

Étude de l'altération atmosphérique des verres de type médiéval

Study of the atmospheric corrosion of medieval-like glasses

Tiziana Lombardo¹, Lucile Gentaz¹, Aurélie Verney-Carron¹, Anne Chabas¹, Claudine Loisel², Delphine Neff³, Isabelle Pallot-Frossard²

1. Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR 7583 CNRS / Université Paris-Est Créteil / Université Paris-Diderot, 61 avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil Cedex

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

3. Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération (SIS2M/LAPA), UMR 3299 CEA / CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Responsable du projet : Tiziana Lombardo, tiziana.lombardo@lisa.u-pec.fr

Projet sélectionné par le PNRCC en 2008

Résumé

Les verres silico-calco-potassiques ont été très utilisés dans les vitraux du Moyen âge, surtout dans le nord de l'Europe. Ils présentent souvent un mauvais état de conservation dû aux interactions avec l'environnement atmosphérique. Afin de les préserver, il est fondamental de considérer l'ensemble des causes physico-chimiques responsables de leur dégradation. Une stratégie de recherche prenant en compte l'environnement multiphasique (eau de pluie et de condensation, polluants...) et le matériau a donc été spécifiquement mise en place. Une étude comparative de verres de vitraux (XIII^e et XIV^e siècles) présentant des couches d'altérations pluriséculaires, et de verres modèles exposés en site réel et altérés au laboratoire, a été menée en adoptant une caractérisation multi-échelle. Les principaux résultats montrent qu'en milieu atmosphérique, les verres sont soumis à un processus d'interdiffusion et à des réactions locales de dissolution/précipitation qui conduisent à la formation d'une couche altérée fortement fissurée et de phases cristallines. Ces dernières sont responsables, à leur tour, de l'apparition de piqûres et contribuent à l'écaillage et à la fissuration. Parmi les facteurs environnementaux, les pluies jouent un rôle majeur, néanmoins les polluants (gazeux et particulaires) et l'humidité ne doivent pas être négligés.

Mots clés : verres Si-K-Ca, vitraux, corrosion atmosphérique, interdiffusion, phases cristallines

Abstract

Silica-potash-glasses were widely used in the stained-glass windows in the medieval age, especially in Northern European countries. Due to their low durability and interaction with the atmosphere, they usually display a bad conservation state. To preserve these glasses, it is important to understand the physical-chemical processes leading to their degradation. In order to understand alteration mechanisms, a research strategy taking into account the atmospheric environment (rain, condensation, pollutants...) and the material was conceived. A comparative study of ancient stained-glass fragments (13th and 14th centuries), with multisecular alteration layers, and model glass, exposed in the field or altered in the laboratory, was undertaken. A multiscale, multi-technique approach was adopted. The results show that in atmospheric environment the main alteration mechanism is interdiffusion and local dissolution/precipitation reactions, leading to the formation of a modified hydrated layer, highly fractured, and of crystalline secondary phases. These last, appeared to be responsible for further alteration (craters formation) and favour the process of scaling and cracking. Among the intrinsic parameters responsible for glass degradation, rain water can be accounted as the main factor; nevertheless the effect of atmospheric pollutants (gases and particles) and relative humidity cannot be neglected.

Keywords: Si-K-Ca glasses, stained-glass windows, atmospheric corrosion, interdiffusion, crystalline phases

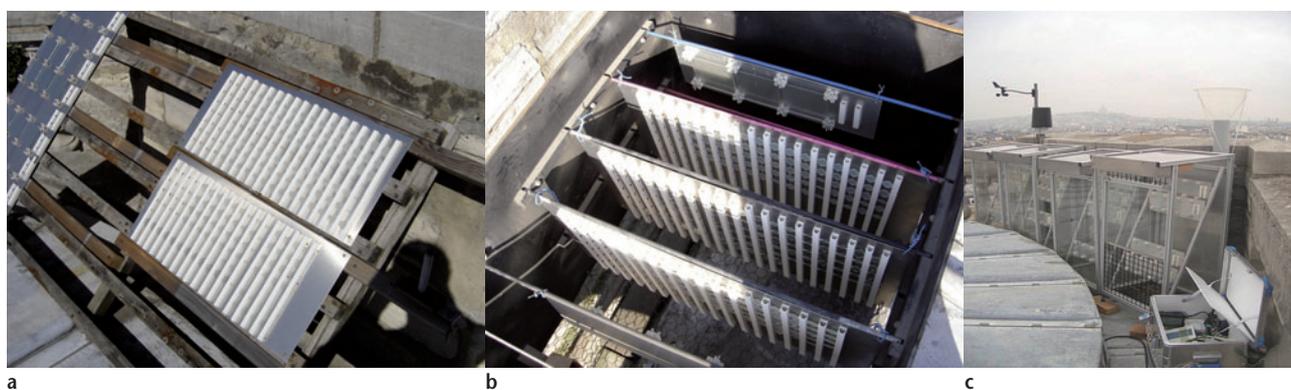
Introduction

L'altération des matériaux du patrimoine dépend de facteurs extrinsèques liés à l'environnement (atmosphère, sol, eau de mer...). En milieu atmosphérique (multiphasique, insaturé), les agents d'altération sont d'origine naturelle (hauteur, composition chimique et pH des précipitations, humidité relative, température) et anthropique (polluants gazeux et particulaires). L'eau joue un rôle prépondérant dans les processus d'altération. Elle peut se présenter à la fois sous forme de pluie (dépôt humide) ou de vapeur d'eau (dépôt sec). Elle est responsable des réactions physico-chimiques du matériau, mais elle est également le vecteur d'espèces polluantes solubles (acides des différents gaz). En milieu urbain, la pollution de l'air (CO_2 , SO_2 , NO_x , particules...) (dépôt sec) est également une des causes de l'altération des verres [1 à 4]. Ainsi, selon ces deux types de dépôts, les agents d'altération ont un rôle différent et induisent des mécanismes d'altération dont la contribution respective varie.

le ministère de la Culture et de la Communication dans le cadre du Programme national sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine (PNRCC) sont donc de mieux comprendre les mécanismes d'altération se mettant en place en milieu atmosphérique et de quantifier le rôle spécifique de chaque paramètre environnemental.

Approche expérimentale

Ce travail repose sur l'étude parallèle de verres anciens silico-potasso-calciques et de verres modèles. En ce qui concerne les verres anciens, ont été étudiés 14 fragments de verres incolores, provenant de vitraux du XIII^e et du XIV^e siècle et collectés sur trois édifices français : l'église Saint-Ouen de Rouen (Ou), la cathédrale Notre-Dame d'Évreux (Ev) et l'église Saint-Pierre de Chartres (Sp) (cf. détails dans [11] et [12]). Les verres modèles, de composition similaire à celle des verres anciens étudiés, ont été exposés pendant 4 ans à l'atmosphère urbaine (figure 1), ou altérés en laboratoire [4, 13].



▲ Figure 1. Portoir (a), boîte (b) d'exposition des verres modèles, station météorologique et collecteur de précipitations (c) localisés sur le site d'exposition.

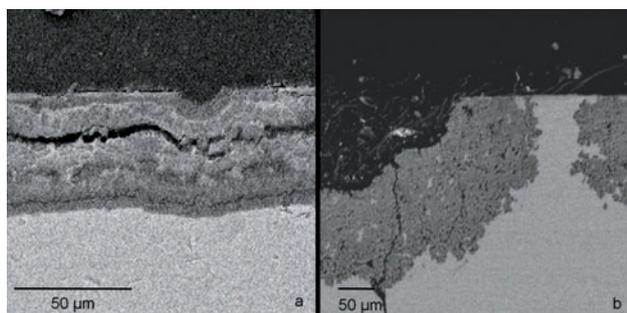
L'altération dépend aussi des facteurs intrinsèques et notamment de la composition chimique et de la structure des matériaux. Dans le cas des verres utilisés dans les vitraux (verres silicatés), leur durabilité dépend, en première approximation, des teneurs relatives en silice (SiO_2) et en oxydes des éléments alcalins (K_2O , Na_2O) et alcalino-terreux (CaO et MgO) (dits modificateurs) [5]. L'ajout d'oxydes modificateurs induit une diminution de la polymérisation du verre entraînant une baisse de sa durabilité. D'autre part, au Moyen Âge, le fondant utilisé pour abaisser la température de fusion de la silice est constitué de cendres de plantes continentales riches en potassium (11-25 % massique) et en phosphore (0,9-5,9 % massique) [6]. Ces compositions dites calco-potassiques sont peu durables et se retrouvent très souvent en mauvais état de conservation. Les études menées sur leur altération [e.g. 2, 6, 7 à 12] permettent de décrire les produits d'altération qui consistent essentiellement en une couche de verre hydraté et des phases secondaires (sulfates et carbonates). Cependant, les mécanismes de formation de la couche altérée restent actuellement mal compris. Les objectifs principaux du projet « Étude mécanistique de l'altération de verre de type médiéval », financé par

La caractérisation de l'état d'altération de ce corpus d'échantillons a nécessité une approche multi-instrumentale à différentes échelles (macro-, micro-, nano-échelle). Les modifications morphologiques, chimiques et structurales ayant lieu en subsurface ont, ainsi, été étudiées par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDS), par microscopie électronique en transmission (MET) et par spectrométrie Raman et IRFT. La perte de matière a été quantifiée par pesée. Les changements des propriétés de surface (irisation et rugosité) ont été observés par microscopie optique (MO) et interférométrie (MI). La caractérisation des phases secondaires cristallines a été menée par diffraction des rayons X (DRX) et des électrons au MET, par spectrométrie Raman et par chromatographie ionique (CI) (analyses des eaux de rinçage des verres modèles). Les détails techniques des différentes méthodes utilisées sont exposés dans [4, 12, 13].

Principaux résultats

Tous les échantillons, anciens et modèles, présentent des couches d'altération (CA) en subsurface (figure 2). Du point de vue morphologique, les CA observées sur les verres

anciens sont très hétérogènes. Elles peuvent être planes et plus ou moins continues (« rectilignes ») (figure 2a) ou bien concentriques et discontinues (alternance de zones altérées en demi-cercle et zones saines) (figure 2b). Dans le cas des verres modèles, la morphologie est plutôt plane. L'épaisseur des couches d'altération varie beaucoup d'un échantillon à l'autre et au sein d'un même échantillon. Pour les verres modèles, l'épaisseur augmente au cours du temps et peut atteindre jusqu'à 37 μm (17 μm en moyenne) après 4 ans d'exposition. Dans le cas des verres anciens, l'épaisseur varie entre 1,8 et 83 μm (en moyenne sur tous les échantillons) et entre 0 et 228 μm pour le cas le plus extrême (Ou2b) [12]. En effet, même après plusieurs siècles d'exposition, des zones très altérées se trouvent juxtaposées à des « îlots » de verre sain.



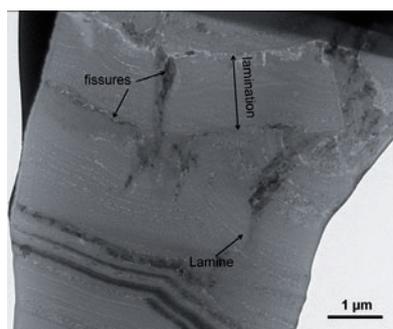
▲ **Figure 2.** Images MEB en mode électrons retrodiffusés de coupes transversales (a) du verre modèle Si-K-Ca exposé 48 mois aux précipitations, (b) du verre ancien Ou2 (XIV^e siècle).

L'analyse MEB-EDS montre un appauvrissement en éléments alcalins (K, Na) et alcalino-terreux (Ca, Mg) accompagné d'un enrichissement relatif en Si et Al. Le relâchement du K est quasiment complet (90 % de la valeur initiale pour les verres anciens [11]). Le comportement du Ca est, en revanche, très variable d'un échantillon à l'autre. Sa concentration diminue de 17 % à 90 % suivant les échantillons. Cette variabilité est liée au fait que, dans certains cas, le Ca se reconcentre dans des zones spécifiques de la CA en modifiant la concentration moyenne de celle-ci [11]. Dans le cas des verres modèles, les mêmes tendances sont observées avec un appauvrissement du K (- 93 %) suivi du Ca (- 14 % en moyenne, variant ponctuellement entre un appauvrissement de - 73 %, et un enrichissement de + 135 %) et un enrichissement relatif en Si, Al (+ 40 % et + 170 % respectivement). Parallèlement à la désalcalinisation, les analyses IRTF et Raman montrent que les couches d'altérations sont fortement hydratées [12, 13]. L'hydratation semble être un phénomène très rapide et débute dès le premier mois d'exposition pour les verres modèles [12]. La genèse de ces couches a donc lieu via un mécanisme d'interdiffusion ou d'échange d'ions entre les espèces hydrogénées des solutions altérantes et les éléments alcalins et alcalino-terreux du verre [14 à 16]. Tous les échantillons ont subi un phénomène généralisé de perte de matière. Sur les verres modèles, la diminution de la masse montre une évolution linéaire sur 4 ans et s'explique

par la présence d'un réseau de fissures (parallèles et perpendiculaires à la surface initiale). Celles-ci isolent des portions de CA et provoquent un écaillage. Ce phénomène est observé dès le 6^e mois d'exposition et augmente en fréquence et en profondeur jusqu'au 48^e mois. Dans le cas des verres anciens, l'écaillage est observé sur plusieurs échantillons et dans des cas extrêmes, la surface initiale n'est plus visible.

L'étude MET des couches d'altération de deux verres anciens et d'un verre modèle exposé pendant 36 mois a montré que ces couches se présentent sous forme de bandes discrètes (laminations) micrométriques (entre 0,4 et 4 μm) (figure 3). Celles-ci se forment par la juxtaposition de bandes nanométriques, nommées lamines (20-50 nm d'épaisseur). Lamines et laminations sont généralement appauvries en K, Na, Mg, mais enrichies en P, S, C, O, Mn, Pb et parfois Ca. Cette étude a donc mis en évidence que la formation de ces bandes, et ce dès les premiers stades d'altération, est provoquée par des processus de réarrangement interne, notamment la précipitation des éléments les moins solubles (Ca, P,...) qui fait suite à des réactions d'hydrolyse locale. Ces dernières sont la conséquence de l'extraction des alcalins par interdiffusion qui induit une déstabilisation du réseau vitreux [17, 18].

Les observations ont montré la présence d'un réseau de fissures micrométriques (figure 2) et nanométriques (figure 3). Ces fissures peuvent permettre la migration des fluides atmosphériques, chargés en acides polluants (sulfurique, nitrique, carbonique) au sein de la CA. Les éléments exogènes vont alors pouvoir réagir avec les cations extraits du verre pour former des phases secondaires cristallines. Celles-ci ont été aussi observées à la surface des verres. Quelle que soit leur localisation, ces phases sont préférentiellement des carbonates, des sulfates et des phosphates [4, 18]. Ce travail a également permis de démontrer que ces phases influencent à leur tour l'altération du verre. En effet, dans les zones abritées des précipitations, les sels (en particulier K_2CO_3) présents à la surface du verre subissent des cycles de cristallisation/déliquescence, causés par les variations d'humidité relative, et induisent la formation de piqûres [4]. Dans les zones exposées aux pluies, les néocristallisations en surface sont dissoutes, alors que celles localisées au sein des fissures (principalement la calcite) persistent et contribuent à l'écaillage du verre [12].



◀ **Figure 3.** Image MET, en champ clair, de la couche d'altération du verre ancien Ou2 (XIV^e siècle).

Enfin, cette étude a permis, pour la première fois, de quantifier le rôle des différents facteurs extrinsèques dans les processus d'altération [13]. Il a été ainsi démontré que l'eau de pluie, bien que jouant un rôle déterminant dans l'altération (88 % en moyenne sur 4 ans d'exposition), n'est pas l'unique facteur à prendre en compte. En effet, les polluants gazeux et particulaires contribuent pour environ 10 % aux différents mécanismes d'altération et l'eau de condensation participe à hauteur de 2 % [12].

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence les principaux mécanismes d'altération des verres de vitraux silico-potasso-calciques en contact avec le milieu atmosphérique

(multiphasique et soumis à de fortes variations). Au processus d'interdiffusion qui entraîne la formation d'une couche de verre désalcalinisé, hydraté et fortement fissuré, s'ajoutent des réactions locales d'hydrolyse/précipitation qui aboutissent à une réorganisation morpho-structurale du verre (formation de lamines et de laminations). De plus, les cations extraits du verre interagissent avec les polluants atmosphériques pour former des phases secondaires cristallines, à la fois en surface et dans le réseau de fissures. Ces phénomènes d'altération ont principalement lieu au contact des pluies, mais les polluants gazeux et l'humidité relative sont aussi des facteurs à prendre en compte, notamment dans la perspective d'un plan de conservation préventive. ▼

Bibliographie

1. Leissner J., 2003, The effect of air pollution on glass, in Brimblecombe P. (ed.), *Air Pollution reviews. The effects of air pollution on the built environment*, Imperial College Press, London.
2. Sterpenich J., Libourel G., 2001, Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices, *Chemical Geology*, 174, p. 181-193.
3. Lombardo T., Ionescu A., Lefèvre R.A., Chabas A., Ausset P., 2005, Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment: measurements and modelling, *Atmospheric Environment*, 39, p. 989-997.
4. Gentaz L., Lombardo T., Chabas A., Loisel C., Verney-Carron A., 2012, Impact of neocrystallisations on the $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$ glass degradation due to atmospheric dry depositions, *Atmospheric Environment*, 55, p. 459-466.
5. Illife C.J., Newton R.G., 1976, Using triangular diagrams to understand the behaviour of medieval glasses, *Verres réfractaires*, 30, 1, p. 30-40.
6. Bettembourg J.M., 1991, Les verres des vitraux du Moyen-Âge. Composition et corrosion, *Actes de colloque de Namur, 20-21 octobre 1989*, Presses universitaires de Namur, p. 111-117.
7. Carmona N., Laiz L., Gonzalez J.M., Garcia-Heras M., Villegas M.A., Saiz-Jimenez C., 2006, Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain), *International Biodeterioration and Biodegradation*, 58, p. 155-161.
8. Melcher M., Schreiner M., 2006, Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 368-379.
9. Vilarigues M., da Silva R.C., 2006, Characterization of potash-glass corrosion in aqueous solution by ion beam and IR spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 5368-5375.
10. Verità M., 2001, Paintwork in Medieval stained-glass windows: composition, weathering, and conservation, in *The Art of collaboration stained-glass conservation, in the twenty-first century*, Miller H. Publishers.
11. Lombardo T., Loisel C., Gentaz C., Chabas A., Verità M., Pallot-Frossard I., 2010, Long term assessment atmospheric decay of stained glass windows, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 45, p. 420-424.
12. Gentaz L., 2011, Simulation et modélisation de l'altération des verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine, Thèse de l'université Paris Est Créteil, 236 p.
13. Gentaz L., Lombardo T., Loisel C., Chabas A., Vallotto M., 2011, Early stage of weathering of medieval-like potash-lime model glass: evaluation of key factors, *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 2, p. 291-300.
14. Boksay Z., Bouquet G., Dobos S., 1968, The kinetics of the formation of leached layers on glass surface, *Physics and Chemistry of Glasses*, 9, 2, p. 69-71.
15. Newton R., Davison S., 1975, *Conservation of glass*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford.
16. Doremus R.H., 1975, Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, p. 137-144.
17. Gentaz L., Lombardo T., Verney-Carron A., Chabas A., Loisel C., Neff D., Gin S., Leroy E., 2012, Ubiquitous presence of laminae in altered layers of glass artefacts, in Muelebroeck W., Nys K., Vanclooster D., Thienpont H., (eds), *Proceeding of the Workshop « Integrated Approaches to the Study of Historical Glass »*, IASHG, p. 116-123.
18. Lombardo T., Gentaz L., Verney-Carron A., Chabas A., Loisel C., Neff D., Leroy E., 2013, Nano Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses, *Corrosion Science*, 72, p. 10-19.

Remerciements

Les auteurs remercient M. Cabié du CP2M (université Aix-Marseille III) pour la réalisation des coupes FIB et E. Leroy pour la réalisation de leur analyse par MET ; M. Verità et M. Vallotto de la Stazione Sperimentale del Vetro pour la fabrication des verres modèles et pour les riches discussions scienti-

fiques ; F. Mirambet pour l'aide à la réalisation des analyses de μ DRX au C2RMF. Le GDR Chimarc et le ministère de la Culture et de la Communication sont aussi remerciés pour leurs aides financières.