

---

Affaire : **2217031 Dalles de Verre- Vitrocentre**  
Concerne : Rapport final  
Auteur : Christophe Gosselin  
Participants :  
Distribution : Sophie Wolf, Vitrocentre

---

## **1. Introduction**

Le présent rapport donne les résultats minéralogiques des principaux matériaux (mortier, verre) analysés sur les Dalles de Verre d'A. Cingria à Fribourg et F. Léger à Courfaivre. Le but de cette étude est d'identifier la nature des ciments et des verres utilisés ainsi que les principales dégradations développées au cours du temps, pour évaluer leur état de conservation. Méthodologie et matériaux

### **1.1 Méthodologie**

Les différentes approches et analyses ne sont pas systématiques sur les deux sites, en fonction de l'accessibilité des dalles étudiées et de l'opportunité d'obtenir des échantillons de matériaux.

Les analyses microscopiques ont été réalisées sur des fragments de matériaux disponibles (détachés) pour réaliser des échantillons exploitables, sans aucun autre prélèvement destructif sur les panneaux étudiés.

Le tableau suivant résume les différentes analyses réalisées sur les dalles de verre.

Site	Microscopie Electronique à Balayage MEB	Fluorescence des rayons X portable XRF
Cingria/ Fribourg	2 mortiers CF-M1 et CF-M2  2 fragments de verre orange CF-V1 et CF-V2	Panneaux  n° 3a face interne  n° 3c face externe  n° 9b face externe
Léger/ Courfaivre	1 mortier LC issu de la fenê- tre « La multiplication des pains »	–

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée à l'aide d'un microscope Philips Quanta 200 équipé d'un détecteur EDS Bruker AXS Quantax. Les analyses des mortiers ont été faites sur sections polies (imprégnation par résine époxy préalablement au polissage mécanique) dans le but de décrire la microstructure des mortiers et obtenir la composition chimique élémentaire sur plusieurs points d'analyses, lignes ou cartographies. Les fragments de verre ont été analysés sur leur surface brute, sans imprégnation, afin de décrire la morphologie et la composition chimique du verre et des produits d'altération.

Les analyses de fluorescence X (XRF) ont été réalisées in-situ, avec l'appareil Thermo Scientific NitonXLp 300, sur quelques éléments de verre des panneaux Cingria/Fribourg, afin d'évaluer la teneur en métaux lourds composant les fondants et les pigments.

## 1.2 Mortier Cingria/Fribourg

Deux échantillons de mortier ont été analysés par MEB.

- CF-M1, mortier de calage des dalles sur la serrurerie métallique

Echantillon centimétrique de texture uniforme et fine, de couleur grise et contenant une porosité dispersée sous forme de bulle d'air inclus de taille maximale 1 mm.

Le mortier contient une très faible charge minérale (sable) visible à l'œil.

- CF-M2, lé de surface sur la face externe d'un panneau

Echantillon centimétrique de texture uniforme et fine, de couleur grise avec reflets blanchâtres, sans porosité apparente. Une charge minérale (sable) est visible à l'œil sous forme de grains blancs roulés de taille inférieure à 500 microns.



Figure 1 Mortiers CF-M1 (gauche) et CF-M2 (droite) issus des dalles de verre Cingria/Fribourg

### 1.3 Verre Cingria/Fribourg

Deux fragments de verre rouge-orangé ont été analysés. Les deux échantillons centimétriques présentent des surfaces de rupture nettes ainsi que des zones recouvertes de produits d'altération blanchâtres.

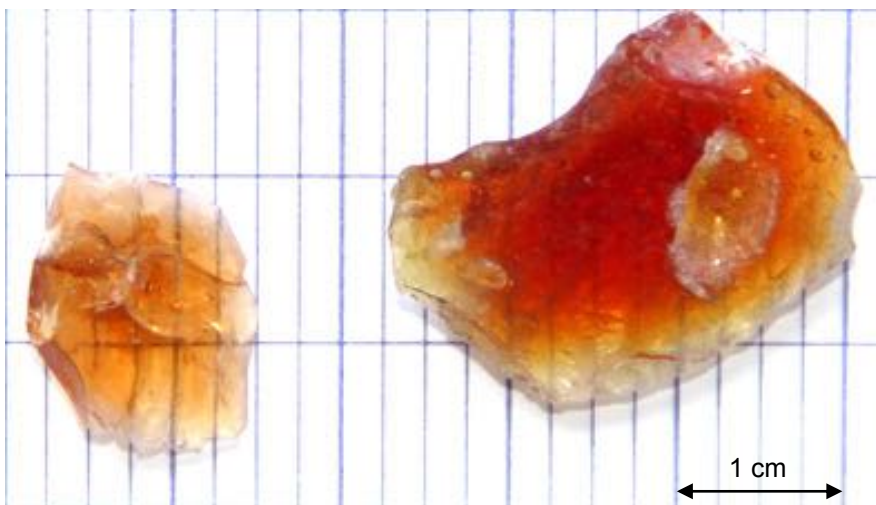


Figure 2 Verres CF-V1 (gauche) et CF-V2 (droite) issus des dalles de verre Cingria/Fribourg

#### 1.4 Mortier Léger/Courfaivre

Un fragment de mortier a pu être détaché du panneau « La multiplication des pains » pour effectuer une analyse. L'échantillon, de taille de l'ordre du centimètre, a une texture variable selon la profondeur, porosité apparente très faible, et une couleur gris foncé. Une charge minérale (sable) est bien visible à l'œil sous forme de grains blancs roulés de taille environ 200 microns, principalement observée en face externe du mortier.



Figure 3 Mortier L/C issu de la dalle de verre Léger/Courfaivre « La multiplication des pains »

## 2. Résultats

### 2.1 Composition des mortiers Cingria/Fribourg

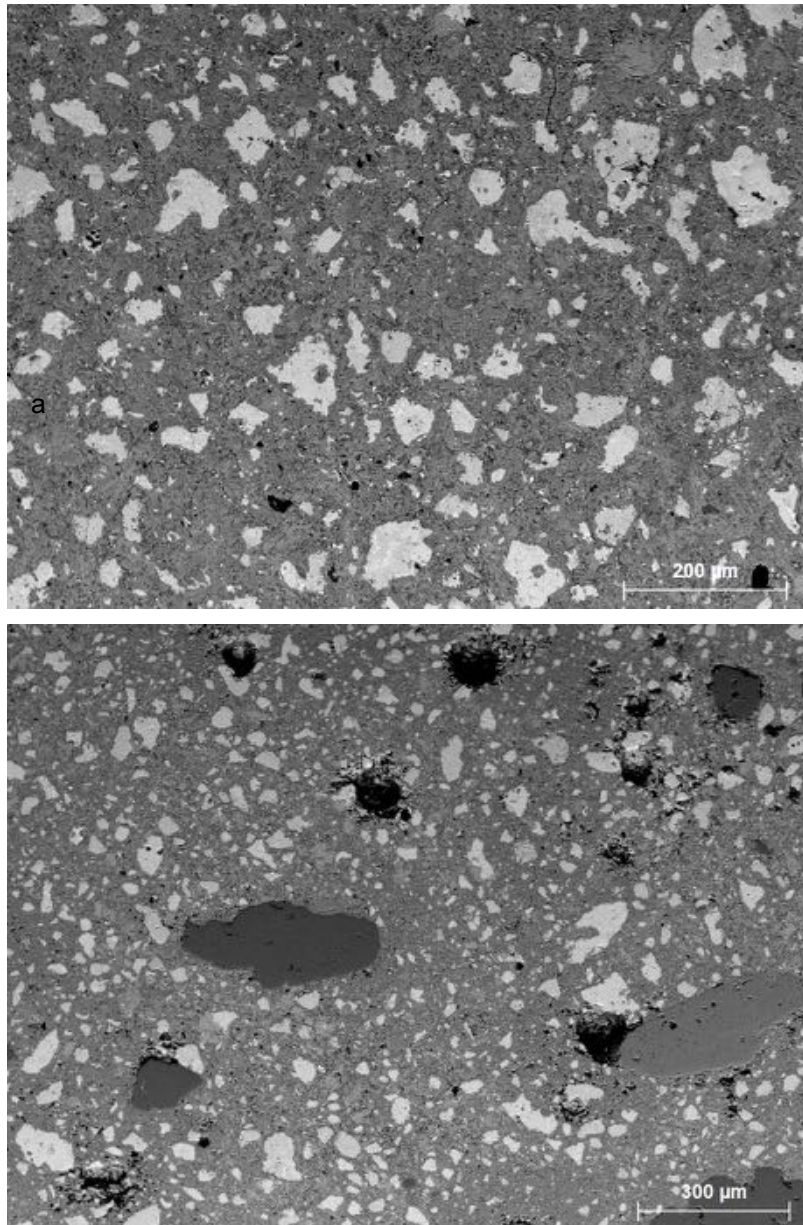


Figure 4 Microstructure des mortiers CF-M1 (haut) et CF-M2 (bas) par MEB

La microstructure des deux mortiers CF-M1 et CF-M2 est présentée sur la Figure 4-a et Figure 4-b respectivement. Les mortiers se différencient principalement par la présence ou non de sable. Le mortier de pose CF-M1 est constitué de pâte de

ciment uniquement alors que le lé de surface CF-M2 contient une fraction de sable silico-calcaire de taille maximale 2 mm.

La nature du ciment utilisé pour la fabrication des mortiers CF-M1 et CF-M2 est détaillée sur la Figure 5 et la Figure 6, respectivement.

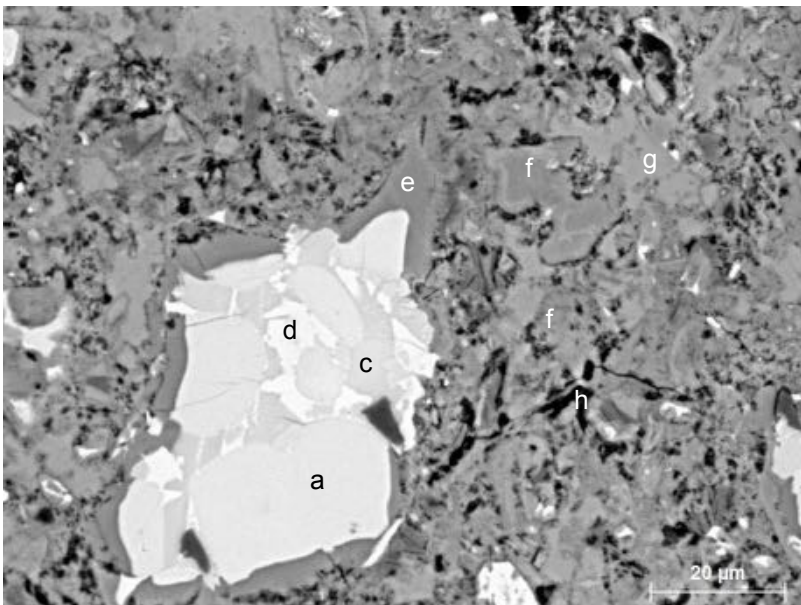
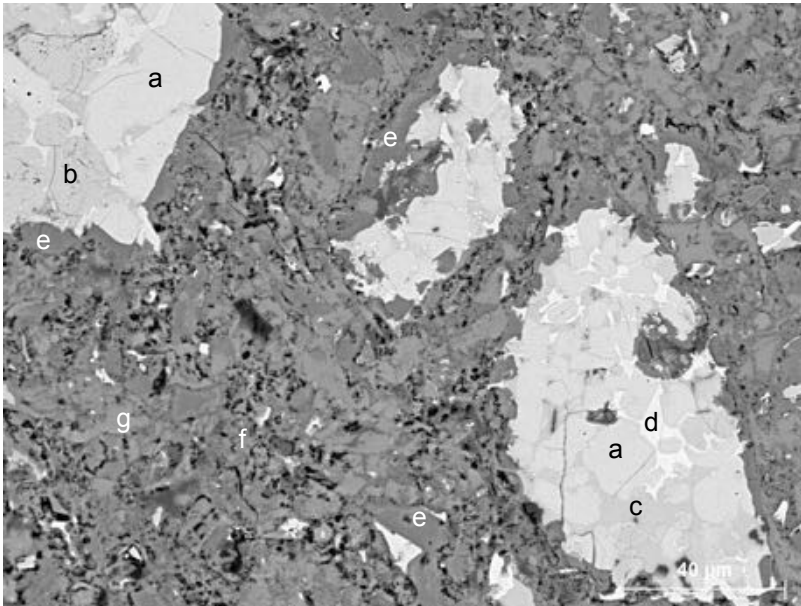


Figure 5 Détail de la microstructure du mortier CF-M1 par MEB : a-C<sub>3</sub>S, b-C<sub>2</sub>S, c-C<sub>3</sub>A, d- type C<sub>4</sub>AF, e-C-S-H interne, f-C-S-H externe, g-CH, h-porosité

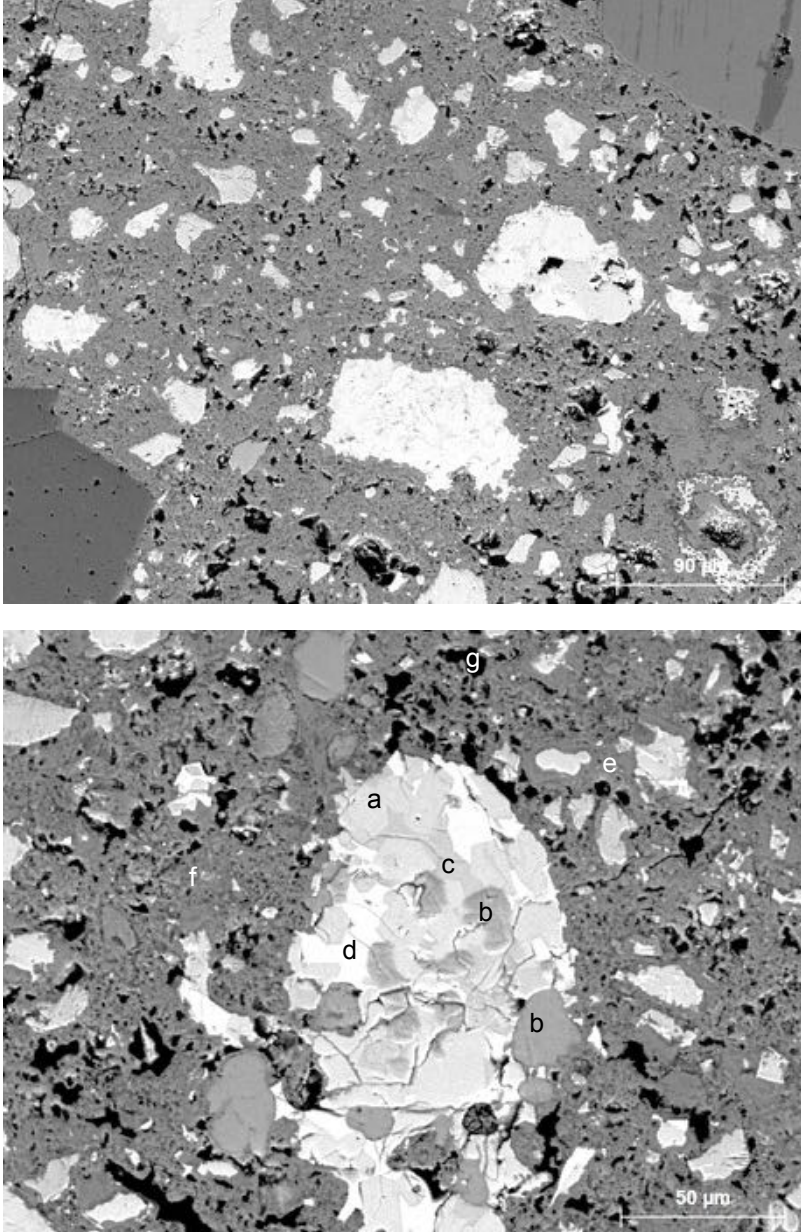


Figure 6 Détail de la microstructure du lé CF-M2 par MEB : a-C<sub>3</sub>S, b-résidu de calcaire non cuit, c-C<sub>3</sub>A, d- type C<sub>4</sub>AF, e-C-S-H interne, f-C-S-H externe, g-porosité

Les analyses des mortiers CF-M1 et CF-M2 révèlent l'utilisation ciment de type Portland avec un degré d'hydratation moyen (grande réserve de grains non hydratés). Les principales phases anhydres résiduelles identifiées sont les grains de silicates de calcium C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S précipités dans les solutions solides d'aluminates de calcium de type C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF.

La matrice liante est composée des hydrates typiques de ce type de ciment, les silicates de calcium hydratés C-S-H internes (précipités à la périphérie des grains de ciment) et externes (précipités dans la solution poreuse), ainsi que les grains d'hydroxyde de calcium CH, précipités sous forme d'amas isolés dans la matrice.

La microstructure des mortiers est dense et la porosité est principalement de type capillaire. Aucune bulle d'air occlus n'est observée, traduisant ainsi une mise en œuvre optimale à l'état frais mise en œuvre. Les produits d'hydratation sont répartis de manière hétérogène. Toutefois, il est à noter que la porosité capillaire du lé CF-M2 est plus élevée que celle du mortier de pose. Il est également observé une différence dans la distribution et la morphologie des produits externes d'hydratation, interprétée comme un degré de carbonatation plus élevé dans le lé CF-M2.

Dans cet échantillon, les amas d'hydroxyde de calcium CH ne sont plus visibles après leur dissolution et la précipitation du carbonate de calcium diffus entre les C-S-H externes. Ces observations sont confirmées par les analyses chimiques élémentaire présentées ci-dessous.

Aucune dégradation d'origine chimique et endogène (RAG, réaction sulfatique) n'est identifiée. Le mortier présente un très bon état de conservation.

Dans les liants cimentaires, les phases hydratées co-précipitent soit autour des grains de ciment (« inner products ») soit dans la solution initialement poreuse (« outer products»). Ce mélange de phases rend impossible leur analyse chimique élémentaire, par sonde EDS, de manière isolée. Par conséquent les résultats sont usuellement exprimés sous forme de ratios atomiques reliant les principaux atomes de calcium, silicium, aluminium et soufre, rapportés à des phases de référence dont la stœchiométrie est fixée<sup>1</sup>. Les graphiques obtenus pour les mortiers CF-M1 et CF-M2, dans la Figure 7 et la Figure 8 respectivement, indiquent que les produits externes d'hydratation du lé CF-M2 sont plus carbonatés que ceux du mortier CF-M1 pour lequel la composition indique un mélange de C-S-H et monosulfaluminiate MS.

---

<sup>1</sup> C<sub>1,7</sub>SH C-S-H modèle, CH hydroxide de calcium, CC carbonate d calcium, G gypse, Afm, Aft, Stratlingite C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>, Hc hemicarboaluminiate, Mc monocarbolaminate, Ms monosulfaluminiate, Ett ettringite



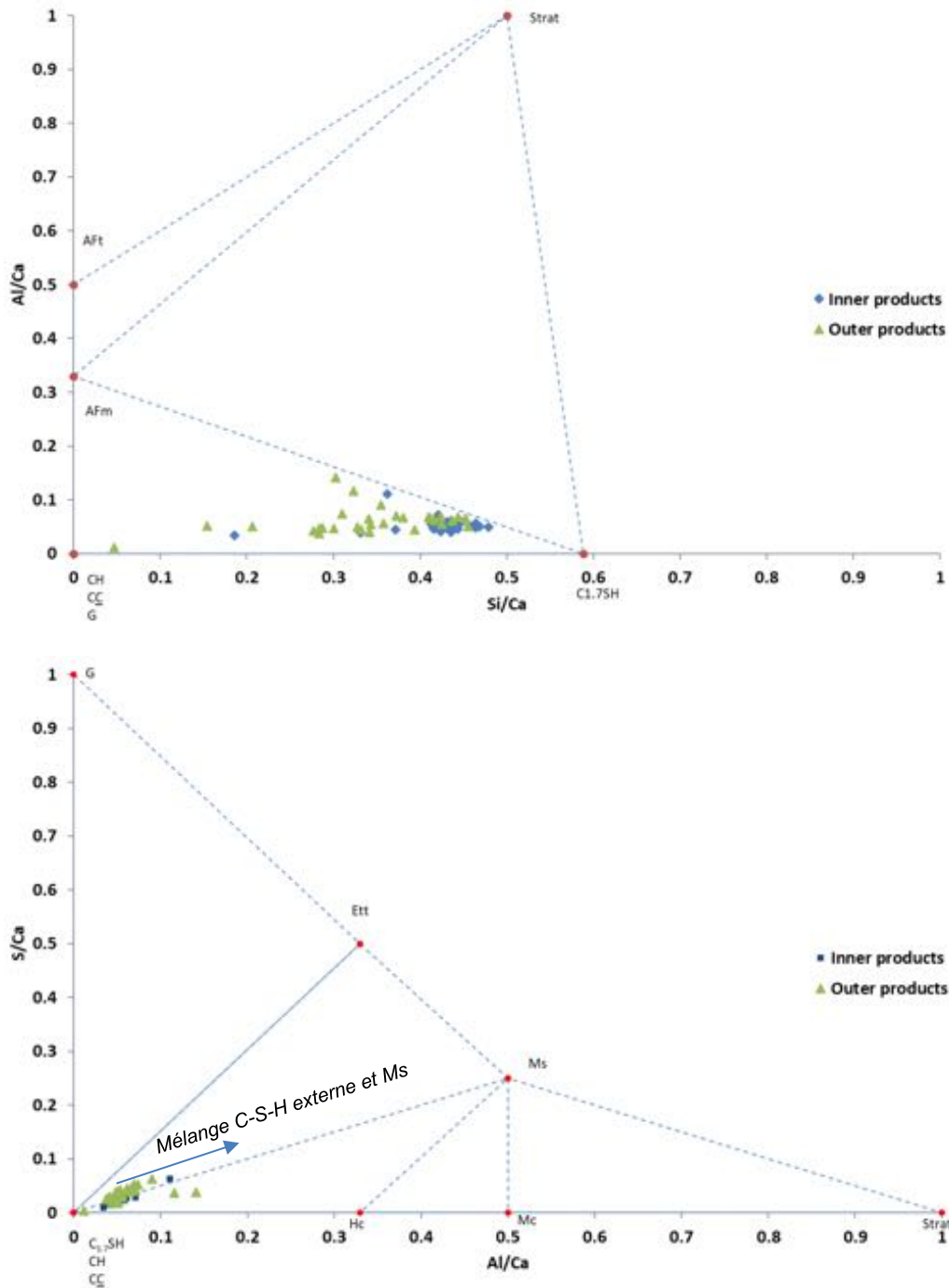


Figure 7 Analyse chimique élémentaire des phases hydratées du mortier CF-M1 par MEB-EDS, haut : Al/Ca vs. Si/Ca, bas : S/Ca vs. Al/Ca

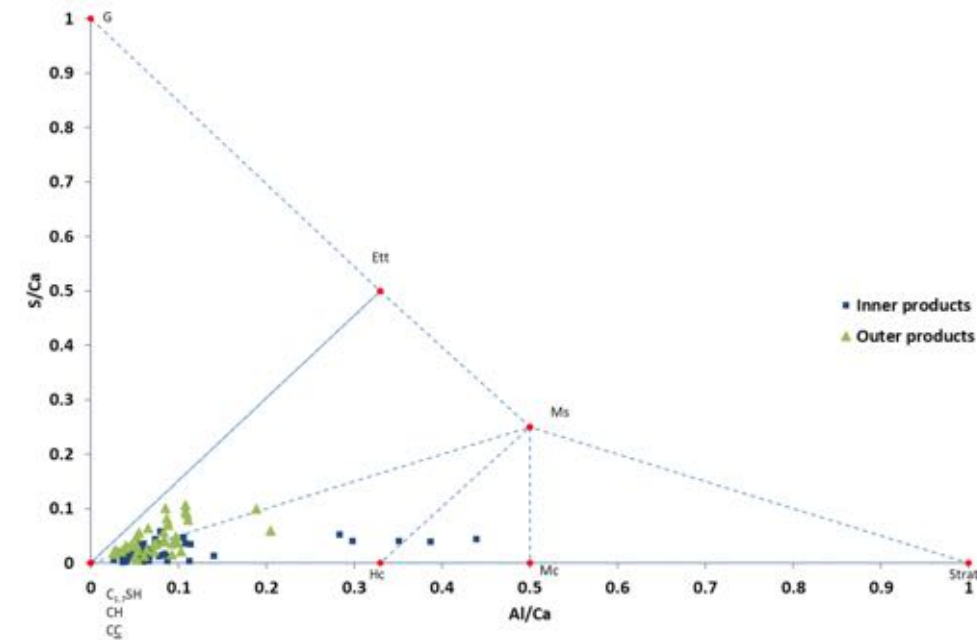
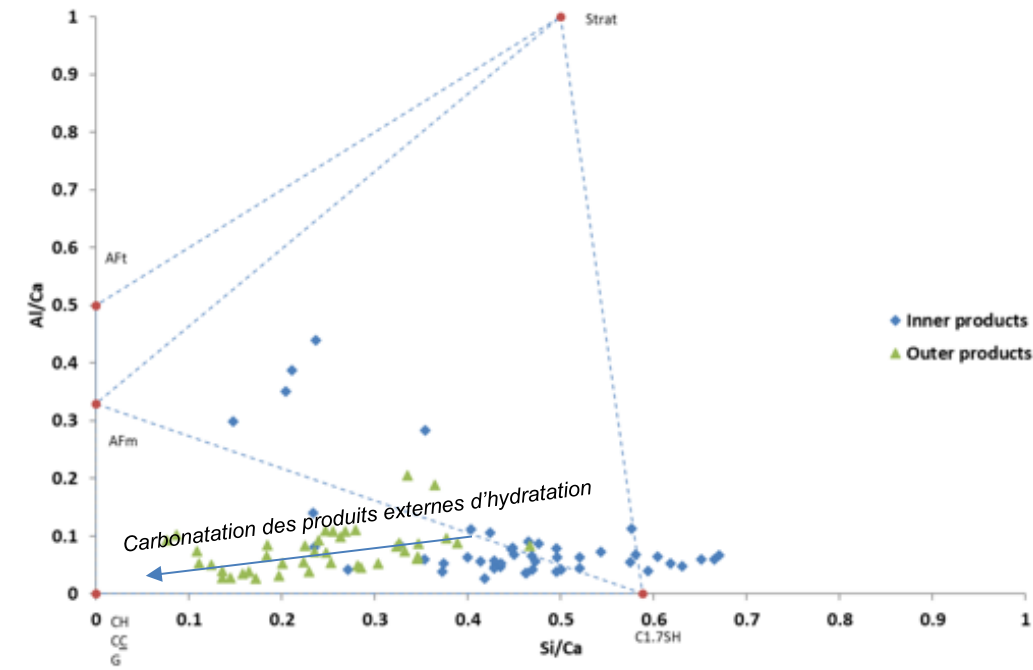


Figure 8 Analyse chimique élémentaire des phases hydratées du mortier CF-M2 par MEB-EDS, haut : Al/Ca vs. Si/Ca, bas : S/Ca vs. Al/Ca

## 2.2 Composition du verre Cingria/Fribourg

La morphologie et la composition de deux fragments de verre rouge-orange, CF-V1 (Figure 9) et CF-V2 (Figure 10), présentant chacun des surfaces saines et altérées, ont été analysées.

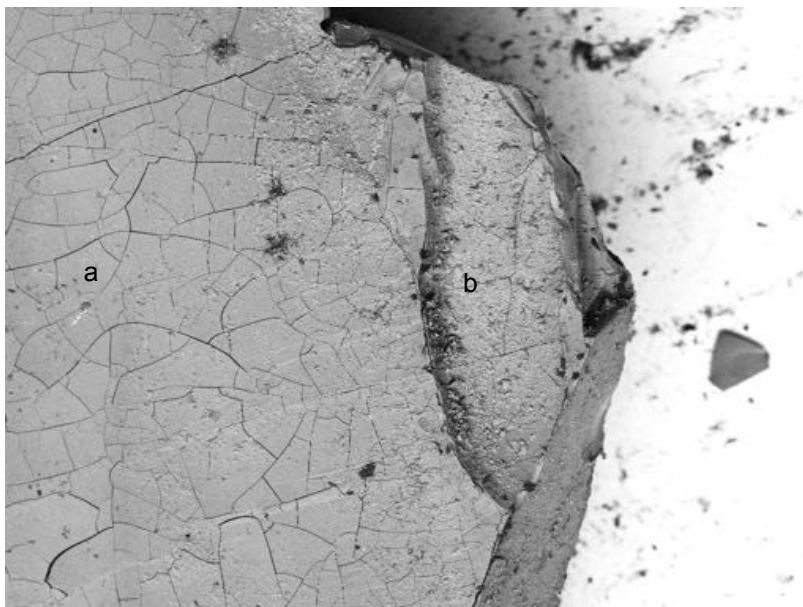
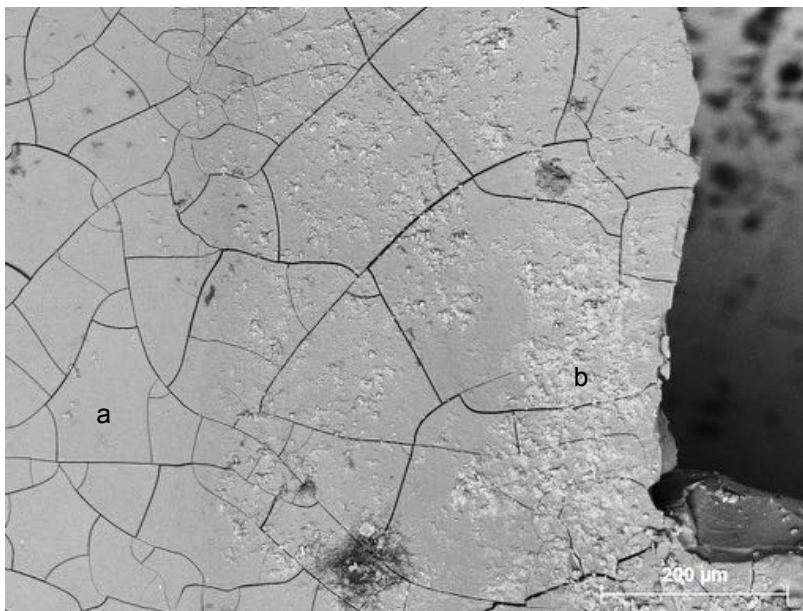


Figure 9 Microstructure à la surface du verres CF-V1 par MEB , présentant une surface saine (a) et altérée (b)

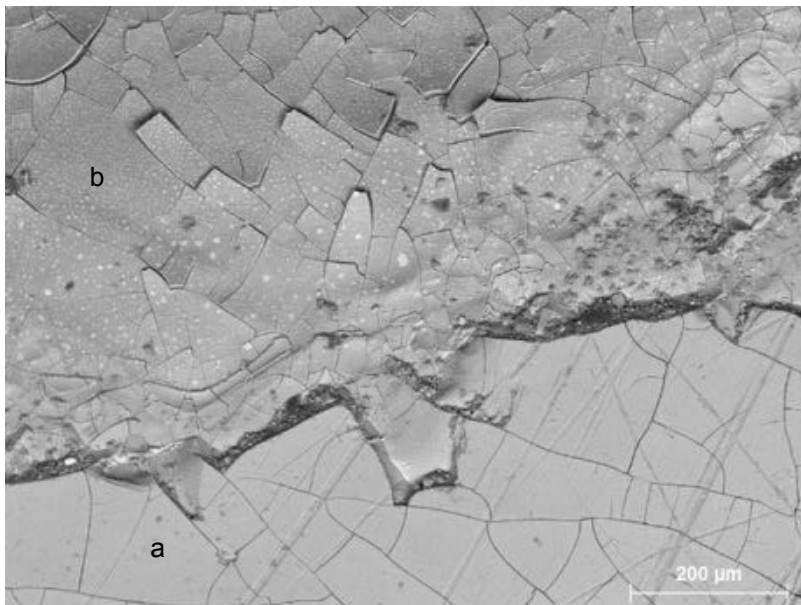
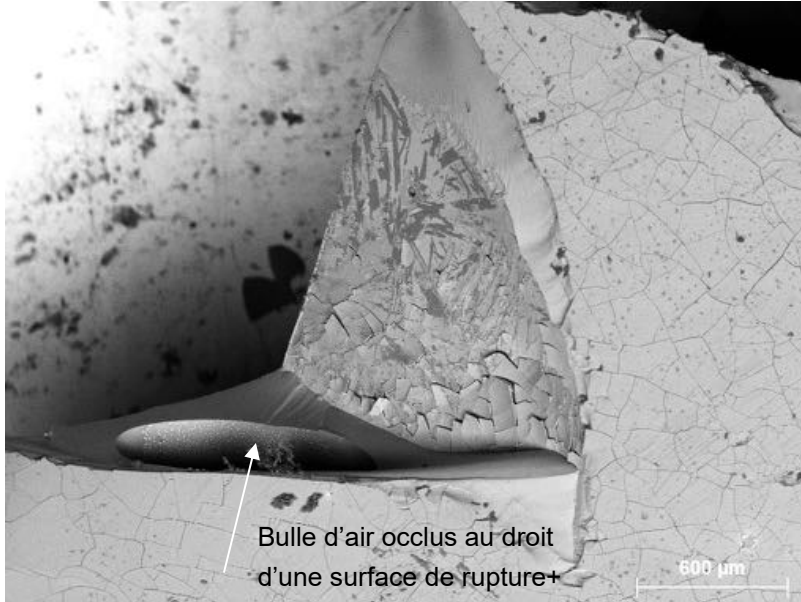


Figure 10 Microstructure à la surface du verres CF-V2 par MEB, présentant une surface saine (a) et altérée (b)

L'analyse de la composition du verre, mesurées par sonde EDS, a été comparée entre une zone saine et une zone altérée (Tableau 1). La zone dite « saine » présente néanmoins, une couche de gel de silice plus ou moins fissurée, influençant les résultats d'analyse par une surestimation de la teneur en silice. Ces résultats sont donc purement indicatifs sans autre interprétation quant à la composition exacte du verre. Dans la zone dite « altérée », la couche de silice est absente et la composition chimique s'approche de celle d'un verre calco-sodique.

	Avec gel	Sans gel
	%m	%m
Na <sub>2</sub> O	5.96	9.41
MgO	0.38	0.32
K <sub>2</sub> O	0.82	0.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.84	3.35
SiO <sub>2</sub>	81.99	71.49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.65	0.48
SO <sub>3</sub>	0.80	0.24
CaO	6.32	14.81
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.00

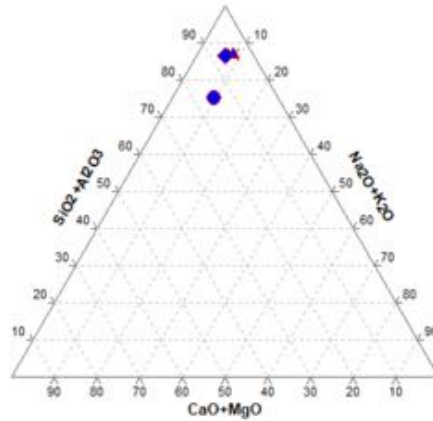


Tableau 1 Composition chimique du verre CF-V1 par MEB-EDS, avec report des principaux éléments sur diagramme ternaire – l'analyse sur une zone sans gel de silice est donnée par le symbole rond

Les surface de verre analysées suggèrent les trois principaux faciès d'altération suivants :

- Présence de gel de silice fissuré
- Piqures de corrosion
- Précipitation de sels

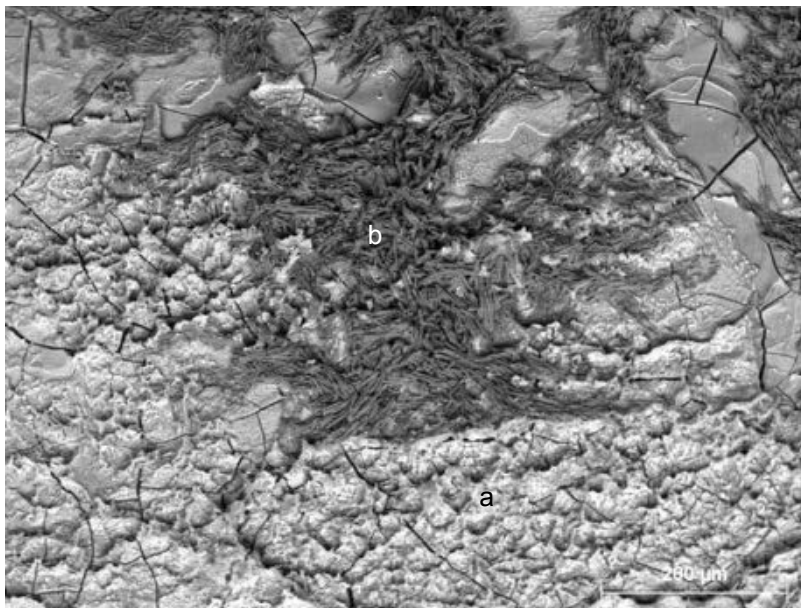


Figure 11 Zone altérée du verre CF-V2, présentant le gel de silice fissuré (a) et précipitation de sels (b)

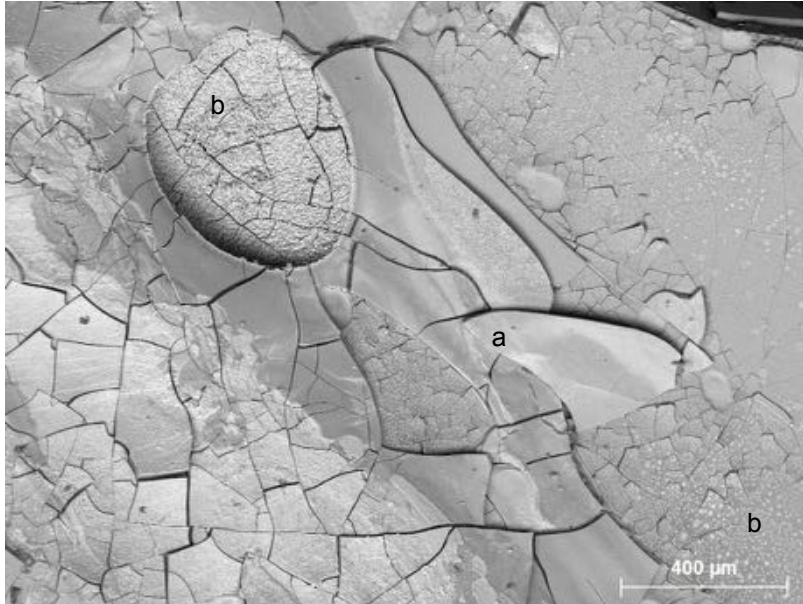


Figure 12 Zone altérée du verre CF-V2, présentant les différents faciès d'altération, gel de silice fissuré (a) précipitation de sels (b)

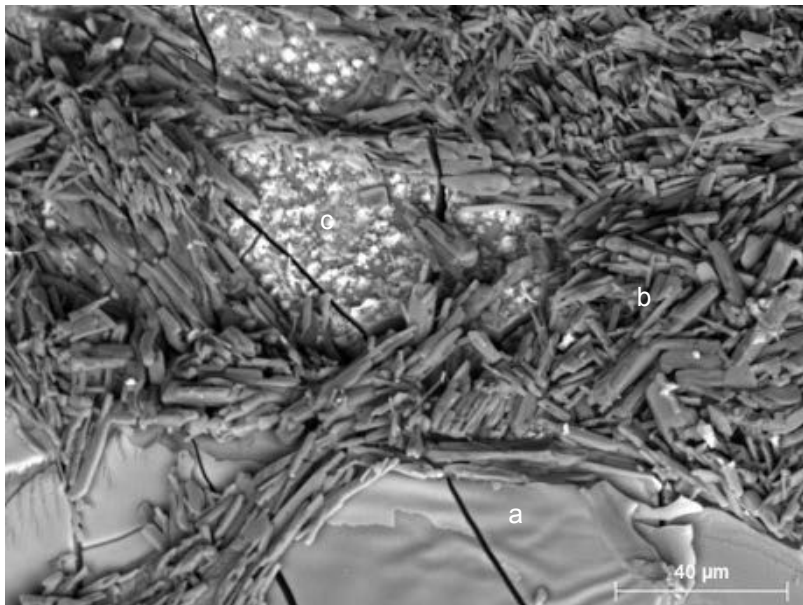


Figure 13 Zone altérée du verre CF-V2, présentant le gel de silice fissuré (a) et la précipitation de sels (b et c)

Les observations microscopiques couplées aux cartographies élémentaires suggèrent deux types de sels précipités en surface des échantillons de verre. D'une part de gros cristaux élongés, précipités massivement, en amas et dont la cartographie (Figure 14) suggère l'oxygène et le sodium comme éléments principaux (le

carbone n'est pas mesuré par la technique utilisée ici, l'échantillon étant préalablement recouvert d'un plasma de carbone pour la diffusion électronique dans le microscope).

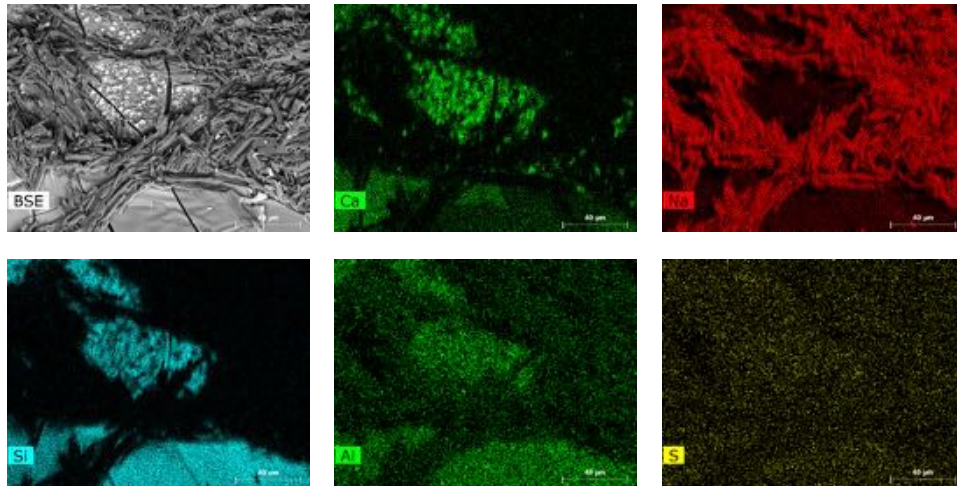


Figure 14 Cartographie MED-EDS des sels précipités en amas en surface de verre CF-V2

Des analyses chimiques ponctuelles, réalisées sur les cristaux isolés, indiquent des teneurs en oxygène et sodium de l'ordre de 35-40 %at et 50-60 %at, respectivement. Ces rapports pourraient suggérer la précipitation en surface de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Un autre type de sel, compact et précipité de manière isolée en surface, comme illustré en Figure 15, montre une composition chimique suggérant le carbonate de calcium.

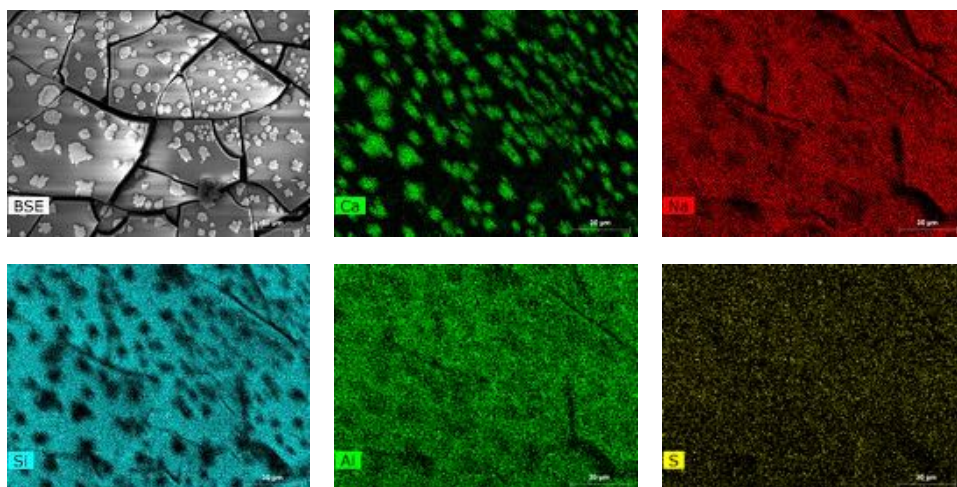


Figure 15 Cartographie MED-EDS des sels isolés en surface de verre CF-V2

La Figure 16 présente différents stades de corrosion du verre CF-V2 avec des piqûres dont un exemple, analysé par scan linéaire EDS, est présenté en Figure 17.

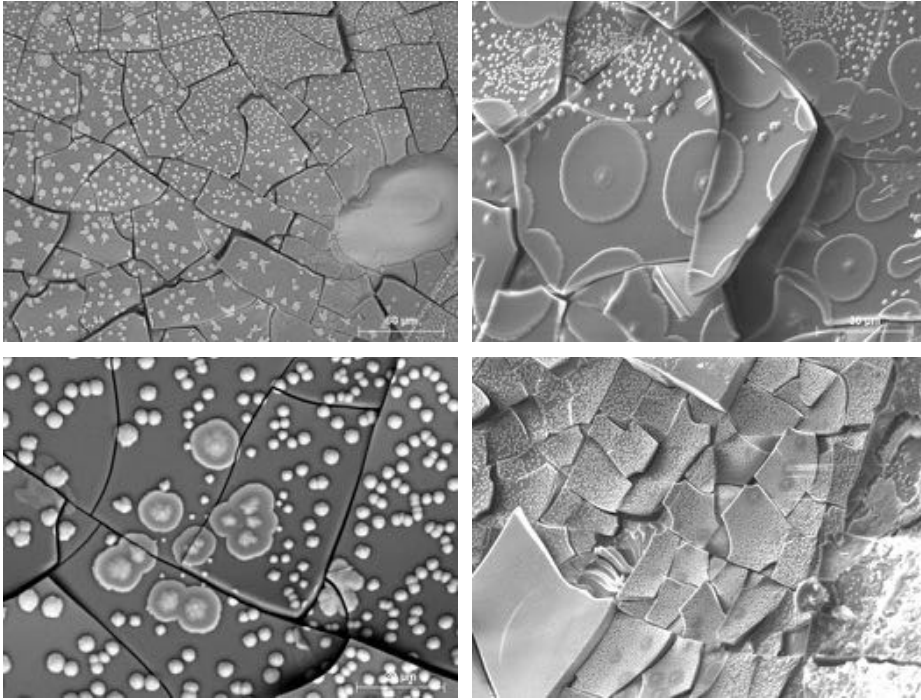


Figure 16 Zone altérée du verre CF-V2, présentant différents stades de corrosion

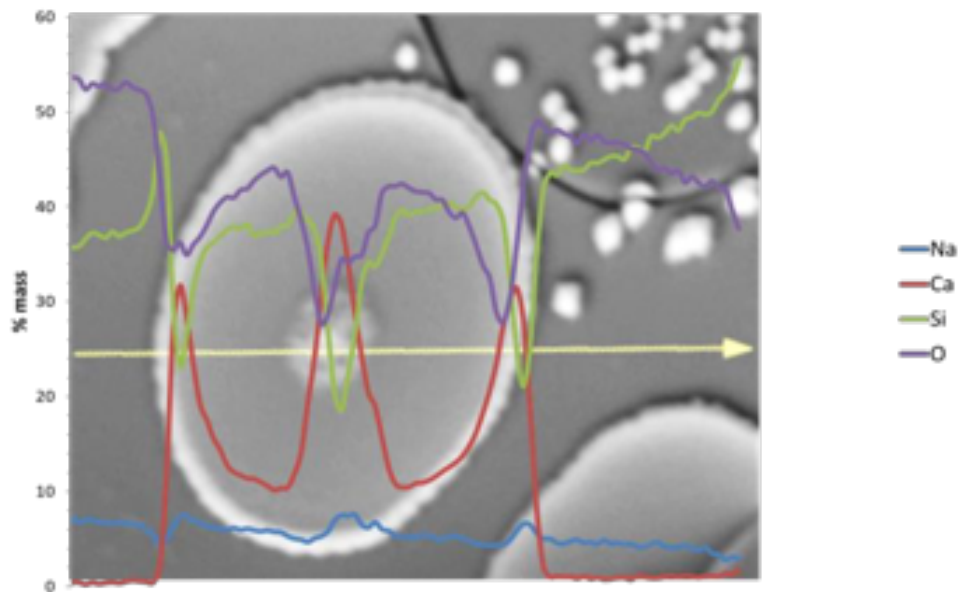


Figure 17 Analyse d'une piqûre de corrosion du verre CF-V2, composition linéaire en %m O, Si, Ca et Na selon l'axe du scan linéaire EDS (flèche jaune)

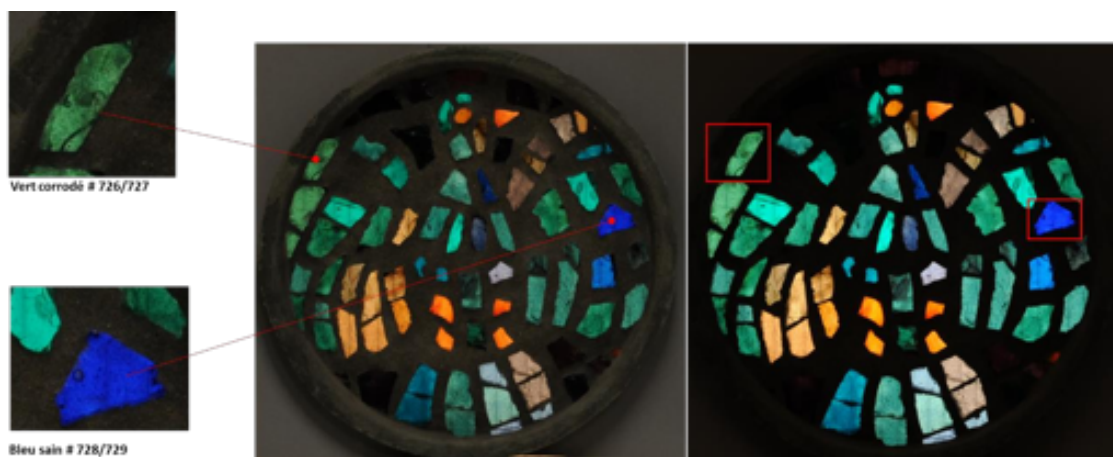


Cette piqûre de corrosion est caractérisée par une perte de silice selon deux sites préférentiels (cœur et périphérie de la piqûre) qui sont également associés à des pics de concentration en Ca et Na.

Trois panneaux de verre de Cingria ont fait l'objet d'analyses non destructives par XRF pour estimer l'occurrence et la teneur en métaux lourds dans les pigments utilisés (Figure 17). Les mesures ont été faites en surface de verres sains et altérés sur les panneaux 9b (Figure 19), 3a (Figure 20) et 3c (Figure 21).

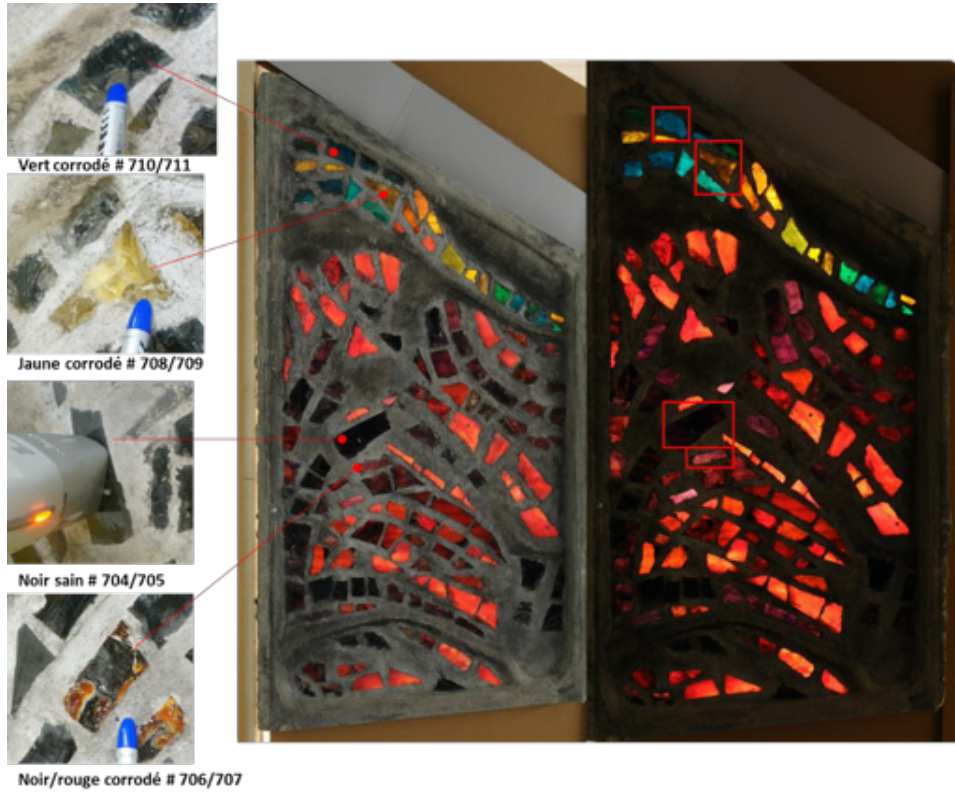


Figure 18 Mesures XRF portable pour analyse métaux lourds



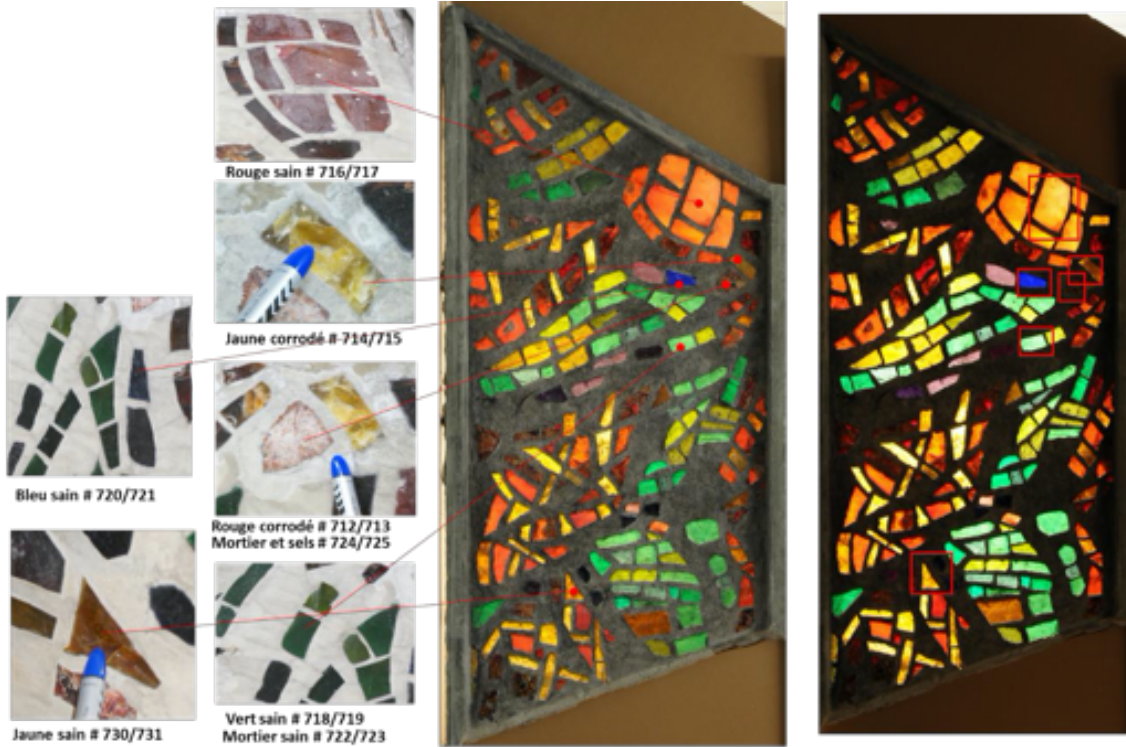
Mesure No	Pb	Se	As	Hg	Zn	Cu	Fe	Mn
726	11 300		1 186				609	1 216
727	11 503		1 411				628	867
728	493 051	1 048	25 561	4 001			1 903	
729	497 359		25 692	3 462				

Figure 19 Analyse XRF portable du panneau 9b (face externe)



Mesure									
No	Pb	Se	As	Hg	Zn	Cu	Fe	Mn	
704	6 122		1 797		390		851	9 010	
705	6 309		1 799		359		968	8 556	
706	87	199			727		389		
707	79	199			719		458		
708	1 087				160		606		
709	1 242				189		487		
710	360 222		19 804	1 224	42 743	19 736	31 094		
711	382 920	593	20 026	1 937	43 143	21 392	34 459		

Figure 20 Analyse XRF portable du panneau 3a (face interne)



Mesure No	Pb	Se	As	Hg	Zn	Cu	Fe	Mn
712	35	168			107		285	
713		175			129		332	
714	575				72		348	
715	662						423	
716	1 352 229	4 014	323 664	11 934				
717	1 488 871	4 475	354 359	14 953				
718	180		81				508	
719	189		83				514	
720	37 530		1 710		344		2 706	
721	37 759		1 969		391		3 044	4 108
722					131		9 634	
723			29		106		7 966	
724					350		8 293	
725			25		184		8 913	430
730			20				397	
731					76		347	

Figure 21 Analyse XRF portable du panneau 3c (face externe)

### 2.3 Composition des mortiers Léger/Courfrevre

Un fragment du panneau « La multiplication des pains » a été analysé par microscopie pour déterminer la nature du liant et l'état de conservation du mortier.

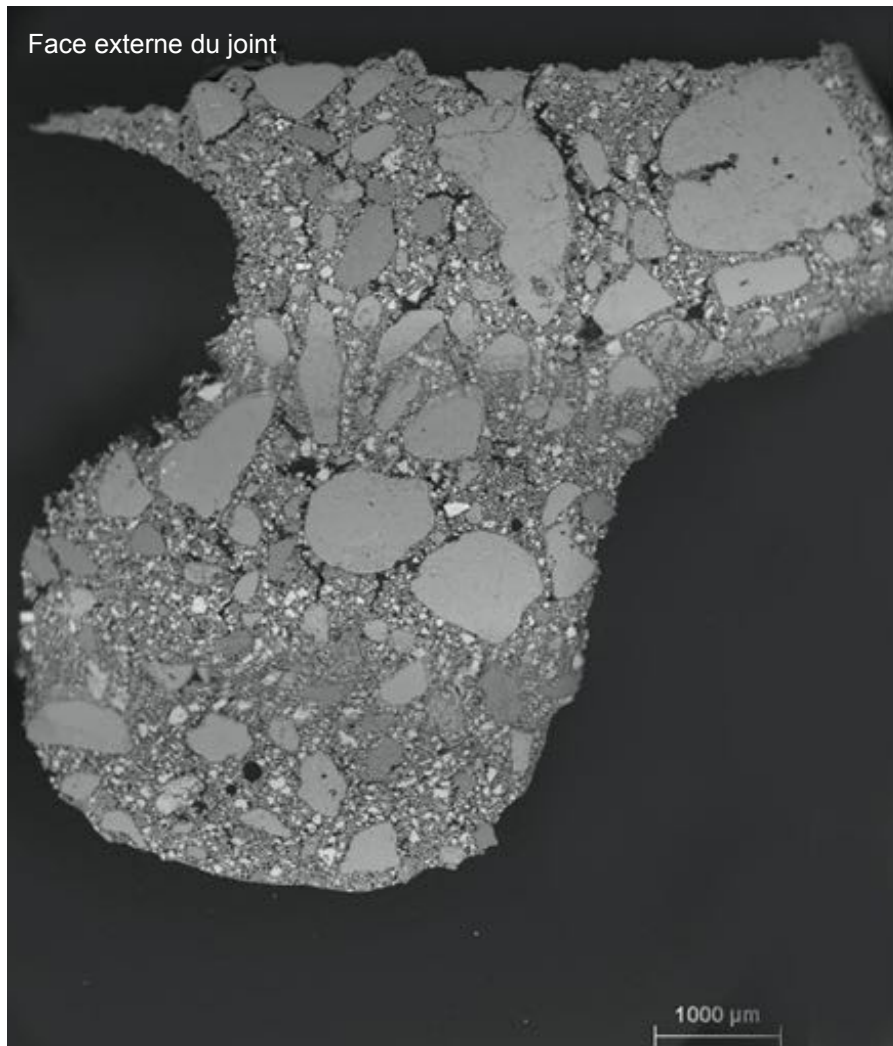


Figure 22 Microstructure du mortier LC par MEB

La microstructure du mortier Léger/Courfrevre LC (Figure 22) est caractérisée par :

- la présence de sable silico-calcaire de taille maximale 2 mm
- une faible compacité liée à une porosité capillaire très élevée. La matrice présente de nombreuses fissures dans la phase liante et à la périphérie des granules, issues d'un excès d'eau lors de la confection du mortier.

La nature du ciment utilisé pour la fabrication du mortier est détaillée sur la Figure 23.

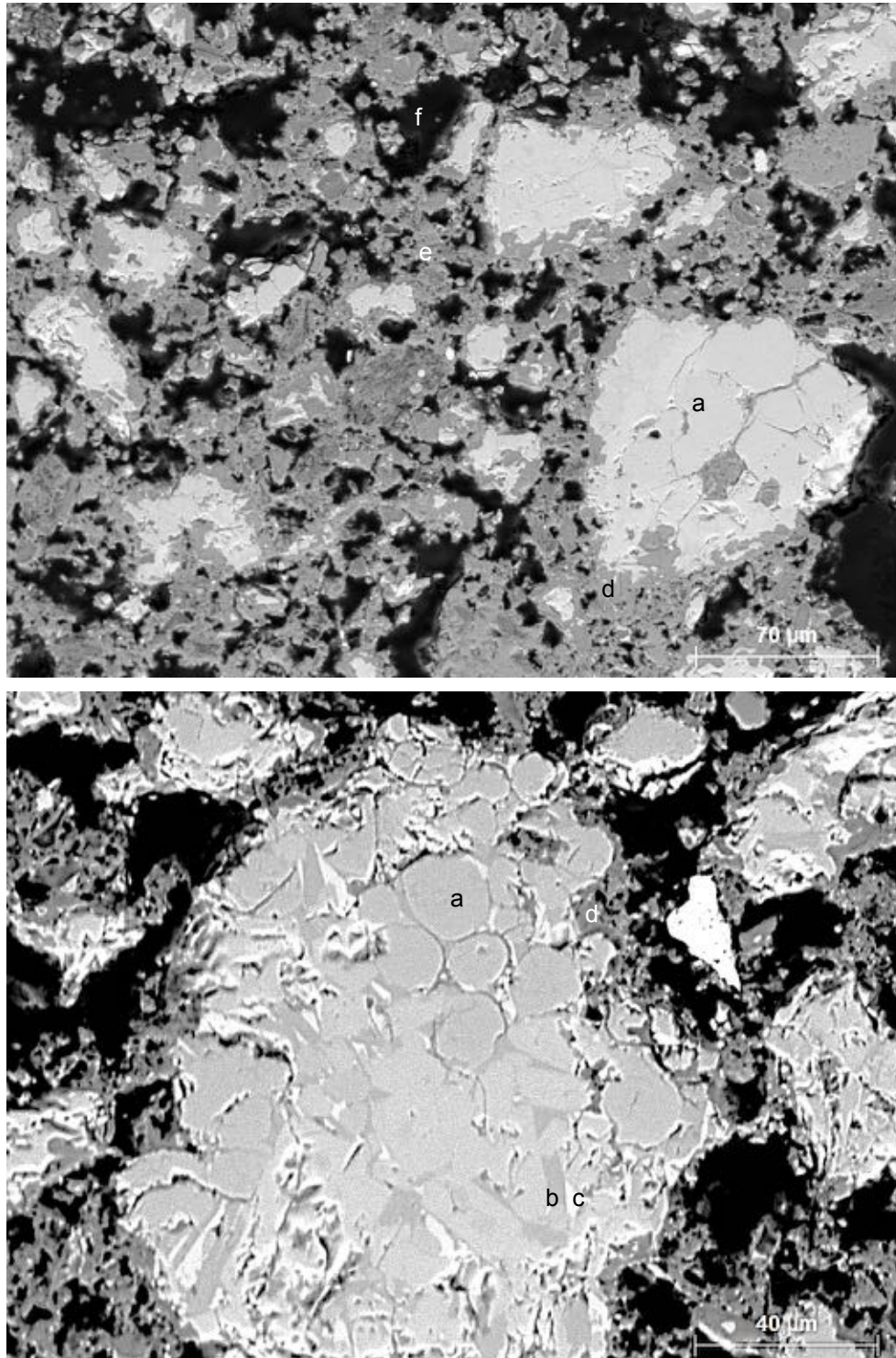


Figure 23 Détail de la microstructure du mortier LC par MEB : a-C<sub>3</sub>S, b-C<sub>3</sub>A, c- type C<sub>4</sub>AF, d-C-S-H interne, e-C-S-H externe, f-porosité

Les analyses du mortier LC révèlent l'utilisation ciment de type Portland avec un degré d'hydratation moyen (grande réserve de grains non hydratés). Les principales phases anhydres résiduelles identifiées sont les grains de silicates de calcium  $C_3S$  et les solutions solides d'aluminates de calcium de type  $C_3A$  et  $C_4AF$ .

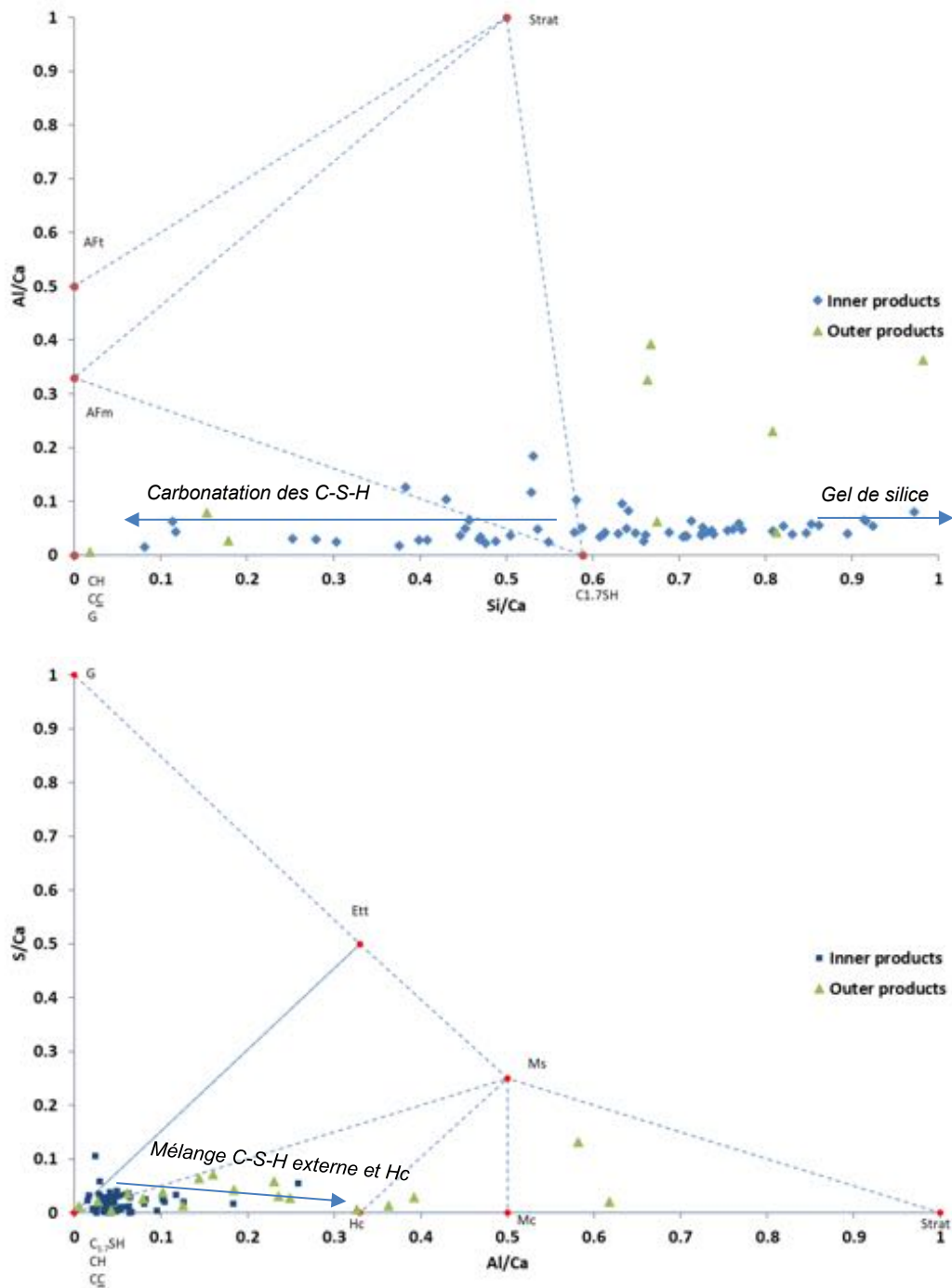


Figure 24 Analyse chimique élémentaire des phases hydratées du mortier LC par MEB-EDS, haut : Al/Ca vs. Si/Ca, bas : S/Ca vs. Al/Ca

Les produits d'hydratation identifiés sont les silicates de calcium hydratés C-S-H, internes et externes et l'absence d'amas d'hydroxyde de calcium CH, suggérant un fort degré de carbonatation. Ce degré de carbonatation est confirmé par l'analyse chimique élémentaire des produits d'hydratation dont la répartition du ratio Si/Ca (Figure 24) varie entre le carbonate de calcium et le gel de silice (issu de la décalcification des C-S-H sous l'effet d'une réaction de carbonatation complète). De même, la carbonatation des autres produits d'hydratation de type Afm se traduit par le mélange des C-S-H externes avec l'hemicarboaluminate Hc, suggéré par le graphique S/Ca vs. Al/Ca de la Figure 24.

La Figure 25 représente la répartition du calcium, de l'aluminium et du soufre obtenue par deux cartographies élémentaires EDS, réalisées sur la surface externe du mortier et selon deux grossissements différents. La répartition du soufre indique une sulfatation externe du mortier avec un gradient de diffusion visible sur les 200 premiers microns de l'échantillon.

La carbonatation et la sulfatation d'origine atmosphérique ont été favorisées par la forte porosité capillaire du matériau, favorisant les réactions de dissolution des C-S-H et Afm et la précipitation des nouvelles phases comme le carbonate de calcium, le gel de silice, l'hemicarboaluminate de calcium et des phases sulfatées à l'extrême surface de l'échantillon (ces dernières n'ont pas été identifiées en détail).

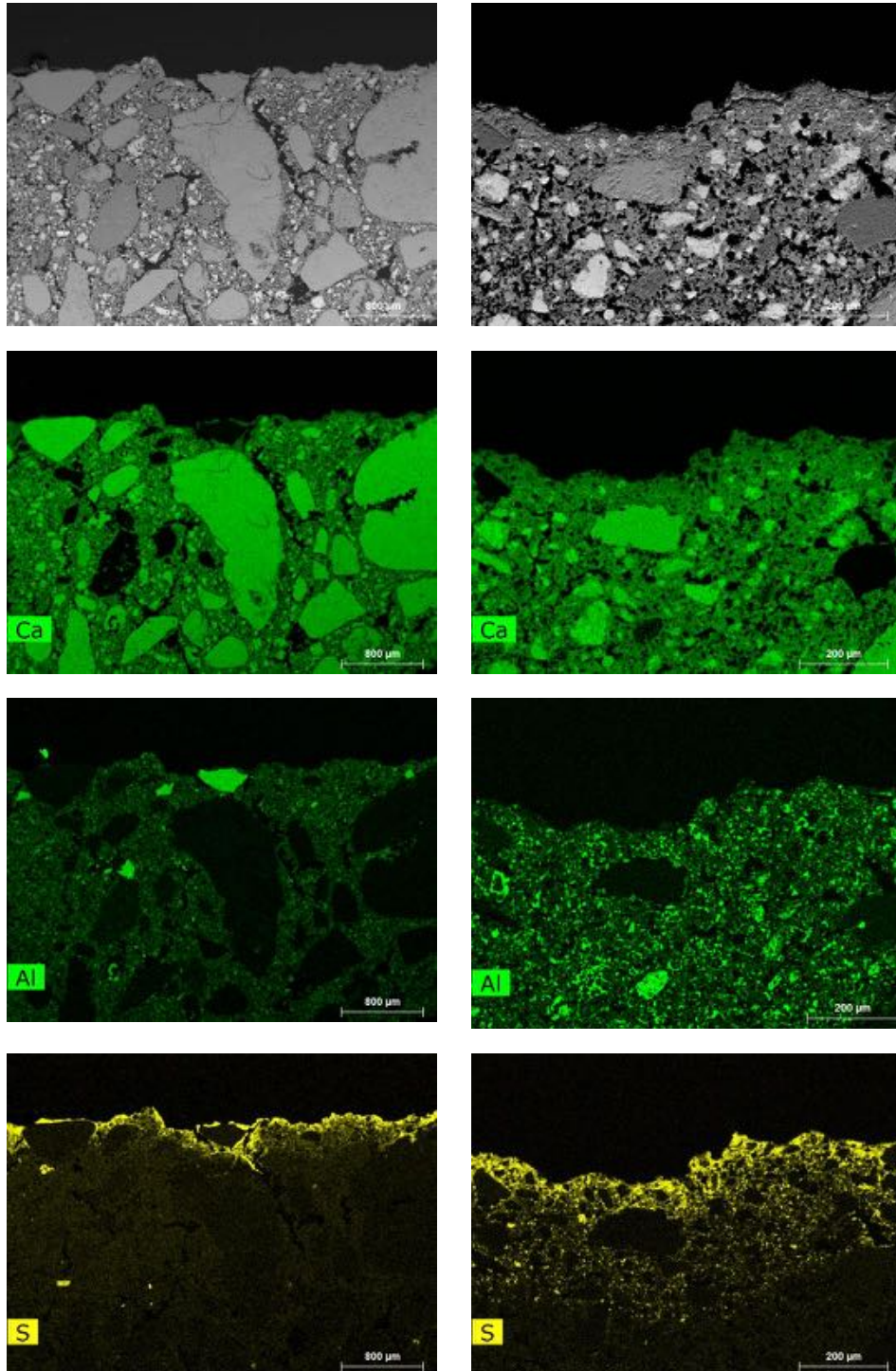


Figure 25 Cartographie chimique élémentaire Ca, Al, S de la surface externe du mortier LC par MEB-EDS et selon deux grossissements



### **3. Conclusions**

Cette étude donne des résultats de la caractérisation des mortiers utilisés pour la réalisation des Dalles de Verre d'Alexandre Cingria (couvent des Cordeliers de Fribourg) et de Fernand Léger (église de Courfaivre). Des résultats préliminaires sur la nature et l'altération du verre des panneaux Cingria sont également présentés.

#### **3.1 Mortiers**

Des mortiers à base de ciment Portland sont identifiés dans les deux objets. Les principales différences observées concernent la présence de sable, le développement de la microstructure en lien avec la formulation de mortier et les dégradations en fonction de l'exposition à l'environnement des panneaux étudiés.

Dans les mortiers étudiés, la réserve de grains anhydres demeure élevée, même quand une forte quantité d'eau a été ajoutée (pour la mise en œuvre de grands volumes de mortier à Courfaivre). Ces observations suggèrent un fort dosage initial en ciment pour la formulation des mortiers. Ce dosage a sûrement été enrichi pour pouvoir augmenter la quantité d'eau ajoutée et obtenir un mortier fluide, propice à l'enrobage optimal des éléments de verre. Les grains de ciment résiduels sont disponibles pour une hydratation ultérieure des phases les plus réactives (aluminat de calcium  $C_3A$ , silicate de calcium  $C_3S$ ).

Dans le cas du mortier de Courfaivre, un excès d'eau (certainement intentionnel pour assurer une mise en place du mortier dans les grands moules) a conduit au développement d'une forte porosité capillaire. Les grains de sable sont très peu enrobés et un réseau de microfissures est observé autour des grains. Cela favorise la diffusion de l'humidité et du  $CO_2$  (et du  $SO_3$  atmosphérique, en moindre mesure) et donc une carbonatation des phases hydratées plus élevée, par rapport aux mortiers de Cingria.

La présence de sable réduit également la compacité du mortier par rapport au mortier de pose de Cingria (pâte de ciment sans granulat). Il est probable que ce mortier ait été formulé comme un coulis introduit pour remplir les vides et enrober la serrure métallique pour la protéger et caler la fenêtre lors de la pose. Pour ces applications, il est courant d'utiliser du ciment rapide, de type Vicat prompt, mais le ciment Portland a été utilisé dans le cas présent.

A Courfaivre, la carbonatation du mortier est observée sur tout l'échantillon, de petite taille (environ 1 cm), sans information au-delà de cette profondeur. A Fribourg, le mortier de surface, très fin, est également carbonaté sur toute son épaisseur,

alors que le mortier de pose présente encore des phases hydratées peu ou pas réagies avec les carbonates. Les analyses élémentaires des produits d'hydratation permettent d'évaluer le degré de carbonatation des hydrates. Initialement, les principaux hydrates sont les C-S-H, l'hydroxyde de calcium CH et les phases AFm contenant des ions sulfate monosulfoaluminate Ms (stable). Lorsque le rapport ionique le rapport  $\text{SO}_3^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$  dans la solution poreuse diminue, les  $\text{SO}_3$ -AFm (monosulfoaluminate) vont former progressivement des  $\text{CO}_3$ -AFm, tels que l'hémicarboaluminate identifié dans le mortier de Courfaivre. De par une masse molaire comparable, ce changement de phases n'influence pas la microporosité globale du mortier et n'est pas délétère pour la durabilité du mortier.

Pour les mortiers de Cingria, la carbonatation est observée uniquement sur le lé de de surface, très fin et plus exposé à l'humidité par rapport au mortier de pose.

Les résultats de l'étude montrent que les mortiers sont dans un bon état de conservation, en particulier pour les dalles de verre Cingria. A Courfaivre, la carbonatation des hydrates et la sulfatation, observée en extrême surface, ne sont pas préjudiciables pour la durabilité de la matrice cimentaire. La corrosion locale des armatures demeure néanmoins possible pour les plus faibles épaisseurs de recouvrement, comme cela a été étudié en parallèle dans le cadre de cette étude, par mesure non destructives.

### **3.2 Verre de Cingria**

Les analyses préliminaires des verres de Cingria mettent en évidence une composition de verre calco-sodique, sans toutefois fournir une composition exhaustive en raison des artefacts liés à l'analyse de surface et la présence du gel de silice. Il a été mis en évidence les altérations classiques observées en surface, telles que la formation du gel de silice, les piqûres de corrosion et la formation de sels tel que le carbonate de calcium et, probablement le carbonate de sodium.

Les résultats d'analyses XRF portable sont données à titre informatif mais sans aucune interprétation approfondie. Si des tendances sur les variations de teneur en métaux lourds sont observées en fonction du type de verre, les résultats sur la nature des fondants et pigments semblent inexploitable en l'état et ouvrent des pistes de réflexion sur le protocole XRF portable dans le cas présent (énergie primaire, calibration, protocole de mesure, comparaison avec mesure XRF sur échantillon) pour une utilisation optimale de cette méthode non destructive sur verre, altéré ou non.