



# L'altération des verres de vitraux en milieu atmosphérique

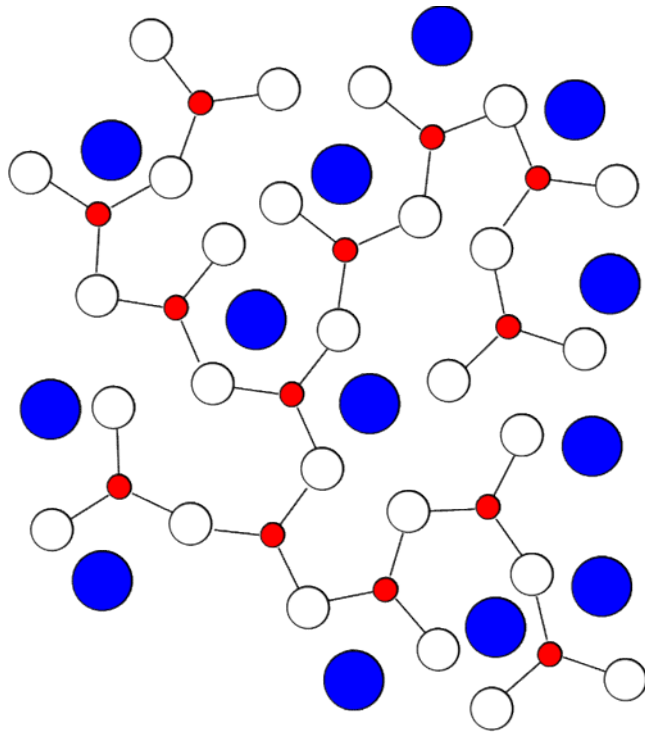
**Aurélie VERNEY-CARRON**  
(Maître de Conférences – HDR)

**lisa** | Laboratoire Inter-universitaire  
des Systèmes Atmosphériques



Colloque Vitraux – 14 avril 2022

# Le verre de vitrail : structure



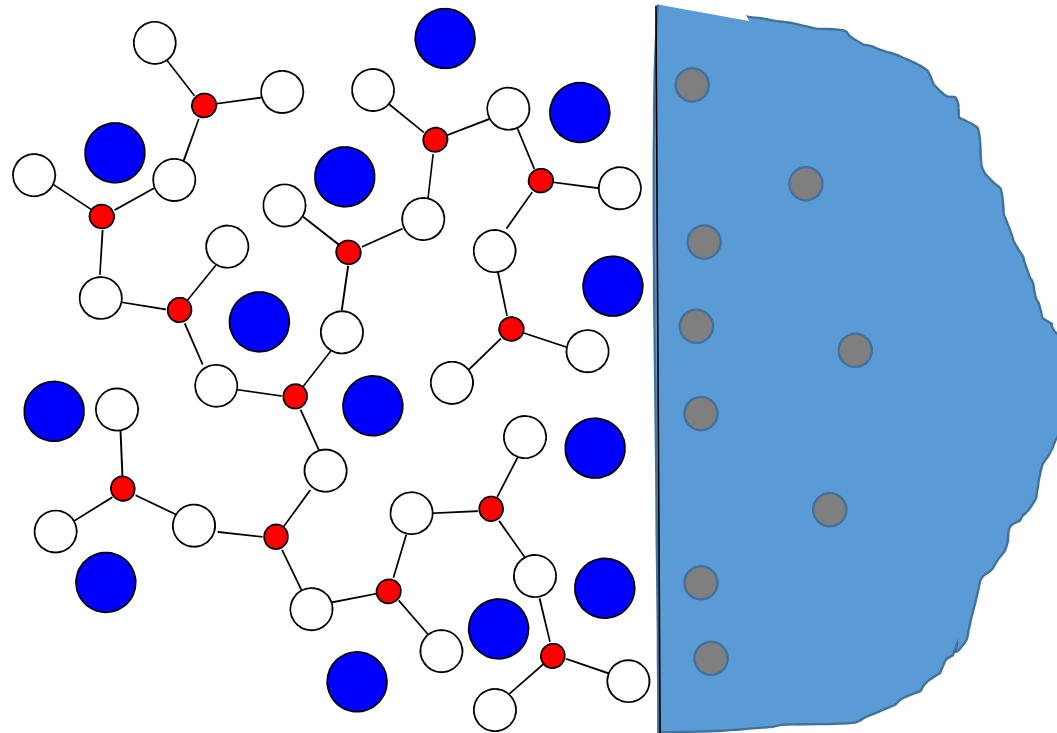
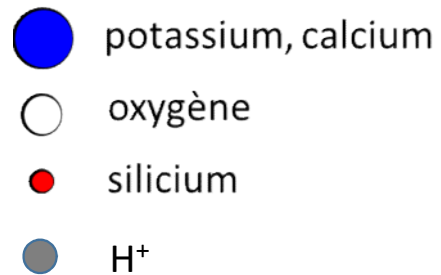
- potassium, calcium
- oxygène
- silicium

- ✓ Formateurs de réseau (Si)
- ✓ Modificateurs (K, Na, Ca, Mg)



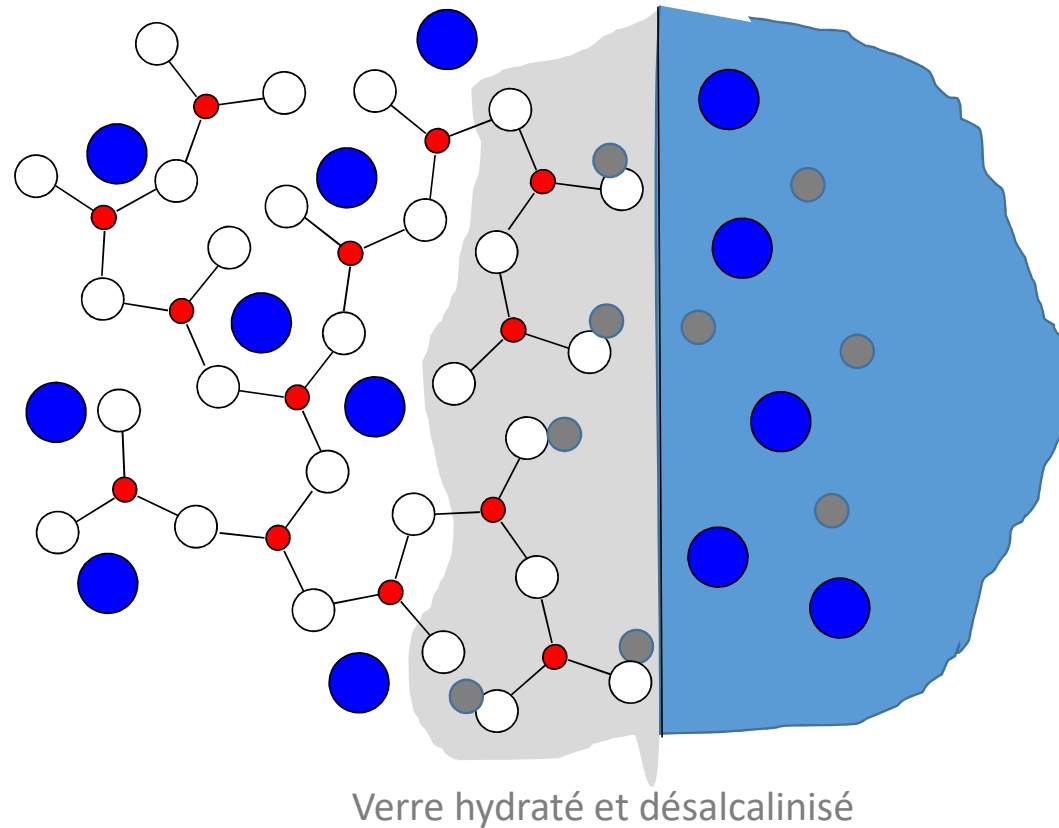
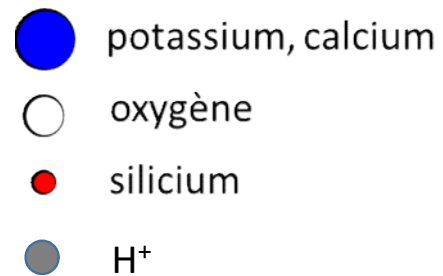
# Processus d'altération : rappels

- Interdiffusion ou échange d'ion ( $H^+$  solution /  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  verre)



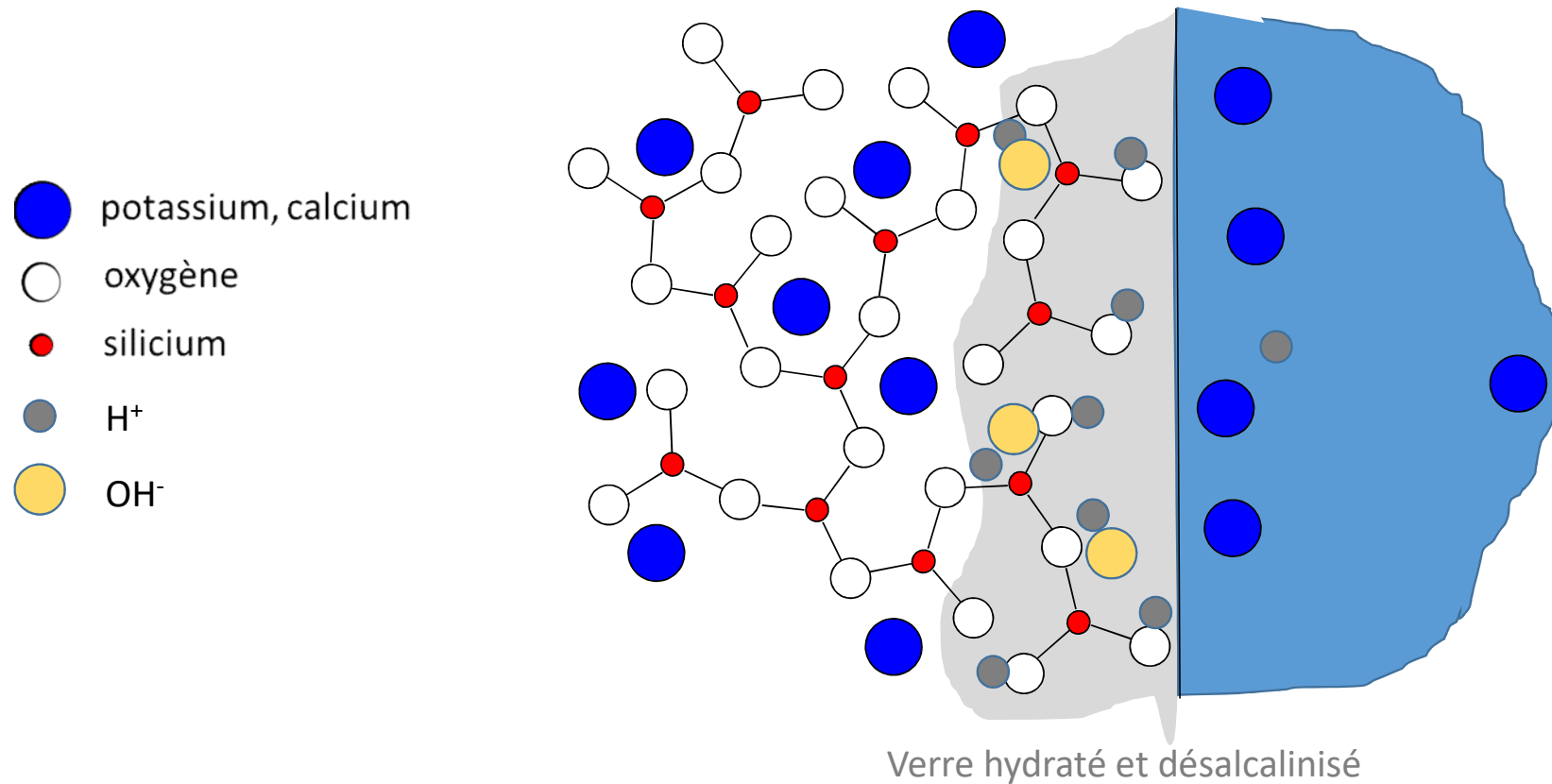
# Processus d'altération : rappels

- Interdiffusion ou échange d'ion ( $H^+$  solution /  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  verre)



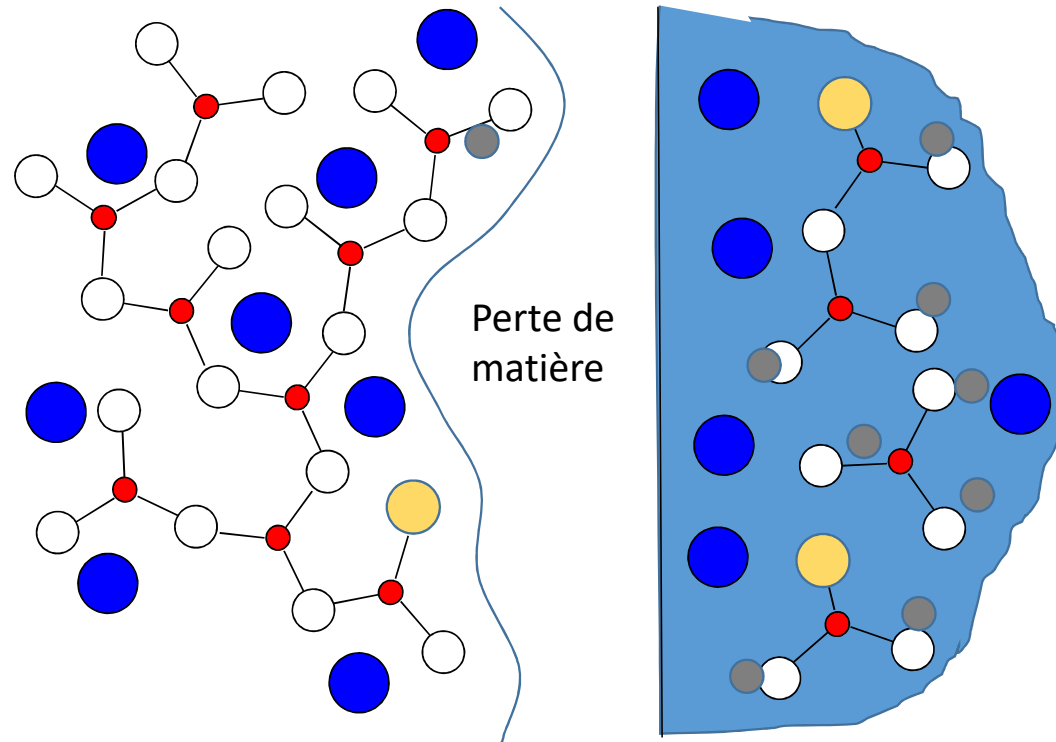
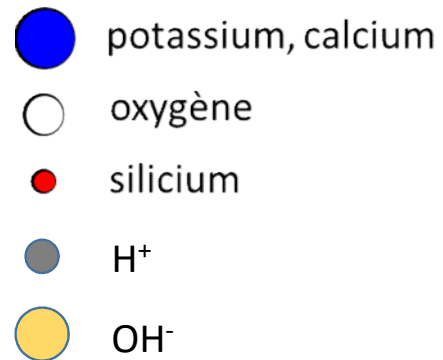
# Processus d'altération : rappels

- Dissolution du réseau vitreux



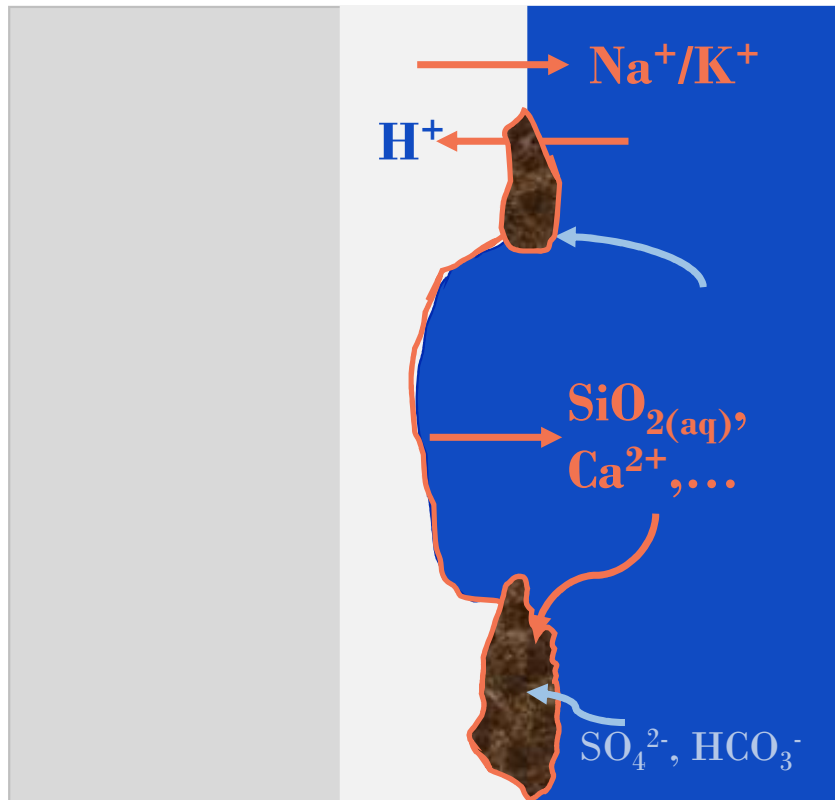
# Processus d'altération : rappels

- Dissolution du réseau vitreux



# Processus d'altération : rappels

- Précipitation des phases secondaires



Interdiffusion

→ Couche altérée (+ réactions locales)

Dissolution

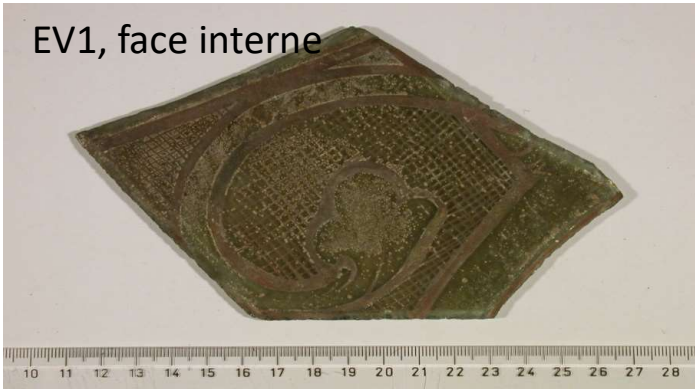
→ Perte de matière

Précipitation de phases secondaires



# Les vitraux anciens : phénoménologie de l'altération

EV1, face interne



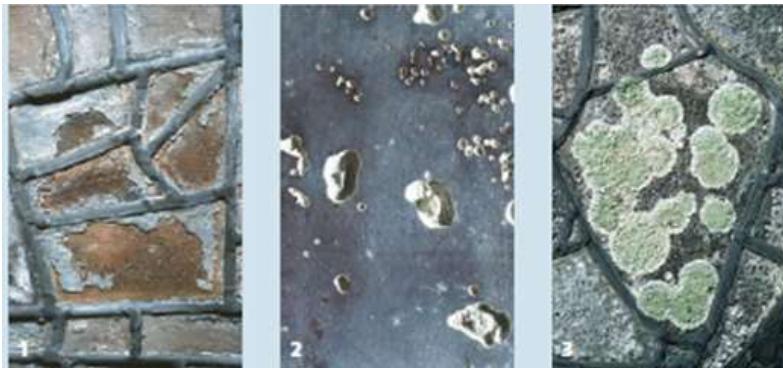
EV1, face externe



Notre Dame d'Evreux, XIV<sup>e</sup> s.



Sainte-Chapelle - baie 102



## Verres XII-XIV<sup>e</sup> s. (Si-K-Ca ou Si-Ca-K)

Couche d'altération sous forme de piqûres ou continue,  
Cratères

Phases secondaires (sulfates (gypse), carbonates,  
oxalates de Ca)

Dépôts biologiques

Sterpenich & Libourel (2001)

Pallot-Frossard (2007)

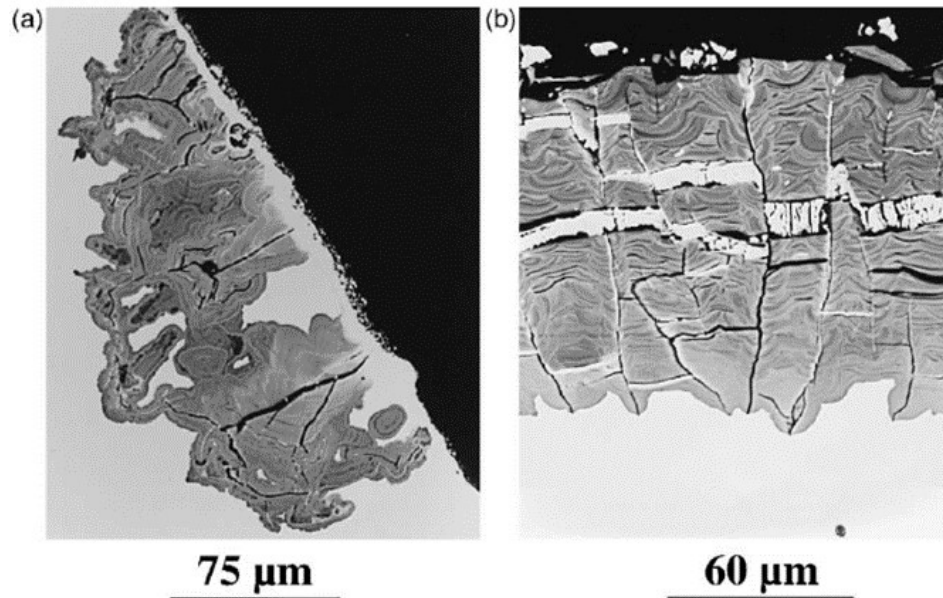
Lombardo et al. (2010)

Lombardo et al. (2013)

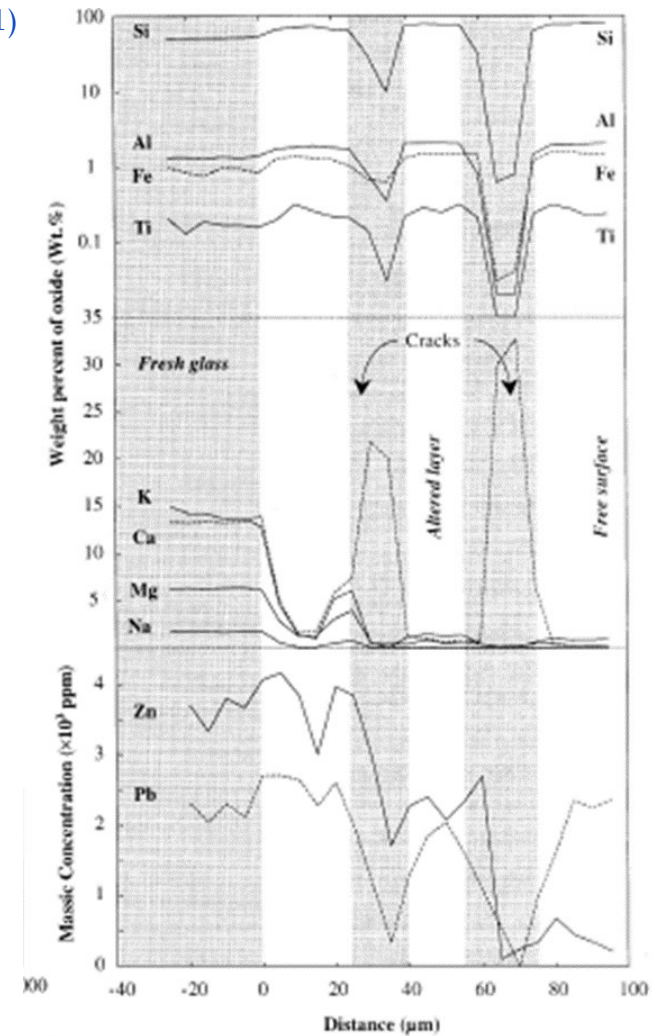


Sterpenich & Libourel (2001)

## • Mécanismes



(a) : Vitrail à l'intérieur de la cathédrale de Tours  
(b) : Vitrail à l'extérieur de la cathédrale de Tours



- Couche d'altération appauvrie en alcalins et alcalino-terreux
- Phases riches en sulfates de Ca dans les fissures et en surface



- Laminations et variations chimiques

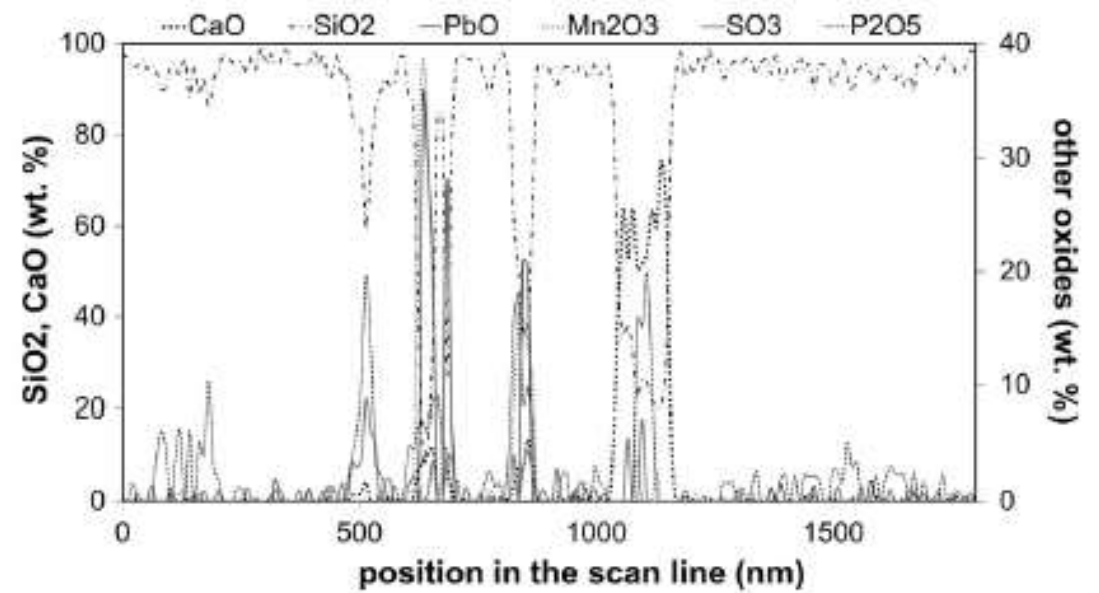
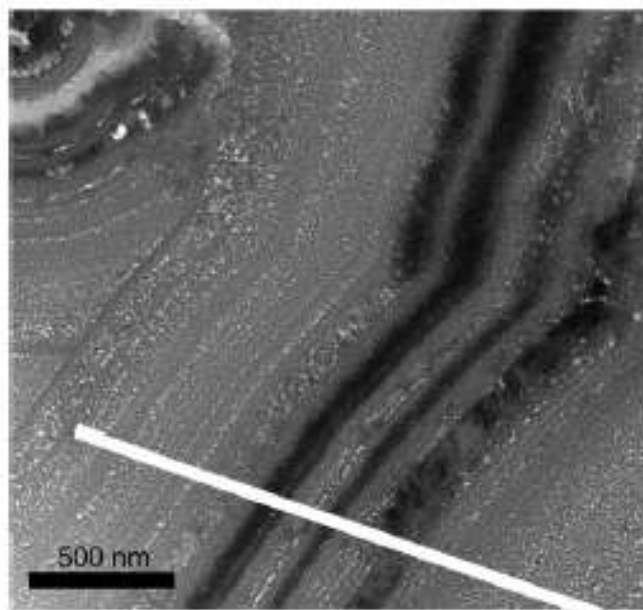
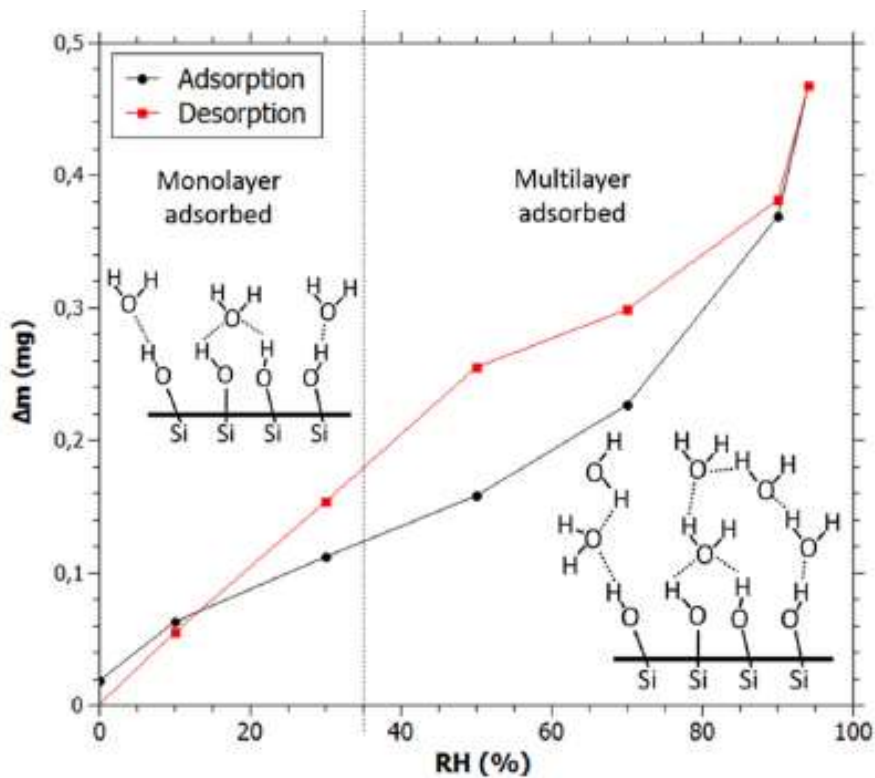


Fig. 4. TEM image (bright field) of a lamination in sample OU2 and chemical composition (oxide wt.%) across the line in white.



- Propriétés de la couche d'altération



Théorie B.E.T.

→ Porosité = 21 %

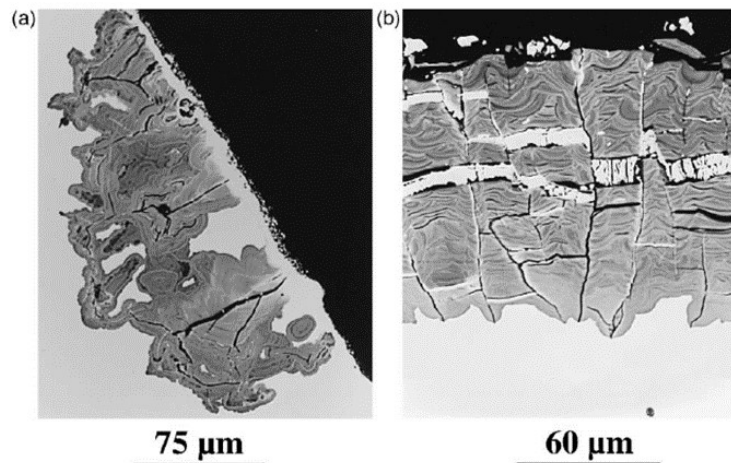
→  $r_{\text{pore}} = 2.0 \pm 0.2 \text{ nm}$

Loi de Kelvin : condensation > 60 %HR

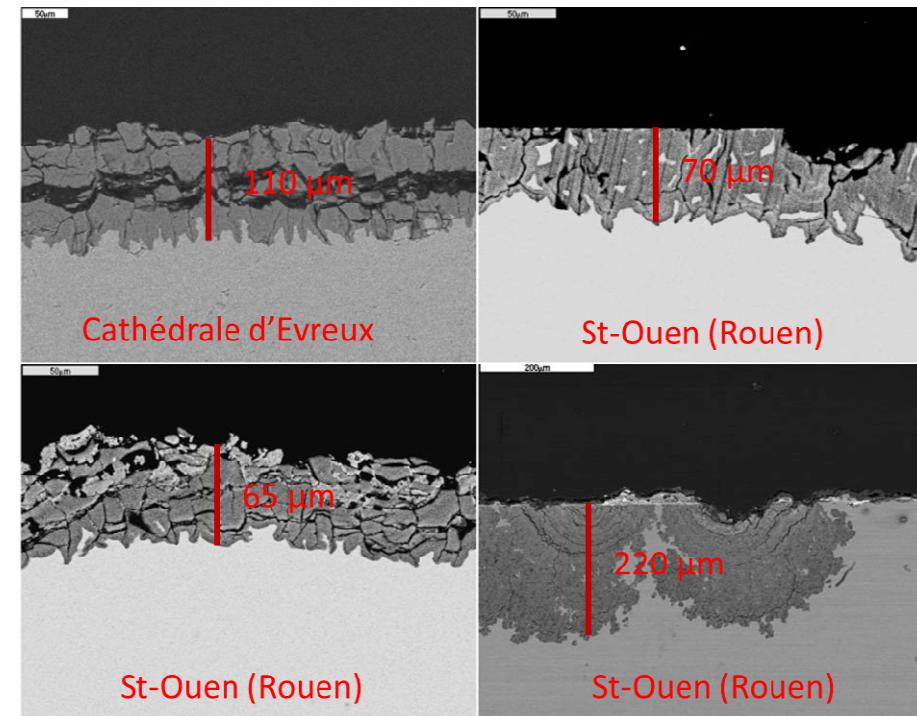
Sessegolo et al. (2018) Npj Mat. Degr.  
Collaboration LRMH



- Vitesses apparentes d'altération



(a) : Vitrail à l'intérieur de la cathédrale de Tours  
(b) : Vitrail à l'extérieur de la cathédrale de Tours

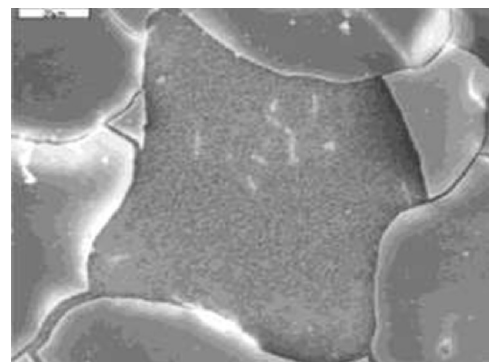
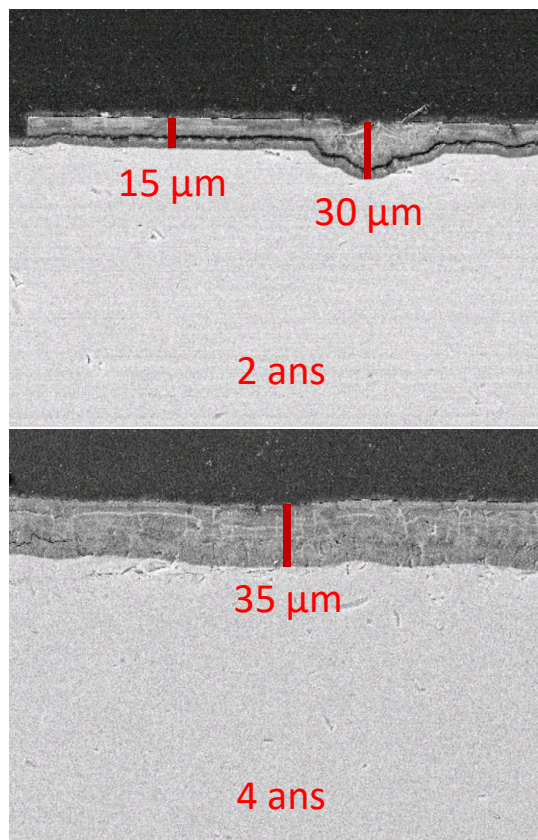


Pour les vitraux médiévaux :  
Épaisseurs d'altération : 50-250 μm

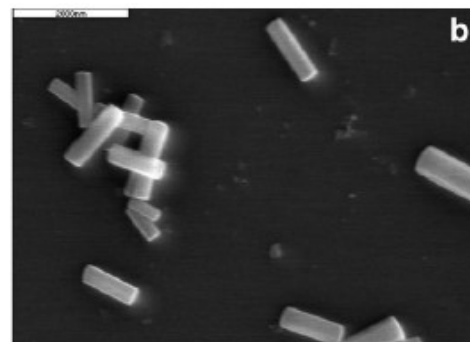
Lombardo et al. (2010)  
Garcia-Vallès et al. (2003)  
Carmona et al. (2006)  
Marchesi et al. (2005)  
Sterpenich & Libourel (2001)  
Perez y Jorba et al. (1993)



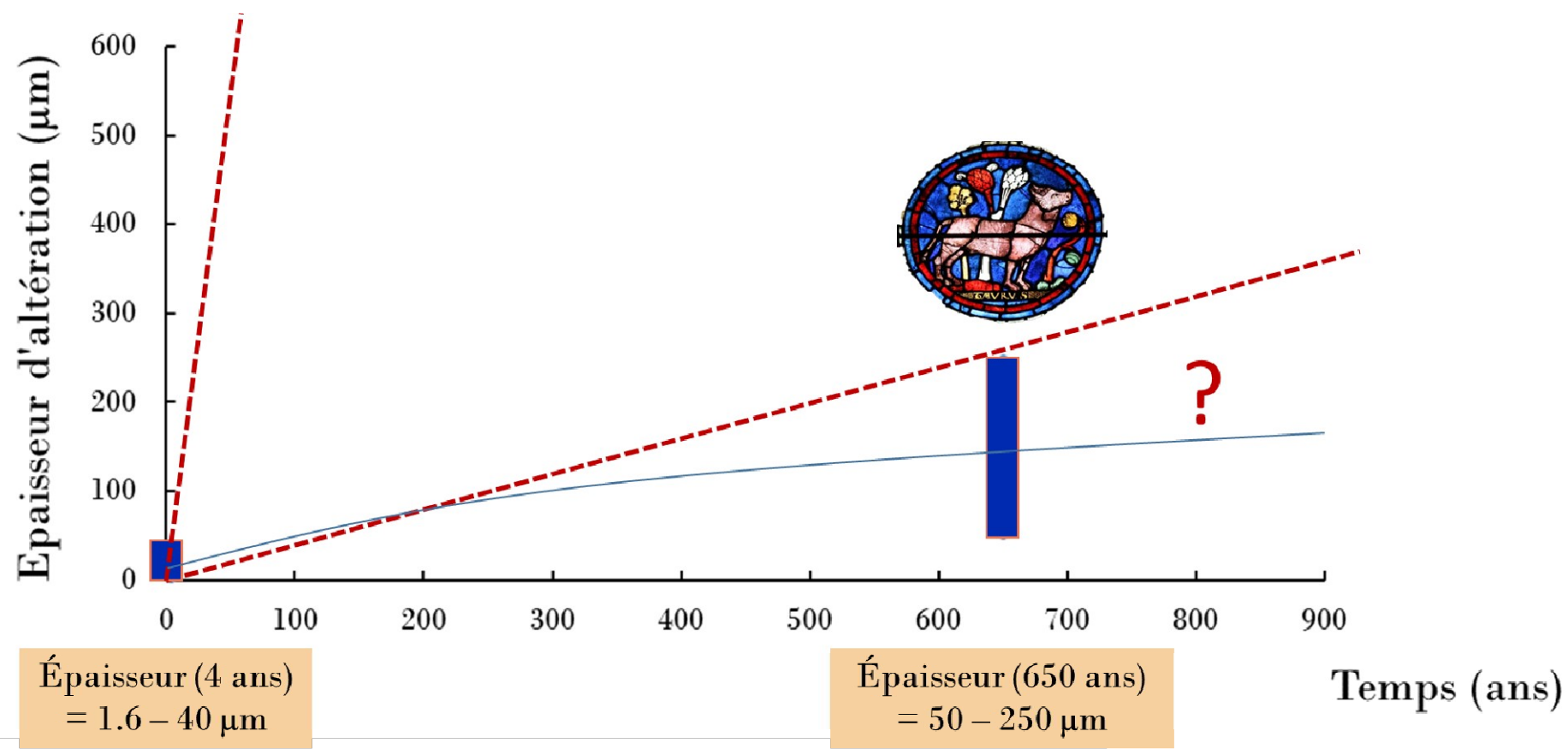
- Verres modèles exposés à l'atmosphère



Verre Si-K-Ca 6 mois Gentaz (2011)

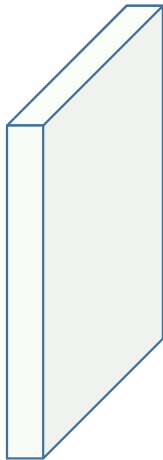


Verre Si-K-Ca exposé 6 mois → gypse  
Gentaz et al. (2012)



Gentaz (2011)  
Geotti-Bianchini et al. (2005)  
Melcher et Schreiner (2006)

# Méthodologie d'étude

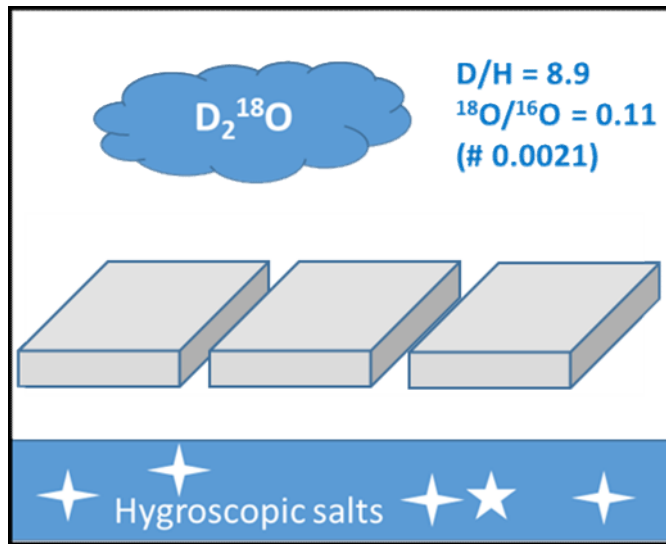


	<b>Épisodes de pluie</b>	<b>Imbibition de la couche altérée</b>	<b>Phase vapeur</b>
<u>Environnement</u> Paris / Nord de la France	6 % du temps		HR = 76 %
	T = 13°C		
<u>Mécanismes</u>	?	?	?
<u>Cinétiques</u>			
Labo (court terme)	?	?	?
Exposition (moyen terme)	Conditions non abritées (4 ans)		
			Conditions abritées (1-3ans) Gentaz (2011) Geotti-Bianchini et al. (2005) Melcher et Schreiner (2006)
Rôle de la couche d'altération (long terme)	?		?



• Dispositifs expérimentaux

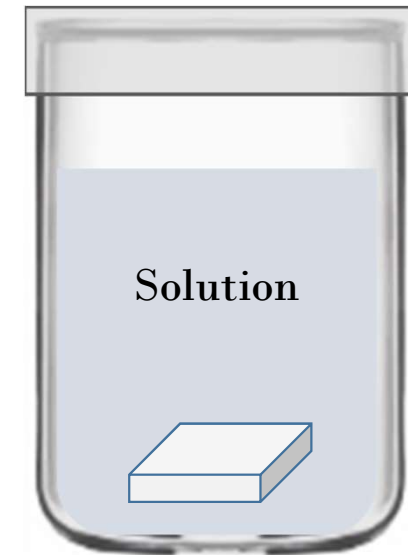
En phase vapeur



Paramètres :  $T^\circ$ , HR, temps

+ caractérisation : MO, MEB-EDX, DRX, SIMS

En phase liquide

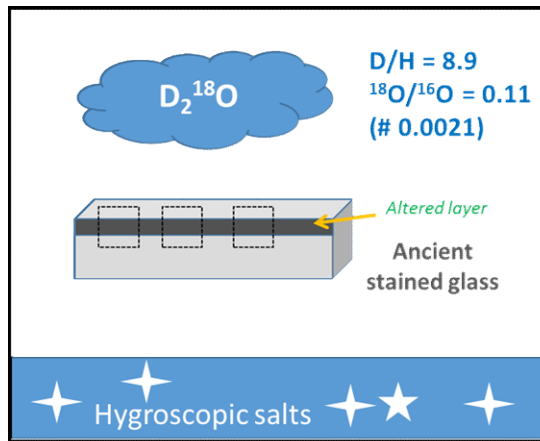


Paramètres :  $T^\circ$ , pH et composition de la solution, débit de la pluie, temps

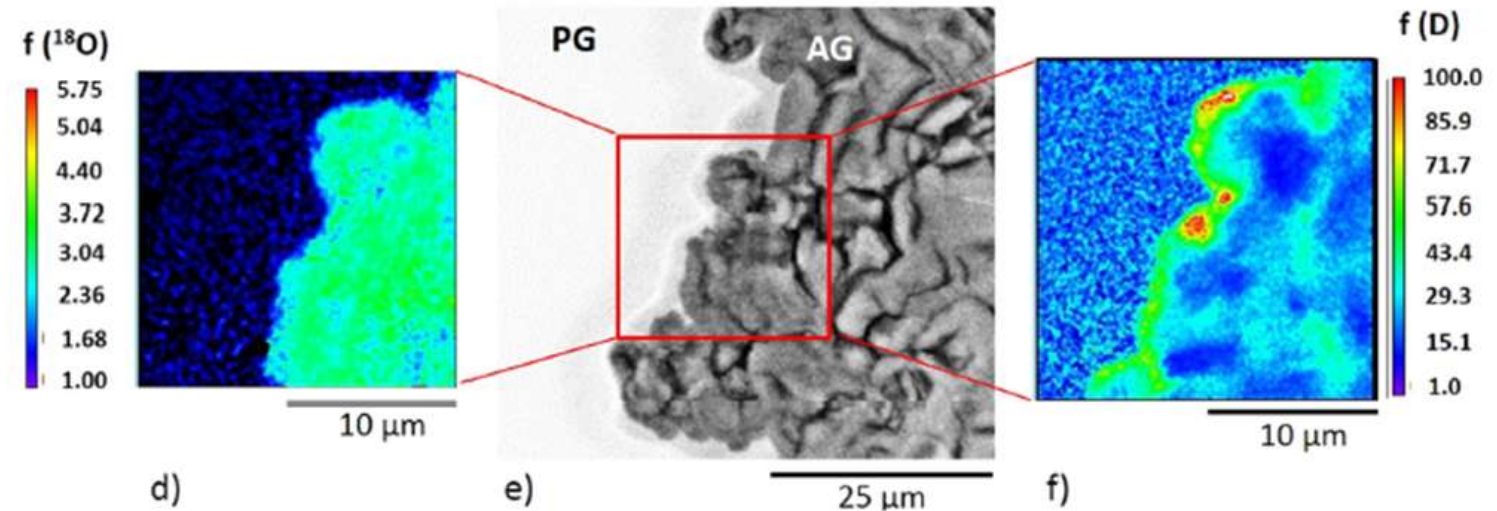
# Rôle de la couche d'altération

- En phase vapeur

Résultats nanoSIMS pour OU2 (14 mois – 90 % HR)



T = 20°C  
 HR = 25 – 40 – 70 – 90 %  
 t = 1 j à 14 mois

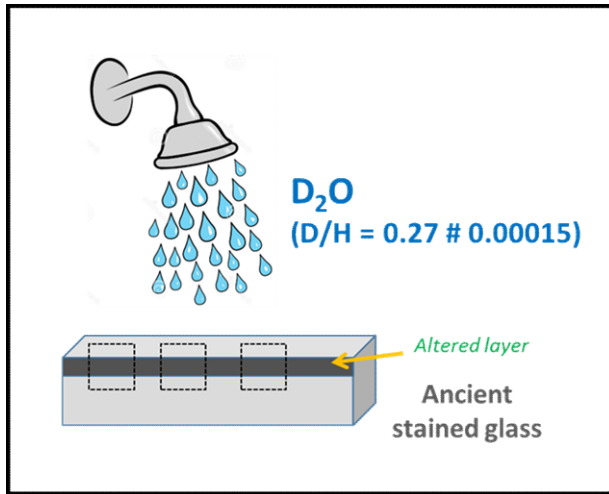


$$e = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{2<sup>de</sup> loi de Fick}$$

Sessegolo et al. (2018) Npj Mat. Degr.

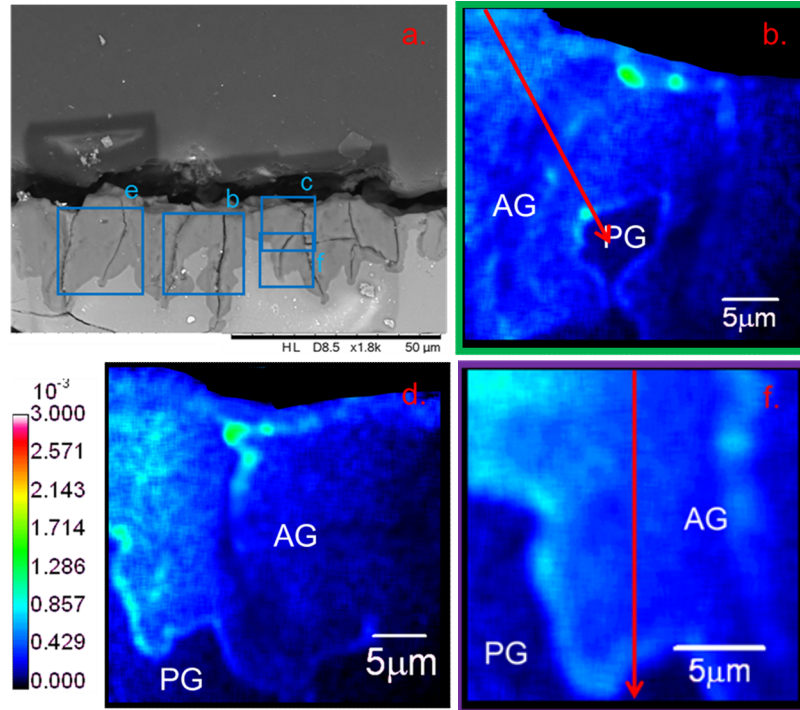
⇒ Altération contrôlée majoritairement par l'interdiffusion ( $H^+$  ou  $D^+$ )  
 ⇒  $D_{\text{vap}} \approx 3.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  à 70 % HR et  $D_{\text{vap}} \approx 4.9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  à 90 % HR.

• Pluie

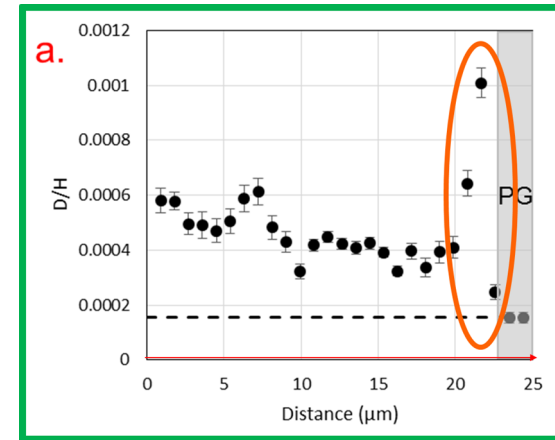


$T_{A_{moy}} = 25^{\circ}C$   
 1 jour de pluie / 6 jours de séchage  
 13 cycles

Résultats pour EV1 (nanoSIMS)



AG = altered glass / PG = pristine glass

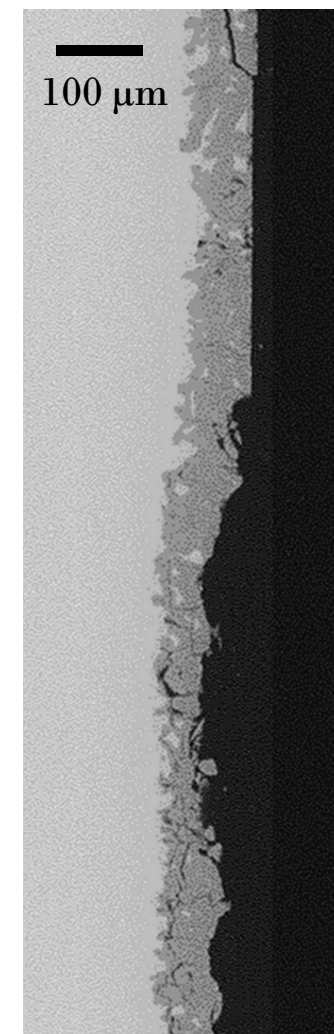


Verney-Carron et al. (2015)

- ⇒ Circulation solution dans fissures et porosité
- ⇒ Enrichissement en D à l'interface verre sain / verre altéré : poursuite altération
- ⇒  $D_{pluie} \approx 0.7 - 2.8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$

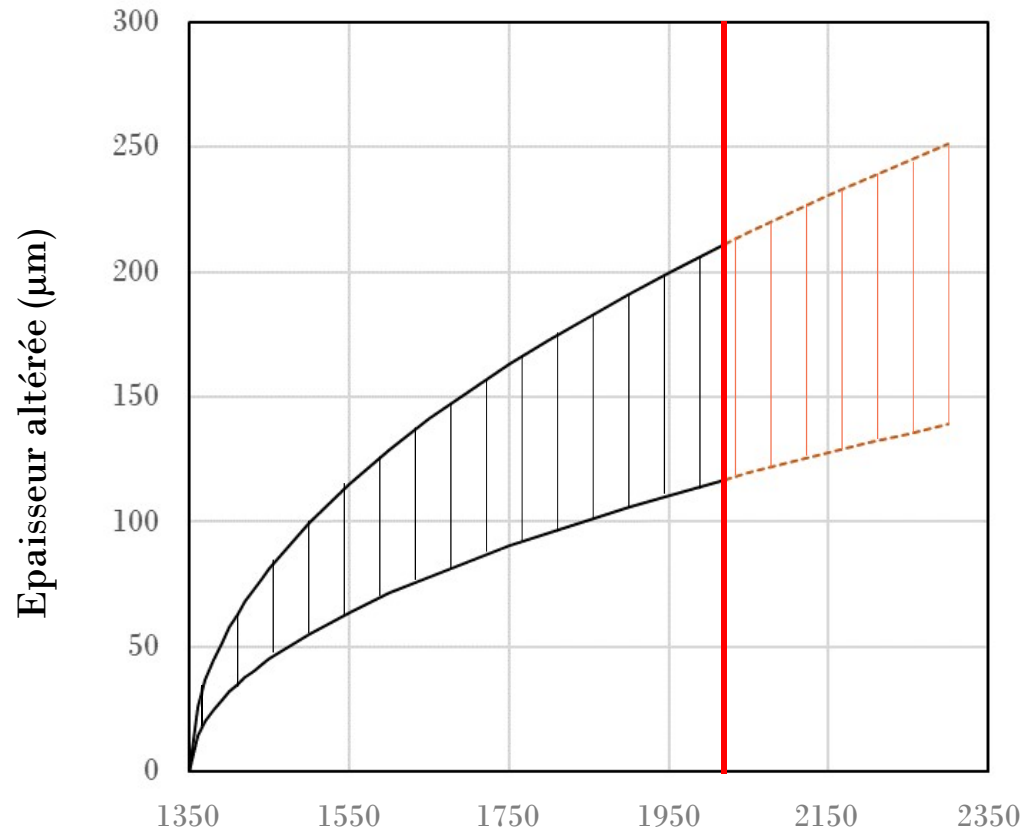


	<b>Épisodes de pluie</b>	<b>Imbibition</b>	<b>Phase vapeur</b>
<u>Environnement</u> Paris / Nord de la France	6 % du temps	25 % du temps	79 % du temps HR = 76 %
	T = 13°C		
<u>Mécanismes</u>	Interdiffusion + hydrolyse / condensation	Interdiffusion	Hydratation / interdiffusion
<u>Cinétiques</u>			
Labo (court terme)	D (13°C, pH 7-9) = $0.7 - 2.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ V (13°C, pH 7-9)		D (20°C, 90 % HR) = $3.4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$
Exposition (moyen terme)	Perte de masse : 10 mg / cm <sup>2</sup>		
			D (13°C, 76 % HR) = $1.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$
Rôle de la couche altérée (long terme)	D (25°C) = $0.7 - 2.8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$		D (25°C, 70 - 90 % HR) = $3.6 - 4.9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$



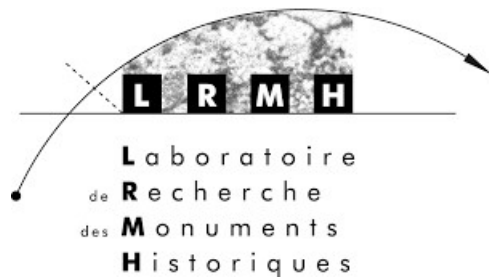
	Épisodes de pluie	Imbibition	Phase vapeur
<u>Environnement</u> Paris / Nord de la France	6 % du temps	25 % du temps	79 % du temps HR = 76 %
	T = 13°C		
<u>Mécanismes</u>	Interdiffusion + hydrolyse / condensation	Interdiffusion	Hydratation / interdiffusion
<u>Cinétiques</u>			
Labo (court terme)	D (13°C, pH 7-9) = $0.7 - 2.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ V (13°C, pH 7-9)		D (20°C, 90 % HR) = $3.4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$
Exposition (moyen terme)	Perte de masse : 10 mg / cm <sup>2</sup>		
			D (13°C, 76 % HR) = $1.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$
Rôle de la couche altérée (long terme)	D (25°C) = $0.7 - 2.8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$		D (25°C, 70 - 90 % HR) = $3.6 - 4.9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$
Épaisseur altérée après 650 ans (en μm)	35-63	65-115	15-30
	Épaisseur totale = 115-208 μm		

## Extrapolation et pistes de recherche



- Applications :
  - Ex. Madrid (15°C, 55 % HR)
  - Effet du changement climatique
- Comment expliquer la variabilité ?
  - Exposition
  - Rôle des microorganismes ?  
Suspecté mais jamais quantifié
  - Composition chimique





Merci de votre attention !