

Altération des verres du patrimoine en conditions atmosphériques

Anne Chabas

Pollution oxydante et particulaire

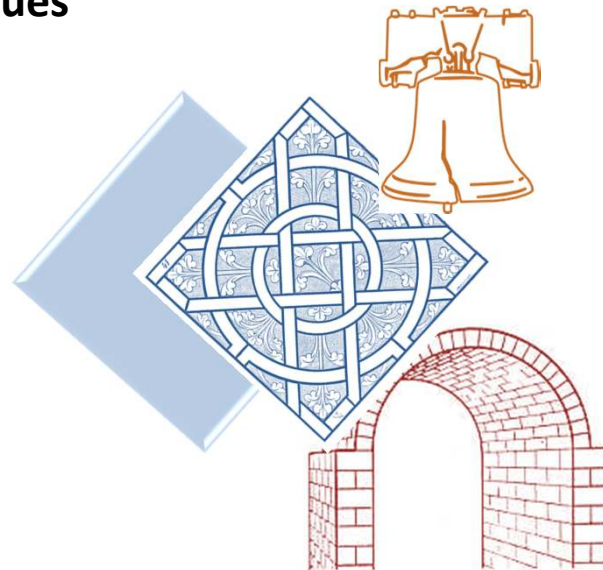
Impact de la pollution sur le bâti

Comprendre les **processus d'altération atmosphérique** à court et à long terme des matériaux du patrimoine bâti

Facteurs extrinsèques

Dépôts humides

Dépôts secs



Facteurs intrinsèques

Propriétés
(surface, subsurface)

Composition
(formulation,
milieu de sédimentation)

Equipe :

Anne Chabas (MCF-HDR), Tiziana Lombardo (MCF)

Aurélie Verney-Carron (MCF), Mandana Saheb (CR), Aline Petit-Mangin (MCF)

Approche transversale :

Etudes in situ, simulations sur le terrain, simulations en laboratoire , modélisation

Prélèvements sur
MH, chez fondeurs



Chambre d'adsorption isotherme
Cellule de dissolution
CIME : chambre de dépôt sec
CIME2 : chambre de dépôt humide



Exposition de matériaux en site réel et suivi
environnemental
(PIC-Matériaux, Prog. Nations-Unies)

Fonction Dose-Réponse
Modèle empirique et semi-
empirique (soiling)

Activités sur les verres



Verres de vitraux : problématique



Verre silico-calco-potassique soumis aux agents atmosphériques

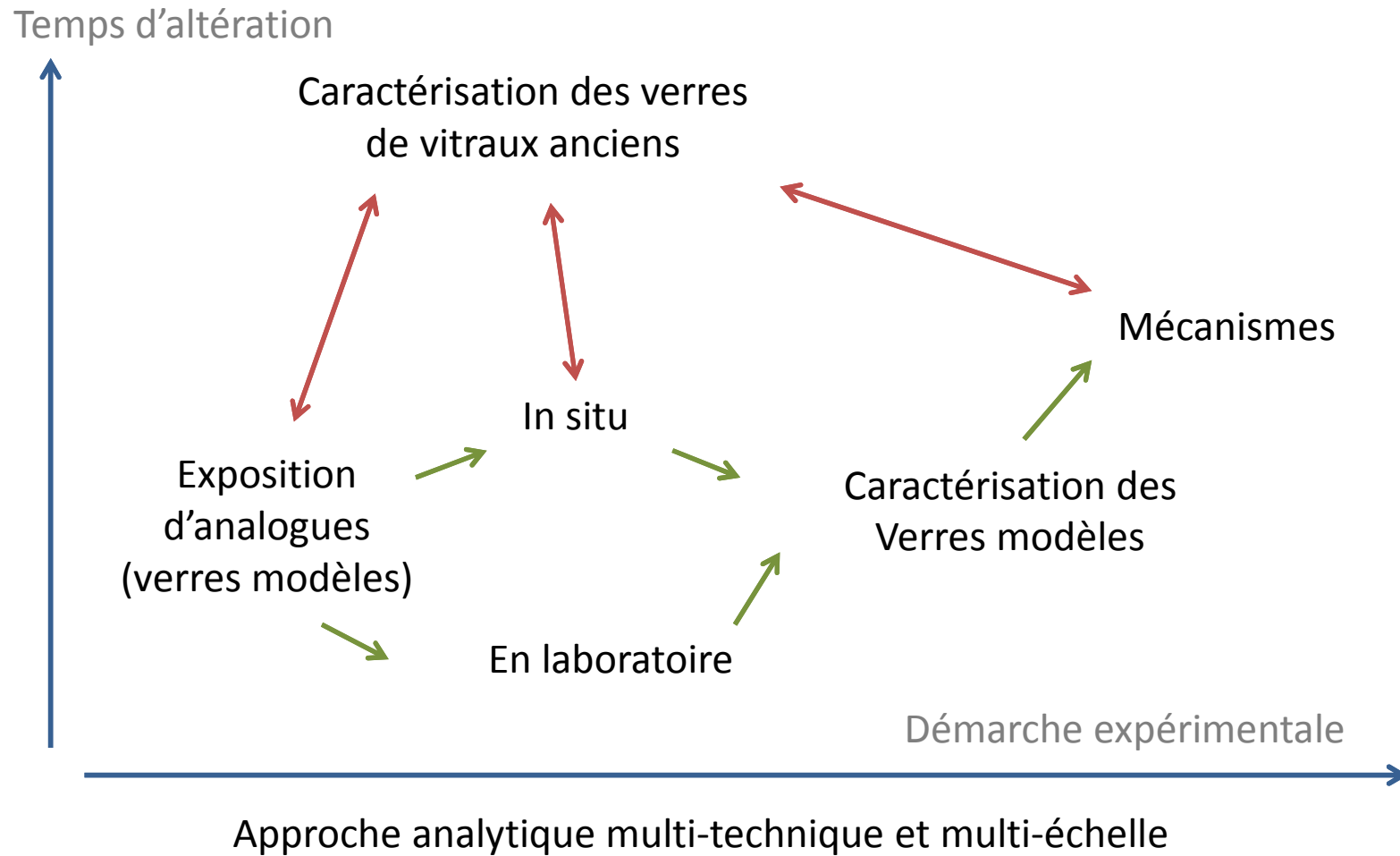
Simulation et modélisation de l'altération de verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine - Thèse Lucile Gentaz (décembre 2011)

Influence des dépôts secs ?

Influence des dépôts humides ?

**Contribution respective des facteurs extrinsèques (atmosphère)
et intrinsèques (matériau) dans l'altération ?**

Verres de vitraux & modèles : démarche



Verres de vitraux & modèles : exposition in-situ

Exposition de verres (modèles et anciens) en site réel en condition abritée ou non des précipitations

Dépôt sec seul



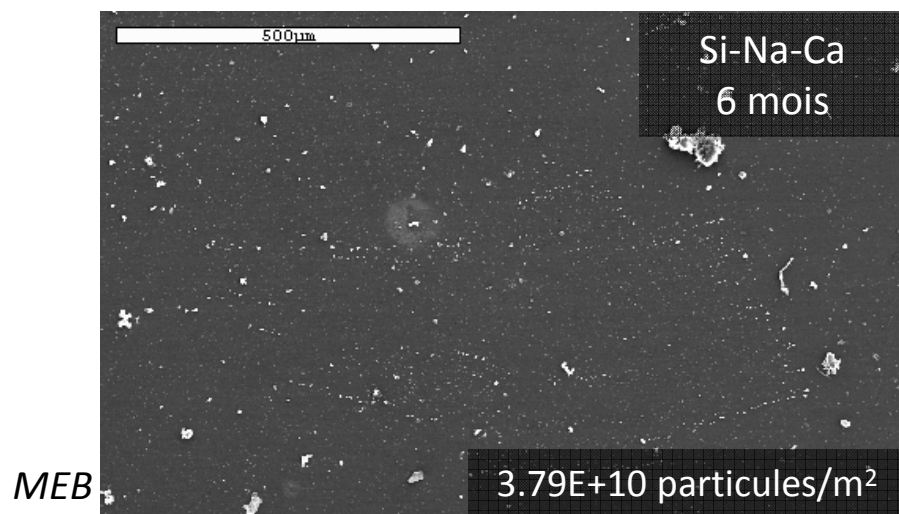
Dépôt humide dominant



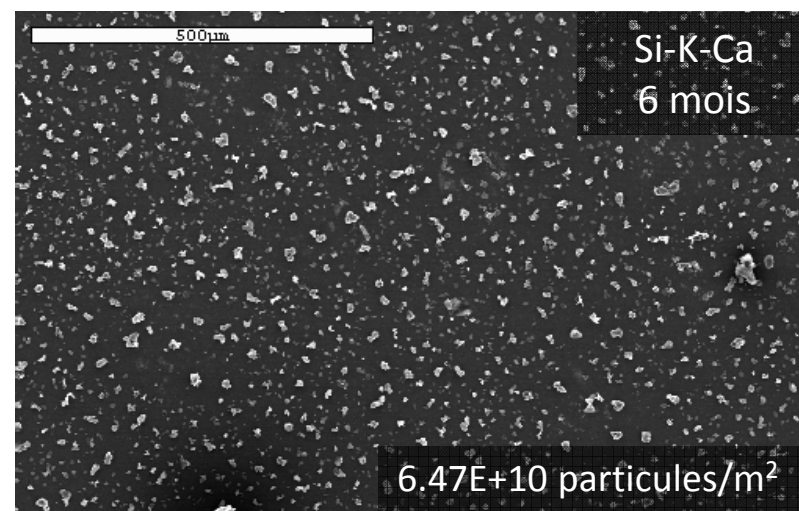
Norme : ISO 8565



Verres modèles : impact des dépôts secs (1)

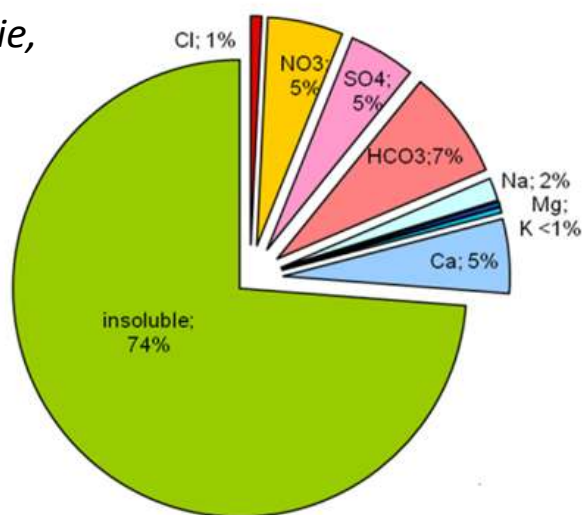


1,68 mg

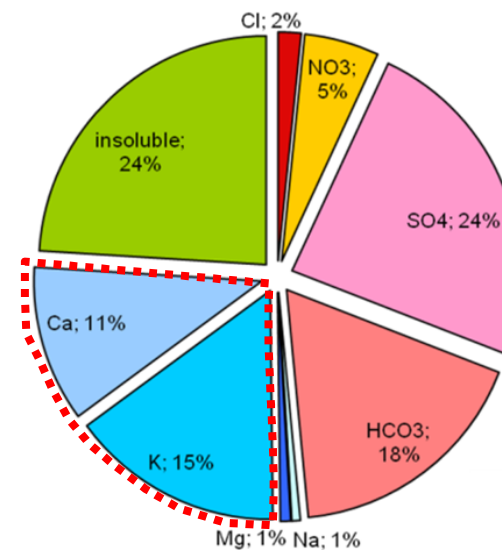
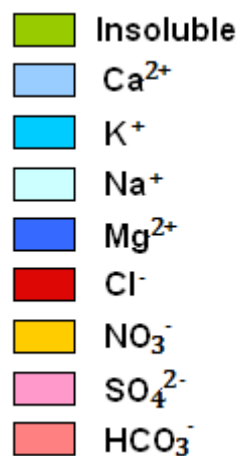


4,79 mg

Gravimétrie,
Cl, ICP

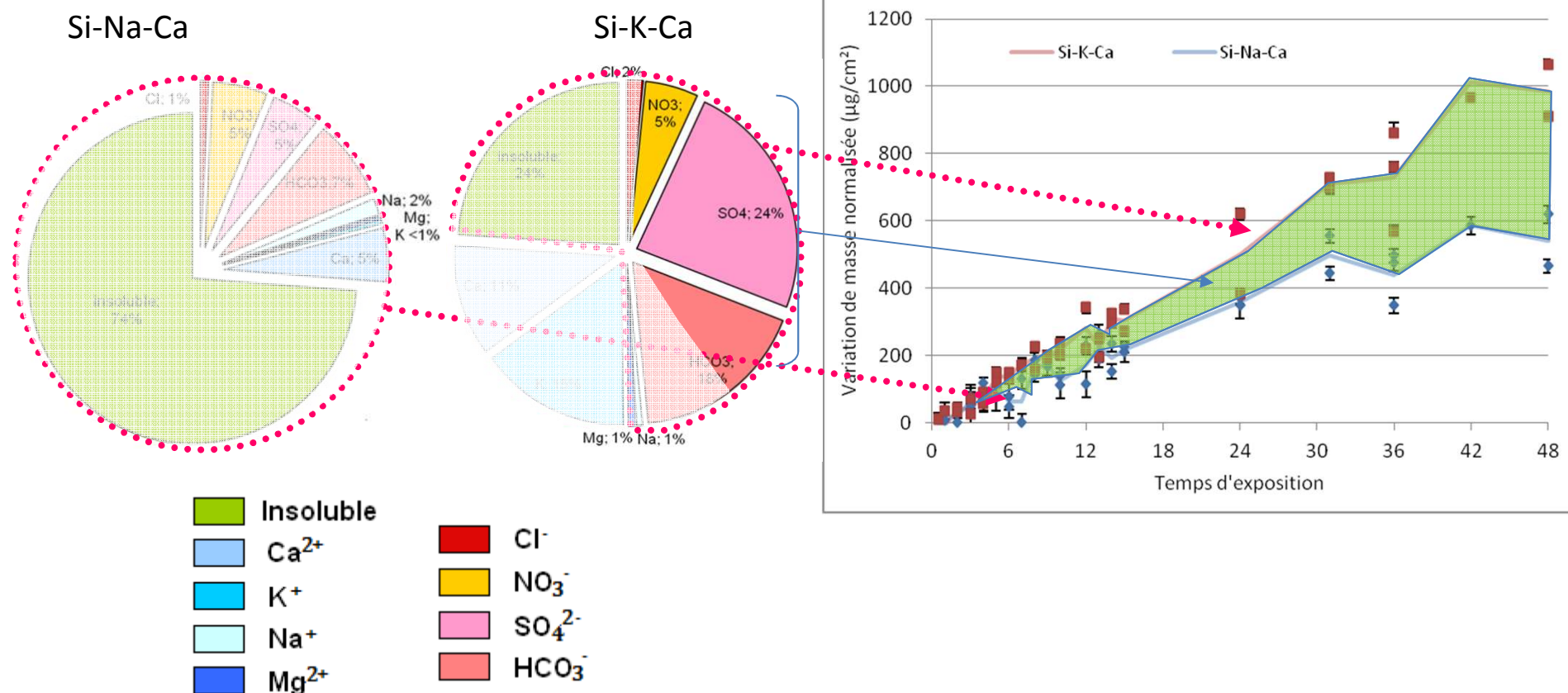


Moyenne sur 4 années d'exposition



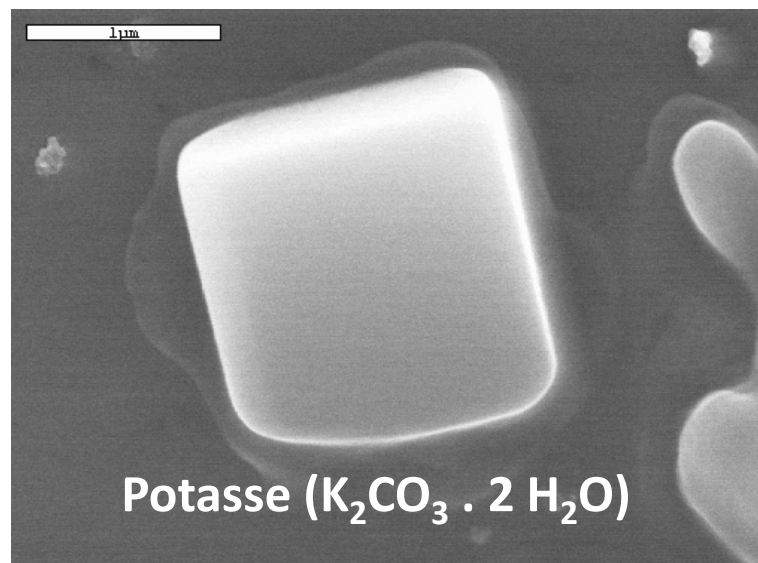
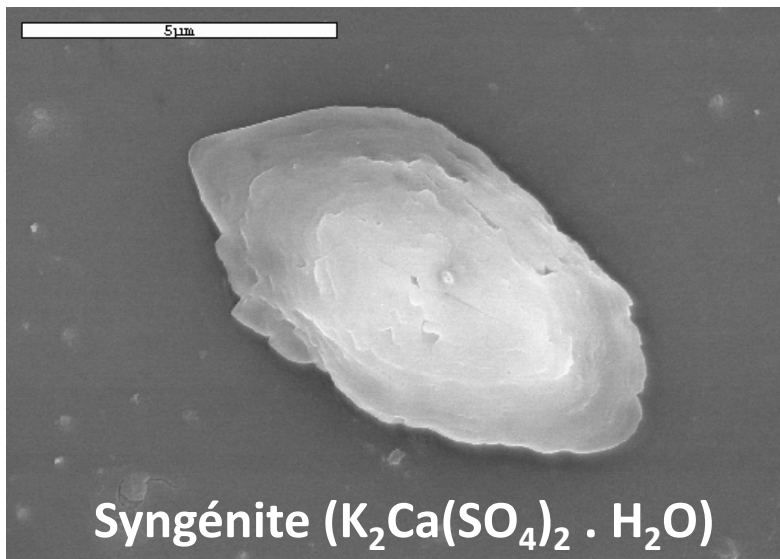
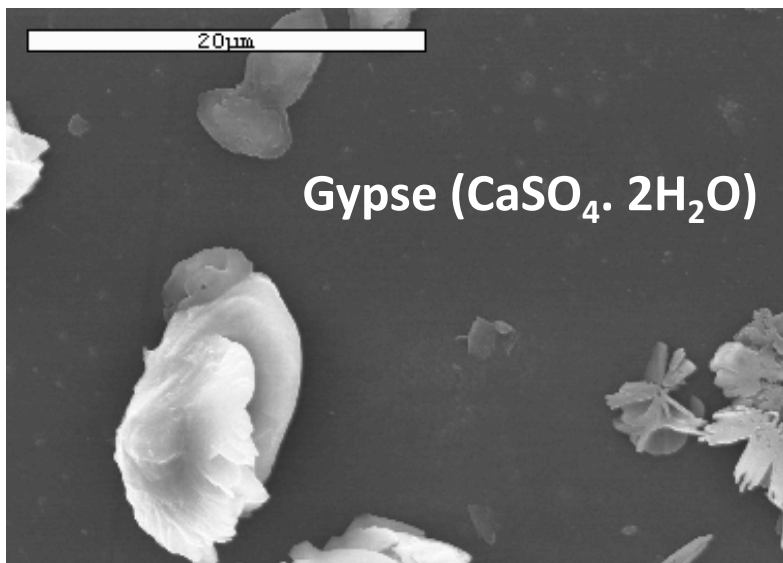
→ Lixiviation du Si-K-Ca en l'absence de pluie

Verres modèles : impact des dépôts secs (2)



Dépôts polluants gazeux (+particules) contribuent au gain de masse → **Néocrystallisations**

Verres modèles : impact des dépôts secs (3)



HR_d : 43%

Néocrystallisations

Rôle dans l'altération ?

Verres modèles : impact des néocristallisations

Altération en laboratoire

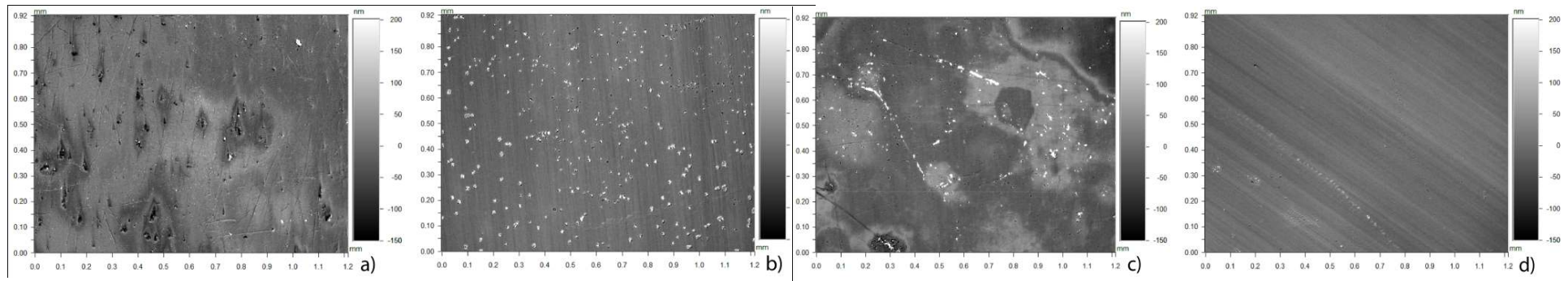
- 8 mois
- T : 20°C
- Cycles entre 33% et 97% HR (1 cycle = 72h)
- Rinçage surface avant analyse par microscopie interférométrique

K_2CO_3

$CaSO_4 + K_2SO_4$

$CaSO_4 + K_2SO_4 + K_2CO_3$

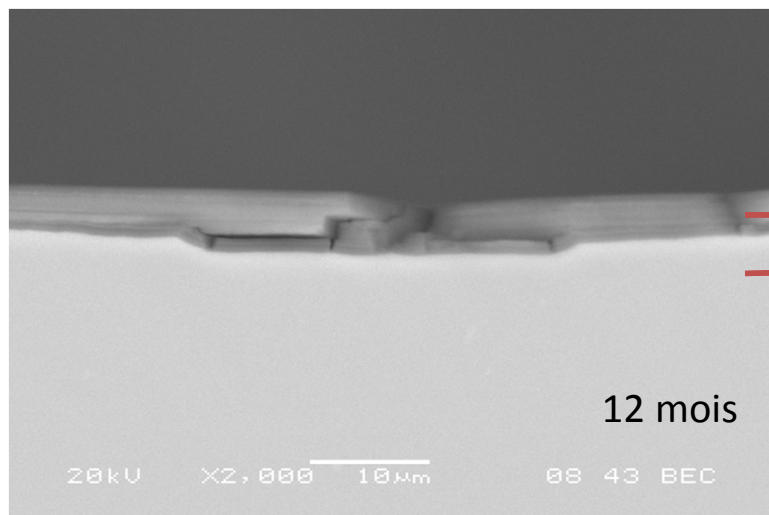
Aucun sel



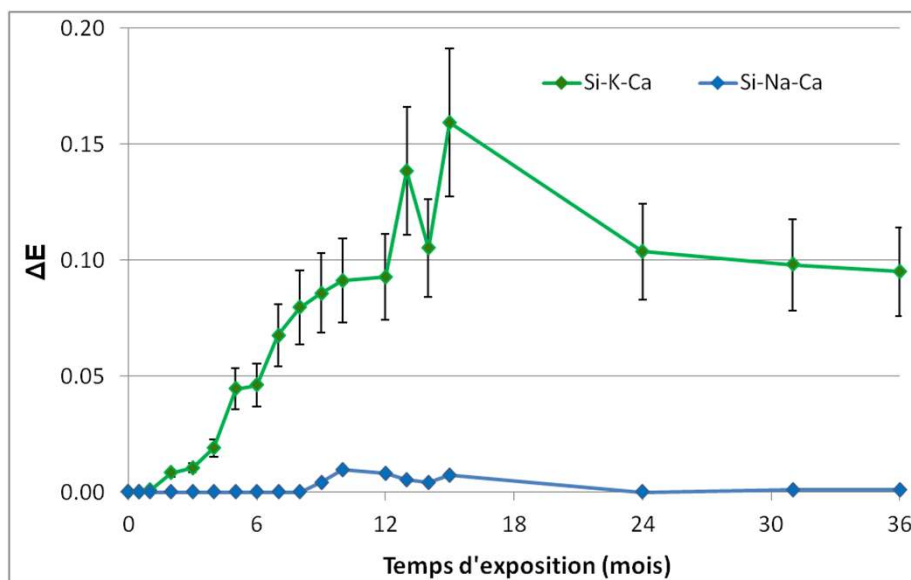
	K_2CO_3	$CaSO_4 + K_2SO_4$	$CaSO_4 + K_2SO_4 + K_2CO_3$	Aucun sel
Mass loss (μg)	-2 ± 0.2	0	0	0
Ra (nm)	29 ± 3	17 ± 1	35 ± 2	7 ± 2

→ Amplification de l'altération par les néocristallisations

Verres modèles : impact des dépôts humides (1)



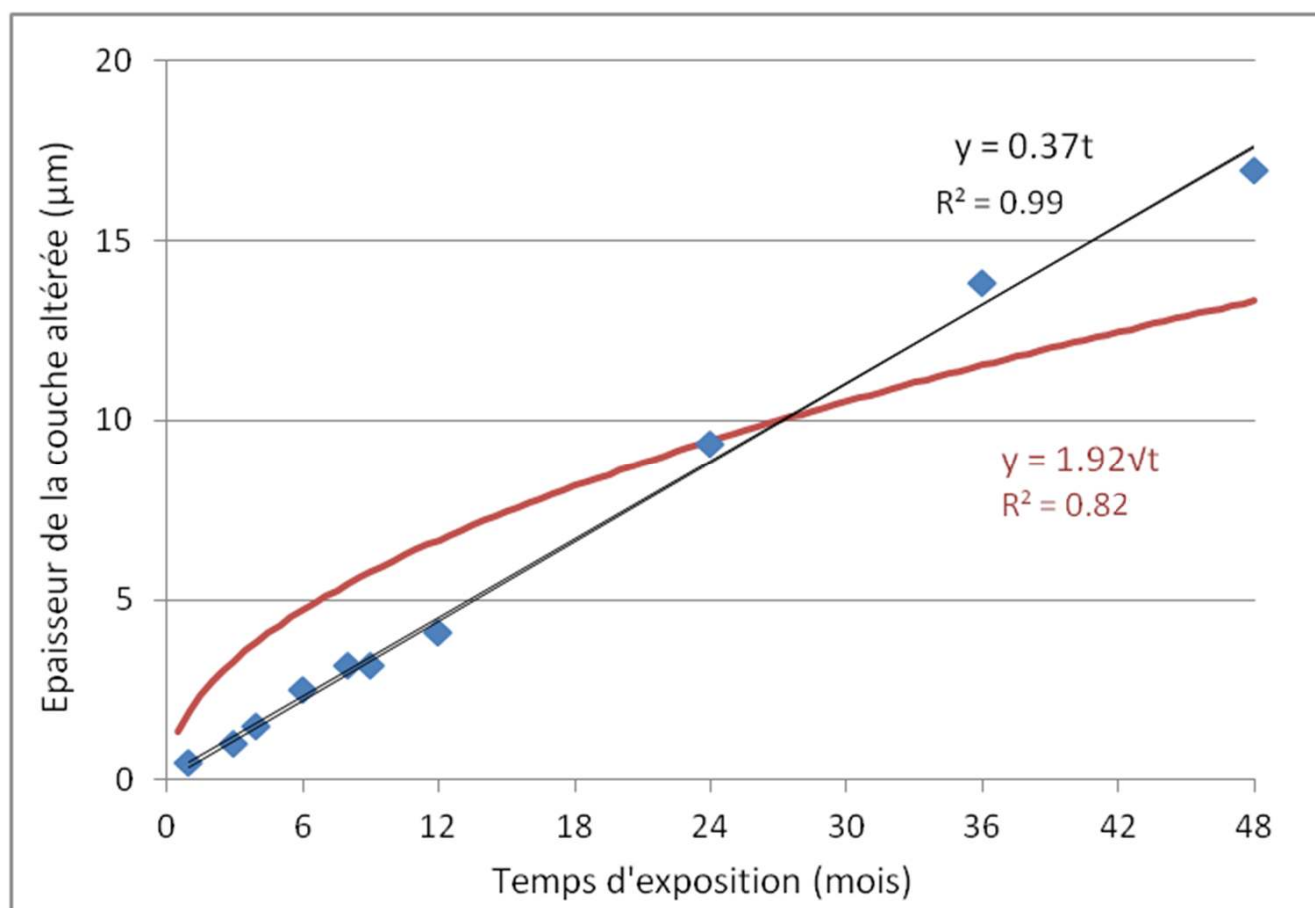
% oxyde	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
Couche altérée	73	11	10	5	1
Verre Sain	53	24	17	2	3



Couche de verre altérée :
hydratée, désalcalinisée

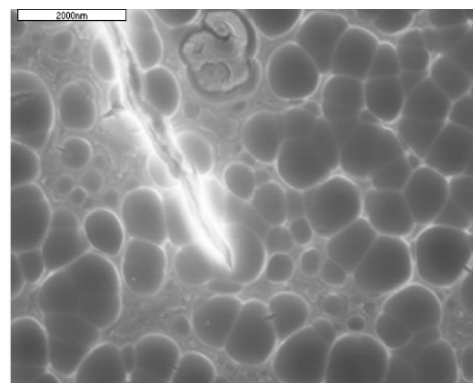
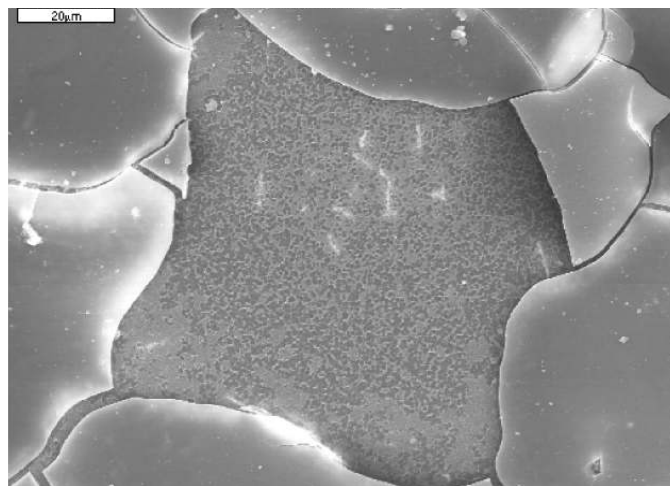
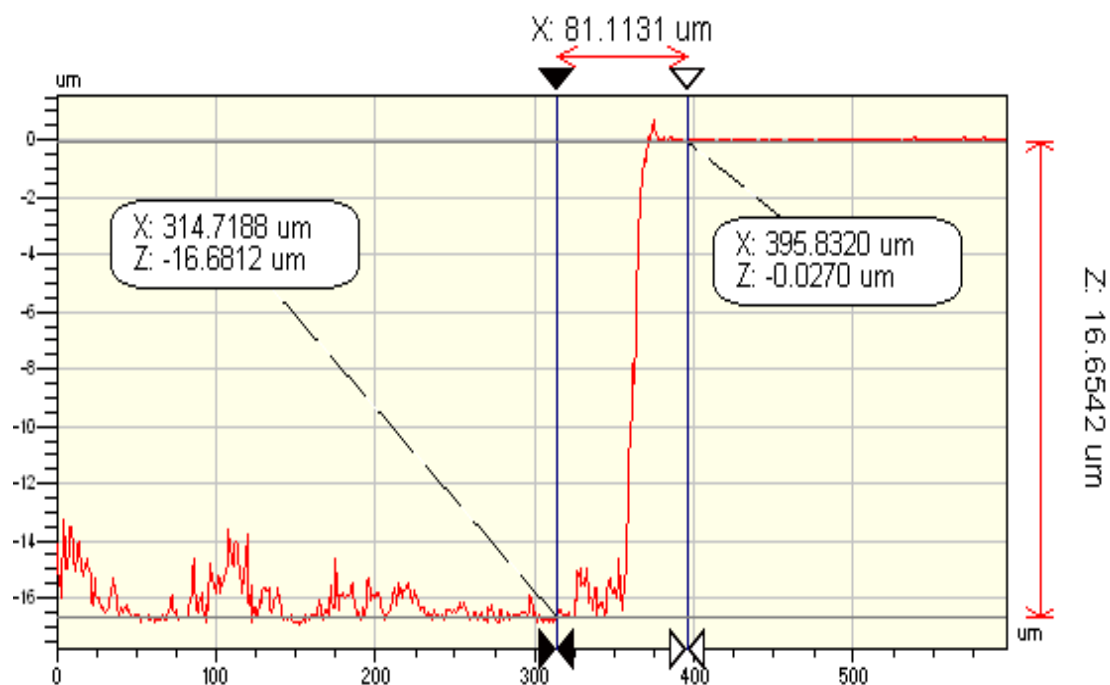
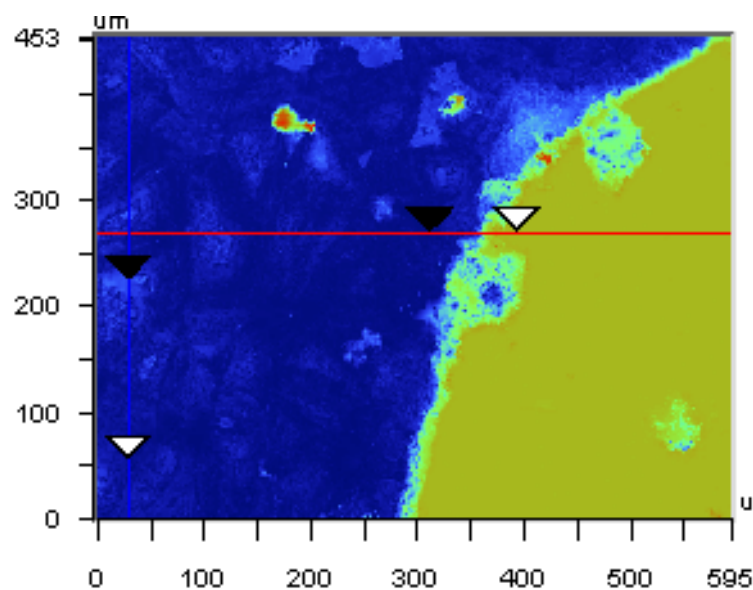
→ Lixiviation

Verres modèles : impact des dépôts humides (2)



Pourquoi l'altération semble-t-elle suivre une évolution linéaire alors qu'elle est caractérisée par la lixiviation (processus de diffusion, \sqrt{t})?

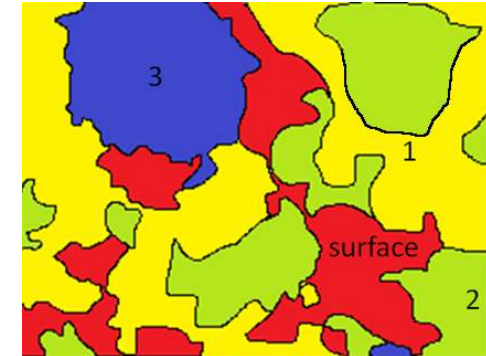
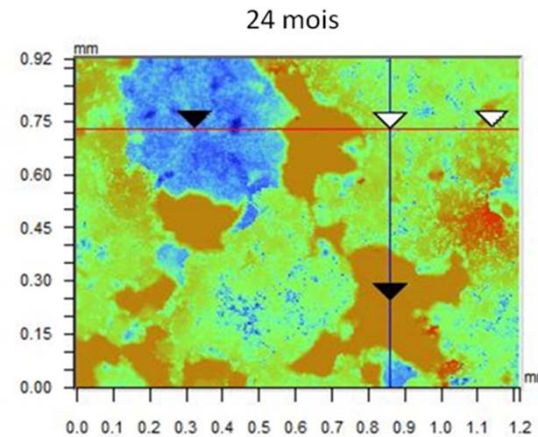
Verres modèles : impact des dépôts humides (3)



**Réseau de fractures en surface du verre associé à des zones de lacunes
→ écaillage et perte de matière + dissolution congruente sous écaille**

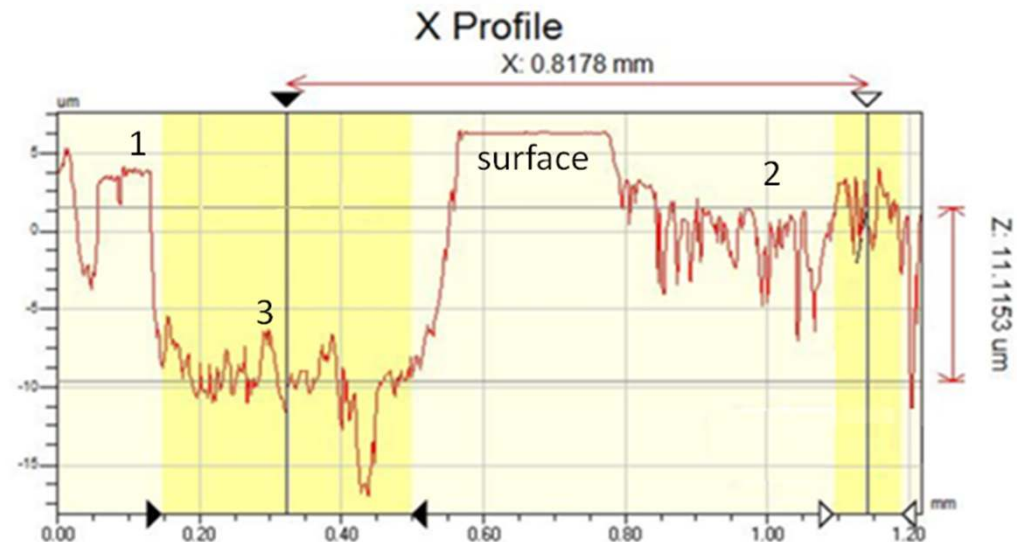
Verres modèles : impact des dépôts humides (4)

Temps	n° paliers	Profondeur
6 mois	1	2 μm
12 mois	1	4 μm
24 mois	3	16 μm
36 mois	5	20 μm
48 mois	6	27 μm



→ Augmentation du nombre de paliers consécutifs et de leur profondeur

Temps (mois)	<24	24	36	48
Epaisseur (μm)	< 8	18	30	42



→ Augmentation de la profondeur maximale de perte de matière (ponctuelle)

→ Maintien d'une cinétique d'altération linéaire

Verres modèles : contribution des facteurs environnementaux

Variation de la masse: indicateur de l'altération du verre

- Contribution particulaire (Si Na Ca)
- Contribution gazeuse (anions)
- Contribution de l'eau adsorbée (cations)
- Contribution de l'eau de ruissellement

Contribution des dépôts sec et humide
à l'altération du verre (% massique)

	Sec			Humide
	particules	gaz	vapeur	eau
Si-K-Ca	6.8%	6.4%	3.4 %	83.4%
Si-Na-Ca	68%	0%	0%	32%

après 15 mois d'exposition

Verres de vitraux

14 Verres de vitraux silico-calco-potassiques : 650-710 ans

Echantillon		Ou1a	Ou2a	Ou2b	Ou4b	Ou5a	Ou5b	Ev1a	Ev1b	Ev2a	Ev2b	Ev3a	Ev3b	SP1a	SP1b
Epaisseur de la couche modifiée (en μm)	Moy	2	43	83	36	47	22	12	67	2	50	12	8	42	49
	<i>E-t.</i>	2	37	51	10	23	29	11	15	3	10	20	10	15	14
Morphologie		Discontinue - Concentrique		Continue - Plane	arborescente intermédiaire		compacte	hétérogène		homogène					

Discontinue - Concentrique

Continue - Plane

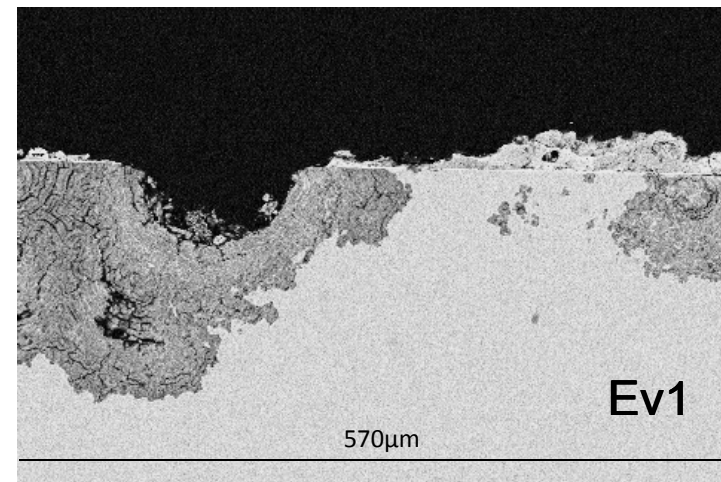
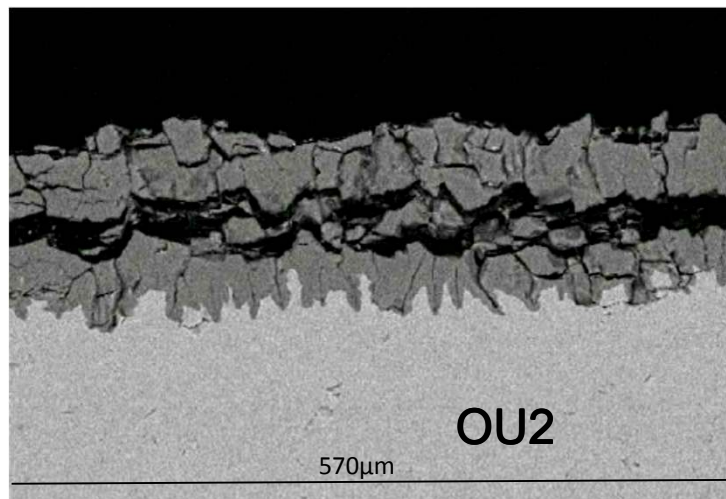
arborescente intermédiaire

compacte

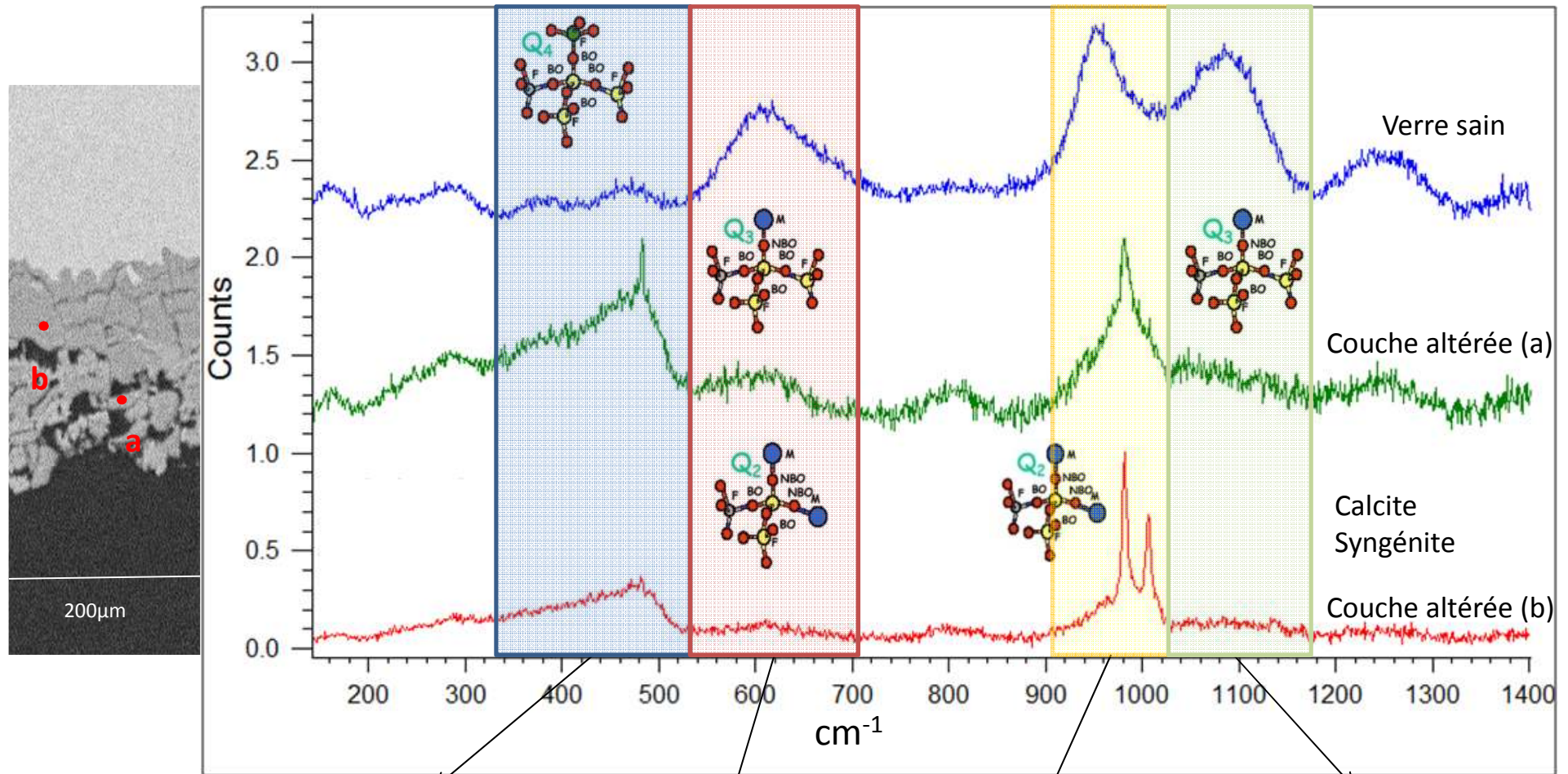
hétérogène

homogène

→ Couches d'altération d'épaisseurs et de morphologies très variées



Verres de vitraux



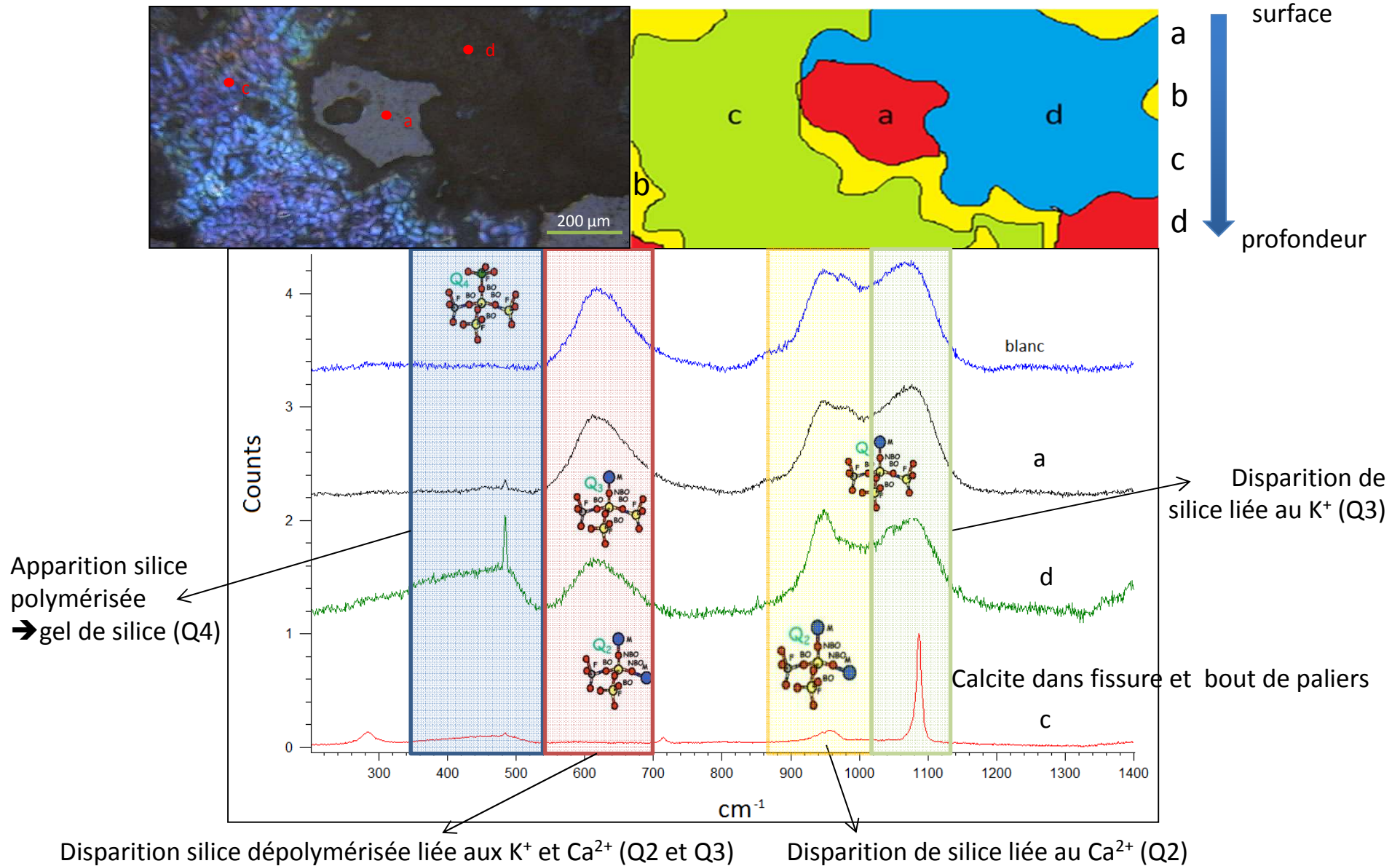
Apparition silice polymérisée → gel de silice (Q4)

Disparition silice dépolymérisée liée aux K^+ et Ca^{2+} (Q2 et Q3)

Disparition de silice liée au Ca^{2+} et apparition de minéraux contenant du Ca (Q2)

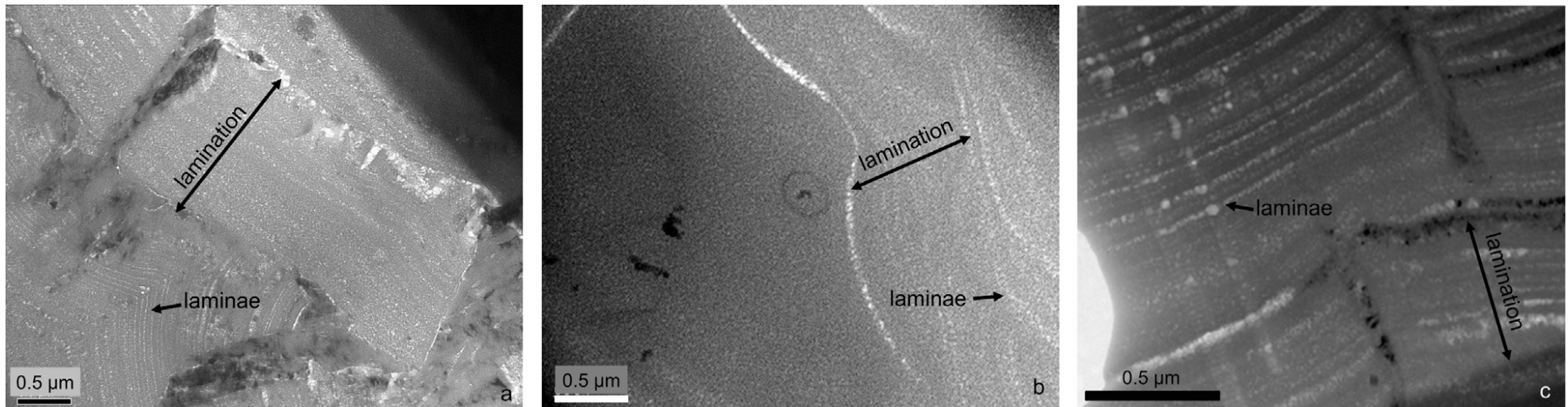
Disparition de silice liée au K^+ (Q3)

Verres de vitraux --> verres modèles (36 mois)



→ Structures et produits d'altération similaires

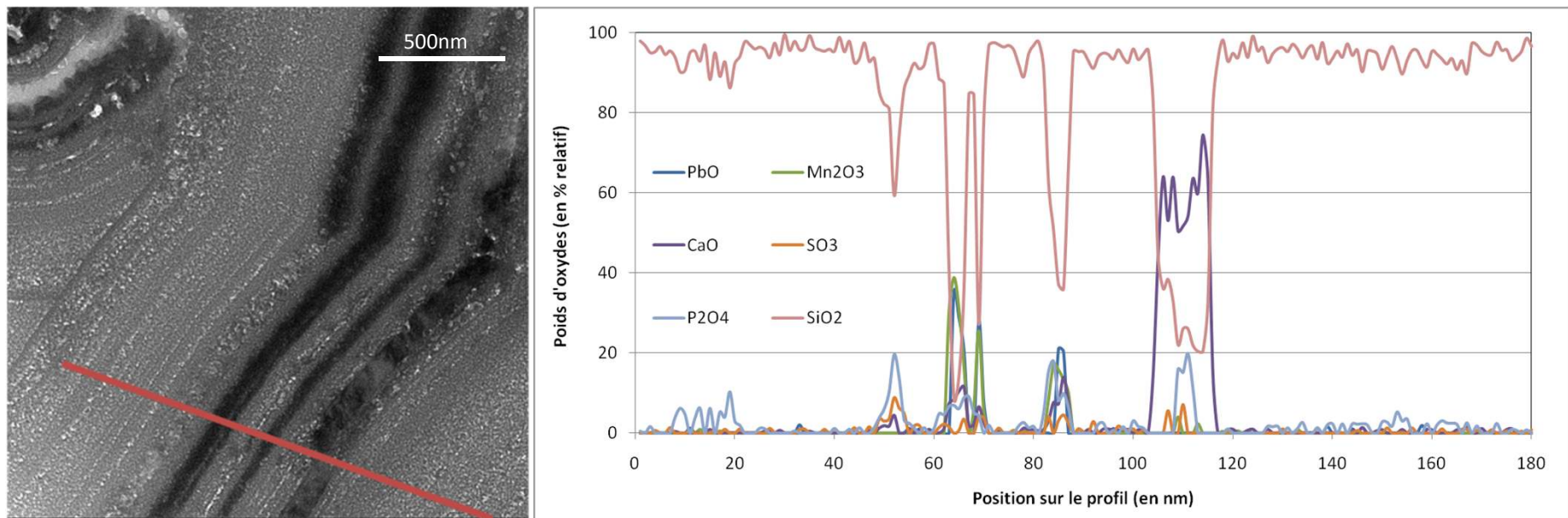
Verres de vitraux --> verres modèles à nanoéchelle



TEM images (bright field) and schematic pictures of alteration layers observed on samples OU2 (a), Ev1 (b) and MG36 (c).

Verres de vitraux --> verres modèles à nanoéchelle

- Verre modèle : Enrichissement en carbone, parfois calcium et potassium
- Vitraux: Enrichissement en **phosphore** et **soufre**, parfois **calcium**



OU2

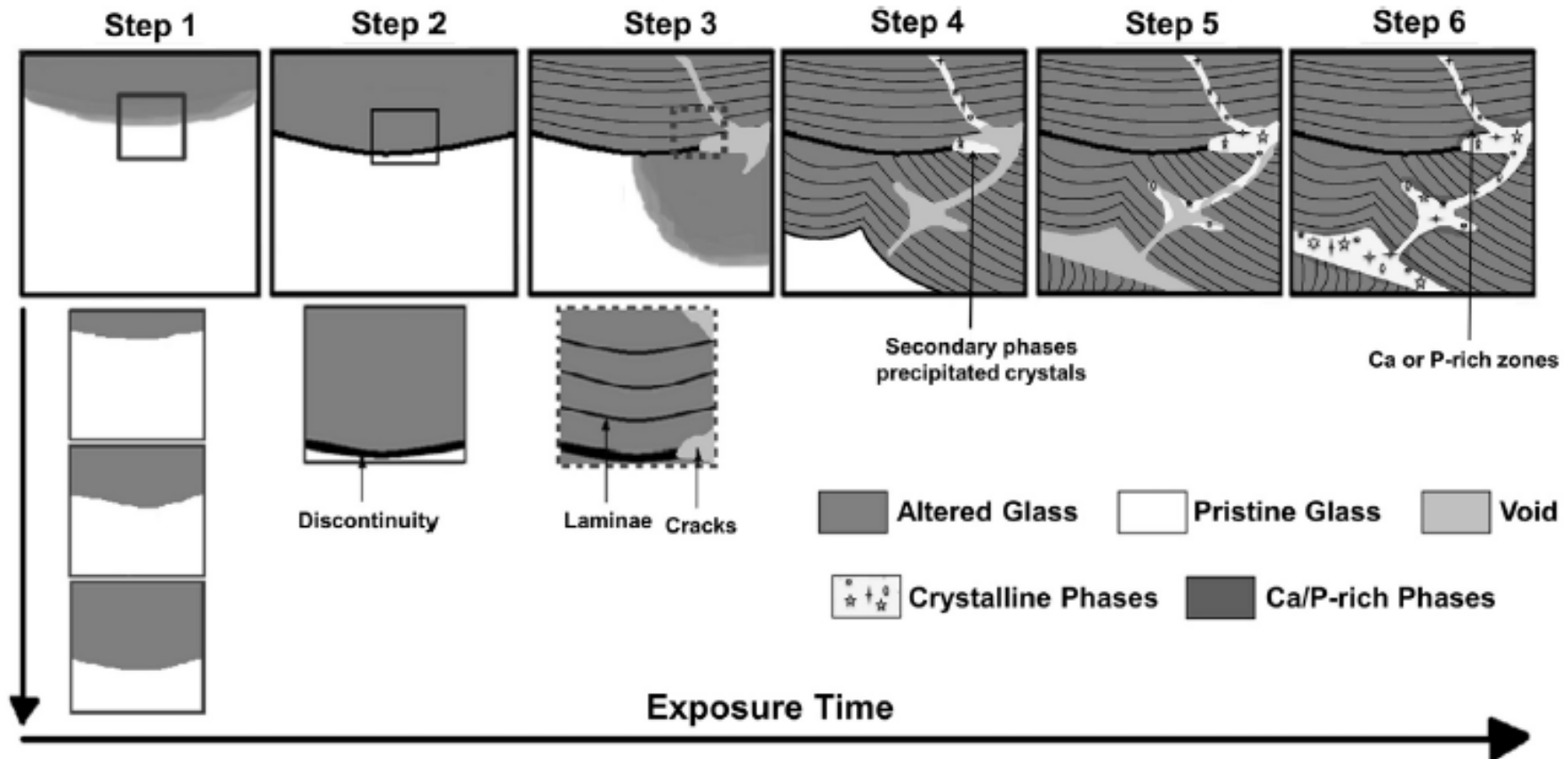
Verres de vitraux --> verres modèles à nanoéchelle

Caractérisation des phases cristallisées présentes
(21 et 11)

		Vitreaux	Si-K-Ca
<u>Sulfates</u>	<u>Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et/ou Anhydrite ($\text{CaSO}_4$)</u>	CA et surface	CA et surface
	<u>Syngénite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)</u>	CA et surface	CA et surface
	Arcanite (K_2SO_4) et/ou Mercallite (KHSO_4)		
	Polyhalite ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		
<u>Carbonates</u>	<u>Calcite (CaCO_3) et/ou Ikaite - $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</u>	CA et surface	Couche altérée (CA)
	<u>K_2CO_3</u>	Couche altérée	Surface
	Ankérinite ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$)		
	Eitelite ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$)		
	Cérussite PbCO_3		
Phosphates	$\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{K}_2\text{CaP}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$		
	$(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Silicates	Silice (Quartz et Amorphe)		
	Argile		
Chlorure	Sylvite (KCl)		
Oxydes et métaux	Hématite, Fe_2O_3		
	Mn_2O_3		
	Permanganate de plomb (PbMnO_4)		
	Plomb métallique (Pb)		

Verres de vitraux --> verres modèles à nanoéchelle

Mécanismes de mise en place de la couche altérée: modèle conceptuel



Succession de 3 processus :

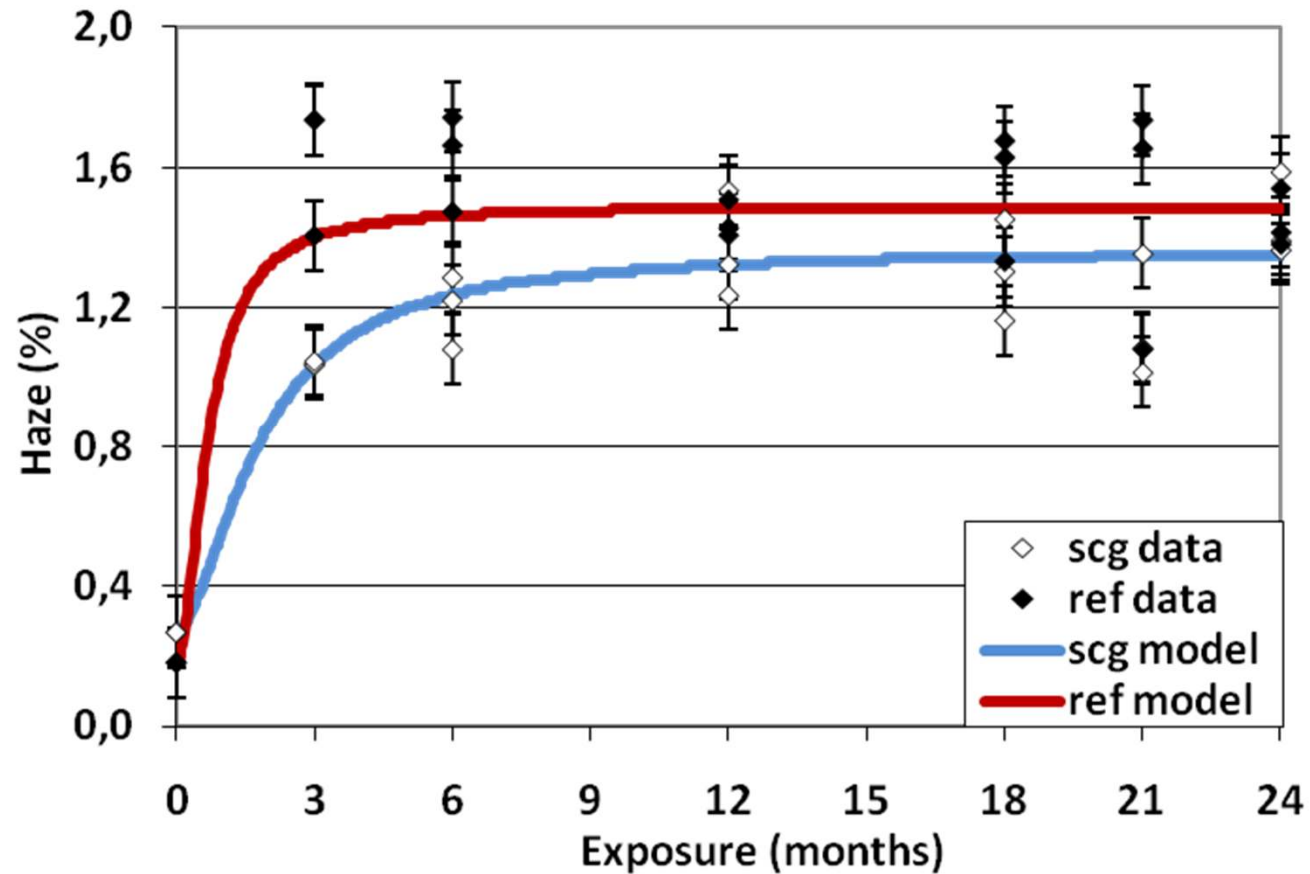
- interdiffusion
- réorganisation par cristallisation
- fracturation et précipitation de phases secondaires

Verres autonettoyants : problématique



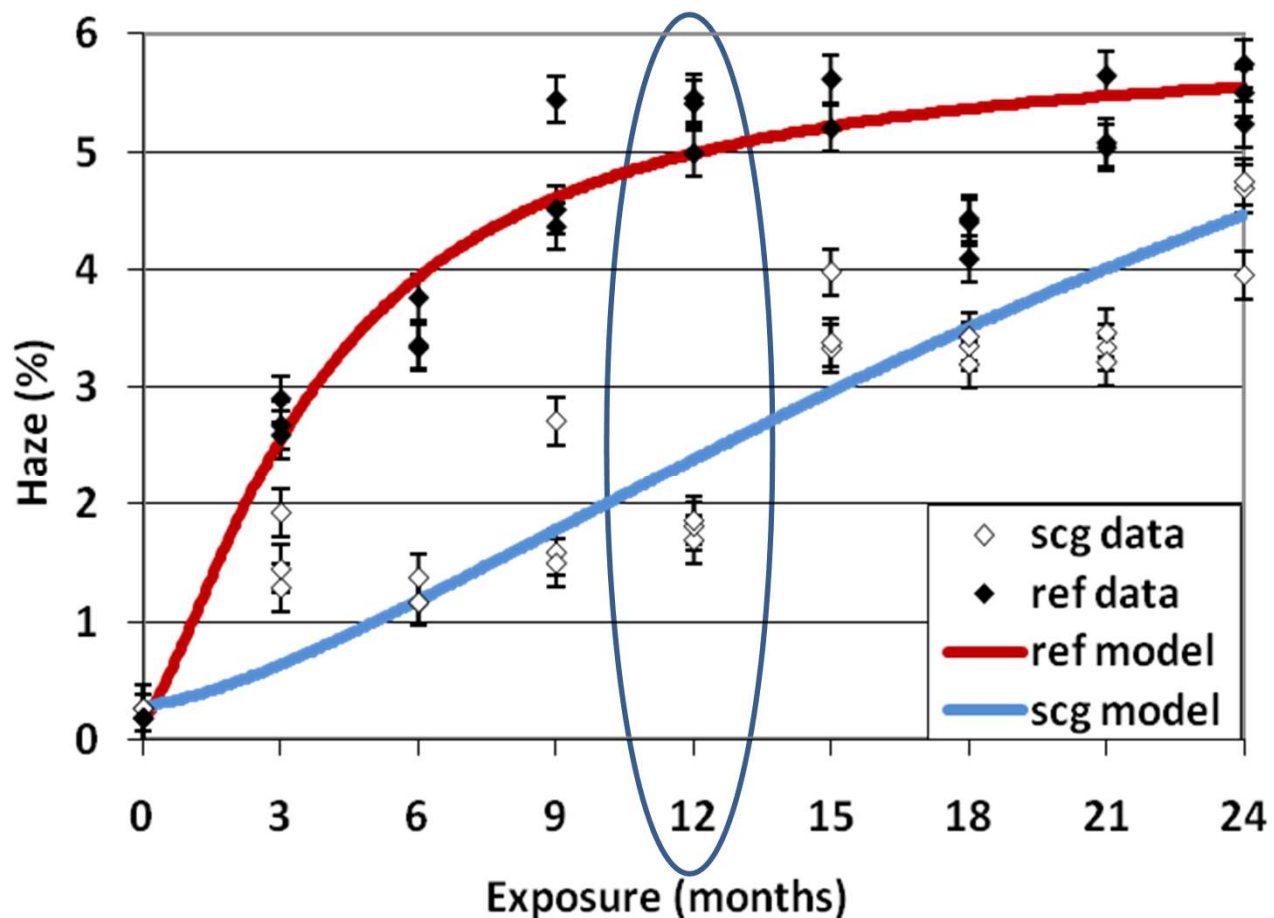
Evaluation de l'efficacité autonettoyante
des verres à couche (TiO_2) en site urbain

Evolution temporelle du flou à Paris – à la pluie



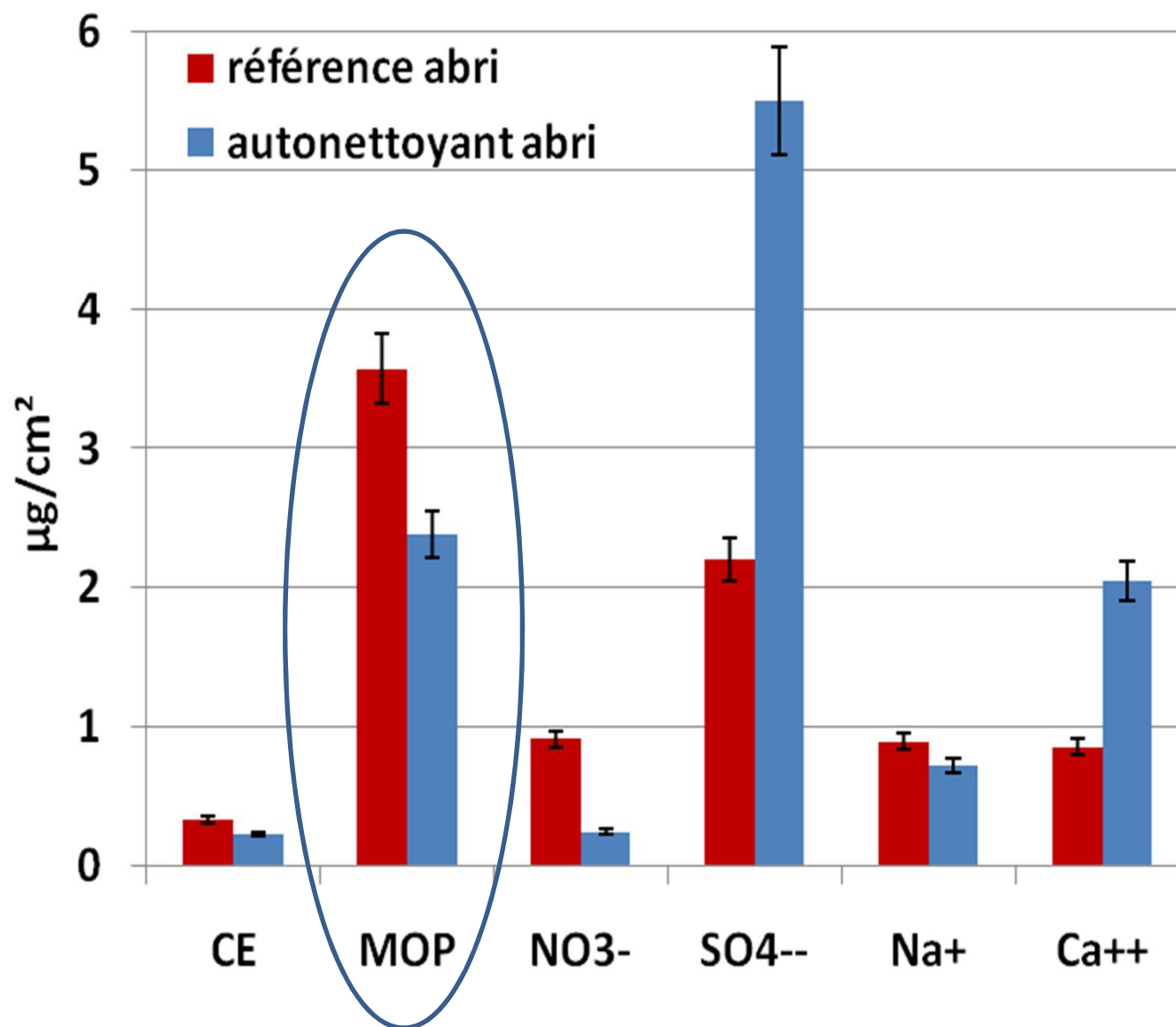
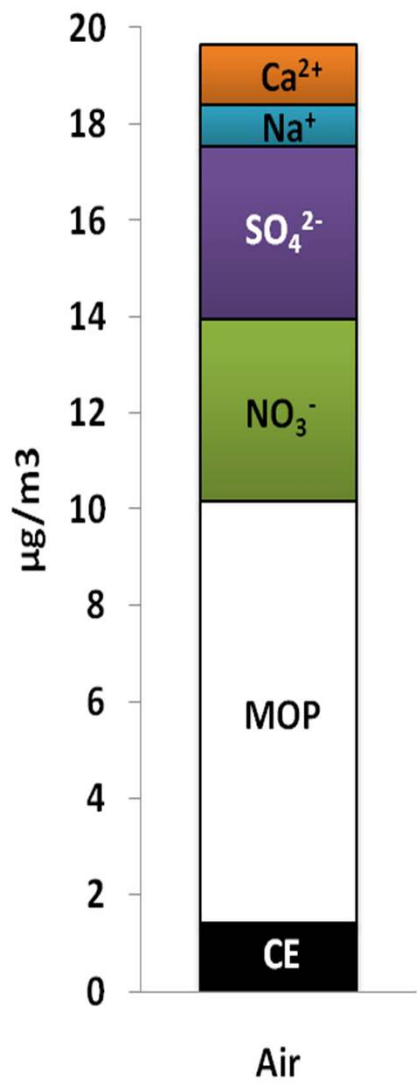
- Reference: $\text{Haze}(t) = 0.18 + 1.31 / (1 + (0.7 / t)^{1.82})$ $r^2 = 0.94$
- Self-cleaning: $\text{Haze}(t) = 0.27 + 1.07 / (1 + (1.66 / t)^{1.60})$ $r^2 = 0.94$

Evolution temporelle du flou à Paris – sous abri

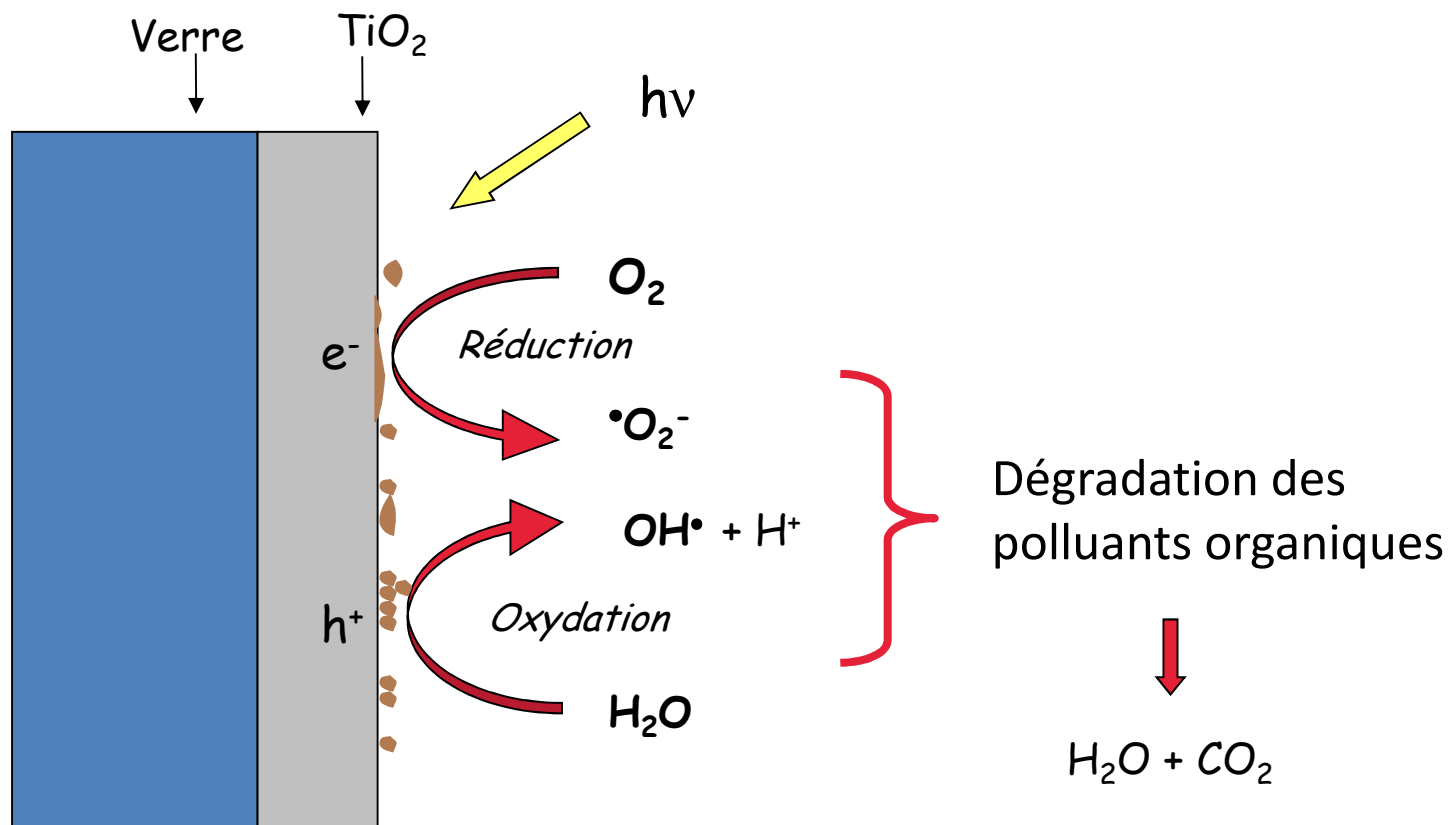


- Reference: $\text{Haze}(t) = 0.20 + 5.76 / (1 + (3.88 / t)^{1.41})$ $r^2 = 0.96$
- Self-cleaning: $\text{Haze}(t) = 0.29 + 10.06 / (1 + (30.4 / t)^{1.43})$ $r^2 = 0.92$

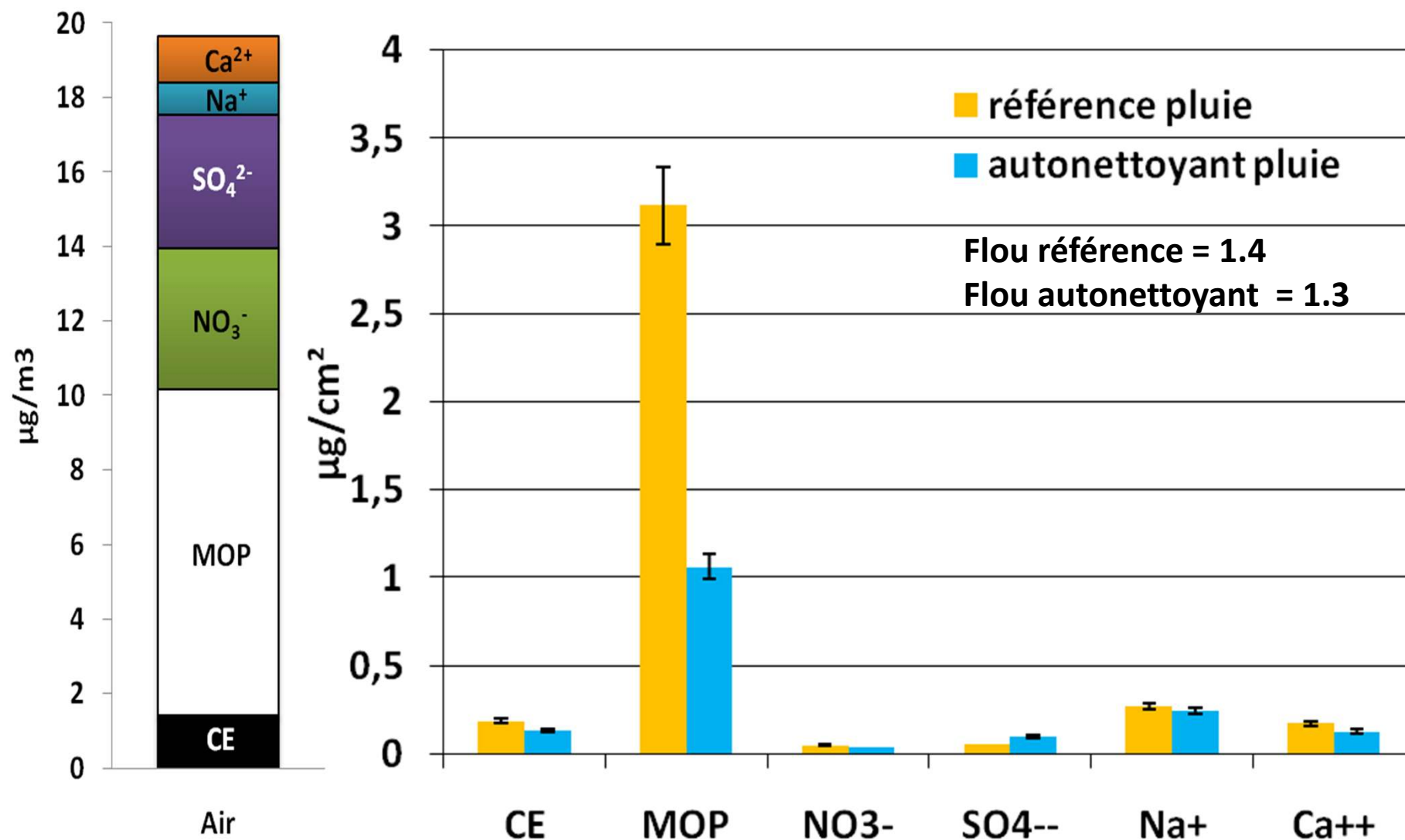
Comparaison air/référence/autonettoyant – sous abri



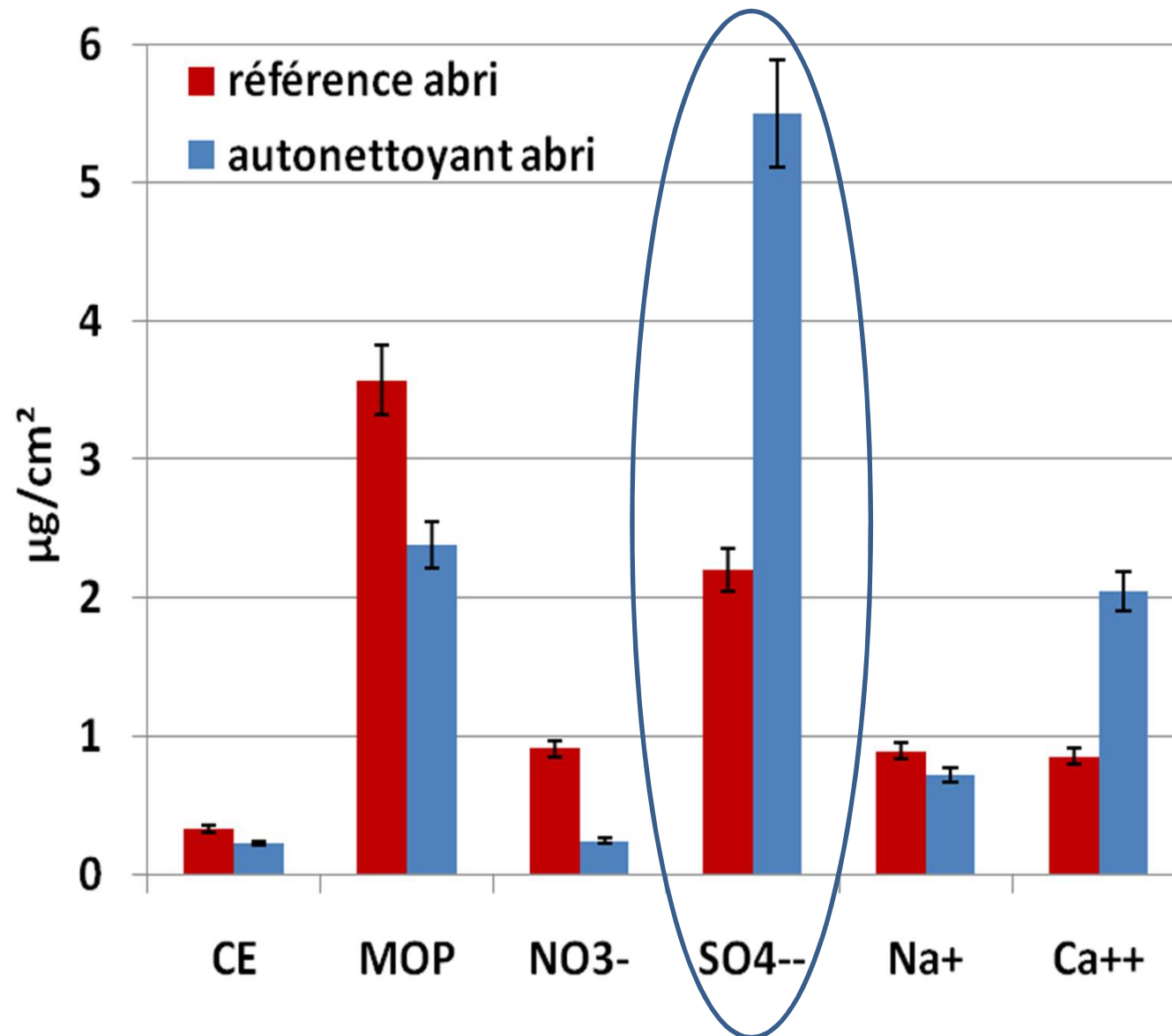
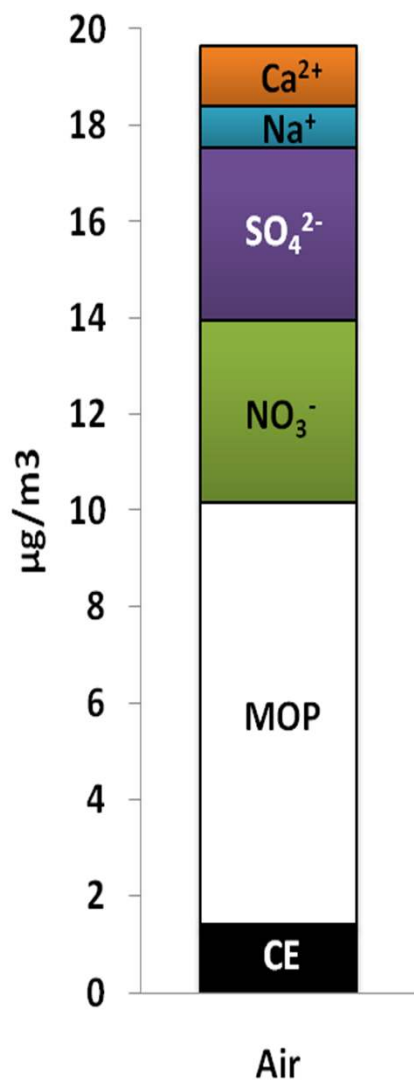
1) Propriétés photocatalytiques du verre autonettoyant



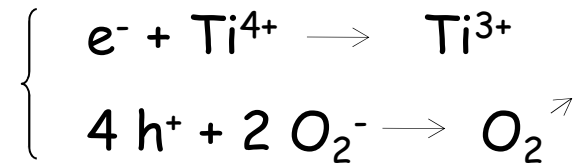
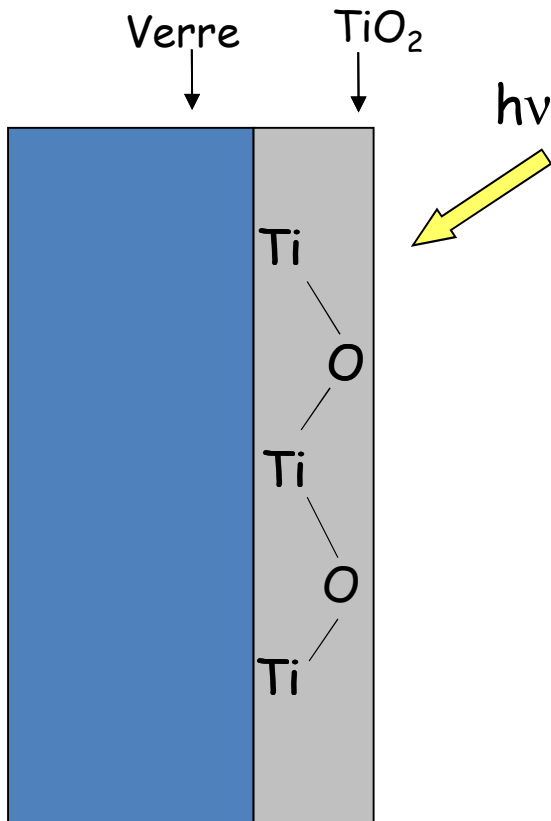
Comparaison air/référence/autonettoyant – à la pluie



Comparaison air/référence/autonettoyant – sous abri

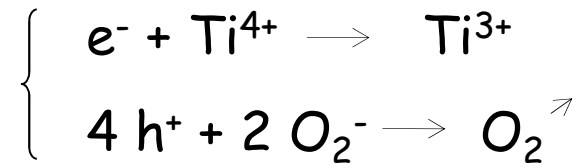
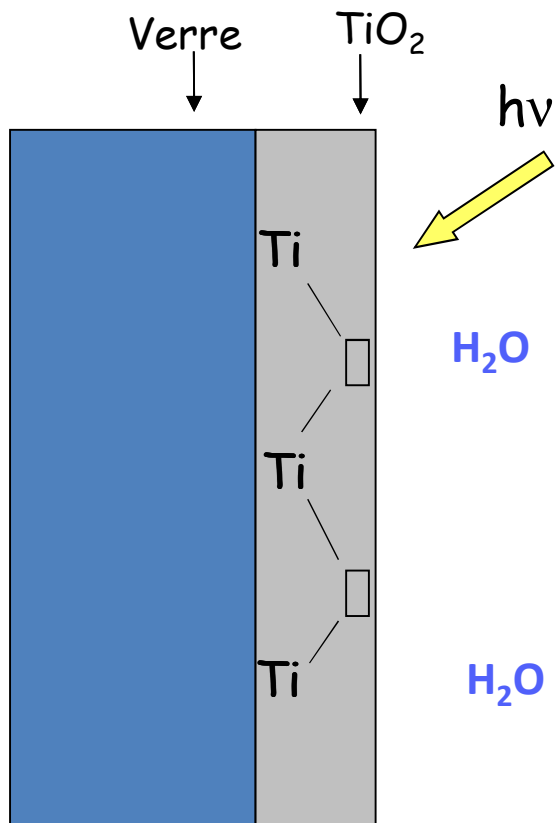


2) Propriétés superhydrophiles du verre autonettoyant



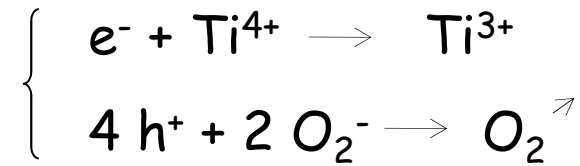
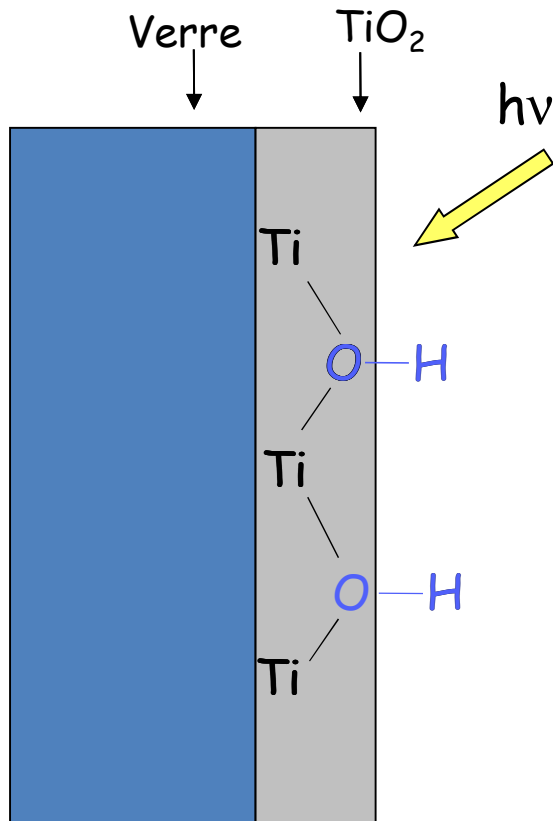
→Création de lacunes
(oxygènes vacants)

2) Propriétés superhydrophiles du verre autonettoyant



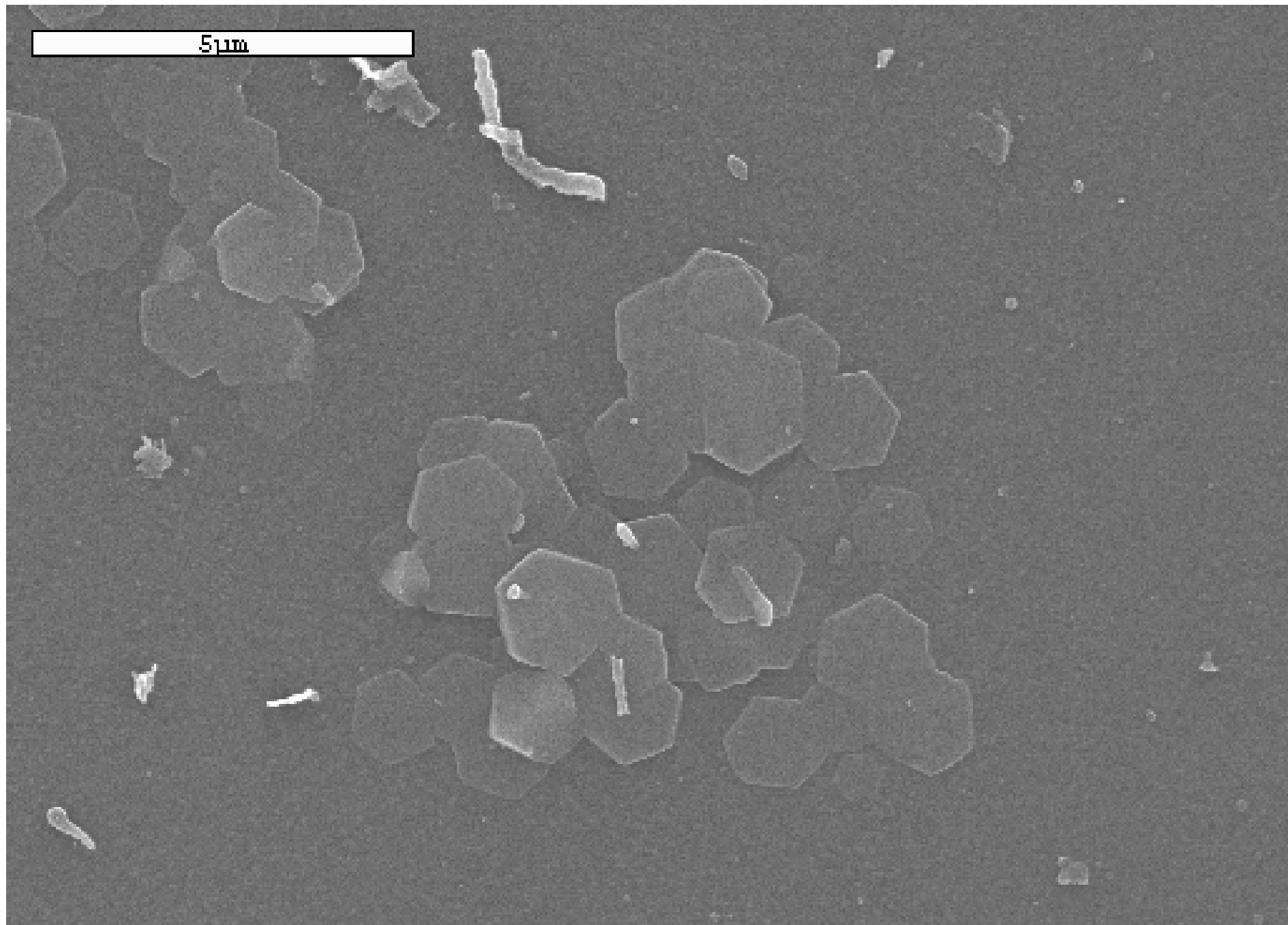
→Création de lacunes
(oxygènes vacants)

2) Propriétés superhydrophiles du verre autonettoyant



→ Création de lacunes
(oxygènes vacants)

→ Remplacement des oxygènes
vacants par des molécules
d'eau dissociées.



Pour en savoir plus...

- Chabas A., Alfaro S., Lombardo T., Verney-Carron A., Da Silva E., Triquet S, Cachier H., Leroy E. (2014): Discussing the long-term efficiency of self-cleaning glass in an urban environment. Building and environment, under review.
- Lombardo T., Chabas A., Verney-Carron A., Cachier H., Triquet S., Darchy S. (2014) : Glass soiling in rural, urban and industrial environments: quantification and evolution. Environmental Science and Pollution Research, accepté.
- [Lombardo T., Gentaz L., Verney-Carron A., Chabas A., Loisel C., Neff D., Leroy E. \(2013\) : Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses. Corrosion Science, 72, 10–19.](#)
- Alfaro S., Chabas A., Lombardo T., Verney-Carron A., Ausset P. (2012): Predicting the soiling of modern glass in urban environments: a new physically-based model. Atmospheric Environment, 60, 348-357.
- [Gentaz L., Lombardo T., Chabas A., Loisel C., Verney-Carron A. \(2012\): Impact of neocrystallisations on the SiO₂-K₂O-CaO glass degradation due to atmospheric dry depositions. Atmospheric Environment, 55, 459-466.](#)
- [Gentaz L., Lombardo T., Loisel C., Chabas A., Verità M., Valloto M. \(2011\): Early stage of weathering of medieval-like potash-lime model-glass: evaluation of key factors. Environmental Science and Pollution Research, 18, 291-300.](#)
- Chabas A., Gentaz L., Lombardo T., Sinegre R., Falcone R., Verità M., Cachier H. (2010): Wet and dry atmospheric deposition on TiO₂ coated glasses. Environmental Pollution, 158, 3507-3512.
- [Lombardo T., Loisel C., Gentaz L., Chabas A., Verità M., Pallot-Frossard I. \(2010\): Long term assessment atmospheric decay of stained glass Windows. Corrosion Engineering Sciences and Technology, 45, 5, 420-424.](#)
- Chabas A. Lombardo T., Cachier H., Pertuisot M. H., Oikonomou K., Falcone R., Verità M., Geotti-Bianchini F. (2008): Behaviour of self-cleaning glass in urban atmosphere. Building and Environment, 43, 2124-2131.

