

Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique : mécanismes, cinétiques, caractérisations

Léa Brunswic^{1,*}, Frédéric Angeli¹, Patricia Hee², Peggy Georges³, et Stéphane Gin¹

¹ CEA, DES, ISEC, DE2D, SEVT, LCLT, University of Montpellier, Marcoule, France

² Cerfav, Rue de la Liberté, 54112 Vannes-le-Châtel, France

³ Corning European Technology Center, 7 Bis Avenue de Valvins, 77210 Avon, France

Reçu le 28 août 2021 / Accepté le 31 mars 2022

Résumé. Les articles en verre ont intégré depuis quelques siècles un ensemble très vaste d’objets qui composent aujourd’hui notre quotidien. Leur comportement au contact de solutions aqueuses ou d’atmosphères humides a été étudié par le biais de nombreuses recherches pour des domaines d’application très variés, allant des verres de conditionnement dans le domaine nucléaire aux verres utilisés dans les arts de la table, la cosmétique, les produits pharmaceutiques, l’optique, le médical ou encore le patrimoine. Cet état de l’art décrit les principales étapes et mécanismes d’altération ainsi que leurs conséquences sur l’évolution des propriétés du matériau au cours de son vieillissement. L’influence des principaux paramètres intrinsèques (composition chimique et structure vitreuse) et environnementaux (composition du milieu, pH, température, humidité relative) sur la cinétique d’altération est présentée. Enfin, les tests normalisés permettant de quantifier l’altération sont répertoriés ainsi que les techniques de caractérisation adéquates à l’analyse des couches d’altération.

Mots clés : altération aqueuse / altération atmosphérique / verre industriel / durabilité chimique / test normalisé

Abstract. Alteration of industrial glasses in aqueous and atmospheric media: mechanisms, kinetics and characterization techniques. For centuries, glass items have been integrated to a vast panel of objects now constitutive of our daily lives. Their behaviour in contact with aqueous solutions or humid atmospheres has been studied through numerous research works for various applications, from confinement glasses for nuclear waste to tableware, cosmetics packaging, pharmaceutical products, optics, bioactive glasses used clinically or heritage glasses. This state of the art describes the main steps and mechanisms of alteration as well as the evolution of the material’s properties along the ageing process. The influence of the main intrinsic parameters (chemical composition and vitreous structure of the glass) and the environmental parameters (medium composition, pH, temperature, relative humidity) on the alteration kinetics are presented. Finally, the standard tests allowing for the quantification of alteration are listed as well as the suitable techniques of characterization for the analysis of alteration layers.

Keywords: aqueous alteration / atmospheric alteration / commercial glass / chemical durability / standard tests

Le verre est un matériau essentiel de notre quotidien, tant du point de vue domestique qu’industriel. Sa production hexagonale, plus de dix mille tonnes par jour [1], recouvre des usages variés et la nécessité d’une industrie solide éclairée par la recherche scientifique. Le verre a la particularité d’être régénérable à l’infini et 100 % du calcin disponible en France est réintroduit dans le cycle de production [1]. Le verre est destiné à durer et les effets du

temps sur ce matériau doivent être de mieux en mieux compris pour assurer le maintien des différents éléments au sein de sa structure. La durabilité des verres de conditionnement des déchets nucléaires de haute activité, pour lesquels un stockage en formation géologique profonde est envisagé [2], est étudiée depuis une quarantaine d’années, fournissant un riche corpus à l’étude de l’altération aqueuse des verres. Plus récemment se sont développées les études portant sur l’altération atmosphérique. Concernant les verres présents dans notre quotidien

* email : lea.brunswic@cea.fr

Tableau 1. Exemples de compositions chimiques et principales applications des grandes catégories de verre d’usages courants. Les domaines de compositions sont donnés en pourcentage massique d’oxyde (wt%). Seuls les éléments majeurs sont indiqués.

Catégorie	Oxydes principaux	Domaine (wt%)	Applications
Sodocalcique	SiO ₂	65–85	Flaconnage/Vitrages/Bouteilles/Vaisselle domestique
	Na ₂ O	10–25	
	CaO	5–15	
Borosilicate	SiO ₂	70–85	Verrerie de laboratoire/Verrerie culinaire/Verrerie pharmaceutique
	B ₂ O ₃	8–15	
	Na ₂ O	4–10	
Opale	SiO ₂	70–75	Vaisselle domestique
	Na ₂ O	10–15	
	CaO	1–5	
	F ₂	4–6	
Verre au plomb	SiO ₂	20–60	Verrerie d’art/Flaconnage de luxe/Radioprotection
	PbO	24–70	
	K ₂ O	1–18	
Cristallin au baryum	SiO ₂	70–75	Vaisselle domestique (écrans de tubes cathodiques)
	Na ₂ O	5–15	
	CaO	5–15	
	BaO	2–10	

(alimentaire, écrans, fenêtres, luminaires, optiques...), l’innocuité de ces articles, pour certains contenant des produits comestibles, dont l’usage peut être fréquent et répété, parfois pendant des années, doit être démontrée d’un point de vue toxicologique (et en particulier vis-à-vis des métaux qu’ils peuvent contenir). Depuis une quinzaine d’années, des cadres légaux s’appliquent à proposer une régulation des produits verriers sur le marché européen.

Du point de vue des sciences des matériaux, le verre d’oxydes est un solide dénué d’ordre au-delà du nanomètre, obtenu après qu’un liquide visqueux a subi une transition vitreuse au cours de son refroidissement. La composition chimique du verre et les conditions thermiques dans lesquelles l’état vitreux est atteint confèrent à ce matériau des propriétés physiques et chimiques particulières dont dépendent sa durabilité. La structure tridimensionnelle du verre peut être représentée au niveau atomique comme un réseau d’ions connectés par des liaisons chimiques, on parle de réseau vitreux. Celui-ci présente des motifs structuraux identiques à ceux de cristaux mais pas d’ordre à longue distance, du fait de la large distribution des angles reliant les entités de base entre elles. Certains éléments peuvent former, avec des atomes d’oxygène, des verres à eux seuls et sont dénommés cations formateurs, c’est le cas par exemple du silicium, du bore ou du phosphore. On y adjoint néanmoins des cations dits modificateurs qui ont pour effet d’abaisser la température de fusion du mélange vitrifiable, comme fondants, mais permettent également de réduire sa viscosité dans les verres silicatés, et donc d’élargir la fenêtre d’élaboration du verre. Ces éléments, généralement de la famille des alcalins (Na, K, Li) ou des alcalino-terreux (Ca,

Mg, Ba), s’insèrent dans le réseau des formateurs en introduisant des oxygènes non-pontants. Certains éléments sont dits intermédiaires et peuvent jouer le rôle de formateurs ou de modificateurs selon la composition du verre, c’est par exemple le cas de Al, Zr, Mg, Zn, Be, Ti, Pb.

On distingue différentes familles de verre en fonction des usages auxquels l’objet final est destiné. Cette diversité se traduit par une large gamme de compositions dont les plus courantes, parmi la famille des verres d’oxydes silicatés, sont présentées dans le [tableau 1](#) (où seuls les usages domestiques et industriels ont été décrits). Par convention, les compositions sont présentées sous forme d’oxydes, ce qui ne correspond pas à la forme finale sous laquelle se trouvent les éléments dans le verre. Le verre sodocalcique est de loin le plus répandu, il représente plus de 80 % de la production française et sert notamment de base à l’élaboration d’autres verres. Les verres opales sont par exemple obtenus par l’ajout de fluorures qui induisent la cristallisation de fluorosilicates dans le verre, lui conférant son opacité. Les objets en borosilicate se distinguent ici par leur utilisation aussi bien par l’industrie alimentaire que l’industrie pharmaceutique, notamment pour sa durabilité chimique ou sa résistance aux chocs thermiques. En plus d’être une industrie, la verrerie est aussi un art, perpétué aujourd’hui par le travail du cristal, un verre auquel l’ajout de plomb donne des propriétés thermoplastiques et un éclat permettant la réalisation de pièces d’exception. Le cristallin au baryum est également de plus en plus utilisé par l’industrie agroalimentaire comme alternative aux verres riches en métaux lourds. Des

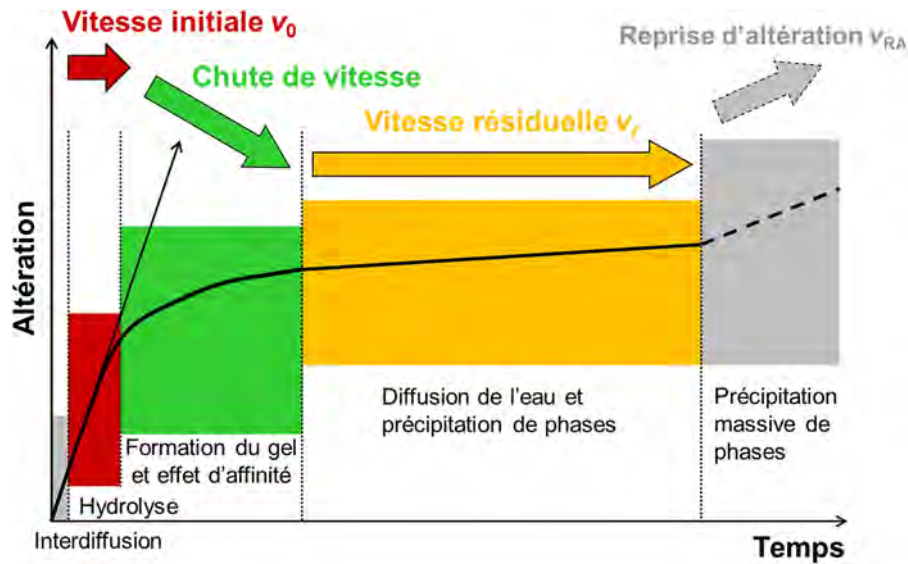


Fig. 1. Régimes d'altération des verres silicatés en solution aqueuse et principaux régimes cinétiques associés (d'après Gin et al. [3]).

plus accessibles aux plus luxueux, tous ces verres ont aujourd'hui une place dans notre patrimoine. Leur durabilité est donc un enjeu crucial des études sur le verre.

Une composition est élaborée en fonction d'un cahier des charges répondant à un besoin et un marché précis. Suivant les conditions d'utilisation du produit, ce dernier peut être soumis à une altération au contact d'un liquide ou d'une atmosphère, ce qui peut affecter sa durabilité chimique en provoquant au relâchement de certains éléments et conduire à une dégradation de son état de surface.

Cet article relatif à l'altération des verres industriels en phases aqueuse et atmosphérique débute par une description générale du processus d'altération aqueuse avec d'abord un exposé chronologique des **étapes d'altération** puis la présentation des **mécanismes** en jeu au cours de ces différentes étapes et une description des **conséquences de l'altération**. Puis sont abordées les **données cinétiques** régissant les mécanismes d'altération ainsi que **l'influence des conditions d'altération** sur la cinétique de relâchement des éléments chimique du verre. Dans un second temps sont exposées les spécificités de **l'altération en milieu atmosphérique**. Enfin, la dernière partie décrit les outils expérimentaux utiles à l'étude de l'altération des verres avec la description des **tests d'altération** pratiqués en laboratoire ainsi qu'un panorama des **techniques analytiques** et leurs apports à la compréhension de l'altération des verres industriels.

1 Processus d'altération des verres industriels en milieu aqueux

1.1 Étapes de l'altération

L'altération d'un verre se définit comme une succession de mécanismes conduisant à la transformation du verre initial en d'autres phases thermodynamiquement plus stables, à distinguer de la dissolution du verre qui vise uniquement à la mise en solution des éléments constitutifs du verre. Ces

étapes sont communes à tous les types de verres et définies chronologiquement [4]. Cependant les caractéristiques de chacune dépendent de la composition précise du verre et des conditions expérimentales d'altération, comme décrit dans la partie « Cinétiques et paramètres de l'altération aqueuse ». L'altération peut être quantifiée à travers sa vitesse, soit la quantité d'éléments constitutifs d'un verre se détachant du solide au cours du temps. C'est d'ailleurs l'évolution de la vitesse d'altération qui caractérise les différents régimes présentés ci-dessous.

Afin de présenter une vue d'ensemble du phénomène d'altération en milieu aqueux, celui-ci a été divisé en trois étapes successives ou régimes, caractérisées par des cinétiques et des mécanismes prédominants différents décrits plus précisément dans les parties « Mécanismes d'altération » et « Conséquences de l'altération ».

1.1.1 Régime de vitesse initiale

De courte durée en système fermé (sans renouvellement de solution), le régime de vitesse initiale correspond aux premiers instants pendant lesquels le verre est en contact avec la solution d'altération, aussi appelée solution lixivante, puisqu'elle provoque le départ rapide en solution d'éléments constitutifs du verre. La lixiviation des éléments du verre a pour conséquence la modification de la composition des deux milieux en présence : le verre et la solution. Cette étape correspond généralement à la vitesse d'altération maximale pour une solution, un pH, une température et un verre donnés, comme schématisé par la droite passant par l'origine sur la figure 1.

1.1.2 Régime de chute de vitesse

Au cours de cette phase, la vitesse de relâchement des éléments du verre en solution augmente plus lentement que dans la phase précédente. Pour autant les concentrations en éléments du verre en solution continuent d'augmenter, ainsi que l'altération comme représenté en

vert sur la [figure 1](#). Les modifications chimiques induites par le départ d'éléments du verre ainsi que la pénétration d'éléments de la solution dans le verre, conduisent au changement de la nature, et donc des propriétés, de la couche superficielle de verre altéré. Une pellicule d'altération se développe et joue un rôle passivant vis-à-vis de certains mécanismes d'altération, ce qui explique une chute de la vitesse d'altération. Ce rôle vient compléter l'interprétation, longtemps exclusive, d'un équilibre thermodynamique entre verre et solution atteint lors de cette étape. La durée de cette phase dépend de la composition du verre ainsi que des conditions d'altération [5].

Le régime de chute de vitesse est aussi parfois dénommé régime de transition puisqu'il s'agit d'une phase intermédiaire entre le régime initial et le régime résiduel.

1.1.3 Régime de vitesse résiduelle

Le régime de vitesse résiduelle est atteint en milieu pas ou peu renouvelé lorsque les quantités d'éléments du verre relâchés en solution sont stables et la vitesse d'altération ne varie plus ou peu, elle est alors minimale. Il résulte d'un état stationnaire entre les différents mécanismes d'altération caractérisé par des quantités quasi constantes de silicium en solution: la solution est alors dite saturée. Cette étape peut se maintenir jusqu'à l'altération complète du verre, ce qui est montré en jaune sur la [figure 1](#). En fonction des conditions de pH et des concentrations d'éléments en solution, des composés cristallisés peuvent précipiter en solution ou bien à la surface du verre, ce sont des phases secondaires. Une précipitation massive de certaines de ces phases secondaires peut induire une reprise d'altération, marquée par une nouvelle augmentation de la vitesse d'altération. Ce phénomène particulier est surtout observé dans certaines conditions de pH très basique et ne sera pas traité dans le cadre de cet article.

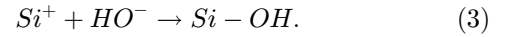
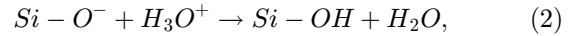
1.2 Mécanismes d'altération

Le processus d'altération peut être décomposé en une somme de mécanismes ayant lieu de manière concomitante et/ou successive [6]. Pour plus de clarté, les mécanismes sont décrits ci-dessous séparément mais peuvent entrer en jeu simultanément et de manière interdépendante [7]. Plusieurs mécanismes de l'altération du verre ont été proposés et celui décrit ci-dessous, dit modèle de dissolution incongruente, est le plus largement cité et admis [7–10]. On parle de dissolution incongruente lorsque les cinétiques de relâchement de chaque élément du verre sont différentes. À l'inverse, une dissolution congruente se caractérise par une seule cinétique de relâchement, commune à tous les éléments du verre.

1.2.1 Hydratation

L'hydratation du verre intervient de façon extrêmement superficielle dès qu'il est en contact avec la vapeur d'eau de l'atmosphère. La pénétration d'eau moléculaire dans le verre lorsque celui-ci est immergé dans une solution aqueuse en modifie la partie la plus externe. En extrême

surface, on observe la formation de fonctions silanols (Si-OH) selon les réactions présentées (1)–(3) sur lesquelles se physisorbent des molécules d'eau [11].

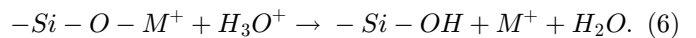
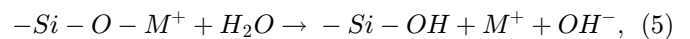
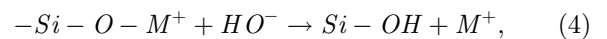


Passé ce premier plan d'atomes, l'hydratation du verre peut résulter de deux mécanismes distincts : la diffusion moléculaire et l'hydrolyse des liaisons entre un oxygène et un cation modificateur (O-M) [7], selon le même principe que la formation des silanols en surface. La diffusion moléculaire de l'eau à l'intérieur du verre s'effectue via les interstices du réseau vitreux [7] et dépend donc des contraintes stériques imposées par la structure de celui-ci. L'épaisseur de verre affectée par les mécanismes d'hydratation est généralement assez faible à pH neutre et basique, de l'ordre de quelques nanomètres, et se trouve intrinsèquement liée aux mécanismes d'interdiffusion.

1.2.2 Interdiffusion

L'interdiffusion est définie comme l'échange entre un proton de la solution, apporté via les mécanismes d'hydratation par exemple, et un cation modificateur du verre [8]. Chacune des espèces diffuse ensuite dans son milieu (matrice vitreuse, pellicule d'altération, solution), c'est-à-dire migre depuis une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration. Lorsque ce phénomène est suivi d'une réorganisation du réseau vitreux, on parle de diffusion réactive [5]. Le relâchement préférentiel des éléments mobiles du verre, les cations modificateurs, par des échanges ioniques avec des protons de la solution d'altération aboutit à la formation d'une couche de verre hydraté, dont l'épaisseur peut grandement varier en fonction des paramètres décrits dans la partie « Cinétiques et paramètres de l'altération aqueuse ». La lixiviation de certains éléments du verre, les cations modificateurs, au cours de l'interdiffusion est à l'origine du caractère non-congruent de l'altération d'un verre.

Les équations liées à la réaction chimique d'échange ionique (4)–(6) sont données pour les différentes espèces réactives de l'eau.



Le bilan des échanges ioniques induit une hausse du pH liée à la consommation de protons de la solution et à la formation d'ions hydroxydes catalysant le mécanisme d'hydrolyse du réseau vitreux [12] présenté au paragraphe suivant.

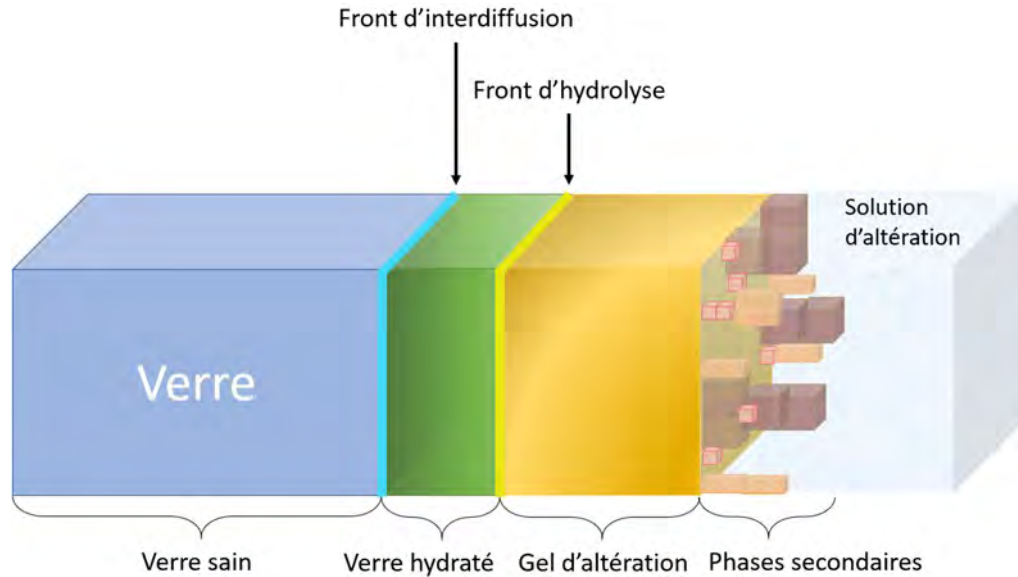
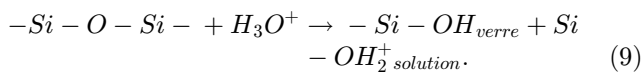
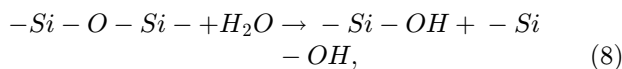
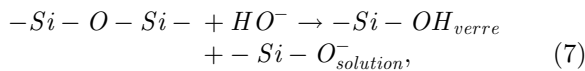


Fig. 2. Représentation schématique des phases résultant de l'altération du verre en milieu aqueux. Les phases secondaires pouvant être de natures variées, elles sont arbitrairement représentées par 3 sortes de pictogrammes différents.

1.2.3 Hydrolyse du réseau vitreux

L'hydrolyse du réseau vitreux correspond à la dissolution du verre par rupture des liaisons formatrices du réseau, dites liaisons pontantes (Si–O–Si, Si–O–Al, Si–O–B...). Les équations d'attaque nucléophile sur les liaisons Si–O–Si en milieu basique (7), neutre ou acide (9) sont données ci-dessous.



La dissolution du réseau vitreux par isolation des unités silicatés formatrices de la structure est une réaction favorable énergétiquement en milieu acide, bien que nettement moins qu'en milieu basique [13,14] où l'hydrolyse affecte davantage le réseau vitreux qui perd en connectivité. Il s'agit donc d'un processus de dissolution de la matrice vitreuse.

Les réactions (7) à (9) sont partiellement réversibles, menant alors à la condensation d'eau moléculaire in situ et à la reformation de liaisons pontantes siloxanes. Ces molécules d'eau peuvent s'accumuler dans les porosités du matériau ou potentiellement à nouveau servir à une réaction d'hydrolyse [15]. Il s'opère un équilibre entre hydrolyse du réseau vitreux et recondensation d'eau moléculaire. On peut alors observer un phénomène de repolymérisation, soit une restructuration partielle du réseau de silice. En revanche, les liaisons Si–O–B, elles aussi

formatrices du réseau, sont hydrolysées par l'intermédiaire d'attaques nucléophile ou électrophile selon le pH de la solution [16] et le sont de manière irréversible, sans recondensation possible des liaisons Si–O–B [17]. Cette phase de l'altération reflète la stabilité intrinsèque de la matrice et se trouve donc favorisée par une faible polymérisation du réseau.

1.3 Conséquences de l'altération

Les mécanismes décrits jusqu'ici sont utiles pour décomposer à l'échelle moléculaire, voire atomique, l'altération du verre. Toutefois au niveau microscopique ou même macroscopique les conséquences de ces mécanismes d'altération peuvent être visibles. La partie suivante présente l'anatomie des couches d'altération issues de l'observation expérimentale. Habituellement on distingue trois couches différentes de la plus externe à la plus interne : les phases secondaires, le gel d'altération et le verre hydraté, schématisés sur la figure 2.

1.3.1 Pellicule d'altération

La pellicule d'altération correspond à toute la partie du verre qui a subi des modifications lors de l'altération et n'est plus strictement équivalente au matériau d'origine. Elle se décompose en verre hydraté et gel d'altération mais la nomenclature exacte de ces deux dernières fait débat dans la littérature. Ici sont définis comme verre hydraté : le verre appauvri en cations modificateurs et enrichi en protons ; et gel d'altération : la couche d'altération en contact avec le verre hydraté sur sa face interne et la solution sur sa face externe. La distinction entre ces différentes couches peut s'avérer nettement moins nette dans la réalité.

1.3.1.1 Verre hydraté

La structure du verre y est majoritairement conservée, d'où le maintien de l'appellation « verre », cependant sa composition et ses propriétés sont modifiées. Le verre hydraté résulte du mécanisme d'interdiffusion et ses propriétés (épaisseur, porosité) déterminent les paramètres de diffusion de chaque espèce dans la couche hydratée. Le verre hydraté joue alors un rôle de barrière diffusive vis-à-vis du verre sain, en ralentissant ses échanges avec la solution d'altération. Bien que très fine, cette zone de transition difficile à observer peut être caractérisée aujourd'hui par des profils ToF-SIMS (*Time of Flight – Secondary Ions Mass Spectrometry*) ou ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) montrant l'opposition et la réciprocity des gradients de répartition entre les espèces du verre qui diffusent vers la solution d'une part et les espèces hydrogénées qui diffusent dans le verre d'autre part [18]. La jonction entre verre sain et verre hydraté est appelée front d'interdiffusion, en bleu sur la [figure 2](#) et progresse vers la gauche sur la figure avec l'accroissement de la cinétique d'interdiffusion. Sur sa face externe le verre hydraté est bordé par le front d'hydrolyse, représenté en jaune sur la [figure 2](#), marquant le passage au gel d'altération.

1.3.1.2 Gel d'altération

Issu des mécanismes d'hydrolyse et recondensation partielle des cations formateurs du réseau vitreux (majoritairement le silicium), le gel résulte d'un équilibre local atteint en solution entre dépolymérisation et repolymérisation (Éqs. (7) à (9) partiellement réversibles). Il est majoritairement composé des formateurs (et le cas échéant de leurs cations compensateurs de charge), les autres espèces ayant été en partie lixiviées lors des mécanismes d'interdiffusion. La rupture puis la précipitation d'une partie des liaisons pontantes du réseau constituent un changement structural du gel d'altération par rapport au verre et au verre hydraté. La composition et la structure du gel ne sont pas figées au cours du temps et l'évolution des équilibres locaux responsables de la formation du gel entraîne une dissolution et/ou une maturation de ce dernier. Ce dernier phénomène se traduit par un accroissement de l'ordre structural du gel à courte distance, accompagné par un échange entre alcalins compensateurs de charge de certains formateurs de réseau (aluminium ou zirconium par exemple) et alcalino-terreux [19]. Une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux est généralement observée [19,20]. Barrière diffusive, le gel peut aussi avoir un rôle protecteur vis-à-vis de l'altération du verre. Dans certaines conditions, la fermeture de porosité au sein du gel peut entraîner un très net frein aux échanges entre le verre sain et la solution [21]. Le gel d'altération progresse avec le front d'hydrolyse et se trouve en contact sur sa face externe avec la solution d'altération et les phases secondaires ayant cristallisé à son interface comme schématisé sur la [figure 2](#).

1.3.2 Phases secondaires

Ces phases présentent souvent des structures cristallisées. Elles se forment par précipitation à l'interface entre le gel et la solution d'altération, mais peuvent aussi dériver d'une phase gel et se structurer par un mécanisme de nucléation/croissance. Il existe une grande variété de phases secondaires, représentées schématiquement sur la [figure 2](#), cependant leur nature exacte dépend de la composition du verre et de la chimie en solution. Ces phases peuvent se former au détriment du gel d'altération en consommant une partie de ses éléments et ne présentent, en général, pas de caractère passivant vis-à-vis de la diffusion. Toutefois la précipitation de silice, observée dans un borosilicate ternaire, a un effet protecteur vis-à-vis de l'altération en induisant une fermeture de la porosité et une densification du gel [22]. Les phases secondaires peuvent aussi au contraire maintenir ou augmenter une cinétique d'altération en limitant les réactions de recondensation et de repolymérisation (7) à (9).

2 Cinétiques et paramètres de l'altération aqueuse

La résistance d'un verre à l'altération en milieu aqueux est accessible à travers l'étude de sa cinétique d'altération. Plus la cinétique est élevée, moins le verre est durable, ce qui permet de comparer la durabilité chimique des verres selon un ensemble de critères cinétiques concrets.

L'évolution de l'altération de chaque verre peut être appréhendée par sa cinétique globale, dépendante de la cinétique de chacun des mécanismes mis en jeu. Les quatre paramètres indépendants ayant le plus d'impact sur la cinétique d'altération d'un verre sont le pH de la solution, la température du milieu ainsi que la composition et la structure du verre. Si les deux premiers sont facilement modulables en laboratoire et accessibles au cours d'une expérience, la composition et la structure du verre ouvrent un champ d'investigation très vaste. La grande variabilité des compositions de verres (naturels, à usage domestique, de confinement des déchets nucléaires, pour la construction...) explique notamment la diversité des comportements face à l'altération en milieu aqueux. À titre d'exemple, à pH = 9 et 90 °C la littérature nous donne une vitesse de dissolution de 9.4 $\mu\text{m.jour}^{-1}$ pour un verre sodocalcique, 1.3 $\mu\text{m.jour}^{-1}$ pour un borosilicate type Pyrex et 0.11 $\mu\text{m.jour}^{-1}$ pour un verre SON68 qui est un simulant inactif du verre R7T7 utilisé pour le confinement des déchets nucléaires en France [4,23]. Lors d'un processus d'altération du verre, les effets de ces différents paramètres sont concomitants et combinés, ce qui rend leur description individuelle artificielle mais nécessaire à la clarté du propos. Les effets des paramètres expérimentaux : pH et température, seront abordés avec les cinétiques qu'ils affectent tandis que les conséquences liées à la composition et la structure du verre seront traitées juste après.

2.1 Cinétiques de l'altération aqueuse

À chaque mécanisme d'altération sont associées des cinétiques propres modélisées de plusieurs manières possibles, notamment dans le cas de la diffusion. Ainsi la cinétique globale d'altération ne peut être comprise que comme la résultante de ces lois cinétiques et de l'interaction des mécanismes décrits plus tôt, modulés par l'influence du pH et la température qui ont un impact direct sur la nature et la composition de chaque phase de la pellicule d'altération. Les pH basiques reflètent les conditions d'équilibre des verres borosilicatés en système fermé, lorsque le verre impose son pH, comme c'est envisagé dans le cas du stockage géologique des verres nucléaires sur lesquels porte l'essentiel de la littérature. Les pH neutres représentent bien l'attaque de l'eau sur les verres, notamment pour les verres du patrimoine bâti, qui sont exposés à des précipitations légèrement acides (pH compris entre 5.5 et 6.5), mais pour lesquels le relâchement d'alcalins couplé au fort rapport de surface de verre comparé à la quantité de liquide (rapport S/V défini dans la Sect. 2.1.2) induit rapidement des conditions d'altération à pH neutre, voire basique selon la teneur en alcalins du verre [24]. Les pH acides sont eux utilisés comme technique naturelle de conservation des aliments, les cinétiques d'altération en milieu acide se révèlent donc particulièrement intéressantes pour l'étude du contact alimentaire.

2.1.1 Cinétique d'interdiffusion

La cinétique d'interdiffusion comprend deux composantes reflétant les deux processus mis en jeu dans ce mécanisme : la vitesse d'échange ionique d'une part et la cinétique de diffusion associée au transport des espèces dissoutes en solution d'autre part. La vitesse d'échange ionique, très élevée au départ, se trouve ralentie par le transport à mesure que la couche d'altération se développe, en effet l'épaisseur de verre altéré à traverser par diffusion augmente. La concentration de cations modificateurs en solution suit généralement une loi en fonction de la racine carrée du temps et donc une vitesse de passage en solution proportionnelle à $1/\sqrt{\text{temps}}$. La vitesse d'échange ionique dépend de la composition du verre, de sa structure, du pH et de la composition de la solution altérante comme le montre la constante d'équilibre associée à la réaction d'échange ionique (10) ainsi que de la surface d'échange. Les pH acides induisent une protonation plus importante ce qui facilite les échanges ioniques.

$$K = \frac{[Si - OH][M^+][H_2O]}{[Si - O - M^+][H_3O^+]}, \quad (10)$$

avec K la constante d'équilibre de la réaction.

En première approche, la diffusion des cations et protons dans la pellicule d'altération peut être modélisée par la loi de Fick (11), qui associe à chaque espèce diffusante un coefficient de diffusion D (12), constant.

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [i]}{\partial x^2}, \quad (11)$$

avec [i] la concentration de l'espèce i diffusante, t le temps, D le coefficient de diffusion et x l'épaisseur de la diffusion.

$$D = A * \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right), \quad (12)$$

avec D le coefficient de diffusion, A le terme pré-exponentiel, Ea l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Ce coefficient de diffusion s'exprime selon la loi d'Arrhénius, qui associe à chaque réaction une énergie d'activation et induit une dépendance du mécanisme d'interdiffusion (échange ionique et diffusion) vis-à-vis de la température, plus celle-ci est élevée, plus les cinétiques d'interdiffusion sont rapides.

Cependant le modèle de Fick suppose une interface fixe, ce qui est en contradiction avec la réalité d'un front d'altération en constante évolution pendant le régime initial et le régime de chute de vitesse. En conséquence d'autres modèles ont été développés prenant en compte des interfaces mobiles, comme les modèles de Boksay, Doremus ou Landford [25]. Le modèle de Boksay [26], par exemple, prend en compte le retrait de l'interface dû à la dissolution du réseau silicaté, estimé par l'évolution des concentrations de silicium en solution. Doremus, quant à lui, introduit un coefficient de diffusion non constant reflétant l'interdépendance entre la diffusion des cations et des espèces hydrogénées [8].

2.1.2 Cinétique d'hydrolyse

La cinétique d'hydrolyse correspond à la vitesse de dissolution du réseau vitreux, elle dépend de la chimie de la solution d'altération, de la température, du pH ainsi que la composition du verre ainsi que sa structure [7]. Selon le stade d'avancement de l'altération la cinétique d'hydrolyse évolue.

Lors du régime initial, on définit une vitesse initiale de dissolution du verre, donnée par l'équation (13), qui traduit une forte dépendance vis-à-vis du pH, comme en témoigne le premier terme : $k_0[H^+]^n$. La cinétique d'hydrolyse est en général forte aux pH très acides à acides (0-6) puis devient minimale aux pH neutres (entre 6 et 8) et réaugmente pour les pH supérieurs à 8 [27]. En outre la cinétique de la dissolution suit une loi d'Arrhénius [28], dépendante de la température, ce qui indique qu'il s'agit essentiellement d'un mécanisme de surface [27].

$$v_0 = k_0[H^+]^n * \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right), \quad (13)$$

avec v_0 la vitesse initiale de dissolution du verre, k_0 la constante de vitesse initiale, n le coefficient de dépendance au pH, Ea l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Puis au cours du régime de chute de vitesse c'est la concentration de silicium en solution qui est déterminante. C'est alors l'affinité chimique qui gouverne la cinétique de dissolution du verre. Au fur et à mesure que la solution se charge en silicium, la cinétique de l'hydrolyse diminue [29], jusqu'à atteindre la saturation de la solution en silice,

caractéristique du régime résiduel durant lequel la vitesse de dissolution est très faible. Le temps nécessaire à la saturation de la solution en silice dépend particulièrement d'un paramètre expérimental : le rapport entre la surface de verre en contact avec la solution altérante et le volume de solution altérante, rapport S/V. Plus ce rapport est grand, plus la solution sera saturée vite et la chute de la vitesse de dissolution rapide [30].

2.1.3 Détermination de la vitesse d'altération

La vitesse globale d'altération, combinaison des vitesses d'interdiffusion et d'hydrolyse, peut être déterminée en suivant par dosage les éléments du verre relâchés en solution et n'a donc de sens que lorsqu'elle est exprimée par rapport à un élément chimique en particulier. D'un point de vue cinétique, la vitesse d'altération (fréquemment exprimée en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$) (14) correspond à la dérivée par rapport au temps de la grandeur NL pour un élément i . NL_i est la perte de masse normalisée, elle traduit la quantité d'élément i du verre lixiviée en solution rapportée à la fraction massique de cet élément dans le verre. Le calcul de la perte de masse normalisée diffère selon que le test est réalisé dans des conditions statiques (15) où le volume de solution est constant, ou bien en conditions dynamiques (16) avec un débit de solution mesuré au cours du test.

$$r(i, t) = \frac{dNL(i, t)}{dt}, \quad (14)$$

avec $r(i, t)$ la vitesse d'altération du verre en fonction d'un élément chimique i et du temps et $NL(i, t)$ la perte de masse normalisée d'un élément i , à l'instant t .

$$NL_i = \frac{[i]}{S/V * x_i}, \quad (15)$$

avec NL_i la perte de masse normalisée d'un élément i en conditions d'altération statiques, $[i]$ la concentration de cet élément en solution, S/V le rapport entre la surface de verre en contact avec la solution et le volume de solution et x_i , la fraction massique d'élément i dans le verre.

$$NL_i = \frac{[i] * Q * t}{S * x_i}, \quad (16)$$

avec NL_i la perte de masse normalisée d'un élément i en conditions d'altération dynamiques, $[i]$ la concentration de cet élément en solution, Q le débit de la solution altérante, t la durée de l'expérience, S la surface de verre en contact avec la solution et x_i , la fraction massique d'élément i dans le verre.

Aux premiers instants, la vitesse d'interdiffusion est plus rapide que la vitesse d'hydrolyse, c'est la principale responsable de la mise en solution des cations modificateurs. Le front d'hydrolyse progresse plus lentement mais prend le dessus lorsque l'interdiffusion est freinée par le transport à travers l'épaisseur, toujours grandissante, de verre hydraté. Un équilibre est atteint lorsque le front d'interdiffusion et le front d'hydrolyse progressent à la même vitesse. L'épaisseur de verre hydraté reste alors

constante et l'état stationnaire caractéristique du régime résiduel est atteint, la vitesse d'altération du verre est alors minimale.

L'élévation de la température permet de manière générale de lever les barrières d'activation énergétique imposées par certaines réactions, donc d'accélérer le processus d'altération. Conjointement avec la température, le pH influence la composition et le développement de chaque phase de la pellicule d'altération. Ces deux paramètres contrôlent la solubilité des éléments et donc leur affinité chimique, c'est-à-dire leur propension à réagir avec d'autres éléments pour constituer des composés chimiques, comme des phases secondaires par exemple.

2.2 Impacts de la composition et de la structure du verre sur sa cinétique d'altération

La composition du verre est déterminante pour la cinétique de l'altération par plusieurs biais : la présence ou l'absence d'un élément chimique mais aussi la configuration structurale dans laquelle il se trouve sont significatifs. Le nombre d'oxygène non pontant (NBO), non engagé dans une liaison entre deux formateurs du réseau, est déterminant pour la réactivité du verre. Le NBO est calculé à partir de la composition chimique d'un verre d'oxydes et son nombre augmente lorsque la composition est riche en cations modificateurs non mobilisés en position de compensateurs de charge. La présence de NBO, permettant des réarrangements structuraux du réseau après rupture de la liaison pontante, dépolymérise de fait le réseau silicaté et favorise par conséquent l'hydrolyse et l'interdiffusion [7]. Celles-ci sont donc beaucoup plus faibles dans les verres avec un haut degré de polymérisation. De façon générale, la présence d'alcalins en position de modificateurs introduit des cations mobiles dans le réseau et un réseau plus ouvert et plus réactif.

2.2.1 Silicium

Plus le verre est riche en silicium, plus son degré de polymérisation est élevé et plus le gel d'altération formé, qui est également riche en silicium est dense, ce qui améliore la fonction barrière du gel vis-à-vis de la diffusion des espèces.

2.2.2 Sodium

Après le silicium, le sodium est l'un des éléments les plus abondants dans les verres, c'est un cation modificateur lixivié par échange ionique lors de l'interdiffusion, ce qui dépolymérise le réseau et favorise donc l'hydrolyse. Le sodium peut également adopter un rôle de compensateur, en comblant le déficit de charge positive des unités $[\text{AlO}_4]^-$ ou $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ par exemple. Dans cette configuration, le sodium peut être lixivié moins vite que lorsqu'il est modificateur.

2.2.3 Bore

L'augmentation de la quantité de bore dans les verres silicatés conduit généralement à une augmentation de sa durabilité chimique. La coordinence du bore dans le verre a

également une influence, le bore tétraédrique ayant du silicium en second voisin pouvant alors s'hydrolyser plus faiblement que le bore tri-coordonné (aussi appelé triédrique dans ce cas). Une augmentation de la vitesse de trempe thermique est à l'origine d'une augmentation du désordre structural du verre, et en particulier de l'augmentation du bore triédrique au détriment du bore tétraédrique [31]. Cet effet a pour conséquence de légèrement diminuer la durabilité du verre.

2.2.4 Aluminium (Zirconium, Hafnium)

L'aluminium, le zirconium et le hafnium sont considérés comme des éléments « durcisseurs » (dans la mesure où leur charge est compensée par des alcalins ou alcalino-terreux), l'hydrolyse des liaisons Si-O-(Zr, Hf) étant plus dure que l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si [13,21,32]. Pour les liaisons Si-O-Al l'énergie d'activation de l'hydrolyse dépend fortement du pH, ainsi en milieu neutre ou basique la dissolution de la matrice reste pilotée par l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si mais en milieu acide l'aluminium est extrait plus facilement [33]. De plus, l'échange ionique du sodium diminue lorsque celui-ci est lié à ce type d'élément. L'effet des durcisseurs (par exemple Zr ou Al) sur la vitesse initiale est favorable mais ces derniers ralentissent la formation de liaisons siloxanes pontantes (Si-O-Si) et la formation de la pellicule d'altération, ce qui peut retarder la chute de vitesse [21,34].

2.2.5 Calcium

Lorsque le calcium remplace un ion sodium, il augmente la connectivité du réseau en étant relié à deux oxygènes non pontants [19]. Il existe une synergie Al/Ca permettant de former des gels plus passivants en maintenant la coordinence tétraédrique de l'aluminium après le relâchement des alcalins [3]. Al induit un excédent de charge négative, ce qui a pour conséquence l'incorporation de compensateurs comme Ca ou Mg dans le gel.

2.2.6 Magnésium

Le magnésium présente des rôles antagonistes selon la fonction qu'il adopte au sein de la pellicule d'altération. S'il se trouve dans les phases secondaires, celles-ci consomment du silicium au détriment de la formation du gel passivant ce qui diminue la durabilité du verre. En revanche lorsque le magnésium est intégré dans le gel, il participe à sa structuration et à sa densification renforçant son rôle passivant [35], bénéfique pour endiguer la dégradation du réseau vitreux.

2.2.7 Terres rares

Généralement, les terres rares se retrouvent avec des coordinences élevées (entre 6 et 8) dans les verres silicatés contenant des alcalins. Dans cette configuration, elles renforcent le réseau vitreux vis-à-vis de l'altération. Ces éléments se positionnent dans des domaines riches en

sodium et calcium, ce qui favorise la polymérisation du réseau [36], limitant le relâchement en solution de ces derniers [37,38].

2.2.8 Fer

Suivant son degré d'oxydation dans le verre, son rôle est différent : sous forme de Fe(III), il est formateur, de coordinence 4, compensé par des cations modificateurs et il est retenu dans les pellicules d'altération [39]. Sous la forme Fe(II), son comportement peut être assimilé à celui d'un alcalino-terreux.

2.2.9 Plomb

Le plomb est présent en quantité importante dans les objets vendus sous l'appellation cristal. Il peut se comporter comme un formateur ou bien comme un modificateur, selon son abondance [40]. Bien que le rôle structural du plomb dans le verre soit toujours discuté, sa configuration structurale influence son relâchement en solution [41].

Dans des verres de cristal au plomb (24 wt% de PbO au minimum), considérés comme relativement pauvres en plomb, celui-ci se comporte comme les éléments multivalents (alcalino-terreux, terres rares), lixiviés lentement car non regroupés, localisés à proximité du silicium, et donc plus difficiles à extraire que les alcalins. Seule une fine pellicule en surface se trouve appauvrie en plomb tandis que la majorité du gel retient le plomb. Pour d'autres types de verres au plomb, plus le verre est riche en plomb plus la vitesse de relâchement de celui-ci augmente, jusqu'à devenir comparable à celle des autres éléments du verre, notamment les alcalins. Lorsque le plomb est très abondant dans la matrice (PbO > 60 wt%) il forme des regroupements qui sont très facilement lixiviés en solution par percolation du sous-réseau de plomb [41,42].

2.2.10 Nickel, Chrome, Cobalt

Ces éléments sont souvent utilisés par l'artisanat et l'industrie pour colorer les verres dans la masse. De très faibles quantités sont nécessaires et sont incorporées sous forme d'oxydes la plupart du temps. Dans le verre, ces éléments peuvent présenter différentes coordinences, donnant des teintes différentes et des propriétés spécifiques vis-à-vis de la lixiviation. La coordinence du chrome dépend de la température, de la pression partielle en oxygène lors de l'élaboration du verre, de la composition de la matrice et de son état d'oxydation. Dans les verres industriels, le chrome se trouve principalement sous forme de Cr(III) qui n'est pas mobile à la différence du Cr(IV), facilement lixivié mais peu présent dans les verres [43]. La coordinence du nickel varie également en fonction de la composition du verre. La présence de nickel retarde la chute de vitesse par la formation de phases secondaires, qui consomment du silicium, aux dépens du gel passivant. Le même phénomène est observé pour le cobalt, en coordinence 6 dans le verre, qui est en revanche retenu dans le gel lorsque le pH est basique [44].

3 Altération atmosphérique des verres industriels

Même lorsqu'un verre n'est pas immergé dans une solution aqueuse mais simplement exposé à l'atmosphère ambiante, des mécanismes d'hydratation sont observés. On parle d'altération atmosphérique lorsque le milieu altérant est une atmosphère non saturée en eau, soit une humidité relative inférieure à 100 %. C'est une situation rencontrée lors de l'utilisation des verres (comme dans le cas des vitraux) ou du stockage des verres, mais aussi pendant leur transport, particulièrement dans des atmosphères confinées chaudes et humides. Les verres utilisés en construction et constitutifs des panneaux solaires sont également impactés par l'altération atmosphérique et peuvent perdre une partie significative de leur efficacité sans un traitement de surface adapté. Bien que moins étudié que le milieu aqueux, l'altération en phase vapeur a fait l'objet d'études notamment pour la conservation des objets du patrimoine [45].

La différence d'état physique du milieu altérant, solution liquide dans le cas d'une altération aqueuse et gaz dans le cas d'une altération atmosphérique, induit un changement de nature de l'interface entre verre et milieu d'altération qui complexifie la notion de rapport S/V. Dans une première approche, on pourrait considérer qu'un film d'eau liquide recouvre la surface du verre, rendant l'altération atmosphérique assimilable à l'altération aqueuse à très fort S/V, synonyme d'une atteinte très rapide du régime stationnaire. Seulement, les verres les plus stables vis-à-vis de l'altération aqueuse en milieu immergé ne sont pas forcément les plus stables en conditions atmosphériques, c'est notamment le cas pour certains verres riches en magnésium [46] ou en fer [47]. Cette première approche est donc trop réductrice et les spécificités de l'altération atmosphérique ne peuvent pas se résumer à des conditions aqueuses extrêmes [48]. En effet, le volume d'eau disponible pour l'altération étant très réduit, on observe un fort impact de la composition de l'eau porale ainsi que de l'eau adsorbée en surface, très différentes de celles du milieu dilué en phase aqueuse et induisant une chimie particulière en milieu très confiné, difficile à sonder. De plus, dans le cas de l'altération atmosphérique, les éléments ne sont pas relâchés en solution (et ne peuvent donc pas être analysés en phase liquide) mais restent sous forme de précipités condensés à la surface. Seules des techniques spécifiques d'analyse élémentaire de surface peuvent alors apporter des informations sur le degré d'altération.

Lorsque l'eau adsorbée sur la surface diffuse au sein du réseau vitreux, les mécanismes d'hydratation à l'origine de la mobilité des cations proches de la surface entrent en jeu. À travers les échanges ioniques, les cations alcalins et/ou alcalino-terreux peuvent migrer depuis la région subsurface vers l'extrême surface, laissant la première appauvrie tandis que l'extrême surface se trouve, en revanche, enrichie [49]. Les concentrations importantes de sodium et calcium en extrême surface peuvent donner lieu à la précipitation de carbonates de sodium et de calcium,

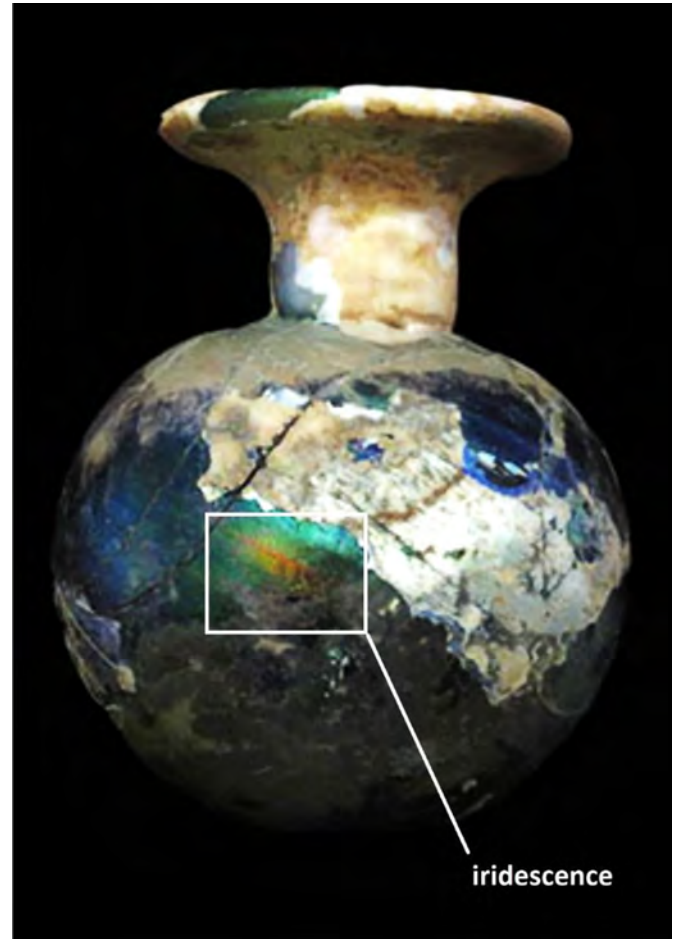


Fig. 3. Vase de l'époque sassanide (224–561 de notre ère) avec zones iridescentes, verre soufflé, conservé au palais royal de la dynastie Pahlavi, Téhéran, Iran (d'après [53]).

lorsque ces cations sont en contact avec le CO_2 et la vapeur d'eau atmosphérique. En présence de gaz sulfurés, on peut observer la précipitation de sulfates de sodium et calcium. Une dissolution incongruente peut alors se manifester par la précipitation de sels alcalins et alcalino-terreux en surface, éventuellement suivie par un processus de dissolution/reprécipitation du réseau silicaté se produisant à l'interface avec le film d'eau. Sous la surface se développe également une phase hydratée solide appelée « verre hydraté », distincte du gel d'altération, riche en H_2O et SiOH . Une dissolution congruente peut se manifester à travers des profils particuliers d'altération : par exemple une iridescence de la surface du verre, comme montré sur la figure 3. Les phénomènes d'irisation se produisent localement en présence d'eau condensée (au-delà du film) associée à un pH basique à la surface du verre [50]. La réduction du volume d'eau disponible réactive induit rapidement une saturation de celle-ci par les éléments dissous du verre, ce qui provoque une augmentation du pH, entretenant la dissolution congruente du verre.

En laboratoire, des chambres climatiques sont utilisées pour contrôler précisément la température et le taux d'humidité de l'atmosphère, et ainsi étudier précisément la cinétique et la pellicule d'altération du verre. Cinétiquement, l'échange ionique évolue en fonction de la racine carrée du temps puis linéairement lorsque la dissolution/reprécipitation domine [47]. La nature de l'hydratation dépend de l'acidité de l'atmosphère altérante [51] et la vitesse d'hydratation augmente avec l'humidité relative mais reste généralement inférieure à la vitesse de dissolution en milieu immergé dilué [52]. Comme pour l'altération en phase aqueuse, la cinétique globale peut dépendre de la température selon une loi d'Arrhénius sur une certaine gamme de température [45]. La composition du verre impacte particulièrement la formation, la composition et les propriétés de la couche hydratée. La formation de phases secondaires peut permettre d'identifier certains mécanismes de dissolution.

4 Outils expérimentaux

4.1 Tests d'altération

4.1.1 Tests utilisés en laboratoire

L'étude des cinétiques d'altération a permis de définir des vitesses d'altération, mesurables en laboratoire grâce à différents montages expérimentaux qui permettent de comparer les performances de chaque verre dans les mêmes conditions d'altération. Les tests fréquemment effectués se partagent entre deux catégories : sans renouvellement de solution (tests statiques) ou bien avec renouvellement de solution (tests dynamiques) donnant accès à des informations complémentaires.

4.1.1.1 Tests statiques

Les tests en conditions statiques sont majoritairement utilisés pour étudier la cinétique à fort progrès de la réaction, au-delà du régime de vitesse initiale. L'échantillon de verre, sous forme de poudre ou massif, est placé dans un contenant neutre vis-à-vis de l'altération (comme le Téflon) en présence d'une solution de composition définie. Le contenant est fermé hermétiquement, éventuellement placé dans un second contenant pour limiter l'évaporation de la solution d'altération, notamment si la température excède 50 °C. Le rapport S/V, la température et le pH, paramètres essentiels de la cinétique d'altération, sont imposés par les conditions expérimentales. Le suivi cinétique est assuré par des prélèvements réguliers de petits volumes de solution, dont la composition chimique peut être déterminée par diverses méthodes analytiques (chromatographie ionique, ICP-AES, ICP-MS, spectrophotométrie...). Selon les protocoles, le milieu d'altération est agité ou non. L'agitation permet d'homogénéiser la solution et d'éviter la formation de gradients locaux de concentration, ce qui est plus particulièrement nécessaire pour les expériences à faibles températures et dans des milieux très dilués pour que la solution prélevée reflète bien la perte d'éléments intrinsèques du verre. L'ensemble des

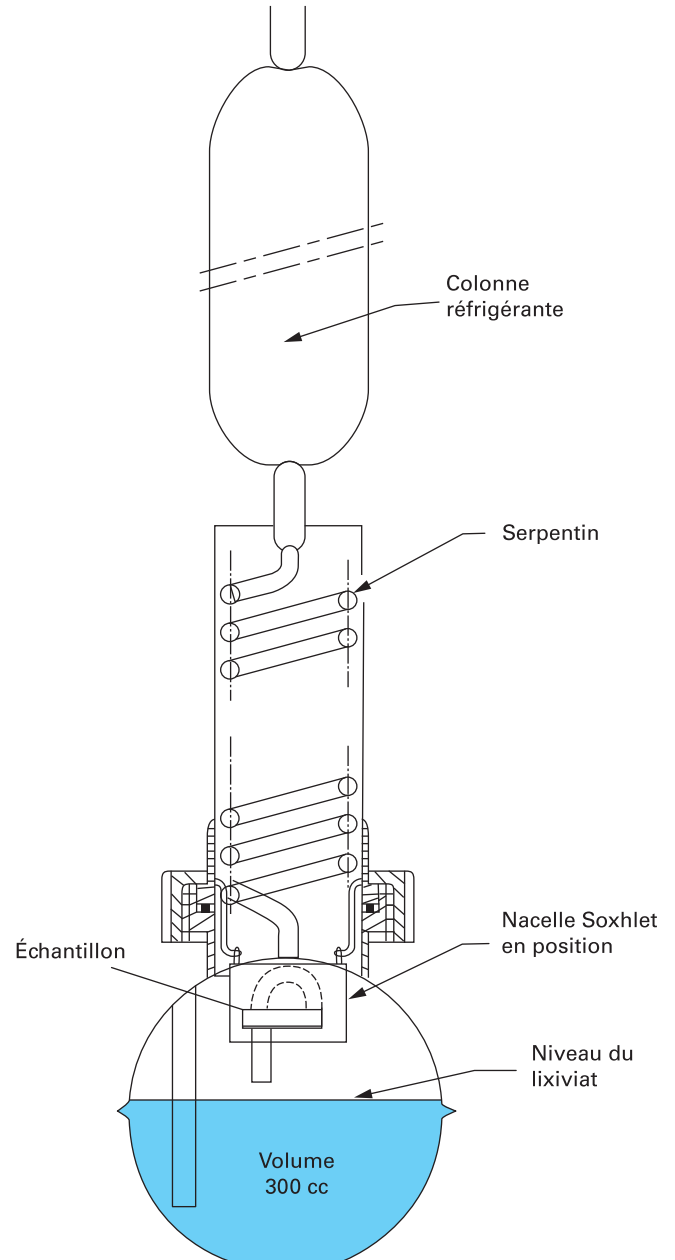


Fig. 4. Montage Soxhlet (d'après [5]).

éléments lixiviés du verre sont conservés en solution et continuent de participer aux mécanismes d'altération à travers la précipitation de phases secondaires par exemple.

Pour étudier plus spécifiquement les mécanismes de l'interdiffusion certaines expériences sont conduites avec des solutions saturées en silice amorphe, l'hydrolyse étant alors très fortement ralentie, voire complètement annihilée. Le calcul des profondeurs équivalentes altérées est alors donné par l'équation (17).

$$Eth_{i,t} = \frac{1}{\rho} * \frac{[\dot{v}]_t}{S/V * x_i} \quad (17)$$

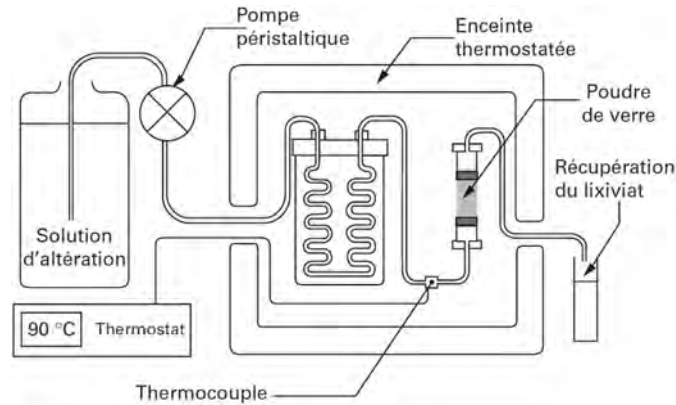


Fig. 5. Montage test SPFT (test colonne) (d'après [5]).

avec $Eth_{i,t}$ la profondeur équivalente de verre altéré en élément i après un temps t d'altération en conditions statiques, ρ la masse volumique du verre, $[i]$ la concentration de cet élément en solution, S/V le rapport entre la surface de verre en contact avec la solution et le volume de solution et x_i , la fraction massique d'élément i dans le verre.

4.1.1.2 Tests dynamiques

Les tests dynamiques sont principalement employés pour mesurer expérimentalement les vitesses initiales d'altération. Elles sont obtenues en s'affranchissant de la rétroaction des éléments lixiviés en solution grâce au renouvellement constant du milieu d'altération. Deux montages sont utilisés couramment : le montage Soxhlet et le test SPFT (*Single-Pass Flow-Through test*) aussi appelé test colonne.

Le montage Soxhlet assure le renouvellement constant du milieu par évaporation et recondensation tout au long de l'expérience, il est généralement réalisé avec des monolithes de verre, comme schématisé sur la figure 4. Il est nécessairement conduit à 100 °C en eau pure, dans un milieu fortement dilué et est utilisé pour mesurer la vitesse intrinsèque, soit la vitesse d'altération maximale, en eau pure à 100 °C sans rétroaction des éléments lixiviés.

Le test colonne, représenté sur la figure 5, est réalisé sur une poudre de verre de granulométrie calibrée et lavée pour retirer les fines particules. Cette poudre est montée dans une colonne à travers laquelle passe une solution altérante à un débit constant. Le rapport Q/S (débit de solution lixivante par rapport à la surface de verre exposée) est ajusté pour atteindre une vitesse maximale avec une dilution minimale. Le lixiviat est échantillonné et analysé pour connaître les profondeurs équivalentes sur lesquelles un élément i a été extrait suivant l'équation suivante (18). Pour être fiables, les mesures en conditions statiques ou dynamiques doivent être répétées plusieurs fois.

$$Eth_i(t) = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^{j=n} \frac{1}{x_i * SSA * m} \left[\frac{(C(i)[i]_j + [i]_{j+1})}{2} * (t_{j+1} - t_j) \right] \quad (18)$$

avec $Eth_i(t)$ la profondeur équivalente de verre altéré en élément i après un temps t d'altération en conditions dynamiques, SSA la surface spécifique de la poudre verre, Q le débit de la solution, $[i]_t$ la concentration en élément i au j^e prélèvement, ρ la densité du verre, m la masse de verre, x_i la fraction massique de l'élément i dans le verre, $t_{j+1} - t_j$ le temps entre deux prélèvements.

4.1.2 Tests utilisés en industrie

Les tests que nous venons de voir sont principalement appliqués en laboratoire de recherche. La détermination de la vitesse initiale d'altération n'est pas réalisée régulièrement dans l'industrie. Quand il doit justifier de la durabilité chimique d'un verre, l'industriel se tourne vers les normes à sa disposition, récapitulées dans le tableau 2. Malheureusement, celles-ci sont peu nombreuses et pas forcément adaptées à tous les types de verres et à leurs conditions réelles d'usage. Il n'existe pas de méthode générique pour étudier la durabilité chimique des verres, le choix se fait en fonction de l'application à laquelle le verre est destiné. Certaines méthodes normalisées sont régulièrement utilisées dans l'industrie verrière et constituent les seuls critères d'acceptation/comparaison des produits. Ces méthodes permettent de classer les verres en différentes catégories ou classes, fournissant des points de repères, mais ne donnent pas d'information sur les processus d'altération. Elles ont été établies principalement pour des verres silico-sodo-calciques et en considérant uniquement l'extraction du Na_2O . Cependant l'extraction d'autres éléments, potentiellement toxiques, ne fait pas systématiquement l'objet d'une norme définie. Nous présenterons ci-après les principales normes disponibles et utilisées dans la plupart des secteurs et celles qui sont particulières à des secteurs d'activité donnés.

Ainsi, pour la plupart des verres, il est important de déterminer leur capacité de résistance aux acides et aux bases. Pour cela, trois normes sont disponibles et couramment utilisées (voir Tab. 2). Leur principe consiste à immerger des échantillons de verre, de surface totale définie – et de masse connue pour certaines normes – dans une solution aqueuse bouillante d'acide ou de base pendant un temps donné. Dans le cas de l'ISO 695 et de la DIN12.116, l'échantillon est pesé à la fin de l'essai et la

Tableau 2. Récapitulatif des tests normés utilisés en industrie concernant l'altération des verres.

Paramètres à tester	Domaine d'application	Référence normative	Dénomination	Description
Résistance aux acides et aux bases	Verres silico-sodo-calcique d'utilisation courante	DIN 12.116 – 1976	Résistance chimique du verre vis-à-vis de l'acide chlorhydrique bouillant	Immersion d'un échantillon de verre de surface connue dans une solution aqueuse bouillante de base ou d'acide pendant un temps donné et calcul de la perte de masse sur l'échantillon après attaque.
		ISO 1776 – 1985	Résistance à l'attaque par l'acide chlorhydrique à 100 °C – Méthode de détermination par spectrométrie d'absorption atomique de flamme ou émission de flamme	
		ISO 695 – 1991	Résistance à l'attaque par une solution aqueuse bouillante d'un mélange alcalin	
		ISO 8424 – 1996	Résistance à l'attaque par des solutions aqueuses acides à 25 °C	
		ISO 10629 – 1996	Résistance à l'attaque par des solutions aqueuses alcalines à 50 °C	
		ISO 9689 – 1990	Résistance à l'attaque par des solutions aqueuses de détergent contenant du phosphate alcalin à 50 °C	
	Émaux	ISO 28706 – 2008	Détermination de la résistance à la corrosion chimique	
		ISO 2742 – 1998	Détermination de la résistance à l'acide citrique bouillant	
		ISO 2745 – 1973	Détermination de la résistance à la soude caustique chaude	
Résistance hydrolytique	Sodocalciques	ISO 719 – 1985	Résistance hydrolytique du verre en grain à 98 °C – Méthode d'essai et classification	Contenant ou poudre de verre de granulométrie connue placé pendant un temps donné en contact avec de l'eau à 98 °C ou à 121 °C puis estimation de la masse de Na ₂ O extraite par titrage acide de la solution ou bien spectrométrie (selon les tests).
		DIN 52296 – 1989	Résistance hydrolytique de la surface des plaques en verre et vitrocéramique à 98 °C	
	Borosilicates	ISO 4802 – 2010	Résistance hydrolytique des surfaces internes des récipients en verre	
		ISO 720 – 1986	Résistance hydrolytique du verre en grains à 121 °C	
Toxicité alimentaire du Plomb et du Cadmium	Contenants alimentaires	ISO 7086 – 2019	Vaisselle creuse en verre en contact avec les aliments – Émission de plomb et de cadmium	Mise en contact d'un contenant en verre avec de l'acide pendant un temps donné à une température donnée puis détermination des quantités de plomb et de cadmium relâchées.

Tableau 3. Techniques d'analyse pour l'étude de l'altération des verres.

Substrat de l'analyse	Objectifs	Techniques d'analyses disponibles	Description
Solution lixiviante/ Lixiviat	Dosage d'éléments en solution	Spectrométrie d'absorption atomique : SAA ou AAS	Dosage d'éléments métalliques (de l'ordre du ppb)
		Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif : ICP-OES/ICP-AES	Dosage des éléments métalliques majeurs (entre 0.01 et 10 ppm)
		Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif : ICP-MS	Dosage d'éléments métalliques mineurs (de l'ordre du ppt)
		Spectrophotomètre UV-Vis	Dosage de certains éléments. Par exemple : Si, Fe, Cr
Échantillon de verre altéré	Étude de l'altération globale de l'échantillon	Balance de précision	Perte de masse
		Étude de la surface altérée	Analyse de surface : morphologie, mesure d'épaisseur, rugosité, dépôt de matière ou perte de matière
	Microscopie optique		
	Microscope Electronique à Balayage : MEB		
	Analyse des phases secondaires	Microscopie Electronique à transmission : MET	Caractérisation des phases cristallisées
		Interférométrie	
	Caractérisation des couches d'altération	Diffractiontométrie de rayons X : DRX	Analyse chimique des couches : morphologie, épaisseur, présence d'éléments chimiques dans chaque couche)
		Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie : MEB-EDS et MET-EDS	
		Microsonde de Castaing ou EMPA	Profils de concentration des éléments chimiques dans les couches d'altération
		Spectrométrie de masse des ions secondaires : SIMS/ToF-SIMS	
Spectrométrie photoélectronique induite par rayons X : XPS		Analyse élémentaire, structure à courte distance, suivi des changements de structure	
Spectroscopie Raman			
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : IRTF			
Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire : RMN/RMN-MAS			
XANES/EXAFS	Rayonnement synchrotron/Analyse élémentaire, structure à courte distance, suivi des changements de structure (couche supérieure à 0.2 μm)		
Spectroscopie ellipsométrique	Analyse de l'épaisseur et la porosité du gel d'altération		
Diffusion des rayons X aux petits angles : SAXS	Mesure de la taille moyenne des pores pour une porosité ouverte		
	Diffusion des neutrons aux petits angles : SANS	Mesure de la taille moyenne des pores pour une porosité ouverte et fermée	
Analyses par faisceaux d'ions : ERDA, RBS, PIXE, PIGE	Analyse élémentaire, suivi des éléments		

perte de masse est alors exprimée par unité d'aire de verre. C'est cette perte de masse qui permet de déterminer la classe de verre (S1 à S4 pour la résistance aux acides, A1 à A3 pour la résistance aux bases). Dans l'ISO 1776, c'est la quantité d'oxydes métalliques alcalins (Na_2O et K_2O) extraits par unité d'aire qui est exprimée. En revanche, cette norme ne mentionne aucune classification ou critère, la seule comparaison possible entre différents verres repose sur ces teneurs en alcalins. Il existe également quelques normes encore plus spécifiques pour les verres d'optiques ou les émaux par exemple, disponibles dans le [tableau 2](#), mais non développées ici.

La résistance hydrolytique est, elle aussi, très utilisée quand on parle de durabilité chimique. La norme ISO 719 est préconisée pour les verres « moins résistants », c'est-à-dire les verres silico-sodo-calciques, par opposition aux verres borosilicatés qui sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique et font l'objet de tests différents qui seront décrits plus loin. Le principe de ces tests est de mettre une quantité de poudre de verre de granulométrie bien définie en contact avec de l'eau à 98 °C pendant un temps donné. Le degré de l'attaque hydrolytique est ensuite déterminé par titrage de la solution d'extraction avec de l'acide. Le volume d'acide est ensuite converti en équivalent sodium, c'est-à-dire en masse de Na_2O par gramme de poudre de verre. La valeur obtenue permet de classer le verre dans une des cinq catégories (HGB1 à 5). La norme DIN 52296 est basée sur le même principe mais le verre est testé sous forme de plaque et non plus de grains. La quantité d'alcalins extraits (Na_2O , K_2O et Li_2O) est dosée par spectrométrie et les résultats sont exprimés en équivalent sodium ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$), le verre est ensuite classé dans une des cinq catégories (HP 1 à 5).

Certaines normes sont spécifiques à des secteurs industriels comme par exemple, la pharmacie ou l'agro-alimentaire. L'industrie pharmaceutique est un secteur très particulier, très réglementé. Au-delà des normes, il y a aussi des recueils à caractère officiel et réglementaire pour un pays ou un groupe de pays appelés « pharmacopée ». Il en existe trois principales : les pharmacopées américaine (USP), européenne (Ph Eur.) et japonaise (JP). Dans le cadre de la durabilité chimique des contenants pharmaceutiques en verre, c'est la résistance hydrolytique du verre en grains et de la surface des contenants qui est testée mais aussi le relargage de certains éléments, notamment l'arsenic. Les tests demandés peuvent varier légèrement d'une pharmacopée à l'autre mais sont basés sur des principes équivalents à celui décrit précédemment dans le cadre des verres sodocalciques : une masse définie de verre en grains ou un contenant en verre est mis en contact avec de l'eau pendant un temps donné à 121 °C. Cette température de test élevée est appliquée car les verres utilisés en pharmacie sont principalement des borosilicates, considérés comme plus résistants. Elle implique l'utilisation d'un autoclave pour la maintenir. Un dosage acide/base permet ensuite de déterminer la classe du verre. La détermination du relargage de l'arsenic est décrite dans les pharmacopées et est basée sur le même principe avec une analyse de la solution d'extraction par spectrométrie.

Dans le domaine du contact alimentaire, les cadres légaux ont progressé ces dernières années. Il a été nécessaire de faire évoluer la norme concernant les articles en céramique, en verre et en céramique vitreuse en contact avec les denrées alimentaires, ISO 7086, dont la dernière révision datait de 2000 afin qu'elle puisse s'adapter aux exigences réglementaires de plus en plus drastiques. Le principe de cette norme est basé sur la mise en contact d'un contenant en verre avec de l'acide pendant un temps donné à une température donnée. Puis, la solution d'extraction est analysée afin de déterminer les quantités de plomb et de cadmium relâchées. Une nouvelle version de la méthode d'essai de cette norme est sortie en 2019. Les principales modifications apportées concernent la mise à jour des modes opératoires techniques afin de tenir compte des conditions d'usage.

4.2 Techniques d'analyse de l'altération des verres

Différentes techniques d'analyse permettent d'étudier l'altération des verres, celles-ci sont présentées dans le [tableau 3](#). Ce sont souvent des techniques complémentaires et plusieurs de ces analyses sont utiles pour obtenir un corpus d'informations le plus complet possible.

5 Conclusion

Le verre est un matériau fabriqué à partir de ressources naturelles, suffisamment durable et versatile pour avoir traversé les civilisations et se retrouver aujourd'hui au cœur de nombreux processus de fabrication industrialisés. Les dernières décennies de recherche ont mis à jour les mécanismes d'altération du verre dans les différents régimes de vitesse, en fonction des conditions d'altération, de la composition et de la structure vitreuse. Aujourd'hui, les outils expérimentaux disponibles dans les laboratoires industriels permettent de bien connaître le comportement des verres vis-à-vis de l'altération tandis que les technologies de pointe, accessibles à travers les organismes de recherche, rendent possible une compréhension très fine des mécanismes de l'altération, notamment à l'échelle moléculaire. Les études de simulation atomistique et la modélisation géochimique de l'altération des verres sont également en plein développement et constituent de nouveaux outils à la fois de compréhension mais aussi à caractère prédictif du comportement des verres au cours de leur vieillissement. Ces approches peuvent en outre permettre de s'affranchir de certaines expériences et d'orienter la formulation de nouveaux matériaux vitreux. En Europe, les verres destinés au contact alimentaire sont encore soumis aux réglementations appliquées pour les céramiques, pas toujours adaptées, mais ces dispositions devraient évoluer pour intégrer spécifiquement les produits verriers.

Références

1. Y. Aujollet, P. Douard, P.-E. Girardot, et al., Les filières de recyclage de déchets en France métropolitaine, 2020

2. S. Schumacher, C. Martin, Y. Linard, et al., Key phenomena governing HLW glass behavior in the French Deep Geological Disposal, *MRS Proc.* **1744**, 127–138 (2015)
3. S. Gin, X. Beaudoux, F. Angéli, et al., Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides, *J. Non-Cryst. Solids* **358(18-19)**, 2559–2570 (2012)
4. S. Gin, J.-M. Delaye, F. Angeli, et al., Aqueous alteration of silicate glass: state of knowledge and perspectives, *NPJ Mater. Degrad.* **5(1)**, 42 (2021)
5. I. Ribet, N. Godon, Altération par l'eau des verres borosilicatés – Exemple des verres nucléaires, *Techniques de l'ingénieur Matériaux: résistance à la corrosion et au vieillissement*, **25** (2014)
6. B. Grambow, Nuclear waste glasses – how durable? *Elements* **2(6)**, 357–364 (2006)
7. B.C. Bunker, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 300–308 (1994)
8. R.H. Doremus, Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, *J. Non-Cryst. Solids* **19**, 137–144 (1975)
9. H. Scholze, Chemical durability of glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **52**, 91–103 (1982)
10. B.M.J. Smets, On the mechanism of the corrosion of glass by water, *Philips Tech. Rev.* **42(2)**, 59–64 (1985)
11. J. Barton, C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*, EDP Sciences, Les Ulis, 2005
12. B.P. McGrail, J.P. Icenhower, D.K. Shuh, et al., The structure of Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass: impact on sodium ion exchange in H₂O and D₂O, *J. Non-Cryst. Solids* **296(1-2)**, 10–26 (2001)
13. Y. Xiao, A.C. Lasaga, Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: H⁺(H₃O⁺) catalysis, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58(24)**, 5379–5400 (1994)
14. Y. Xiao, A.C. Lasaga, Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH⁻ catalysis, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60(13)**, 2283–2295 (1996)
15. W.H. Casey, H.R. Westrich, G.W. Arnold, Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH=2, 3, and 12, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52(12)**, 2795–2807 (1988)
16. O. Deruelle, O. Spalla, P. Barboux, et al., Growth and ripening of porous layers in water altered glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **261(1-3)**, 237–251 (2000)
17. B.C. Bunker, D.R. Tallant, T.J. Headley, et al., The structure of leached sodium borosilicate glass, *Phys. Chem. Glass.* **29**, 106–120 (1988)
18. S. Gin, P. Jollivet, M. Fournier, et al., Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers, *Nat. Commun.* **6(1)**, 6360 (2015)
19. F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, et al., Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: a solid-state NMR investigation, *Geochim. Cosmochim. Acta* **70(10)**, 2577–2590 (2006)
20. F. Angeli, P. Jollivet, T. Charpentier, et al., Structure and chemical durability of lead crystal glass, *Environ. Sci. Technol.* **50(21)**, 11549–11558 (2016)
21. C. Cailleteau, F. Angeli, F. Devreux, et al., Insight into silicate-glass corrosion mechanisms, *Nat. Mater.* **7(12)**, 978–983 (2008)
22. S. Gin, A.H. Mir, A. Jan, et al., A general mechanism for gel layer formation on borosilicate glass under aqueous corrosion, *J. Phys. Chem. C* **124(9)**, 5132–5144 (2020)
23. G. Perera, R.H. Doremus, Dissolution rates of commercial soda-lime and pyrex borosilicate glasses: influence of solution pH, *J. Am. Ceram. Soc.* **74(7)**, 1554–1558 (1991)
24. L. Gentaz, T. Lombardo, C. Loisel, et al., Early stage of weathering of medieval-like potash–lime model glass: evaluation of key factors, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **18(2)**, 291–300 (2011)
25. A. Verney-Carron, Étude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires, 2009
26. Z. Boksay, G. Bouquet, S. Dobos, The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces, *Phys. Chem. Glass.* **9**, 69–71 (1968)
27. C. Guy, J. Schott, Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide, *Chem. Geol.* **78(3-4)**, 181–204 (1989)
28. P. Aagaard, H.C. Hegelson, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations, *Am. J. Sci.* **282**, 237–285 (1982)
29. N. Godon, Contribution CEA au référentiel de comportement des déchets vitrifiés, 2012
30. S. Gin, P. Frugier, P. Jollivet, et al., New insight into the residual rate of borosilicate glasses: effect of S/V and glass composition, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4(4)**, 371–382 (2013)
31. F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, et al., Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure, *Phys. Rev. B* **85(5)**, 054110 (2012)
32. P. Jollivet, L. Galois, G. Calas, et al., Zirconium local environment in simplified nuclear glasses altered in basic, neutral or acidic conditions: evidence of a double-layered gel, *J. Non-Cryst. Solids* **503-504**, 268–278 (2019)
33. A. Perez, D. Daval, M. Fournier, et al., Comparing the reactivity of glasses with their crystalline equivalents: the case study of plagioclase feldspar, *Geochim. Cosmochim. Acta* **254**, 122–141 (2019)
34. M. Arab, C. Cailleteau, F. Angeli, et al., Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: experimental approach and Monte Carlo modeling, *J. Non-Cryst. Solids* **354(2-9)**, 155–161 (2008)
35. B. Thien, Développement des bases théoriques nécessaires à la modélisation de la vitesse résiduelle d'altération en milieu aqueux des verres nucléaires AVM, 2010
36. F. Angeli, T. Charpentier, E. Molières, et al., Influence of lanthanum on borosilicate glass structure: a multinuclear MAS and MQMAS NMR investigation, *J. Non-Cryst. Solids* **376**, 189–198 (2013)
37. E. Molières, F. Angeli, P. Jollivet, et al., Chemical durability of lanthanum-enriched borosilicate glass, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4(4)**, 383–394 (2013)
38. E. Nicoleau, F. Angeli, S. Schuller, et al., Rare-earth silicate crystallization in borosilicate glasses: effect on structural and chemical durability properties, *J. Non-Cryst. Solids* **438**, 37–48 (2016)
39. E. Pèlerin, G. Calas, P. Ildefonse, et al., Structural evolution of glass surface during alteration: application to nuclear waste glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **356(44-49)**, 2497–2508 (2010)
40. S. Feller, G. Lodden, A. Riley, et al., A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions, *J. Non-Cryst. Solids* **356(6-8)**, 304–313 (2010)
41. R.A. Rahimi, S.K. Sadrnezhaad, Effects of ion-exchange and hydrolysis mechanisms on lead silicate glass corrosion, *Corrosion* **68(9)**, 793–800 (2012)

42. M. Mizuno, M. Takahashi, T. Takaishi, et al., Leaching of lead and connectivity of plumbate networks in lead silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**(10), 2908–2912 (2005)
43. C. Liao, Y. Tang, C. Liu, et al., Double-barrier mechanism for chromium immobilization: a quantitative study of crystallization and leachability, *J. Hazard. Mater.* **311**, 246–253 (2016)
44. J. Sterpenich, *Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement*, 1998
45. F. 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*, 2017
46. S. Narayanasamy, P. Jollivet, N. Godon, et al., Influence of composition of nuclear waste glasses on vapor phase hydration, *J. Nucl. Mater.* **525**, 53–71 (2019)
47. T.A. Abrajano, J.K. Bates, J.J. Mazer, Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses. II. Mechanisms of vapor hydration of nuclear waste glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **108** (3), 269–288 (1989)
48. O. Majérus, Glass alteration in atmospheric conditions: crossing perspectives from cultural heritage, glass industry, and nuclear waste management, *Mater. Degrad.* **16**, (2020)
49. S. Fearn, D.S. McPhail, V. Oakley, Room temperature corrosion of museum glass: an investigation using low-energy SIMS, *Appl. Surf. Sci.* **231-232**, 510–514 (2004)
50. M. Verità, R. Falcone, G. Sommariva, et al., Weathering of the inner surface of soda–lime–silica glass containers exposed to the atmosphere, *Glass Technol. - Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A* **50**(1), 65–70 (2009)
51. L. Robinet, C. Coupry, K. Eremin, et al., The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses, *J. Raman Spectrosc.* **37**(7), 789–797 (2006)
52. T.A. Abrajano, J.K. Bates, C.D. Byers, Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses. I. Comparative rates of hydration in liquid and vapor environments at elevated temperatures, *J. Non-Cryst. Solids* **84**(1-3), 251–257 (1986)
53. M. Emami, S. Nekouei, H. Ahmadi, et al., Iridescence in ancient glass: a morphological and chemical investigation, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **7**(1), 59–68 (2016)

Citation de l'article : L. Brunswic, F. Angeli, P. Georges, P. Hee, S.Gin, *Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique : mécanismes, cinétiques, caractérisations*, *Matériaux & Techniques* **110**, 402 (2022)