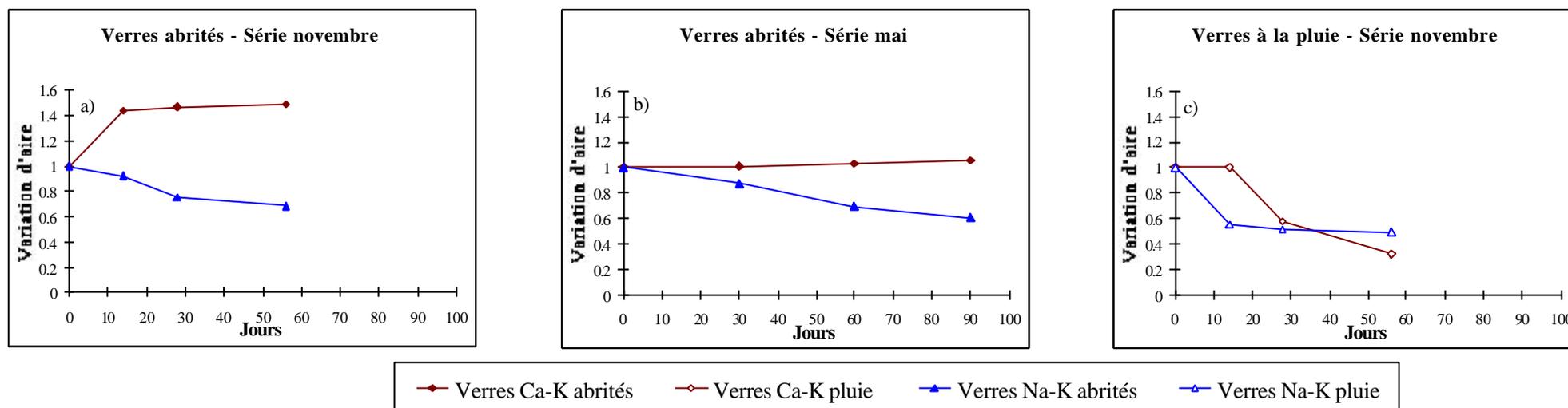


Fig. V.12 : Variation d'aire sous le pic NSX des verres modèles exposés ou non à la pluie, normalisée au spectre des verres non exposés (a) : série IR-Nov. exposée à l'abri, b) : série IR-Mai exposée à l'abri et c) : série IR-Nov. exposée à la pluie)

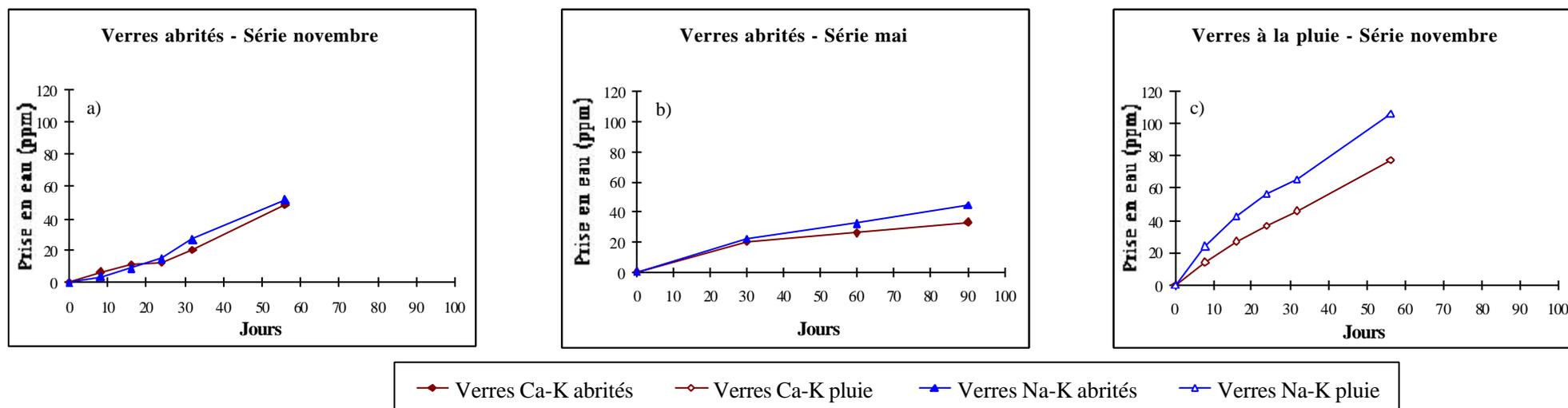


Fig. V.13 : Prise en eau (ppm) des verres modèles exposés ou non à la pluie (a) : série IR-Nov. exposée à l'abri, b) : série IR-Mai exposée à l'abri et c) : série IR-Nov. exposée à la pluie)

V.3.2 Evolution des teneurs en eau

La spectroscopie IR permet d'estimer la teneur en eau dans le verre et de suivre ses variations en fonction du temps d'exposition. Pour ce faire on utilise l'IR en transmission et la méthode décrite au II.3.2.

On obtient les résultats représentés Fig. V.13.

La tendance générale est une augmentation de la prise en eau au cours de l'exposition des verres. Les verres Na-K ont tendance à plus s'hydrater que les verres Ca-K. Dans le cas de la série IR-Nov., les verres exposés à la pluie s'hydratent plus que les verres abrités.

Lorsque l'on compare les deux campagnes, les prises en eau sont légèrement plus faibles après 3 mois d'exposition à partir de mai (série IR-Mai) qu'après 2 mois à partir de novembre (série IR-Nov.), alors que, pour les deux séries, les teneurs sont comparables après le premier mois d'exposition. Ceci indique peut-être que les conditions environnementales à partir de mi-juin sont plus clémentes.

V.3.3 Evolution de la composition de la couche altérée

La composition de la couche altérée évolue au cours de sa formation. Les analyses par ME effectuées sur les sections polies permettent de mettre en évidence ces variations (Tab. Annexe V.4 et Fig. V.14) (rem. : les valeurs représentées correspondent à une moyenne de deux mesures par verre, les valeurs minimum et maximum se confondent avec les symboles de représentation).

- *Pour les verres Na-K (série Nov.)*

Les tendances sont globalement les mêmes pour les deux types d'exposition. Les verres exposés à la pluie réagissent plus vite. Ceci est particulièrement visible dans le cas des alcalins. En effet, les teneurs atteintes par les verres exposés à la pluie après 3 mois d'exposition ne sont atteintes par les verres abrités que 3 mois plus tard. Le décalage est encore plus flagrant avec le comportement du potassium puisqu'après un an d'exposition les verres abrités contiennent plus de potassium que les verres exposés 6 mois à la pluie.

- *Le sodium et le potassium (Fig.V.14-a)* : on observe une différence de comportement entre les deux alcalins. Les ions sodiques sont beaucoup plus labiles que les ions potassiques et sont lixiviés les premiers. Les teneurs en sodium chutent brutalement puis se stabilisent rapidement alors que les teneurs en potassium diminuent régulièrement. Ces comportements se retrouvent quel que soit le mode d'exposition. On ne peut rien dire concernant l'évolution à très long terme du

potassium (va-t-il continuer à décroître jusqu'à une totale disparition ou bien va-t-il lui aussi se stabiliser ?).

- *Le calcium et le magnésium* (Fig.V.14-b) : les comportements de ces deux éléments sont très voisins mais dépendent fortement du mode d'exposition. En effet, leurs teneurs augmentent brutalement dans les verres exposés à la pluie alors que la croissance est régulière dans le cas des verres abrités. Les teneurs sont les mêmes au bout d'un an pour les deux modes d'exposition.

- *L'aluminium* (Fig.V.14-b) : les teneurs se stabilisent très vite.

- *Le silicium* (Fig.V.14-c) : son comportement se rapproche de celui du calcium et du magnésium puisque ses teneurs augmentent dans le temps mais de façon plus marquée.

La vitesse d'augmentation n'est pas la même selon que les verres sont exposés à la pluie ou non. Pour les verres exposés à la pluie, l'augmentation est brutale alors que pour les verres abrités, l'augmentation est plus régulière. Ici aussi, les teneurs sont les mêmes au bout d'un an pour les deux modes d'exposition.

- *Pour les verres Ca-K (série Nov.)*

Les échantillons n'ont permis d'obtenir qu'un seul point d'analyse pour les verres exposés à l'abri de la pluie. Ceci est dû d'une part à la faible épaisseur de la couche altérée au début de l'exposition et d'autre part à des complications lors de l'inclusion des échantillons qui ont entraîné la perte de la couche altérée.

On peut tout de même dire que le mode d'exposition influe ici aussi fortement sur la vitesse d'altération des verres puisque, dans l'ensemble, les teneurs mesurées après 6 mois d'exposition à l'abri de la pluie sont proches de celles mesurées après 2 semaines d'exposition à la pluie.

- *Le potassium et le calcium* (Fig.V.14-d) : les teneurs en potassium diminuent régulièrement puis se stabilisent au bout de 9 mois d'exposition. Le calcium se comporte exactement comme le potassium : ses teneurs diminuent régulièrement puis se stabilisent au bout de 9 mois.

- *Le sodium et le magnésium* (Fig.V.14-e) : les teneurs en sodium diminuent rapidement au début de l'exposition puis leur diminution devient faible mais constante. Le comportement du magnésium est comparable à celui du sodium

- *L'aluminium* (Fig.V.14-e) : les teneurs restent stables.

- *Le silicium* (Fig.V.14-f) : les teneurs augmentent rapidement puis se stabilisent (la valeur du premier point semble aberrante).

Pour les verres des séries Mai, seulement deux ensembles de valeurs ont été mesurés : pour les verres Na-K exposés 2 mois et 3 mois. Lorsque l'on compare ces valeurs à celles obtenues pour les verres Na-K exposés à la pluie à partir de novembre, on observe que ces valeurs sont équivalentes à celles obtenues après 6 mois d'exposition à partir de novembre (Cf. Tab. Annexe V.4).

V.3.4 Variations de l'épaisseur de la couche altérée

L'étude par MEAB des sections polies permet de mesurer l'épaisseur de la couche altérée. En effet, la frontière entre la zone altérée et le verre sain est étroite ce qui se manifeste par une limite nette entre les deux domaines lorsqu'on les observe en électrons rétrodiffusés : la zone altérée apparaît plus sombre que le verre sain.

La variation des épaisseurs est résumée sur la figure V.15. Les couches altérées ne sont visibles qu'à partir d'une certaine épaisseur. Ceci explique l'absence de valeur pour les verres Ca-K abrités et lors des premières durées d'exposition pour les autres verres.

On observe une croissance de l'épaisseur de l'altération. L'épaisseur de la couche altérée est plus importante pour les verres exposés à la pluie que pour les verres abrités mais également pour les verres Na-K par rapport aux verres Ca-K.

Lorsque l'on observe plus attentivement la progression de l'altération pour les verres Na-K, elle croît linéairement pour ceux exposés à la pluie ($r^2 = 0,999$) et, peut-être, également selon une loi linéaire ($r^2 = 0,699$) pour ceux qui sont abrités.

L'épaisseur d'altération des verres Na-K de la série de mai est plus importante que celle de ceux de novembre. Ce résultat confirme celui de la composition de cette couche altérée (Cf. V.3.3). La perte de masse observée pour ces verres Na-K exposés à la pluie aux deux périodes est très semblable. Par ailleurs, la prise en eau n'a pas été mesurée sur les verres exposés à la pluie en mai. Tout ceci semble indiquer que les verres Na-K s'altèrent autant en novembre qu'en mai alors que ce n'est pas le cas pour les verres Ca-K.

Les hauteurs des pluies et les moyennes horaires de l'humidité relative mesurée à Paris au cours de la période d'exposition des verres (données Météo-France) donnent quelques explications quant à l'origine de ces différences (Fig. V.16).

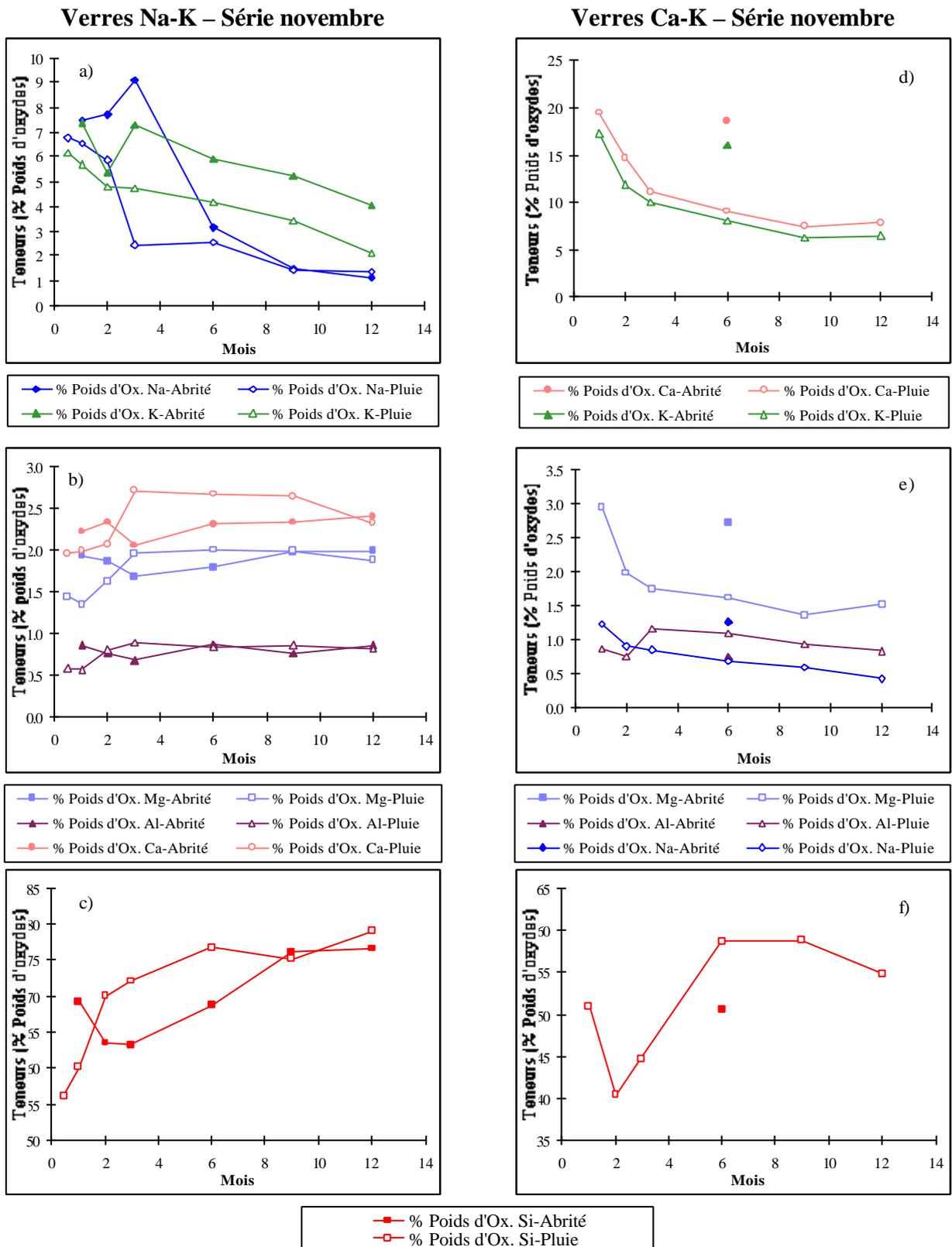


Fig. V.14 : Variation des teneurs en éléments de la couche altérée des verres modèles exposés ou non à la pluie (pourcentage de poids d'oxydes) (analyses par ME) (Verres Na-K : a, b et c, Verres Ca-K : d, e et f)

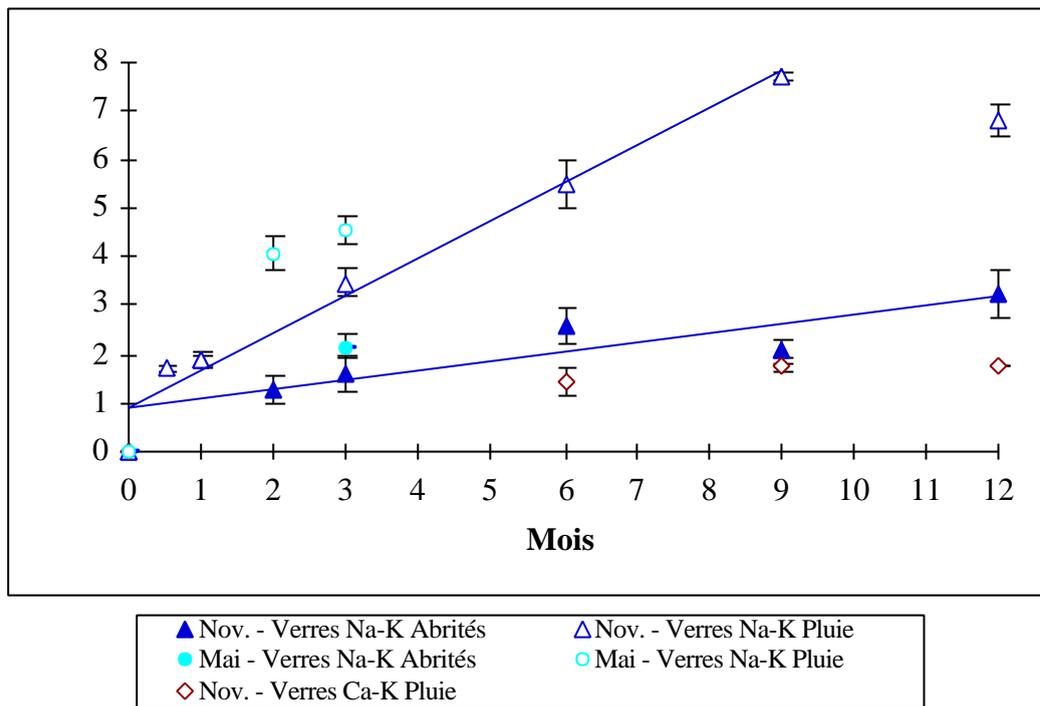


Fig. V.15 : Epaisseurs des couches d'altération des verres Na-K et Ca-K, exposés à la pluie ou à l'abri de la pluie (μm) (Observations sur sections polies par MEAB)

Le cumul des pluies tombées au cours des trois premiers mois sur les verres des séries de novembre et de mai (Tab. V.5) montre que la période de novembre a été plus pluvieuse que celle de mai et que la durée des pluies y a été plus importante.

Durée (mois)	Hauteurs des pluies (mm)					
	0,25	0,5	0,75	1	2	3
Novembre	14,6	57,2	62,8	84,2	165,4	203,6
Mai	1,8	18,8	38,6	58,8	96,2	152,2
Durée (mois)	Durées des pluies (heures)					
	0,25	0,5	0,75	1	2	3
Novembre	21,2	54,8	63,0	93,1	159,9	186,8
Mai	1,0	12,3	17,5	33,8	67,7	90,7

Tab. V.5 : Hauteurs cumulées des pluies (mm) et durées des pluies (heures) mesurées sur le site de la Tour Saint Jacques (hauteurs) et sur le site de Paris-Montsouris (durées) au cours de la campagne d'exposition des verres modèles (Météo-France)

Ces deux facteurs ne sont donc pas les seuls responsables du degré d'altération des verres Na-K. Peut-être est-ce la température, plus élevée en mai ($19,7^{\circ}\text{C}$ en moyenne en mai et $7,3^{\circ}\text{C}$ en novembre) qui accentue le processus d'altération de ces verres.

De même si l'on considère que l'humidité relative est un facteur majeur dans la lixiviation des verres exposés à l'abri de la pluie, on constate qu'elle est moindre en mai qu'en novembre (58,8 % contre 74,6 % respectivement). Ainsi, ce paramètre n'intervient pas seul dans l'altération des verres Na-K et la hausse des températures explique peut-être ici aussi le résultat.

V.3.5 Conclusion

Pour résumer ce qui précède, on peut dire que :

- Au cours de l'exposition, l'altération des verres progresse, et ceci quels que soient le type du verre (Ca-K ou Na-K), son mode d'exposition (à la pluie ou non) ou sa série (Nov. ou Mai).
- Cette altération se présente sous forme d'une couche de verre altérée dont la composition, très différente de celle du verre sain, évolue au cours de l'altération même. Une des principales caractéristiques de la composition de cette couche est qu'elle est enrichie en eau et appauvrie en alcalins.
- La composition chimique du verre influe sur le mode de comportement des éléments. Ceci est particulièrement le cas pour le calcium qui s'appauvrit dans la couche altérée des verres Ca-K et qui s'enrichit dans celle des verres Na-K.
- Le mode d'exposition influe sur le processus d'altération. D'une part, les verres exposés à la pluie s'altèrent plus vite que ceux abrités. D'autre part, certains éléments (Ca, Mg, Si dans les verres Na-K) ont des comportements différents selon le mode d'exposition.
- Les conditions d'altération semblent aussi agressives en novembre et en mai lors du premier mois d'exposition puis plus douces à partir de fin juin pour les verres exposés à l'abri de la pluie. Pour les verres Na-K exposés à la pluie, l'altération semble plus importante en mai alors que cela semble être l'inverse pour les verres Ca-K.

V.4 LES PERTES CATIONIQUES DES VERRES

Nous venons donc de voir comment se comporte la composition chimique des différents verres modèles. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à ce que les verres libèrent dans l'environnement dans lequel ils se trouvent.

V.4.1 Densité des verres modèles

Il n'a pas été possible de mesurer directement la densité des verres modèles.

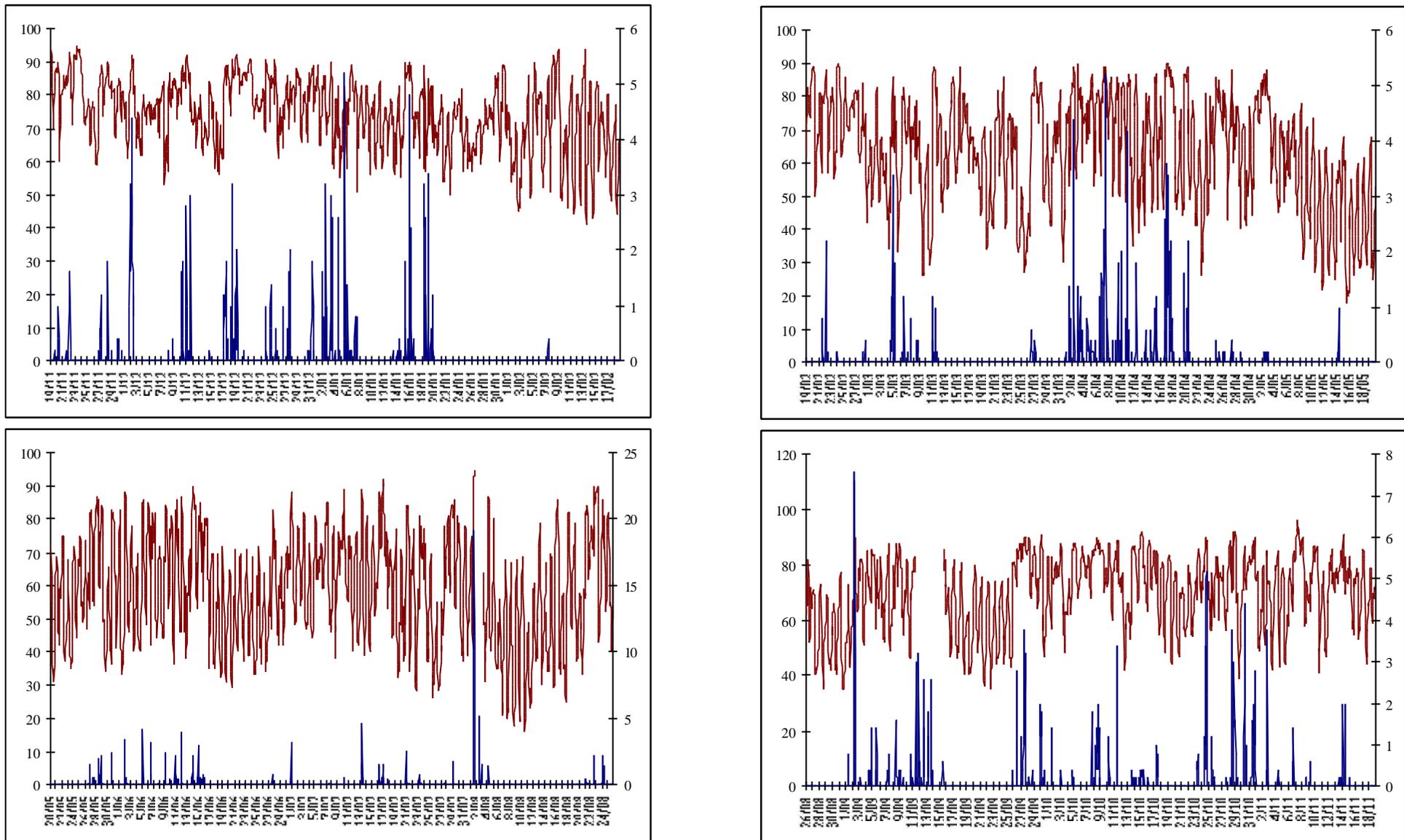


Fig. V.16 : Variation horaire de l'Humidité Relative (%) et de la Hauteur de Pluies (mm) mesurées à la Tour Saint-Jacques, du 19/11/97 au 18/02/98, du 19/02/98 au 19/05/98, du 20/05/98 au 25/08/98 et du 26/08/98 au 18/11/98 (Météo-France)

Pour avoir une estimation de cette dernière, nous avons utilisé deux méthodes de calculs présentées dans Scholze (1991) : la méthode de Huggins et Sun et la méthode de Appen.

Le calcul de densité de Huggins et Sun s'appuie sur des considérations structurales. Le volume V contenant une mole d'oxygène s'obtient par l'équation :

$$V = b_{Si} + \sum N_i c_i \quad (1)$$

Avec N_i , le nombre de moles par mole d'oxygène ($N_i = m/n$ pour $R_m O_n$), b_{Si} , les constantes utilisées dans le modèle pour les teneurs en silice du verre considéré et c_i les coefficients du modèle dépendant de l'oxyde considéré.

L'équation (1) peut être transformée en l'équation suivante (2) :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{100} \sum r_i p_i \quad (2)$$

Avec ρ , la densité du verre, ρ_i , les facteurs de calcul du modèle (dépendant de la teneur en silice) et p_i , les teneurs en poids d'oxyde des éléments.

La classification en fonction des teneurs en silice s'effectue à partir du calcul de N_{Si} (3) :

$$N_{Si} = \frac{(p_{Si} / 60)}{\sum (p_i / M_i) n_i} \quad (3)$$

Avec M_i , la masse molaire de l'oxyde i considéré et n_i , le nombre d'oxygène de l'oxyde.

L'ensemble des valeurs nécessaires sont résumées dans le tableau V.6.

	Huggins et Sun				Appen
	Région de N_{Si}				
	0,270-0,345	0,345-0,400	0,400-0,4375	0,4375-0,500	
Na ₂ O	0,373	0,349	0,324	0,281	11,0
K ₂ O	0,390	0,374	0,357	0,329	34,1
MgO	0,397	0,360	0,322	0,256	12,5
CaO	0,285	0,259	0,231	0,184	14,4
Al ₂ O ₃	0,462	0,418	0,372	0,294	40,4
SiO ₂	0,4063	0,4281	0,4409	0,4542	26,1-27,25*

Tab. V.6 : Coefficients utilisés pour le calcul de la densité utilisés dans les modèles de Huggins et Sun, et de Appen (in Scholze 1991). (* : $\mu_{SiO_2} = 23,75 + 0,035.p_{SiO_2}$ pour $67 = p_{SiO_2} = 100$ et $\mu_{SiO_2} = 26,1$ pour $p_{SiO_2} = 67$)

Dans le cas des verres modèles, les valeurs de N_{Si} sont de 0,357 pour le verre Ca-K et de 0,409 pour le verre Na-K.

On en déduit les valeurs de densités suivantes, pour le verre Ca-K : 2,66 et pour le verre Na-K : 2,50.

Le calcul des densités par la méthode de Appen repose sur l'évaluation du volume molaire. La densité s'obtient par l'équation suivante (4) :

$$r = \bar{M} / MV = \sum M_i p_i / \sum \mu_i p_i \quad (4)$$

Avec les p_i , les teneurs en pourcentage molaire des oxydes considérés, les M_i les masses molaires de ces oxydes et les μ_i , les coefficients du modèle (Tab. V.6).

On en déduit les valeurs de densités suivantes, pour le verre Ca-K : 2,66 et pour le verre Na-K : 2,48.

Par la suite nous utiliserons les valeurs de densité suivantes :

$$\rho(\text{Ca-K}) = 2,66 \text{ et } \rho(\text{Na-K}) = 2,49$$

Ceci est une estimation de la densité des verres modèles utilisés. L'estimation de la densité des couches d'altération est plus délicate. Cooper et Cox (*in* Sterpenich 1998) ont évalué la densité du gel de silice à 38% de la densité du verre initial pour des verres potassique altérables.

V.4.2 Quantité de cations libérée par les verres

Au cours de l'altération, les verres perdent une certaine quantité de leurs éléments (lixiviation). A partir de l'épaisseur de la couche altérée (Cf. Tab. Annexe V.5), de l'estimation des densités des verres sains et altérés (Cf. V.4.1), et de la composition chimique de ces deux zones (Cf. V.1.1, Tab. V.1 et V.4, Tab. Annexe V.4), il est possible d'estimer la quantité d'éléments perdue par les verres au cours de l'altération.

Plusieurs hypothèses sont nécessaires. Tout d'abord, on admet que l'épaisseur totale du verre reste inchangée, c'est-à-dire que le verre ne s'est pas dissous au cours de l'altération. On admet également que la composition chimique de la couche d'altération est constante et homogène sur toute son épaisseur. La densité de la couche altérée est prise égale à 0,38 fois celle du verre sain (*in* Sterpenich 1998).

On s'intéresse plus particulièrement aux pertes en sodium et potassium pour les verres Na-K et en calcium et potassium pour les verres Ca-K.

La quantité de l'oxyde i perdue (en mg) se calcule à l'aide de l'équation suivante (en considérant le volume $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 10^{-1}$) :

$$Q_i = 0,1 \cdot e \cdot r \cdot (x_{0_i} - 0,38 \cdot x_{t_i}) \quad (5)$$

Avec ρ , la densité du verre sain, e , l'épaisseur de la couche altérée en μm , x_0 et x_t , les fractions massiques de l'oxyde i aux instants $t = 0$ et t .

Les quantités libérées (Tab. Annexe V.6) sont représentées Fig. V.17.

Lorsque l'on considère la perte en sodium et en potassium pour les verres Na-K exposés à la pluie, les quantités perdues suivent une loi linéaire ($r^2 = 0,998$ pour le sodium et $r^2 = 0,999$ pour le potassium) à partir d'un mois d'exposition et jusqu'à 6 mois d'exposition, puis la perte diminue. Dans le cas des verres Na-K abrités, la corrélation est moins nette ($r^2 = 0,766$ pour le sodium et $r^2 = 0,769$ pour le potassium), mais le comportement semble tout de même linéaire après 2 mois d'exposition.

Pour ce qui est des verres Ca-K exposés à la pluie, les pertes semblent suivre également une loi linéaire.

Le comportement linéaire doit être corrélé à l'action de la pluie et à la formation de microfractures en surface des verres exposés.

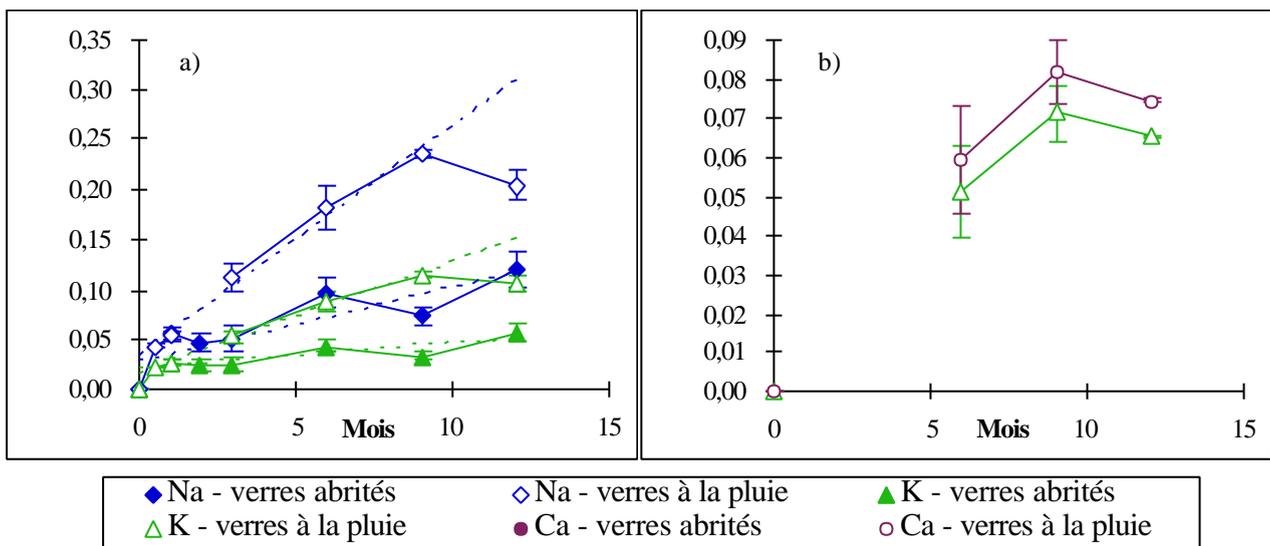


Fig. V.17 : Quantité cumulée d'oxydes lixiviés, a) : de sodium et de potassium pour les verres Na-K de la série de novembre (en mg/g) et b) : de potassium et de calcium pour les verres Ca-K de la série de novembre (en mg/g)

Pour comparer les pertes en cations modificateurs principaux avec les variations de masse des verres exposés à la pluie (Fig. V.1), on additionne les pertes en Na + K pour les verres Na-K et les pertes en K + Ca pour les verres Ca-K et on tient compte de la surface des plaquettes de verres (12 cm^2).

D'après les résultats représentés Fig. V.18, on constate que les pertes de masses sont toujours supérieures aux pertes estimées. Les résultats sont tout de même assez proches pour les verres Na-K (Fig. V.18-a et -b), par contre, la seule perte des cations ne semble pas pouvoir expliquer la perte de masse observée pour les verres Ca-K (Fig. V.18-c).

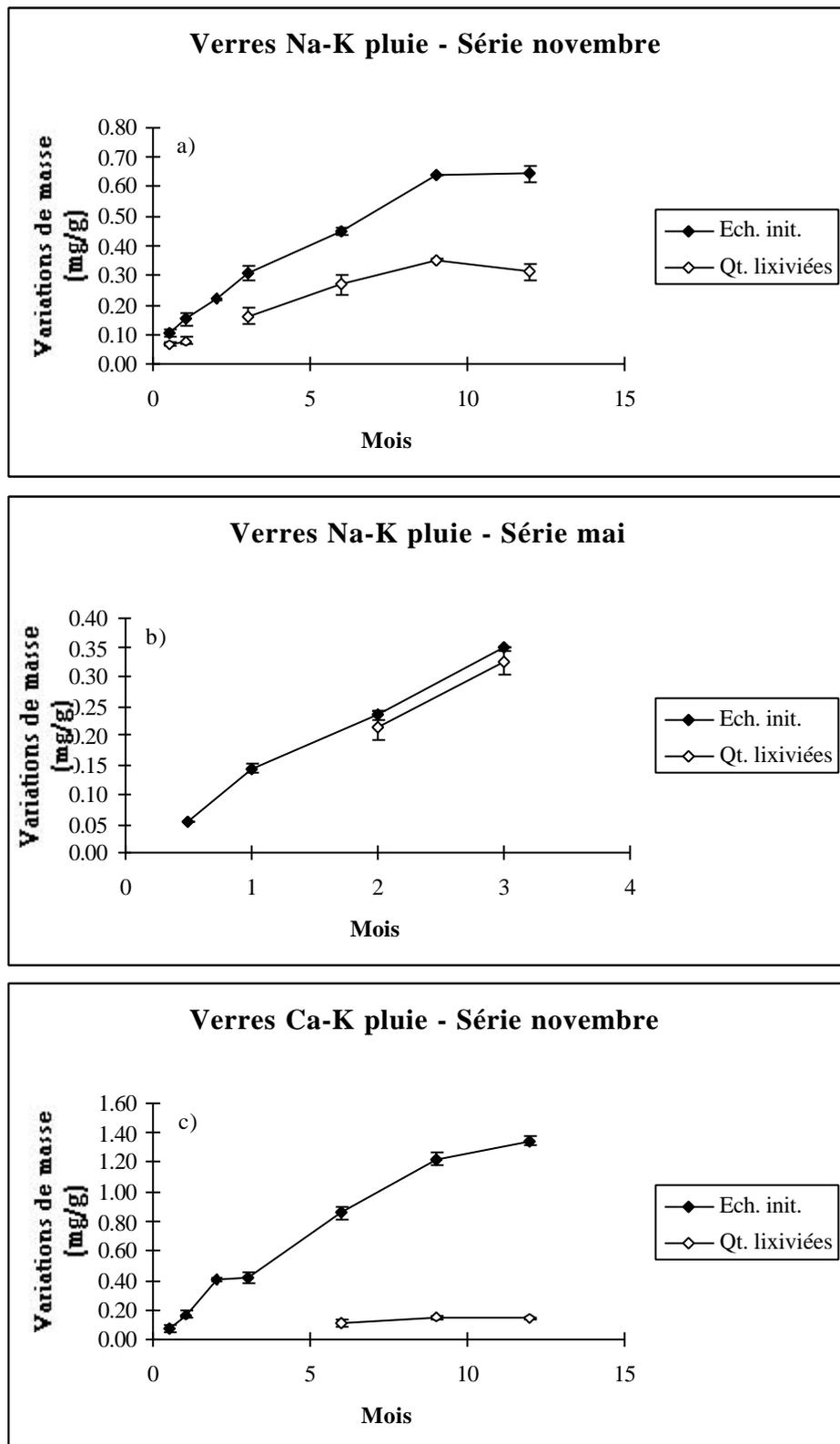


Fig. V.18 : Variation relative des quantités lixiviées (Na + K pour les verres Na-K et Ca + K pour les verres Ca-K) et perte de masse des verres Na-K exposés à la pluie en novembre (a) et en mai (b), et des verres Ca-K exposés à la pluie en novembre (c)

Les différences observées peuvent être dues à plusieurs facteurs. D'une part, on n'a pris en considération que la perte de deux cations. D'autre part, la perte de masse concerne l'ensemble de l'éprouvette or nous n'avons pris en considération que la face supérieure. Il est fort probable que la face inférieure soit également altérée. De plus nous avons supposé que le verre ne se dissolvait pas, ce qui fait que nous avons pu sous-estimer l'épaisseur de la couche altérée, particulièrement dans le cas des verres Ca-K où, en fait, l'épaisseur de la couche est assez faible en comparaison de celle des verres Na-K (Cf. Tab. Annexe V.5). Enfin, on observe l'apparition de fractures (Cf. V.4.4) pouvant aboutir à la desquamation d'une fraction de la surface ce qui accentue la perte de masse de l'échantillon.

V.4.3 Faciès de la couche d'altération observée par MEAB

L'évolution de la morphologie de la surface des verres exposés a été suivie par MEAB.

Dans cette partie nous ne nous intéressons qu'à l'évolution de la morphologie de la surface de la matrice vitreuse et non aux dépôts ou aux cristallisations de surface qui seront traités aux chapitres VI et VII.

Les verres «neufs » présentent une surface unie, lisse, sans aspérité (on observe parfois des rayures qui proviennent du processus de fabrication des verres).

La principale modification de la surface est l'apparition de fractures. Celles-ci apparaissent au bout de temps d'exposition plus ou moins longs selon la composition du verre, son mode et sa période d'exposition (Ph. V.1 à V.6).

Les premières fractures apparaissent sur les verres Na-K exposés à la pluie (après seulement deux semaines pour les deux séries de verres), puis sur les verres Na-K de la série nov. abrités de la pluie (à partir de 2 mois), et enfin sur les verres Ca-K de la série de nov. exposés à la pluie (après 3 mois d'exposition) (Ph. V.1 et V.6). La répartition des fractures est irrégulière sur les verres Na-K abrités. Les autres verres (Na-K de la série mai abrités de la pluie, Ca-K de la série mai exposés à la pluie, Ca-K des deux séries abrités de la pluie) ne présentent pas l'apparition de fractures, mais les verres de la série de mai n'ont été exposés que trois mois. Le développement des fractures provoque un soulèvement de fragments de la surface ce qui peut entraîner une perte de matière (verres Na-K de la série mai après 2 mois d'exposition à la pluie et de la série nov. après 9 mois d'exposition à la pluie) (Ph. V.2 et V.3).

On observe parfois l'apparition d'une pellicule de surface qui se détache sur des verres Na-K ou Ca-K, abrités ou non de la pluie (Ph. V.4 et V.5).

V.4.4 Conclusion

Les résultats précédents permettent de préciser le processus d'altération des verres modèles, particulièrement dans le cas où ils sont exposés à la pluie.

La couche altérée progresse au sein du verre au cours de l'exposition. L'étendue et la vitesse de cette progression dépendent de la nature du verre et de son mode d'exposition. Les verres Na-K possèdent une couche plus importante que les verres Ca-K. Le développement de la zone altérée est plus important dans le cas des verres exposés à la pluie. La progression de cette couche est plutôt linéaire.

La perte des principaux cations modificateurs s'effectue linéairement dans le cas des verres Na-K (que les verres soient exposés ou non à la pluie). La perte est plus importante pour les verres exposés à la pluie (en corrélation avec l'épaisseur d'altération).

D'une façon générale, après un certain degré d'altération, la couche altérée se fracture, comme cela a déjà été remarqué par ailleurs pour des verres altérables soumis à la pluie (Römich 1998, Römich *et al.* 1998).

V.5 CONCLUSION

Les verres modèles utilisés sont des verres extrêmement altérables, du fait surtout de leurs fortes teneurs en cations modificateurs.

L'altération se caractérise par la formation d'une couche altérée, riche en eau et appauvrie en cations modificateurs. Les différents éléments du verre ont des comportements contrastés au sein de cette couche, certains sont appauvris par rapport au verre sain, d'autres enrichis, d'autres enfin ne subissent aucune modification. La composition de cette couche évolue dans le temps parallèlement à sa progression dans le verre. Le comportement des éléments peut dépendre de la composition du verre et de son mode d'exposition.

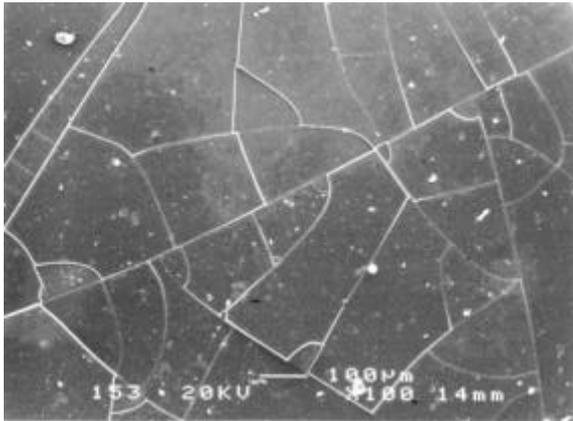
La vitesse de formation et la croissance de cette couche dépendent de la nature du verre (riche en Na et K ou en Ca et K), du mode d'exposition (à la pluie ou non) et de la période d'exposition (à partir de novembre ou de mai). Cette couche se forme plus rapidement dans le cas des verres Na-K, où elle y progresse plus rapidement également. Sa formation est accélérée dans le cas des verres exposés à la pluie. Elle se développe plus lentement pour les verres Ca-K exposés à partir de mai mais on observe l'inverse pour les verres Na-K. L'augmentation de l'altération en hiver a été soulignée par ailleurs (Römich *et al.* 1998).

Dans le cas des verres exposés à la pluie, il semble que les verres Ca-K s'altèrent moins vite que les verres Na-K puisqu'ils présentent une plus faible épaisseur d'altération (ainsi qu'une prise en eau moindre et une perte en cations modificateurs principaux moindre également). Pourtant leur variation de masse est plus importante. Ceci peut indiquer un mode d'altération, légèrement différent de celui des verres Na-K, où le processus de dissolution du verre tient une place plus importante que le phénomène de lixiviation. Une des raisons peut être leur très forte teneur en cations modificateurs (presque 40% en poids d'oxyde), d'où une structure du réseau altéré très lacunaire et peu résistante.

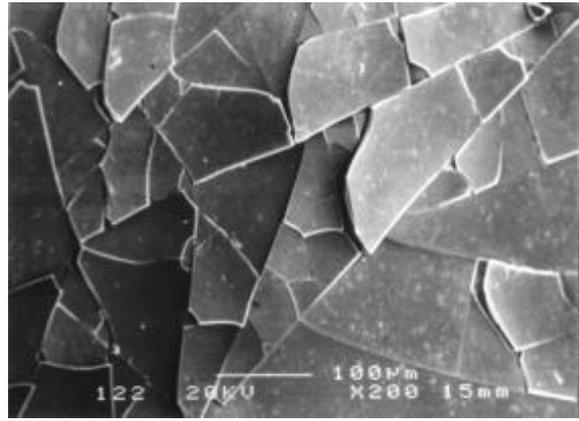
L'influence du mode d'exposition et de la période d'exposition sur le degré d'altération des verres modèles souligne l'importance fondamentale du rôle de l'environnement dans le processus d'altération.

On a pu voir que si la pluie joue un rôle essentiel dans le processus d'altération, les verres abrités s'altèrent également.

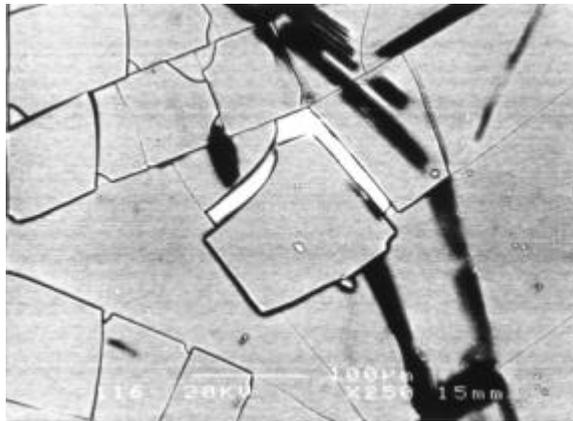
Dans le chapitre qui suit, nous allons étudier plus précisément les facteurs environnementaux parisiens qui sont intervenus dans le processus d'altération des verres modèles.



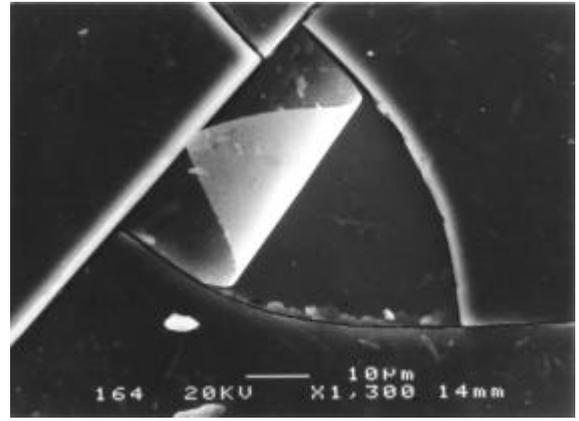
Ph. V.1 : Fractures en surface d'un verre Na-K de la série nov. exposé 6 mois à la pluie.
(MEAB - électrons secondaires - x100)



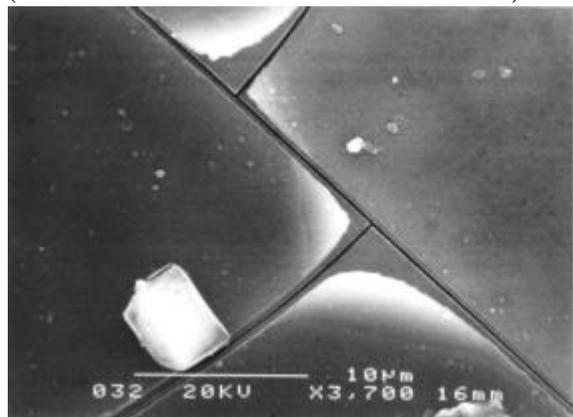
Ph. V.2 : Soulèvement de fragments en surface d'un verre Na-K de la série mai exposé 2 mois à la pluie.
(MEAB - électrons secondaires - x200)



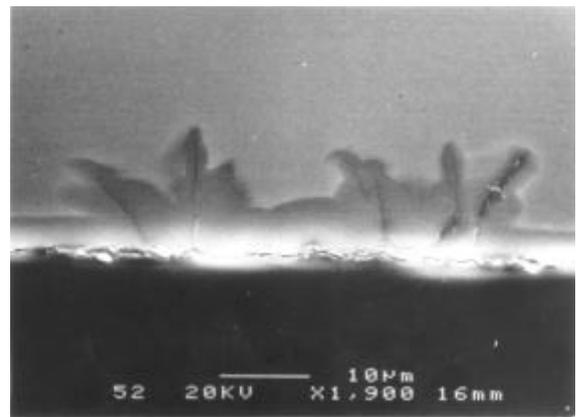
Ph. V.3 : Desquamation d'un fragment en surface d'un verre Na-K de la série mai exposé 2 mois à la pluie.
(MEAB - électrons rétrodiffusés - x250)



Ph. V.4 : Pellicule en surface d'un verre Na-K de la série nov. exposé 9 mois à la pluie.
(MEAB - électrons secondaires - x1300)



Ph. V.5 : Pellicule en surface d'un verre Na-K de la série nov. exposé 12 mois à l'abri de la pluie.
(MEAB - électrons secondaires - x3700)



Ph. V.6 : Vue en section de fractures coalesçant sur un verre Ca-K de la série nov. exposé 9 mois à la pluie.
(MEAB - électrons secondaires - x1900)

