

La Pollution Atmosphérique et la Corrosion des Verres

Monique Perez Y Jorba

La pollution atmosphérique est le principal responsable de la détérioration des verres anciens et leur conservation pose actuellement de multiples problèmes liés à une connaissance encore partielle des mécanismes de corrosion.

De nombreuses études et prises de données suivent l'évolution de cette pollution. Récemment, un dossier scientifique publié par le CNRS a fait une évaluation globale de tous les aspects de l'environnement concernés par ce problème (1). L'origine et la nature des polluants relèvent de deux sources différentes:

a) la nature:

évaporation des océans

feux de végétation

sols

forêts

volcans

b) les activités humaines produisant les composés suivants:

oxyde de carbone CO, hydrocarbures H_xC_y

oxydes d'azote NO_x , ammoniac NH_3

chlore, molécules organochlorées

métaux: plomb $3 \mu g/m^3$ en zones urbaines

$0,05$ à $0,5 \mu g/m^3$ en zones rurales

aérosols, poussières

ozone O_3 et anhydride sulfureux SO_2 .

Le problème de la pollution de l'air par les transports (2)(3)(4) n'est plus considéré comme un phénomène typiquement urbain car les polluants plus ou moins dissous dans l'atmosphère humide peuvent parcourir des distances considérables. Ainsi, en atmosphère urbaine, la teneur en plomb peut atteindre $20 \mu g/m^3$ selon les emplacements de mesure (2). Pour le zinc, les valeurs observées sont plus faibles: quelques ng à $1 \mu g/m^3$. En 1982, une directive européenne a fixé la valeur limite du plomb dans l'atmosphère à $2 \mu g/m^3$ d'air en concentration moyenne annuelle.

La teneur de ces polluants est faible, mais ils peuvent jouer le rôle de catalyseurs pour des réactions fort complexes dans le milieu largement acide où ils se trouvent. C'est en effet l'anhydride sulfureux en présence de l'humidité de l'air qui semble l'élément majeur dans le processus de corrosion. Le phénomène des pluies acides est maintenant tout à fait reconnu; à titre d'exemple le pH de la pluie dans les Vosges est de l'ordre de 3,8 à 4,5 (5), celui des précipitations pour les régions relativement polluées est d'environ 4,7 atteignant 5,5 en atmosphères "propres".

En milieu naturel, la teneur moyenne en SO_2 est de $5 \mu g/m^3$ alors qu'en zone urbaine elle peut atteindre $50 \mu g/m^3$. Les valeurs n'ont pas augmenté depuis une quinzaine d'années, il est même admis que, dans certaines régions, on assiste à une diminution de la pollution dûe aux mesures prises pour réduire les émissions d'effluents industriels.

I) Corrosion de la surface du verre

La chimie de l'environnement est en elle-même fort complexe, appliquée à des verres comportant de nombreux éléments de constitution, elle engendre des mécanismes multiples, que l'on commence seulement à appréhender dans leurs conséquences au niveau de l'intégrité du matériau.

Quelles sont les diverses manifestations de la corrosion qui peuvent affecter les panneaux de verres anciens? Très brièvement, rappelons que les verres médiévaux français sont caractérisés par la présence de fondant potassique et que, compte tenu de leur faible teneur en silice, ils sont très vulnérables aux agressions atmosphériques.

Les produits de corrosion identifiés à la surface sont essentiellement des sulfates. Il est bien connu que suivant la teneur en alcali on observe, soit uniquement la formation de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (teneur en $K_2O \leq 15$ % poids), soit l'apparition d'un autre sulfate, la syngénite $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$

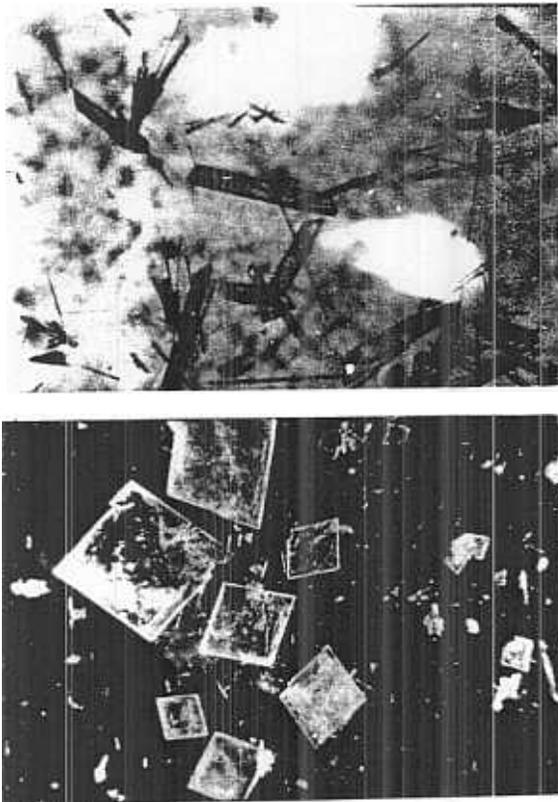


Figure 1- Observation en microscopie optique.

- a) cristaux de gypse ($G = 20$)
 b) cristaux de syngénite ($G = 10$)

lorsque les teneurs en K_2O sont supérieures (6). Altérations par piqûres ou corrosion généralisée, ces phénomènes sont décrits dans l'exposé de J.M. Bettembourg et correspondent à l'aspect extérieur des surfaces corrodées.

La caractérisation de ces produits par diffraction des rayons X est à l'heure actuelle une étude de routine, mais leur mécanisme de formation reste encore à préciser.

Il est remarquable de constater que les sulfates observés sur les panneaux anciens sont des composés "microcristallins". Par observation en microscopie électronique à balayage avec un grossissement $G=1000$ les cristaux sont très rarement décelables. Par contre, des essais de corrosion en enceinte climatique sur des verres synthétiques de compositions comparables avaient montré la formation de cristaux bien définis, l'attaque s'effectuant en présence de SO_2 humide à $55^\circ C$ pendant un

temps relativement court: 6 heures (6). Les produits de corrosion sont identiques à ceux observés lors de la corrosion naturelle, mais les morphologies sont différentes. Quelques résultats complémentaires concernant ce phénomène fondamental permettent de déterminer plus précisément les conditions d'obtention du gypse et de la syngénite.

a) Corrosion accélérée en enceinte climatique

Des essais de corrosion accélérée ont été repris sur des verres synthétiques dont la composition est reportée dans le Tableau I. De par leur teneur en alcali et en chaux, ces verres sont peu durables.

Deux séries de cycles de corrosion ont été effectués sur ces échantillons préalablement polis mécaniquement:

<i>1er essai</i>	<i>2ème essai</i>
$T = 55^\circ C$	$T = 45^\circ C$
$H_2O = 68 \%$	$H_2O = 80 \%$
$SO_2 = 0,5 \%$	$SO_2 = 0,5 \%$
$t = 12$ heures	$t = 6$ heures

Des analyses par diffraction des rayons X permettent d'identifier la formation de gypse et de syngénite pour les trois compositions. Pour les échantillons 3 et 5, la syngénite est en plus forte concentration, au contraire le gypse est le constituant principal pour le verre 7 de concentration plus faible en K_2O .

La comparaison des essais a permis de tirer les conclusions suivantes pour l'ensemble des trois échantillons lorsque l'on passe du premier au deuxième essai:

- la densité des germes initiateurs des cristaux diminue
- la taille des cristaux est doublée (de 20 à 40 μm pour les cristaux de syngénite de l'échantillon n°5)

Ces observations reflètent l'influence des paramètres température et temps. Ainsi, l'augmentation de la durée de l'attaque s'accompagne d'une multiplication du nombre de germes alors que la diminution de la température favorise la croissance des cristaux. Par ailleurs, cette cinétique interagit très certainement avec les phénomènes de redissolution qui se produisent à la surface des panneaux et qui sont liés directement aux fluctuations climatologiques.

De plus, pour les échantillons 5 et 7, les moins durables, l'analyse par rayons X indique l'apparition de tridymite (forme cristallisée de la silice). C'est donc bien une dévitrification de la surface du verre qui est observée, cette forme de dégradation ayant

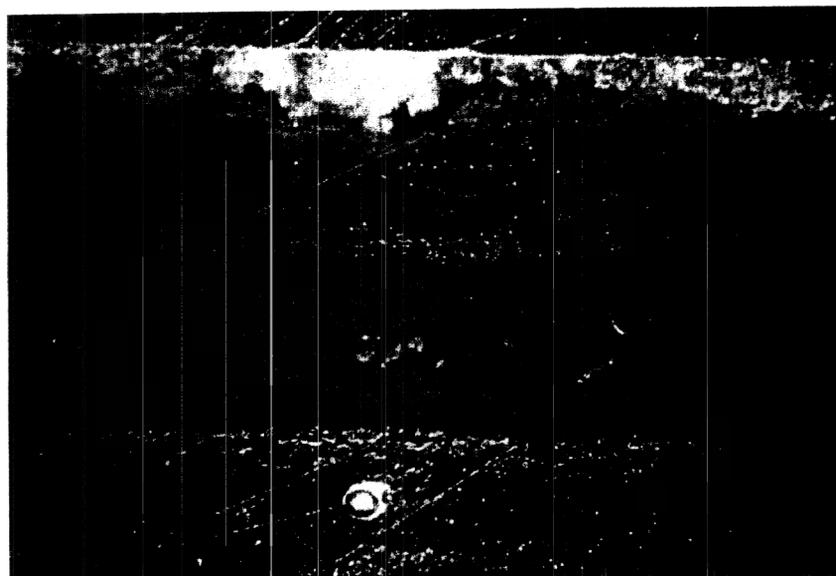


Figure 2- Vue en coupe d'un verre rouge plaqué avec couverte, originaire de Quimper. L'épaisseur de la couverte incolore est de l'ordre de 350 μm . La "zone perturbée" dans la partie supérieure de la coupe pouvant atteindre 200 μm est présente sous toute la surface.

été parfois caractérisée sur les verres anciens (formation de phases de type quartz ou cristobalite de la silice).

Ces résultats tout à fait fragmentaires mériteraient d'être approfondis, en vue d'établir d'une part les domaines de stabilité du gypse et de la syngénite et d'autre part d'affiner les conditions de dévitrification.

b) Croissance de cristaux synthétiques de gypse et de syngénite en dehors de tout support

La formation du gypse et du mélange gypse + syngénite a été observée à partir de solutions saturées en milieu aqueux en présence d'acide sulfurique (de 0 à 4 %). La cristallisation est obtenue par simple évaporation à température ordinaire. Deux paramètres peuvent varier dans la série d'expériences: le pH du milieu réactionnel et le rapport $R = \text{K}_2\text{SO}_4/\text{CaSO}_4$ faisant intervenir un excès de K_2SO_4 .

En milieu neutre, le gypse et la syngénite précipitent en masse à l'état microcristallin alors qu'en milieu très acide ($\text{pH} < 2$) apparaissent des cristaux pouvant atteindre plusieurs millimètres (Figure 1). L'obtention de cristaux de dimensions observables est fonction d'une acidité minimale.

La syngénite ne se forme que lorsque la quantité

de sulfate de potassium dans le milieu est suffisante. Par ailleurs, le gypse tend à croître au détriment de la syngénite au-dessus d'une certaine acidité, son domaine de stabilité est donc étroit.

L'absence de cristaux de sulfates bien développés sur la majorité des verres anciens qui ont été étudiés jusqu'alors laisse supposer, qu'à la surface, le pH des solutions est relativement neutre. L'acidité est neutralisée par les alcalis extraits du verre et la profondeur de pénétration de l'attaque peut atteindre 200-250 μm . La composition du verre est modifiée et une "zone perturbée", lixiviée des éléments majeurs, est ainsi formée. Bien que riche en silice, cette zone devient très réactive vis à vis d'autres éléments présents à la surface.

II) Réactivité de la zone perturbée

Trois exemples illustrent la diversité des problèmes rencontrés par le restaurateur et soulignent combien toute démarche de conservation doit résulter d'une collaboration étroite entre le laboratoire et l'atelier.

a) Au cours de l'examen des verres altérés, le laboratoire s'efforce d'identifier avec précision tous les produits de corrosion présents à la surface, en vue d'appliquer le traitement de nettoyage le plus adéquat. Ainsi en dehors du gypse et de la syngénite, certains composés apparaissent en faible quantité. Lors de la restauration des vitraux de St Rémi de Reims plusieurs sels de plomb ont été mis en évidence (7) dans les produits d'altération localisés à l'extérieur du verre.

L'examen d'un verre de Quimper a révélé un phénomène nouveau: la pénétration de plomb dans

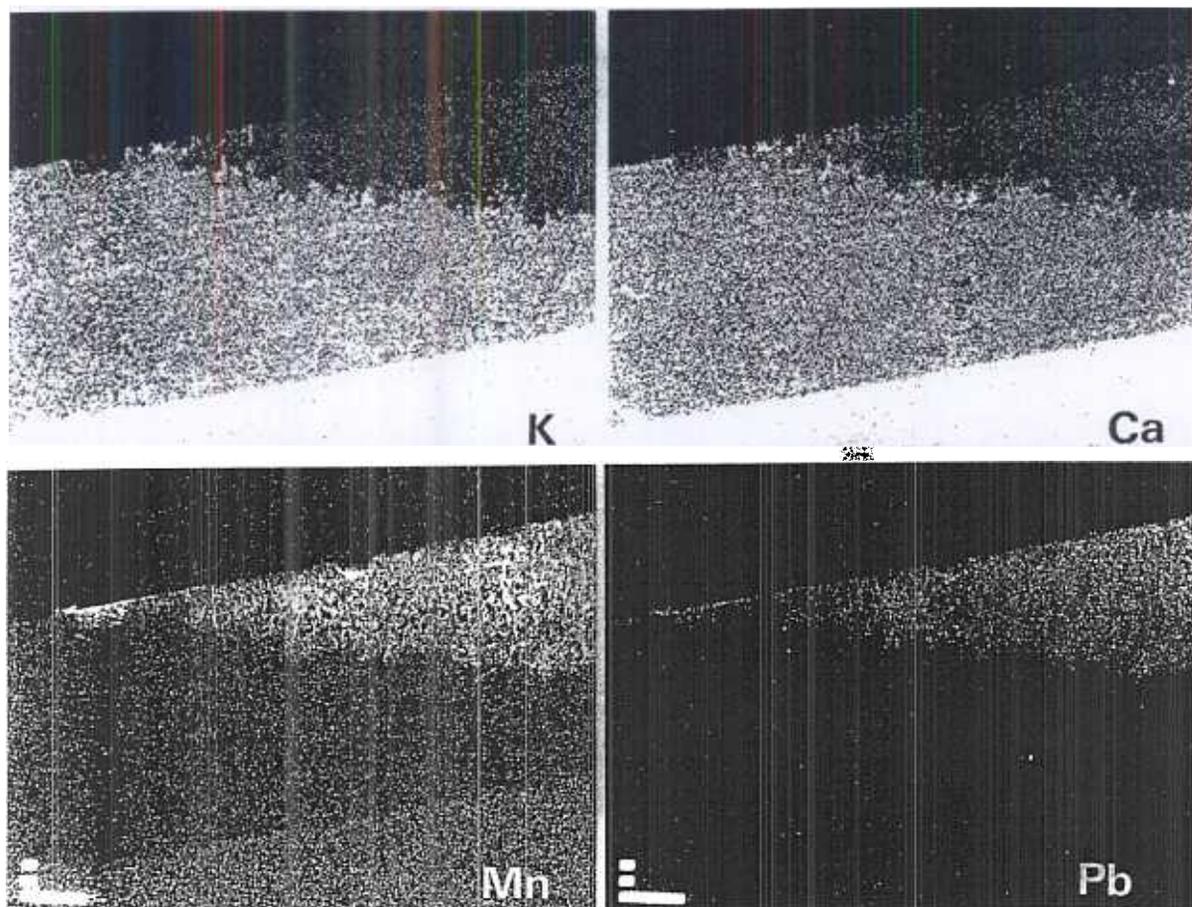


Figure 3- Analyse en microsonde de la modification de la couverte : dans la "zone perturbée" les images X spécifiques du potassium et du calcium montrent que ces éléments sont lixiviés (plages sombres). Inversement, on observe un renforcement du manganèse et du plomb dans ces mêmes parties (plages claires). La barre d'échelle représente 100 μm .

la "zone perturbée". Une image en microscopie optique du verre représenté en coupe (Figure 2) montre une bande de verre rouge protégée par une couverte elle-même altérée en surface par la corrosion. L'analyse du verre sain dans les deux couches est donnée dans le Tableau II. On peut remarquer que la teneur en chaux est très élevée, ce type de composition étant assez exceptionnel.

La diffraction des rayons X indique la présence de gypse en surface et la microsonde électronique a permis de caractériser diverses modifications de la "zone perturbée" (Figure 3). Sur cette figure, on peut observer la lixiviation des éléments potassium et calcium et leur élimination vers l'extérieur, ainsi qu'une ségrégation de manganèse qui se trouve

piégé dans cette même partie altérée. Le problème du manganèse sera évoqué dans la dernière partie de ce mémoire. Par ailleurs, dans la zone d'échange, lieu actif de la corrosion apparaît un autre élément: le plomb, qui, exempt de la composition du verre sain, résulte par conséquent d'un apport extérieur. Ce résultat n'est pas isolé, au cours de nombreux examens de verres d'origines diverses un tel phénomène a parfois été observé. Il semble que les verres très riches en chaux soient particulièrement aptes à subir de telles réactions.

b) L'échantillon originaire de Quimper comportait en surface des traces de rouille dues très probablement à la proximité d'une barlotière. L'analyse à la microsonde électronique fait apparaître cet élément très faiblement dans la "zone perturbée". Récemment, l'étude d'un verre de la Cathédrale de Sées a montré que le fer pouvait également migrer de l'extérieur dans le verre altéré. La composition de ce verre (Sées n° 2) est reportée Tableau III. La "zone perturbée" présente une coloration brune et l'étude à la microsonde a montré des images X complémentaires du phosphore et du fer dans de

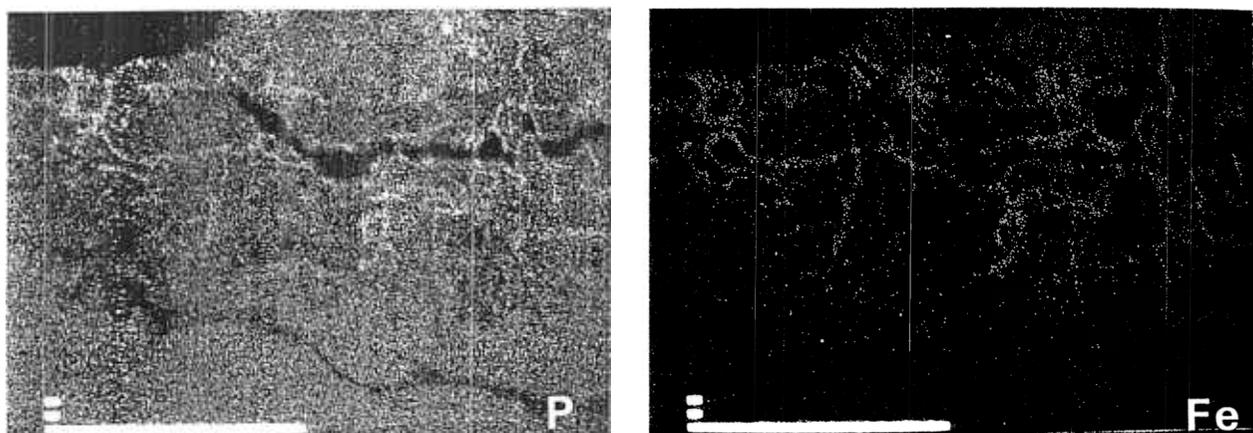


Figure 4 - Analyse à la microsonde d'un verre vu en coupe originale de Sées (n°2 Tableau III). Les images X spécifiques du phosphore et du fer sont complémentaires dans les fissures de la "zone perturbée". La barre d'échelle représente 100,µm.

Figure 5 - Analyse à la microsonde d'un verre vu en coupe de la rose ouest de Strasbourg. En haut à gauche image en électrons secondaires avec trois plages distinctes:

- 1 -verre sain
- 2 -zones lixiviées
- 3 -produits de corrosion

Les images X du calcium et du soufre complémentaires indiquent la formation de gypse à l'extérieur. La barre d'échelle représente 100 µm.

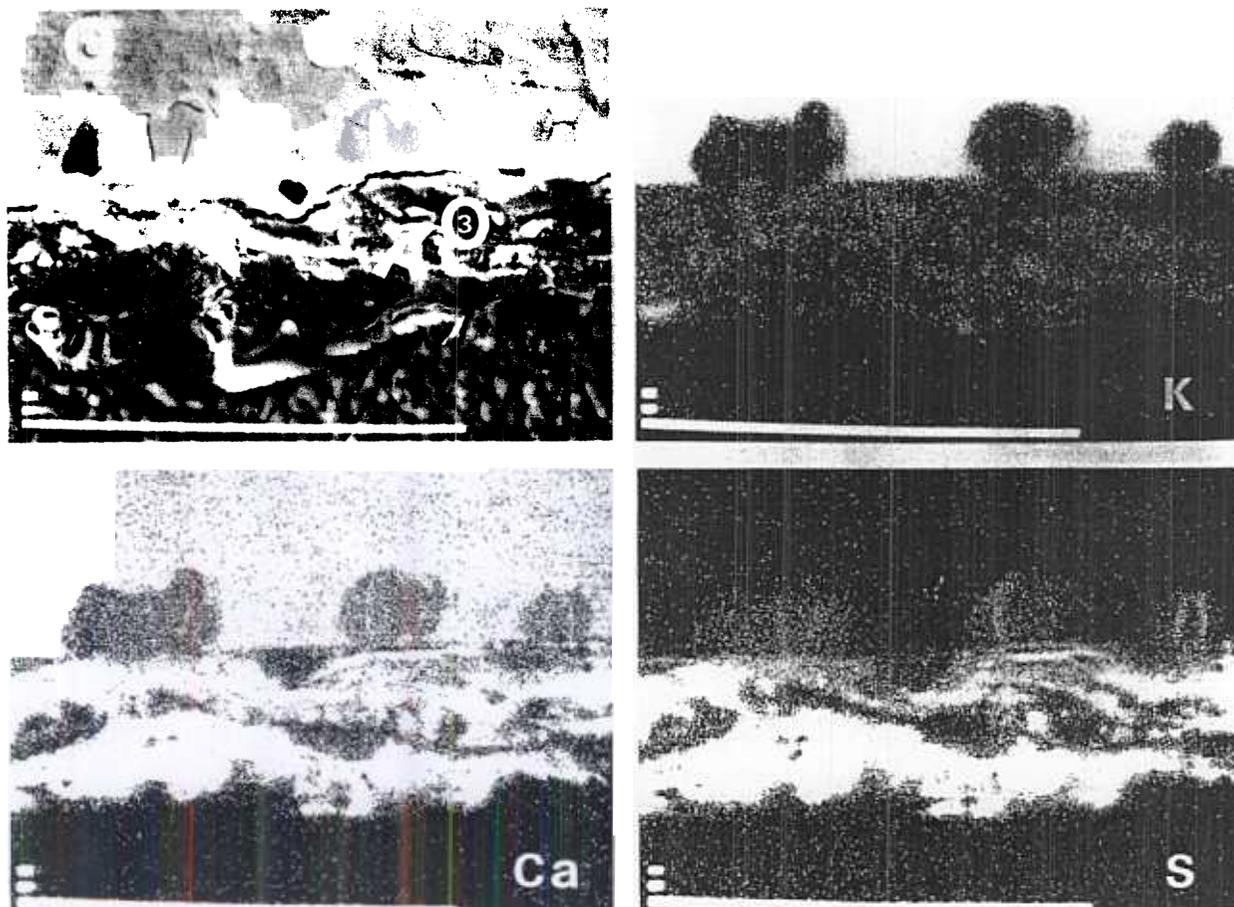
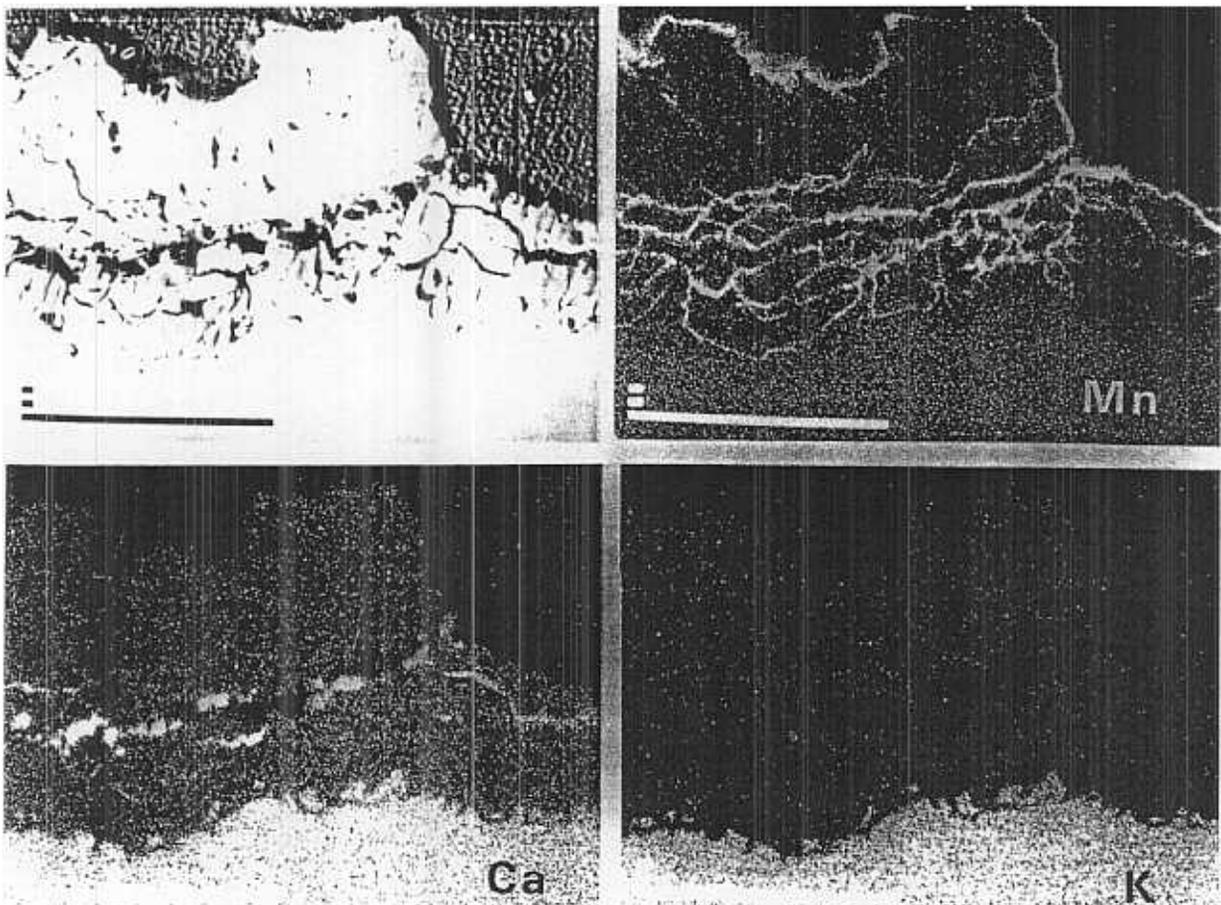




Figure 6 - Observation de la même plage que dans la figure précédente. L'image X du zinc montre clairement que cet élément est présent dans les produits de corrosion.

Figure 7 - Analyse à la microsonde d'un verre de Coutances vu en coupe. En haut à gauche l'image en électrons secondaires fait apparaître une altération très avancée avec nombreuses fissures et cratères profonds. L'image X du manganèse indique la ségrégation de cet élément dans les parties en cours de décohésion. Avant traitement, cet échantillon témoin comportait encore du calcium dans la "zone perturbée". La barre d'échelle représente 100 μm .



fines craquelures (Figure 4).

Il est à noter que ce verre comporte une teneur en phosphore élevée qui, sous l'influence de la corrosion, est déplacé vers l'extérieur. L'observation simultanée de fer et de phosphore dans les fissures permet d'envisager la formation de composés définis tels que les orthophosphates de fer insolubles.

A titre d'essai au laboratoire, un traitement à l'acide oxalique produit une décoloration de la zone altérée mais, en présence de gypse à la surface, il se forme simultanément de l'oxalate de calcium, insoluble, donc indésirable au cours du processus de restauration.

c) Enfin, un troisième élément peut également modifier la "zone perturbée". Le zinc a été détecté pour la première fois dans les produits d'altération analysés sur des verres provenant d'Asnières sur Vesgres. La diffraction des rayons X révélait la présence de faibles quantités de sulfate double de potassium et zinc $K_2Zn(SO_4)_2$.

Le zinc a été clairement mis en évidence par microsonde électronique dans des produits d'altération sur la face externe d'un verre originaire de la rose ouest de la Cathédrale de Strasbourg. La composition de ce verre est reportée dans le Tableau III. Sur la Figure 5, une image en électrons secondaires de l'échantillon vu en coupe indique trois zones différenciées:

1. le verre sain sans altération
2. un début d'altération du verre avec formation de fissures
3. les produits d'altération localisés à l'extérieur du verre.

Trois clichés d'image X relatifs aux éléments K, Ca et S illustrent le processus fondamental de modification des zones perturbées:

- lixiviation du potassium et du calcium dans les zones de type 2 avec formation de fissures
- pénétration du soufre dans le verre et les fissures
- formation de gypse à l'extérieur (zone de type 3), les images du calcium et du soufre étant complémentaires. La Figure 6 relative à l'image X du zinc indique la présence de cet élément dans les produits à l'extérieur du verre.

Une étude en cours concernant un verre de la Cathédrale de Sées (composition Sées n° 1 reportée Tableau III) a montré que le zinc pouvait, lui aussi, pénétrer au sein du verre. L'épaisseur de la "zone perturbée" est de l'ordre de 250 μm , la diffusion importante de cet élément se traduit par des teneurs

voisines de 10% à 50 μm de la surface.

Ces exemples montrent toute la complexité des phénomènes de corrosion et l'intervention quasi-certaine d'éléments extérieurs au verre autres que le soufre. Il devient indéniable que certains produits susceptibles d'être employés en restauration doivent être évités, leurs effets pouvant induire des réactions très lentes, mais irréversibles (10).

Par les résultats maintenant plus nombreux et cohérents, la détermination des causes d'altération devient plus précise et il apparaît évident que les traitements de conservation ne doivent être appliqués qu'après l'examen le plus rigoureux possible des zones d'attaque.

III) Opacification par Ségrégation de Manganèse

Des résultats sur les mécanismes d'altération des verres médiévaux confirment l'intervention de paramètres non encore envisagés lors de l'évolution de l'attaque par les agents atmosphériques.

L'un des problèmes les plus préoccupants actuellement est l'opacification de certains verres due à une ségrégation du manganèse dans la "zone perturbée".

Ce déplacement observé par microsonde s'accompagne d'une modification du degré d'oxydation du manganèse bivalent avec formation de composés de valence supérieure de couleur brun-noir.

Des essais de réduction de ces composés ont été effectués, donnant lieu à un retour à la transparence des pièces de verre opacifiées. Les zones ainsi traitées ont été analysées afin de mesurer les conséquences du nettoyage sur les propriétés des couches lixiviées (9) (10).

Ce problème avait fait l'objet d'une étude sur des verres allemands (11) et un traitement par une solution aqueuse d'hydrazine avait été testé sur des verres du XIII^{ème} siècle. Après 24 heures de trempage, les verres sont rincés à l'acide formique. Cette opération en deux étapes correspond à la réduction des sels de manganèse et à leur élimination en milieu acide.

Ce test a été reproduit sur un verre de Coutances (composition reportée Tableau IV) et une analyse à la microsonde a été effectuée avant et après traitement. La Figure 7 est relative au verre-témoin vu en coupe et les images X du calcium et du manganèse montrent la présence de ces éléments dans les fissures de la "zone perturbée". Il s'avère que la première étape du traitement s'effectue en milieu fortement alcalin (pH voisin de 12) et la zone

attaquée subit des modifications de structure et de composition. L'opération provoque la lixiviation totale des éléments constitutifs du verre qui pouvaient encore être présents malgré la corrosion.

Esthétiquement de bons résultats sont obtenus, mais les conditions expérimentales entraînent une certaine nocivité pour le réseau de silice particulièrement vulnérable en milieu alcalin.

Un autre agent réducteur a été testé et des essais ont été effectués en utilisant une solution aqueuse d'iodure de potassium. La réduction des sels de manganèse s'opère en milieu acide. Par examen des échantillons avant et après traitement (verre de la Ferté-Bernard composition Tableau IV opacifié de façon comparable au verre de Coutances), on peut également observer une certaine élimination des éléments encore présents dans l'échantillon-témoin. Néanmoins, l'opération s'effectuant en milieu acide, le réseau de silice devrait être plus résistant et c'est à partir de ces résultats que sont recherchés actuellement des traitements plus sélectifs n'intéressant que le manganèse.

L'ensemble de ce travail résulte d'une coopération constante avec Jean-Marie Bettembourg, responsable de la Section Vitrail du Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques et les Laboratoires du CNRS dans lesquels ont été effectuées les analyses. Nous tenons à remercier D. Michel (CECM, Vitry) pour sa participation aux études de diffraction des rayons X, M. Rommeluère et C. Bahezre (CNRS, Meudon - Bellevue) pour leurs observations à la microsonde électronique de Castaing.

Bibliographie

1. J. Fontan et P. Buat-Ménard: "Atmosphère et cycles biogéochimiques". Courrier du CNRS - Dossier scientifique: Recherches sur l'environnement, 72 (1989) 27-29
2. A. Viala, P. Bourbon, J. Vandaele, M. Seguy, E. Schreiber, J.M. Sauvé: "Deux ans de mesure du plomb, du zinc, et du cadmium dans les poussières atmosphériques à Marseille", Pollution atmosphérique, 82 (1979) 159-163
3. B. Lequime: "Place des transports routiers dans la pollution de l'air.", Colloque sur la pollution de l'air par les transports, Paris Juin 1987
4. C. Elichegaray: "La part des transports dans le cycle des oxydes d'azote", *ibid.* Paris Juin 1987
5. M. Bonneau, G. Landmann: "Le dépérissement des forêts en Europe", La Recherche, 205 (1988) 1542-1553
6. M. Perez y Jorba, J.P. Dallas, R. Collongues, C. Bahezre, J.C. Martin: "La corrosion atmosphérique d'un verre du Moyen Age. Rôle du phosphore dans le mécanisme d'altération", Rivista della Staz. Sper. Vetro, 5 (1984) 121-130
7. J.M. Bettembourg, J.J. Burck, G. Oriol, M. Perez y Jorba: "La dégradation des vitraux de St Rémi de Reims", News Letters du Comité Technique du Corpus Vitrearum, 35/36 (1983) 10-17.
8. E. Learner, J.M. Bettembourg: "Restauration et conservation

des vitraux français de l'église de Wilton", Vitrea, 7 (1991) 43-53

9. A. Pinto: "Le problème du manganèse oxydé dans les verres anciens. Recherche et expérimentation", Vitrea, 7 (1991) 27-33

10. M. Perez y Jorba, J.M. Bettembourg: "Opacification des verres médiévaux. Rôle du manganèse", Colloque Technique et Science. Les Arts du verre, Namur, 20-21 oct. 1989, 119-125

11. W. Muller, H. Pouillon, G. Bochynek, H. Mehner: "Extreme Dunkelung von Glassmalereien", Bericht, 59 (1986) 96-102

Verres synthétiques Corning						
N°	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
3	56,59	2,53	3,52	17,97	14,26	5,13
5	50,41	2,25	3,13	21,26	16,88	6,07
7	55,50	2,48	3,45	12,21	19,39	6,97

poids d'oxyde %

Tableau I

Tableau II

Quimper B XVIème		
	bande rouge	couverte
SiO ₂	48,66	53,48
Al ₂ O ₃	2,27	2,10
K ₂ O	10,04	8,67
Na ₂ O	0,86	0,80
CaO	27,31	22,78
MgO	4,81	3,94
P ₂ O ₅	2,93	2,59
Fe ₂ O ₃	0,54	0,47
MnO	1,56	1,24

poids d'oxyde %

	Strasbourg XIVème verre pourpre	Sées n° 1 XIVème verre pourpre	Sées n° 2 XIVème verre pourpre
SiO ₂	62,16	55,13	55,89
Al ₂ O ₃	1,89	1,10	1,20
K ₂ O	13,19	12,66	14,20
Na ₂ O	0,13	2,60	2,50
CaO	15,88	13,79	12,96
MgO	2,90	8,78	8,52
P ₂ O ₅	2,40	4,57	4,53
Fe ₂ O ₃	0,36	0,38	0,49
MnO	0,96	1,34	1,28

poids d'oxyde %

Tableau III

Tableau IV

	La Ferté-Bernard XVIème verre bleu	Coutances XIIIème verre vert
SiO ₂	55,38	49,93
Al ₂ O ₃	2,10	1,76
K ₂ O	12,00	11,64
Na ₂ O	2,37	4,30
CaO	13,11	12,11
MgO	6,71	9,53
P ₂ O ₅	4,13	5,32
Fe ₂ O ₃	0,69	0,64
MnO	0,63	0,83
CuO	~0,05	1,62
	chlore	

poids d'oxyde %