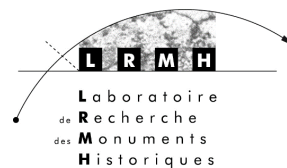


La diffusion de l'eau dans la couche d'altération des vitraux médiévaux exposés au milieu atmosphérique

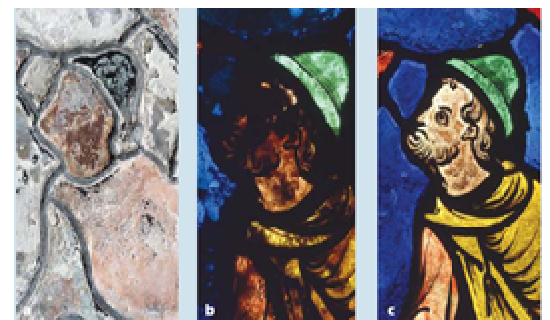
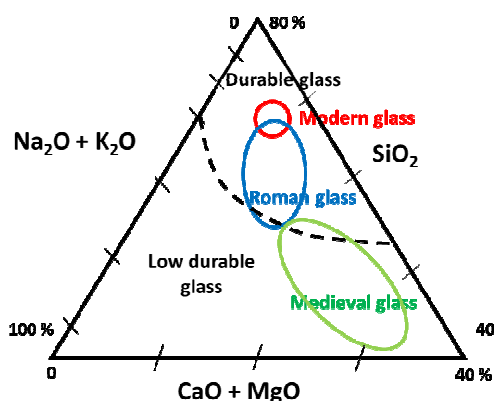
Aurélie Verney-Carron, Loryelle Sessegolo, Lucile Gentaz, Mandana Saheb (LISA),
Claudine Loisel, Jean-Didier Mertz (LRMH), Laurent Remusat (LMCM)



Atelier USTV – Diffusion dans les oxydes amorphes solides et liquides – 13 septembre 2018

Préserver les vitraux

- Altération causée par des facteurs climatiques (pluie, HR, T°) et anthropiques (polluants gazeux et particules)
- Faible durabilité des vitraux médiévaux potassiques (Europe du Nord)



Vitraux de la Cathédrale de Troyes
Face externe (a) en lumière réfléchie, (b) en lumière transmise et (c) après restauration
©. LRMH

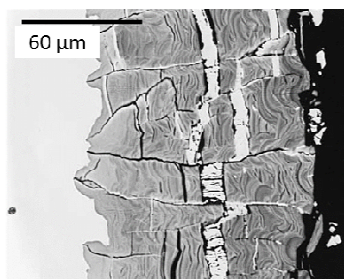
Objectifs

Modéliser l'altération passée et future (dans le contexte des changements climatiques et de l'évolution de la pollution)

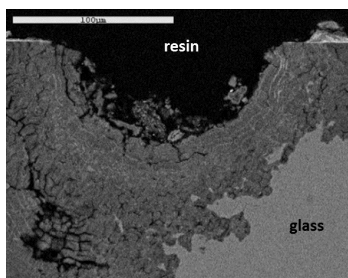
⇒ Comprendre les mécanismes d'altération en milieu aqueux (pluie et condensation) et en milieu insaturé (vapeur d'eau).

⇒ Déterminer les cinétiques associées

Mécanismes d'altération



Tours / Sterpenich & Libourel (2001)
Fissures, canaux / phases secondaires



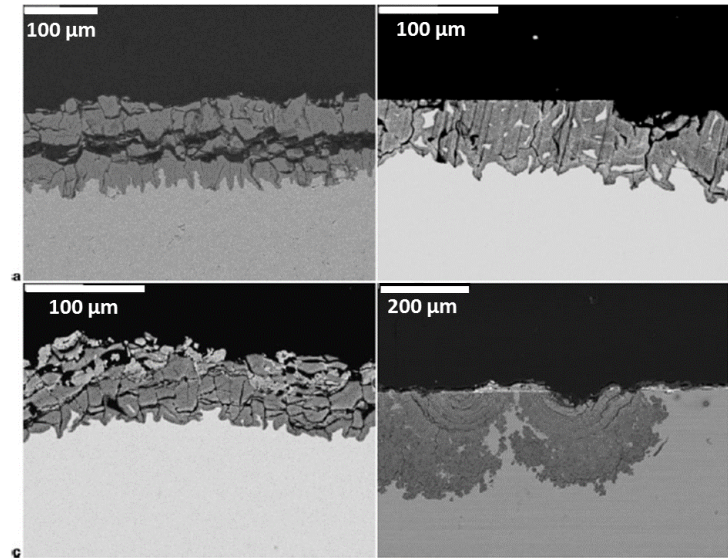
Rouen / Gentaz (2011)
Perte de matière

- Gel : hydraté – appauvri en modificateurs – réactions locales hydrolyse / condensation
[Verney-Carron et al. \(2017\)](#)
- Fissures dues au séchage
- Précipitation de phases secondaires dans les fissures et à la surface (principalement gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et syngénite $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Cinétiques d'altération

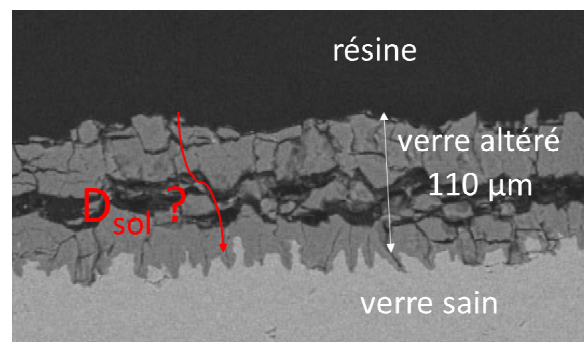
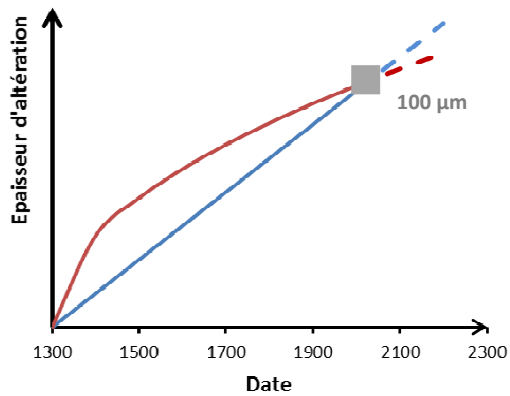
Lombardo et al. (2010); Sterpenich & Libourel (2001); Carmona et al. (2006)

- Epaisseurs d'altération : entre 0 et 250 μm



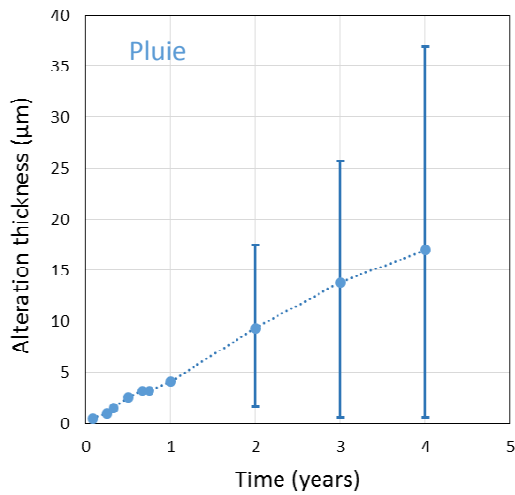
Lombardo et al. (2010)

- ⇒ Comment évolue la vitesse d'altération ?
- ⇒ Quel est le rôle de la couche d'altération ?



Diffusion au sein de la couche ?
Influence sur l'interdiffusion (échange cations / protons) ?

- Vitraux modèles exposés à Paris



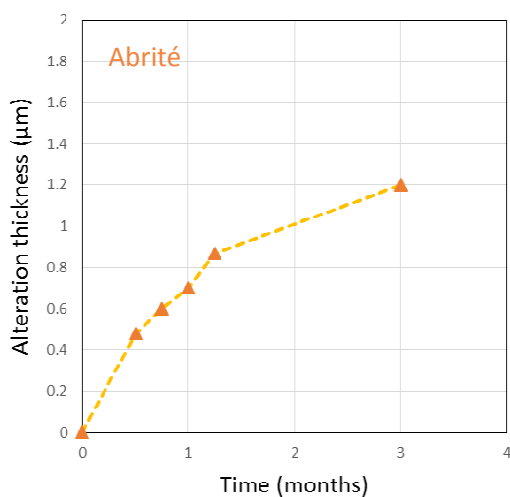
$$r_{\text{sat}} = 4.3 \mu\text{m/an}$$

$$\times 650 \text{ ans} = 2.8 \text{ mm !!!}$$

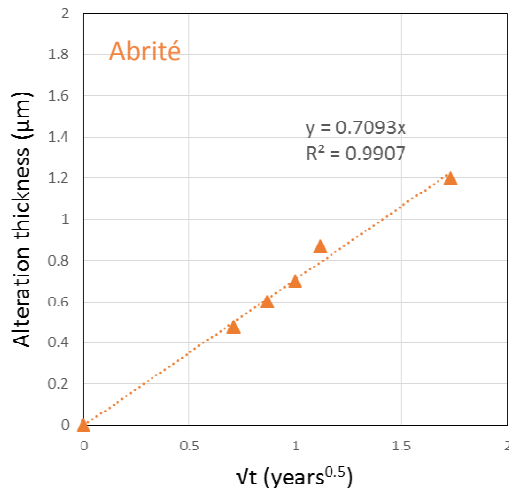
⇒ Chute de vitesse ?

⇒ Hypothèse : rôle protecteur de la couche d'altération qui impose un transport diffusif et favorise l'interdiffusion

- Vitraux modèles exposés à Paris



- Vitraux modèles exposés à Paris

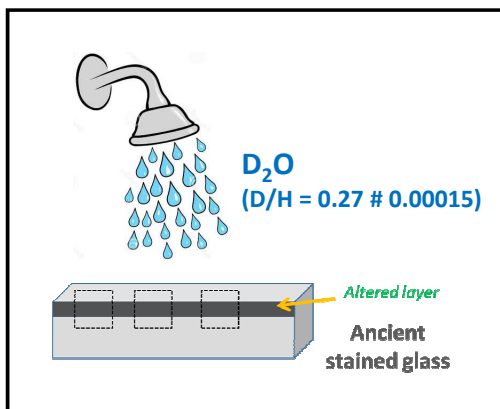


2^{de} loi de Fick $e = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$

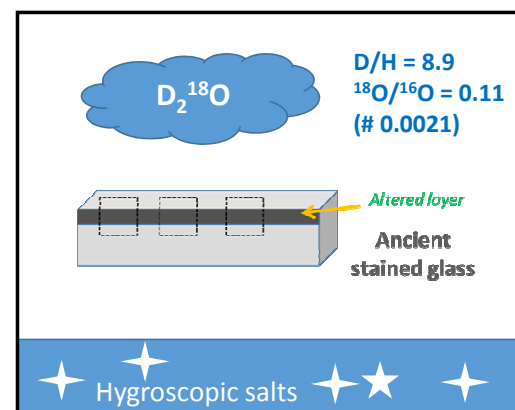
$D_{\text{insat}} = 1.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$
 $\times 650 \text{ ans} = 18 \mu\text{m}$

- ⇒ En milieu insaturé : l'interdiffusion contrôle l'altération
- ⇒ Contribution non négligeable

- Expériences de traçage isotopique (D et ¹⁸O)

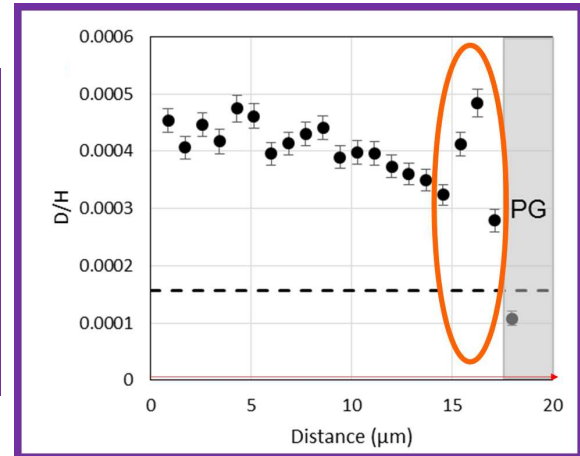
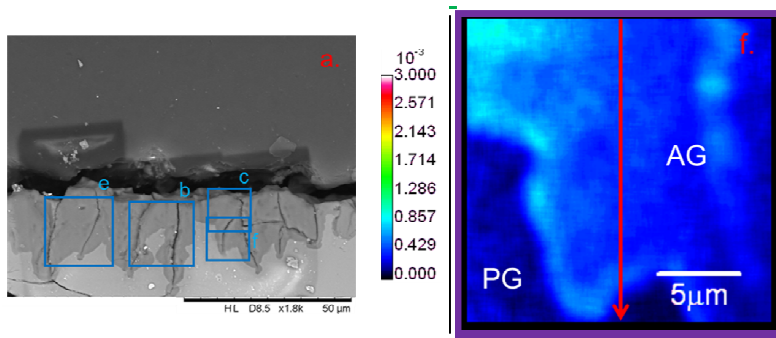


$T = 22\text{-}32^\circ\text{C}$
1 j de pluie / 6 j de séchage
13 cycles



$T = 20^\circ\text{C}$
 $\text{HR} = 25 - 40 - 70 - 90 \%$
 $t = 1 \text{ j à } 14 \text{ mois}$

• Résultats (PLUIE) : analyses NanoSIMS



- La couche altérée est enrichie en D ($D/H \times 3$ à 10)
 \Rightarrow La solution circule à travers les fissures et la porosité
- Un enrichissement en D est observé à l'interface verre sain / verre altéré
 \Rightarrow Poursuite de l'altération
 \Rightarrow 1 – 2 μm d'épaisseur après 13 j de pluie $\rightarrow D_{\text{sat}} \approx 0.7 - 2.8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$

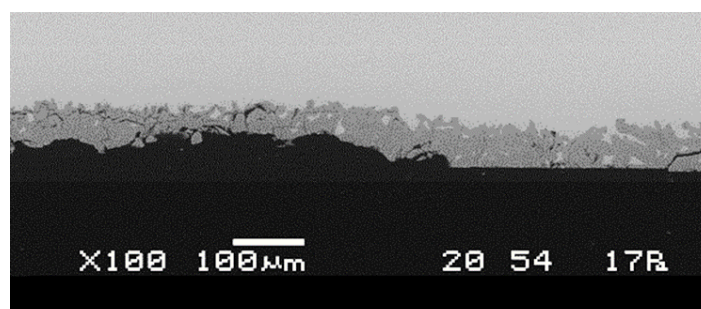
• EN RESUME : en milieu aqueux

- ✓ Dans les 4 premières années, évolution linéaire + légère chute
- ✓ Formation d'une épaisse couche d'altération $\rightarrow D_{\text{sat}} = 0.7$ à $2.8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$
- ✓ D_{sat} / durée de la pluie (6 à 35 % du temps) / $T^\circ = 25^\circ\text{C}$

\rightarrow 650 ans : 30 à 160 μm



Vitreaux anciens



• Résultats (HR) : isothermes d'adsorption

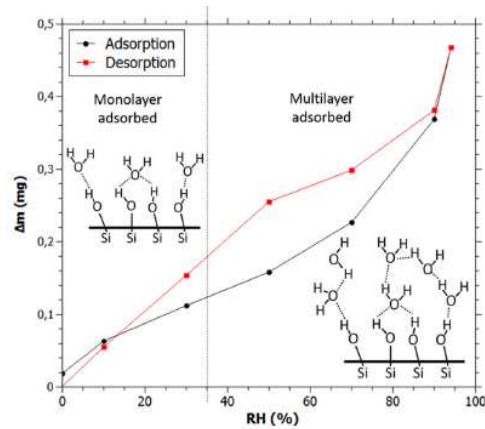


Fig. 1 Isotherm of H₂O adsorption/desorption determined by gravimetric measurements on one OU2 sample. Below 35% RH, the silica surface contains only the silanols/hydroxyls and the monolayer of water molecules adsorbed. Above 35% RH, the thickness of adsorbed water multilayers increases,³⁹ and the condensation occurs in the pore network at a RH value depending on the pore size

Théorie B.E.T.

→ $S_s = 100 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$

→ Porosité = 21 %

→ $r_{\text{pore}} = 2.0 \pm 0.2 \text{ nm}$

→ Loi de Kelvin : condensation > 60 %HR

→ $D_K = 8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (# air: $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)

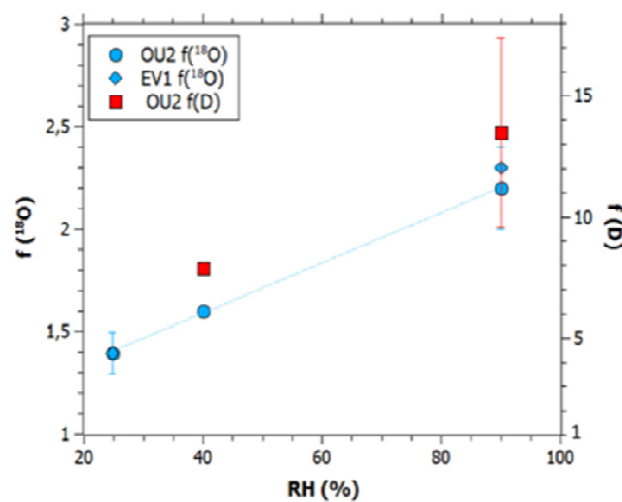
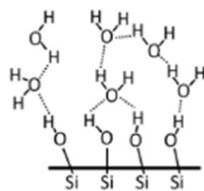
⇒ Circulation rapide de la vapeur d'eau dans la couche d'altération

• Résultats (RH): nanoSIMS

$$f(^{18}\text{O}) = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{natural}}}$$

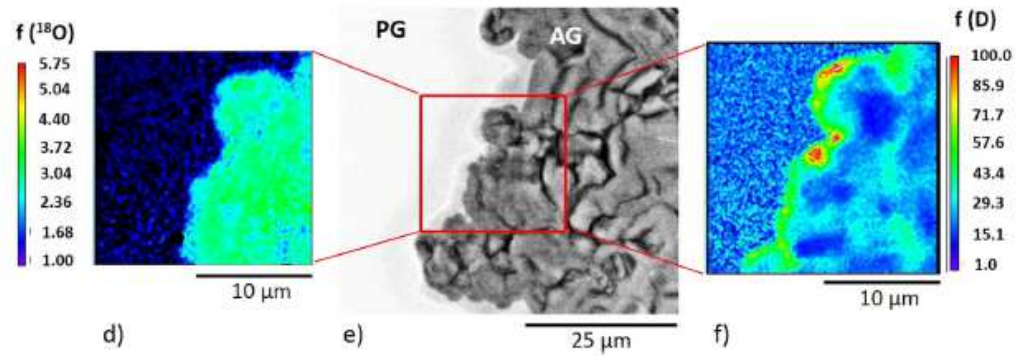
$$f(\text{D}) = \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{sample}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{natural}}}$$

2 months of alteration
2 stained glasses (OU2 and EV1)



⇒ Correlation between RH and isotopic exchange

OU2
14 mois
90% RH



Enrichissement en D à l'interface des échantillons exposés à 90 %HR (2 et 14 mois) et à 70 %HR (3 mois)

- ⇒ Alteration contrôlée majoritairement par l'interdiffusion (H^+ ou D^+)
- ⇒ Epaisseur d'interdiffusion : $0.6 \mu\text{m}$ (70 %HR – 3 mois) – $1.5 \mu\text{m}$ (90 %HR – 14 mois) → $D_{\text{insat}} \approx 3.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ à 70% HR et $D_{\text{insat}} \approx 4.9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ à 90 %HR.

• EN RESUME : en conditions insaturées :

✓ Conditions réelles ($T_m = 13^\circ\text{C}$, HR = 76 %) (4 ans), $D_{\text{insat}} = 1.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$



✓ Experiences de traçage ($T_m = 20^\circ\text{C}$), $D_{\text{insat}} = 3.6 \text{ to } 4.9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ (70 à 90 %HR)

✓ D_{insat} / durée HR (65 à 94 % du temps)

→ 650 ans : 13 à 35 μm

Conclusions

- Les cinétiques d'altération mesurées au laboratoire / en conditions réelles sur le court / long terme sont cohérentes.
 - La couche d'altération favorise l'interdiffusion
 - On ne peut pas négliger l'altération en milieu insaturé

