



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés

D.F.D. : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Ecole Doctorale : EMMA

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri-Poincaré Nancy I
en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux
par **Stéphanie HOLLNER**

DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX TRAITEMENTS DE PROTECTION A BASE D'ACIDE CARBOXYLIQUE POUR LA CONSERVATION D'OBJETS EN FER DU PATRIMOINE CULTUREL

Thèse soutenue le 10 juin 2009 devant le jury composé de :

Président du jury :

Bernard Chevalier

Directeur de Recherche

ICMCB, Bordeaux

Rapporteurs :

Philippe Dillmann

Chargé de Recherche HDR

LAPA (LPS-IRAMAT), Gif/Yvette

Philippe Walter

Directeur de Recherche

C2RMF, Paris

Directeur de thèse :

Jean Steinmetz

Professeur

IJL-CP2S, UHP Nancy I

Examineurs :

Emmanuel Rocca

Maître de Conférence HDR

IJL-CP2S, UHP Nancy I

François Mirambet

Ingénieur de Recherche

LRMH, Champs/Marne-C2RMF, Paris

Invités :

Christian Degrygn

Enseignant-chercheur

HARC, La-Chaux-de-Fonds, Suisse

Isabelle Pallot-Frossard

Conservateur général du patrimoine

LRMH, Champs/Marne

A mon oncle Michel, ce grand esprit parti beaucoup trop tôt. Tu as été le grand absent, remarqué, lors de ma soutenance. En ta mémoire.

Avant – propos

Ces trois ans et quatre mois de recherche ont été financés en grande partie par le programme européen Promet, et réalisés au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

Je voudrais tout d'abord remercier Isabelle Pallot-Frossard, qui dirige le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, et Pierre Steinmetz, directeur du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Nancy, pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes et m'avoir ainsi permis de réaliser cette thèse, de poursuivre dans la recherche tout en découvrant le domaine du patrimoine.

Je tiens à remercier Jean Steinmetz, mon directeur de thèse, ainsi que Emmanuel Rocca, François Mirambet, Annick Texier, pour la formation qu'ils m'ont donnée, leur aide et leurs conseils, le temps passé sur ce travail et les corrections apportées à mon manuscrit. Mes remerciements vont également aux partenaires du programme Promet et en particulier Christian Degriigny et Vasilike Argyropoulos, pour leur enthousiasme et leur persévérance, et pour tout le travail de coordination accompli.

Je remercie Monsieur Bernard Chevalier de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Que Messieurs Philippe Dillmann et Philippe Walter soient également remerciés ici pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ; pour leurs remarques et leurs questions, pertinentes et enrichissantes.

Une partie de ces travaux doit beaucoup à des collaborations extérieures. J'exprime toute ma gratitude en tout premier lieu à Solenn Reguer pour son aide inestimable lors des expériences de SAX et de l'exploitation des résultats, et pour ses précieux conseils scientifiques et humains lors de la rédaction ; à Anne-Solenn Le Hô et Didier Brissaud pour la spectroscopie IR ; à Alain Wattiaux ; à Lionel Aranda pour l'ATG, à Sandrine Pagès-Camagna et Ludovic Bellot-Gurlet pour les analyses en micro-spectrométrie Raman, à Alain Kohler du SCMEM pour ses fantastiques images MEB, à Johann Ravaux ; à Gemma Guilera pour le temps passé avec nous sur ID24, à Denis Testemale et l'équipe de FAME pour les sessions sur BM30, à Philippe Dillmann, Ludovic Legrand, Solenn Reguer et Judith Monnier, pour la réalisation de la cellule et la collaboration autour des expériences au synchrotron ; enfin, un énorme merci à Agnès Mirambet-Paris et ses collègues du Musée de la Marine pour m'avoir offert la possibilité de faire des tests de vieillissement naturels sur échantillons et de traiter des objets, et pour l'aide lors du suivi de ces vieillissements.

Merci à mes « co-thésard(e)s » Claire, Judith, Mandana, Stéphanie, Johanna, Emilien, Caroline pour avoir pu partager cette expérience avec vous !! Votre soutien m'a été d'une grande aide.

Pour terminer, merci à tous ceux que j'ai côtoyés pendant ces trois ans, dont au LRMH : Laurent, David, Claudine, Alex, Annick, Faycal, Olivier, Brigitte, Mikael, Claire, Manu, Tutu et Croq, grand Dom' et j'en oublie ! Merci pour votre accueil, pour votre bonne humeur, tous les bons moments, les bons conseils et les coups de pouce, les coups de main aussi, bref, merci à vous qui avez fait de mon séjour au LRMH une riche expérience humaine !

SOMMAIRE

AVANT – PROPOS	- 5 -
SOMMAIRE	- 9 -
INTRODUCTION	- 15 -
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	- 19 -
1. Le fer et l'acier	- 21 -
1.1 Le fer dans les objets archéologiques	- 21 -
1.2 Les phénomènes de corrosion	- 23 -
1.2.1 Introduction	- 23 -
1.2.2 Cas particulier de la corrosion atmosphérique du fer et de l'acier	- 26 -
1.2.3 Mécanisme de corrosion atmosphérique du fer : les cycles humidification- séchage	- 27 -
1.2.4 Conclusion	- 30 -
2. Moyens de protection contre la corrosion	- 31 -
2.1 Généralités	- 31 -
2.2 Protection dans le cas particulier des objets du patrimoine	- 31 -
2.2.1 Contexte	- 31 -
2.2.2 Vernis et cires	- 33 -
2.2.3 Les inhibiteurs de corrosion	- 34 -
2.2.4 Rust removers ou « dérouilleurs »	- 39 -
2.2.5 Méthodes d'évaluation des performances des traitements	- 39 -
2.3 Bilan	- 40 -
3. Utilisation de dérivés d'acides carboxyliques linéaires saturés	- 41 -
3.1 Historique sur l'inhibition des métaux par les dérivés d'acides carboxyliques	- 41 -
3.2 Cas de l'inhibition de la corrosion du fer	- 42 -
3.3 Application des carboxylates aux matériaux ferreux du patrimoine	- 44 -
3.4 Structure cristallographique des carboxylates métalliques	- 44 -
4. Bilan- problématique	- 46 -

CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES D'ETUDES - 49 -

1. Préparation des échantillons et des solutions de traitement	- 51 -
1.1 Solutions de traitement et électrolytes	- 51 -
1.2 Echantillons de fer « sain »	- 52 -
1.3 Echantillons corrodés	- 52 -
1.3.1 Echantillons de « fer Promet »	- 52 -
1.3.2 Echantillons de « fer corrodé »	- 54 -
1.4 Poudres de référence – carboxylates de fer	- 55 -
2. Méthodes électrochimiques	- 56 -
2.1 Cycle de mesures et montage utilisés	- 56 -
2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	- 57 -
3. Tests de vieillissement naturel et artificiel	- 60 -
3.1 Vieillissement artificiel	- 60 -
3.2 Vieillissement naturel	- 61 -
4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	- 63 -
5. Analyse thermo-gravimétrique et thermo-différentielle (ATG-ATD)	- 63 -
6. Spectroscopie infrarouge (IR)	- 63 -
7. Spectroscopie Raman	- 64 -
8. Diffraction des rayons X (DRX)	- 65 -
9. Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer (SAX)	- 65 -
9.1 Principe de la mesure	- 65 -
9.2 Méthodologie de traitement des spectres	- 67 -
9.3 Mise en œuvre de la technique – montages expérimentaux	- 69 -
9.3.1 Ligne ID24	- 70 -
9.3.2 Ligne BM30b – FAME	- 70 -
9.4 Cellule électrochimique couplée aux analyses par absorption des rayons X	- 71 -

CHAPITRE III LES CARBOXYLATES DE FER - ETUDE SYSTEMATIQUE - 75 -

1. Morphologie et analyse élémentaire : MEB-EDS	- 77 -
2. Analyse fonctionnelle : spectroscopies de vibration	- 77 -
2.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge des carboxylates de fer	- 77 -
2.2 Spectroscopie Raman	- 81 -
2.3 Bilan	- 81 -
3. Analyse thermogravimétrique	- 82 -
4. Analyse de l'agrégat fer-oxygène par Spectroscopie d'Absorption des rayons X	- 85 -
4.1 XANES au seuil du fer	- 85 -
4.2 EXAFS au seuil K du fer	- 87 -
4.3 Conclusion des mesures de SAX au seuil d'absorption du fer	- 90 -
5. Organisation des chaînes carbonées : diffraction de rayons X	- 90 -
6. Conclusion	- 94 -

CHAPITRE IV ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE SOLUTIONS A BASE D'ACIDE CARBOXYLIQUE SUR DU FER SAIN - 97 -

1. Traitements en milieu basique : décanoate de sodium	- 99 -
1.1 Etude électrochimie de l'effet inhibiteur du décanoate de sodium	- 99 -
1.1.1 Contexte	- 99 -
1.1.2 Comportement électrochimique du fer sain en milieu décanoate	- 99 -
1.1.3 Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	- 102 -
1.2 Identification de la couche formée sur fer sain	- 108 -
1.2.1 Morphologie de surface	- 108 -
1.2.2 Analyses de la couche	- 110 -
1.3 Mécanisme de formation de la couche protectrice	- 112 -
1.3.1 Premiers instants de l'oxydation du fer en milieu NaC_{10}	- 112 -
1.3.2 Oxydation du fer en milieu NaC_{10} : produit formé	- 114 -
1.4 Vieillissement artificiel et naturel du fer sain traité en milieu NaC_{10}	- 115 -
1.4.1 Vieillissement artificiel en enceinte	- 115 -
1.4.2 Vieillissement naturel sur site	- 116 -
1.5 Bilan sur le traitement à base de décanoate de sodium	- 117 -
2. Solutions de "carboxylation"	- 118 -
2.1 Morphologie des couches et prises de masse	- 119 -
2.1.1 Solutions à base d'acide décanoïque	- 119 -
2.1.2 Autres longueurs de chaîne : HC_{12} et HC_{14}	- 122 -
2.2 Analyses chimiques des couches	- 125 -
2.3 Mécanismes de carboxylation	- 127 -
2.3.1 Mesures électrochimiques pendant le traitement	- 127 -
2.3.2 Mécanisme de formation de la couche : SAX <i>in situ</i>	- 128 -
2.4 Vieillissement naturel et artificiel du fer sain traité par carboxylation	- 130 -
2.4.1 Vieillissement accéléré en enceinte	- 130 -
2.4.2 Vieillissement naturel sur site	- 135 -
2.5 Bilan sur les traitements de carboxylation	- 136 -
3. Conclusion : comparaison des traitements basiques et acides	- 139 -

CHAPITRE V ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DES SOLUTIONS A BASE D'ACIDE CARBOXYLIQUE SUR SURFACES CORRODEES - 141 -

1. Echantillons de fer « Promet » en milieu basique	- 143 -
1.1 Comportement électrochimique	- 143 -
1.2 Analyses de surface	- 146 -
1.3 Vieillissement accéléré en enceinte du fer « Promet » traité en milieu NaC_{10}	- 148 -
2. Traitement de carboxylation des échantillons « Promet »	- 149 -
2.1 Analyses de surface après traitement	- 149 -
2.2 Etude électrochimique du comportement en corrosion	- 151 -
2.3 Vieillissement accéléré en enceinte climatique	- 154 -
2.4 Vieillissement naturel : application sur des objets du patrimoine	- 155 -
3. Traitement sur fer très corrodé : premiers travaux	- 158 -
3.1 Electrochimie en mode stationnaire	- 158 -
3.2 Observations macroscopiques	- 159 -
4. Discussion	- 160 -

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES - 165 -

BIBLIOGRAPHIE	- 173 -
SOMMAIRE DES ANNEXES	- 185 -
ANNEXE 1 : CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DU FER CORRODE	- 187 -
ANNEXE 2 : RELEVES HR ET T SUR LE SITE DE ROMAINVILLE	- 189 -
Relevés HR et T dans la poudrière	- 189 -
Relevés HR et T à l'extérieur	- 194 -
ANNEXE 3 : ATTRIBUTION DES BANDES DU CARBOXYLATE DE FER EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN	- 201 -

INTRODUCTION

Du fait de l'ancienneté de la métallurgie du fer et de l'abondance du minerai de fer dans l'écorce terrestre, l'acier et la fonte ont été beaucoup employés par le passé, que ce soit dans les domaines de l'armurerie ou de la joaillerie, dans la construction, ou les transports terrestres et maritimes... Ces matériaux se retrouvent donc très fréquemment dans le milieu du patrimoine, qu'il soit mobilier (objets) ou immobilier (patrimoine bâti). De plus, malgré sa facilité à se corroder, le fer et ses dérivés modernes sont toujours très utilisés de nos jours.

La corrosion représente 2% du produit brut mondial par an ; de ce fait, on comprend que la recherche de solutions « anti-corrosion » reste tout à fait d'actualité. Par ailleurs, dans le domaine du patrimoine, la corrosion a d'autres conséquences. Elle conduit peu à peu à la disparition des témoignages du passé : dégradation irrémédiable des objets, ou, dans le meilleur des cas, disparition de ce qui constituait la surface originelle de l'objet, et donc perte des indices historiques et techniques de fabrication, si utiles aux chercheurs en archéométrie.

Le domaine de la conservation-restauration du patrimoine a emprunté certains moyens de protection contre la corrosion développés pour des applications industrielles. Parmi ceux-ci, les revêtements dits de conversion chimique (procédé de phosphatation) ou électrochimique (anodisation), les dépôts métalliques ou les films de polymères organiques (peintures) sont aujourd'hui couramment utilisés. Cependant, leur utilisation nécessite de nettoyer et de préparer les surfaces avant application, ce qui impose le plus souvent l'élimination des produits de corrosion. De ce fait, ces procédés ont plutôt été employés, dans le domaine du patrimoine, pour la protection d'éléments métalliques conservés en extérieur : des ponts ou des édifices comme la Tour Eiffel. Malheureusement, ces revêtements ne sont pas adaptés pour une très grande partie des éléments du patrimoine métallique pour lesquels il est important de conserver la patine, les couches de peintures anciennes ou les produits de corrosion. Ces derniers peuvent conserver des traces d'inscription, des décors susceptibles de fournir des informations sur la technique mise en œuvre ou l'histoire de l'objet.

Les restaurateurs ont donc développé des techniques diverses à base d'inhibiteurs de corrosion, cires ou vernis pour pouvoir stabiliser les objets. Cependant, aucun de ces moyens de protection ne réussit aujourd'hui à présenter une bonne efficacité inhibitrice quels que soient le substrat et les conditions de conservation, tout en répondant au cahier des charges exigeant du patrimoine : facilité d'application, réversibilité, conservation de l'aspect de surface.

De plus, les normes environnementales actuelles limitant l'emploi des inhibiteurs minéraux bien connus que sont les chromates et les nitrites, il apparaît nécessaire de

développer de nouveaux inhibiteurs de corrosion, efficaces et non-toxiques. Ces recherches sont également motivées par les conservateurs du patrimoine qui souhaitent pouvoir éviter des travaux de restauration complexes et onéreux sur des collections comportant de nombreux objets, ou des objets de grande taille.

L'objectif de ce travail est donc de développer de nouveaux traitements inhibiteurs de la corrosion du fer, dépourvus de caractère toxique, faciles à mettre en œuvre, peu coûteux, et réversibles. L'enjeu de cette étude est *in fine* de pouvoir proposer un traitement alternatif pour la protection du patrimoine ferreux soumis à la corrosion atmosphérique sous abri.

Les molécules choisies pour réaliser ces nouveaux traitements sont des acides carboxyliques, dérivés d'acides gras extraits des huiles de ricin, colza, coprah, palme, tournesol. Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux menés depuis une quinzaine d'années au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral sur la protection des métaux par les carboxylates de sodium. D'autre part, ces travaux contribuent au programme européen Promet (Novembre 2004 – Mai 2008 ; 6th EU Framework Programme for Research and Technological Development (FP6)), dont l'un des principaux objectifs est de développer de nouveaux moyens de protection non-toxiques pour les objets métalliques du patrimoine.

Ce mémoire de thèse s'articule en 5 chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique relative au mécanisme de corrosion atmosphérique du fer, puis passe en revue les moyens de protection contre ce type de corrosion développés dans le cadre de la conservation-restauration du patrimoine, avant de s'attarder sur l'utilisation des dérivés d'acide carboxylique pour la protection contre la corrosion.

La méthodologie mise en place pour atteindre nos objectifs et les techniques expérimentales utilisées pour les diverses synthèses et caractérisations sont présentées au chapitre II.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude morphologique, thermique, structurale et chimique de carboxylates de fer synthétisés. Ces résultats sont comparés aux structures connues de composés semblables ; de plus, les données recueillies serviront à l'identification des couches formées à la surface du métal en conditions de traitement.

Le quatrième chapitre consiste en l'étude des traitements inhibiteurs développés sur le fer sain. Le comportement inhibiteur des solutions est suivi par des méthodes électrochimiques, et les dépôts formés sont caractérisés et comparés aux résultats du chapitre précédent. L'efficacité des traitements est contrôlée par des tests de vieillissement artificiel et naturel.

Dans un dernier chapitre, ces traitements sont mis en œuvre et étudiés de la même manière sur des substrats de fer peu corrodés puis totalement corrodés (chapitre V).

L'ensemble de ces expériences et résultats est enfin discuté pour rendre compte de l'efficacité de ces nouveaux inhibiteurs de corrosion dans le cadre de la protection d'éléments ferreux du patrimoine.

Chapitre I Etude bibliographique

La synthèse bibliographique de ce chapitre a pour objet de définir les enjeux de cette thèse. Elle se présente en trois parties. Dans un premier temps, l'accent est mis sur l'importance du fer et de l'acier en tant que matériaux du patrimoine. Les hypothèses de mécanisme de la corrosion atmosphérique sur le long terme des objets ferreux sont présentées. Dans un deuxième temps, un état de l'art est fait quant aux moyens de protection des matériaux ferreux utilisés dans le domaine de la conservation- restauration. Ceci permet de mettre en lumière le manque de traitements temporaires, réversibles et écologiques. Pour répondre à ces différents enjeux, l'utilisation d'acides carboxyliques en tant qu'inhibiteurs de corrosion est détaillée ; elle peut constituer une réponse possible de traitement anti-corrosion.

1. Le fer et l'acier

1.1 Le fer dans les objets archéologiques

Le fer est le métal le plus important sur terre de par l'abondance de son minerai (environ 5% de l'écorce terrestre externe) [Landolt 1993], essentiellement sous forme d'oxydes, notamment l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 .

La métallurgie du fer, quoique postérieure à celle du cuivre et du bronze, apparaît dès 1700-1500 av JC, dans des régions situées au sud du Caucase [Tylecote 1992]. Elle se développe ensuite vers l'Europe via la Grèce vers 1100- 800 av JC et la vallée du Danube. En Europe tempérée, le travail du fer apparaît vers 800 av JC avec la civilisation d'Hallstatt, pour ensuite gagner la Suisse et la Gaule [Centre de Recherches de l'Histoire de la Sidérurgie, 1977].

La production de fer est réalisée par réduction du minerai en présence de bois, de charbon de bois, et d'oxygène insufflé à l'aide d'un soufflet. La méthode directe ou « du bas fourneau », utilisée jusqu'au début du Moyen-Age, permet la transformation du minerai en fer en une seule étape à l'aide de bas fourneaux (figure I.1). Dans ce procédé, les températures atteintes sont assez basses (1000-1200°C), le métal ne fond pas totalement et reste sous la forme d'une masse spongieuse. Cette « loupe », hétérogène du point de vue de la teneur en carbone et pouvant contenir des impuretés, peut ensuite être forgée et soudée. Ce travail de forge a permis de fabriquer de nombreux outils et armes [Tylecote 1992] puis des objets domestiques et des pièces pour la construction.

Au 15^{ème} siècle, l'utilisation de l'énergie hydraulique pour la manœuvre des soufflets autorise des températures plus élevées au cours du processus de réduction. Ainsi apparaissent des fourneaux avec des dimensions de foyers beaucoup plus importantes (figure I.2). Dans ces « hauts fourneaux », le métal peut se recarburer en traversant les couches de combustible, pour former un alliage fer-carbone : la fonte, qui fond à des températures plus basses. Le processus permet ainsi de récupérer de la fonte à l'état liquide. Ce procédé apparaît dès le 4^{ème} siècle av JC en Chine, alors que les premiers témoignages attestent de son utilisation en Europe seulement à la fin du 14^{ème} siècle. La fonte obtenue est utilisée directement pour le moulage de pièces comme les taques de cheminées, les marmites, les boulets pour des applications militaires, les tuyaux en fonte utilisés par exemple pour alimenter les bassins du château de Versailles. A la fin du 18^{ème} siècle, l'utilisation du coke permet de produire plus de fonte avec moins de combustible. La fonte devient alors facilement disponible et de nombreux objets domestiques en fonte, cylindres de machines à vapeur, rails *etc.*, deviennent communs.

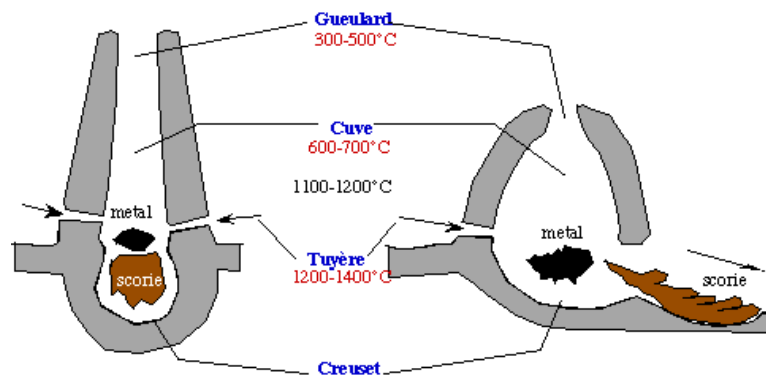


Figure I.1 : Schéma d'un bas fourneau en coupe

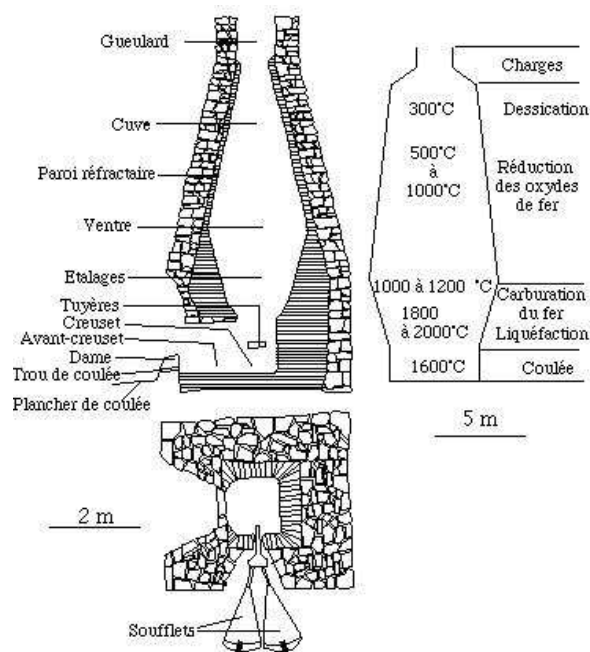


Figure I.2 : Schéma d'un haut fourneau en coupe

La part la plus importante de la production de hauts fourneaux est soumise à un traitement d'affinage ou de décarburation, qui fait passer la teneur en carbone de 4% à 0,0001% par insufflation d'oxygène dans la phase liquide. Ce procédé en deux étapes, appelé procédé indirect, est la base de la sidérurgie moderne. L'éponge de fer ainsi obtenue est ensuite martelée pour obtenir différentes pièces.

Ce développement conduit à une mutation profonde de la société française, qui était encore fondamentalement agricole au milieu du 19^{ème} siècle. Le nombre des machines outils augmente, afin de produire des pièces en séries plus importantes, en particulier dans les domaines de l'artillerie et des transports.

A cette période, l'emploi architectural de l'acier et de la fonte s'affirme de plus en plus avec la construction d'ouvrages d'art (ponts, gares, halles d'usines, entrepôts). Jusqu'à la

seconde moitié du 19^{ème} siècle, le fer était pourtant déjà largement utilisé, comme l'indiquent l'étude des devis et l'observation archéologique des bâtiments, mais soigneusement dissimulé. Les cathédrales, longtemps considérées comme des chefs d'œuvre de pierre, se révèlent devoir beaucoup au fer (chaînage, tirants...), tout comme les grandes Halles (début 19^{ème} siècle), la flèche de Rouen (1825-1876), la Tour Eiffel, le Grand Palais, les grandes gares, les tours de Manhattan.

Aujourd'hui le fer est de loin le métal le plus utilisé, principalement sous la forme d'alliages (acier et fonte), dans la construction métallique, le bâtiment, les équipements publics, pour les moyens de transport *etc.*

Ainsi, le fer et ses différents alliages sont les matériaux métalliques les plus couramment rencontrés dans les collections patrimoniales ou dans les édifices protégés au titre des monuments historiques.

Même si le métal ou l'alliage constitue la base de l'objet archéologique ou de l'édifice, assurant la stabilité mécanique, ces matériaux archéologiques sont souvent recouverts d'une couche de produits de corrosion (oxydes ou autres) plus ou moins épaisse faisant partie intégrante de l'objet.

Plusieurs types d'objets métalliques à base de fer du patrimoine peuvent être décrits de manière macroscopique:

- le métal nu ou « sain » ayant un éclat métallique ou une couleur gris métal,
- le métal « piqué » présentant une surface d'aspect inhomogène avec des zones gris métal et des zones oxydées de couleur rouille ou noire,
- le métal recouvert d'une couche de produits de corrosion épaisse de couleur rouille ou noire souvent fragile,
- le métal peint ou recouvert d'un traitement de surface particulier.

Cette classification rapide montre que les matériaux métalliques du patrimoine sont souvent des matériaux métalliques composites. Au cours de ce travail, on s'intéressera à la corrosion et protection des trois premiers types de matériaux.

1.2 Les phénomènes de corrosion

1.2.1 Introduction

D'un point de vue industriel, les conséquences de la corrosion sont très importantes ; à titre d'exemple, le coût de la corrosion en 2001 pour les Etats-Unis est de 276 millions de dollars, ce qui représente environ 3,2% du PNB [Report FHWA-RD-01-156, September 2001]. Dans le cadre de la conservation du patrimoine, l'importance de la corrosion ne peut pas être négligée car elle conduit à la disparition de nombreux témoignages du passé.

D'un point de vue électrochimique, deux demi-réactions électrochimiques couplées sont à l'origine du processus de corrosion :

- l'oxydation du métal $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{n+} + n e^-$ se produit sur les zones anodiques.
- la réduction du gaz dissous dioxygène, et/ou de la molécule d'eau, se produit sur les zones cathodiques : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$, ou $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ (Ox + n e- → Red)

La réaction électrochimique globale s'écrit ainsi : $\text{Fe} + \text{Ox} \rightarrow \text{Fe}^{n+} + \text{Red}$.

La prévision thermodynamique de cette réaction est rendue possible en établissant des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix, à l'aide des potentiels de Nernst, des constantes d'acidité et des produits de solubilités. Ces diagrammes permettent de prévoir les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques résultant des réactions de corrosion, mais n'apportent aucune information sur leur vitesse.

Le diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau (figure I.3) [Pourbaix 1963] considère les 8 espèces suivantes : Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe , HFeO_2^- . Il permet de prévoir le comportement thermodynamique suivant le potentiel et le pH de la solution dans laquelle le fer est immergé : formation d'un composé solide en milieu neutre et basique ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$) pouvant mener à la passivation du métal, dissolution en milieux acide (Fe^{2+} et Fe^{3+}) ou très basique (HFeO_2^-) responsables de la corrosion.

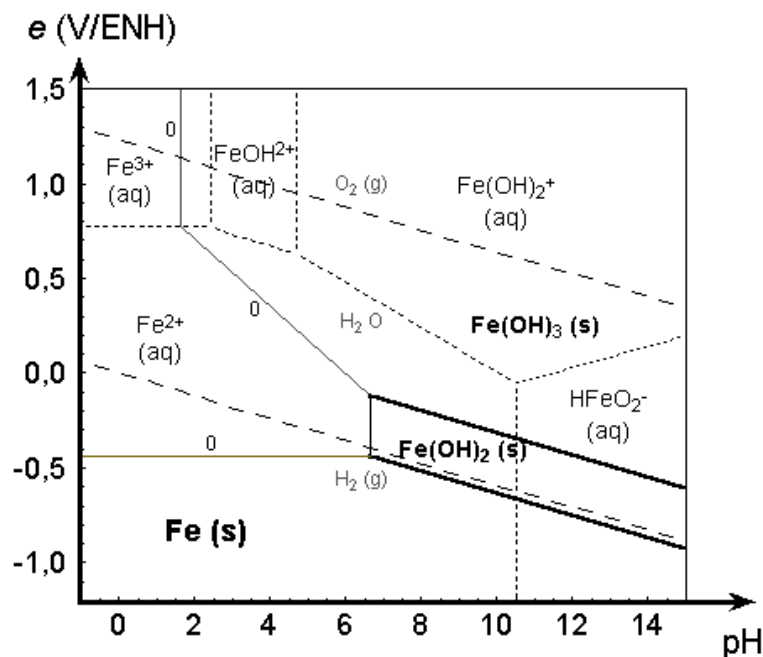


Figure I.3 : Diagramme potentiel – pH du fer dans l'eau [Pourbaix 1963]

Cependant afin de prévoir un processus de corrosion, il est indispensable de savoir à quelle vitesse va se dérouler l'attaque du métal. En effet, si la vitesse de corrosion est lente, et pour peu que l'on utilise des techniques de protection efficaces, un métal peut très bien remplir ses fonctions pendant la durée de vie espérée. Il est donc nécessaire d'avoir également

une approche cinétique, par des mesures électrochimiques, qui renseignera sur la quantité de matière dégradée par unité de temps.

La tenue à la corrosion d'un métal est principalement conditionnée par le système métal/ surface/ milieu. Pour un système donné, un potentiel électrochimique mixte dépend du métal et de l'oxydant présent dans ce milieu. Il résulte de l'égalité entre la vitesse d'oxydation du métal et celle de la réduction de l'oxygène ou du proton. Ainsi toute modification d'un élément du système provoque une augmentation ou une diminution de la valeur de ce potentiel, appelé potentiel de corrosion.

De manière plus détaillée, les vitesses de réduction de l'oxydant et d'oxydation du métal dépendent de :

- la vitesse de transport de matière, selon les lois de Fick : dans le cas de la corrosion sous O_2 : $i_{\text{corr}} = - 4 F D_{O_2} * (C_{O_2} / \delta)$, avec F la constante de Faraday, D le coefficient de diffusion, C la concentration et δ l'épaisseur de la couche de Nernst
- la vitesse de transfert électronique, selon la loi de Butler-Volmer, pour un système mixte : $i = i_{\text{corr}} * [e^{(E-E_{\text{corr}})/\beta_a} - e^{-(E-E_{\text{corr}})/\beta_c}]$, avec β_a et β_c les coefficients de Tafel respectivement anodique et cathodique.

La vitesse globale de la réaction de corrosion est contrôlée par l'étape la plus lente.

Il est nécessaire de distinguer plusieurs types de conditions de corrosion :

- le milieu immergé ou des conditions constamment humides. C'est le cas des conditions de corrosion marine (sous la mer) ou dans les sols.
- les conditions extérieures non abritées. C'est le cas des objets stockés en extérieur pouvant être régulièrement lessivés par la pluie, mais subissant également des périodes sèches sous le soleil. Ces conditions de cycles thermiques et d'humidité assez extrêmes sont particulières.
- les conditions intérieures abritées appelées corrosion atmosphérique. Les objets ne sont pas soumis à un lessivage par la pluie, mais subissent des cycles thermiques et d'humidité, soit journaliers en raison des alternances jour/nuit, soit saisonniers en raison d'alternance de périodes humides et sèches.

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement à la corrosion atmosphérique des objets archéologiques lors de leur stockage dans les réserves des musées ou lors de leur exposition en musée ou sous abri. Ces conditions se rencontrent également pour les éléments métalliques (charpentes, chaînages...) à l'intérieur de monuments ou d'édifices.

1.2.2 Cas particulier de la corrosion atmosphérique du fer et de l'acier

La corrosion atmosphérique est caractérisée par l'alternance de périodes humides provoquant la formation d'un film d'eau en surface, et de périodes sèches provoquant la disparition quasi-complète de l'électrolyte à la surface des pièces.

De manière générale, le pouvoir corrosif d'une atmosphère peut être défini par son humidité relative (HR), sa température et la présence de polluants (SO_2 , Cl^-). En effet, une atmosphère humide constante, même saturée, ne produit que peu de rouille en l'absence de polluants et de poussière [Evans 1972]. Théoriquement, il y a condensation quand le taux de HR est de 100% [Landolt 1993]. En pratique, si le métal se trouve à une température inférieure à celle de l'air, si sa surface est poreuse, rugueuse ou contaminée par des sels (surtout s'ils sont hygroscopiques), la condensation peut débuter à un faible taux d'humidité [Fiaud 1981].

Dans ces conditions de cycles humidité-séchage, la couche de rouille est composée de divers oxydes et oxy-hydroxydes de fer (tableau I.1). Les oxydes de fer les plus fréquemment rencontrés sont la magnétite et la maghémite. Cependant, les oxy-hydroxydes polymorphes de formule générale FeOOH sont également présents : la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, la feroxyhite $\delta\text{-FeOOH}$. On trouve parfois aussi l'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$ qui contient du chlore. Enfin, ces couches peuvent contenir de la ferrihydrite, un composé hydraté peu cristallisé.

	Formule	Groupe d'espace	Paramètres (a,b,c en Å)	Couleur
Feroxyhite	$\delta\text{-FeOOH}$	Hexagonal	$a = b = 2,93 /$ $c = 4,49$	Brune
Ferrihydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$	P-31c	$a = 2,96 / c = 9,4$	Brun-jaune à brun-noir
Akaganéite	$\beta\text{-FeOOH}$	C2/m	$a = 10,587 / b = 3,031 /$ $c = 10,515 / \beta = 90,03^\circ$	Brun pâle
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	Amam	$a = 3,86 / b = 12,5 /$ $c = 3,06$	Cristaux : brun-rouge Poudre : jaune-orangée
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Pbnm	$a = 4,6 / b = 9,96 /$ $c = 3,02$	Cristaux : bruns noirs Poudre : brun-jaune
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	R-3c	$a = b = 5,034 /$ $c = 13,752$	Cristaux : gris foncé Poudre : rouge foncé
Magnétite	Fe_3O_4	Structure spinelle Fd3m	$a = 8,396$	Cristaux : gris foncé Poudre : noire
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Structure spinelle dérivée P2 ₁ 3	$a = 8,347$	Brune

Tableau I.1 : Oxydes et oxy-hydroxydes de fer rencontrés dans les couches de rouille résultant de la corrosion atmosphérique [Cornell 2003, Reguer 2005, Monnier 2008]

La composition d'une couche de rouille dépend de nombreux facteurs tels que le pH, la température, la présence ou non de polluants atmosphériques [Nasrazadani 1997], la composition de l'acier. Parfois, la couche est relativement homogène [Dillmann 2003]. Mais

dans de nombreux cas, elle est constituée d'une « sous-couche » adhérente contenant de la magnétite et des oxy-hydroxydes plus ou moins amorphes (principalement de la goethite, le cas échéant de l'akaganéite, de la lépidocrocite et de la feroxyhite $\delta\text{-FeOOH}$), et d'une couche externe, plus poreuse et plus cristallisée, contenant des oxy-hydroxydes : goethite et principalement lépidocrocite [Landolt 1993].

Dans le cas des aciers dits patinables, l'addition des éléments cuivre, nickel et chrome donne naissance à des phases spécifiques : le chrome, notamment, semble entraîner la formation de goethite dopée au chrome, très finement cristallisée, et imperméable aux anions [Yamashita 2003]. Ces aciers de composition particulière sont peu présents dans les matériaux du patrimoine.

Dans des conditions atmosphériques, les couches de « rouille » peuvent atteindre des épaisseurs très importantes (quelques millimètres).

Rappelons ici le modèle généralement retenu dans la littérature pour expliquer la croissance de couches épaisses de produits de corrosion sur le fer et les aciers.

1.2.3 Mécanisme de corrosion atmosphérique du fer : les cycles humidification- séchage

La corrosion atmosphérique du fer suit un processus de corrosion aqueuse et est donc de nature électrochimique. Elle progresse lors des cycles humidification- séchage (H/S), caractérisés par la condensation périodique d'un électrolyte suivie de son évaporation. Ces cycles conditionnent l'évolution de la composition de la couche en oxydes et oxy-hydroxydes, composition qui va être la composante fondamentale du processus lui-même. La figure I.4 présente le cycle tel qu'il a été proposé par Evans en 1972 et étudié expérimentalement par Stratmann en 1983, 1990 et 1994 [Stratmann 1983, Stratmann 1990a, Stratmann 1990b, Stratmann 94].

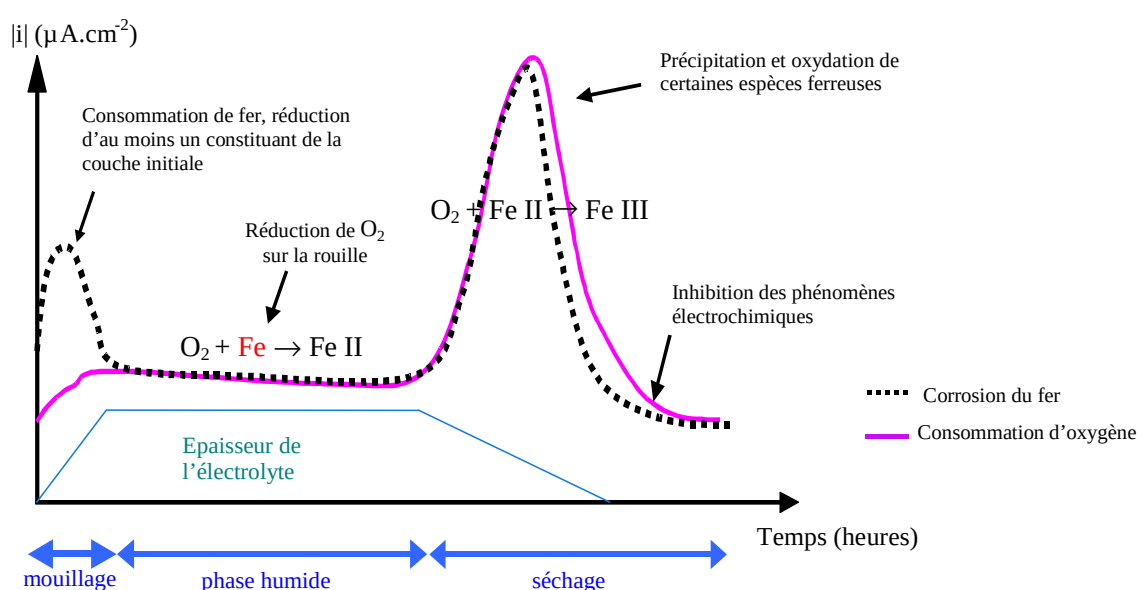


Figure I.4 : Cycle humidification- séchage gouvernant la corrosion du fer, d'après Stratmann et al.

Pendant un cycle humidification- séchage "typique" de quelques heures, 3 phases sont distinguées: mouillage (l'électrolyte se forme par condensation), phase humide, séchage.

1. La phase de mouillage

Durant la phase de mouillage, le film d'électrolyte se forme et une forte dissolution du fer est observée. La quantité d'oxygène dissous ne semble pas permettre d'expliquer les fortes cinétiques de dissolution du fer observées lors de la phase de mouillage. L'explication réside dans le fait que l'oxygène ne peut pas se réduire sur la couche de rouille, car celle-ci n'est pas conductrice, et la surface métallique accessible par un réseau de pores tortueux et nanométriques est très réduite (schéma figure I.5).

En 1971, Matsushima, étudiant les aciers faiblement alliés, a montré que la réduction d'espèces autres qu'O₂ prédomine dans la réaction cathodique sur fer corrodé en corrosion humide, ce qui semble être confirmé par les études d'Evans et Taylor [Evans 1972]. Selon Stratmann [Stratmann 1990b], parmi les constituants de la couche de rouille, la lépidocrocite est la phase susceptible de jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis du fer métallique en se réduisant au cours de la première phase du cycle :



Le composé hypothétique Fe.OH.OH a, selon les auteurs, la même formule chimique que l'hydroxyde ferreux, avec la structure cristallographique de la lépidocrocite. C'est une sorte de lépidocrocite dopée en cations Fe²⁺ et donc conductrice. Cependant si la concentration de Fe²⁺ dans la maille dépasse 2 à 4%, la lépidocrocite est alors irréversiblement réduite en magnétite. Cette magnétite est stable ou s'oxyde lentement en maghémite.

Ces réactions auraient lieu sur quelques monocouches à l'interface métal-oxyde et progresserait à la surface des pores dans la couche de rouille.

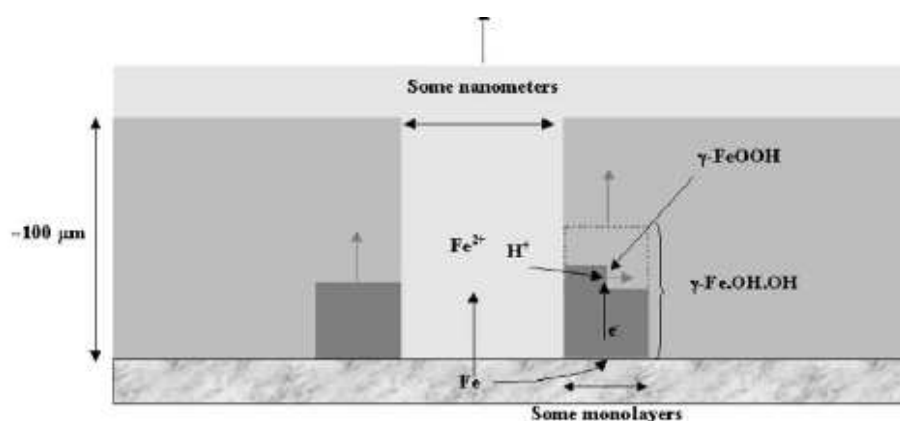
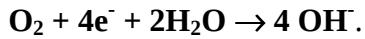


Figure I.5 : Représentation schématisée des phénomènes pendant la phase de mouillage, d'après Hoerlé *et al.*, Corrosion Science 46 (2004) 1431-1465

La phase de mouillage est celle qui suscite le plus de débats, car c'est là que certains produits de corrosion du fer interviennent dans le processus.

2. La phase humide

Lors de la phase humide, une grande partie de la lépidocrocite disponible est devenue, par réduction, une phase conductrice électronique. S'il y a connexion avec le métal, la « lépidocrocite réduite » $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$ à la surface des pores agit comme une zone cathodique où la réduction de l'oxygène peut avoir lieu. Cette réaction sera le phénomène de réduction majeur lors de la phase humide et contrôle le mécanisme :



La réaction anodique a lieu au fond des pores là où le métal et l'électrolyte sont en contact, ce qui conduit à un découplage des zones anodiques et cathodiques (schéma figure I.6).

Pendant la phase humide, le courant de réduction du dioxygène est stable si l'épaisseur d'électrolyte est constante.

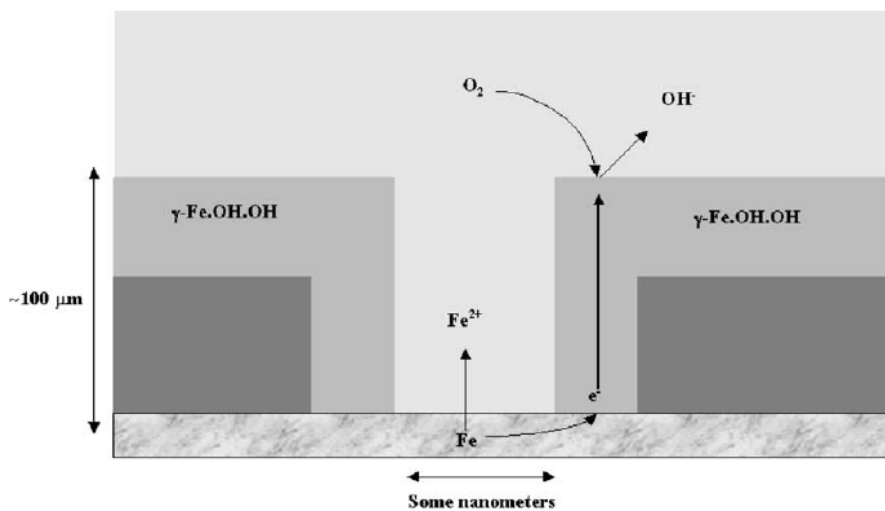
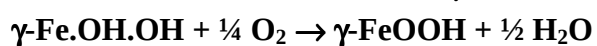


Figure I.6 : Représentation schématique des phénomènes pendant la phase humide, d'après Hoerlé *et al.*, Corrosion Science 46 (2004) 1431-1465

3. La phase de séchage

Au début du séchage, le courant de réduction du dioxygène augmente en raison de la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte : le transport de l'oxygène y devient plus rapide et les limites de solubilité des différentes espèces sont vite atteintes. La réduction du dioxygène est sous contrôle diffusionnel, jusqu'à ce que l'épaisseur du film atteigne une dizaine de micromètres. En-dessous de cette épaisseur, l'important apport de dioxygène conduit à la ré-oxydation des espèces ferreuses, Fe(OH)_2 et la lépidocrocite réduite, avec régénération de la lépidocrocite et formation de goethite, selon les équations suivantes :



D'après le modèle de Stratmann précédemment décrit, certains auteurs ont proposé de définir la réactivité de la couche de corrosion à l'aide d'un rapport entre les deux formes de FeOOH , α/γ . De manière générale, la fraction de lépidocrocite contenue dans une couche de

rouille est censée définir sa réactivité et donc également sa capacité protectrice. En effet la goethite est supposée être une phase non réactive et donc protectrice, tandis que la lépidocrocite est réductible.

Le rapport α/γ a tout d'abord été défini comme l'Indice de Pouvoir Protecteur (PAI, « Protective Ability Index ») [Yamashita 1994] avec $\alpha = \%m \alpha\text{-FeOOH}$; $\gamma = \%m \gamma\text{-FeOOH}$. Plusieurs auteurs ont essayé d'affiner la définition du PAI en fonction de la connaissance sur les compositions des couches de rouille [Evans 1972, Kashima 2001, Dillmann 2003, Hoerlé 2003, Hara 2006], en prenant en compte d'autres phases présentes dans les couches.

Cependant, des travaux récents réalisés sur des échantillons vieux de plusieurs siècles ont montré que la lépidocrocite semble être présente principalement dans la partie externe des couches de produits de corrosion, sous forme d'îlots non connectés au métal. Ces observations signifieraient qu'une autre phase, réductible (c'est-à-dire électrochimiquement réactive) joue un rôle prépondérant dans les processus de corrosion [Dillmann 2003]. De plus, des expérimentations effectuées sur des produits purs font apparaître que d'autres phases, comme la ferrihydrite et la feroxyhite, sont susceptibles de se réduire [Anthony 2005]. Les récents travaux de J. Monnier confirment que la lépidocrocite est rarement connectée au métal, et que des phases réductibles telles que la feroxyhite et la ferrihydrite sont présentes en grande quantité dans les couches de produits de corrosion d'objets ayant subi une corrosion à très long terme. La réduction puis la ré-oxydation de ces phases réactives peut soit former un mélange maghémite – magnétite, soit conduire à la reprécipitation des phases réductibles de type lépidocrocite, ferrihydrite et/ou feroxyhite [Monnier 2008].

1.2.4 Conclusion

Le modèle de Stratmann semble décrire relativement bien les mécanismes de la corrosion atmosphérique et donc les processus de croissance des couches de corrosion. Les réactions ou schémas réactionnels sont nombreux dans ce modèle et ses différentes variantes, et il reste encore beaucoup d'incertitudes sur le rôle de chaque phase. D'un point de vue pratique, il semble possible de décrire la réactivité de ces couches avec un indice, le PAI, directement lié à leur composition. Cependant, l'épaisseur, la porosité et la tortuosité des pores ne sont pas prises en compte dans ce type d'indice. La caractérisation fine des couches de rouille est donc indispensable pour prédire leur évolution et proposer une méthode de diagnostic de la réactivité des couches de produits de corrosion, pour la conservation d'éléments du patrimoine en fer.

A partir des différentes hypothèses de mécanismes, il apparaît indispensable de pouvoir disposer d'un inhibiteur de la corrosion du fer, qui pourrait bloquer ce processus à la fois :

- en isolant la surface extérieure de l'environnement corrosif, par la création d'une couche hydrophobe (précipitation d'une couche hydrophobe sur le fer nu, ou conversion de tout ou partie des espèces oxydées sur fer corrodé),

- mais aussi en diminuant la dissolution anodique du métal, par blocage en fond de pore, grâce à la précipitation de ces mêmes composés hydrophobes sur tout site encore réactif.

2. Moyens de protection contre la corrosion

2.1 Généralités

La protection d'un métal peut se faire à l'aide de différentes méthodes. Il existe sur le marché de très nombreux moyens de protection contre la corrosion, qui sont principalement développés pour l'industrie.

Ces moyens sont détaillés et résumés dans le tableau II.2. Dans la majorité des cas, il s'agira d'isoler le métal de son environnement corrosif, le plus souvent par création d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou ioniques.

On s'intéresse par la suite plus particulièrement aux composés dits inhibiteurs de corrosion et à leur classification.

2.2 Protection dans le cas particulier des objets du patrimoine

2.2.1 Contexte

La corrosion atmosphérique est la cause la plus importante de la dégradation des objets métalliques du patrimoine. Les scientifiques impliqués dans la conservation-restauration travaillent de concert avec les restaurateurs et les conservateurs du patrimoine au développement de moyens de protection contre la corrosion.

La plupart des traitements présentés dans le paragraphe précédent ont été développés en priorité pour des applications industrielles. En général, leur utilisation nécessite un travail de préparation de surface, qui conduit le plus souvent à l'élimination des produits de corrosion. Dans le domaine du patrimoine architectural ou industriel, ces méthodes de protection (comme l'application de films de peinture) peuvent être employées compte tenu des conditions de conservation difficiles (exposition à des pluies et atmosphères industrielles). Toutefois, pour une grande partie des objets du patrimoine, le travail de préparation de surface peut conduire à la disparition de témoignages du passé préservés dans la patine ou les produits de corrosion (inscriptions, traces de peintures), voire de la surface originelle qui peut se trouver dans la couche de produits de corrosion [Bertholon 2000]. De plus ces traitements peuvent induire des changements importants d'aspect de surface, ce qui limite leur application dans le cadre de la protection d'une grande partie des œuvres métalliques.

Tableau I.2 : Exemples courants de moyens de protection contre la corrosion

DOMAINE	TECHNIQUE	Principe	Méthodes employées	Exemples / Applications
Protection électrochimique	Protection anodique	Maintien du potentiel du métal à une valeur du palier de passivation		Appl. : tous les métaux capables de se passiver dans l'environnement considéré
	Protection cathodique	Abaissement du potentiel du métal sous le potentiel de protection		Appl. : plates-formes de forage pétrolières, bateaux, conduites enterrées, installations chimiques
Revêtements métalliques	Protection cathodique par revêtement sacrificiel	Recouvrement du métal par un métal plus réducteur qui se corrode préférentiellement (Zn, Al, Mg)	Immersion dans un bain de métal fondu, méthodes électrolytiques, dépôt physique (PVD)/chimique (CVD) en phase vapeur, métallisation au pistolet (dépôt plasma), placage, soudage	Ex : électrozingage, galvanisation
	Protection anodique	Recouvrement du métal à protéger par un métal plus noble		Ex : revêtement par nickel (nickelage), chrome (chromage), cuivre
	Etamage* <i>Protection cathodique le plus généralement</i>	Dépôt d'une couche d'étain à la surface du métal	Electrolyse, dépôt chimique, immersion dans un bain d'étain fondu, surfusion...	Appl. : domaines électriques et électroniques, conservation (conserves, canettes, aérosols)
Revêtements organiques	Mise en peinture, vernis, matières plastiques	Revêtement du métal par une épaisseur totale de $\approx 100\mu\text{m}$ imperméable, isolante	Couche d'accroche + couche de peinture primaire (électrophorèse) + couche polymérique + 1 / 2 couches de finition (pistolet) + recuit au four	Appl. : La plupart des objets en acier (carrosseries de voiture)
Revêtement inorganique	Emaillage	Application d'un revêtement d'émail vitrifié sur la surface		Appl : Protection de structures marines en acier
Couche de conversion	Oxydation anodique	Réaction de la surface métallique avec le milieu traitant	Electrolyse en bain acide [Audisio 1981]	Appl. : métaux passivables (Al, Ti, ...)
	Agents de conversion		Immersion en bains	Ex. : chromatisation, phosphatation, ...
Inhibiteurs de corrosion	Inhibiteurs de corrosion (I.C.)	Inhibition de la corrosion en milieu neutre	Ajout de l'I.C. au fluide de refroidissement	Ex : nitrites, benzotriazole
		Inhibition de la corrosion en milieu acide	Ajout de l'I.C. au bain de décapage	Ex : thiourée et ses dérivés, hexaméthylène tétramine, quinoléine Appl. : dans les fluides de forage, industrie pétrolière
		Transport en phase vapeur		Ex : nitrite de dicyclohexylamine

Le traitement sera choisi en fonction de divers critères :

- son rendu esthétique (transparence ou couleur, matité ou brillance *etc.*),
- la qualité de sa protection, la durée de vie espérée,
- sa facilité d'application et sa nocivité,
- sa réversibilité, qui conditionne en partie la facilité à retraiter les objets
- son coût.

L'objet à traiter, c'est-à-dire sa forme, son état de corrosion, la présence de multiples matériaux, et les conditions de conservation (extérieur ou intérieur, conditions contrôlées ou non...) déterminent également le choix du produit de protection et le mode de traitement. Mais les modes sont tenaces et les produits sont parfois simplement utilisés par habitude : il suffit d'un résultat spectaculaire pour qu'une mode soit lancée [Mourey 2000].

2.2.2 Vernis et cires

Ce premier type de protection agit principalement comme une barrière physique à la surface du métal.

Les vernis les plus employés appartiennent à trois familles de polymères : les nitrates de cellulose ou nitrocelluloses (ex. « Ercalene »), les polymères acryliques, et les polymères vinyliques (ex : acétate de polyvinyle, PVAc) [Rocca 2007]. Dès les années 1960, les premiers vernis utilisés, à base de nitrate de cellulose, ont été employés sur des objets en bronze, laiton et argent, conservés en intérieur dans un environnement contrôlé. Cependant ils sont peu stables en présence d'humidité, de rayons UV et posent des problèmes d'adhérence [Keene 1984]. Ces vernis ont donc rapidement été remplacés par ceux à base d'acrylique, dont le plus courant est le Paraloïd B72, composé d'éthacrylate de méthyle et de méthacrylate d'éthyle, utilisé aussi en tant qu'adhésif [Keene 1984].

D'autres formulations à base d'acrylique, Paraloïd 44 et B48N, ou additionnées de benzotriazole (l'Incralac) sont actuellement largement utilisées, notamment sur les sculptures en bronze conservées en extérieur. Pour améliorer les performances de ce vernis, une couche de cire est parfois ajoutée au-dessus, ce qui permet de bénéficier à la fois des propriétés isolantes du polymère et de l'hydrophobie de la cire [Rocca 2007]. Cependant, des problèmes de biodétérioration sont notamment mentionnés pour l'Incralac [McNamara 2004].

Les polymères vinyliques tels que Pioloform ou Rhodopas M ont été utilisés pour protéger des objets archéologiques de différentes natures, cependant leurs performances sont difficiles à évaluer car celles-ci semblent liées au système métal/revêtement et les états de surface avant application ne sont pas toujours équivalents [Mourey 1987]

Les polymères époxy, largement utilisés dans l'industrie, ont également été testés pour des applications en conservation-restauration, mais sont cependant très rarement utilisés à cause de leur irréversibilité : ils sont insolubles dans l'eau et les solvants organiques [Keene 1984].

Même si les vernis sont couramment utilisés, le retraitement de pièces recouvertes d'un film de vernis altéré est une opération assez délicate, qui demande l'emploi de solvants organiques, et qui nécessite d'être réalisé en atelier dans la plupart des cas.

Concernant l'emploi de cires, les premières cires utilisées, avant 1960, étaient souvent naturelles, d'origine végétale ou animale (cires d'abeille), ou d'origine minérale (paraffine extraite du pétrole), intéressantes pour leur faible perméabilité à la vapeur d'eau [Johnson 1984, Keene 1984]. Mais les cires végétales ou animales soumises à l'humidité ambiante produisent des acides organiques qui peuvent interagir avec les métaux, risquant ainsi de dégrader des objets souvent précieux.

De nos jours, seules les cires synthétiques sont utilisées : microcristallines, provenant du raffinage du pétrole, ou à base de polyéthylène. Elles sont moins perméables que les cires naturelles [Johnson 1984] et plus résistantes [Keene 1984]. Plusieurs études montrent de bons résultats avec des produits commerciaux [Otieno-Alego 1998, Argyropoulos 2007]

Tout comme les vernis, les cires ont une bonne efficacité, mais limitée dans le temps. Elles nécessitent une importante maintenance, certains auteurs préconisant même une réapplication au moins quatre fois par an [Otieno-Alego 1998]. La difficulté de les éliminer des supports métalliques poreux constitue un inconvénient majeur pour satisfaire au critère de réversibilité. Les cires microcristallines sont souvent insolubles dans les solvants polaires. Un trempage dans l'eau bouillante, dans des solvants classiques (eau, acétone) ou des solvants organiques plus complexes ne suffisent pas et permettent, selon les auteurs, d'ôter au plus 90% de la cire (80% dans le cas de la paraffine) [Mourey 1987, Johnson 1984].

Les cires et les vernis sont couramment utilisés en restauration, car ils présentent l'avantage d'être relativement efficaces et de peu modifier l'aspect de surface, mais leur réversibilité nécessite des moyens assez lourds, comme l'utilisation massive de solvants organiques.

2.2.3 Les inhibiteurs de corrosion

2.2.3.1. Définition et classification des inhibiteurs de corrosion

Le principe de la plupart des inhibiteurs de corrosion, ajoutés en petite quantité à un environnement corrosif, est de diminuer fortement la vitesse du processus de corrosion en agissant au niveau du transfert électronique. Selon Talbot (1981), un inhibiteur de corrosion se doit d'être actif à faible concentration, de ne pas modifier les propriétés physiques de la solution, d'être facile à mettre en œuvre et d'être peu onéreux.

Les besoins industriels ont conduit à mettre en œuvre des traitements à base d'inhibiteurs de corrosion dans des domaines variés tels que l'aéronautique, les chaudières, les pétroliers et les raffineries, ou encore les circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés suivant plusieurs critères :

- leur nature chimique : organique ou minérale. Les inhibiteurs organiques offrent un large domaine d'application [Rapin 1994] et sont aujourd'hui préférentiellement utilisés pour des raisons écologiques [Bommersbach 2005].

- leur effet sur les réactions électrochimiques :

- * les inhibiteurs anodiques, généralement sous forme anionique, ralentissent la vitesse de la réaction anodique d'oxydation par formation de composés insolubles avec des ions métalliques produits sur les sites anodiques. Ces inhibiteurs provoquent l'augmentation du potentiel de corrosion (figure I.7.a).

- * les inhibiteurs cathodiques ralentissent la vitesse de la réaction cathodique de l'oxydant (oxygène, ou H^+ de l'eau). Ces inhibiteurs causent la diminution du potentiel de corrosion (figure I.7.b).

- * les inhibiteurs dits mixtes agissent à la fois sur la réaction anodique et cathodique. Ils modifient peu le potentiel de corrosion (figure I.7.c).

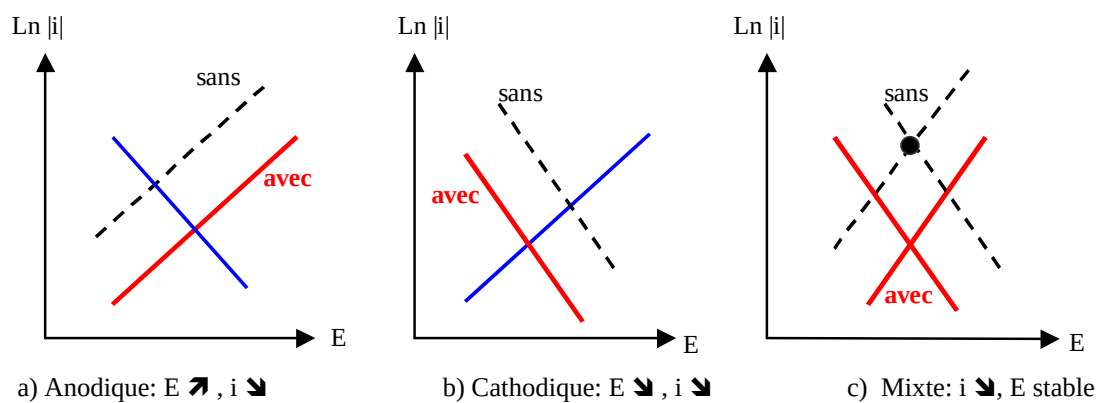


Figure I.7: Modes d'action électrochimique des inhibiteurs

- le type de protection sur la surface (morphologie). Les modes de protection suivants peuvent être distingués :

- * la formation de couches moléculaires adsorbées : ces inhibiteurs sont principalement des molécules organiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons avec l'atome métallique, tels que N, O, P ou S : amines, phosphonates, benzoates, carboxylates, phosphates, dérivés constitués par une chaîne hydrocarbonée, dérivés benzéniques, tanins. Cette fonction active s'adsorbe chimiquement ou physiquement sur le métal ($-NH_2$, $-OH$, $-PO_3$). L'effet inhibiteur de ces composés organiques dépend de leur capacité à s'adsorber sur la surface des métaux, ainsi que de l'orientation de la molécule à la surface [Wood 1978].

- * la formation d'une couche tridimensionnelle ou un film par précipitation : ces inhibiteurs agissent généralement par des réactions dites de conversion. Le métal est oxydé par l'oxygène dissous ou un autre oxydant, et un composé insoluble précipite

ensuite au contact du composé inhibiteur, qui est généralement un anion. C'est notamment le cas des phosphates.

* la stabilisation de la patine naturelle du métal : l'exemple typique est le nitrite de sodium. Les autres inhibiteurs oxydants minéraux sont les molybdates, les tungstates, les pertechnetates [Cartledge 1955] ; les chromates agissent également en formant ce type de protection (chromate de sodium, bichromate de sodium). Cependant beaucoup d'inhibiteurs oxydants agissent en stabilisant la patine naturelle du métal et par précipitation, comme les chromates en formant une couche riche en Cr(III) et Cr(VI).

Ces classements sont arbitraires, et pas toujours satisfaisants. Ainsi, certains inhibiteurs appartiennent à plusieurs catégories suivant leur action électrochimique et le type de protection formée sur la surface.

2.2.3.2. Inhibiteurs en tant qu'additifs

Dans le domaine du patrimoine, les inhibiteurs de corrosion sont souvent utilisés en tant qu'additifs dans (i) des cires, des vernis, (ii) des peintures, (iii) des solutions de décapage ou de déchloruration.

(i) Plusieurs produits commerciaux, mélanges inhibiteur/vernis ou inhibiteur/cire, ont fait l'objet d'études d'efficacité [Barkman 1975, Turner 1985, Argyropoulos 2007]. Parmi les plus utilisés et cités, on peut mentionner l'Incralac (cité précédemment) et le « Black Selfoos », un vernis pigmenté noir, contenant des phosphates ; son application à la brosse ou par immersion provoque la formation d'une couche de phosphates de fer recouverte par une mince couche de résine [Turner 1985].

(ii) Plusieurs formulations industrielles classiques de peintures, contenant des chromates, des sels de zinc, ou des nitrites de sodium, sont utilisées sur le patrimoine extérieur. A titre d'exemple, au 19^{ème} siècle, sur le patrimoine bâti on préconisait l'application de peintures à l'huile de lin, pigmentées avec des oxydes de fer ou du « plomb rouge » (chromate de plomb), puis des oxydes de zinc à partir de 1850 [Matero 1991].

(iii) Dans les traitements alcalins de déchloruration des objets ferreux, des inhibiteurs sont ajoutés pour limiter la dissolution du métal dans le bain de traitement. On peut citer par exemple le sulfate alcalin en mélange à l'acide tannique et l'éthylène diamine [Selwyn 1993, Knight 1997, Argyropoulos 1997].

2.2.3.3. Inhibiteurs en application directe

Les inhibiteurs de corrosion seuls sont utilisés dans le cadre de deux types d'application : en application directe sur l'objet en phase liquide (immersion, pinceau...), ou en phase vapeur pour le stockage, le transport ou la présentation des objets.

Dans les années 1970, plusieurs types d'inhibiteurs ont été testés pour une application dans le domaine du patrimoine : les chromates et phosphates [Fenn 1975, ICOM-CC 5th

triennal Meeting 1978] ; les polyphosphates, hydroxy-acides et acides amino-carboxyliques en usage commercial bien avant 1975 [Richey 1975], les nitrites, hydroxydes et carbonates [ICOM-CC 5th triennal Meeting 1978]. Ces inhibiteurs ont été principalement développés pour des surfaces dites saines, c'est-à-dire exemptes de produits de corrosion.

Cependant, le benzotriazole (BTA) (figure I.8) est l'inhibiteur de corrosion le plus utilisé en restauration, en traitement de protection pour les objets à base cuivre, ou en ajout dans des solutions acides de décapage. Sa première utilisation remonte à la fin des années 1960 [Brostoff 1997]. Le BTA réagit à la fois avec les ions Cu^+ et Cu^{2+} pour former des complexes insolubles dans l'eau, et résistant jusqu'à des températures de 200°C. Son action sur des surfaces patinées a fait l'objet de peu d'études et est moins connue que celle sur surfaces saines. Cependant une étude de Brostoff montre que les complexes CuBTA sont également formés par immersion de produits de corrosion dans une solution de BTA. Ces complexes ont été caractérisés par infrarouge, diffraction des rayons X et spectroscopie de photoélectrons X. Ils varient en termes de composition, épaisseur, degré de polymérisation *etc.* en fonction des conditions de la réaction : pH, solvant [Brostoff 1997].

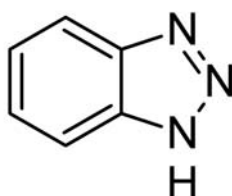


Figure I.8 : La molécule de benzotriazole

D'autres composés azolés ont été testés par Faltermeier sur le cuivre; le 2-mercapto-benzothiazole semble donner le meilleur compromis entre performances et modification d'aspect de surface, bien qu'il donne une couleur jaune aux coupons. Le 2-mercaptobenzimidazole a un bon effet inhibiteur également mais donne un aspect de surface blanc inacceptable sur des objets du patrimoine [Faltermeier 1999].

Si une grande majorité d'inhibiteurs de corrosion a été employée pour la protection d'alliages cuivreux, les tanins sont les inhibiteurs de corrosion du fer les plus employés dans le patrimoine ; ils sont utilisés depuis les années 1920. Ils sont également utilisés dans l'industrie comme primaire sous les peintures en remplacement d'inhibiteurs plus toxiques (chromates de zinc, plomb) [Favre 1998].

Ces composés polycarboxylatés sont des polyphénols d'origine végétale, extraits de nombreux végétaux : mimosa, quebracho, châtaigner, chêne, jasmin, pins du Chili, acacia noir du Brésil, mangrove [Favre 1998, Kuznetsov 1999, Matamala 2000, Abdul Rahim 2004]. Les tanins sont des macromolécules à base d'acide gallique (tanin hydrolysable), et de flavonoïdes (des tanins non hydrolysables, dits « condensés »). L'acide gallique et les flavonoïdes ayant une structure naturellement polymérisée, ils permettent de former des réseaux après réaction avec les ions ferriques et les hydroxydes [Nasrazadani 1997].

Selon Favre (1998), appliqués sur une surface de fer partiellement rouillée après un léger nettoyage mécanique, ils transforment la surface « active » en formant une couche noire, dense et protectrice. Cette couche est composée de complexes organométalliques insolubles et amorphes: les tannates de fer, qui agissent à la fois comme isolants électriques et comme barrière contre la diffusion de l'oxygène [Favre 1998, Matamala 2000]. D'après certains auteurs, les tanins sont de bons inhibiteurs de la corrosion du fer [Favre 1998]. Mais selon d'autres études [Fenn 1975], l'acier se corrode même traité par des tanins. Si leur réelle efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion est difficile à évaluer, certains retours d'expérience d'objets traités semblent positifs.

De nos jours, les tanins sont plutôt utilisés comme convertisseurs de rouille et appliqués sur des objets archéologiques couverts de produits de corrosion. Ils ont par exemple été employés pour la restauration du toit en fonte de Big Ben, à Londres, dans les années 50 [Turner 1985]. Il existe sur le marché des solutions contenant des tanins : Trustan 23, Fertan.

Un des facteurs limitant l'emploi des tanins pour certaines applications est lié à la transformation de la coloration de la surface après application : les objets traités présentent généralement un aspect noir, identique à des pièces sorties de forge, incompatible avec les critères déontologiques appliqués en conservation.

Les tanins sont parfois employés en synergie avec des phosphates (/acide phosphorique) comme traitement de conversion et donnent alors de meilleurs résultats [Fenn 1975, Argo 1981, Nasrazadani 1997]. Les phosphates ont pu être utilisés dans de rares cas pour la protection du fer [Rocca 2007]. Leur mécanisme d'action est basé sur la formation, sur les sites anodiques encore réactifs, de complexes de phosphates de fer insolubles. Les phosphates comme les tanins sont considérés comme des convertisseurs de rouille [Kuznetsov 1999].

Depuis environ 25 ans, les recherches se multiplient au sujet des inhibiteurs de corrosion. Dans le domaine de la conservation-restauration du patrimoine, des études sont conduites dans les années 1990 sur les silicates, les silanes et les sulphonates, agents surfactants [Blin 2004] obtenus par sulphonation des hydrocarbures aromatiques provenant des huiles de raffinage [Hallam 1997].

Enfin, très peu d'inhibiteurs volatils sont utilisés [Turgoose 1985], bien que les nitrites d'amine, certains chromates, carbonates (comme le carbonate de cyclohexylamine) et carboxylates soient connus dans le monde de la conservation-restauration pour posséder des propriétés inhibitrices. Le stockage en atmosphère additionnée de VPI (Vapor Phase Inhibitor) était employé comme alternative aux autres traitements. Le Dichan, breveté par Shell (Shell VPI 260), semble avoir été le plus communément utilisé [Barkman 1975, Keene 1991]. Cependant il est aussi notoire que la plupart des nitrites d'amine se révèle être corrosifs pour beaucoup de métaux non-ferreux ; de surcroît ils sont toxiques.

2.2.4 Rust removers ou « dérouilleurs »

Les « dérouilleurs », appelés aussi « solvants de la rouille », sont souvent constitués à base de dérivés de l'acide phosphorique [Fenn 1975]. Ces solvants s'appliquent à la brosse, la surface est ensuite essuyée ou lavée. Certains d'entre eux sont en plus des inhibiteurs de corrosion et laissent une couche protectrice à la surface. Citons le « A.C.P. Deoxidine n°125 » [Pleiderleith 1966], ou le « Jenolite RRPL » qui, appliqué à la brosse sur un objet ferreux rouillé, le laisse après 15 minutes, indemne de toute rouille et recouvert d'une couche protectrice de phosphates [Turner 1985]. Il a été appliqué au Norfolk Museum Service mais a été jugé esthétiquement imparfait, car il donne une coloration grise due à la présence de phosphates de fer.

Les solutions d'acide oxalique diluées, d'acide éthylènediamine tétra-acétique EDTA, ou d'hyposulfite de sodium sont également utilisées pour dissoudre la rouille. La soude est également considérée comme un « dérouilleur » mais son action est différente : elle résulte de la combinaison de l'action mécanique du brossage et de la passivation en milieu basique.

Il est possible également de classer dans cette catégorie les solutions ou formulations à base de tanins précédemment citées, qui agissent également en convertissant les composés de la rouille en composés protecteurs.

2.2.5 Méthodes d'évaluation des performances des traitements

Dans le cas des métaux sains ou exempts de produits de corrosion, les méthodes électrochimiques ou non-électrochimiques (perte de masse, tests de vieillissement) restent efficaces pour évaluer les performances inhibitrices des différentes protections dans le cas de matériaux du patrimoine [Turgoose 1985].

Par contre, dans le cas de matériaux composites présentant des couches de corrosion épaisses ou hétérogènes, ces méthodes s'avèrent complexes à mettre en place puis à interpréter.

Parmi tous les moyens d'évaluation des performances des inhibiteurs de corrosion, les méthodes souvent employées dans le domaine du patrimoine sont :

- la perte de masse, certainement la méthode la plus utilisée. Cependant, les mesures de perte de masse sont difficiles à réaliser car il est souvent impossible de dissoudre les produits de corrosion sans dissoudre les produits protecteurs restant sur la surface,
- les tests de vieillissement naturel sur site ou artificiel en enceinte climatique, avec observation visuelle et parfois microscopie optique ou électronique à balayage,
- les mesures électrochimiques comme le suivi de potentiel de corrosion ou les courbes potentiodynamiques. Certains auteurs proposent notamment d'utiliser des méthodes électrochimiques telles que des mesures modifiées de résistance de polarisation, ou la spectroscopie d'impédance avec courant alternatif.

Ainsi, la nécessité d'employer des méthodes standardisées, reproductibles d'un laboratoire à un autre, est soulignée [Mercer 1985] afin de pouvoir comparer différents inhibiteurs, toutes choses étant égales par ailleurs. En effet il faudra toujours prendre en

compte des aspects autres que la performance inhibitrice, tels que la facilité de mise en œuvre, le prix, la non-toxicité *etc.*

2.3 Bilan

Cette revue bibliographique des moyens de protection contre la corrosion utilisés pour le patrimoine culturel et historique permet de se rendre compte que peu de solutions performantes ont pu répondre au cahier des charges exigeant du domaine du patrimoine.

De nombreuses études comparatives ont été réalisées [Keene 1984, Mourey 1987, Mourey 1993] mais la conclusion en est souvent assez négative. Selon Keene (1984), les consolidants et les vernis usuels ont assez peu d'effet sur la stabilité des ferreux archéologiques. En 1975, Fenn conclut que la méthode traditionnelle, qui consiste à retirer sélectivement les produits de corrosion, laver l'objet et lui appliquer un revêtement, ne suffit pas à stabiliser un objet à moins qu'il ne soit conservé ensuite dans un environnement contrôlé [Fenn 1975]. Dans une étude relativement complète sur un grand nombre de produits utilisés, Mourey montre qu'aucun n'est à la fois résistant aux UV et au test en brouillard salin [Mourey 1993].

Les conservateurs du patrimoine sont donc demandeurs de traitements anti-corrosion qui éviteraient ainsi des restaurations lourdes et coûteuses ou la dégradation lente des objets en attente de restauration. De plus, depuis plusieurs années, de nombreux objets ou édifices métalliques ont été classés au titre des monuments historiques dans le cadre de la protection du patrimoine industriel. Ces objets et édifices nécessitent des moyens de protection simples et peu toxiques, afin de limiter les coûts de maintenance de ces collections.

Les traitements usuels, comme les peintures, vernis, cires et huiles s'avèrent souvent compliqués et coûteux à mettre en place, et posent des problèmes de toxicité puis de réversibilité. De plus la grande majorité des produits, et surtout ceux du commerce, doivent être appliqués sur une surface métallique absolument saine.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés lors de ce travail à des traitements simples, temporaires, d'inhibiteurs de corrosion pour les objets du patrimoine. Basés sur le principe d'une application facile et d'un faible coût, ces traitements temporaires doivent être non toxiques et complètement réversibles.

Malgré le nombre important d'inhibiteurs de corrosion testés à ce jour, voire réellement employés, et en dehors des benzotriazole et tanins, les inhibiteurs de corrosion sont peu utilisés pour la protection des objets du patrimoine. Leur efficacité est parfois controversée et dans la majorité des cas, leur toxicité impose de prendre des dispositions particulières pour leur application [Stambolov 1978, Turner 1985, Favre 1998].

Dans le cadre de cette étude, seront utilisés des dérivés d'acides carboxyliques linéaires saturés sur lesquels des études d'efficacité ont été réalisées sur plusieurs métaux, au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR CNRS 7555), notamment le fer, le plomb, le cuivre, le zinc, le magnésium et l'aluminium.

3. Utilisation de dérivés d'acides carboxyliques linéaires saturés

Les anions d'acides carboxyliques ou carboxylates sont des inhibiteurs organiques au mode d'action anodique, non-oxydants, agissant en formant un film tridimensionnel par précipitation. Par ailleurs, ces composés sont non toxiques. Ce sont des dérivés d'acides gras extraits d'huiles végétales (ricin, colza, tournesol, palme, lin ou coprah).

Les acides carboxyliques et leurs anions ont des propriétés tensioactives, ils possèdent une partie polaire hydrophile, la fonction acide carboxylique $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ et une partie lipophile, la chaîne carbonée linéaire. Il existe donc une Concentration Micellaire Critique à partir de laquelle les molécules s'organisent en micelles [Jacques 2005].

Leur formule chimique, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOH}$, est notée « HC_n », n représentant la longueur de la chaîne carbonée.

3.1 Historique sur l'inhibition des métaux par les dérivés d'acides carboxyliques

Une étude de 1980 présente déjà les carboxylates comme des inhibiteurs de corrosion du fer et d'autres métaux en milieu aqueux neutre [Mercer 1980]. Les sels alcalins d'acides carboxyliques sont, à cette date, « reconnus depuis plusieurs années », depuis la découverte des propriétés inhibitrices du benzoate de sodium. L'inhibition de la corrosion par les sels d'acides gras a donc déjà fait ses preuves au début des années 90 : dans une étude datant de 1991, Kuznetsov parle de leur « utilisation de plus en plus répandue » [Kuznetsov 1991]. Depuis environ 15 ans, les études se font plus systématiques, portant sur les propriétés inhibitrices des acides carboxyliques à chaîne linéaire saturée, avec différentes longueurs de chaîne, sous forme de carboxylate de sodium. Les métaux sur lesquels ils sont testés sont nombreux : cuivre [Rapin 1996, Hefter 1997, Bertrand 2000, Rocca 2001b], magnésium [Daloz 1998], aluminium [Hefter 1997], zinc [Rapin 1998, Jacques 2005], plomb [Rocca 2001a, Rocca 2004, Aslund 2007] et fer [Beucler- Bour 1993, Hefter 1997, Rapin 1998, Otieno-Alego 2002, Kuznetsov 2002, Kuznetsov 2004, Mirambet 2004, Bommersbach 2005].

Dans le cas du cuivre, l'heptanoate de sodium ($n=7$) est un bon inhibiteur de corrosion à partir d'une concentration de 0,08M [Rapin 1996]. A pH 8, la couche formée est nanométrique (20 nm), stable après 20 heures, relativement amorphe, peu adhérente au substrat et réductible [Bertrand 2000]. Elle se compose d'heptanoate de cuivre II (90%) et d'hydroxyde de cuivre II (10%) [Rocca 2001b].

La protection du zinc contre la corrosion en solution aqueuse aérée est assurée depuis l'heptanoate ($n=7$) jusqu'à l'undécanoate ($n=11$) de sodium, à partir de 0,05M [Rapin 1998]. En 2004 et 2005, des travaux sont présentés sur l'inhibition de la corrosion du zinc galvanisé ou électrodéposé par la mise en œuvre d'acides carboxyliques dans des solutions « propres » [Jacques 2004, Jaques 2005].

Les carboxylates de sodium linéaires saturés sont également testés pour la protection des alliages de magnésium (3%_m Zn, 15%_m Al) [Dalož 1998]. La meilleure inhibition est obtenue avec l'undécanoate de sodium NaC₁₁ (0,05M, à pH 8). La couche protectrice est composée d'undécanoate de magnésium II, et se stabilise après 8 heures. La couche se forme par dissolution anodique du magnésium, puis précipitation du savon de magnésium dès que son produit de solubilité est atteint.

En 1997, Hefter montre que la corrosion de l'aluminium en milieu aéré, neutre et légèrement salin, est inhibée par les monocarboxylates de sodium, depuis l'octanoate (n=8) jusqu'au laurate (n=12) de sodium, à une concentration de 0,005 mol/L [Hefter 1997].

Le décanoate et l'undécanoate (n=10 et 11) de sodium donnent de bons résultats pour l'inhibition du plomb [Rocca 2001a]. La couche protectrice est composée de cristaux micrométriques d'undécanoate de plomb Pb(C₁₁)₂. En 2004, le décanoate de sodium (à 0,05M et pH 8) est utilisé sur le plomb dans le cadre de la protection du patrimoine. Un fragment de sarcophage gallo-romain a été traité et exposé [Rocca 2004]. Une autre étude a été réalisée pour le traitement de tuyaux d'orgues en plomb et étain, dans le cadre du projet COLLAPSE (« Corrosion du plomb et des alliages plomb-étain des tuyaux d'orgues en Europe ») [Aslund 2007]. Malheureusement le décanoate de sodium (n=10), testé seul ou en application sous une cire ou un vernis (Paraloïd B72) n'a pas donné de résultats suffisamment satisfaisants pour être retenu comme traitement.

Les molécules d'acides carboxyliques ont également été mises en œuvre lors de traitements proches de celui de la phosphatation. Jacques présente en 2005 des travaux sur l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu eau-éthanol ou eau-MMB (3-méthoxy-3-méthylbutan-1-ol) contenant de l'acide heptanoïque (n=7) et un agent oxydant (eau oxygénée) [Jacques 2005]. A pH 5, la couche, épaisse et bien cristallisée, est constituée d'heptanoate de zinc II (à pH 8, la couche, fine et mal cristallisée, est formée essentiellement d'hydroxyheptanoate de zinc). Parallèlement à ce travail, elle étudie la possibilité de mettre en œuvre ce traitement, appelé carboxylation, en remplaçant le milieu hydro-organique par un milieu aqueux additionné d'un tensioactif. Quel que soit le milieu, aqueux ou mixte, elle montre que l'utilisation d'acides à longue chaîne carbonée permet d'augmenter l'insolubilité du savon de zinc formé et d'améliorer sa protection.

3.2 Cas de l'inhibition de la corrosion du fer

L'inhibition de la corrosion du fer par les anions d'acides gras a été étudiée dès les années 1990 pour remplacer les nitrites et les chromates [Kuznetsov 1991]. Les études sur les carboxylates de sodium linéaires saturés sur le fer sont toujours d'actualité [Beucler- Bour 1993, Hefter 1997, Rapin 1998, Mirambet 2004]. Les principaux paramètres étudiés sont la longueur de chaîne, et la concentration minimale d'inhibiteur.

La plupart des études mentionne que le maximum de propriété inhibitrice est obtenu pour des acides ayant entre 7 et 11 carbones. La diminution du pouvoir inhibiteur pour les chaînes contenant au moins 12 carbones est expliquée par le fait que l'inhibiteur est de moins en moins soluble dans l'eau et a tendance à former des micelles. L'hypothèse est en accord avec les valeurs de Concentration Micellaire Critique de ces composés. Les longueurs de chaînes les plus efficaces en termes d'inhibition sont : 8, 9 et 10 carbones. Pour 6 carbones ou moins, les carboxylates de sodium sont moins efficaces [Kuznetsov 2002], sans doute parce que les savons de fer correspondants sont plus solubles (formiate, acétate...).

Un autre paramètre étudié est la concentration minimale d'inhibiteur nécessaire. La concentration critique minimale en NaC_7 et NaC_9 est de 0,01M [Beucler-Bour 1993, Mirambet 2004]. Pour Rapin *et al.*, la concentration minimum pour obtenir une véritable inhibition est de 0,05M quelle que soit la longueur de chaîne (à pH 8) : au-delà il n'y a pas d'amélioration particulière du coefficient inhibiteur [Rapin 1998]. En 2005, le décanoate de sodium (n=10) est étudié en addition avec une amine tertiaire dans une formulation industrielle : une concentration de 5% massique est nécessaire pour avoir de bonnes propriétés inhibitrices [Bommersbach 2005].

En matière de mécanisme d'inhibition du fer par les carboxylates, Thomas [Thomas 1980] propose la précipitation de « sels ferriques basiques » insolubles sur les « sites actifs », les « points de rupture » du film d'oxydes. Granata ajoute que ce sel est composé soit de carboxylate de fer III, soit d'oxyhydroxycarboxylate de fer III [Granata 1986]. Pour Beucler-Bour (1993), le film est constitué d'une couche plus ou moins continue de carboxylate de fer et d'une couche d'anions carboxylate adsorbés.

Le mécanisme de formation proposé par Rapin *et al.* en 1998 est une libération en solution de cations métalliques par oxydation, suivie de la précipitation d'une couche mixte de $\text{Fe}(\text{C}_7)_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hypothèse faite en accord avec le diagramme potentiel-pH. Selon Mirambet *et al.*, la protection est due à la formation d'une couche nanométrique de carboxylates de fer dont la solubilité est directement liée à la longueur de chaîne [Mirambet 2004]. Pour Kuznetsov (2004), il s'agit de passivation par un agent non-oxydant qui se chimisorbe à la surface métallique. Selon Bommersbach (2005), la couche formée est tridimensionnelle. Elle incorpore les premiers produits de corrosion formés au même moment : des oxydes et oxy-hydroxydes de fer. Même si une majorité d'auteurs semblent faire l'hypothèse que l'inhibition est due à la précipitation d'une couche tridimensionnelle de carboxylates de fer, la nature de cette couche reste encore largement inconnue.

3.3 Application des carboxylates aux matériaux ferreux du patrimoine

Quelques applications patrimoniales ont été étudiées. Depuis 1999, Otieno-Alego, Thurrowgood *et al.* étudient l'utilisation des α,ω -dicarboxylates de sodium dans des solutions de rinçage utilisées après les traitements acides de décapage chimique des objets ferreux du patrimoine. Les dicarboxylates de sodium constituent une bonne alternative aux chromates et nitrites utilisés dans les solutions de rinçage. De plus ils sont non toxiques, écologiques, et peu chers. Le diacide 1,8-octanoïque à 1g.L^{-1} est un inhibiteur de la reprise de corrosion du fer comparable aux chromates, pour peu que l'on adopte une étape de pré-rinçage à l'eau avant immersion dans la solution de carboxylate. Il permet aussi un traitement ultérieur par tanins et cire [Otieno-Alego 2002]. L'application de décanoate de sodium ($n=10$) a déjà été réalisée avec succès sur des lampes de mine du musée de Lewarde [Mirambet 2004].

Par ailleurs les carboxylates de sodium sont déjà utilisés dans l'industrie, par exemple, pour la protection de pièces métalliques pendant leur transport et leur stockage. Ils ont également été utilisés dans les circuits de refroidissement [Mercer 1980]

3.4 Structure cristallographique des carboxylates métalliques

Le mécanisme d'inhibition de la corrosion par le carboxylate de sodium est lié à la précipitation de carboxylates métalliques.

Les heptanoates ($n=7$) de cuivre [Ghermani 1994], de plomb, de zinc, de magnésium et de gadolinium [Lacouture-Di Martino 2002] ont donc été synthétisés en milieu aqueux, dans des conditions similaires à celles de leur utilisation en tant qu'inhibiteur. Leur structure a ainsi pu être résolue afin d'identifier sans ambiguïté les produits protecteurs sur les différents métaux. Ces études cristallographiques montrent que les carboxylates métalliques divalents présentent un diffractogramme avec une famille de raies fines et intenses à bas angles, indexées comme des (00ℓ) , et caractérisant l'empilement des feuillets organométalliques. Ces feuillets sont constitués de chaînes carbonées disposées de part et d'autre d'un plan central de cations (exemple avec la structure du décanoate de zinc figure I.9). Chaque cation est au centre d'un polyèdre d'atomes d'O (tétraèdre pour le zinc, octaèdre pour le magnésium et le fer).

Dans le cas du fer, l'heptanoate de fer a été synthétisé en milieu organique par dissolution de nitrate de fer (III) dans de l'acide heptanoïque, liquide, utilisé comme solvant. Sa structure et sa composition ont pu être identifiées sur monocristal [François 2005] : $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-, x\text{H}_2\text{O}$.

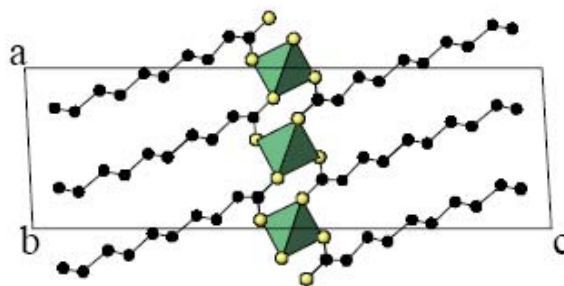


Figure I.9 : Projection suivant b du décanoate de zinc $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$, monoclinique C2, d'après Lacouture – Di Martino (2002)

Ce composé cristallise dans une maille triclinique, un groupe d'espace P-1, avec les paramètres suivants : $a=11,14\text{\AA}$, $b=14,27\text{\AA}$, $c=18,21\text{\AA}$; $\alpha=80,61^\circ$, $\beta=84,17^\circ$, $\gamma=83,46^\circ$. Une analyse par spectroscopie Mössbauer montre un unique doublet caractéristique de Fe^{3+} en environnement octaédrique. La distance interfeuillet est de $18,20\text{\AA}$. En termes de structure de monocarboxylate de fer linéaire, saturé et à longue chaîne, il s'agit aujourd'hui de la seule hypothèse structurale sur laquelle se baser pour étudier les structures d'autres carboxylates de fer à longue chaîne.

Les laurate, myristate, stéarate et palmitate de fer ($n=12, 14, 16$ et 18) ont été synthétisés en milieu organique et étudiés par Nakamoto (1998). Ils présentent des diffractogrammes de même type, ce qui laisse supposer des structures cristallographiques voisines.

L'organisation locale de molécules de carboxylates de fer a aussi fait l'objet d'études. Divers types d'acides carboxyliques ont été utilisés : acides monocarboxyliques linéaires saturés comme dans notre cas [Johnson 1981, Kapoor 1988, Nakamoto 1990, Popescu 1996, Nakamoto 1998, Turte 2002, Pandey 2003, Robinet 2003, François 2005], mais aussi des acides carboxyliques ramifiés [Sanselme 2004, Afroj 2005]. Ces travaux présentent des caractérisations par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, spectroscopie Mössbauer, analyse thermo-gravimétrique [Kapoor 1988]. Seuls l'acétate et le formate de fer sont étudiés par spectroscopie Raman [Johnson 1981].

Quels que soient la longueur de chaîne, la maille cristalline, ou encore le contre-ion utilisé lors de la synthèse, l'organisation des carboxylates de fer décrite dans ces études est constituée d'un agrégat fer-oxygène « oxo-centré, trinuécléaire » (3 atomes de fer) : Fe_3O [Johnson 1981, Kapoor 1988, Nakamoto 1990, Popescu 1996, Nakamoto 1998, Turte 2002, Pandey 2003, François 2005] (voir figure I.11.a).

L'atome central est un oxygène, entouré de 3 atomes de fer. Ces 4 atomes sont situés sur un même plan. Les Fer sont dans l'état d'oxydation $3+$ et se trouvent en environnement octaédrique :

- le premier sommet de l'octaèdre est l'atome central d'oxygène (noté $\text{O}_{\text{central}}$),
- le deuxième sommet est un atome d'O appartenant à une molécule d'eau ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$),

- les 4 atomes du plan carré de l'octaèdre sont les atomes d'oxygène des carboxylates, liés au premier carbone de la chaîne.

Le triangle formé par les atomes de fer n'est pas forcément équilatéral, et les octaèdres d'oxygène ne sont pas parfaits, comme le montrent les distances entre atomes relevées dans la littérature.

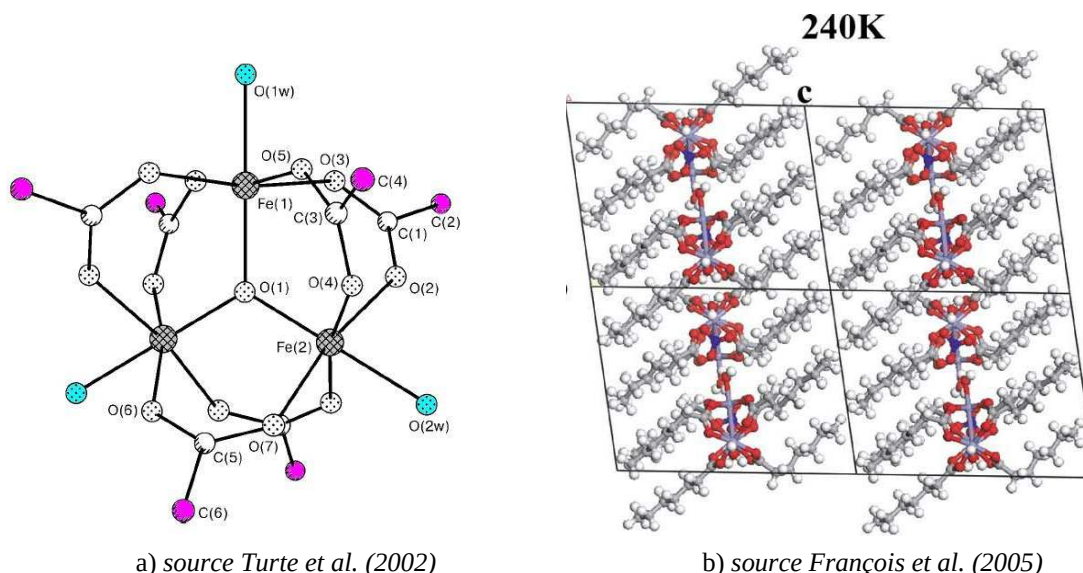


Figure I.11 : a) Organisation de l'agrégat fer-oxygène dans le cas des carboxylates de fer, b) Structure d'un heptanoate de fer sur laquelle on peut noter l'alignement des agrégats et l'organisation des chaînes carbonées

4. Bilan- problématique

Au fil du temps, le fer et les aciers ont été mis en œuvre dans de nombreux domaines : l'armurerie, la construction (tirants, agrafes, armatures, chaînage, tuyaux), les installations et machines industrielles (machines à vapeur dans les domaines du transport, de l'agriculture, machines-outils). On le retrouve donc dans différents états de conservation dans le patrimoine archéologique et industriel.

Pour les restaurateurs et conservateurs de musée, se pose le problème de la protection des objets archéologiques, après sortie de fouille, et entreposés ou exposés dans les réserves ou musées. De façon identique, la protection du patrimoine industriel et technique en fer est un problème en raison du nombre et de la taille des installations ou machines.

Le cadre de ces travaux de recherche concerne donc la protection des objets ferreux contre la corrosion atmosphérique sous abri. Plusieurs points sont à souligner :

- l'une des caractéristiques importantes de la corrosion atmosphérique est l'alternance des cycles humidification-séchage. Une méthodologie alliant des mesures électrochimiques en milieu immergé et des tests plus longs de vieillissement artificiels ou naturels devra être mise en place afin de développer de nouveaux traitements.

- l'autre caractéristique de l'étude est la nature des substrats à protéger. En effet, afin de tenir compte de la nature des objets archéologiques ferreux, plusieurs types de substrats (fer sain, fer « piqué » et fer rouillé) devront être étudiés
- enfin, les protections développées devront satisfaire aux critères déontologiques de conservation, mais aussi à des impératifs d'application, de coût et de toxicité. Pour répondre à ces impératifs, ces travaux seront axés essentiellement sur le développement de traitement de surface à base d'acides carboxyliques linéaires saturés.

Une partie de ces travaux a été réalisée dans le cadre du projet européen Promet (pour « Protection of Metals », 6th EU Framework Programme for Research and Technological Development (FP6)).

Chapitre II Méthodes et techniques d'études

L'objectif de cette étude est de développer de nouveaux traitements sur des surfaces de fer saines, peu corrodées, voire complètement corrodées. Pour ce faire, une méthodologie a été mise en place et est exposée dans ce second chapitre.

Des solutions de traitement sont spécifiquement préparées pour cette étude et leurs performances sont évaluées par des mesures électrochimiques stationnaires et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les meilleurs traitements sont ensuite appliqués à des coupons de fer sain mis en vieillissement artificiel en enceinte, et en vieillissement naturel sur site.

Parallèlement à ce travail, des composés de référence (carboxylates de fer avec différentes longueurs de chaîne) sont synthétisés et caractérisés. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie des dépôts. Ces composés sont analysés en termes de composition chimique (analyse thermo-gravimétrique), structure cristalline (diffraction des rayons X) et structure locale (spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, spectroscopie d'absorption des rayons X).

Les couches formées sur les coupons de fer traités sont identifiées et comparées aux composés synthétiques, à l'aide des techniques parmi celles précédemment citées qui s'appliquent à la caractérisation de surface : MEB, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman. Les conditions analytiques de chaque technique sont exposées dans ce chapitre.

Enfin, le processus de formation de la couche inhibitrice est reproduit sous contrôle en cellule électrochimique, et suivi *in situ* et en temps réel par spectroscopie d'absorption des rayons X sur une ligne de lumière au synchrotron. Le montage spécifique adapté à cette expérience est présenté en détail dans ce même chapitre.

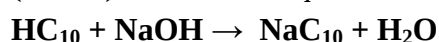
1. Préparation des échantillons et des solutions de traitement

1.1 Solutions de traitement et électrolytes

Deux types de solutions de traitement ont été réalisés :

(i) Les solutions de traitements basiques de décanoate de sodium.

Elles sont obtenues par neutralisation de l'acide décanoïque (noté HC₁₀) à l'aide de soude (NaOH), en solution aqueuse :



Les solutions ont été réalisées aux concentrations 0,01M, 0,05M, 0,1M et 0,5M. Elles sont notées **NaC₁₀**. Toutes ces solutions sont complètement transparentes, sans trace de composés non dissous.

(ii) Les solutions destinées aux traitements de « carboxylation ».

Elles sont obtenues par dissolution dans un milieu hydro-organique (eau - éthanol) d'acide carboxylique (HC₁₀, HC₁₂, ou HC₁₄) ; et d'un oxydant à 0,1M (le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée : H₂O₂, ou le perborate de sodium : NaBO₃). Les acides décanoïque et laurique sont solubilisés à 30 g/L dans un mélange 50% H₂O, 50% éthanol. L'acide myristique moins soluble, est solubilisé à 20 g/L dans un mélange 40% eau, 60% éthanol, à 40 °C.

Le pH de chaque solution est reporté dans le tableau II.1.

En solution eau- alcool	Avec H ₂ O ₂ (0,1M)	Avec NaBO ₃ (0,1M)
HC ₁₀	3,5	6,5
HC ₁₂	3,6	6,7
HC ₁₄	3,85	7

Tableau II.1 : Valeurs initiales des pH des solutions de carboxylation

L'électrolyte corrosif utilisé lors des expériences électrochimiques est la solution ASTM D1384-87 (notée "eau ASTM"), censée simuler des conditions de corrosion atmosphérique, et qui a la composition suivante : 148 mg/l de Na₂SO₄, 138 mg/l de NaHCO₃, 165 mg/l de NaCl [ASTM standard D 1384]. Son pH est de 8,5.

Dans le cas de l'étude des performances des solutions basiques, les électrolytes (pH 8 à 8,5) ont été réalisés à base d'eau ASTM additionnée de diverses concentrations de décanoate de sodium (0,01M, 0,05M, 0,1M et 0,5M).

1.2 Echantillons de fer « sain »

Les échantillons utilisés pour tous les essais de traitements, les caractérisations, les mesures électrochimiques et les tests en enceinte sous le nom de « fer sain » sont des plaques d'acier doux provenant de Sollac (ARCELOR), livrées sous la forme 10x10 cm² et redécoupées sous forme de carrés de 5x5cm² (figure II.1) ou 10x5 cm².



Figure II.1 : Photographie d'une plaque d'acier Sollac sain (5x5cm²)

Ces plaques sont livrées électrozinguées : elles ont donc été dézinguées avant utilisation, par immersion dans une solution composée d'acide chlorhydrique à 4M additionné de 0,1M d'allylthiourée. Elles ont ensuite été polies sous eau au papier SiC jusqu'au grain 4000, rincées à l'eau distillée puis à l'éthanol et séchées.

1.3 Echantillons corrodés

Les coupons corrodés sont de deux types : les surfaces piquées des échantillons préparés dans le cadre du programme « Promet » appelés « fer Promet », et des surfaces totalement corrodées appelées « fer corrodé » (préparées au laboratoire).

1.3.1 Echantillons de « fer Promet »

Dans le cadre de la tâche 3.1 du Workpackage 3 du programme européen Promet, des coupons d'acier (environ 5cm x 8cm, acier naval de composition : $0,13 < C\%_m < 0,16$; $Si\%_m \approx 0,2$; $Mn\%_m = 0,007$; $P\%_m = 0,09$) ont été préparés par l'équipe de Heritage Malta, partenaire du programme Promet, avec les conditions suivantes :

- (i) Les coupons d'acier sont polis avec du papier SiC de granulométrie 320/600 avant vieillissement en enceinte.
- (ii) Ils subissent un vieillissement par cycles de 24 heures à 100% d'humidité relative (eau distillée) et 30°C, puis 24 heures en conditions ambiantes, soit une humidité relative comprise entre 55-60% et une température de 25 à 30°C, et à nouveau 24 heures à 100% d'humidité relative et 30°C. La corrosion formée pendant ce vieillissement artificiel accéléré est une

corrosion par piqûration. Les coins et le bord inférieur, c'est-à-dire les endroits par lesquels les coupons ont été fixés au support, sont plus corrodés et présentent un produit de corrosion noir, poudreux et non-adhérent. Les surfaces non piquées des coupons présentent toutefois une fine couche orangée (figure II.2). Les piqûres sont composées de produits de corrosion noirs et très denses, qui sont ensuite caractérisés. La caractérisation de la surface effectuée avant nettoyage par micro-spectrométrie Raman montre la présence de lépidocrocite.

(iii) Il a ensuite été choisi de nettoyer la surface pour obtenir un état de surface en sortie de restauration avant l'étape de traitement anti-corrosion. Le nettoyage de ces coupons a été réalisé sous loupe binoculaire. Une première étape (figure II.3) a consisté en un nettoyage doux à l'aide de bâtonnets de bambou, entourés de coton humidifié à l'éthanol. Les produits de corrosion orange, non-adhérents et poudreux ont été facilement ôtés grâce à la nature fibreuse du coton. La deuxième étape (figure II.4) a consisté en un nettoyage par brosse rotative à fibres naturelles, qui a permis d'ôter un peu plus encore des produits de corrosion orange persistant en surface, autour des piqûres. L'état de surface obtenu est présenté figure II.5 ; il est reproductible. La caractérisation des produits de corrosion restant après le nettoyage, réalisée par spectroscopie Raman, montre la présence dans les piqûres de ferrihydrite, de magnétite et de maghémite.

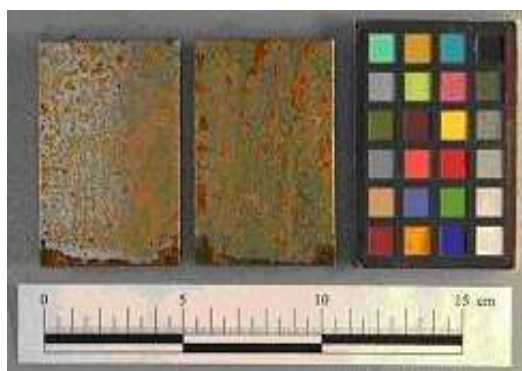


Figure II.2: Coupons d'acier « Promet » présentant les faciès de corrosion obtenus par vieillissement artificiel accéléré avant nettoyage

Figure II.3: Etape 1 du nettoyage d'un coupon Promet à l'aide de coton/éthanol	Figure II.4: Etape 2 du nettoyage d'un coupon Promet à l'aide d'une brosse rotative	Figure II.5: Coupon piqué « Promet » après nettoyage
Crédits Degriigny <i>et al</i> (Heritage Malta)		

1.3.2 Echantillons de « fer corrodé »

Une couche de corrosion a été obtenue sur des coupons de « fer sain » (acier Sollac) par vieillissement artificiel par cycles dans des solutions de NaCl. Les coupons ont subi 12 cycles de 24 heures, composés de :

- 8 heures d'immersion en solution aqueuse de NaCl à 35 g.L^{-1} ,
- puis 16 heures de séchage à température et humidité relative ambiantes.

Après ce traitement de corrosion, les plaques ont été doucement passées à la brosse afin d'éliminer les produits de corrosion non adhérents (figure II.6).

La reproductibilité du comportement électrochimique des couches formées a été vérifiée, à l'aide de tests électrochimiques simples. Des courbes potentiodynamiques ont été enregistrées à l'aide du potentiostat Gamry PCI4/300 contrôlé par le logiciel DC105 après deux heures d'immersion dans une solution d'eau ASTM. Quatre courbes ont été réalisées dans de l'eau ASTM sur quatre échantillons corrodés : elles sont superposables (figure II.7).



Figure II.6 : Photographie d'un coupon d'acier corrodé

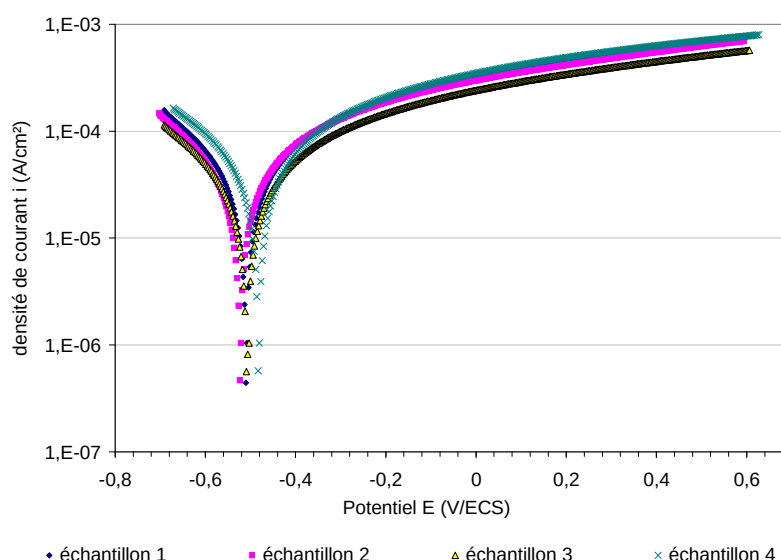


Figure II.7 : Courbes potentiodynamiques réalisées dans de l'eau ASTM sur 4 échantillons de fer corrodé

La composition des produits formés sur ces plaques a été analysée par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. La combinaison des résultats des deux techniques montre que la couche de produits de corrosion est composée majoritairement de maghémite et/ ou ferrihydrite, des oxy-hydroxydes lépidocrocite et goethite, et de magnétite. On note la présence d'akaganéite. Le détail de la caractérisation par spectroscopie Raman est donné en Annexe 1. Le diffractogramme est présenté figure II.8.

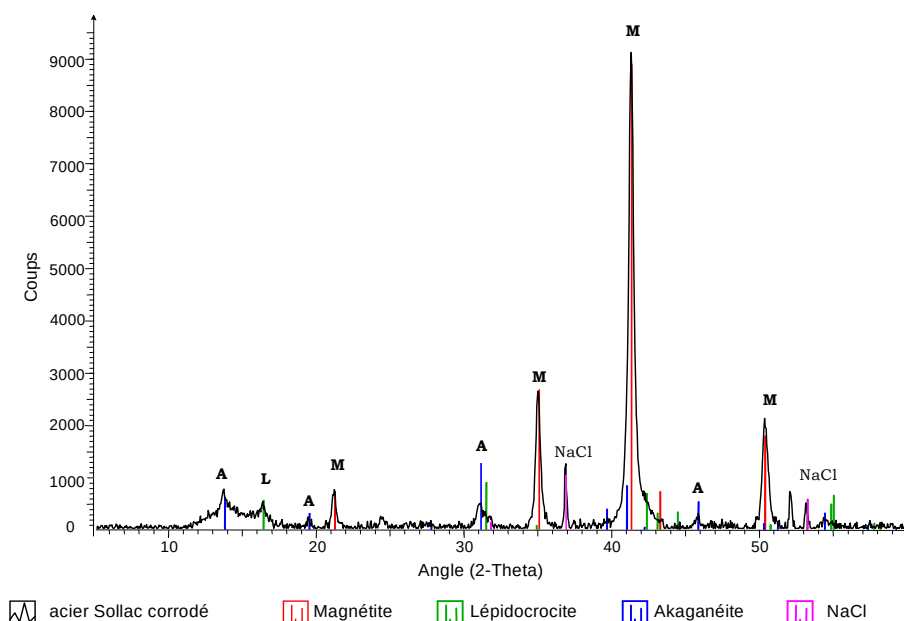


Figure II.8 : Diffractogramme réalisé sur les échantillons témoin de fer corrodé

1.4 Poudres de référence – carboxylates de fer

Des carboxylates de fer de référence ont été synthétisés en laboratoire. Les synthèses ont toutes été réalisées en milieu aqueux, à partir d’une solution de nitrate de fer III nonahydraté : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; et d’une solution aqueuse de carboxylate de sodium (stœchiométrie $\text{Fe}/\text{C}_n=3/1$ en mol). Le pH de la réaction est de 1,5.

Les poudres se forment lentement, à chaud (40°C), sous agitation constante. Après quelques heures sous agitation, les poudres sont filtrées et lavées à l’eau distillée chaude plusieurs fois, puis elles sont étuvées à $65\text{--}70^\circ\text{C}$.

Pour simplifier, les poudres sont nommées en fonction de la longueur de la chaîne carbonée : « FeC_7 », « FeC_8 », « FeC_{10} », « FeC_{12} » et « FeC_{14} ».

2. Méthodes électrochimiques

Le comportement électrochimique des différents coupons a été évalué par des mesures électrochimiques stationnaires et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans l'électrolyte corrosif noté « eau ASTM » avec ou sans inhibiteur de corrosion, afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice de chaque formulation.

2.1 Cycle de mesures et montage utilisés

Le cycle de mesures électrochimiques utilisé pendant 8 heures est le suivant.

- mesure de potentiel libre ou de corrosion pendant 1h
- mesure de la résistance de polarisation (environ 3mn) : la mesure est réalisée par un balayage de potentiel de -100 à $+100$ mV autour du potentiel de corrosion, à une vitesse de $0,125$ mV/s
- mesure de potentiel de corrosion pendant 15mn
- mesure du spectre d'impédance électrochimique : de 100000 à $0,01$ Hz, avec 10 points /décade, $V_{ac} = 10$ mV

Après 8 heures d'immersion, la courbe potentiodynamique est mesurée par un balayage de -200 mV à 1200 mV autour du potentiel de corrosion à une vitesse de 3 mV/s.

Les mesures sont conduites dans une cellule classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail de $3,14$ cm², une électrode de référence au calomel saturé « ECS » et une contre-électrode de platine (figure II.9). Le potentiostat utilisé est un Gamry PCI4/300, les logiciels utilisés sont Gamry Framework, DC105, et EIS300.

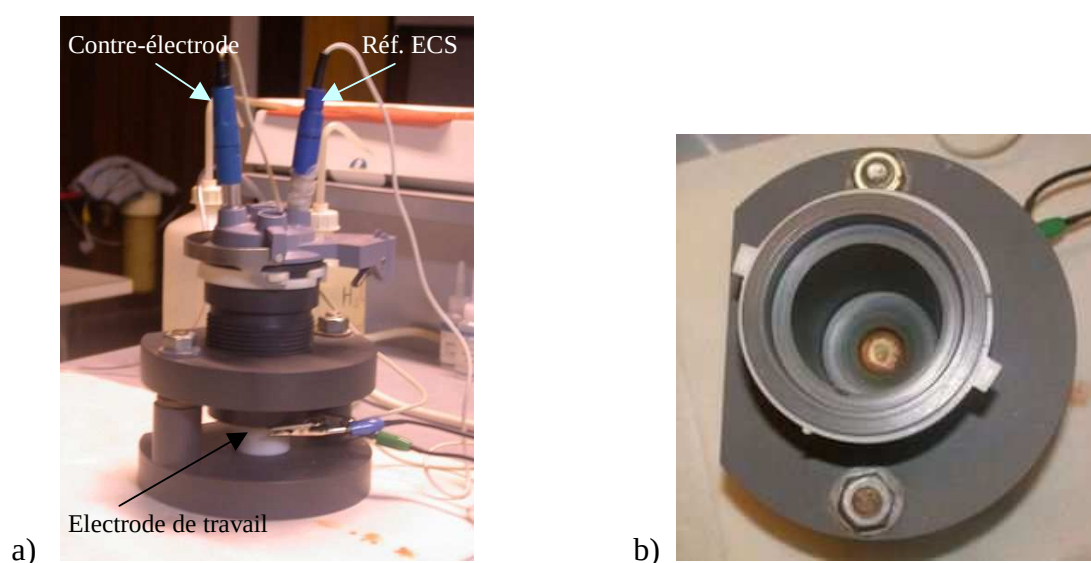
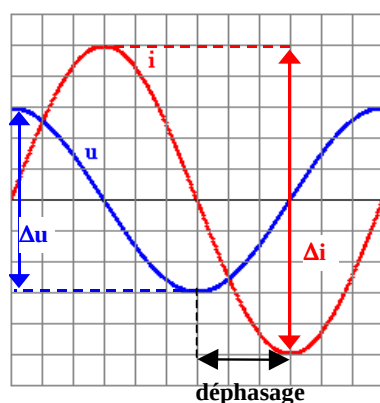


Figure II.9: La cellule électrochimique à trois électrodes, a) vue de face, b) vue de dessus. L'électrode de travail est placée horizontalement au fond de la cellule, qui est ensuite vissée et remplie d'électrolyte

2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'impédancemétrie est une mesure électrochimique non stationnaire, dans laquelle on mesure l'impédance $Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega)$ en fonction de la fréquence ω . Elle repose sur la modulation sinusoïdale du potentiel à une fréquence donnée autour du potentiel d'équilibre du système électrochimique, puis l'enregistrement de l'intensité et l'extraction de sa composante sinusoïdale à la même fréquence que le signal d'entrée (figure II.10). Le déphasage des deux signaux et le rapport des modules $\Delta E/\Delta i$ sont calculés. Le balayage est effectué depuis les hautes fréquences vers les basses fréquences. L'amplitude de la modulation est généralement de l'ordre de 5 à 20mV, afin que le système électrique formé par l'interface électrochimique ait un comportement linéaire.



Module de l'impédance

$$|Z| = \Delta u / \Delta i$$

Déphasage Θ

Figure II.10 : SIE : tension alternative imposée et réponse du système

Les variations de l'impédance complexe sont représentées :

- soit dans le plan de Bode, sous la forme de deux courbes : le logarithme du module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence, ou la phase en fonction du logarithme de la fréquence ;
- soit sous forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de Nyquist : on trace alors $Z_{réel}$ en fonction de $-Z_{im}$.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique dit équivalent, simulant le comportement de l'interface électrochimique. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les phénomènes de diffusion.

Ainsi, le comportement d'un métal actif sans couche protectrice peut être généralement simulé par un simple circuit équivalent dit de Randles (figure II.11). Ce circuit comprend une capacité C_{dc} appelée capacité de double couche et une résistance R_t appelée

résistance au transfert de charge. La résistance R_{el} caractérise le comportement résistif de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Le diagramme de Nyquist associé au circuit équivalent de Randles est représenté figure II.11. Lorsque la cinétique de corrosion est entièrement gouvernée par des réactions de transfert de charge à travers l'interface, la résistance au transfert de charge s'identifie à la résistance de polarisation, comme illustré figure II.11.

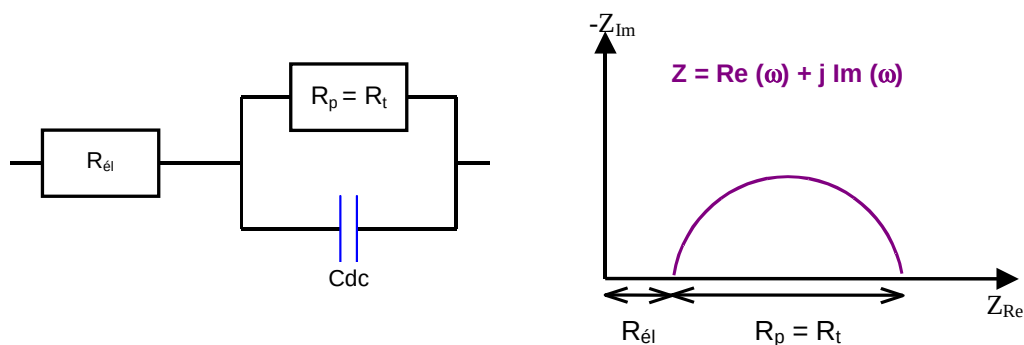


Figure II.11 : Circuit équivalent de Randles, diagramme de Nyquist associé

D'autres facteurs (transport de matière, inhibition, formation de films *etc.*) peuvent apporter une contribution à la polarisation de l'électrode. L'impédance comprendra alors des termes supplémentaires exprimant la contribution de ces processus électrochimiques. Ces phénomènes se manifesteront sur le tracé des diagrammes d'impédance, comme par exemple, la formation d'un film passivant qui diminue l'aire réactionnelle (figure II.12.a), ou la désorption d'un inhibiteur qui augmente la surface active (figure II.12.b).

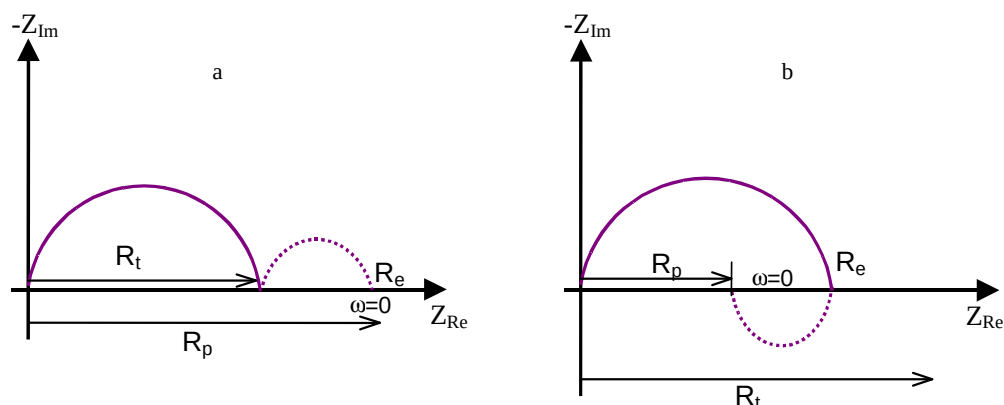


Figure II.12 : a) Formation anodique d'un film passivant, effet capacitif : $R_p > R_t$,
b) Désorption d'un inhibiteur, effet inductif, $R_p < R_t$

Un métal ayant une couche protectrice a généralement un comportement capacitif : dans le circuit équivalent apparaît un terme C_c dont la valeur de capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur du revêtement. Lorsque le revêtement de surface est poreux ou fissuré, le problème se pose alors du confinement du courant et des produits de réaction dans

les pores. Un élément supplémentaire apparaît : la résistance des pores, qui, dans le cas de l'immersion d'un échantillon recouvert dans un électrolyte agressif, peut être très élevée en début d'immersion et décroître progressivement si la porosité augmente. Si des produits de dissolution ou de corrosion les remplissent, cette résistance augmentera à nouveau. Tous ces phénomènes donnent lieu à un circuit équivalent plus complexe, tel que celui présenté figure II.13.

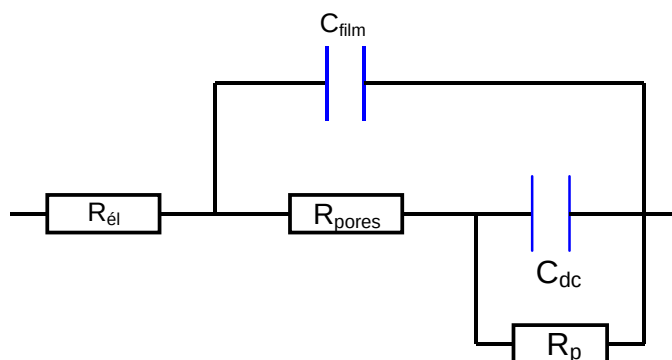


Figure II. 13 : Exemple de circuit électrique équivalent simulant un métal revêtu

Par ailleurs, les processus passent parfois sous contrôle diffusionnel et entre alors en jeu un terme de diffusion.

La simulation du circuit équivalent est réalisée grâce au logiciel ZsimpWin de Boukamp [Boukamp 1986]. Les résultats expérimentaux sont parfois simulés moyennant le remplacement de la capacité par un élément de constante de phase, nommé CPE, qui prend en compte l'inhomogénéité ou la rugosité de la surface induisant une modulation de la capacité. Souvent le CPE n'a pas une dimension de capacité, i.e. $F.cm^{-2}$ ou $\Omega^{-1} \cdot s \cdot cm^{-2}$, mais la dimension $\Omega^{-1} \cdot s^{\alpha} \cdot cm^{-2}$, α étant le coefficient dans l'équation $Z_{CPE} = Z_{dl} (j\omega)^{-\alpha}$.

Description de l'élément	Symbole	Fonction de transfert de l'admittance	Fonction de transfert de l'impédance
Résistance	R	$1 / R$	R
Condensateur	C	$j\omega C$	$-j / \omega C$
Constant Phase Element	Q (Y_0, n)	$Y_0 (j\omega)^n$	$(j\omega)^{-n} / Y_0$
Impédance de diffusion de Warburg	W (Y_0)	$Y_0 (j\omega)^{1/2}$	$[Y_0 (j\omega)^{1/2}]^{-1}$
Impédance de diffusion O (cotangente hyperbolique)	O (Y_0, B)	$Y_0 (j\omega)^{1/2} \coth [B (j\omega)^{1/2}]$	$\tanh [B(j\omega)^{1/2}] / [Y_0 (j\omega)^{1/2}]$

Tableau II.2 : Description des principaux éléments d'un circuit électrique équivalent selon le logiciel ZsimpWin [Boukamp 1986]

L'impédance d'un CPE s'écrit $Z = -j / (\omega Q)^n$; dans le cas idéal $n=1$ et $Q=C$, mais la plupart du temps n est compris entre 0,5 et 1. Lors de la simulation, une valeur de χ^2 (Chi-carré) est calculée : plus elle est faible, meilleure est la simulation. On considère que le résultat est bon quand $\chi^2 < 10^{-4}$.

Le tableau II.2 donne les différents symboles utilisés par le logiciel ZsimpWin et leurs fonctions de transfert de l'admittance et de l'impédance.

3. Tests de vieillissement naturel et artificiel

Des coupons et des objets sont traités des temps divers, respectivement par immersion et à la brosse, par des solutions composées des inhibiteurs dont l'efficacité a été montrée par les mesures électrochimiques précédentes.

Ces coupons ou objets traités sont ensuite soumis à différentes conditions de vieillissement artificiel ou naturel.

3.1 Vieillissement artificiel

Deux séries de vieillissement artificiel ont été réalisées. La première enceinte utilisée est une LIEBISCH - KSE 300 automatique (au LCSM) dans laquelle les échantillons ont subi des cycles FKW: 8 heures à 100% d'humidité relative (eau distillée deux fois, chauffée à 40°C), puis 16 heures en conditions de température et humidité ambiantes.

La deuxième enceinte est une enceinte climatique automatique MPC de type F25350L. La méthodologie développée dans le cadre du programme Promet pour évaluer les performances des inhibiteurs a été respectée lors de cette seconde série de vieillissement artificiel. Les coupons ont subi des cycles de 16 heures à 90% d'humidité relative et 35°C, puis 8 heures à 55% d'humidité et 20°C.

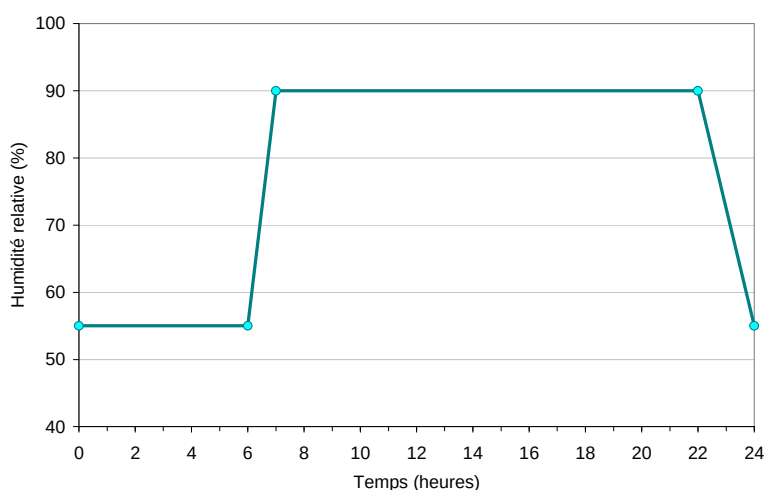


Figure II.14 : Cycles d'humidité- séchage imposés dans l'enceinte climatique du LRMH

Ce cycle montre une corrosivité légèrement supérieure due à sa plus longue période d'humidité. La montée et la descente en humidité relative prenant du temps, le cycle a été découpé comme présenté sur la figure II.14.

Les traitements réalisés sur les échantillons seront détaillés dans le chapitre IV puis dans le chapitre V, lors de la présentation des résultats obtenus.

3.2 Vieillessement naturel

Deux environnements naturels ont été testés, les deux se situant sur le site du fort de Romainville (93, France) :

- Différents coupons traités ont été placés dans la poudrière du fort de Romainville, une pièce où est stockée une partie des réserves du Musée de la Marine de Paris. La température y est maintenue à 16°C, et l'enregistrement montre qu'elle fluctue en réalité entre 16 et 18°C. Le taux d'humidité relative (HR) dans la poudrière est enregistré également (un exemple est présenté figure II.15), il fluctue en fonction des variations d'humidité relative et de température extérieures, également enregistrées (exemple figure II.16). Les fluctuations du taux de HR sont plus importantes à l'extérieur de la poudrière qu'à l'intérieur.
- Dans un hangar où les conditions d'humidité et de température ne sont pas contrôlées, deux objets, une chaîne d'ancre de marine et une torpille, ont pu être en partie nettoyés, c'est-à-dire débarrassés de leur couche de produits de corrosion, et traités au pinceau. Les données température et HR ne sont pas particulièrement enregistrées sous le hangar, mais l'enregistrement des données à l'extérieur (figure II.16) permet de mettre en relation les éventuelles modifications d'aspect de surface aux variations climatiques.

Ce site a été choisi à la fois pour la nature des collections qu'il abrite (objets ferreux corrodés, placés en réserve car non exposés, parfois en grand nombre comme les boulets), et les deux environnements qu'il propose, sous abri, en conditions peu ou non contrôlées (respectivement poudrière et hangar).

On présente ici (figures II.15 et 16) un exemple d'enregistrement d'humidité relative et de température sur un mois – ces relevés permettent de constater d'une part, que les fluctuations peuvent être très importantes, et d'autre part, que les valeurs de HR et T montrent ces grandes fluctuations sur des périodes très courtes. Ce fait est remarquable car cela signifie que les cycles humidité-séchage, au cours desquels la corrosion atmosphérique progresse, se succèdent rapidement, et en grand nombre (parfois plusieurs cycles en une journée).

Un tableau placé en Annexe 2, récapitule les minima et maxima de ces valeurs sur l'année 2008 sur une base d'une semaine (valeurs relevées sur les enregistrements). Tous les relevés sont par ailleurs présentés en Annexe 2.

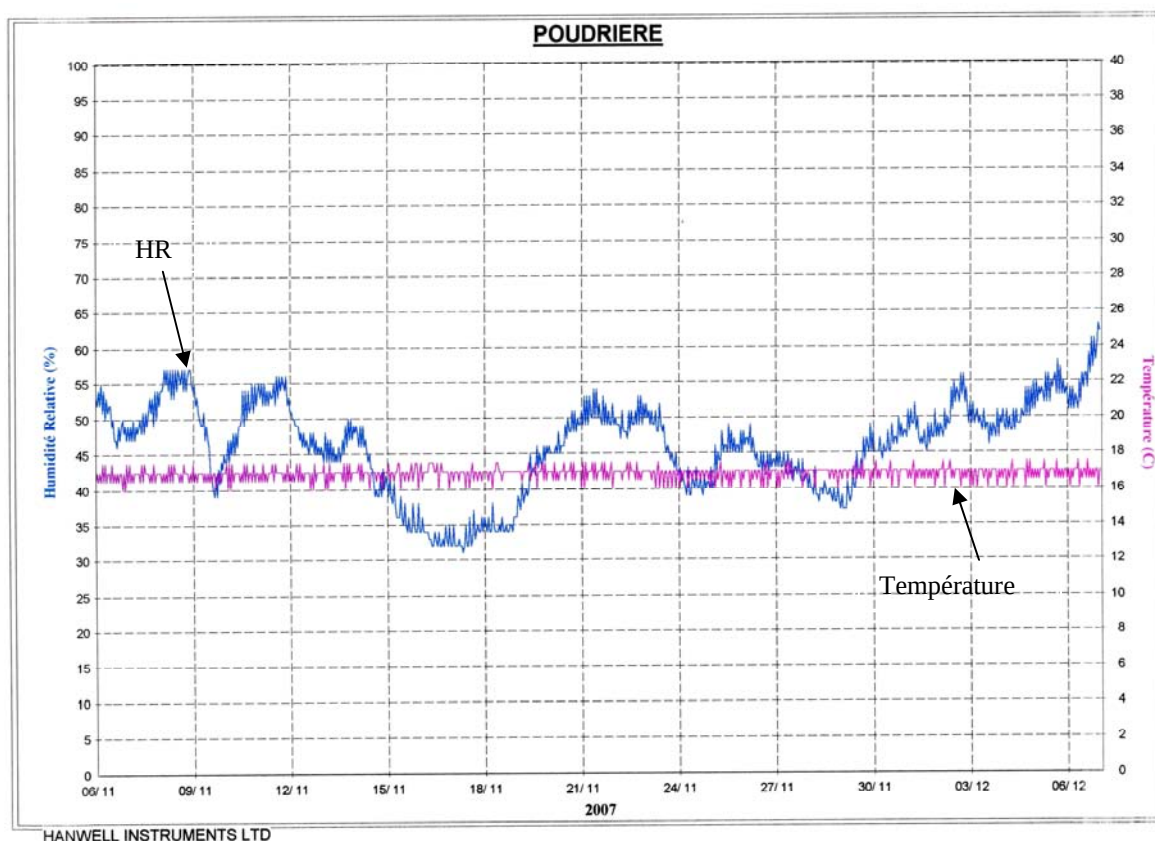


Figure II.15 : Variation du taux d'humidité relative et de la température dans la poudrière du fort de Romainville au mois de mai 2007

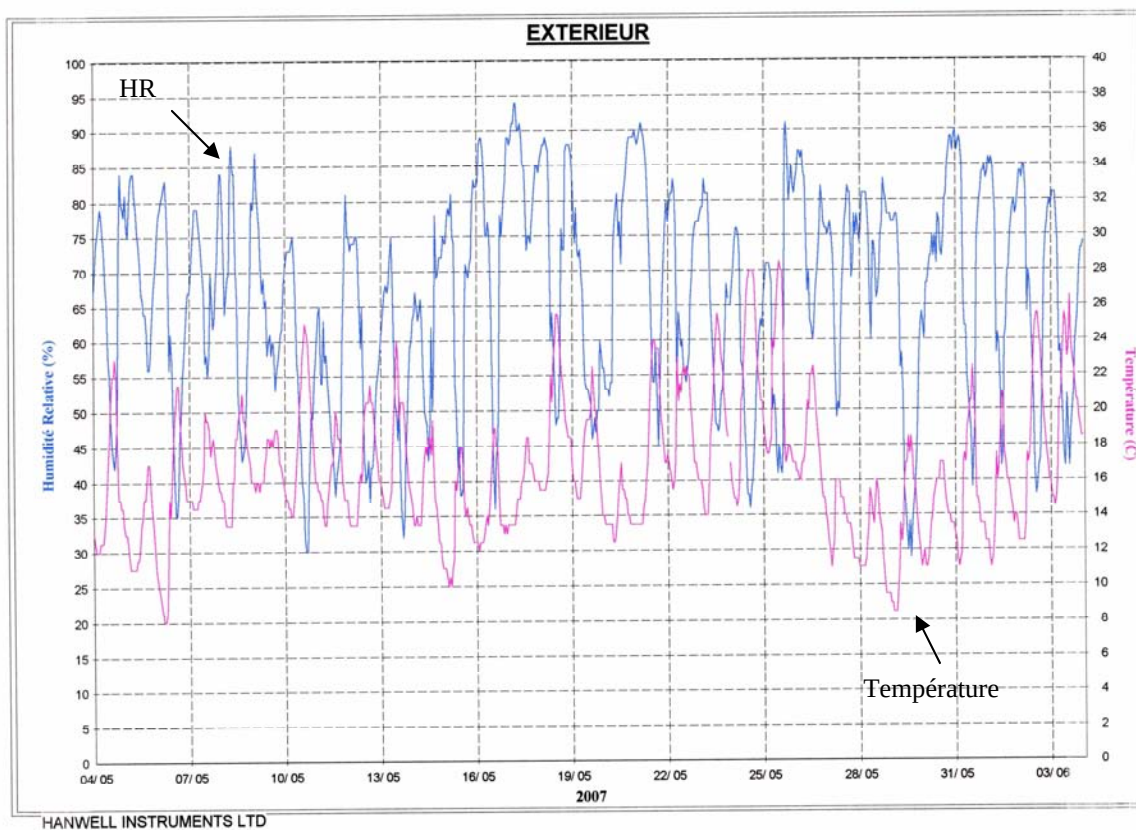


Figure II.16 : Variation du taux d'humidité relative et de la température sur le site du fort de Romainville (extérieur) au mois de mai 2007

4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a permis d'obtenir deux types d'information sur les échantillons étudiés :

- leur morphologie, par imagerie en électrons secondaires (SE) qui sont à l'origine du contraste de topographie ;
- leur composition, d'une part par imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) qui donnent un contraste de composition chimique, d'autre part par spectroscopie de photons X dispersive en énergie (EDS) qui donne une analyse semi-quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

Tous les échantillons ont été au préalable métallisés au carbone pour rendre la surface conductrice. L'observation de carboxylates de fer a été réalisée à des tensions d'accélération de l'ordre de 2 à 5 keV afin de ne pas les endommager. Les observations ont été réalisées sur un MEB FEG Hitachi S4800.

5. Analyse thermo-gravimétrique et thermo-différentielle (ATG-ATD)

L'analyse thermo-gravimétrique couplée à l'analyse thermo-différentielle consiste à mesurer la variation de masse et de flux thermique d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Ces expériences ont été réalisées sur un appareil SETARAM, sous air, de 20 à 600°C à une vitesse de 1°C/mn, avec une dizaine de milligrammes du produit dans un creuset en alumine. Un deuxième creuset identique, vide, sert de référence thermique. Pour une meilleure lisibilité des variations de masse, les courbes obtenues sont dérivées.

6. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet, par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Son domaine s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

Plusieurs systèmes ont été utilisés. Les spectres infrarouge des carboxylates de fer de référence ont été enregistrés en mode transmission sur le domaine 400- 2500 cm^{-1} sur un spectromètre Perkin-Elmer System 2000 FT-IR sous forme de micro-pastilles à base de KBr anhydre. Les échantillons d'acier traités ont été analysés en réflexion par ATR (réflexion totale atténuée) sur un spectromètre Varian Excalibur FTS 4000, UMA 600, équipé d'un objectif ATR au Germanium, sur le domaine 220 – 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

7. Spectroscopie Raman

L'analyse des poudres de référence et de la surface des échantillons de fer traité, corrodé de référence, et des échantillons de fer corrodé traité, a été réalisée par micro-spectroscopie Raman.

Lors de l'interaction entre une radiation lumineuse monochromatique (laser) et la matière, une faible partie des photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Il y a deux types de diffusion, élastique et inélastique. S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée, c'est la diffusion Rayleigh.

La diffusion Raman correspond à la diffusion inélastique d'un photon incident par la matière sondée. La diffusion est inélastique dans le cas où il y a un échange d'énergie entre le photon incident et une molécule via la création ou l'absorption d'un phonon optique. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :

- décalage Stokes : la lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec la création d'un phonon. L'intensité des pics reflète la population de niveaux vibrationnels.
- décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec l'absorption d'un phonon. Les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes

Les spectres Raman obtenus, reflétant les vibrations moléculaires du composé analysé, sont exploitables en termes de position des raies, largeur de raie (liées au désordre structural), intensité.

Le montage (figure II.17) sert à focaliser, à l'aide d'une lentille, un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, et son intensité est alors mesurée avec un détecteur multicanal.

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman Jobin-Yvon Horiba (LabRam Infinity) appartenant au LADIR/C2RMF, de résolution 2cm^{-1} , équipé d'un laser Nd:YAG émettant à 532 nm (vert), et d'un microscope Olympus, permettant l'observation et l'analyse micrométriques de l'échantillon. Nos analyses ont été réalisées avec l'objectif x100 et le filtre D1,3. La puissance utilisée du laser est alors de 0,21 mW.

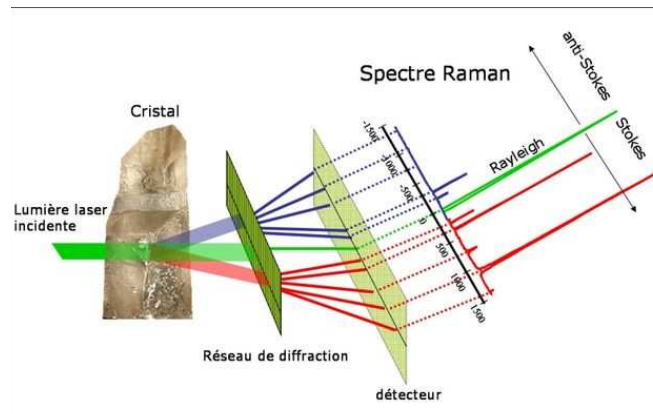


Figure II.17 : Schéma d'un dispositif d'acquisition de spectres Raman

8. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a permis d'analyser la structure cristallographique des produits synthétisés (couches formées sur les coupons, poudres de synthèse *etc.*). Cette technique a été mise en œuvre en réflexion, sur des matériaux polycristallins sans orientation particulière des cristaux.

Le diffractomètre utilisé est un D8 advance - Bruker AXS, à focalisation Bragg-Brentano (montage à goniomètre $\theta - 2\theta$, sans monochromateur, fentes 1, 1, 0.1, filtre Fe) permettant de récupérer une intensité diffractée importante. Le tube à rayons X est composé d'une source d'électrons, la cathode, et d'une cible, l'anode ou anticathode. Une anticathode de cuivre (longueur d'onde 1,54056 Å) ou de cobalt ($\lambda=1,78897$ Å) a été utilisée.

La plupart des acquisitions a été réalisée de $2\theta = 1,5$ ou 2° à $2\theta = 55^\circ$, à $2d^\circ/mn$, avec un pas de $0,005^\circ$, en rotation (2D), sous une tension de 40kV et une intensité de 35 mA.

Des poudres broyées ont été passées sur un porte-échantillon accueillant une grande quantité de matière. Des échantillons de fer sain traité, de fer corrodé (témoin ou traité) ont été analysés sous forme de plaques fines.

9. Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer (SAX)

9.1 *Principe de la mesure*

Le mécanisme prépondérant de l'absorption des rayons X (RX) est l'ionisation, ou effet photoélectrique. L'énergie d'ionisation est notée E_0 . Le signal SAX se déduit de la mesure du coefficient d'absorption des RX, noté μ . Ce coefficient est fonction de l'énergie des RX incidents, et se calcule à partir des intensités mesurées des faisceaux incidents et transmis, I_0 et I_1 , selon la loi de Beer-Lambert :

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu \rho x), \quad x = \text{épaisseur de l'échantillon} ; \mu = \text{coefficient d'absorption}, \rho = \text{masse volumique}$$

Ce coefficient μ présente des discontinuités, appelées seuils d'absorption. Ces seuils en énergie sont liés à des transitions électroniques, ils sont donc caractéristiques d'un élément donné.

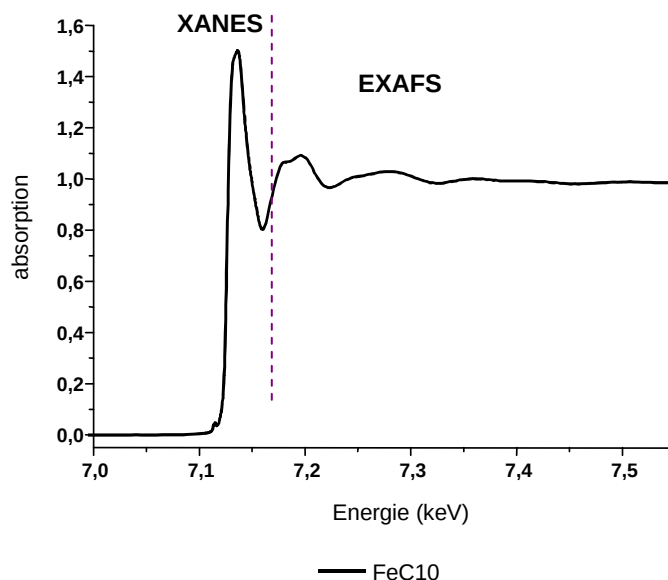


Figure II.18 : Exemple de spectre d'absorption des rayons X au seuil K du fer

Un spectre d'absorption des RX est caractérisé par trois domaines; le pré-seuil, le XANES (X-ray absorption Near Edge Structure) et l'EXAFS (Extended X-Ray absorption Fine Structure) comme le montre la figure II.18.

- A basse énergie ($E < E_0$), la transition d'un électron de cœur est impossible et le coefficient d'absorption μ provient des autres couches électroniques et est très faible ;
- Au pré-seuil : si l'énergie du photon incident est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome absorbeur mais reste inférieure à E_0 , les transitions électroniques vont se faire vers les premiers niveaux inoccupés non liants ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales atomiques des atomes voisins. L'énergie et l'intensité caractéristiques des structures observées dans la région du pré-seuil varient avec la symétrie et l'état de valence de l'atome absorbeur ainsi que le type de liaison métal-ligand.
- Au seuil E_0 , une augmentation brutale du coefficient d'absorption est observée et appelée le saut au seuil ou rampe d'absorption. Dans le cas du fer, la position théorique du seuil du fer est à 7112 eV. La variation de la position en énergie du seuil donnera une idée de l'état d'oxydation du fer dans le composé analysé. La position du seuil sera décalée de quelques eV vers les hautes énergies lorsque l'état d'oxydation du fer augmente.

- région du XANES : légèrement au-delà du seuil ($E > E_0$) l'énergie du photon incident est suffisamment grande pour éjecter vers le continuum un photoélectron doté d'une faible énergie cinétique. Le spectre d'absorption X près du seuil s'interprète en termes d'ordre à moyenne distance d'un matériau (3 à 15 Å). Les structures près du seuil donnent des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. Cette partie du spectre d'absorption, qui s'étend de quelques eV en-dessous du seuil jusqu'à 50eV au-dessus et qui inclut donc le pré-seuil, le seuil et le post-seuil, est appelée XANES.

- région de l'EXAFS : au-delà de 50 eV au-dessus du seuil et dans le cas d'un solide, l'onde électronique émanant de l'atome central va interférer avec les ondes rétro-diffusées par les atomes voisins (figure II.19), ce qui va se traduire sur le coefficient d'absorption par la présence d'oscillations de grandes périodes et d'amplitudes décroissantes, sur environ 500 eV après le seuil E_0 . Il s'agit du signal EXAFS. Ce signal est noté χ et s'exprime théoriquement à partir de μ comme: $\chi = (\mu(E) - \mu_0(E)) / \mu_0(E)$, où μ_0 est l'absorption atomique. Or le coefficient d'absorption expérimental prend aussi en compte l'absorption de la matrice, notée μ_1 . Cette absorption étant quasiment constante sur tout le domaine en énergie, elle équivaut à un fond continu qui doit être soustrait au coefficient d'absorption et donc le signal EXAFS s'écrira :

$$\chi = (\mu(E) - \mu_1(E) - \mu_0(E)) / \mu(E).$$

Le domaine EXAFS donne donc des informations sur l'environnement chimique de l'atome sondé : nombre de premiers voisins, distances les séparant de l'atome sondé.

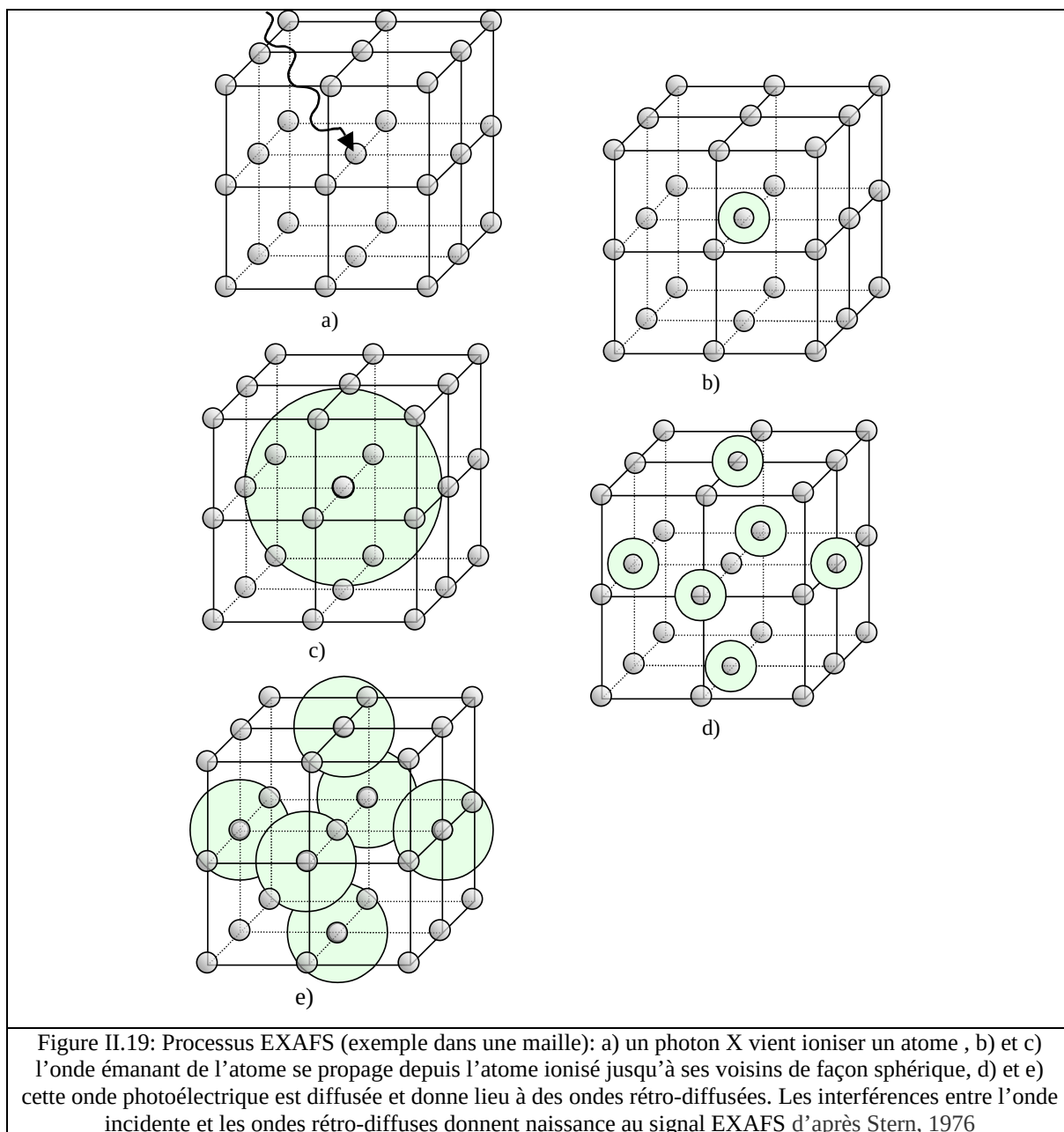
9.2 Méthodologie de traitement des spectres

Après calibration de la ligne au seuil K du fer par une acquisition sur une feuille mince de fer (épaisseur 7µm), on trace $\mu x = \log(I_0 / I_1)$ si l'on a travaillé en transmission, ou $\mu x = (I_1 / I_0)$ si l'on a travaillé en fluorescence.

L'évaluation de l'énergie de seuil E_0 peut se faire en dérivant le spectre obtenu afin d'obtenir l'énergie du point d'inflexion du saut d'absorption, et ainsi la position du seuil d'absorption, qui donne une tendance de l'état d'oxydation de l'élément sondé.

Les spectres sont ensuite normalisés sous Athena [Ravel 2005]. La région avant seuil (7050 à 7090eV) est modélisée par une droite. Ce fond est soustrait pour placer la zone du spectre avant seuil à la valeur d'absorbance 0. Après le saut d'absorption, l'absorption atomique est modélisée entre 7200 et environ 7400 eV grâce à une droite, une fonction spline cubique ou un polynôme qui doivent passer au mieux au milieu des oscillations EXAFS.

Le pré-seuil peut être extrait à l'aide de PeakFit en soustrayant deux lorentziennes au spectre autour du pré-seuil. Il s'agit de soustraire la contribution principale $1s \rightarrow 4p$ de part et d'autre du pré-pic. Les lorentziennes ont été choisies car cette méthode est moins sensible aux bruits de fond [Farges 2004].



Une fois le pré-seuil extrait, la comparaison avec des spectres de produits de référence passés sur le même montage et/ou des spectres issus de la bibliographie devrait permettre d'isoler différentes contributions à la structure totale, de les modéliser (amplitude, position en énergie, largeur à mi-hauteur, aire totale des contributions) et de les décrire (aire, position des centroïdes des pré-pics). Le nombre de contributions dépend du nombre de transitions électroniques attendues. Elles ont une forme de pseudo-voigt (qui est une fonction égale au produit de convolution entre une lorentzienne et une gaussienne qui ont le même sommet). Leur largeur est de l'ordre de 1,5 eV, valeur due à la taille naturelle des transitions et donnée par la résolution instrumentale. Ces contributions dépendent du degré d'oxydation de l'atome sondé et du degré de centrosymétrie du site [Wilke 2001].

Dans le domaine EXAFS, le signal est traité grâce au logiciel Athena. Puis la fonction de distribution radiale est obtenue par transformée de Fourier du signal normalisé, TF qui permet de passer de l'espace des vecteurs d'onde k ($\text{\AA}^{-1}$) à l'espace réel des distances R ($\text{\AA}$). On retrouve dans cette fonction de distribution les différents pics qui correspondent aux différentes couches de premiers voisins de l'atome absorbeur. Ces pics sont décalés par rapport aux distances réelles du fait du déphasage (la valeur de ce déphasage est de quelques dixièmes d' $\text{\AA}$).

Une transformée de Fourier inverse sur les pics pris individuellement permet de remonter à la contribution au signal EXAFS de chaque sphère de coordination de l'atome absorbeur.

9.3 Mise en œuvre de la technique – montages expérimentaux

Les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) sont réalisées avec le rayonnement synchrotron, caractérisé par une grande brillance ($>10^{12}$ photons/s). Le coefficient d'absorption se mesure classiquement :

- soit par transmission, à l'aide de deux détecteurs placés devant (diode mince de silicium pour la mesure du I_0) et derrière l'échantillon (figure II.20.a),
- soit par réflexion : à l'aide de deux détecteurs : l'un est placé devant l'échantillon, l'autre détecteur faisant un angle avec le faisceau incident (de 90° dans notre cas, l'échantillon étant tourné de 45°). On mesure le signal de fluorescence X, produit par désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé (figure II.20.b).

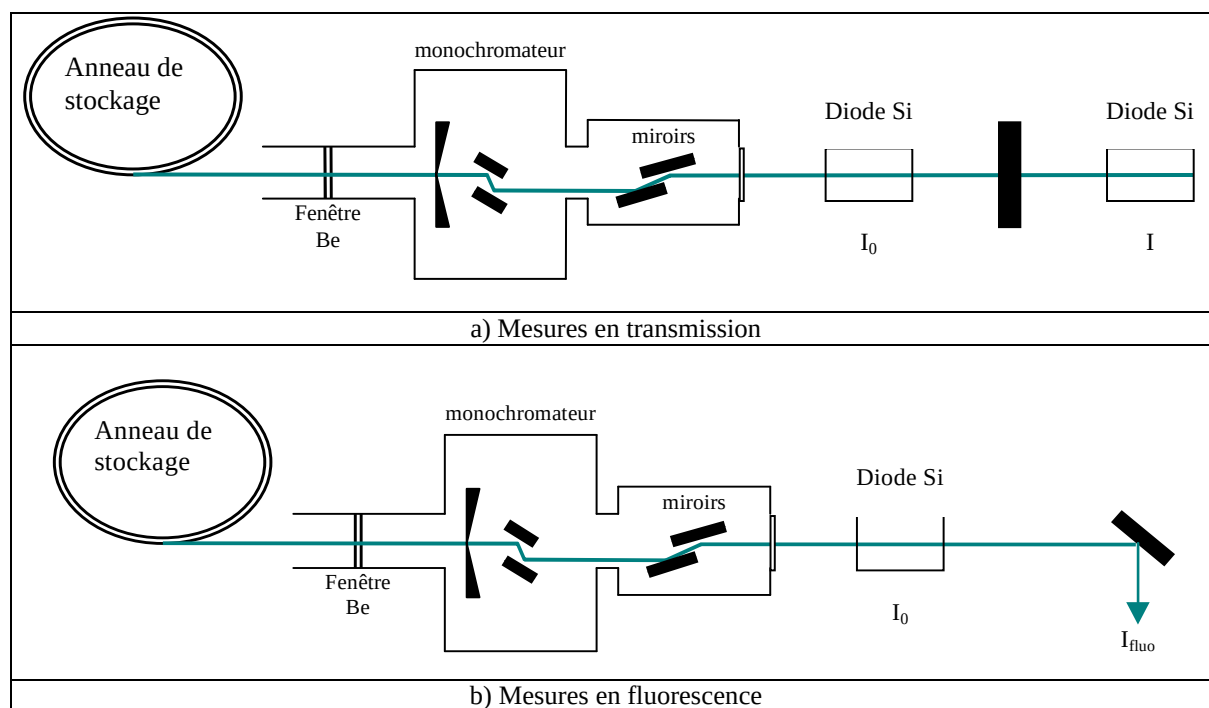


Figure II.20 : Montages expérimentaux de lignes d'absorption des rayons X en cas de mesures en transmission ou en fluorescence, d'après « Principes de la spectroscopie EXAFS J.L.Hazemann et O.Proux », site de l'ESRF ligne BM30b

9.3.1 Ligne ID24

Des expériences de SAX ont été réalisées sur ID24. Cette ligne de lumière utilise des optiques dispersives. Un faisceau polychromatique issu de deux onduleurs est diffracté par un cristal polychromatique; il est focalisé sur l'échantillon, en un faisceau de 50 μm de large sur 300 μm de haut. Un détecteur linéaire sensible à la position (Peltier-cooled CCD chip, couplée à un scintillateur) permet l'acquisition simultanée de tout le spectre avec une résolution en temps de l'ordre de la milliseconde, ce qui rend possible l'étude en temps réel de systèmes évolutifs.

Nos acquisitions ont été réalisées avec les conditions suivantes :

- détection en mode transmission
- domaine couvert: 7082eV à 7350 ± 15 eV
- résolution d'environ 0,7 eV à 7000 eV.

9.3.2 Ligne BM30b – FAME

Le montage optique de la ligne FAME est optimisé pour l'acquisition de spectres EXAFS en milieu très dilué. La ligne est positionnée sur un aimant de courbure, et les optiques mises en place ont pour objectif d'optimiser le flux de photons et la taille du faisceau au niveau de l'échantillon.

Le monochromateur utilisé est composé de deux cristaux Si (220). La résolution en énergie est proche de celle intrinsèque des cristaux, soit environ 0,4 eV. Le faisceau focalisé est de taille 280 μm *180 μm . Pour une acquisition optimale des spectres de SAX, un système de détection hautement sensible a été mis en place. Le signal transmis est mesuré par une diode ; et le signal de fluorescence est récupéré par un détecteur Canberra 30 éléments au germanium.

Les acquisitions sont réalisées sur un domaine en énergie allant de 6900 à 7850 eV, incluant les domaines XANES et EXAFS. Le pas en énergie est de :

- 5 eV avant pré-seuil [6900 eV à 7100 eV]
- 0,3 eV autour du seuil [de 7100 eV à 7160 eV]
- 1,5 eV après seuil à partir de 7160 keV avec une augmentation progressive du pas jusqu'à atteindre 5 eV à la fin du spectre.

Les expérimentations menées sur les lignes BM30b et ID24 visent à analyser des poudres de carboxylates de fer ; de plus, la combinaison de la SAX avec une cellule électrochimique a permis d'étudier des systèmes en pleine transformation avec une excellente résolution en temps dans le cas des expériences en mode dispersif sur ID24. La cellule est présentée dans le paragraphe suivant (§9.4.).

9.4 Cellule électrochimique couplée aux analyses par absorption des rayons X

Des expériences de SAX *in situ* en milieu liquide ont été réalisées sur les deux lignes synchrotron présentées précédemment.

L'imposition d'un potentiel est obtenue grâce au potentiostat Gamry PCI4/300 piloté par les logiciels DC105 et Gamry Framework. La cellule électrochimique a été dessinée puis réalisée expressément pour ces expériences *in situ*, conjointement avec le LCSM (Nancy), le LPS (CEA Saclay). Elle est représentée schématiquement figure II.21 et photographiée montée et démontée figures II.22 a), b), c).

La cellule est constituée d'un corps en PVC, une partie conductrice en laiton qui fixe l'électrode de travail sur le corps de la cellule, et un piston en PVC qui permet d'ajuster l'épaisseur d'électrolyte à environ 200 μm . L'électrode de travail est constituée d'une plaque de carbone vitreux au milieu de laquelle est fixée, à l'aide de laque d'argent, une pastille frittée constituée d'un mélange de poudre de graphite amorphe (Alfa Aesar, 0,4 à 12 μm , type 1) broyée finement avec le produit à étudier : de la poudre de fer (Alfa Aesar, poudre sphérique <10 μm , 99,5%) ou un carboxylate de fer synthétisé en laboratoire. L'électrode de référence au calomel saturé est délicatement introduite dans la cellule (on la voit verticale sur la photographie II.22.d)), la contre-électrode est un fil de platine. Le renouvellement de l'électrolyte est assuré par une pompe péristaltique.

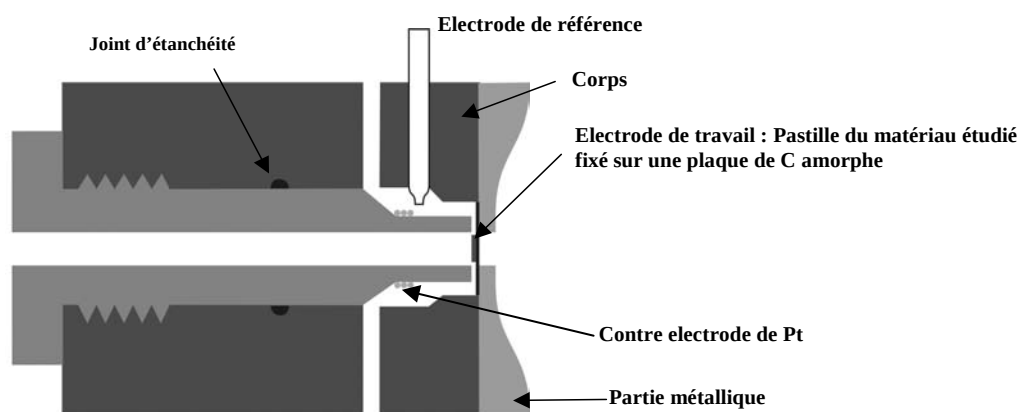


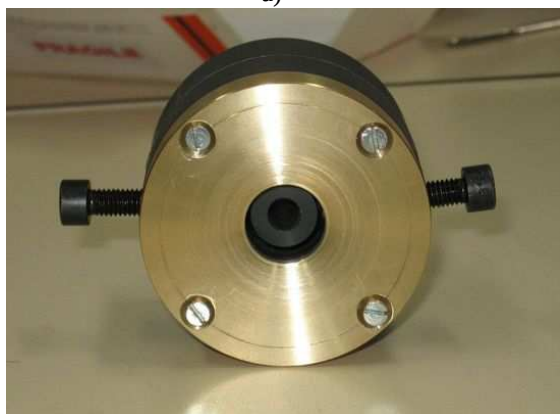
Figure II.21: Schéma de la cellule électrochimique utilisée sur les lignes de lumière ID24 et BM30 lors des mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X (© J. Monnier)



a)



b)



d)



Figure II.22 : Cellule électrochimique a) démontée, b) montée de profil, c) montée de face sans plaque de carbone, d) en fonctionnement sur la ligne ID 24

Chapitre III Les carboxylates de fer - Etude systématique

Des poudres standards de carboxylates de fer ont été synthétisées en laboratoire, afin de disposer de composés dont les paramètres de synthèse sont connus. Pour rappel, les synthèses sont faites en milieu aqueux, à partir de nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ et de carboxylate de sodium NaC_n , à pH 1,5, dans un rapport stœchiométrique C_n/Fe égal à 3. Le paramètre variable est la longueur de chaîne ; j'ai étudié les longueurs de chaîne « FeC_7 », « FeC_8 », « FeC_{10} », « FeC_{12} » et « FeC_{14} ».

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est de procéder à une caractérisation chimique et structurale de ces composés synthétiques, en suivant la méthodologie mise en place au chapitre II. Puis, les données recueillies (spectres Raman, infrarouge, d'absorption des rayons X, et diffractogrammes) serviront à identifier les couches formées sur le fer, par comparaison avec ces références.

1. Morphologie et analyse élémentaire : MEB-EDS

L'heptanoate de fer, le décanoate de fer et le laurate de fer synthétiques ont été observés en microscopie électronique à balayage (figures III.1, 2, 3). Les clichés montrent des agrégats de plaquettes de taille micrométrique. Cette forme de plaquettes, ou d'écailles, peut être due à une croissance préférentielle liée à la structure bidimensionnelle de ces composés, en raison de l'organisation des chaînes carbonées. C'est une forme classiquement prise par certains carboxylates métalliques, dont ceux de fer, de zinc et de plomb [Beucler-Bour 1993, Rocca 2000, Rocca 2004, Jacques 2005].

L'analyse par spectroscopie EDS confirme la présence de carbone en grande quantité, mais également de fer et d'oxygène.

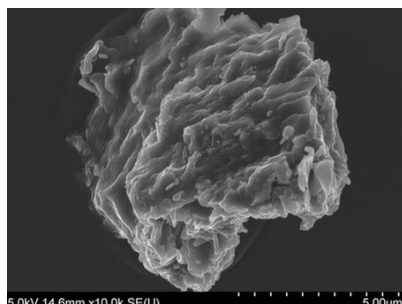


Figure III.1 : Image MEB de FeC₇

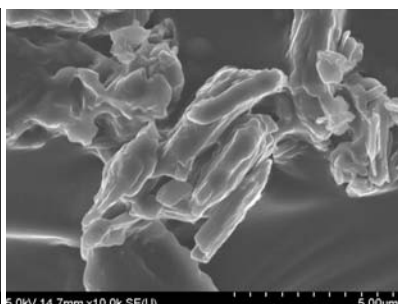


Figure III.2 : Image MEB de FeC₁₀

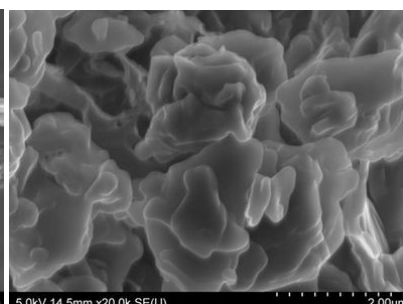


Figure III.3 : Image MEB de FeC₁₂

2. Analyse fonctionnelle : spectroscopies de vibration

Des techniques vibrationnelles ont été mises en œuvre sur les carboxylates de fer synthétiques, afin de réunir une base de spectres, qui seront utilisables par la suite pour l'identification des couches formées sur le fer lors des traitements.

2.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge des carboxylates de fer

Tous les carboxylates de fer synthétisés (FeC₇, FeC₈, FeC₁₀, FeC₁₂, FeC₁₄) ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption infrarouge (figure III.4).

Les bandes de vibration des fonctions CH_x et COO permettent clairement de vérifier la présence des anions carboxylates dans les composés FeC_n :

- Les deux bandes de la fonction carboxylate, qui apparaissent dans l'acide HC_n à 1385 cm⁻¹ et 1550 cm⁻¹, et correspondant respectivement à l'élongation symétrique et antisymétrique, sont déplacées vers les hautes fréquences dans les composés FeC_n. La

différence d'énergie entre les bandes symétrique ν_s et antisymétrique ν_a de la fonction COO permet d'identifier le type de coordination entre le métal et la fonction COO⁻ [Palacios 2004]. Dans notre cas, la valeur de cette différence est de 164 cm⁻¹ pour l'acide HC₁₀ et de 400 cm⁻¹ pour FeC₁₀, ce qui permet d'affirmer que l'atome de fer se trouve lié aux atomes d'oxygène du groupe COO dans une configuration de type bidentate (figure III.5 a). De plus, d'après certains auteurs la faible intensité du mode d'élongation antisymétrique ν_a par rapport au mode antisymétrique confirmerait la coordination bidentate [Palacios 2004].

- Les bandes d'absorption à 2850 cm⁻¹ et 2957 cm⁻¹ sont attribuées aux élongations symétriques et antisymétriques des groupes CH₂ et CH₃. Au fur et à mesure que la longueur de chaîne augmente, l'intensité de ces bandes augmentent par rapport à celle caractéristique de la fonction carboxylate (1574 et 1582 cm⁻¹), ce qui paraît prévisible puisque le nombre de liaisons C-H augmente par rapport au nombre de liaisons des groupements du carboxylate (figure III.4).

Les 5 petits pics visibles entre 1200 et 1330 cm⁻¹ sont également caractéristiques des groupes CH_x. Ils sont dus aux modes de balancement (« wagging » et « twisting-rocking ») des groupes -CH₂ couplés avec les vibrations du groupe carboxyle [Cotte 2005]. Leur nombre est fonction de la longueur de chaîne : 4 bandes dans le cas de FeC₇ et FeC₈, 5 pour FeC₁₀, 6 pour FeC₁₂ puis 7 dans le cas de FeC₁₄. Ce phénomène avait déjà été observé lors d'une étude en IR sur de l'acide palmitique (HC₁₆) et stéarique (HC₁₈) qui présentaient respectivement 7 et 8 bandes entre 1185 et 1310 cm⁻¹ [Robinet 2003], ainsi que dans le cas de l'étude IR de M. Cotte *et al.* sur les carboxylates de plomb. Le nombre de bandes relevées sur les spectres est de 7 pour le myristate de plomb, puis augmente pour Pb(C₁₆)₂ et Pb(C₁₈)₂ [Cotte 2005].

Trois autres types de bande d'absorption sont présents sur les spectres de la figure III.4 :

- les bandes larges de vibration des groupements OH sont visibles entre 3000 et 3700 cm⁻¹, et corrélées à la bande fine due la vibration de la molécule HOH. Ces bandes valident clairement la présence d'eau.,
- à 1385 cm⁻¹, on retrouve une bande caractéristique des ions nitrates, sans doute présents dans la structure.
- A basse fréquence, entre 400 et 700 cm⁻¹, les bandes d'absorption sont généralement attribuables aux liaisons métal-oxygène. Dans le cas de FeC₁₀, on observe plusieurs bandes caractéristiques de la présence du fer : 450-460 cm⁻¹, 480-490 cm⁻¹, 525, 586 et 680 cm⁻¹ (les deux dernières ne sont pas directement attribuées à la liaison Fe-O, mais au mode de déformation du groupe OCO, lié à cet atome) (figure III.5).

Enfin, il est important de noter que plusieurs bandes d'absorption sont attribuables à la présence d'acide carboxylique HC_n, sous forme de résidu :

- Le pic à 1760 cm⁻¹ est attribuable à l'élongation de la liaison C=O dans le dimère formé par deux acides « tête-bêche »,

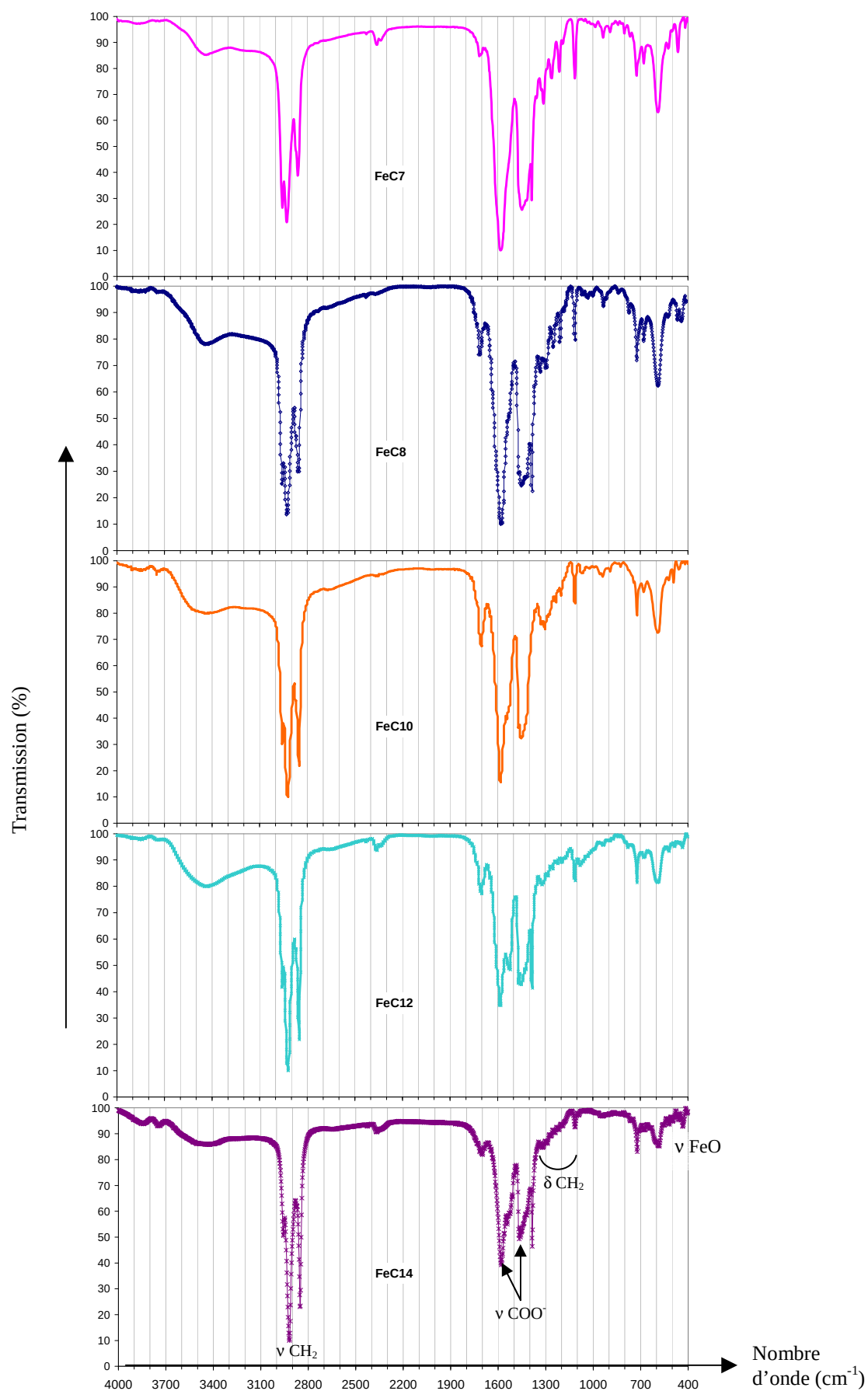


Figure III.4 : Spectres infrarouge acquis dans les mêmes conditions pour les carboxylates de fer de longueur de chaîne 7 à 14

- Entre 2500 et 3300 cm^{-1} , la bande très large et très faible de l'élongation $\nu_{\text{O-H}}$ de l'acide carboxylique sous forme dimère.

La présence de ces bandes montre qu'il subsiste un peu d'acide carboxylique non consommé dans le produit final, ce qui est probablement dû au pH initial très acide de la solution de nitrate de fer.

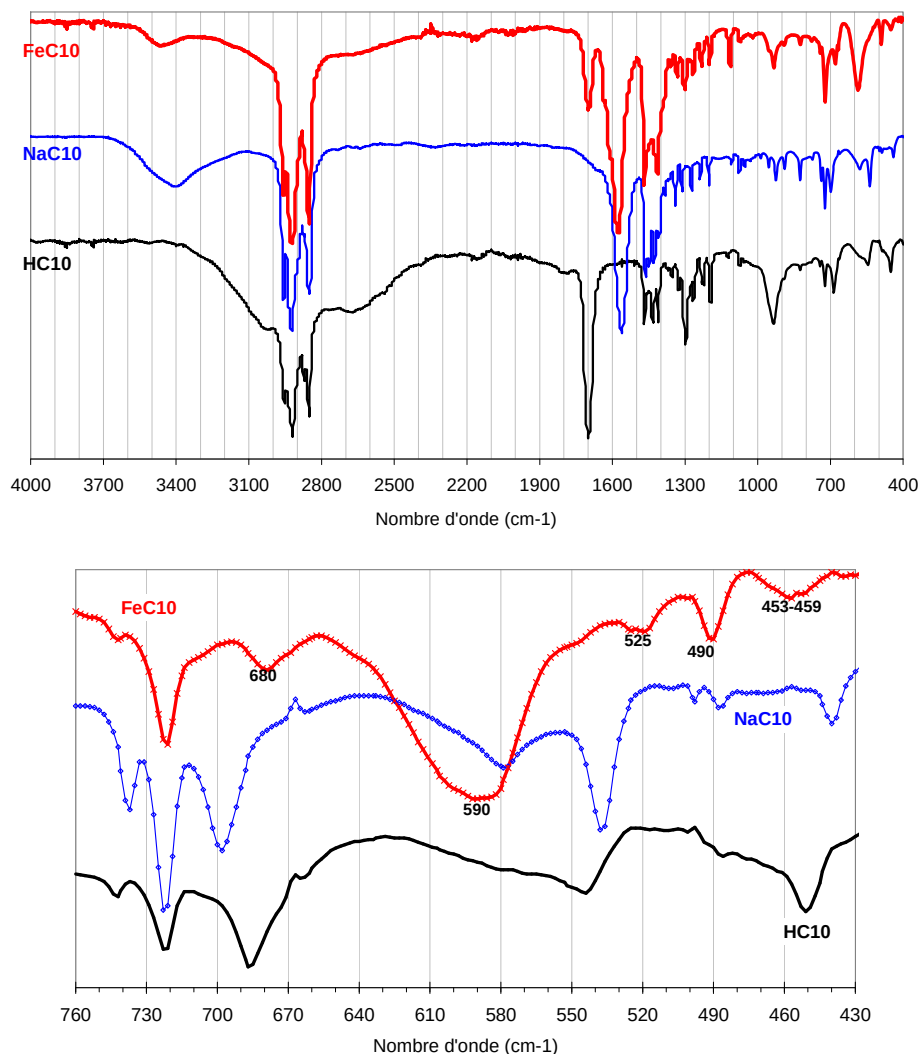


Figure III.5 : a) Spectres infrarouge acquis dans les mêmes conditions pour HC₁₀, NaC₁₀, FeC₁₀
b) Zoom sur les basses fréquences

Tous les pics d'absorption et leur attribution sont listés dans le tableau présenté en Annexe 3. Les fréquences sont données dans une gamme de valeurs qui inclut les pics relevés sur les 5 spectres IR.

2.2 Spectroscopie Raman

Les carboxylates de fer de longueurs de chaîne 7, 8, 10, 12 ont également été caractérisés par spectroscopie Raman. Les spectres sont présentés figure III.6. La comparaison des spectres montre qu'ils ne présentent pas de différences importantes, seulement quelques variations d'intensité ou de longueur d'onde en fonction de la longueur de chaîne.

Le peu de bibliographie [Johnson 1981] sur l'application de la spectroscopie Raman à ce genre de composés empêche l'attribution complète des pics observés.

Cependant, il est possible de déterminer que les contributions des liaisons C-H apparaissent très fortement dans le massif de bandes entre 2890 et 2965 cm^{-1} (mode élongation, ν), mais également entre 1300 et 1450 cm^{-1} (mode de déformation, δ). Les liaisons Fe-O sont plutôt visibles en-dessous de 350 cm^{-1} : les 4 premiers pics peuvent leur être attribués. Il s'agit d'une part des liaisons Fe-O du plan Fe_3O , d'autre part des liaisons Fe-O des plans carrés (FeO_4) des octaèdres. La bande associée aux nitrates est visible vers 1070 cm^{-1} mais ce pic présente également les contributions des modes π du groupe (COO) ; et ν et δ des liaisons (C-C).

Le tableau présentant l'attribution des différentes bandes est en Annexe 3.

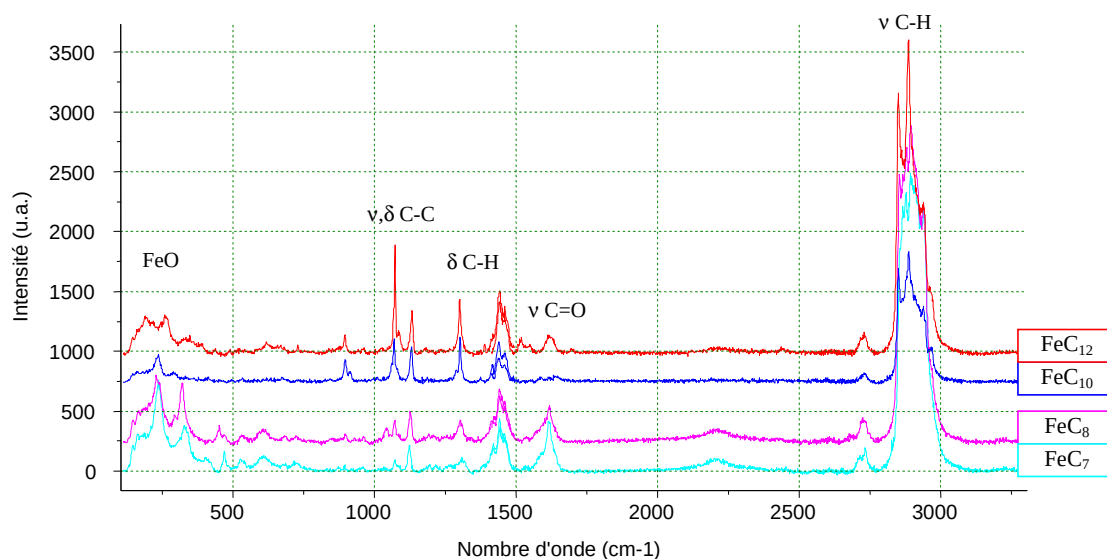


Figure III.6 : Spectres Raman de carboxylates de fer de différentes longueurs de chaîne (filtre D2, acquisition de 300s, laser vert 532nm)

2.3 Bilan

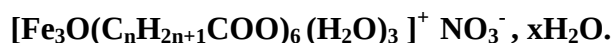
En conclusion, l'attribution des bandes et des pics infrarouge ou Raman aux différents groupes prouve :

- la présence de chaînes carbonées saturées, de fonctions carboxylate COO, d'ions nitrate, et de molécules d'eau

- la liaison des atomes d'oxygène des groupes carboxylate aux atomes de fer dans une configuration bidentate.

Ces travaux montrent aussi la présence d'un peu d'acide carboxylique n'ayant pas réagi.

Selon les différents auteurs ayant travaillé sur l'organisation de carboxylates de fer synthétisés en présence de nitrate [Johnson 1981, Nakamoto 1998, François 2005], ces composés auraient pour formule :



Les spectres infrarouge et Raman acquis sur des carboxylates de fer linéaires saturés serviront notamment par la suite de référence pour la caractérisation des couches formées (cf. chapitre IV).

3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique des trois composés FeC_7 , FeC_{10} et FeC_{14} présentée sur les figures III.7 et III.8 met en évidence une décomposition thermique en multiples étapes.

A 100°C, la perte de masse correspondant à l'eau est au plus de 1,35% dans le cas de l'heptanoate de fer, de 0,03% pour FeC_{10} et 0,92% pour FeC_{14} . Ces premiers pourcents de perte de masse correspondent au départ de molécules d'eau adsorbée en surface des cristaux. Les calculs suivants prennent en compte, comme masse initiale, la masse à 100°C.

La figure III.7 indique qu'au-delà de 160°C, l'heptanoate de fer se décompose en 4 étapes peu marquées. La perte de masse totale après 450°C correspond à la décomposition totale de l'heptanoate de fer; elle est de 76,55 %.

La décomposition du décanoate de fer se fait en 5 étapes bien marquées. Entre le début de la 1^{ère} étape, après évaporation de l'eau, et la fin de la 5^{ème} étape, la perte de masse est de 80,9%. Enfin, la décomposition du myristate de fer se fait en 6 étapes. Entre le début de la 1^{ère} étape et la fin de la 5^{ème} étape, la perte de masse est de 84,29 %. Les températures correspondant à ces pertes de masse sont regroupées dans le tableau III.1.

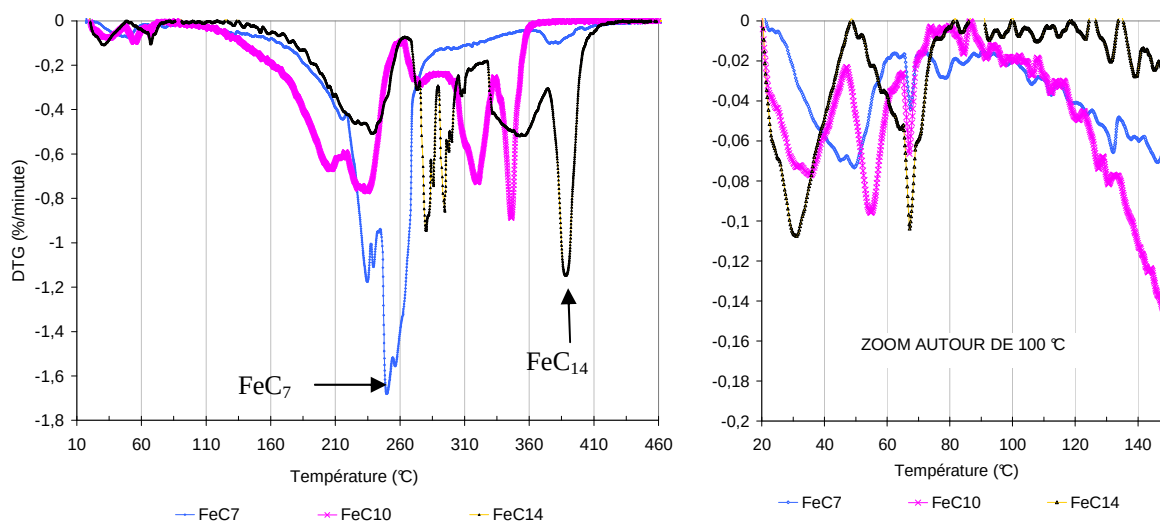


Figure III.7 : Thermogrammes des heptanoate, décanoate et myristate de fer : traitement du signal ATG

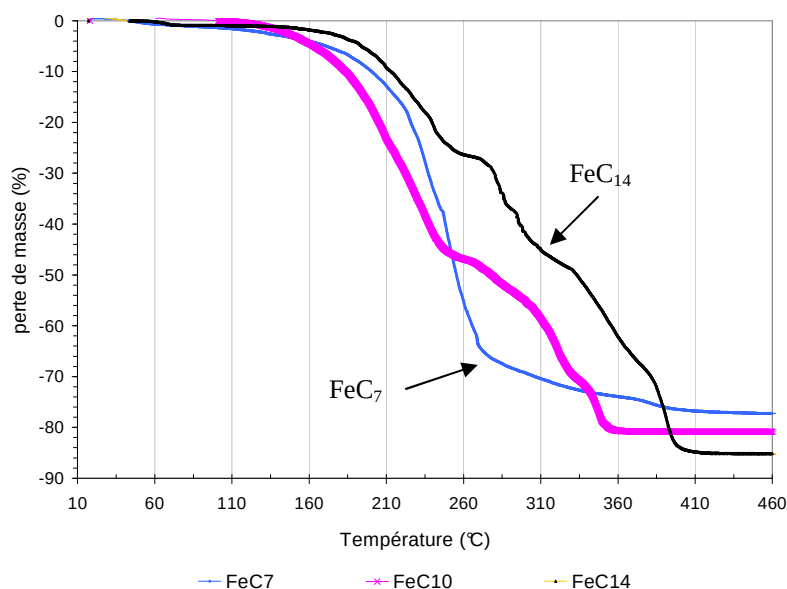


Figure III.8 : Thermogrammes des heptanoate, décanoate et myristate de fer : perte de masse

heptanoate de fer	210-220 °C	230-241°C		245°C-267°C		372-397°C
décanoate de fer	175-219°C	219-240°C	270-286°C	300-330°C	334-353°C	
myristate de fer	194-225°C	270-290°C	290- 302°C	305-310°C	330-373°C	376-418°C

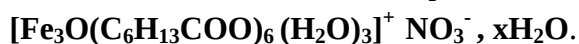
Tableau III.1 : Intervalles de température encadrant les pics dérivées du signal ATG

Les résidus obtenus à 500°C ont été analysés par DRX, ils sont essentiellement constitués d'hématite. Dans le cas de FeC₁₄, une trace de magnétite a été observée. Ces résultats corroborent les différentes études menées sur le comportement thermique de

composés similaires (carboxylates de fer III) [Garg 1995, Randhawa 1997a, Randhawa 1997b].

Exemple de calcul sur l'heptanoate de fer

Selon plusieurs auteurs [Johnson 1981, Nakamoto 1998, François 2005], FeC_7 synthétisé à base de nitrate de fer aurait pour formule :



La masse molaire de cette molécule est 1074 g.mol^{-1} si $x = 0$. Les calculs sont faits à partir de cette hypothèse.

La perte de masse expérimentale à 450°C est de 76,55 %. La diffraction des rayons X montre que le résidu est composé d'hématite Fe_2O_3 de masse molaire 160 g.mol^{-1} . Si l'on considère l'hypothèse structurale, on aurait : $2 \text{ Fe}_3\text{O}_{19}\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{N} \rightarrow 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. La masse perdue, calculée par mole, correspond à 77,65 % de la masse initiale, soit à peine plus que les 76,55 % expérimentaux.

Le nombre de moles de fer est conservé : dans le composé de départ, on a $5,28 \times 10^{-5}$ moles de fer, et dans le composé final, on en trouve $5,2 \times 10^{-5}$ moles.

Résultats de l'ATG-ATD sur les trois composés

Les mêmes calculs sont faits sur le décanoate de fer, de formule $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-$, de masse molaire 1326 g.mol^{-1} , puis le myristate de fer de formule $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-$ et de masse molaire 1662 g.mol^{-1} . Ils sont résumés dans le tableau III.2.

Composé	Hypothèse structurale	m_{initiale} (mg) FeC_n	n_{initial} (mol) FeC_n	$n_{\text{i}}(\text{Fe})$ (mol)	m_{finale} (mg) Fe_2O_3	n_{final} (mol)	$n_{\text{f}}(\text{Fe})$ (mol)	Perte de masse exp. (%)	Perte de masse calc. (%)
FeC_7	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-$	19,05	$1,76 \times 10^{-5}$	$5,28 \times 10^{-5}$	4,16	$2,6 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	76,55	77,65
FeC_{10}	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-$	12,2	$9,2 \times 10^{-6}$	$2,76 \times 10^{-5}$	2,13	$1,33 \times 10^{-5}$	$2,66 \times 10^{-5}$	81,1	81,9
FeC_{14}	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-$	12,48	$7,5 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-5}$	1,73	$1,08 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-5}$	84,29	85,56

Tableau III.2 : Détails des calculs de perte de masse en fonction de l'hypothèse structurale – valeurs de masse initiale et de perte de masse données à partir de 100°C

L'accord entre les pertes de masses expérimentales et celles calculées avec la formule supposée permet de confirmer le rapport stœchiométrique Fe/C_n . En effet, la synthèse en milieu aqueux aboutit bien à deux anions carboxylates pour un cation Fe^{3+} .

En ce qui concerne le nombre de molécules d'eau de cristallisation, il est possible de les évaluer en supposant que la différence entre les masses molaires expérimentales et théoriques est attribuable aux molécules d'eau. Ce calcul permet d'attribuer 1,4 molécules d'eau de cristallisation à FeC_7 , 2,7 pour FeC_{10} et 4 à FeC_{14} ; dans la limite de cette technique ATG.

La formule : $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{COO})_6 (\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^- \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est donc tout à fait validée au vu des résultats obtenus par ATG.

4. Analyse de l'agrégat fer-oxygène par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

Les carboxylates de fer FeC_n avec $n = 7, 8, 10, 12$ et 14 ont été étudiés par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer, dans des conditions identiques. Les spectres normalisés sont présentés figure III.9. Ils présentent les mêmes caractéristiques en ce qui concerne la position et la forme du prépic (figure III.10), la position du seuil, et la forme des oscillations EXAFS.

4.1 XANES au seuil du fer

La valeur du seuil, mesurée sur le pic principal de la dérivée première du spectre, est située à $7126,0 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$, soit 14 eV environ au-dessus du seuil du fer 0. Les spectres présentent une raie blanche intense avec un pic à 7135 eV .

Une structure particulière au niveau du préseuil (le « prépic ») est visible sous la forme de deux épaulements de positions centrées à 7114 eV et 7115 eV . Les prépics des composés FeC_n ont été extraits à partir de la méthode de traitement des spectres XANES présentée au chapitre II (figure III.11). Pour ce faire la contribution $1s \rightarrow 4p$ est soustraite à l'aide d'un ensemble de lorentziennes. Le prépic peut être déconvolué par des fonctions de type pseudo-Voigt avec 3 contributions. Les deux contributions principales sont situées en moyenne à $7113,5 \text{ eV}$ et 7115 eV . La contribution située au dessus de 7115 eV a une forme légèrement différente, sa taille est légèrement plus large comparée aux autres liées aux transitions $1s \rightarrow 3d/4p$: elle converge vers une contribution "quasi-gaussienne" au lieu de "pseudo-Voigt". Ce type de contribution résulte de processus autres que les transitions $1s \rightarrow 3d$, en faisant probablement intervenir des seconds voisins (diffusion multiple Fe-O-Fe). Elle est donc exclue du calcul de l'aire totale des contributions et du centroïde. Ce dernier correspond à la position moyenne des différentes contributions au prépic, pondérée par leurs intensités respectives. Le calcul de ces paramètres est essentiel pour déterminer la géométrie du site de l'atome sondé.

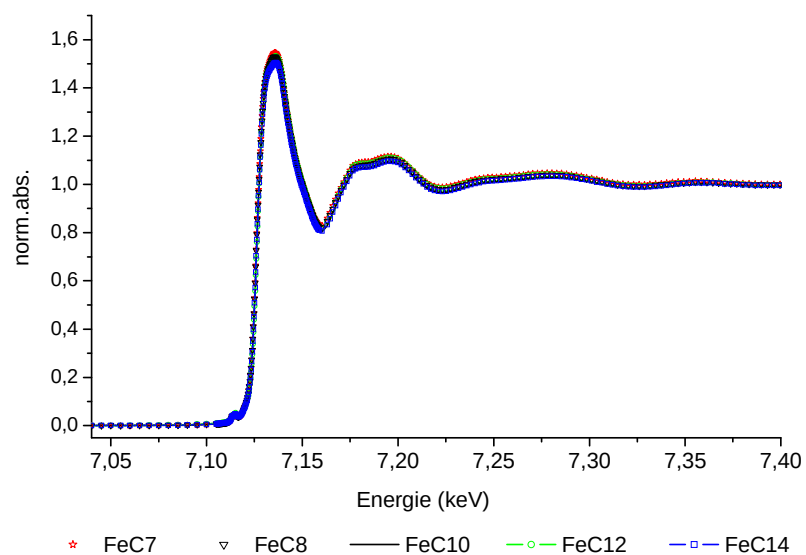


Figure III.9 : Comparaison des spectres normalisés des carboxylates de fer au seuil K du fer pour différentes longueurs de chaîne

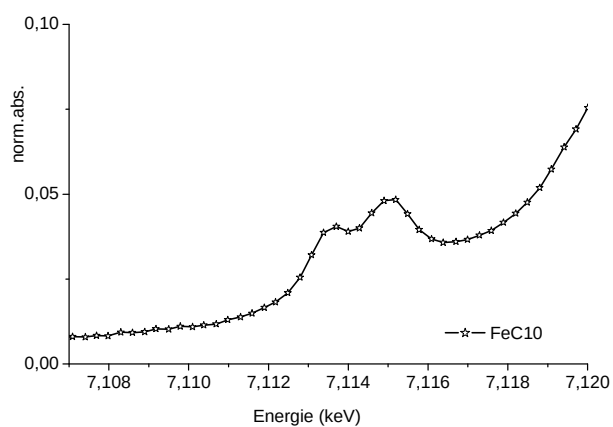


Figure III.10 : Zoom sur le prépic de FeC₁₀

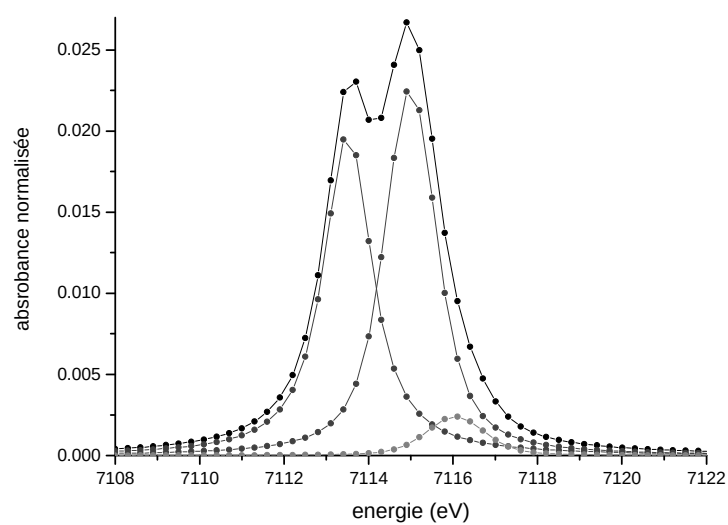


Figure III.11 : Prépic extrait de FeC₁₀ et ses contributions

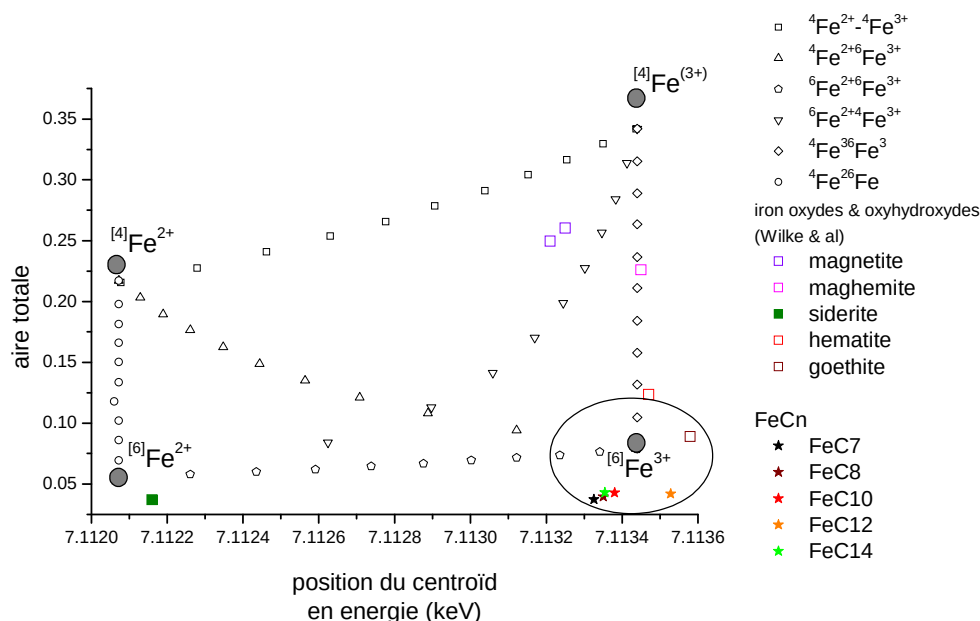


Figure III.12 : Le variogramme de Wilke *et al.*, d'après M. Wilke *et al.*, Chemical Geology 220 (2005) 143-161

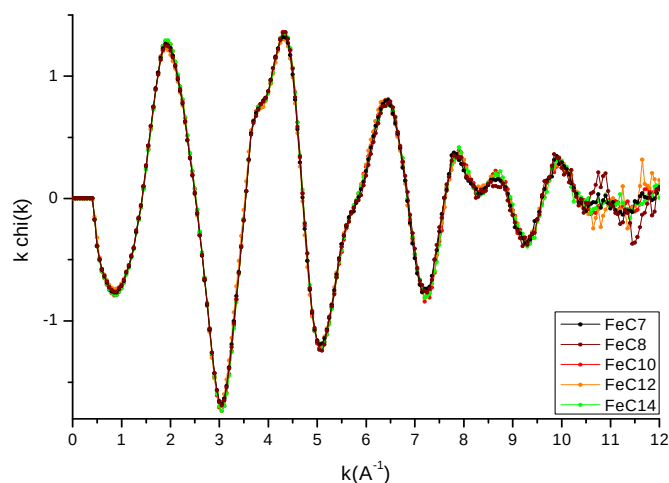
Les résultats sont comparés aux études antérieures réalisées sur des oxydes et oxyhydroxydes de fer [Wilke 2001, Farges 2004], dont la représentation graphique des aires et positions des centroïds est visible sur le variogramme (figure III.12). Selon ces résultats, le centroïd est situé en moyenne à 7,1134 keV pour des composés de degré d'oxydation +III.

Pour les composés FeC₇ à FeC₁₄, les valeurs prises par le centroïd et l'aire totale sont en moyenne de 7,1134 keV et 0,0408. Ceci correspond effectivement à un atome de Fer au degré d'oxydation III en environnement octaédrique.

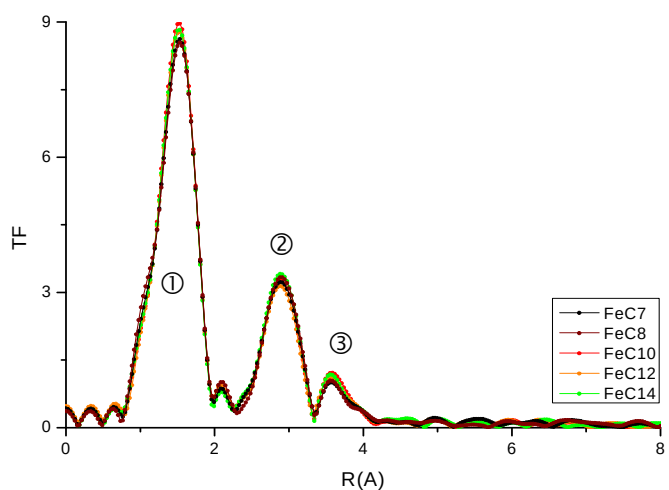
4.2 EXAFS au seuil K du fer

Le signal EXAFS extrait est représenté sur la figure III.13.a. Il est le même quelle que soit la longueur de chaîne du composé. Les transformées de Fourier (TF) des signaux EXAFS, obtenues selon la méthode de traitement des spectres présentée au chapitre II, donnent les fonctions de distributions radiales autour de l'atome « absorbeur », qui est l'atome de fer dans le cas présent. Ces TF sont identiques pour toutes les longueurs de chaîne (figure III.13.b). Cela signifie que l'environnement du fer est identique dans tous les composés FeC_n étudiés.

Elles consistent principalement en 3 pics principaux d'intensité variable numérotés de 1 à 3, correspondant aux différentes sphères de coordination autour du fer. Ces pics donnent les distances auxquelles sont situés les premiers voisins. Sur la figure III.13.b, les distances ne sont pas corrigées de la phase : il faut prendre en compte un déphasage d'environ 0,35 Å pour retrouver leur position réelle.



a)



b)

Figure III.13: a) Oscillations EXAFS des carboxylates de fer extraites sous Athena;
b) Transformée de Fourier du signal EXAFS des carboxylates de fer

Les transformées de Fourier du EXAFS peuvent être interprétées à l'aide de la structure de l'heptanoate de fer proposée par M. François *et al.* [François 2005], synthétisé en milieu acide heptanoïque pur.

Pour cela, l'agrégat fer-oxygène composant la structure a été représenté sur la figure III.14. Les distances calculées à partir de cette structure sont indiquées dans le tableau III.3. Selon ce modèle, trois atomes de fer (Fe_1 , Fe_2 , Fe_3) sont disposés selon trois sites cristallographiques distincts. Ces trois atomes sont localisés dans des octaèdres composés de six atomes d'oxygène. Ces mêmes octaèdres sont liés par leurs sommets.

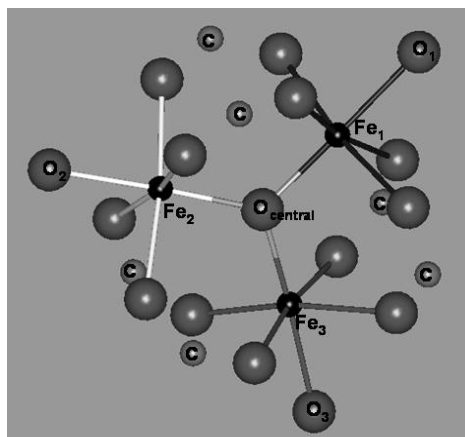


Figure III.14 : Schéma des agrégats autour des trois atomes de fer

Plusieurs groupes de premiers voisins du fer peuvent être identifiés et attribués à la TF:

- Les trois distances entre les atomes de fer et l'oxygène central sont les plus courtes, à environ 1,88 à 1,89 Å.
- Les autres distances fer-oxygène correspondent aux atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau (O1, O2, O3), ainsi qu'aux 12 autres (4 atomes d'oxygène par atome de fer) liés aux chaînes carbonées du carboxylate. Le nombre et la distribution des valeurs des distances Fe-O (de l'ordre de 1,88 Å à 2,07 Å) expliquent la forte intensité du pic ① et sa largeur. Il faut noter que ces valeurs sont très proches de celles relevées pour des systèmes équivalents dans lesquels le Fe est organisé sous la forme d'un complexe trinucéaire [Nakamoto 1998, Turte 2002, Sanselme 2004, François 2005].
- Les distances Fer-Fer sont de l'ordre de 3,25 Å et sont à l'origine du pic ②. Il existe une certaine distribution dans les valeurs des distances Fe-Fe puisque les trois atomes de fer ne forment pas un triangle équilatéral, de sorte que ces dernières peuvent varier entre 3,25 Å et 3,28 Å, ce qui explique également la largeur de ce pic ②.
- Enfin, le pic ③ fait appel à des distances de l'ordre de 4 Å. D'après la structure, ces valeurs peuvent être attribuées à des distances entre le fer et des oxygène d'un deuxième octaèdre, entre le fer et des oxygène des groupements nitrates et enfin à des distances Fe-C.

Distances (Å)	Site Fe1	Site Fe2	Site Fe3	
Fe-O	1.88593	1.898	1.88139	O central
	1.98914	1.99385	2.00526	Autres O (O1, O2, O3 et chaînes carbonées)
	2.00524	2.00089	2.01056	
	2.01695	2.00415	2.01177	
	2.06279	2.04912	2.04762	
Fe-Fe	2.06891	2.05852	2.0653	
	3.25649	3.27645	3.25649	
	3.27969	3.27969	3.27645	

Tableau III.3 : Distances calculées à partir du modèle de M. François [François 2005]

4.3 Conclusion des mesures de SAX au seuil d'absorption du fer

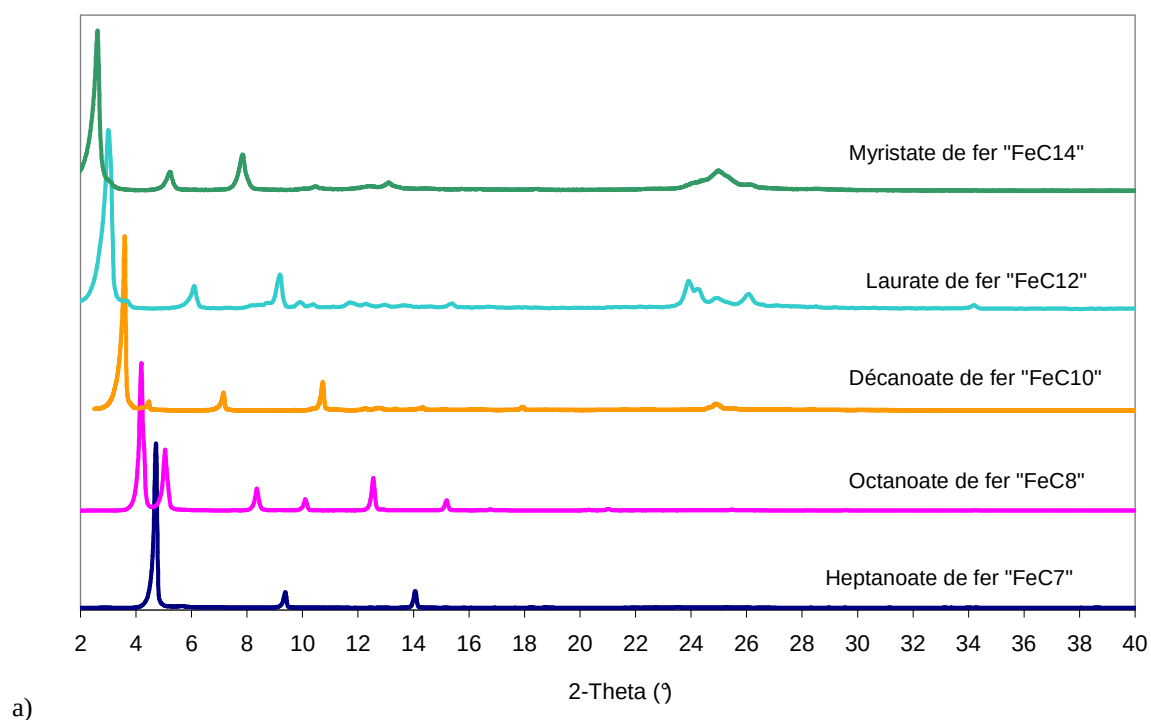
L'exploitation des spectres dans le domaine XANES a permis de confirmer le degré d'oxydation +III du fer et un environnement octaédrique.

L'étude du signal EXAFS a permis de montrer que la structure de l'agrégat fer-oxygène des composés FeC_n à longue chaîne carbonée, synthétisés dans l'eau, est très comparable à celle donnée dans la structure proposée par M.Francois. L'organisation des atomes à courte distance autour du fer semble être la même quelle que soit la longueur de chaîne.

5. Organisation des chaînes carbonées : diffraction de rayons X

Une étude radiocristallographique sur poudre a été menée pour les différents carboxylates de fer FeC_n avec $n = 7, 8, 10, 12, 14$.

Comme pour les composés à base de zinc présentés au chapitre I, les diffractogrammes de tous les carboxylates de fer synthétisés se caractérisent par la présence à bas angles (inférieur à 18°) de trois pics de diffraction de forte intensité (figure III.15 a et b). Des pics de diffraction supplémentaires, marqués d'une étoile sur la figure, sont visibles : ces pics sont attribuables à l'acide carboxylique en excès qui n'a pas réagi lors de la synthèse du carboxylate de fer correspondant.



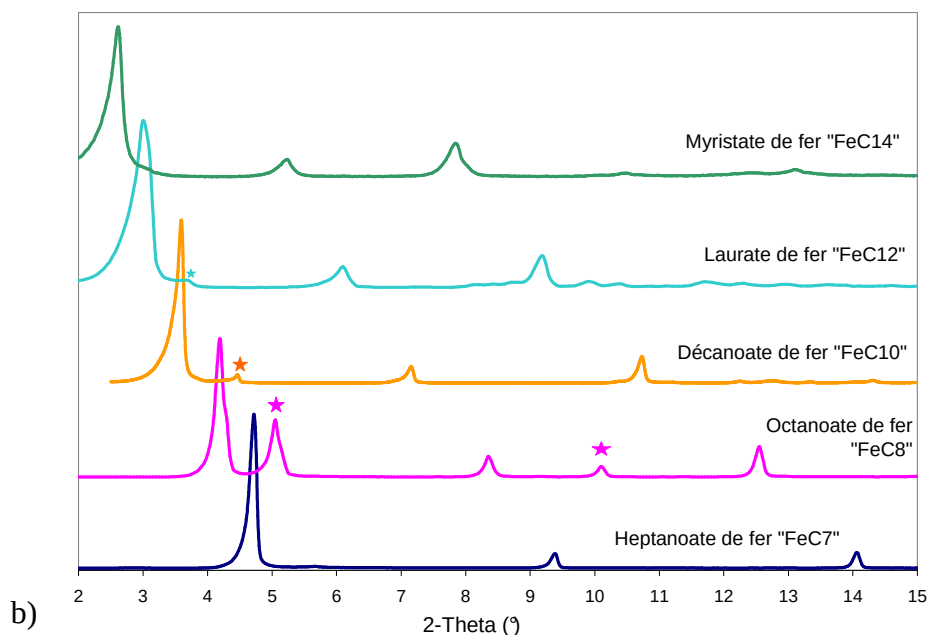


Figure III.15 : a) Allure générale des diffractogrammes des carboxylates de fer, 17b) Zoom sur les 3 premiers pics

Le tableau III.4 répertorie les positions angulaires des trois premiers pics pour les différents carboxylates de fer étudiés. Ils correspondent respectivement aux plans réticulaires (001), (002) et (003) des structures lamellaires des carboxylates de fer, dont les chaînes aliphatiques sont orientées dans la direction de l'axe c.

En fonction de la longueur de la chaîne carbonée, la figure III.16 montre que, pour chaque famille de plans, on observe une évolution linéaire en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne.

nombre de carbones	raie (001)		raie (002)		raie (003)	
	2theta (°)	d _{hkl} (Å)	2theta (°)	d _{hkl} (Å)	2theta (°)	d _{hkl} (Å)
7	4,705	21,79	9,378	10,94	14,083	7,3
8	4,182	24,52	8,36	12,27	12,53	8,19
10	3,633	28,22	7,292	14,07	10,93	9,39
12	3,031	33,81	6,066	16,9	9,12	11,25
14	2,594	39,51	5,212	19,67	7,827	13,1

Tableau III.4 : Valeurs des distances interréticulaires mesurées déterminées expérimentalement des raies (001) (erreur sur d comprise entre 0,0013 Å et 0,046 Å)

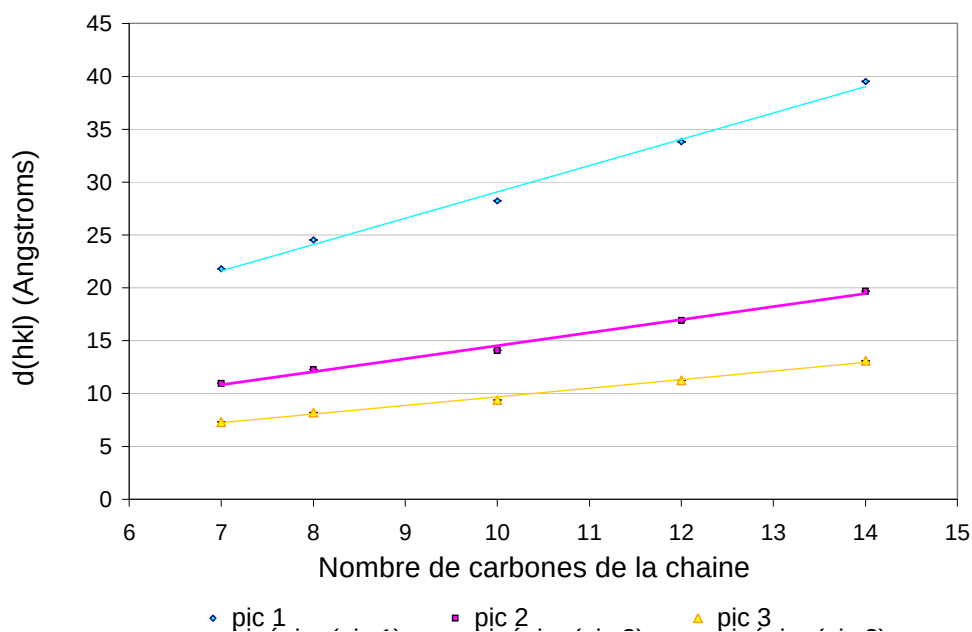


Figure III.16 : Variation de la distance d_{hkl} en fonction de la longueur de la chaîne carbonée

L'organisation des chaînes carbonées les unes par rapport aux autres peut se déduire de la différence entre les d_{hkl} des différents composés. Ainsi de l'heptanoate à l'octanoate de fer, il y a une liaison C-C supplémentaire par chaîne carbonée. Dans notre cas, la distance interréticulaire 001 augmente de 2,73 Å, distance correspondant à l'ajout de 2 groupes méthylène supplémentaires (avec un angle de 109° entre les liaisons et une distance C-C de 1,54 Å). Les chaînes carbonées sont donc organisées « tête-bêche » ou en bi-couche, au lieu d'une organisation imbriquées en mono-couche, comme représentée sur la figure III.18.

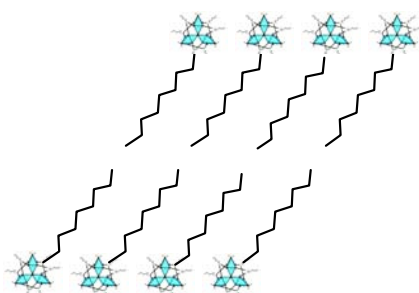


Figure III.17 : Schéma de l'organisation des chaînes carbonées autour des clusters dans le composé lamellaire

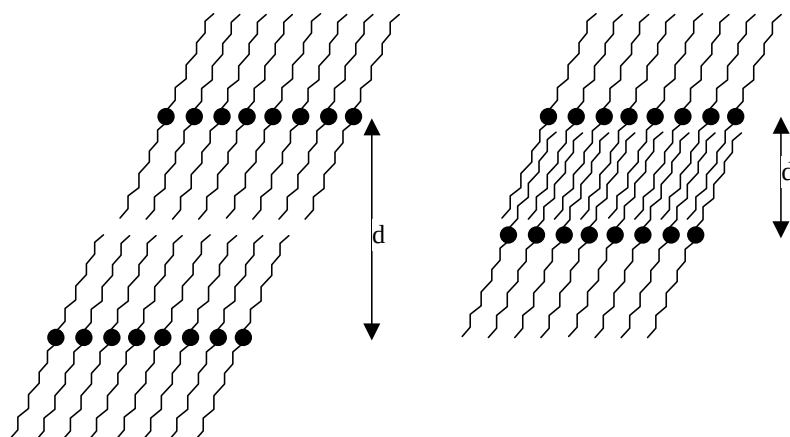


Figure III.18 : Représentation schématique d'une structure bi-couche (à gauche) et mono-couche (à droite) d'après Nakamoto 1998 (les ronds noirs représentent les agrégats trinucléaires)

On constate toutefois certaines différences entre les valeurs des distances interfeuillettes relevées pour l'heptanoate de fer synthétisé dans le cadre de ce travail (diffractogramme présenté figure III.19), et celles calculées pour l'heptanoate de fer dans l'étude menée par François *et al.* La comparaison montre que la distance interfeuillettes passe de la valeur théorique 17,9Å dans le cas de la synthèse anhydre de François *et al.*, à une valeur de 22,2Å dans le cas de notre synthèse (tableau III.5).

Ce résultat tend à montrer que la structure de ces composés est très liée au mode de synthèse utilisé. Si la structure du cluster trinucléaire a pu être confirmée, il semble que l'organisation des chaînes carbonées par rapport au plan contenant les agrégats trinucléaires puisse varier avec le mode de synthèse et notamment la teneur en eau. La détermination complète de la structure des carboxylates de fer nécessitera donc de mener une étude soit sur monocristal soit sur poudre, par affinement Rietveld d'un diffractogramme de poudre bien résolu.

		Heptanoate de fer de référence [François 2005]	Heptanoate de fer de notre étude
Paramètres de la maille triclinique	a=	11,1393 Å	n.a.
	b=	14,2757 Å	
	c=	18,2088 Å	
	α =	80,607°	
	β =	84,175°	
	γ =	83,464°	
plan (hkl)	0 0 1	$d_{001} = 17,900 \text{ Å}$	$d_{001} = 22,17 \text{ Å} ; 2\theta = 4,625^\circ$
	0 0 2	$d_{002} = 8,950 \text{ Å}$	$d_{002} = 11,05 \text{ Å} ; 2\theta = 9,285^\circ$
	0 0 3	$d_{003} = 5,966 \text{ Å}$	$d_{003} = 7,355 \text{ Å} ; 2\theta = 13,97^\circ$

Tableau III.5 : Calculs des dhkl théoriques de l'heptanoate de fer

Ces affinements n'ont pas pu être réalisés dans le cadre de ce travail, compte tenu de la qualité des diffractogrammes obtenus. Des études par diffraction des rayons X sur la ligne D2am à l'ESRF ont également été effectuées, mais des problèmes de transformation du composé sous faisceau ont empêché d'obtenir des données exploitables.

6. Conclusion

Composition chimique

L'étude par ATG-ATD confirme que la composition chimique donnée par cette organisation est très proche de la composition de nos composés. Si la présence des 3 molécules d'eau « de structure » ne fait pas de doute, le doute reste quant au nombre de molécules d'eau de cristallisation présentes dans nos structures. Dans cette étude, l'ATG-ATD montre qu'il est possible que les structures contiennent une à quatre molécules d'eau de cristallisation.

Organisation locale de l'agrégat fer-oxygène

Rappelons que l'hypothèse formulée sur l'organisation du carboxylate de fer est une structure oxo-centrée, trinuécléaire, avec un fer III en environnement octaédrique, semblable aux carboxylates de fer à plus ou moins courte chaîne décrits dans la littérature [Johnson 1881, Kapoor 1988, Nakamoto 1990, Popescu 1996, Nakamoto 1998, Turte 2002, Pandey 2003, François 2005].

Les spectres de spectroscopie infrarouge et Raman réalisés sur ces composés confirment que les produits synthétisés sont des carboxylates métalliques linéaires saturés, bidentate. Le XANES indique que ces produits contiennent du fer trivalent, en environnement octaédrique. L'EXAFS donne les distances de groupes de premiers voisins du fer : les deux premières sphères de coordination, autour de 1,9 à 2,1 Å, sont composées des 6 oxygène de l'octaèdre, dont les 4 atomes d'oxygène des chaînes du carboxylate, ligand bidentate chélatant pour le fer. La sphère de coordination à 3,35 Å correspond aux distances Fe-Fe dans le cluster Fe₃O.

La comparaison, via ces techniques, des carboxylates de fer de différents longueurs de chaîne, montre que l'organisation locale est la même pour les chaînes de 7, 8, 10, 12 et 14 carbones.

Le recoupement des résultats donnés par les différentes techniques confirme que les carboxylates de fer, depuis l'heptanoate jusqu'au myristate, s'organisent autour d'un agrégat à 3 atomes de fer, situés au centre de 3 octaèdres d'oxygène, les oxygène des plans carrés étant liés à une chaîne carbonée comme présenté sur la figure III.20.

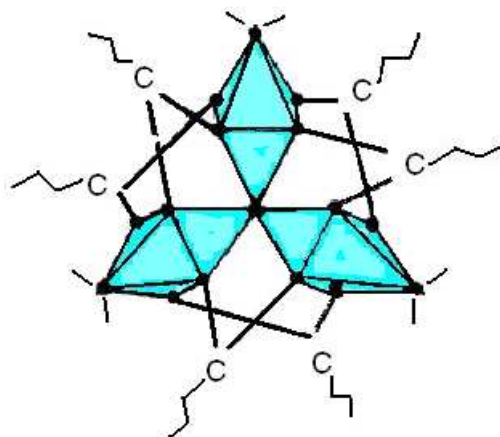


Figure III.20: Représentation schématique de la structure du cluster avec les 3 octaèdres d'oxygène

Structure cristalline

Les similitudes entre les diffractogrammes des carboxylates de fer, et ceux obtenus dans la littérature sur divers carboxylates métalliques, montrent que l'ordre à longue distance est le même. Les plans qui diffractent le plus sont les (00 l). La DRX permet de conclure que les carboxylates s'organisent en structure double-couche, formant des « feuillets » dans lesquels les atomes lourds (fer) sont alignés sur un même plan et dans lesquels les chaînes carbonées ne s'interpénètrent pas. La distance interfeuille est due à l'alignement de deux chaînes carbonées plus l'espace de Van der Waals. Elle est cependant inférieure à la longueur des chaînes, car ces dernières sont inclinées par rapport au plan métallique.

Chapitre IV Etude de l'effet inhibiteur de solutions à base d'acide carboxylique sur du fer sain

La première partie des travaux présentés dans ce chapitre concerne la mise en œuvre de solutions inhibitrices sur des surfaces de fer sain, exemptes de produits de corrosion.

Après une étude préliminaire ayant pour but de comparer les performances inhibitrices de solutions de différents carboxylates de sodium linéaires, le composé présentant le meilleur compromis entre pouvoir inhibiteur, facilité de mise en œuvre et coût, est étudié en détail. Les propriétés inhibitrices de ces solutions légèrement basiques sont caractérisées en fonction de la concentration en inhibiteur et du temps d'immersion, par électrochimie en mode stationnaire, puis spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Dans ces conditions basiques à pH 8, la couche formée à la surface du métal, sur laquelle l'inhibiteur est appliqué, est ensuite caractérisée par diverses techniques microscopiques et spectroscopiques.

Dans un second temps, les solutions de carboxylation, en milieu acide, ont été mises au point à deux pH différents.

Pour chaque type de traitement, les couches ont été caractérisées et des échantillons traités sont soumis à des tests de vieillissement naturel et artificiel.

1. Traitements en milieu basique : décanoate de sodium

1.1 *Etude électrochimie de l'effet inhibiteur du décanoate de sodium*

1.1.1 Contexte

Des études préliminaires sur les performances des carboxylates de sodium NaC_n (avec $7 \leq n \leq 11$), pour l'inhibition de la corrosion du fer, ont montré que l'addition d'une solution de concentration de 0,005 M en NaC_n à un milieu corrosif (eau ASTM) permet de diminuer fortement la densité de courant de corrosion, et conduit à une augmentation du potentiel de corrosion (-0,8V à 0,2V) (figure IV.1).

Parmi toutes les solutions étudiées, seule celle à base de décanoate de sodium NaC_{10} présente un large palier de passivation sur tout le domaine de potentiel étudié [Mirambet 2004]. Ces résultats ont conduit à développer une étude plus complète de l'effet inhibiteur de solutions à base de NaC_{10} pour la protection du fer.

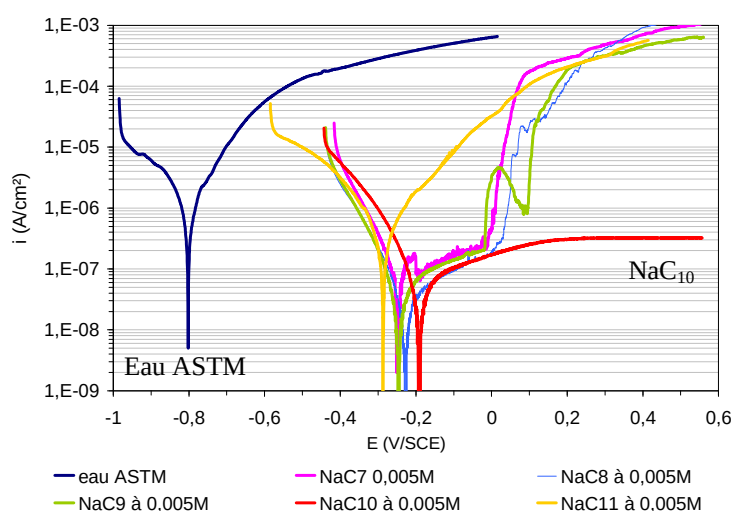


Figure IV.1 : Courbes potentiodynamiques enregistrées sur du fer sain en immersion dans divers électrolytes composés d'eau ASTM et d'inhibiteur à 0,005M

1.1.2 Comportement électrochimique du fer sain en milieu décanoate

Le comportement électrochimique du fer sain est suivi en fonction du temps dans l'eau ASTM seule (composition $148 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $138 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $165 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NaCl}$), ou additionnée de diverses concentrations de décanoate de sodium.

Le potentiel en circuit ouvert, ou potentiel de corrosion, pris par le fer dans l'eau ASTM est de -740 mV après 1 heure et décroît jusqu'à -780 mV/ECS après 8 heures (figure IV.2).

Après une heure d'immersion, l'ajout d'au moins 0,01M de NaC_{10} à la solution corrosive provoque une augmentation du potentiel de 300 à 400 mV. Quelle que soit la concentration

d'inhibiteur ajoutée à la solution corrosive, les potentiels de corrosion mesurés montrent une légère augmentation en fonction du temps. Pour des concentrations supérieures ou égales à 0,05M de NaC₁₀, les valeurs de potentiel de corrosion mesurées après 8 heures sont de l'ordre de -250mV.

L'effet de l'ajout de décanoate de sodium a également été évalué en mesurant les valeurs de résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion (figure IV.3). Sans inhibiteur, les valeurs restent faibles en fonction du temps (5-6 kΩ.cm²). L'addition de 0,01M à 0,5M de décanoate de sodium à la solution conduit rapidement à une augmentation des résistances de polarisation jusqu'à des valeurs comprises entre 280 et 700 kΩ.cm² après 8 heures d'immersion. L'ajout de 0,05 ou 0,5M provoque notamment une augmentation d'un facteur 100 des résistances de polarisation, ce qui correspond à des coefficients inhibiteurs de plus de 99 % ($\theta = 1 - R_{p_{\text{sans inhibiteur}}} / R_{p_{\text{inhibiteur}}}$).

Finalement, la résistance à la piqûration du fer a été évaluée par l'enregistrement de courbes intensité-potentiel ou potentiodynamiques (figure IV.4). Sans décanoate, le comportement électrochimique du fer en milieu eau ASTM montre une densité de courant de corrosion anodique (mesurée après le potentiel de corrosion) très élevée, de l'ordre de 10⁻³ à 10⁻⁴ A.cm⁻², traduisant un comportement actif avec une forte dissolution du métal.

En présence de décanoate, les courbes mesurées confirment le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus élevées, observé sur la figure IV.4. De plus, l'ajout de décanoate entraîne une diminution de la densité de courant anodique d'un facteur 10 à 100 et l'apparition d'un palier de passivation. Ce comportement est caractéristique d'un inhibiteur de type anodique. D'un point de vue pratique, l'ajout de décanoate permet donc de stabiliser une couche protectrice sur un large domaine de potentiel, et de retarder le phénomène de piqûration à l'origine de « points de rouille ». Le courant de passivation le plus faible est obtenu pour une concentration de 0,05M, ce qui correspond à moins de 9 g/L.

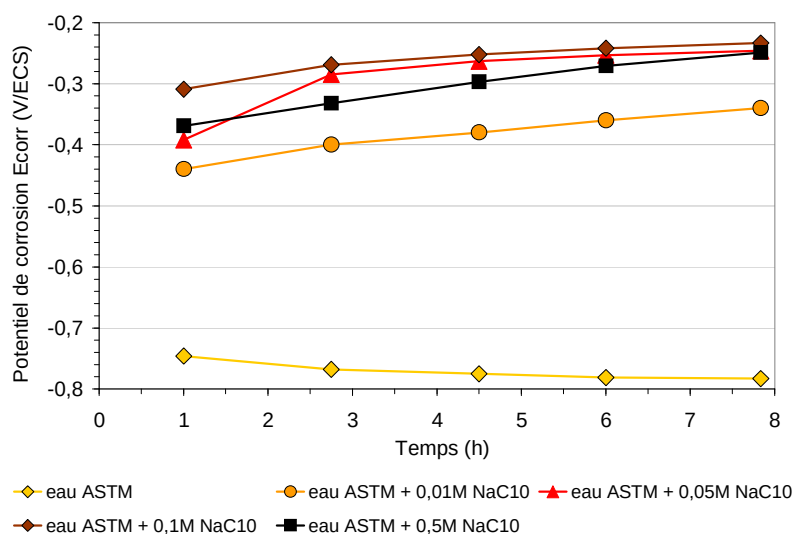


Figure IV. 2 : Potentiels de corrosion en fonction du temps du fer en immersion dans divers électrolytes

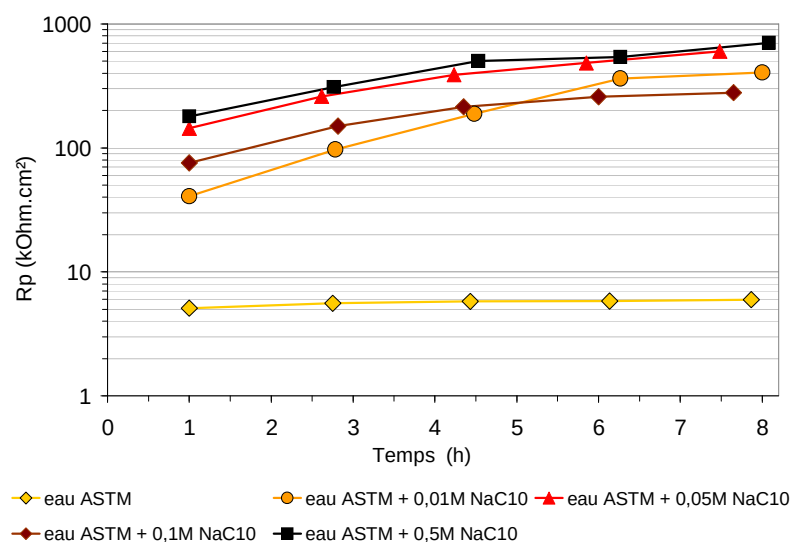


Figure IV. 3 : Résistances de polarisation en fonction du temps du fer en immersion dans divers électrolytes

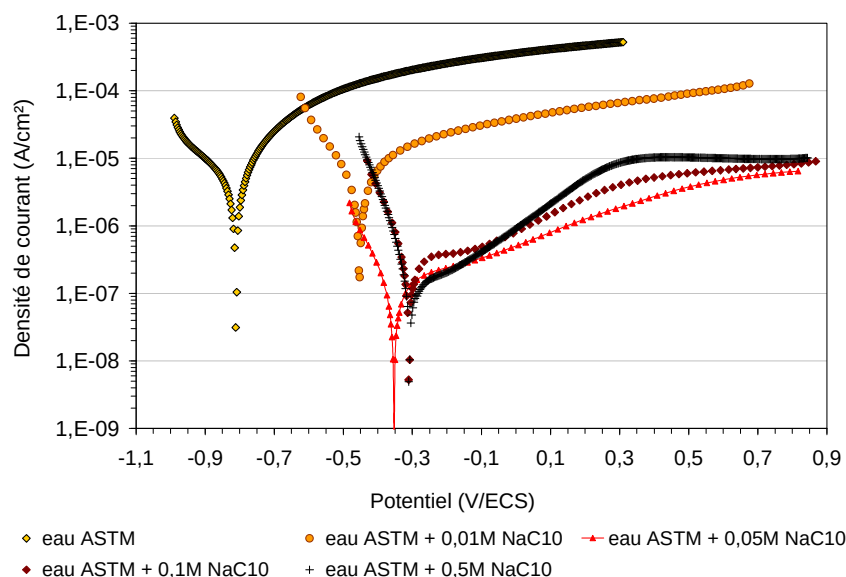


Figure IV. 4 : Courbes potentiodynamiques du fer sain après 8 heures d'immersion en présence de NaClO

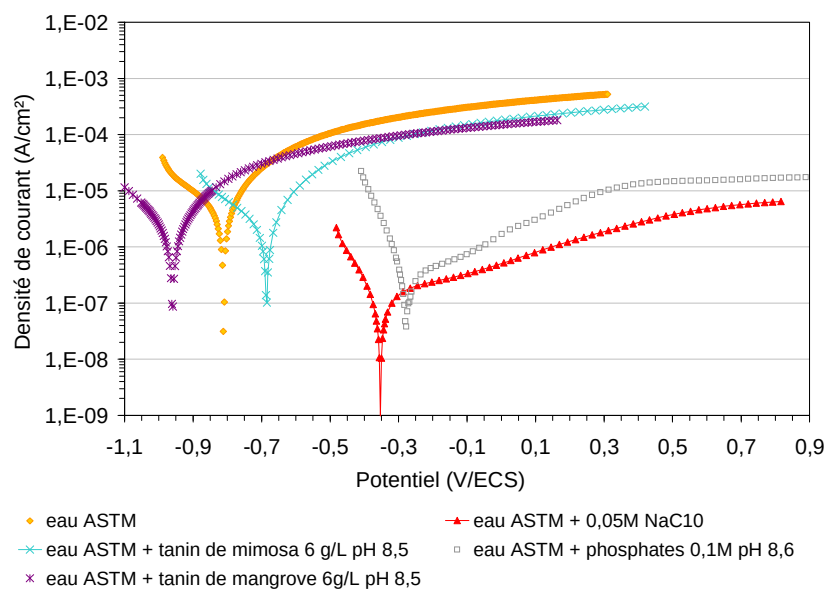


Figure IV. 5 : Courbes potentiodynamiques du fer après 8 heures d'immersion dans divers électrolytes

Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus avec des systèmes de protection couramment utilisés en conservation-restauration : les tanins et les solutions à base de phosphates au pH de 8,5 à 9. Des solutions de tanins de mimosa et de mangrove (dans 75% d'eau et 25% d'éthanol) ont été préparées à pH 8,5 et à la concentration 6g/L, comparable à la concentration en tanin de mangrove la plus élevée utilisée dans les travaux de A. Abdul-Rahim [Abdul-Rahim 2004]. Une solution d'hydrogénophosphates a été préparée au pH légèrement basique de 9, afin d'être dans des conditions de pH comparables aux solutions de décanoate de sodium.

Les courbes potentiodynamiques enregistrées dans les solutions de tanins de mimosa et de mangrove (figure IV.5) révèlent que la densité de courant de corrosion diminue d'un facteur 10, cependant cela ne permet pas de stabiliser une couche passive ni l'apparition d'un palier de passivation. Les solutions de tanins de mimosa ou de mangrove sont nettement moins performantes que la solution de décanoate de sodium à 0,05M.

Par contre, la solution d'hydrogénophosphates (0,1M) donne un potentiel de corrosion et un palier de passivation du même ordre de grandeur qu'avec le décanoate de sodium. Toutefois la densité de courant de corrosion obtenue dans la solution de phosphates reste légèrement supérieure : $i_{\text{phosph}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ et $i_{\text{NaC10}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$.

En conclusion, la solution de décanoate de sodium montre un comportement électrochimique inhibiteur de corrosion très important sur le fer, et constitue une alternative intéressante à l'utilisation des solutions à base de phosphates. De plus, il montre une efficacité maximale pour des concentrations relativement faibles, supérieures ou égales à 0,05M. Son effet électrochimique principal semble être d'inhiber la réaction anodique de dissolution du fer, comme les composés à base de phosphates. Les mesures d'impédances électrochimiques permettront de caractériser plus précisément le mécanisme électrochimique.

1.1.3 Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Pour chaque concentration en décanoate après 4h30 d'immersion, les données d'impédance sont présentées en représentation de Bode (module d'impédance et phase) (figure IV.6 et 7).

Sur tous les diagrammes d'impédance, à haute fréquence ($>10^3 \text{ Hz}$), le comportement résistif est essentiellement dû à la résistance de l'électrolyte R_{el} (figure IV.6). Il est donc logique qu'à haute fréquence, le module le plus élevé soit mesuré avec la solution la moins concentrée en ions. Z_{mod} est d'autant plus faible que la solution est plus concentrée en ions carboxylate et sodium.

A basse fréquence, on peut noter que le module de l'impédance augmente jusqu'à 10^4 à $10^5 \Omega.\text{cm}^2$ pour des concentrations en NaC_{10} de 0,05, 0,1 et 0,5M, ce qui est cohérent avec les mesures précédentes de résistances de polarisation.

Dans l'eau ASTM seule ou avec une faible concentration en inhibiteur (0,01M), les diagrammes d'impédance du fer montrent une seule constante de temps entre 1 et 10^{-1} Hz . Ces

diagrammes peuvent être simulés de façon satisfaisante par un simple circuit équivalent (présenté figure IV.9.a), comme le montre la figure IV.8.

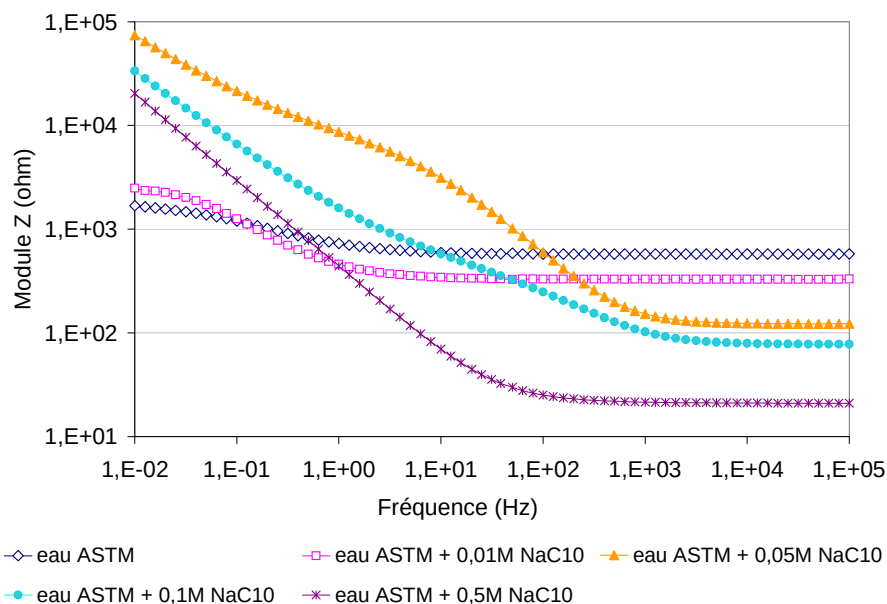


Figure IV.6 : Diagramme de Bode- module d'impédance du fer sain après 4h30 d'immersion

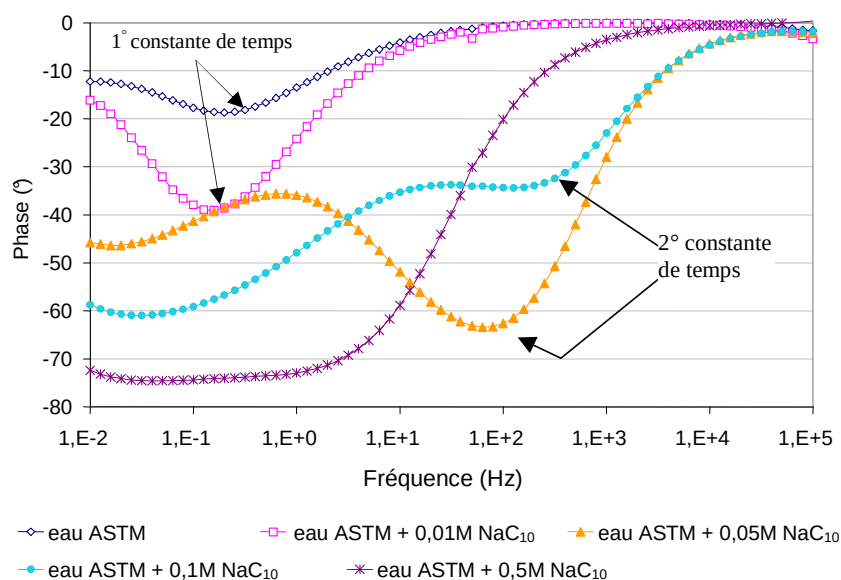


Figure IV.7 : Diagramme de Bode- phase de l'impédance du fer sain après 4h30 d'immersion

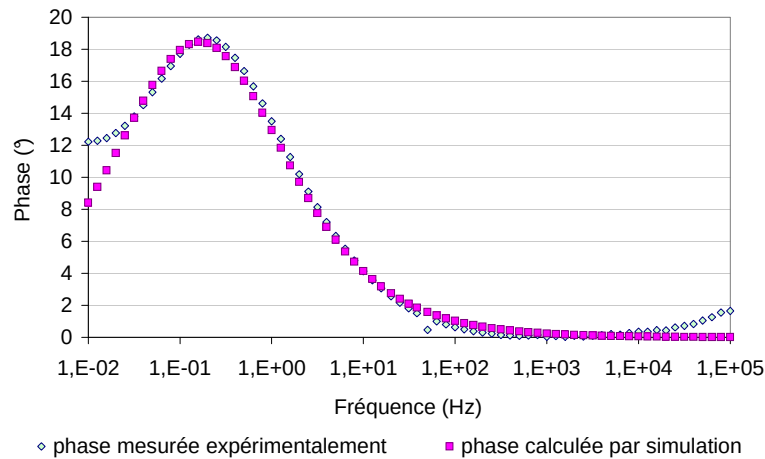


Figure IV.8 : Modélisation du système eau ASTM après 4h30 avec un élément CPE-
diagramme de Bode de phase, modèle R(QR)

Cependant, dans le cas de l'eau ASTM sans inhibiteur, un autre phénomène semble être présent à très basse fréquence (en dessous de 10^{-2} Hz), qui est difficile à simuler en raison du manque de données à ces fréquences. Le tableau IV.1 révèle également que la valeur de n des CPE est relativement loin de celle de la capacité pure ($=1$), ce qui traduit sans doute une distribution de constante de temps. Les différents phénomènes en surface (transfert de charge, diffusion, relaxation électrique...) semblent difficiles à séparer dans ce cas dans l'eau ASTM, ce qui peut expliquer cette distribution de constante de temps entre 1 et 0,1 Hz. La très grande hétérogénéité des surfaces d'aciers corrodés peut être aussi à l'origine de ce type de mesure. On peut toutefois noter l'augmentation sensible de la résistance de transfert de charge, R_{tc} , dès l'ajout de 0,01 M d'inhibiteur.

Pour des concentrations de 0,05 et 0,1M, le comportement électrochimique est différent et l'on voit clairement apparaître une deuxième constante de temps à moyenne fréquence autour de 10^2 Hz. L'apparition d'une deuxième constante de temps a déjà été observée par plusieurs auteurs, notamment par Bommersbach *et al.* [Bommersbach 2005]. Ce deuxième phénomène de relaxation ou constante de temps est généralement attribué à la présence d'une couche supplémentaire en surface du métal. Cette simple analyse qualitative confirme la formation d'une couche barrière directement liée à la concentration en inhibiteur de la solution. Cependant, la simulation des diagrammes par un circuit électrique équivalent montre qu'il est nécessaire de considérer trois constantes de temps dans le circuit représenté par la figure IV.9.b.

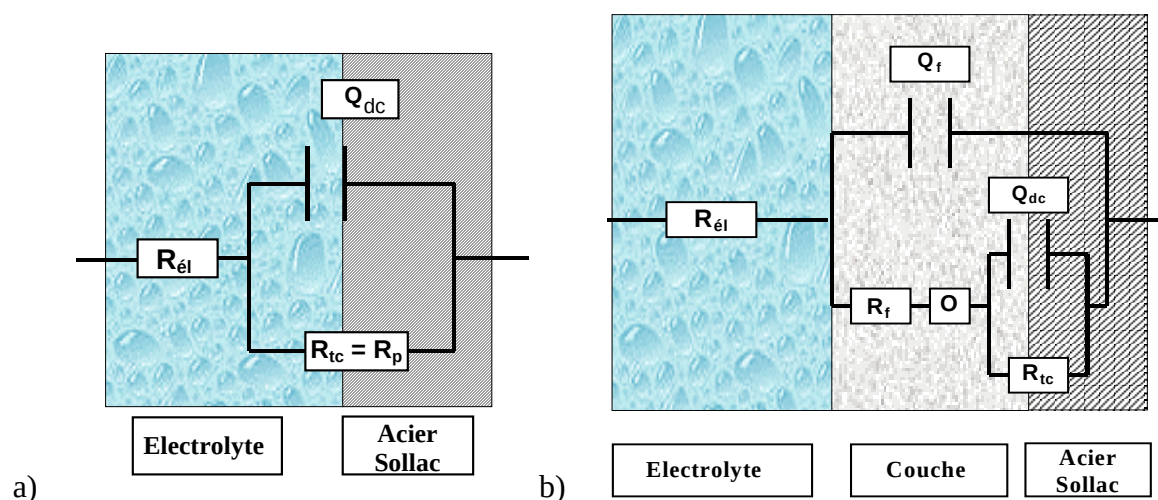


Figure IV.9: Circuit équivalent au système: fer après 4h30 d'immersion dans :
 a. l'eau ASTM seule, ou additionnée de 0,01M ou 0,5M de $NaCl$: $R(QR)$
 b. l'eau ASTM + 0,05M ou 0,1M de $NaCl$: $R(Q(RO(QR)))$
 (les différents éléments constitutifs des circuits sont présentés au chapitre II, figure II.2)

Dans ce circuit, on retrouve les éléments R_t et Q_{dc} , relatifs au transfert de charge à l'interface métal/film, tandis que les éléments R_{film}/Q_{film} sont associés au comportement électrique de la couche passive.

Le troisième phénomène à prendre en compte est le transport de masse à travers la couche passive. Dans notre cas, le phénomène de diffusion observé peut être attribué à la diffusion des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} créés à la surface. Ce phénomène de diffusion a pu être modélisé par l'élément O , relatif au transport de matière à travers une couche de diffusion d'épaisseur finie, caractérisé par deux paramètres, l'admittance Y_0 et un paramètre de constante de temps, B ($s^{1/2}$) (cf. tableau II.2 chap. II). Si l'on considère que le gradient de diffusion est principalement situé dans la couche passive ou le film mince en surface, B est égal à $\delta/\sqrt{D}$ où δ est l'épaisseur du film, D est le coefficient de diffusion de l'espèce. Le rapport B/Y_0 a l'unité d'une résistance et est égal à la résistance de diffusion de l'espèce à basse fréquence (résistance de diffusion $R_d = B/Y_0$).

Le circuit électrique équivalent présenté figure IV.9.b a déjà été utilisé dans la littérature pour modéliser les données d'impédance d'acier doux traité par PVD (dépôt de nitrure de Chrome) en immersion dans un électrolyte $NaCl$ à 0,5N [Liu 2003 Part I].

Les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau IV.1. La capacité du film passif est de l'ordre de 7 à 2 μF , et la résistance électrique est relativement faible, de l'ordre de 10^3 à 10^4 ohm. Cependant il faut noter que les phénomènes de diffusion en surface sont rapidement bloqués, comme les importantes valeurs de R_d le montrent. Les valeurs élevées de R_{tc} révèlent que le film passif a également pour effet d'inhiber le transfert de charge à la surface du métal.

[NaC ₁₀] (mol/L)	Circuit utilisé	R_{el} $\Omega.cm^2$	Q_{dc} $\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2}$	R_{tc} $\Omega.cm^2$	Chi carré
0	R(QR)	1790	$Y_0 = 4,2.10^{-4}$ $n = 0,64$	4 294	$2,9.10^{-4}$
0,01	R(QR)	1029	$Y_0 = 3,6.10^{-4}$ $n = 0,77$	8 156	$2,8.10^{-4}$

a)

[NaC ₁₀] (mol/L)	Circuit utilisé	R_{el} $\Omega.cm^2$	$Q_{film} = Y_0^n$ $(\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$ Y_0 en $F.cm^{-2}$	R_{film} $\Omega.cm^2$	O : $Y_0:\Omega^{-1}.s^{0,5}.cm^{-2}$ $B (s^{0,5})$	$Q_{dc} = Y_0^n$ $(\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$ $Y_0 : F.cm^{-2}$	R_{tc} $\Omega.cm^2$	R_d $\Omega.cm^2$	Chi carré
0,05	R(Q(RO(QR)))	378,7	$Y_0 = 2.10^{-6}$ $n = 0,87$	16 940	$Y_0 = 2,25.10^{-5}$ $B = 1925$	$Y_0 = 2,8.10^{-4}$ $n = 1$	86 920	$8,5.10^7$	$1,8.10^{-4}$
0,1	R(Q(RO(QR)))	240	$Y_0 = 6,6.10^{-6}$ $n = 0,79$	984,8	$Y_0 = 1,11.10^{-4}$ $B = 12,65$	$Y_0 = 1,3.10^{-4}$ $n = 0,869$	292 600	$1,1.10^5$	$9,8.10^{-5}$
0,5	R(QR)	66	-	-	-	$Y_0 = 1,6.10^{-4}$ $n = 0,84$	$1,24.10^6$	-	$9,5.10^{-5}$

b)

Tableau IV.1: Résultats des simulations des courbes d'EIS après 4h30 en fonction de la concentration

Pour des concentrations élevées en décanoate (0,5 M), le film passif a un comportement en impédance différent, comme le montre le spectre représenté sur la figure IV.7. Il est possible de simuler ce spectre avec un circuit très simple de type R(RQ) (figure IV.10). Les valeurs notées dans le tableau IV.1 montre une adéquation avec les données expérimentales et un facteur n proche de 1, révélant que la dispersion des constantes de temps reste limitée. Le phénomène de diffusion à travers la couche semble être négligeable dans l'impédance globale de la couche formée à cette concentration.

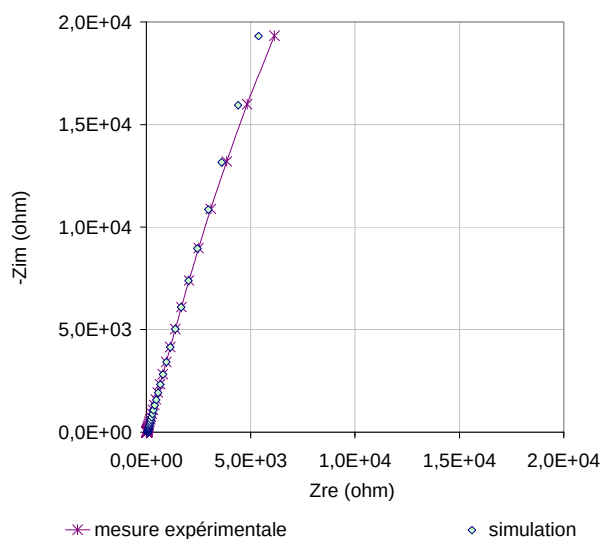


Figure IV.10 : Modélisation du système eau ASTM+ 0,5M NaC₁₀ après 4h30 - diagramme de Nyquist (R(QR))

En fonction du temps d'immersion, le comportement de la couche passive sur le fer a été étudié pour la concentration en décanoate de sodium de 0,05M (figure IV.11). Après 1h20 d'immersion, le comportement électrochimique de la couche est pratiquement constant. Toutefois le module de l'impédance croît légèrement en fonction du temps, ce qui est attribuable à la croissance de la couche mais aussi à sa densification. L'augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité du film avec le temps vont également dans le sens d'une amélioration des propriétés inhibitrices du film avec le temps (tableau IV.2). On observe également une augmentation légère de la résistance à la diffusion en fonction du temps. Ce comportement en fonction du temps confirme les mesures de résistance de polarisation. Il est observé que la protection est quasiment maximale après 1 à 2 heures d'immersion.

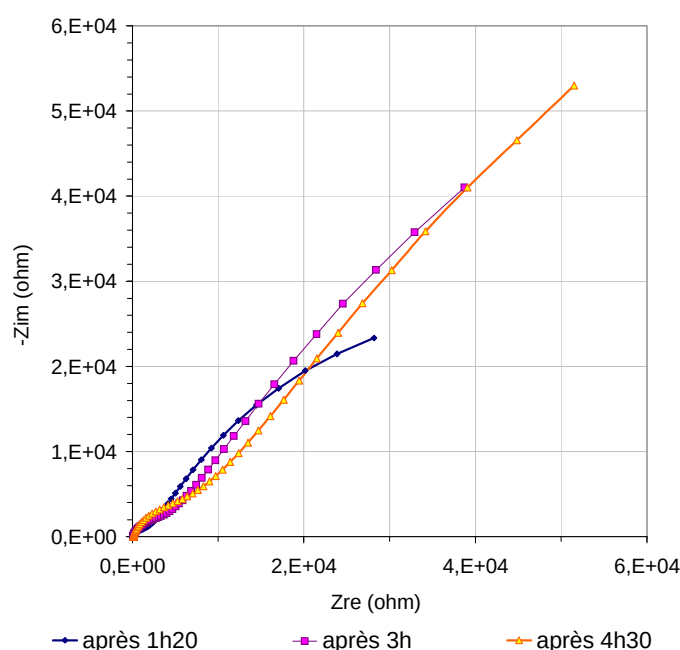


Figure IV.11: Diagrammes de Nyquist du fer sain en immersion dans l'eau ASTM + 0,05M de NaC₁₀

temps	R_{el} $\Omega.cm^2$	$Q_{film} = Y_0^n$ $(\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$ Y_0 en $F.cm^{-2}$	R_{film} $\Omega.cm^2$	O: $Y_0:\Omega^{-1}.s^{0,5}.cm^{-2}$ et $B (s^{0,5})$	$Q_{dc} = Y_0^n$ $(\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$ $Y_0 : F.cm^{-2}$	R_{tc} $\Omega.cm^2$	R_d $\Omega.cm^2$	Chi carré
1h20	386,7	$Y_0=3,65.10^{-6}$ $n= 0,84$	4 319	$Y_0=5,7.10^{-5}$ $B=19\ 460$	$Y_0=2,3.10^{-4}$ $n = 0,999$	45,76	$3,4.10^8$	$3,2.10^{-4}$
3h	382,4	$Y_0=1,98.10^{-6}$ $n= 0,87$	9 844	$Y_0= 3. 10^{-5}$ $B = 1013$	$Y_0=1,91.10^{-4}$ $n = 1$	78,45	$3,4.10^7$	$1,7.10^{-4}$
4h30	378,7	$Y_0=1,98.10^{-6}$ $n = 0,87$	16 940	$Y_0= 2,25.10^{-5}$ $B=1925$	$Y_0=2,77.10^{-4}$ $n = 1$	86,92	$8,5.10^7$	$1,8.10^{-4}$

Tableau IV.2: Résultats des simulations des courbes d'EIS en fonction du temps d'immersion

1.2 Identification de la couche formée sur fer sain

Comme précisé dans le chapitre I, de nombreux travaux antérieurs, réalisés sur d'autres substrats métalliques, ont montré que l'inhibition des métaux par les carboxylates de sodium est due à la formation d'une couche de savon métallique à la surface du métal. En solution, des cations métalliques sont formés et libérés. Ils précipitent immédiatement sous forme de carboxylate métallique à la surface du métal (figure IV.12), car le produit de solubilité de ces savons est très faible (à titre d'exemple, la constante de solubilité K_s de l'heptanoate ferrique, déterminée expérimentalement, est de 10^{-20} [Beucler-Bour 1993]).

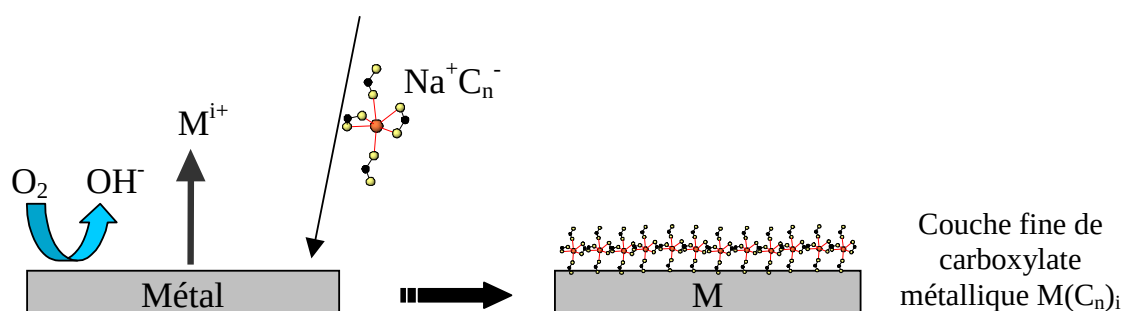


Figure IV.12 : Schéma du mécanisme de formation d'un carboxylate métallique en milieu NaC_{10}

1.2.1 Morphologie de surface

Après un traitement par immersion dans une solution de décanoate de sodium, quelle que soit la durée, aucun changement d'aspect de surface n'est observé. La couche formée sur le fer sain est invisible à l'œil nu (figure IV.13). Ce résultat en fait un produit très intéressant pour des applications dans le domaine du patrimoine. La concentration de la solution utilisée a été de 0,1M par mesure de sécurité, c'est-à-dire pour pouvoir être utilisée plusieurs fois en étant sûr de conserver un minimum de 0,05 mol d'inhibiteur par litre de solution (on rappelle que les concentrations 0,05M et 0,1M ont un pouvoir inhibiteur équivalent, et optimal).

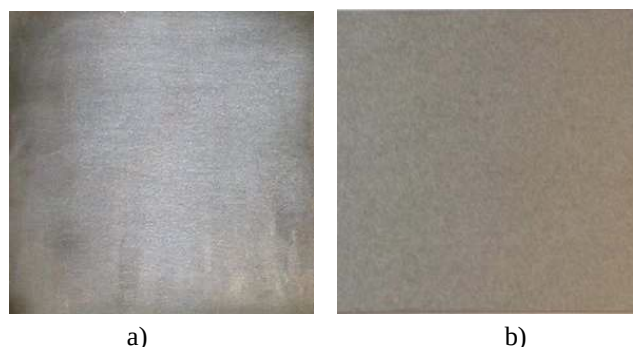
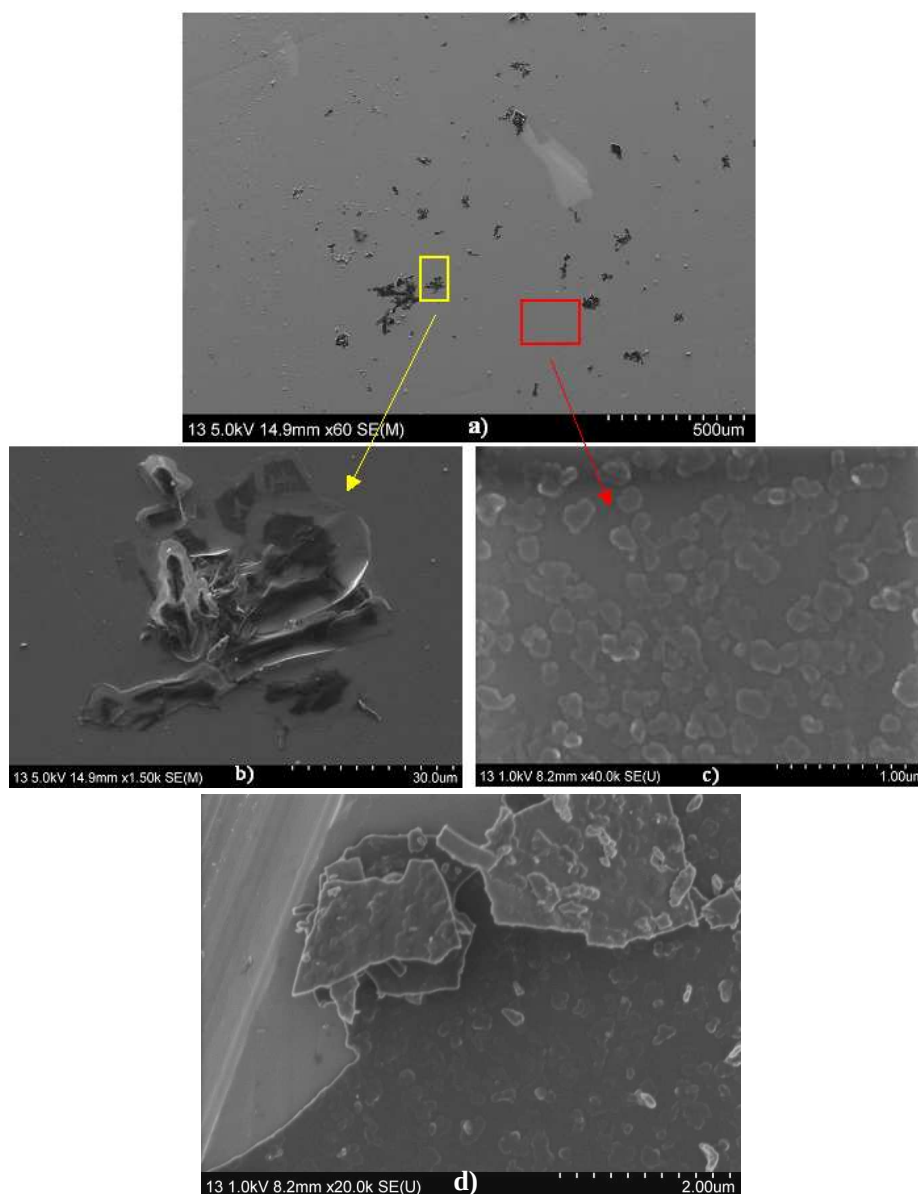


Figure IV.13 : Plaque de fer Sollac sain, polie (papier SiC, grade 4000) : a) non traitée, b) traitée 24 heures dans une solution de décanoate de sodium à 0,1M

Afin de faciliter la caractérisation (MEB, spectroscopies IR et Raman, DRX) de la couche formée sur des plaques de fer sain ayant subi un traitement à base de décanoate de sodium, il a été nécessaire de provoquer la croissance d'une couche plus épaisse, par oxydation à un potentiel se situant sur le palier de passivation. Des échantillons d'acier Sollac ont été polis à l'aide de disques SiC jusqu'à 4000, puis de suspensions diamantées sur drap, jusqu'au micromètre. Ils ont ensuite été polarisés à 1V dans une solution de décanoate de sodium à 0,1M, puis rincés à l'eau distillée et séchés.



Figures IV.14. a à d : Photos MEB en électrons secondaires d'une plaque de fer après 48 heures de polarisation dans une solution d'eau ASTM + NaC_{10}

Les images MEB réalisées en électrons secondaires à divers grossissements sont présentées figure IV.14. A faible grossissement (x60), des sites de germination préférentielle sont visibles, sur lesquels se sont développés des cristaux de taille micrométrique, sous forme

d'amas. Ces amas sont sans doute dus à la forte oxydation du métal au niveau de défauts de surface dans le métal (figure IV.14.b).

L'observation à fort grossissement de la surface en dehors de ces défauts montre la présence d'une couche compacte et homogène d'une épaisseur de taille nanométrique (figure IV.14.c). Une rayure effectuée sur l'échantillon a permis de desquamer une partie de la couche et d'apprécier la compacité et l'épaisseur de la couche formée (figure IV.14.d). Cela confirme que le traitement d'une plaque de fer dans une solution de décanoate de sodium conduit à la formation d'une couche nanométrique couvrante et homogène à la surface du métal.

1.2.2 Analyses de la couche

Dans un premier temps, l'analyse de cette couche a été réalisée par des techniques de caractérisation vibrationnelle. Ces techniques ont été utilisées en particulier car celles-ci peuvent être facilement mises en œuvre pour l'analyse directe sur des objets du patrimoine, ce qui pourrait être intéressant, par exemple pour vérifier l'efficacité du traitement dans le cadre de la restauration d'une œuvre.

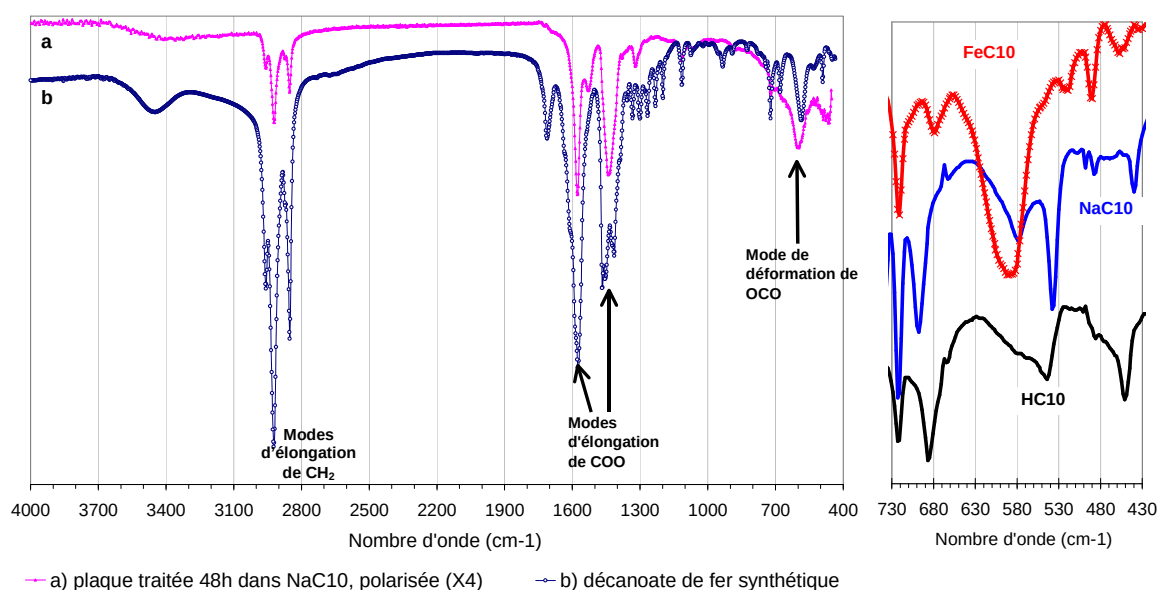


Figure IV.15 : a) Spectre IR sur une plaque traitée par polarisation (ord. X4)
b) : Spectre IR réalisé dans les mêmes conditions du décanoate de fer synthétique,
Encart : comparaison à bas nombre d'onde de HC₁₀, NaC₁₀, FeC₁₀

Le spectre infrarouge enregistré sur la plaque de fer sain traitée en milieu NaC₁₀ (figure IV.15) présente les bandes de vibration caractéristiques du décanoate de fer synthétique précédemment caractérisé (figure III.5, chap.III). En effet, il est possible d'observer les bandes d'absorption des groupements CH_x entre 2800 et 3100 cm⁻¹, le doublet correspondant à l'élongation symétrique et antisymétrique du groupement COO entre 1300 et 1700 cm⁻¹.

Une particularité du spectre du composé FeC_{10} est la bande d'absorption assez intense d'un mode de déformation du groupement OCO à 600 cm^{-1} , ce qui permet de le différencier de l'acide HC_{10} et du sel NaC_{10} .

Il est intéressant de remarquer également l'absence de l'ion nitrate sur le spectre réalisé sur plaque.

De la même manière, le spectre Raman obtenu avec la plaque de fer sain traitée dans NaC_{10} a été comparé au spectre du décanoate de fer synthétisé en laboratoire (figure IV.16). Les deux spectres montrent de fortes similitudes, en particulier les bandes caractéristiques des liaisons C-H (modes d'élongation entre 2850 et 2965 cm^{-1} , mode de déformation entre 1300 et 1460 cm^{-1}); ainsi que la contribution des liaisons Fe-O.

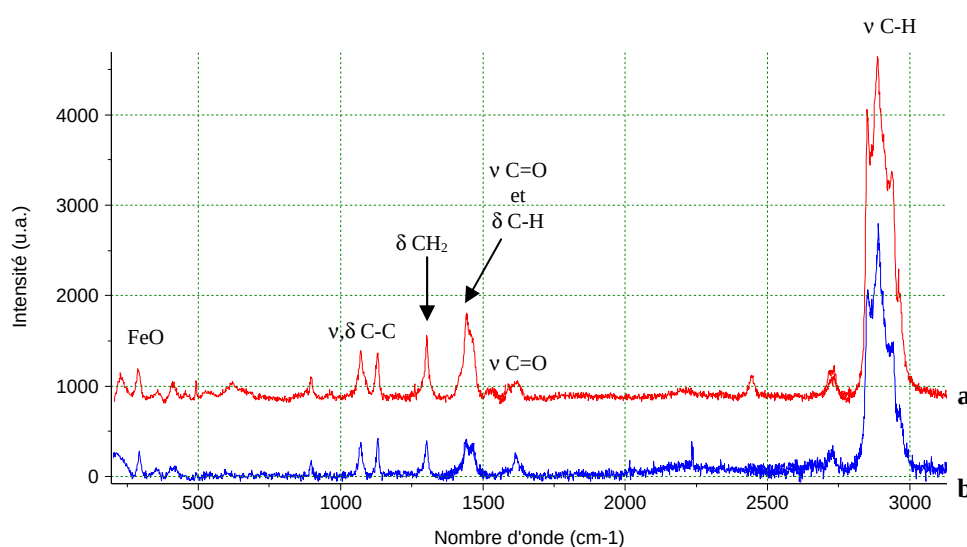


Figure IV.16 : a) décanoate de fer synthétique, b) plaque de fer sain polarisée dans une solution de NaC_{10} à $0,1\text{M}$ / (500s, filtre D1,3)

Cette même plaque a également été caractérisée par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté figure IV.17. On retrouve sur ce diffractogramme les trois raies principales aux bas angles, attribuées à la famille des plans (00l) et caractéristiques de l'empilement des feuilletés dans la structure du carboxylate de fer.

L'ensemble de ces analyses de surface montre clairement que l'immersion en milieu NaC_{10} de la plaque de fer conduit à la formation d'une couche de passivation composée de décanoate de fer, dont la structure cristalline est très proche du composé synthétique en poudre de formule $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-, x\text{H}_2\text{O}$.

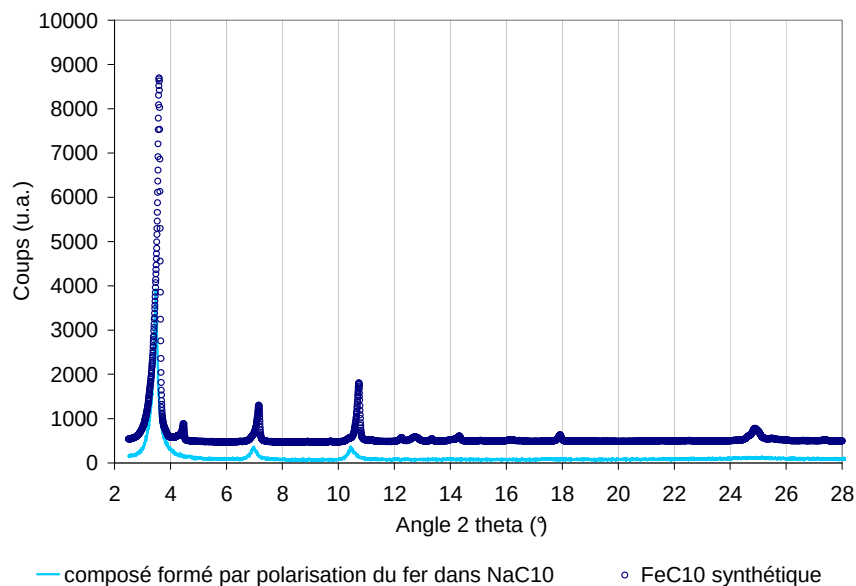


Figure IV.17 : Diffractogramme d'une plaque polarisée dans NaC_{10} et rincée à l'eau distillée (décalage de +400 coups pour le diffractogramme de FeC_{10} synthétique, pour une meilleure visibilité)

1.3 Mécanisme de formation de la couche protectrice

Afin d'observer *in situ* l'environnement chimique du fer lors de la formation de la couche de carboxylate de fer en milieu décanoate, des expérimentations synchrotron ont été réalisées en milieu liquide dans une cellule électrochimique sur les lignes de lumière ID24 et BM30b/FAME [Proux 2006] à l'ESRF. Ainsi, les variations d'environnement chimique de l'atome de fer ont été mesurées par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer pendant l'immersion en milieu NaC_{10} additionné de NaCl .

Au cours de ces expérimentations, afin d'augmenter la surface métallique et de faciliter le processus de transformation, l'électrode de travail est composée de poudre de fer compactée avec du graphite. Cette électrode composite a été polarisée à 800 mV.

1.3.1 Premiers instants de l'oxydation du fer en milieu NaC_{10}

Le système de détection en mode dispersif utilisé sur la ligne ID24 permet de réaliser des acquisitions rapides du signal d'absorption des RX, mais sur un domaine d'énergie limité au XANES.

Les spectres d'absorption XANES ont donc été enregistrés toutes les 4 minutes pendant les 24 premières minutes, et toutes les 20 minutes par la suite. Le spectre « scan 0 » est la référence de fer métal, enregistrée avant le début de la polarisation. Son seuil est positionné à 7111,2 eV. Simultanément, l'intensité en fonction du temps est mesurée pour une tension imposée de 800mV (figure IV.18). Après un pic d'intensité de 11 mA après 5 minutes de polarisation, le courant décroît puis devient stable, dès 30 minutes.

A la fin de l'expérience, on constate à l'ouverture de la cellule qu'un composé de couleur orange s'est formé. Ce composé est sorti de la cellule, séché, broyé, pastillé puis analysé à sec en spectroscopie d'absorption des rayons X sur la ligne ID24 ; il est nommé « produit final ».

Les différents spectres obtenus au cours de cette expérimentation après normalisation sont présentés figure IV.19. Durant les 10 premières minutes (entre le scan 0 et le scan 2), au cours desquelles l'intensité du courant est la plus élevée, un déplacement important du seuil vers les plus hautes énergies est observé. Après le pic de courant, la valeur du seuil se stabilise vers 7123 eV, comme on peut l'observer sur la figure IV.20. Il est intéressant d'observer que la valeur du seuil du produit mesuré en milieu liquide sous polarisation est très proche de la valeur mesurée à sec sur le « produit final ».

Cependant la valeur du seuil du composé final à 7123eV est inférieure à celle relevée pour le carboxylate de fer de synthèse (7126eV). En effet, lors de cette expérimentation, la totalité de la poudre de fer n'a pas pu être convertie en carboxylate, ce qui explique la présence d'une contribution du fer métal au spectre d'absorption, à environ 7112eV.

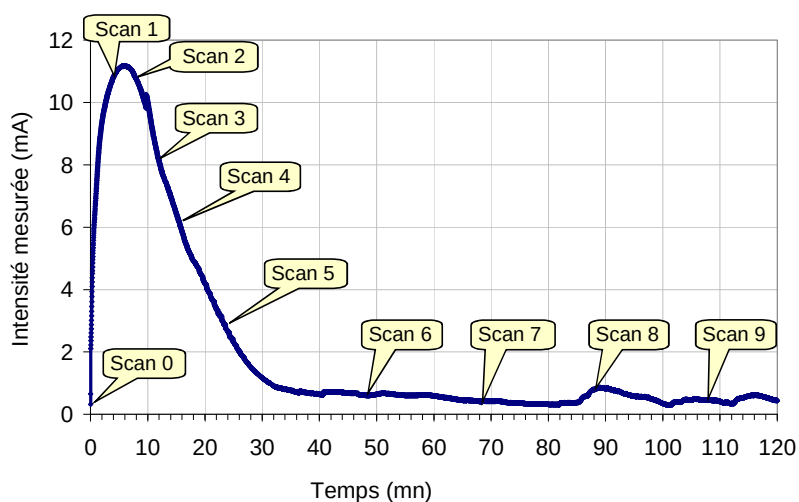


Figure IV.18 : Intensité mesurée en fonction du temps pour un potentiel imposé de 800mV

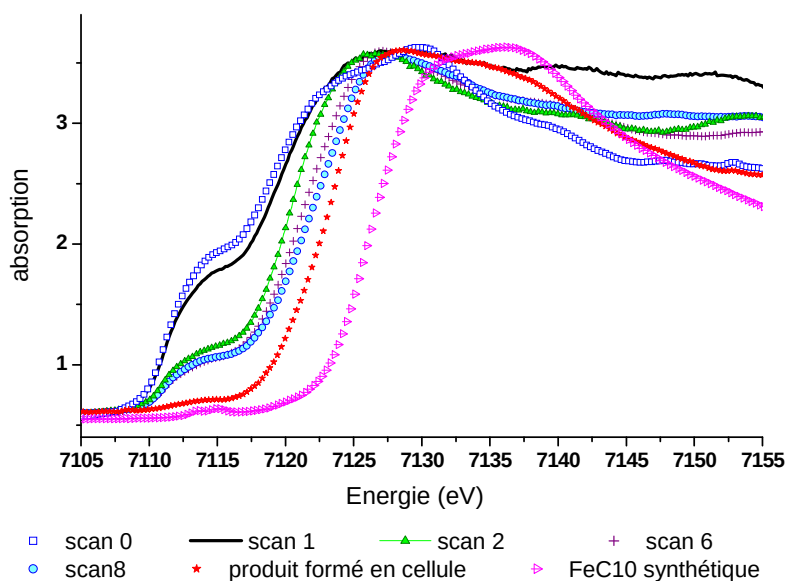


Figure IV.19 : Zoom sur la variation de la position du seuil des spectres obtenus par oxydation du fer dans NaC_{10}

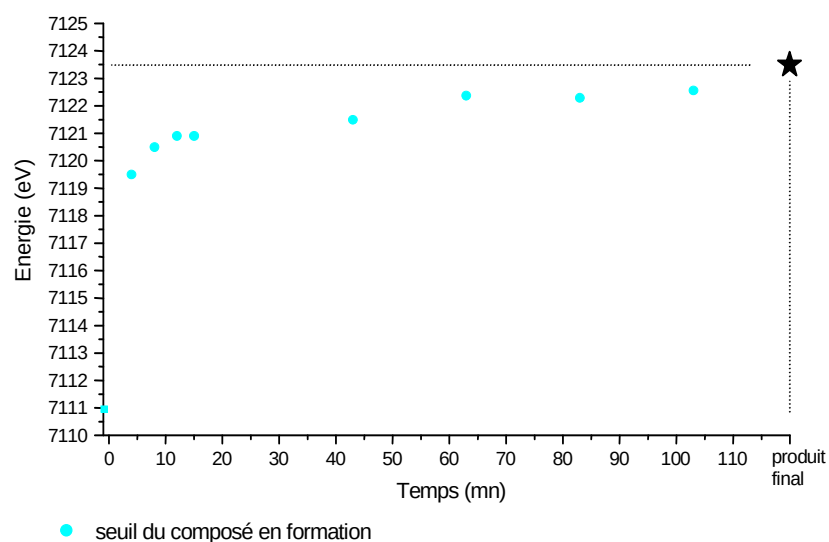


Figure IV.20 : Mesure du déplacement du seuil lors de l'oxydation du fer en milieu NaC_{10} additionné de NaCl

1.3.2 Oxydation du fer en milieu NaC_{10} : produit formé

De manière à compléter l'identification de ce composé en milieu liquide, la mesure du spectre d'absorption complet (XANES+EXAFS) a été réalisée *in situ* sur la ligne FAME. Au cours de cette expérimentation, la poudre de fer a été analysée par absorption des RX après 2 heures d'immersion dans une solution de décanoate de sodium additionnée de NaCl (figure IV.21). La comparaison du spectre obtenu avec celui du carboxylate de fer de référence permet de confirmer que l'environnement chimique du fer a été radicalement transformé, passant du fer métal, à l'agrégat Fe_3O formé par 3 octaèdres FeO_6 liés par un sommet (cf. chap.III). Cette transformation se produit en milieu liquide par un processus d'oxydation du fer puis de précipitation.

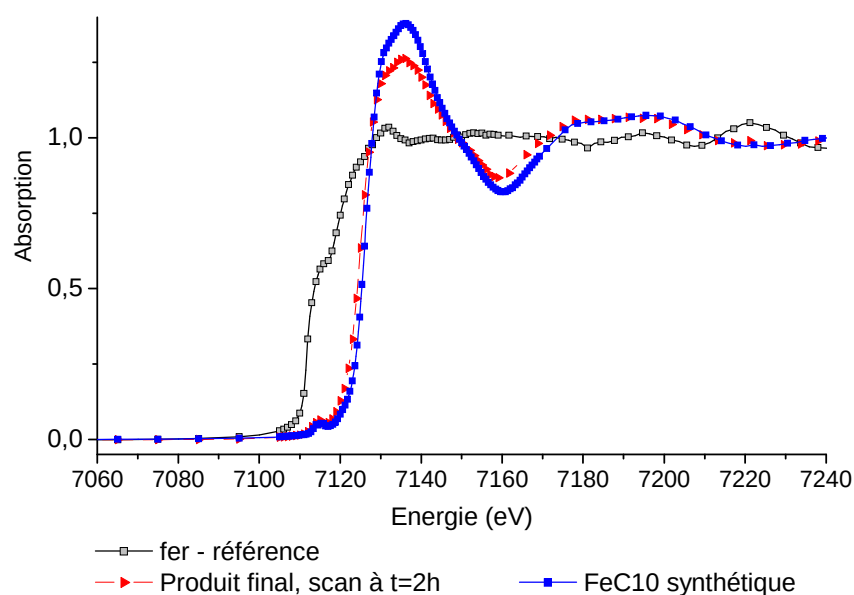


Figure IV.21 : Spectres d'absorption des RX successivement enregistrés en un point de la pastille

En conclusion, les expérimentations réalisées *in situ* en XANES rapide montrent que le processus de transformation du fer en carboxylate de fer (III) est relativement rapide. Par contre, cette transformation bloque rapidement la surface du fer, empêchant la transformation complète de la poudre de fer. Ces observations confirment les mesures électrochimiques révélant le caractère fortement inhibiteur du composé.

Les mesures *in situ* en EXAFS permettent de confirmer que l'environnement chimique de fer dans le composé formé *in situ* est identique à celui dans le composé synthétisé en poudre.

1.4 Vieillissement artificiel et naturel du fer sain traité en milieu NaC₁₀

Les performances du décanoate de sodium pour la protection du fer ont été évaluées à l'aide de vieillissements artificiels en enceinte climatique, puis naturels sur site. Des tests similaires, réalisés au cours de travaux antérieurs, avaient déjà montré que l'immersion dans des solutions de décanoate de sodium pouvait ralentir de manière significative les vitesses de corrosion de plaques de fer soumises à des cycles de vieillissement accéléré [Mirambet 2004]. Néanmoins ces tests préliminaires montraient que des immersions de courte durée n'étaient pas toujours efficaces pour éviter l'apparition de points de corrosion après quelques cycles.

Au cours de ce travail, nous avons donc choisi de tester un temps d'immersion plus long afin d'en évaluer l'effet.

1.4.1 Vieillissement artificiel en enceinte

Pendant ce test de vieillissement, les échantillons de fer ont subi une immersion dans une solution décanoate de sodium à 0,2M pendant 2 mois. Le temps de 2 mois a été choisi arbitrairement pour simuler une immersion « très longue durée » ; et la concentration est volontairement un peu plus élevée que 0,2M pour pallier à la consommation d'anions carboxylate par précipitation de carboxylate de fer.

Les photographies prises au cours du vieillissement sont présentées tableau IV.3.

Les échantillons non traités (témoin) commencent à se corroder dès les premiers cycles humidification-séchage. En comparaison, le traitement à base de décanoate de sodium (2 mois d'immersion) permet d'assurer une bonne protection de la plaque de fer, bien que quelques piqûres apparaissent aux bords de la plaque (une après 4 cycles, une deuxième après 12 cycles, une 3^{ème} après 19 cycles et enfin une 4^{ème} après 30 cycles). Ces piqûres se développent aux endroits les plus fragiles (effet de bord) et ne s'étendent pas, ce qui montre que la couche est encore protectrice sur tout le reste de la surface de la plaque.

	0 cycle	4 cycles	12 cycles	19 cycles	30 cycles
Témoin					
NaC ₁₀ 0,2M 2 mois					

Tableau IV.3 : Vieillissements artificiels en enceinte d'un échantillon de fer traité en milieu NaC₁₀ par rapport à un échantillon témoin

1.4.2 Vieillissement naturel sur site

Le site choisi est le fort de Romainville (département de la Seine-Saint-Denis), qui abrite une partie des réserves du Musée de la Marine de Paris. Les expositions ont été faites dans la poudrière, sous abri. Dans ce bâtiment, les conditions d'humidité ne sont pas contrôlées, par contre la température est maintenue à une valeur fixe de 18°C. Les courbes HR et T enregistrées pendant la durée de l'expérimentation sont présentées en Annexe 2.

Chaque traitement est réalisé en deux exemplaires. Les coupons exposés sont les suivants :

- témoin (x2)
- traité 3h dans NaC₁₀ (0,2M), rincé par simple aspersion d'eau distillée (x2)
- traité 3h dans NaC₁₀ (0,2M), non rincé (simplement mis à sécher après sortie de la solution) (x2)

La durée d'immersion choisie est longue (de l'ordre du mois). Les coupons sont suspendus, une fois traités, comme présenté sur la figure IV.23.



Figure IV.23 : Exposition de coupons traités sur le site de Romainville

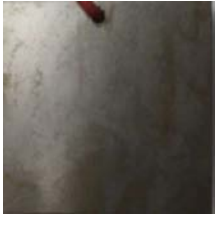
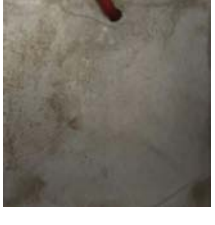
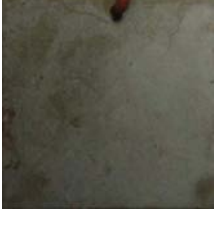
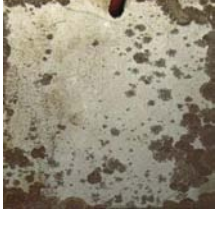
	0 jour	13 jours	45 jours	80 jours	270 jours (9 mois)
Témoin					
NaC ₁₀ Non rincé N°1					
NaC ₁₀ Rincé N°2					

Tableau IV.4 : Photographies des coupons mis en vieillissement naturel sous abri sur le site de Romainville

Des photographies sont prises régulièrement afin de suivre l'évolution des coupons (tableau IV.4). L'échantillon non traité commence à se corroder au bout de 45 jours d'exposition dans ce site. Après immersion de longue durée dans le décanoate de sodium, la protection apportée par la fine couche de carboxylate de fer permet de limiter le développement de produits de corrosion à la surface du métal pour l'échantillon n°1 jusqu'à au moins 80 jours. Cependant l'effet protecteur est moins probant pour l'échantillon n°2. Ce test montre que la fine couche de carboxylate de fer formée en milieu basique ne permet pas d'assurer dans tous les cas une protection suffisante pour des durées d'exposition importantes sous abri.

1.5 Bilan sur le traitement à base de décanoate de sodium

Les différentes mesures électrochimiques ont permis de montrer que les solutions de décanoate de sodium possèdent de bonnes propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion du fer. Ses performances se sont révélées supérieures à celles obtenues avec les systèmes traditionnels comme les solutions à base de tanins ou phosphates. L'étude de l'impédance électrochimique de la couche formée montre que celle-ci inhibe principalement la réaction anodique d'oxydation du fer par augmentation de la résistance à l'interface métal/solution.

Bien que la structure cristallographique du film de surface n'ait pas pu être exactement résolue, les différentes analyses de diffraction des rayons X et spectroscopiques (IR, Raman, SAX) permettent de proposer un modèle structural formé de l'agrégat Fe_3O constitué de 3 octaèdres FeO_6 liés par un sommet, et d'ions carboxylates. Dans ce composé précipitant en surface, les agrégats Fe_3O sont organisés en feuillets séparés par les chaînes carbonées des anions décanoate, sur le modèle du composé synthétisé en milieu liquide, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-, x \text{H}_2\text{O}$, étudié au chapitre III.

Il a été établi par ces expériences *in situ* que ce composé est formé directement en milieu liquide à la surface du métal, après oxydation du fer en ions Fe^{3+} .

Cependant, même si cette transformation est rapide, le caractère protecteur et couvrant du composé fait que la couche formée reste très fine. Ainsi, les vieillissements artificiels et naturels des couches réalisées en milieu décanoate montrent que la protection reste souvent très limitée.

Pour un certain nombre d'applications, le développement de couches de protection plus épaisses à l'aide de traitements plus rapides est nécessaire, et fera l'objet de la partie suivante de ce travail.

2. Solutions de “carboxylation”

La composition des solutions de traitement de surface dites de carboxylation s'apparente à celle mise en œuvre dans le cadre des traitements de phosphatation. Par rapport aux solutions à base de carboxylate de sodium en milieu basique, le pH acide et l'ajout d'un agent oxydant chimique à la solution doivent permettre d'augmenter le passage en solution des cations métalliques, favorisant ainsi la croissance de couches de passivation plus épaisses, constituées de carboxylate de fer. Le mécanisme de conversion, principalement étudié dans le cadre des travaux sur le zinc, est schématisé à la figure IV.24.

Les bains de carboxylation contiennent un acide carboxylique noté HC_n ainsi qu'un oxydant chimique, l'ensemble étant mis en solution dans un milieu hydro-organique (eau/éthanol). Le choix des concentrations d'acide et d'oxydant a été fait en se basant sur les travaux réalisés antérieurement sur ces mêmes solutions dans le cas de la protection du zinc [Peultier 2000, Jacques 2005].

Pour les acides carboxyliques, trois longueurs de chaîne ont été retenues : 10, 12 et 14. Au-delà de 14 carbones, des problèmes de solubilisation apparaissent, nécessitant l'emploi de solvants organiques coûteux et toxiques, ce qui peut constituer une difficulté pour la mise en œuvre sur des objets du patrimoine.

En ce qui concerne l'oxydant chimique, le peroxyde d'hydrogène ou le perborate de sodium ont été utilisés. Le pH des différentes solutions est reporté au tableau IV.5.

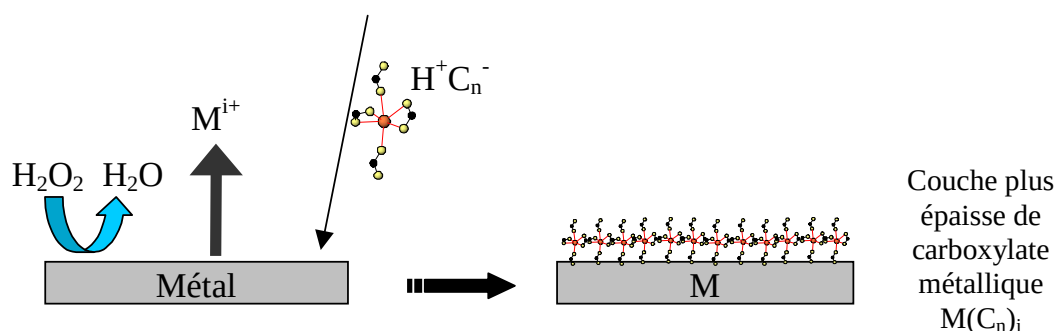


Figure IV.24 : Schéma du mécanisme de formation d'un carboxylate métallique en milieu HC_n + Oxydant

	Avec H_2O_2 (0,1M)	Avec NaBO_3 (0,1M)
Acide décanoïque HC_{10} à 30g/L (eau 50%, éthanol 50%)	3,6 à 3,8	6,5
Acide laurique HC_{12} à 30g/L (eau 50%, éthanol 50%)	3,6	6,7
Acide myristique HC_{14} à 20g/L (eau 40%, éthanol 60%)	3,8	7
TEMOIN (sans acide) (eau 50%, éthanol 50%)	6,4	11

Tableau IV.5: Solutions de carboxylation étudiées - valeurs initiales des pH des solutions

2.1 Morphologie des couches et prises de masse

2.1.1 Solutions à base d'acide décanoïque

Les solutions à base d'acide décanoïque ont été choisies pour quantifier l'effet du temps d'immersion, du pH, de la nature de l'agent oxydant, sur le processus de formation de la couche passivante et sur l'aspect des plaques de fer après traitement.

En milieu très acide avec H_2O_2 , comme observé sur la figure IV.25, une modification de l'aspect de surface des plaques de fer apparaît rapidement lorsque le temps d'immersion augmente. Après 10 minutes, un changement d'aspect est déjà nettement visible, et après 1h une couche de couleur rouge s'est formée sur l'ensemble de la plaque. La croissance importante de cette couche a pu être reliée à la mesure de la prise de masse des plaques en fonction du temps d'immersion. Les valeurs reportées au tableau IV.6 montrent en effet une augmentation de la masse de celles-ci avec le temps d'immersion.

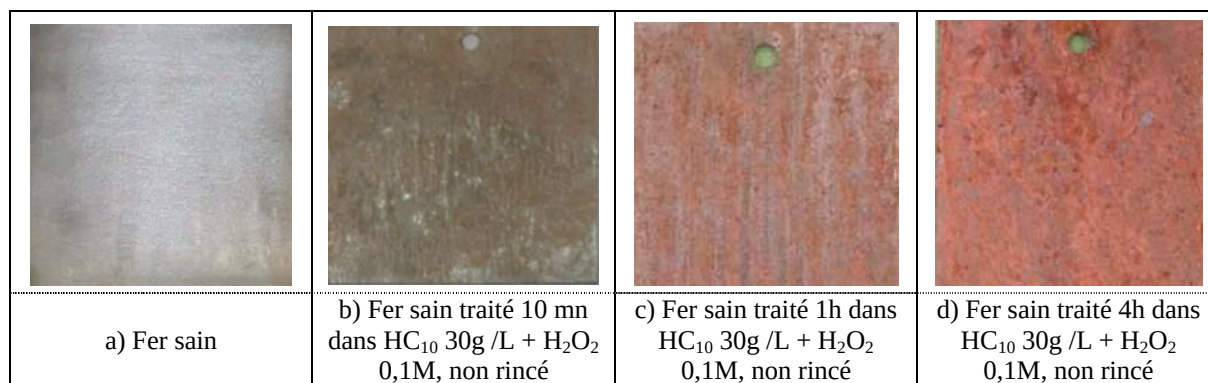


Figure IV.25 : Aspects de surface en fonction du temps de traitement dans HC_{10} + H_2O_2 à pH 3,7

Temps	1 heure	4 heures
Prise de masse	0,7 mg/cm ²	1,36 mg/cm ²

Tableau IV.6 : Prise de masse en fonction du temps d'échantillons de fer après immersion dans une solution de HC_{10} + H_2O_2 à pH $\approx$ 3,7

Par contre, en présence de perborate de sodium et donc à pH plus élevé, la couche épaisse de couleur rouge n'est pas observée, même pour des temps d'immersion importants (figure IV.26). Ce résultat est confirmé par la mesure des prises de masse des plaques après traitement, puisque la valeur obtenue après 4 heures est très proche de celle relevée après 1h d'immersion (tableau IV.7). Dans ces conditions de pH, la croissance de la couche semble donc rapidement atteindre un maximum, ce qui n'est pas le cas en milieu plus acide.

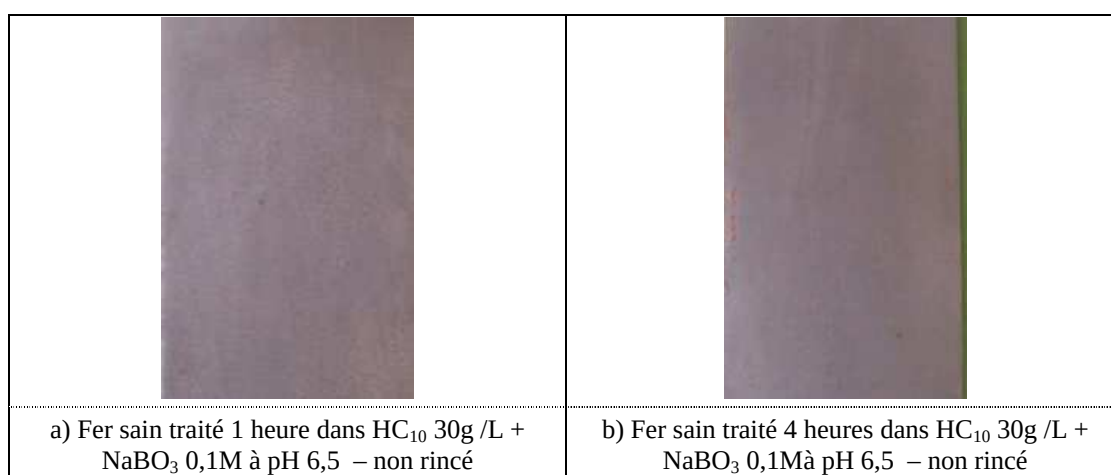


Figure IV.26 : Aspects de surface en fonction du temps de traitement dans HC_{10} + perborate de sodium

Temps	1 heure	4 heures
Prise de masse	0,43 mg/cm ²	0,5 mg/cm ²

Tableau IV.7 : Prise de masse en fonction du temps d'échantillons de fer après immersion dans une solution de HC_{10} + NaBO_3 à pH 6,5

Ces résultats font donc apparaître que pour un temps d'immersion identique, le traitement à base d'eau oxygénée conduit à former des couches passivantes plus épaisses et colorées que le traitement à base de perborate de sodium.

Afin de confirmer l'effet important du pH sur la morphologie des couches formées, le pH des solutions à base de HC_{10} contenant H_2O_2 été ramené par ajout de soude à la valeur de celles contenant du perborate de sodium, soit 6,5. La figure IV.27 montre que dans ces conditions de pH, après 30 minutes d'immersion, il n'y a pas de précipitation d'une couche colorée. L'état de surface de la plaque est très proche de celui observé pour les solutions à base de perborate de sodium.

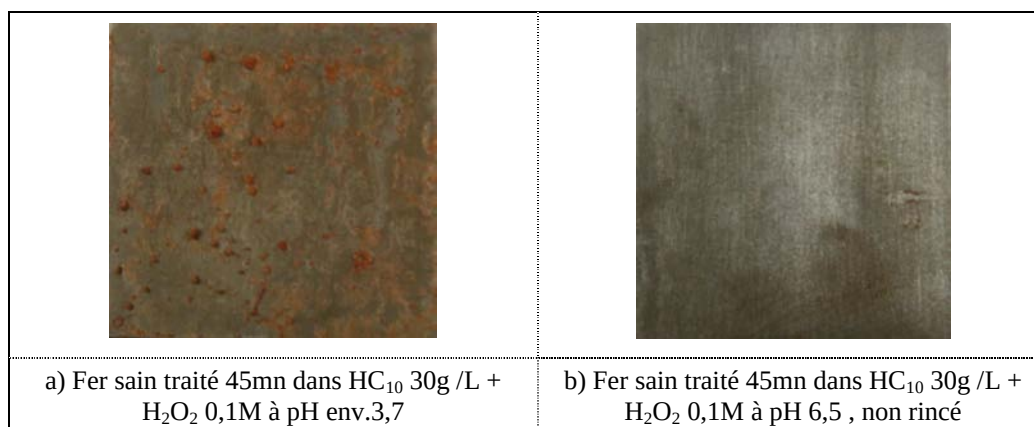


Figure IV.27 : Aspects de surface en fonction du pH de traitement dans $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$

L'observation des couches en microscopie électronique à balayage confirme le caractère peu régulier de certains revêtements.

En effet, la surface des plaques est recouverte d'une couche plus ou moins homogène, constituée d'agrégats de tailles variées, pour l'ensemble des traitements. Ces agrégats s'avèrent être constitués de petits cristaux enchevêtrés de taille micrométrique.

Par rapport au traitement à base de carboxylate de sodium (en milieu basique), l'observation microscopique confirme que le traitement de carboxylation favorise la croissance de couches beaucoup plus épaisses.

Dans le cas des traitements à pH 3,6, des agrégats formés de plaquettes d'une taille beaucoup plus importante (de l'ordre de 100 μm) sont visibles à la surface de la couche, ce qui peut expliquer la coloration assez vive des dépôts.

Pour les traitements à pH 6, quel que soit l'oxydant, la taille des agrégats et la morphologie des cristaux est beaucoup plus petite.

Sur les images réalisées à l'aide des électrons rétrodiffusés (mode BSE), il apparaît que certaines zones de la tôle de fer sont plus ou moins bien couvertes. Ce phénomène est plus particulièrement observé dans le cas du traitement dans $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$ à pH 6. Cependant, comme pour les traitements à base de carboxylate de sodium, une fine couche de carboxylate d'épaisseur nanométrique est certainement présente au niveau de ces zones peu couvertes.

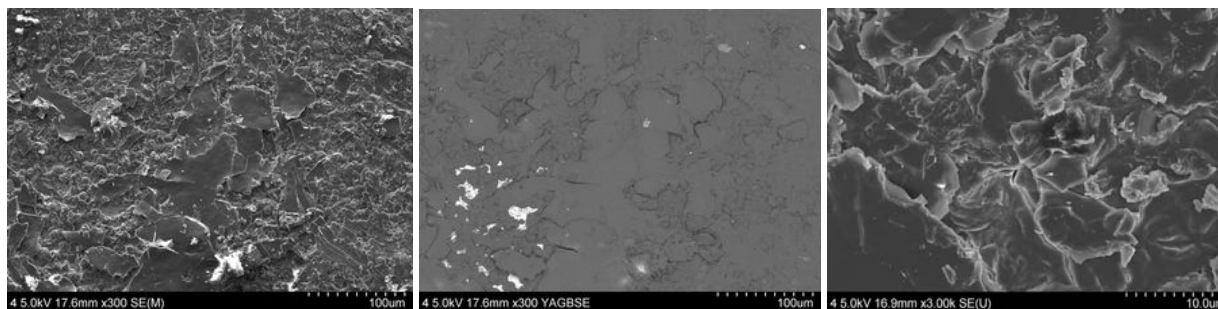


Figure IV.28 : Photos MEB sur fer sain, carboxylaté dans $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$: 30 mn, pH 3,7

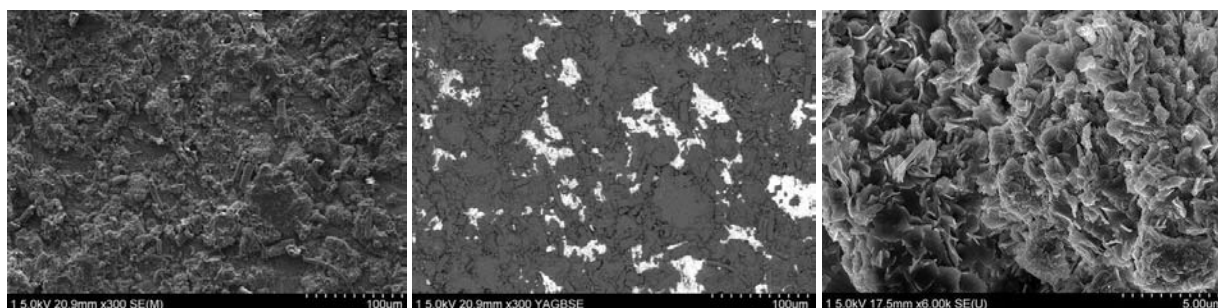


Figure IV.29: Photos MEB sur fer sain, carboxylaté dans HC_{10} , H_2O_2 : 30 mn, pH 6

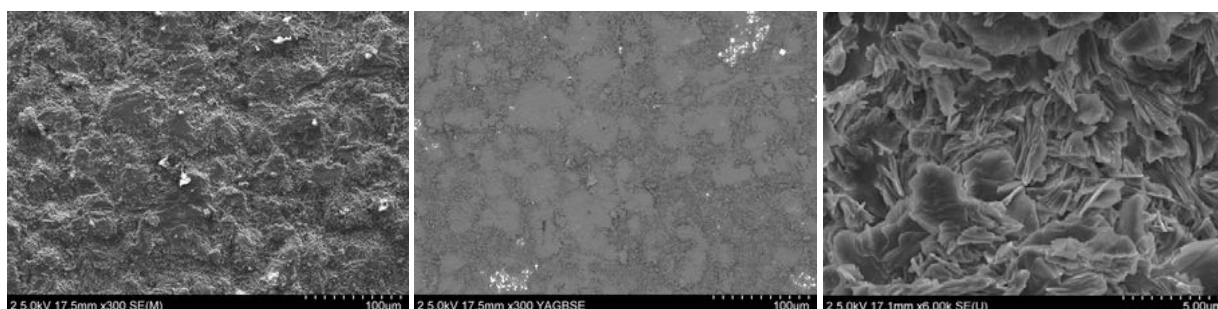


Figure IV.30 : Photos MEB sur fer sain carboxylaté dans HC_{10} , NaBO_3 : 30 mn, pH 6

2.1.2 Autres longueurs de chaîne : HC_{12} et HC_{14}

Pour ces longueurs de chaîne carbonée, des constatations similaires concernant l'effet du pH ont pu être faites, comme on peut l'observer sur la figure IV.31.



Figure IV.31 : photographie d'un échantillon traité en immersion 4 heures dans une solution de $\text{HC}_{14} + \text{H}_2\text{O}_2$

Cependant de manière générale les couches formées à pH acide (avec H_2O_2) avec HC_{12} et HC_{14} sont généralement moins épaisses que celles réalisées avec les solutions à base d'acide décanoïque ($HC_{10} + H_2O_2$).

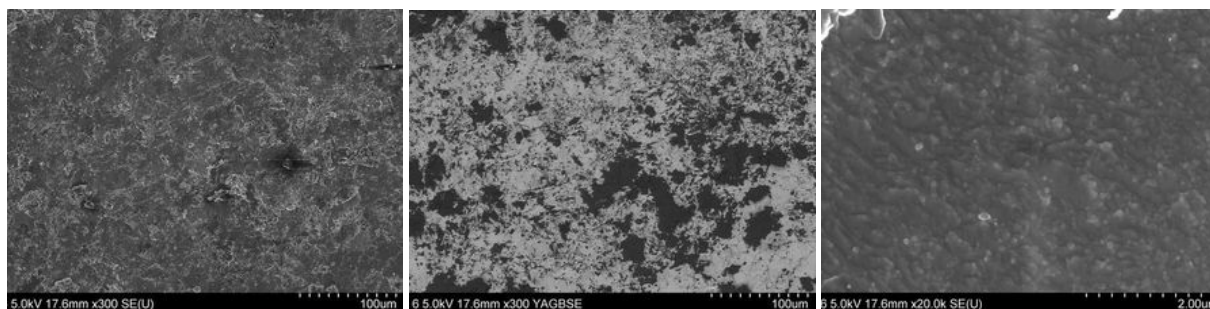


Figure IV.32: Photos MEB du fer sain carboxylaté dans HC_{12} , H_2O_2 - $t=15mn$, pH 3,6

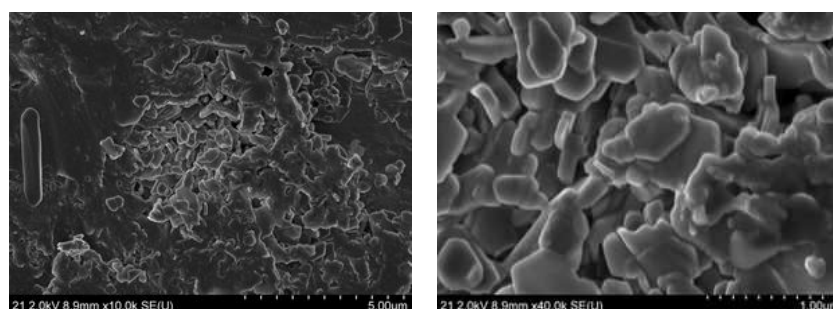


Figure IV.33 : Photos MEB du fer sain carboxylaté dans HC_{12} , $NaBO_3$ - $t=30mn$, pH 6,7

En effet, les observations microscopiques réalisées au MEB montre qu'une couche faiblement cristallisée (ou moins bien formée) s'est développée après traitement à la surface du métal dans le cas de la solution HC_{12} avec H_2O_2 (figure IV.32).

L'image réalisée à l'aide d'électrons rétrodiffusés fait apparaître que, dans le cas du traitement HC_{12} , l'épaisseur du film semble beaucoup plus faible que pour les traitements avec HC_{10} . A très fort grandissement, on s'aperçoit qu'il existe bien sur ces zones de faible épaisseur un film dont la morphologie est proche de celle observée avec les traitements à base de carboxylate de sodium.

Pour les traitements à base de perborate de sodium, les images obtenues à fort grandissement montrent également qu'un film mince est visible au sein duquel quelques cristaux polyédriques sont observés (figure IV.33).

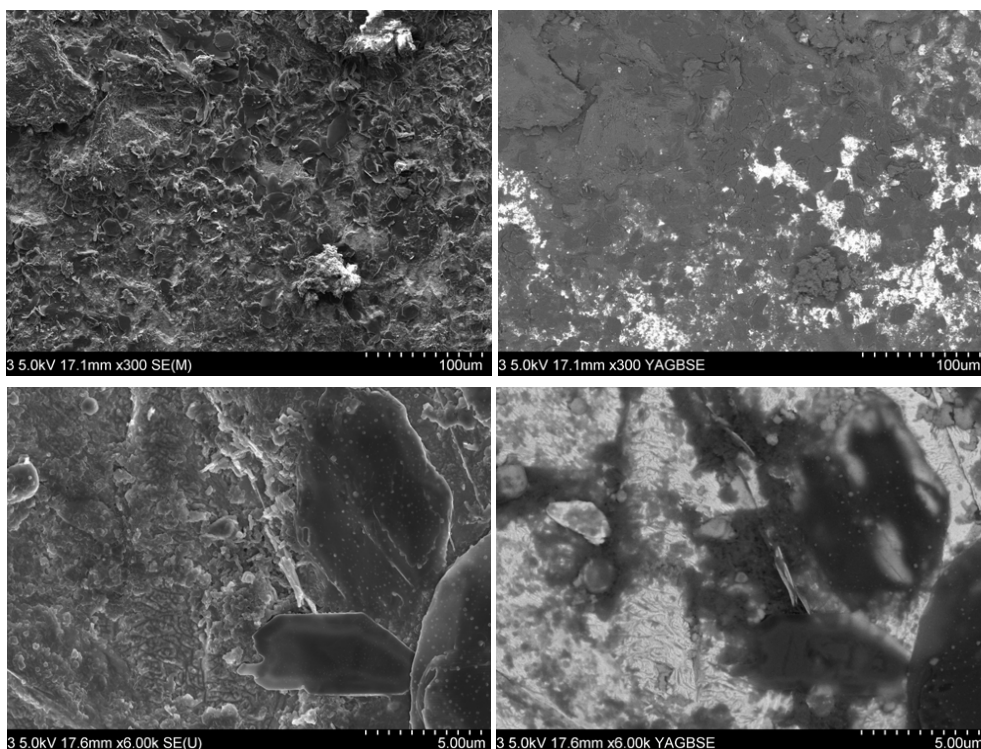


Figure IV.34 : Photos MEB du fer sain carboxylaté dans HC_{14} , NaBO_3 : $t = 30$ mn, pH 7

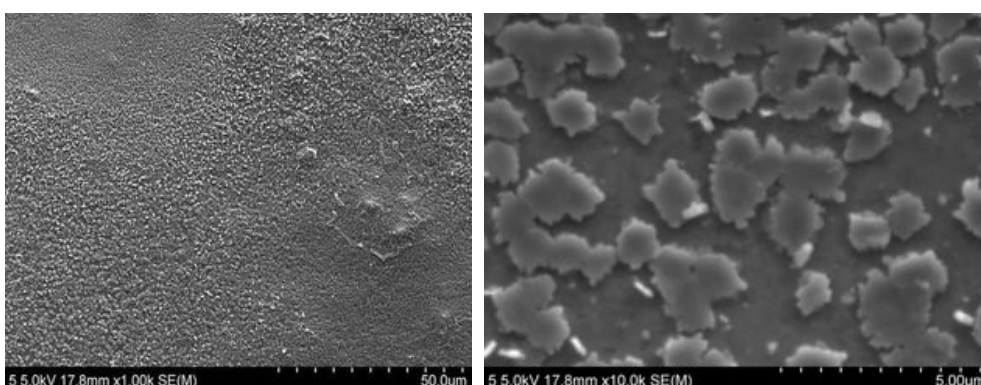


Figure IV.35 : Photos MEB du fer sain carboxylaté dans HC_{14} , H_2O_2 : $t = 15$ mn, pH 3,8

De manière similaire, l'immersion dans la solution à base d'acide myristique (HC_{14}) avec NaBO_3 provoque la précipitation d'une couche sur la surface de laquelle des plaquettes de l'ordre de $20\mu\text{m}$ de longueur sont observables (figure IV.34). Comme pour HC_{10} et HC_{12} , les images à fort grossissement montrent que la surface de la plaque est bien recouverte d'une fine couche.

A l'inverse, une morphologie un peu particulière a été observée pour la solution d'acide myristique avec H_2O_2 (figure IV.35). Cependant, il convient de préciser que cette plaque a été rincée. La couverture semble partielle mais comme pour les solutions à base de décanoate de sodium, sous les cristaux, une fine couche recouvrant la surface du métal est visible.

De manière générale, les observations morphologiques effectuées par microscopie électronique à balayage conduisent aux constatations suivantes :

- En comparaison des traitements à base de NaC_{10} , l'immersion des plaques de fer dans les différentes solutions de carboxylation conduit à la précipitation de couches épaisses à la surface de celles-ci.
- Dans tous les cas, des cristaux de grande taille se développent sur une couche fine dont la morphologie n'est pas sans rappeler celle observée avec les solutions de NaC_{10} .
- Pour les solutions à base de HC_{10} , ces couches sont plus épaisses en présence de l'oxydant H_2O_2 . Ce phénomène semble moins marqué pour les deux autres longueurs de chaînes testées.

2.2 Analyses chimiques des couches

Les plaques traitées dans les différentes solutions de carboxylation ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X.

A titre d'exemple, les spectres IR obtenus dans le cas des plaques traitées en milieu $\text{HC}_{10}+(\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{NaBO}_3)$, présentés à la figure IV.36, font apparaître les mêmes bandes caractéristiques que celles observées pour le décanoate de fer préalablement synthétisé. La bande à 590 cm^{-1} permet notamment de reconnaître le composé de type FeC_{10} plutôt que HC_{10} .

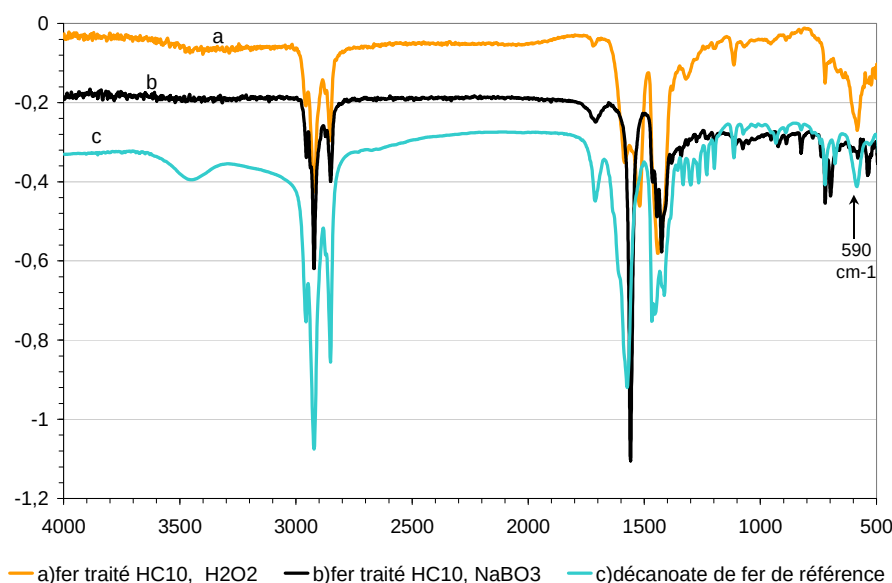


Figure IV.36 : Spectres IR réalisés sur des échantillons de fer sain traités l'un par $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$, l'autre par $\text{HC}_{10} + \text{NaBO}_3$, comparés au spectre du décanoate de fer de référence

La comparaison des diffractogrammes de RX du décanoate de fer de référence et des revêtements confirme que la couche passive est principalement composée de décanoate de fer (figure IV.37). Par ailleurs, dans le cas du traitement à base de HC_{10} en milieu très acide (avec H_2O_2), on observe également la présence d'acide solide HC_{10} sur la plaque (pic vers 4°).

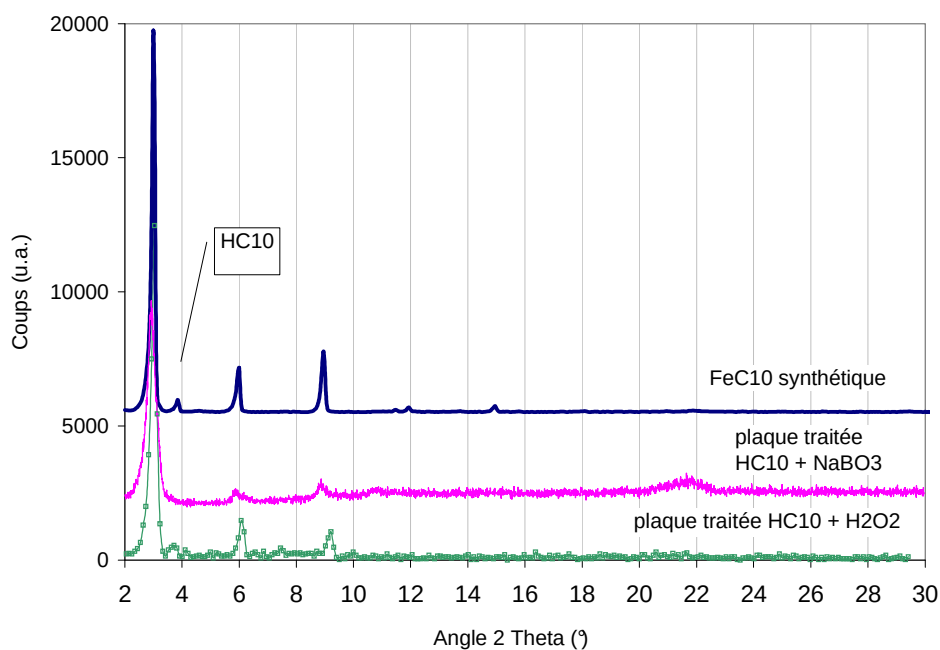


Figure IV.37 : Diffractogrammes d'une plaque traitée dans $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{HC}_{10} + \text{NaBO}_3$

Pour les solutions à base d'acide laurique et d'acide myristique, les diffractogrammes de poudre obtenus pour les revêtements confirment également que ces derniers sont essentiellement constitués de carboxylate de fer avec des traces d'acide HC_n (figures IV.38 et IV.39).

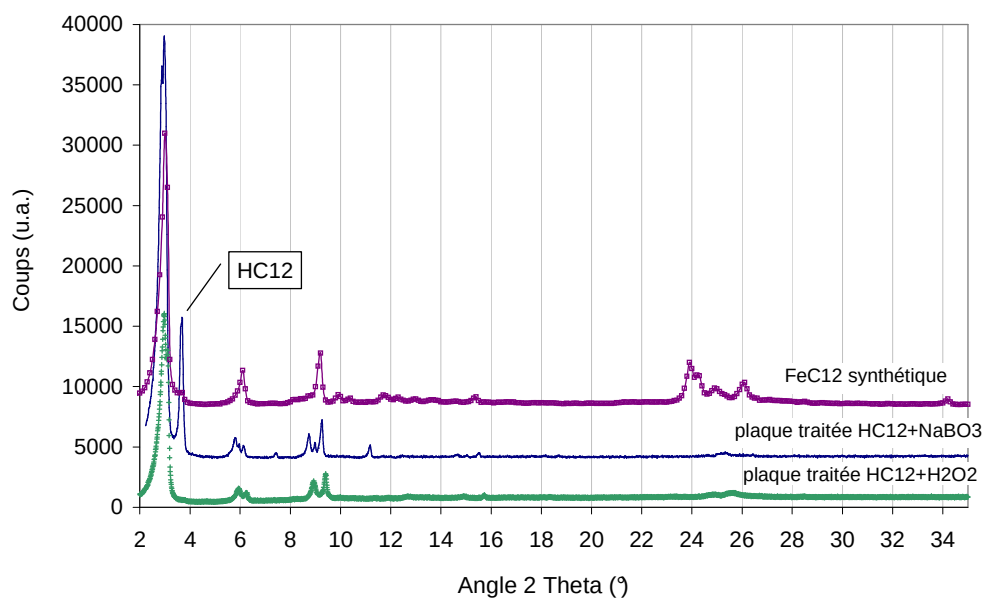


Figure IV.38 : Diffractogramme de plaques traitées dans $\text{HC}_{12} + \text{NaBO}_3$ et dans $\text{HC}_{12} + \text{H}_2\text{O}_2$

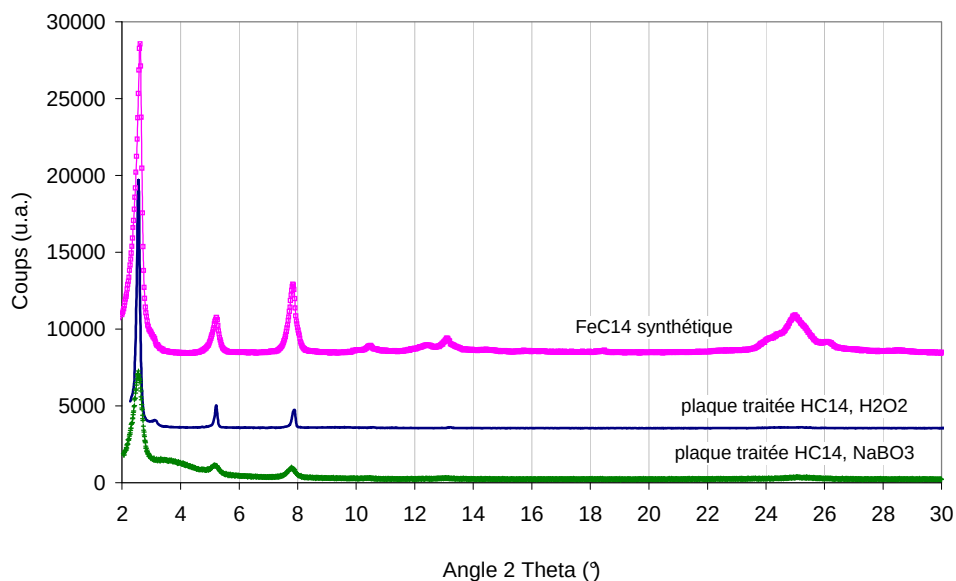


Figure IV.39 : Diffractogramme de plaques traitées dans $\text{HC}_{14} + \text{NaBO}_3$ et dans $\text{HC}_{14} + \text{H}_2\text{O}_2$

2.3 Mécanismes de carboxylation

2.3.1 Mesures électrochimiques pendant le traitement

Le comportement électrochimique des échantillons de fer dans les différentes solutions de carboxylation à base de HC_{10} a été caractérisé par le suivi du potentiel de corrosion du fer puis par la mesure de la courbe intensité-potentiel après 2 heures d'immersion.

La figure IV.40 montre que le potentiel du fer décroît dans les deux solutions de carboxylation à base de HC_{10} .

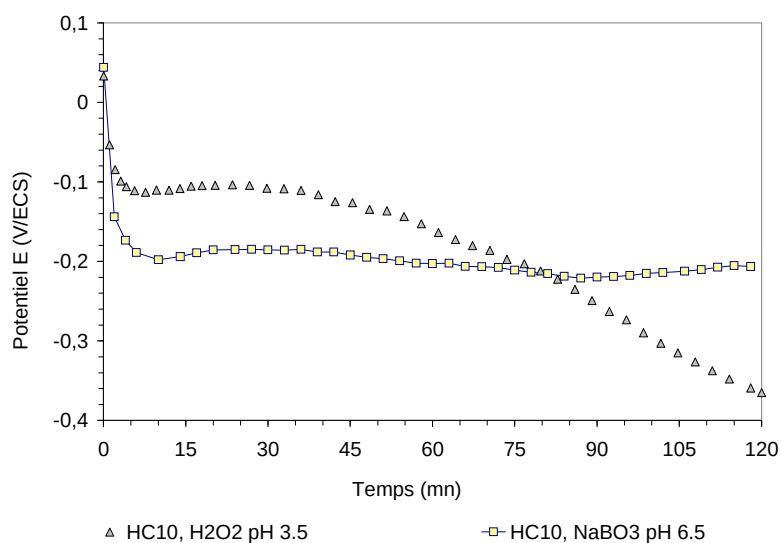


Figure IV.40 : Potentiels de corrosion du fer en fonction du temps dans des solutions de carboxylation à base de HC_{10} , à leurs pH naturels

Aucune passivation par inhibition de la réaction anodique d'oxydation du métal n'est observée. La surface du fer reste active durant toute la durée de l'immersion.

Cette dernière remarque est corroborée par la courbe intensité-potentiel relative à la solution de carboxylation à pH acide (figure IV.41). En effet, l'échantillon en immersion dans la solution de carboxylation se montre nettement plus actif que celui en immersion dans le milieu basique : on relève un facteur 100 entre les densités de courant de corrosion respectivement enregistrées sur ces échantillons dans les deux milieux. Ainsi, la présence d'un oxydant et le pH acide permet de maintenir une densité de courant élevé afin de former suffisamment de cations métalliques pour faire croître une couche épaisse, dans les solutions de carboxylation.

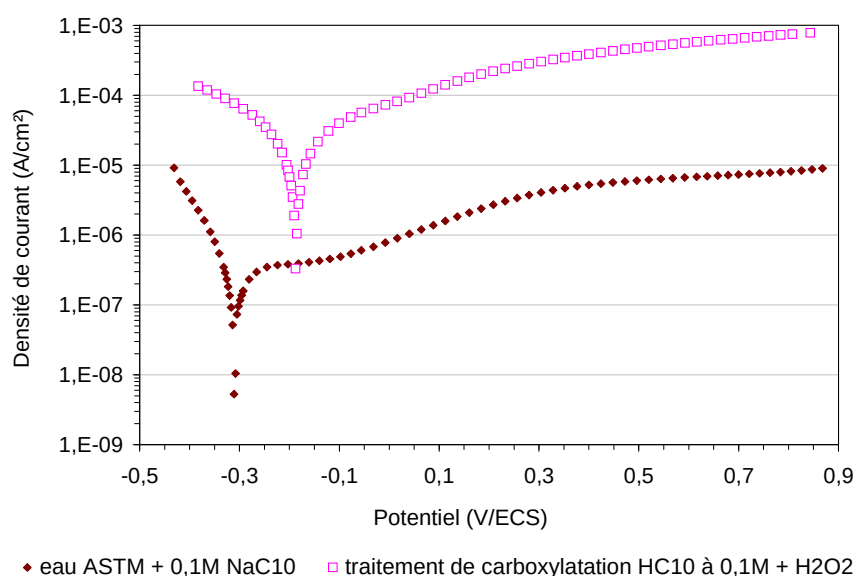


Figure IV.41 : Courbes intensité – potentiel réalisées sur fer sain dans deux électrolytes différents

2.3.2 Mécanisme de formation de la couche : SAX *in situ*

De la même manière que pour les solutions à base de décanoate de sodium, le processus de conversion du fer dans les solutions de carboxylation a été étudié *in situ* en cellule électrochimique par absorption des rayons X sur la ligne BM30b/FAME de l'ESRF [Proux 2006].

Dans cette expérimentation réalisée avec le même montage, la poudre de fer a été immergée dans une solution de HC₁₀ + H₂O₂ et polarisée à 1,3V afin de permettre une conversion complète de la poudre de fer. La figure IV.42 montre la variation du courant d'oxydation en fonction du temps.

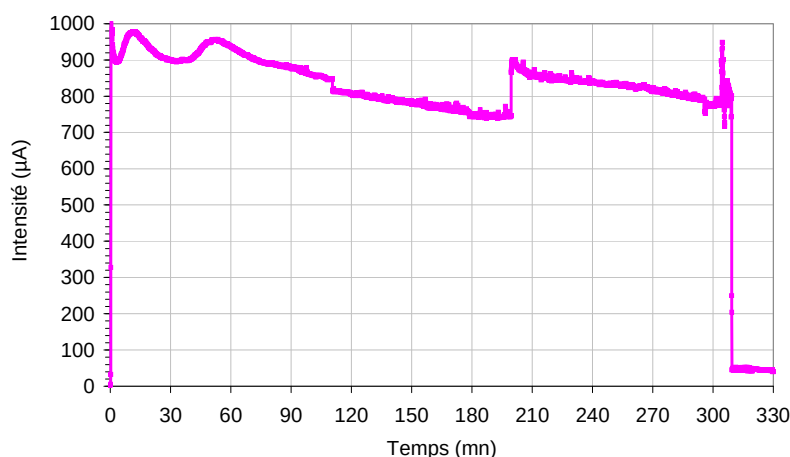


Figure IV.42 : Courant en fonction du temps mesuré lors de l'oxydation du fer en milieu $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$

L'examen du spectre XANES enregistré après 40 minutes montre que le seuil d'absorption s'est déplacé d'environ 24 eV vers les hautes énergies (figure IV.43). Une contribution résiduelle du signal du fer est toujours visible, ce qui signifie que dans nos conditions opératoires, le processus de transformation n'a pas été mené à son terme, malgré l'oxydation à haut potentiel. Après 200 minutes de polarisation, le courant mesuré a un peu diminué mais reste encore élevé, ce qui signifie que le processus de conversion se poursuit. Cette hypothèse est confirmée par l'examen du spectre XANES obtenu dont la forme reste très proche de celui enregistré après 40 minutes.

Après 380 minutes de polarisation, le spectre d'absorption total du produit d'oxydation du fer est représenté à la figure IV.44. La forme et la position du seuil de ce spectre sont proches de celles relevées pour le spectre de référence du décanoate de fer préalablement synthétisé.

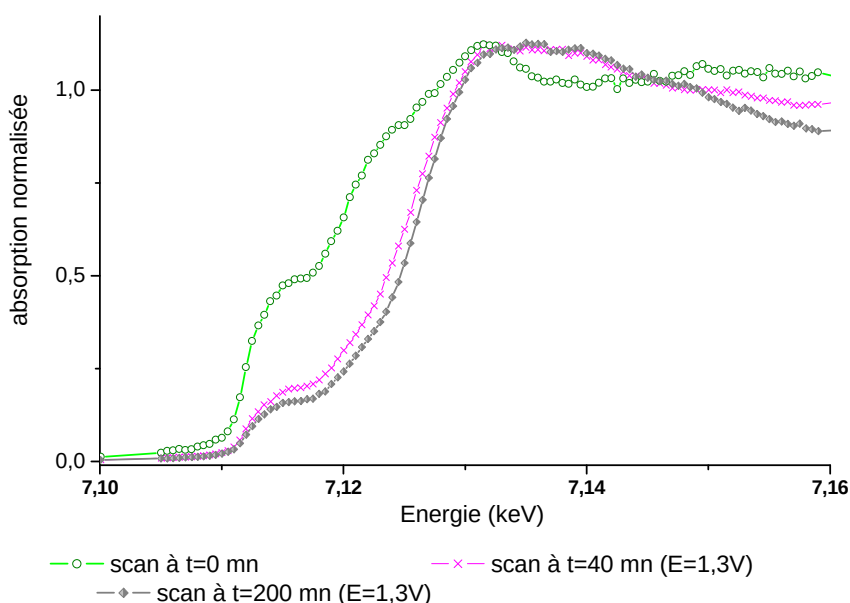


Figure IV.43 : Spectres successifs, normalisés, faits sur le fer en oxydation dans $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$

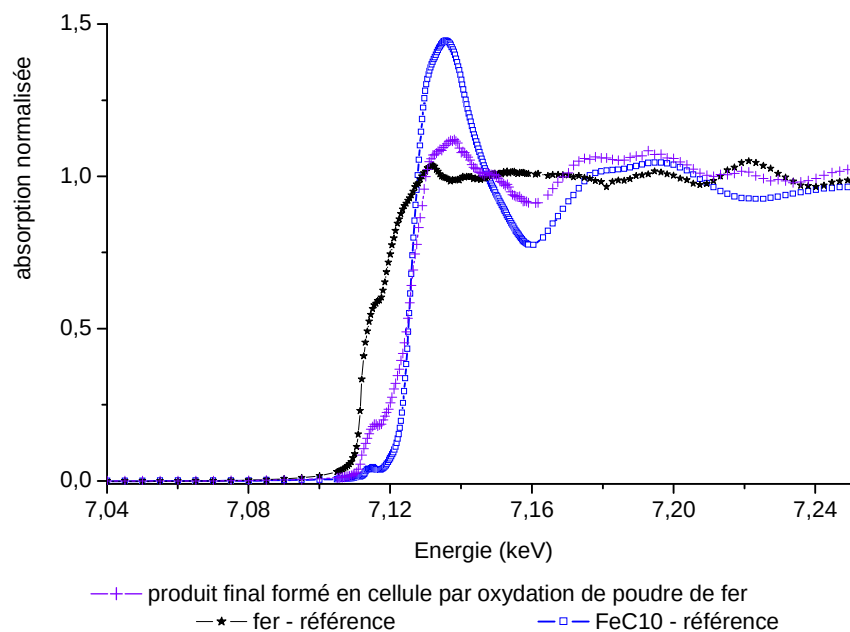


Figure IV.44 : Comparaison entre les spectres du fer, du produit formé en cellule, et de FeC₁₀ de synthèse

Ces expérimentations *in situ* montrent à nouveau que dans les conditions de carboxylation, l'oxydation du fer conduit rapidement à la formation de décanoate de fer dont la signature en spectroscopie d'absorption de rayons X est la présence de l'agrégat Fe₃O constitué de 3 octaèdres FeO₆ liés par un sommet.

2.4 Vieillissement naturel et artificiel du fer sain traité par carboxylation

Les performances des différentes solutions de carboxylation ont également été évaluées au cours de tests de vieillissement accéléré en enceinte climatique et de tests de vieillissement naturel sous abri. Ces tests ont été réalisés sur des plaques préalablement traitées dans des solutions de carboxylation pour trois longueurs de chaîne (n=10, 12, 14), et pour deux oxydants (H₂O₂ et NaBO₃) avec trois temps d'immersion.

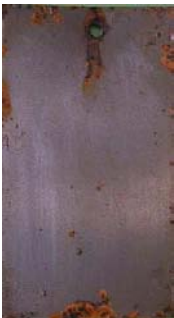
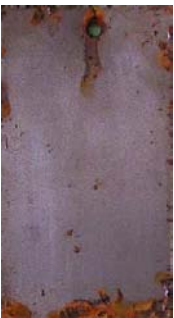
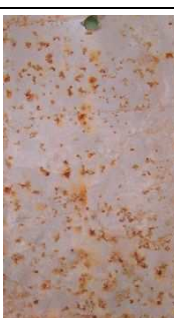
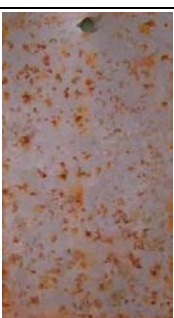
2.4.1 Vieillissement accéléré en enceinte

La première série d'essais concerne des échantillons traités par immersion dans les solutions de carboxylation pendant des temps longs (1h et 4h), avec les acides à courtes chaînes carbonées HC₁₀ et HC₁₂, plus adaptés à une mise en œuvre sur des objets du patrimoine (tableau IV.8).

Avant mise en enceinte, des différences d'aspect sont à remarquer. Notamment, les échantillons traités avec H_2O_2 (pH très acide) comme oxydant présentent souvent une couche très épaisse sous forme d'agrégats, provoquant une coloration rouge/rouille de la surface, surtout pour l'acide à courte chaîne carbonée HC_{10} . Ce phénomène de couche abondante avait déjà été mis en évidence par les observations microscopiques au MEB.

Concernant l'échantillon témoin (sans traitement), de nombreux points de corrosion sont visibles sur la plaque dès le 4^{ème} cycle H/S.

De façon générale, les échantillons traités avec les solutions à base d'acide décanoïque résistent mieux à la corrosion en enceinte que ceux traités avec l'acide laurique ($n=12$). Le temps d'immersion semble améliorer les performances des traitements – ceci est particulièrement valable pour les traitements à base de NaBO_3 (pH voisin de 6). Au bout de 53 cycles, le traitement de 4 heures avec le mélange $\text{HC}_{10}+\text{NaBO}_3$ donne les meilleurs résultats d'aspect dans ce test.

	0 cycle	4 cycles	12 cycles	19 cycles	30 cycles	53 cycles
Témoin						
HC ₁₀ + H ₂ O ₂ 1h						
HC ₁₀ + H ₂ O ₂ 4h						
HC ₁₂ + H ₂ O ₂ 1h						
HC ₁₂ + H ₂ O ₂ 4h						

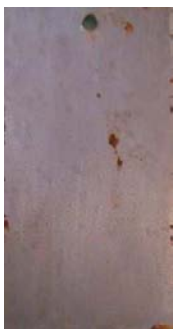
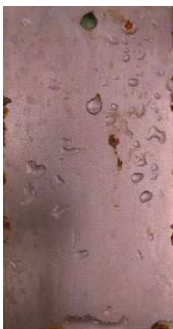
HC ₁₀ + NaBO ₃ 1h						
HC ₁₀ + NaBO ₃ 4h						
HC ₁₂ + NaBO ₃ 1h						
HC ₁₂ + NaBO ₃ 4h						

Tableau IV.8 : Vieillessement artificiel d'échantillons de fer sains carboxylatés dans des solutions à base d'acide décanoïque ou laurique, pour 2 temps d'immersion par traitement

Une seconde série de tests en enceinte à vieillissement a été réalisée afin d'évaluer les performances de traitements à base d'acide myristique HC₁₄, et des traitements réalisés avec un temps d'immersion plus court (10 minutes). En effet, un court temps de séjour de la solution permettrait de réaliser ces traitements au pinceau, au badigeon ou par aspersion. Pour cela, les solutions de carboxylation à base de H₂O₂, paraissant les plus réactives, ont été utilisées.

Les photographies des plaques prises après différents cycles sont présentées dans le tableau IV.9. Il est à noter que l'échantillon témoin commence à se corroder dès les premiers cycles, comme pour l'essai précédent.

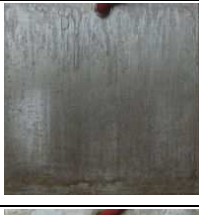
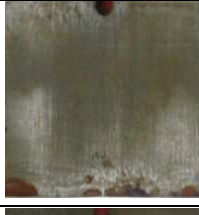
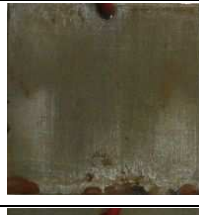
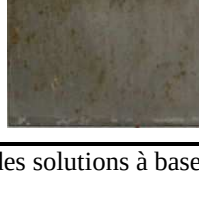
	0 cycle	4 cycles	12 cycles	19 cycles	30 cycles
Té- moin (A)					
HC ₁₀ + H ₂ O ₂ 10mn (4)					
HC ₁₀ + H ₂ O ₂ 1h (5)					
HC ₁₂ + H ₂ O ₂ 10mn (16)					
HC ₁₂ + H ₂ O ₂ 1h (17)					
HC ₁₄ + H ₂ O ₂ 10mn (27)					
HC ₁₄ + H ₂ O ₂ 1h (29)					

Tableau IV.9 : Vieillessement artificiel en enceinte d'échantillons de fer carboxylatés dans des solutions à base d'eau oxygénée et d'acide décanoïque / laurique / myristique

Une durée d'immersion plus courte permet de limiter et contrôler les changements d'aspect de surface et notamment les problèmes de coloration observés lors du premier test. Notamment, les dépôts réalisés à base de HC₁₄ pendant une heure ne présentent pas de coloration excessive.

D'un point de vue de la résistance à la corrosion, ce deuxième test permet d'observer que des traitements de carboxylation de courtes durées avec des solutions très réactives (pH très acide) peuvent être efficaces jusqu'à 30 cycles humidification/séchage. C'est le cas des traitements à base de HC₁₀ ou HC₁₄.

L'ensemble des résultats obtenus en enceinte à vieillissement, dans le cadre de ces deux séries, conduit aux remarques suivantes :

- Les solutions à base de NaBO₃ conduisent à des couches très fines, invisibles, mais nécessitent des temps d'immersion longs pour former une couche protectrice qui soit efficace en enceinte.
- Les solutions de carboxylation à base de H₂O₂ et d'acide à courte chaîne carbonée conduisent à des dépôts pouvant être très abondants et posant des problèmes de coloration pour des temps longs d'immersion (plusieurs heures). Ce phénomène peut être réduit en utilisant des acides à longues chaînes comme HC₁₄. Cependant l'utilisation de H₂O₂ permet aussi d'améliorer la réactivité des solutions et de réaliser des couches à la fois peu colorées- dans les cas d'utilisation avec HC₁₀ et HC₁₄-, et résistantes au vieillissement en enceinte.
- Concernant la longueur de la chaîne carbonée à utiliser, il est possible de trouver des conditions opératoires pour que l'une des trois chaînes testées puisse être efficace (HC₁₀, HC₁₂, ou HC₁₄).

2.4.2 Vieillissement naturel sur site

Des tests de vieillissement naturel ont également été réalisés dans les réserves du Musée national de la Marine sur le site du Fort de Romainville. Les conditions de conservation relevées pendant la durée de ces tests sont présentées en Annexe 2. On rappellera que dans ce bâtiment, un système de contrôle permet de maintenir la température autour d'une valeur de 18°C.

Les données obtenues lors des vieillissements artificiels nous ont conduit à ne tester que les solutions susceptibles de garantir une protection pour des durées d'exposition importantes, c'est-à-dire celles contenant du peroxyde d'hydrogène à pH=3,5 permettant de former des couches assez épaisses en un temps d'immersion court : 10 minutes.

La liste des coupons exposés est la suivante :

- témoin non traité
- traité 10 mn dans HC₁₀ + H₂O₂
- traité 10 mn dans HC₁₂ + H₂O₂
- traité 10 mn dans HC₁₄ + H₂O₂

Les photographies prises pour différentes durées d'exposition sont présentées au tableau IV.10.

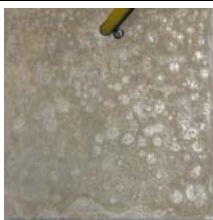
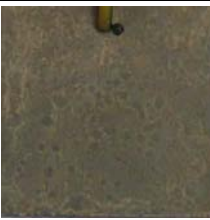
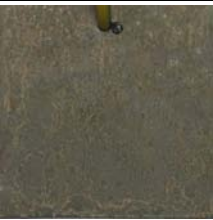
	0 jour (8 février 07)	1 mois et demi	3 mois	6 mois	1 an
témoin				Echantillon retiré	Echantillon retiré
HC ₁₀ + H ₂ O ₂ , non rincé					
HC ₁₂ +H ₂ O ₂ , non rincée					
HC ₁₄ +H ₂ O ₂ non rincé					

Tableau IV.10 : Photographies des coupons mis en vieillissement naturel sous abri sur le site de Romainville

Dans les conditions du site d'exposition, le développement d'une couche de corrosion sur l'ensemble de la plaque témoin a nécessité 3 mois d'exposition (voir relevés humidité et température en Annexe 2). A l'inverse, l'ensemble des plaques traitées par carboxylation reste exempt de trace de corrosion au bout de ces 3 mois. On constate que toutes les plaques traitées sont restées parfaitement protégées tout au long de cette expérimentation, soit une durée d'une année.

Il apparaît donc que, contrairement à la solution à base de décanoate de sodium, les solutions de carboxylation permettent d'assurer une bonne protection vis-à-vis du fer sur des durées d'exposition naturelle importantes.

2.5 Bilan sur les traitements de carboxylation

Comme en milieu basique à pH 8, les différentes analyses spectroscopiques et par diffraction des rayons X montrent que les traitements de surface à pH acide, appelés carboxylation, aboutissent tous à la formation d'un composé de type carboxylate de fer, FeC_n. Comme dans le cas de l'inhibition à pH 8, les expériences de SAX *in situ* des rayons X

confirment que l'oxydation du fer en cations Fe^{3+} conduit très rapidement à la formation de l'agrégat Fe_3O organisé en feuillets séparés par les chaînes alkyles.

En fonction du pH, deux cinétiques différentes de formation de la couche de carboxylate de fer ont été observées :

- Les traitements réalisés avec des solutions à pH acide autour de 3,5 (solutions $\text{HC}_n + \text{H}_2\text{O}_2$) conduisent à des couches plutôt épaisses de carboxylate de fer. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche croît régulièrement avec le temps d'immersion dans la solution, jusqu'à obtenir des couches de couleur rouille ou rouge très prononcée. Concernant la résistance à la corrosion, les couches épaisses souvent colorées ne sont pas forcément très protectrices, car celles-ci sont souvent d'épaisseur très hétérogène et formées de gros agrégats de carboxylates de fer. Par contre, ces solutions acides à pH=3,5 sont particulièrement réactives pour permettre de former des couches protectrices par des traitements de courte durée (environ 10 min), suffisamment fines pour rester incolores. Dans ce cas, des résistances à la corrosion très intéressantes ont été atteintes lors de vieillissements artificiel en enceinte et naturel sur site.
- A l'inverse, avec des solutions de carboxylation à pH=6,5 (avec NaBO_3), la couche de carboxylate de fer formée est beaucoup plus fine et une épaisseur maximum est rapidement atteinte en fonction du temps d'immersion. Dans ce cas, les couches formées ne provoquent pas de changement de couleur de la surface traitée. Globalement, les couches formées à pH 6,5 montrent une résistance à la corrosion inférieure à celles formées à pH 3,5. De plus, un temps d'immersion relativement long (de 1 heure ou plus) est nécessaire pour atteindre une résistance à la corrosion suffisante.

L'observation du diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau en présence d'heptanoate C_7^- , incluant le domaine de stabilité du carboxylate FeC_7 , réalisé par V. Beucler-Bour (1993), montre que ce domaine s'étend de pH 1 à pH 7 (figure IV.48). Dans notre cas, comme les carboxylates à longue chaîne carbonée ($n= 10, 12, 14$) sont plus insolubles (K_s plus faibles), le domaine de stabilité de FeC_n serait un peu plus étendu. Pour les solutions à base de perborate de sodium, on approche la limite de stabilité du domaine.

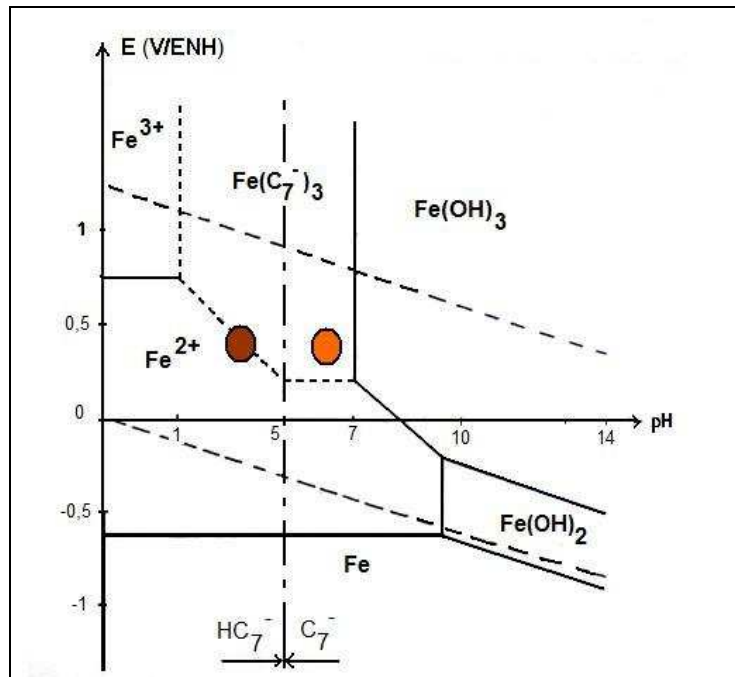


Figure IV.48 : Diagramme potentiel-pH fer-eau-carboxylate de fer [Beucler-Bour 1993]

Dans les solutions de carboxylation à pH=3,5, le potentiel du fer est voisin de 0V/ENH lors de nos tests électrochimiques (figure IV.48, rond plus foncé). Au regard du diagramme potentiel-pH, les conditions de potentiel et pH de ces solutions sont très proches de la limite de domaine de stabilité du carboxylate de fer et de celui des cations Fe^{2+} . La précipitation du carboxylate de fer à la surface du métal nécessite une augmentation de pH locale sur la surface, apportée par la réduction de l'eau oxygénée.

A ces valeurs de pH, la précipitation des composés FeC_n ne permet pas cinétiquement de passer la surface comme les mesures électrochimiques le montrent. Cela permet ainsi la libération de cations Fe^{3+} , puis la précipitation régulière de carboxylate de fer jusqu'à l'apparition d'une couche colorée.

Dans les solutions de carboxylation à pH=6,5, le métal se situe dans le domaine de stabilité du carboxylate de fer (figure IV.48, rond plus clair). Dès lors, une passivation de la plaque de fer est rapidement obtenue par précipitation d'une couche de carboxylate de fer FeC_{10} .

Dans ces conditions, l'oxydation du métal en cations métalliques, favorisée par la présence de l'oxydant, est très rapidement inhibée, ce qui ne permet pas à la couche de carboxylate de fer de croître comme pour les solutions à pH acide. L'épaisseur des couches reste relativement faible et elles sont souvent invisibles à l'œil nu.

Comme nous l'avons vu dans le cadre des tests de vieillissement, les conditions de formation de ces couches ont une forte influence sur les performances anti-corrosion des solutions de carboxylation. Les couches fines formées en présence de perborate à pH=6,5 sont de ce fait moins résistantes aux cycles humidification/séchage que celles obtenues à pH=3,5.

Il est intéressant de noter que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée ne conduit pas systématiquement à une augmentation des performances anti-corrosion, comme observé dans le cas de la carboxylation du zinc. Ainsi, quel que soit le type d'agent oxydant, les performances obtenues avec les solutions à base de HC₁₂ sont toujours inférieures à celles relevées pour les deux autres longueurs de chaînes testées.

3. Conclusion : comparaison des traitements basiques et acides

Alors que les mesures électrochimiques montrent que les solutions basiques à base de décanoate de sodium permettent la passivation rapide et efficace des surfaces de fer sain en milieu immergé, les résultats des vieillissements artificiels et naturels prouvent que ces couches formées en milieu basique sont moins protectrices que celles formées par les traitements acides de carboxylation.

Dans les deux cas, une couche de carboxylate de fer est formée, comme l'ont montré les diverses techniques de caractérisation utilisées et les simulations en cellule électrochimique. La structure cristallographique des composés formés sur la surface de fer est très proche de celle du composé synthétisé en poudre à base de nitrate de fer, de formule $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^- \cdot x\text{H}_2\text{O}$. En milieu basique comme en milieu acide, les études *in situ* montrent que le fer métallique est oxydé sous forme cationique, et précipite très rapidement avec les anions carboxylate présents, compte tenu du faible Ks du carboxylate de fer.

Globalement, la résistance à la corrosion des différents traitements lors de vieillissements artificiel ou naturel peut être classée comme suit :

Traitement basique à pH=8 < Carboxylation à pH=6,5 < Carboxylation à pH=3,5

Cependant, différents facteurs comme le temps d'immersion ou de séjour de la solution sur la surface, la couleur de la couche formée, doivent également être pris en compte pour une application sur les objets du patrimoine.

Notamment, dans le cas d'objets archéologiques ou appartenant au patrimoine industriel, les surfaces à traiter sont beaucoup moins idéales que le substrat choisi dans ce chapitre appelé « fer sain ». Ce sera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V Etude de l'effet inhibiteur des solutions à base d'acide carboxylique sur surfaces corrodées

La solution aqueuse de décanoate de sodium et les solutions hydro-organiques d'acide carboxylique ont été étudiées sur des substrats de fer sain dans le chapitre précédent. Leurs bonnes propriétés inhibitrices ont été démontrées, et les couches protectrices formées ont été identifiées.

Mais dans la plupart des cas, les œuvres en métal sont recouvertes d'une couche plus ou moins importante de produits d'altération que l'on désigne souvent sous le vocable de patine. Celle-ci peut être considérée comme noble, lorsqu'elle a été formée de manière intentionnelle sur l'objet par l'artiste ou par la personne qui a manufacturé la pièce, ou bien considérée comme le signe d'un processus de corrosion à l'origine de la dégradation de l'objet.

Il est souvent impossible d'enlever ces composés à la surface du métal, soit parce qu'ils jouent un rôle important dans l'esthétique de l'objet, soit parce qu'ils contiennent des informations archéologiques qui doivent être préservées, ou tout simplement parce que les coûts engendrés par leur nettoyage dans le cadre d'une restauration seraient trop importants pour être mis en œuvre.

Dans ce chapitre, nos traitements d'inhibition ont été évalués sur des surfaces plus ou moins recouvertes de produits de corrosion afin de vérifier la potentialité de ces systèmes de protection sur différents types de surface, rencontrés avec des objets du patrimoine.

Ce travail a été principalement réalisé sur des échantillons corrodés synthétisés dans le cadre du projet européen Promet par le centre du patrimoine de Malte, dont l'état de surface est présenté à la figure II.5. Ces coupons simulent les états de surface corrodés d'objets restaurés et conservés dans les musées, en particulier ceux d'armures appartenant à l'Armurerie du Palais de la Valette à Malte.

1. Echantillons de fer « Promet » en milieu basique

Les échantillons utilisés pour ces tests, nommés « fer Promet », ont été soigneusement synthétisés par l'équipe Heritage Malta afin de reproduire au mieux l'état de surface d'objets en fer conservés dans des musées (cf. chapitre II)

Les solutions inhibitrices à base de décanoate de sodium sont testées sur le fer Promet par mesures électrochimiques, puis par tests de vieillissement naturel et artificiel.

1.1 Comportement électrochimique

Dans un premier temps, les mesures électrochimiques ont été réalisées sur les coupons de fer « Promet » immergés dans un électrolyte à base d'eau ASTM, additionné ou non d'une certaine concentration en décanoate de sodium. Les résultats observés sur les coupons propres dans le chapitre IV nous ont conduits à ne retenir que les concentrations ayant permis d'obtenir les meilleurs résultats (0,05M et 0,1M).

Les mesures du potentiel de corrosion réalisées en fonction du temps montrent que le potentiel de corrosion pris par le fer Promet dans l'eau ASTM sans inhibiteur décroît, puis se stabilise autour de -700 mV/ECS après 3 heures d'immersion (figure V.1).

En présence d'inhibiteur, le potentiel est compris entre -300mV et -200mV/ECS dès le début de l'immersion, puis augmente pour atteindre -50 mV après 8 heures d'immersion. De manière générale, on constate que l'ajout d'inhibiteur à la solution corrosive provoque une augmentation de potentiel de plus de 600mV après quelques heures d'immersion.

L'évolution des valeurs de résistances de polarisation en fonction du temps est présentée à la figure V.2 dans ces mêmes électrolytes. Les valeurs obtenues montrent que l'ajout d'inhibiteur provoque une augmentation des valeurs de R_p avec la durée d'immersion. Les valeurs mesurées après 7h d'immersion sont presque 20 fois supérieures à celles relevées pour la solution d'eau ASTM.

A l'aide des mesures de R_p et de potentiel de corrosion, on peut observer que l'ajout de 0,05 M de décanoate de sodium NaC_{10} ne permet pas d'atteindre rapidement les valeurs les plus élevées. Par contre, l'ajout de 0,1 M de NaC_{10} permet d'obtenir rapidement des valeurs de potentiels de corrosion et de R_p maximum.

Que ce soit avec ou sans inhibiteur, les valeurs des potentiels mesurés sur le fer Promet sont supérieures à celles mesurées sur le fer sain. Au contraire, en présence d'inhibiteur, l'augmentation de la résistance de polarisation du fer Promet est moins importante que celle observée sur le fer sain (cf. figure IV.2).

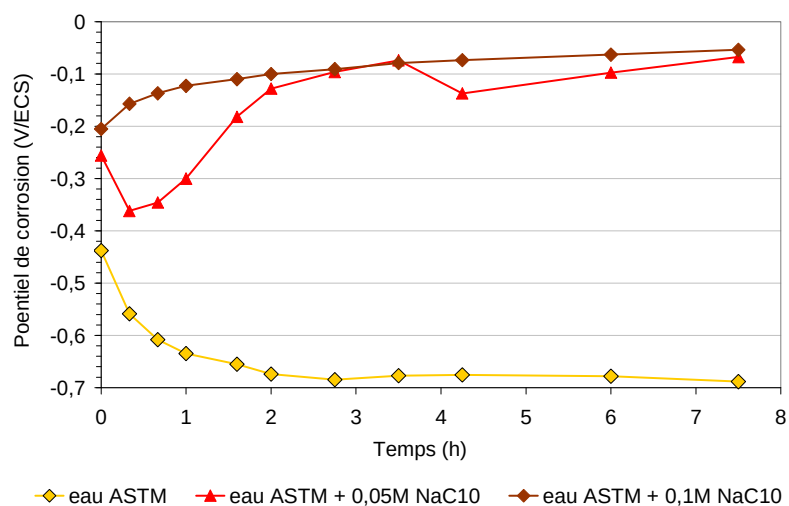


Figure V.1 : Potentiel de corrosion en fonction du temps du fer Promet en immersion dans divers électrolytes

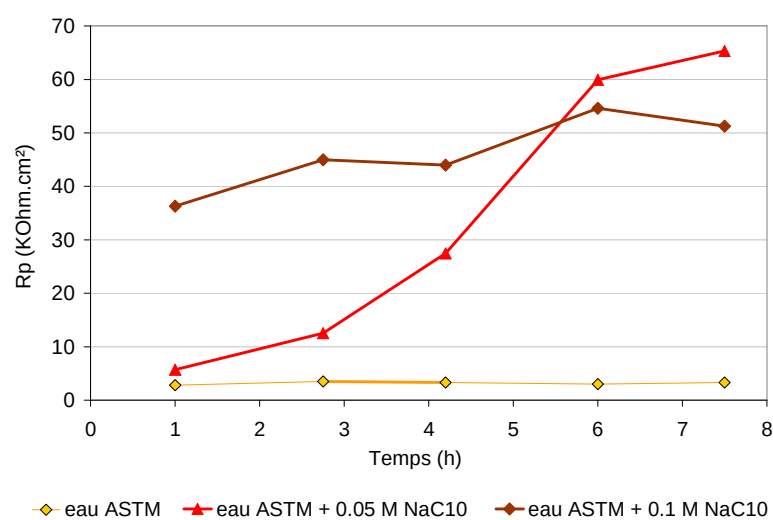


Figure V.2 : Résistances de polarisation en fonction du temps du fer Promet en immersion dans divers électrolytes

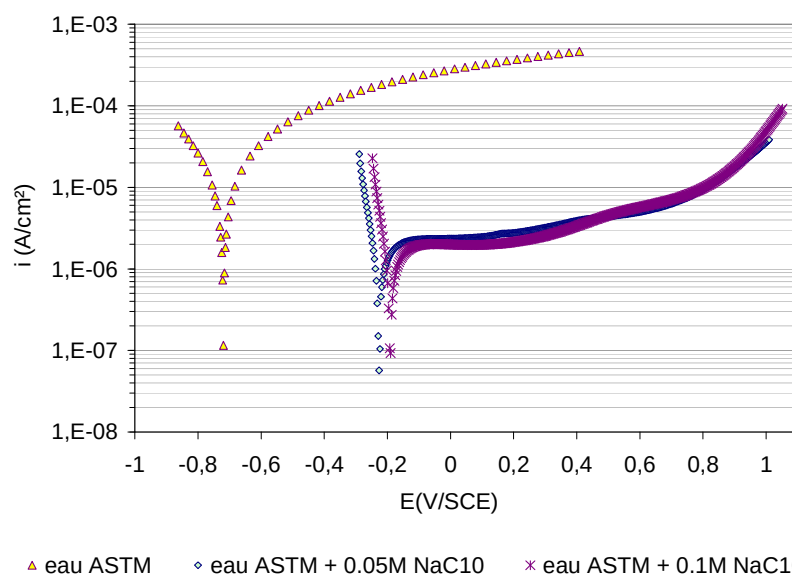


Figure V.3 : Courbes intensité-potentiel du fer Promet après 8 heures d'immersion dans divers électrolytes

La résistance à la piqûration des plaques de fer Promet en présence de décanoate de sodium a également été évaluée (figure V.3). Après 8 heures d'immersion, la mesure des courbes intensité-potentiel montre que l'inhibiteur de corrosion, ajouté au milieu corrosif, provoque une modification du comportement électrochimique du fer avec une augmentation de près de 0,5V du potentiel de corrosion, associée à une diminution de près de 2 ordres de grandeur du courant sur le plateau de passivation.

Ces différentes mesures électrochimiques stationnaires montrent que l'ajout de décanoate de sodium à 0,05M ou 0,1M, à une solution corrosive, offre un pouvoir protecteur au fer « Promet », caractérisé par une augmentation de potentiel, et une réduction de la densité de courant i_{corr} et de la densité de courant sur le plateau de passivation d'un facteur 10.

Ce comportement est également confirmé par les mesures d'impédance électrochimique présentées sur la figure V.4.

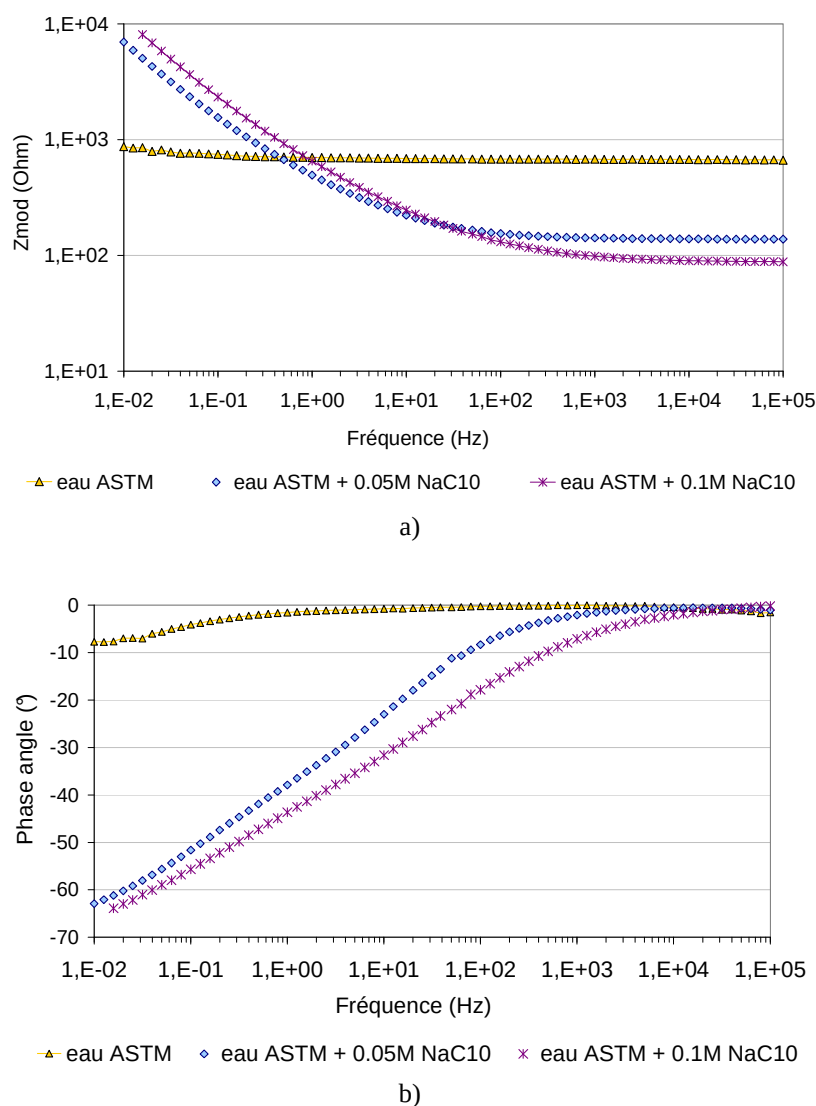


Figure V.4: Représentation de Bode de l'impédance du fer Promet après 7h d'immersion dans divers électrolytes
a) Représentation Bode-module, b) Représentation Bode-phase

A basse fréquence, la représentation de Bode montre que le module de l'impédance mesuré en présence de carboxylate est 10 fois plus élevé que celui mesuré sans inhibiteur, ce qui corrobore les mesures de densité de courant de corrosion. A haute fréquence, l'ajout de carboxylate de sodium diminue la résistance d'électrolyte, comme cela avait été remarqué lors des mesures effectuées sur fer sain.

Sur la représentation de l'impédance en Bode-phase, le comportement du fer Promet est plutôt capacitif dans une solution contenant au moins 0,05M de décanoate de sodium. L'apparition d'une constante de temps vers 10^2 - 10^3 Hz peut être attribuée à la formation de la couche. C'est également la fréquence autour de laquelle la deuxième constante de temps apparaît lors de l'immersion du fer sain dans des électrolytes avec inhibiteur.

Cependant, il faut remarquer que les valeurs du module d'impédance prises par le fer Promet restent 10 fois inférieures à celles prises par le fer sain dans une solution additionnée d'inhibiteur.

1.2 Analyses de surface

Comme on peut l'observer par microscopie électronique à balayage sur la figure V.5., les échantillons de fer Promet non traités présentent deux types de zones :

- des zones de couleur rouille montrant des couches d'oxydes très épaisses appelées zones piquées (figure V.5a et c),
- des zones d'apparence métallique, mais dont l'observation microscopique révèle la présence d'une fine couche de produits de corrosion (figure V.5b).

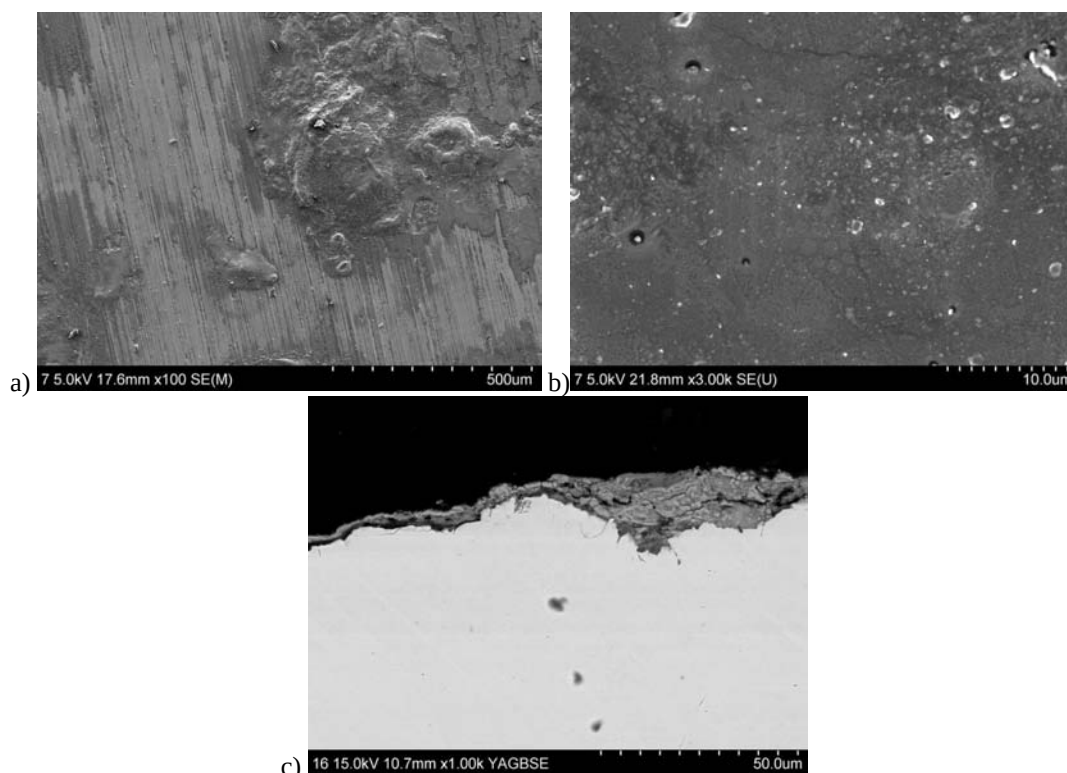


Figure V.5 : Photos MEB d'un échantillon de fer Promet non traité : a) sur le bord d'une piqure (SE x100) ; b) sur la partie métallique (SE x3K) , c) coupe d'une piqure (BSEx1K)

Une analyse similaire a été réalisée sur une plaque traitée par immersion pendant 24h dans une solution de décanoate de sodium (figure V.6). Ce temps a été choisi volontairement assez long car ce type de substrat est moins réactif que du fer sain, surtout dans une solution basique – j’ai donc laissé le temps à la réaction de précipitation de se produire, afin que la couche, si toutefois elle se formait, soit observable en MEB.

Sur les zones exemptes de produits de corrosion, une couche s’est effectivement développée par endroits à la surface du métal (figure V.6.a). Une analyse à plus fort grossissement de cette couche montre qu’elle est constituée d’agrégats de différentes tailles. A la surface des zones corrodées, en particulier sur une piqûre, des cristaux de plus grande taille se sont développés (figure V.6.d).

En conclusion, bien que visible à la fois sur zones corrodées et non corrodées, cette couche formée après immersion présente des épaisseurs relativement hétérogènes.

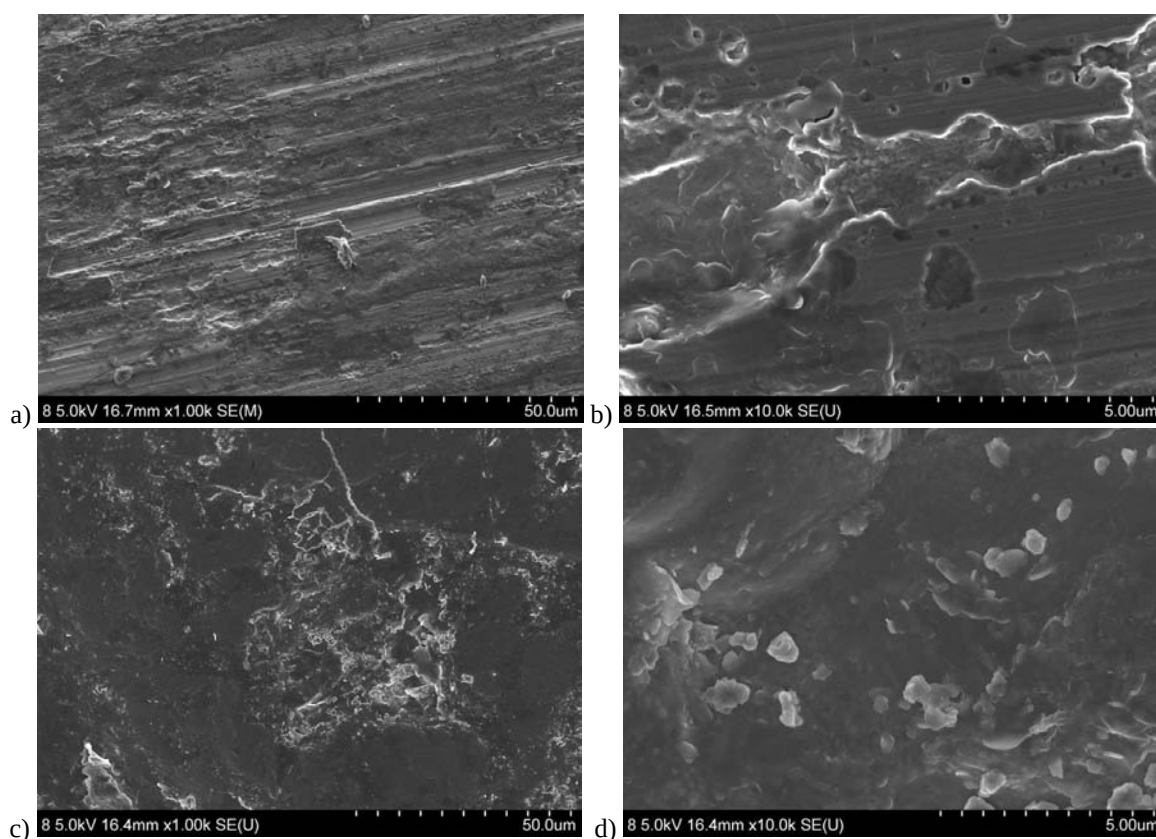


Figure V.6 : Photos par MEB d’un échantillon de fer Promet traité dans NaC_{10} à 0,1M, puis rincé à l’eau distillée: a) à b) sur la partie métallique ; c) et d) sur une piqûre (SE x 1K, 10K)

Des analyses de surface effectuées par spectrométrie Raman après 24 heures d’immersion n’ont pas permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques du décanoate de fer. Cependant une analyse similaire réalisée sur un échantillon après une immersion de longue durée (15 jours) en milieu décanoate de sodium (0,1M) révèle la présence d’une bande faible vers 2900 cm^{-1} attribuable aux liaisons C-H (figure V.7)

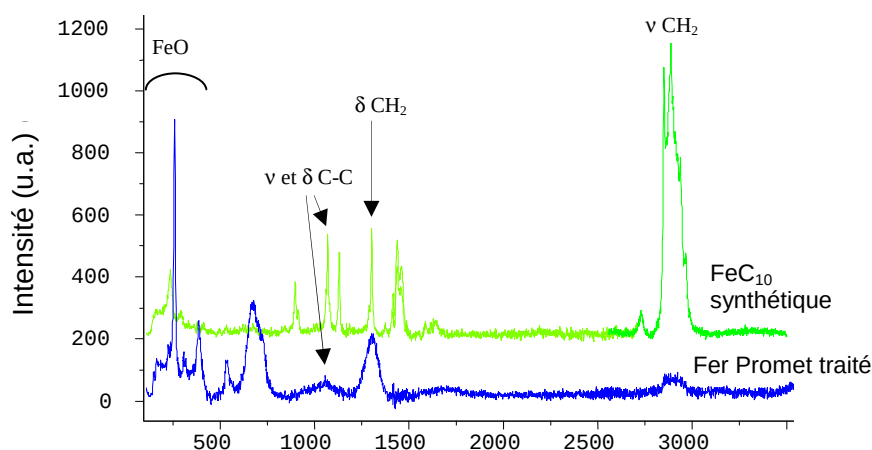


Figure V.7 : Spectres Raman du fer Promet traité dans NaC_{10} et du décanoate de fer synthétique

En comparaison des résultats obtenus avec les plaques de fer sain, il apparaît que le traitement à base de décanoate de sodium conduit également à la formation d’une couche de carboxylate de fer sur les plaques Promet. Cette couche semble présente à la fois sur les zones métalliques et les zones piquées.

1.3 Vieillessement accéléré en enceinte du fer « Promet » traité en milieu NaC_{10}

Des tests de vieillissement accéléré ont été mis en œuvre afin d’évaluer l’efficacité du traitement sur ce nouveau type de substrat.

	0 cycle	3 cycles	6 cycles	15 cycles	22 cycles
R E F					
NaC_{10} 0,2 M 4h					

Tableau V.1 : Vieillessement artificiel d’échantillons Promet témoin et traité dans un milieu NaC_{10}

On constate que le traitement, comme pour les coupons de fer sain, ne modifie pas l'aspect de surface (tableau V.1). Après 3 cycles en enceinte, le coupon non traité est très fortement corrodé. En comparaison, le traitement en milieu NaC_{10} (à 0,2M, comme lors des tests de vieillissements réalisés sur fer sain) a permis de ralentir de manière significative l'apparition de points de corrosion à la surface de la plaque, et ceci même après 22 cycles H/S.

2. Traitement de carboxylation des échantillons « Promet »

Les traitements à base de solutions de carboxylation ont également été appliqués sur les coupons de type Promet. Considérant les résultats obtenus dans le chapitre IV, seuls les traitements avec le peroxyde d'oxygène et deux longueurs de chaînes (HC_{10} et HC_{14}) ont été retenus.

2.1 Analyses de surface après traitement

L'image de la surface de la plaque obtenue après traitement dans la solution $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$ montre qu'une couche relativement épaisse s'est formée (figure V.8.a). Sur cette couche, des amas d'une dizaine de microns sont visibles (zones sombres). Cette couche est constituée d'un enchevêtrement de sphérules de très petite taille ($< 1\mu\text{m}$) (figure V.8.b). Sur les zones corrodées, il est également possible d'observer la présence de cette couche constituée de cristaux avec des tailles d'ordre micrométrique (figure V.8.c).

Après immersion dans une solution $\text{HC}_{14} + \text{H}_2\text{O}_2$, une couche relativement hétérogène en épaisseur est visible à la surface de la plaque (figures V.9.a et b). Cette couche est également constituée d'un enchevêtrement de cristaux de taille micrométrique.

Comme pour le traitement à base d'acide décanoïque, nous avons pu observer la présence de structures cristallisées sur les zones corrodées et près des piqûres. Il semble donc que ces parties oxydées constituent des zones privilégiées pour la croissance de la couche de carboxylates (figures V.9.c, d et e).

Ces résultats confirment que les traitements à base d'acide carboxylique favorisent la croissance de couches plus épaisses, parfaitement visibles à la fois sur les zones oxydées et les zones exemptes de produits de corrosion.

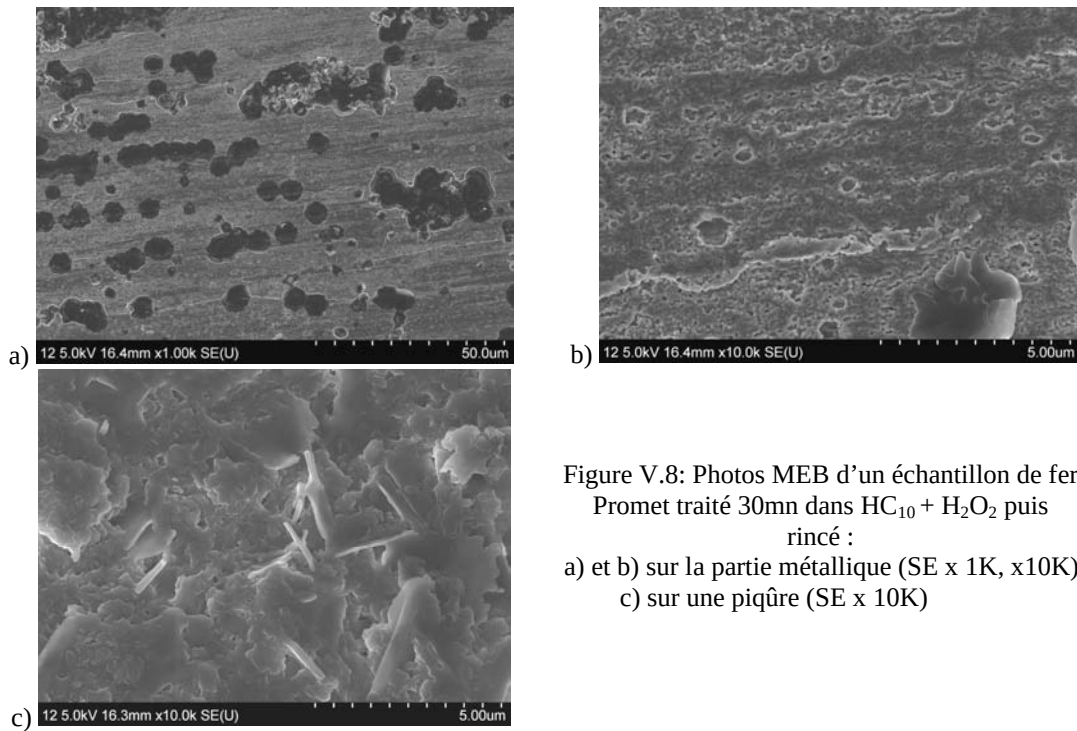


Figure V.8: Photos MEB d'un échantillon de fer Promet traité 30mn dans $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$ puis rincé :
a) et b) sur la partie métallique (SE x 1K, x10K),
c) sur une piqure (SE x 10K)

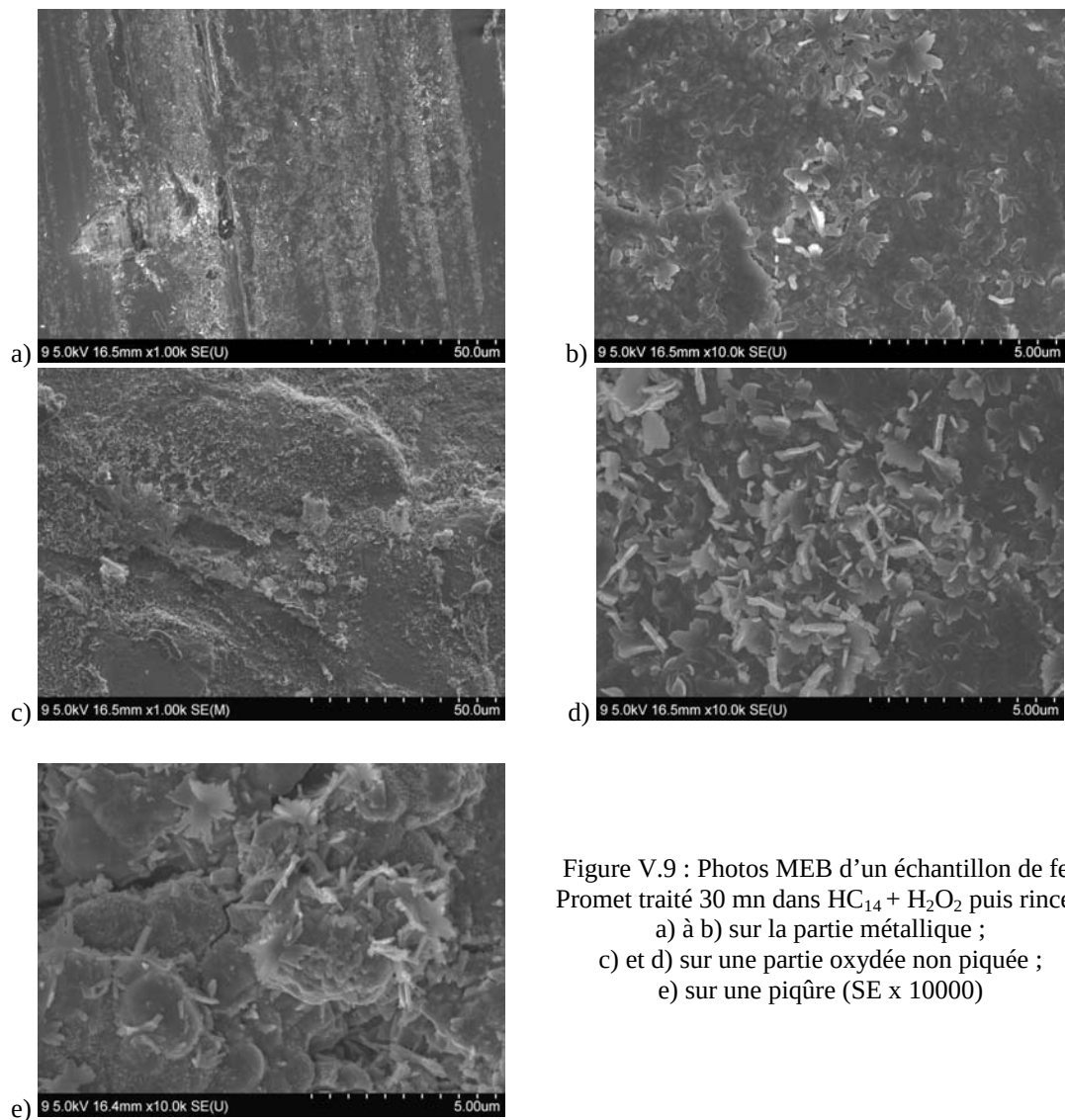
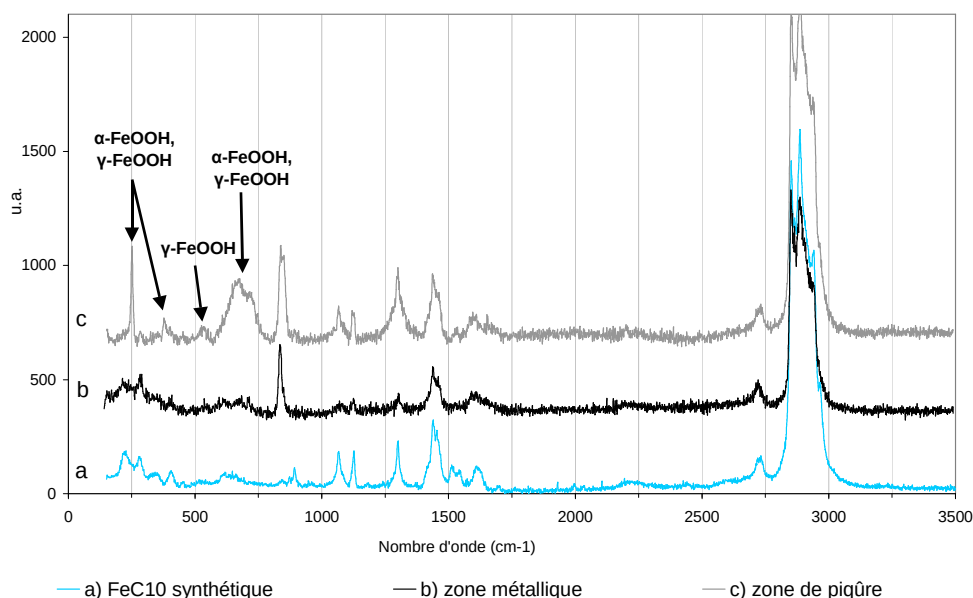


Figure V.9 : Photos MEB d'un échantillon de fer Promet traité 30 mn dans $\text{HC}_{14} + \text{H}_2\text{O}_2$ puis rincé :
a) à b) sur la partie métallique ;
c) et d) sur une partie oxydée non piquée ;
e) sur une piqure (SE x 10000)

En conclusion, alors que le traitement par immersion dans une solution de décanoate de sodium permettait seulement la formation d'un film, les traitements acides de carboxylation permettent de former des couches plus épaisses, composées de cristaux micrométriques. De plus, ces solutions semblent permettre de traiter à la fois les zones métalliques et les zones piquées. La taille des cristaux ne semble pas dépendre de la longueur de chaîne mise en œuvre dans la solution de traitement.

Les analyses effectuées par spectroscopie Raman confirment sans ambiguïté la présence de carboxylate de fer sur les zones corrodées et non corrodées de la plaque, par comparaison au spectre de référence du composé FeC_{10} (figure V.10). De plus, les bandes caractéristiques de quelques oxy-hydroxydes de fer sont également visibles, en particulier pour le spectre enregistré sur la zone de piquûre. Ces résultats permettent de confirmer que la couche de passivation formée après traitement est bien constituée de décanoate de fer, FeC_{10} .



2.2 Etude électrochimique du comportement en corrosion

Afin de tester l'efficacité des traitements de carboxylation sur le fer Promet en milieu corrosif, des échantillons de fer Promet préalablement traités 4h dans les solutions à base de $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{HC}_{14} + \text{H}_2\text{O}_2$ ont été immergés dans une solution corrosive d'eau ASTM. Les échantillons traités ont été soumis à des mesures de potentiel de corrosion et de résistances de polarisation. Les performances de ces traitements ont été comparées à celles du traitement par immersion dans une solution de décanoate de sodium.

Pour le coupon non traité, le potentiel de corrosion diminue de manière continue avec le temps d'immersion, pour se stabiliser autour de -0,7V/ECS après 150 minutes d'immersion (figure V.11). Un comportement similaire est observé pour le coupon traité en milieu NaC_{10} .

Le potentiel des échantillons traités en milieu $\text{HC}_{10}+\text{H}_2\text{O}_2$ est un peu plus élevé que celui mesuré sur l'échantillon non traité. L'anoblissement le plus significatif est observé pour le coupon traité en $\text{HC}_{14}+\text{H}_2\text{O}_2$, puisque le potentiel de corrosion se stabilise autour de -0,4V/ECS tout au long de l'immersion.

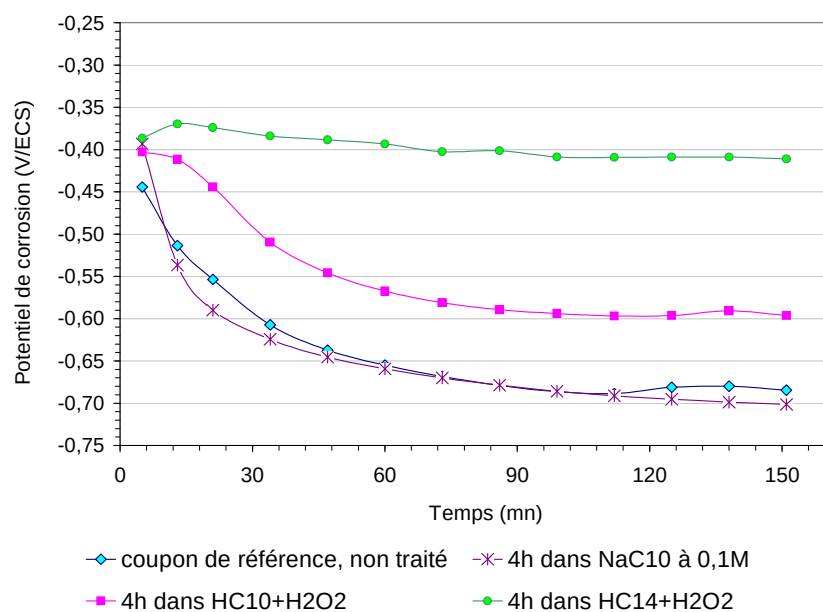


Figure V.11 : Mesures des potentiels de corrosion pris dans l'eau ASTM par des échantillons de fer Promet traité

Ces résultats recoupent les mesures de résistance de polarisation réalisées sur ces mêmes échantillons (figure V.12). Alors que les valeurs de R_p mesurées pour le coupon traité en milieu NaC_{10} sont très proches de celles relevées pour le coupon non traité (entre 2 et 4 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), les résistances de polarisation enregistrées pour les coupons « carboxylatés » sont toujours plus élevées, et ceci tout au long de la durée d'immersion. En début d'immersion, ces valeurs sont supérieures d'un à deux ordres de grandeur par rapport à celles obtenues avec le coupon non traité. Dans le cas du traitement à base de HC_{14} , les valeurs de R_p restent élevées même après 150 minutes d'immersion dans l'eau ASTM.

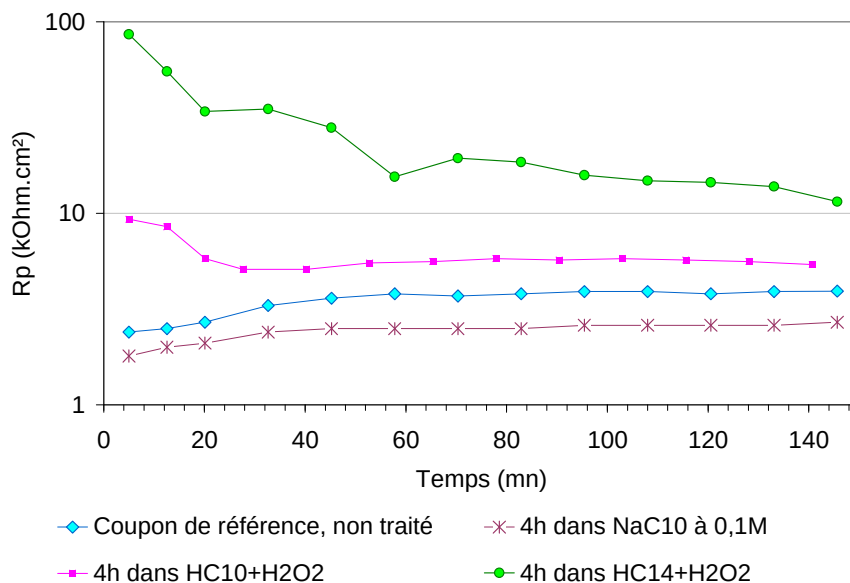


Figure V.12 : Mesures des valeurs de Rp prises dans l'eau ASTM par des échantillons de fer Promet traité

Dans les conditions de corrosion après une heure d'immersion en eau ASTM, les mesures en spectroscopie d'impédance électrochimique confirment la présence d'une couche protectrice en surface. L'examen des diagrammes de Bode-phase (figure V.13) montre la présence de deux constantes de temps pour l'échantillon traité, dont celle à haute fréquence pouvant être attribué à la couche protectrice.

L'échantillon traité montre de plus des valeurs de module de l'impédance plus élevées que l'échantillon non traité, ce qui confirme les mesures de résistances de polarisation.

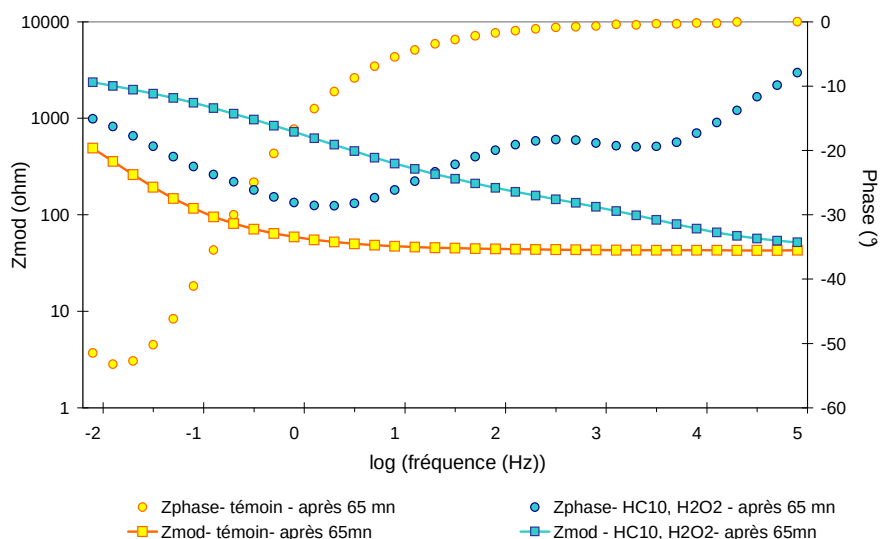


Figure V.13 : Diagrammes de Bode de module et de phase du fer Promet témoin et traité $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$ après 65 minutes d'immersion dans l'eau ASTM

2.3 Vieillessement accéléré en enceinte climatique

Des tests de vieillissement en enceinte climatique ont été réalisés afin d'évaluer le pouvoir protecteur des traitements de carboxylation sur les coupons de fer de type Promet.

Tout d'abord, il est important de préciser que des modifications d'aspect de surface peuvent être observées après traitement dans le cas de la solution à base de $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Alors que le coupon témoin est presque totalement recouvert de produits de corrosion après 3 cycles en enceinte, seuls quelques points de corrosion sont visibles après 6 cycles pour la plaque traitée à base d'acide décanoïque. Après 22 cycles, la couche formée a permis de retarder de manière significative l'apparition de produits de corrosion à la surface de la plaque traitée (tableau V.2). Le même test réalisé avec une plaque traitée en milieu $\text{HC}_{14} + \text{H}_2\text{O}_2$ conduit à des conclusions similaires.

L'ensemble de ces tests nous a permis de montrer l'efficacité de ces solutions inhibitrices sur des substrats susceptibles de simuler des états de surface proches de ceux rencontrés sur des objets du patrimoine culturel.

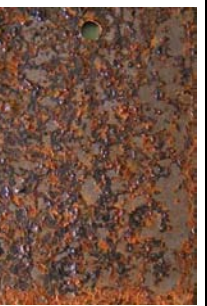
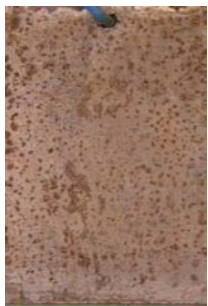
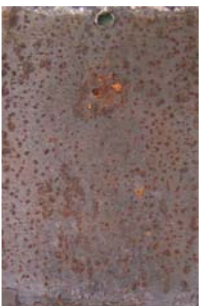
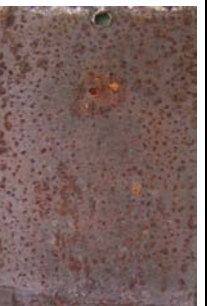
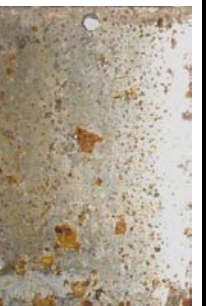
	0 cycle	3 cycles	6 cycles	15 cycles	22 cycles
R E F					
HC_{10} 30 g/L + H_2O_2 0,1M					
HC_{14} 20 g/L + H_2O_2 0,1M					

Tableau V.2 : Vieillessement naturel d'échantillons Promet témoin et traité dans un milieu $\text{HC}_{10}/\text{HC}_{14} + \text{H}_2\text{O}_2$

2.4 Vieillessement naturel : application sur des objets du patrimoine

Ces essais ont été réalisés avec le concours du service de conservation du musée national de la marine de Paris, qui nous a autorisés à appliquer nos solutions inhibitrices sur des objets appartenant à leurs collections. Ce travail a été mis en œuvre sur des objets conservés dans les réserves du Fort de Romainville dans des conditions environnementales non contrôlées. Les différentes courbes relatives aux variations de température et d'hygrométrie enregistrées au cours de ce test sont présentées en annexe 2.

Deux objets ont été sélectionnés, une chaîne d'ancre de marine et une torpille. La figure V.14 montre que ces deux objets sont recouverts d'une couche de rouille uniforme. Dans le but de pouvoir évaluer clairement les performances de nos systèmes de protection, nous avons procédé à un nettoyage de ces produits de corrosion sur une zone relativement limitée de la surface de ces deux objets (figure V.15). A l'issue de ce travail, une solution de carboxylation à base d'acide décanoïque (30 g/L) et d'eau oxygénée (0,1M) a été appliquée au pinceau sur seulement une moitié de la surface préalablement nettoyée (3 applications pour assurer un temps de séjour de la solution d'environ 10 mn sur la surface, tel que testé lors des vieillissements naturels de coupons traités). Dans le cadre de ce test, parmi toutes les solutions testées, nous avons sélectionné celle qui présentait le meilleur compromis entre performance et facilité d'application, principalement pour rendre le travail du restaurateur plus aisé. C'est la raison pour laquelle nous avons appliqué la solution à base d'acide décanoïque. La solution à base d'acide myristique, nécessitant d'être chauffée avant application, n'a donc pas été retenue.



Figure V.14 : Objets sélectionnés dans les réserves du musée de la Marine : chaîne d'ancre et torpille

La figure V.15 montre les deux objets après application de la solution de carboxylation. Il est important de noter que le traitement appliqué au pinceau n'a pas

entraîné de modification d'aspect de surface, contrairement à ce qui avait été observé pour les tests avec les coupons traités par immersion.

Les photographies de ces zones réalisées pour différentes durées d'exposition sont présentées dans le tableau V.3. Les images obtenues montrent que sous l'influence de cycles humidification-séchage de forte amplitude et de fréquence élevée (%HR variant de 15 à 96%, T variant de 1 à 31°C, cf. courbes et tableau présentés en Annexe 2), les parties non traitées se recouvrent rapidement de produits de corrosion. A l'inverse, les parties traitées sur les deux objets montrent une excellente résistance à la corrosion, même après plus d'un an de vieillissement dans ces conditions environnementales difficiles.



Figure V.15 : a) Chaîne d'ancre après préparation de la zone, et b) après traitement (partie gauche)
c) Torpille après préparation de la zone, et d) après traitement (partie du bas)

Ces résultats montrent que les traitements à base d'acide décanoïque présentent de fortes potentialités en vue de leur utilisation pour la protection d'objets du patrimoine conservés dans des conditions environnementales non contrôlés. Par ailleurs, il est important de préciser que ces traitements sont faciles à mettre en œuvre et que leur application avec un pinceau permet de ne pas modifier la surface de l'objet.

	Chaîne d'ancre	Torpille
2 mois		
4 mois		
8 mois		
14 mois		

Tableau V.3 : Vieillessement naturel sous abri d'objets de musée traités au pinceau par carboxylation

3. Traitement sur fer très corrodé : premiers travaux

Après avoir étudié en détail l'effet inhibiteur des solutions à base de décanoate de sodium sur des substrats de fer sain, puis de fer piqué, elles ont été mises en œuvre sur des surfaces totalement corrodées, préparées en laboratoire (le protocole est présenté au chapitre II).

3.1 *Electrochimie en mode stationnaire*

L'effet du décanoate de sodium sur les échantillons de fer corrodé a été évalué par des mesures électrochimiques stationnaires : mesures de potentiel de corrosion et de résistance de polarisation.

Les mesures réalisées dans une solution ASTM additionnée de 0,1M de décanoate de sodium montrent que le potentiel de corrosion pris par le fer corrodé en présence de décanoate reste supérieur de 200 mV par rapport aux mesures réalisées sans inhibiteur (figure V.16). Un net anoblissement de l'échantillon est observé avec inhibiteur.

Les valeurs de résistance de polarisation (figure V.17) restent très faibles pour le fer corrodé sans inhibiteur (de l'ordre du $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et en décroissance au cours du temps), alors que les valeurs de résistance de polarisation atteignent $25 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ dans l'électrolyte additionné d'inhibiteur.

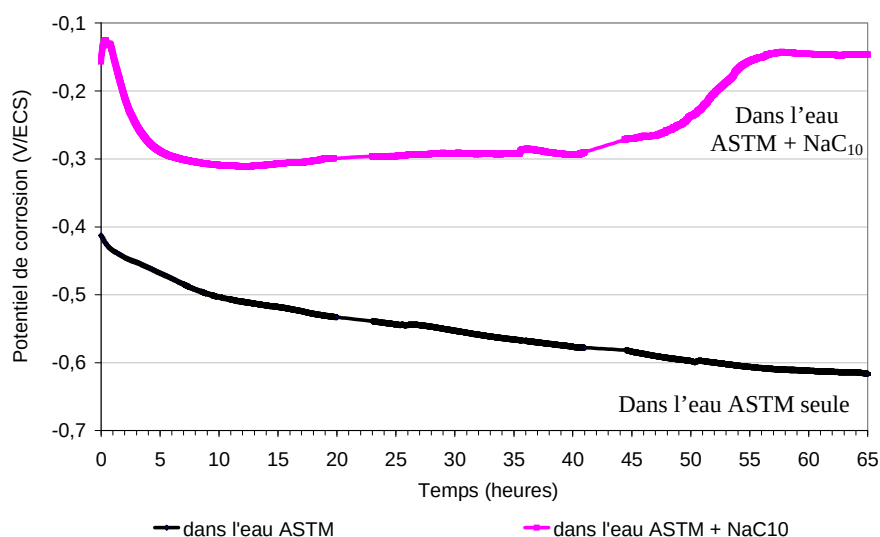


Figure V.16 : Potentiels de corrosion du fer corrodé en fonction du temps d'immersion dans divers électrolytes

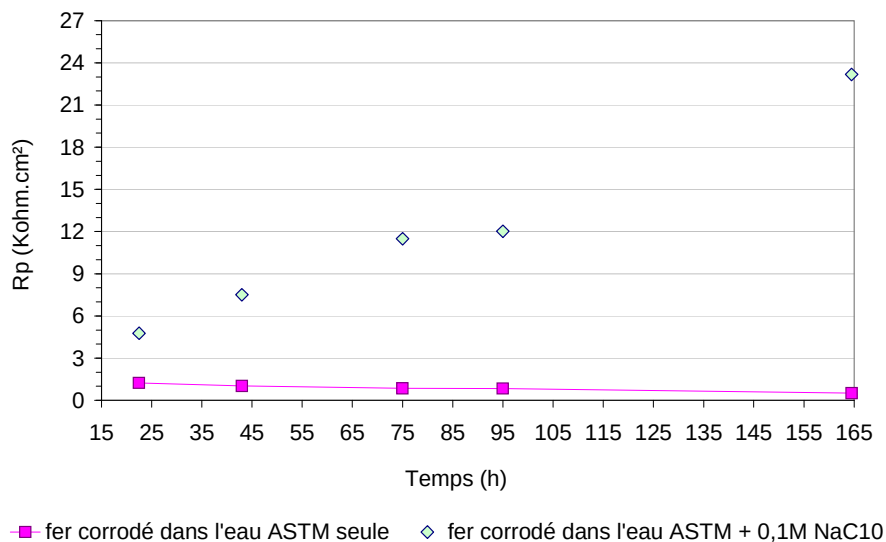


Figure V.17 : Mesures de Rp du fer corrode en fonction du temps d'immersion dans divers électrolytes

3.2 Observations macroscopiques

Un test simple en immersion permet également de caractériser visuellement l'effet de l'ajout de décanoate de sodium sur la reprise de corrosion d'échantillons préalablement corrodés.

Deux échantillons de fer corrodé ont été immergés dans une solution corrosive d'eau ASTM, d'une part, et une solution corrosive d'eau ASTM additionnée de NaC₁₀ à 0,1M, d'autre part. Les photographies présentées figure V.18 montrent l'évolution des systèmes échantillon-solution pendant quelques jours.

Après 24 heures d'immersion, la solution corrosive dans laquelle est immergé l'échantillon de fer corrodé devient orange, caractéristique de la dissolution d'ions Fe³⁺. On observe également la formation, au-dessus de la couche initiale de produits de corrosion, de dépôts orange très volumineux à la surface. Dans la solution avec inhibiteur, la solution reste incolore, et des dépôts orangés se forment progressivement à la surface.

Ces premières expériences sur des échantillons synthétiques de fer corrodé semblent confirmer le fait que les solutions de décanoate de sodium ont un effet « inhibiteur de corrosion » sur le métal sous-jacent, et permettent de limiter la dissolution des oxydes en surface. Ce dernier point est important au regard du mécanisme de corrosion atmosphérique développée par Stratmann *et al.* [Stratmann 1990a, Stratmann 1990b, Stratmann 1994].

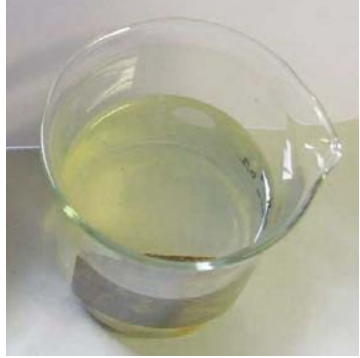
	Dans l'eau ASTM seule (témoin)	Dans l'eau ASTM + NaC ₁₀ à 0,1M
24 heures		
100 heures (plus de 4 jours)		

Figure V.18 : Photographies de l'évolution des systèmes fer corrodé dans l'eau ASTM et fer corrodé dans l'eau ASTM additionnée de décanoate de sodium

4. Discussion

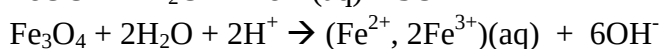
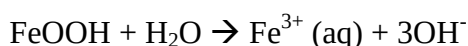
Dans ce chapitre, les traitements à base de carboxylate ont été évalués dans le but d'inhiber les processus de corrosion sur des surfaces partiellement ou complètement oxydées. En effet, comme nous l'avons précisé en introduction de ce chapitre, de nombreuses surfaces d'objet en fer du patrimoine peuvent être recouvertes de produits de corrosion, qui ne peuvent pas toujours être enlevées pour des raisons esthétiques ou parce qu'elles contiennent des informations historiques importantes.

Les essais réalisés sur des coupons faiblement corrodés (échantillons Promet) et des objets du patrimoine « nettoyés » ont montré l'efficacité de ces solutions. Nous avons pu mettre en évidence que la présence d'une couche de carboxylate de fer plus ou moins fine sur des surfaces corrodées a un net effet inhibiteur en milieu immergé ; par des mesures électrochimiques, mais aussi dans des conditions de vieillissements artificiel ou naturel. Le traitement des surfaces corrodées ou partiellement corrodées nécessite de prendre en compte deux aspects :

- le traitement des zones saines d'aspect métallique : sur ces zones saines ou avec une couche de produits de corrosion très fine, le mécanisme d'inhibition semble comparable au traitement réalisé sur échantillon poli (cf. chapitre IV).

- le traitement des zones oxydées ou piquées : l'observation des échantillons Promet après traitement montre une transformation plus ou moins importante des produits de corrosion présents sur ces zones, en cristaux de carboxylates de fer.

Une description des mécanismes à l'origine de la conversion des produits de corrosion pourrait être envisagée en prenant en compte les résultats des travaux développés récemment par Monnier *et al* [Monnier 2008] sur le modèle décrivant la réactivité des couches d'oxydes dans le cadre de la corrosion atmosphérique. En effet dans ce travail, J. Monnier propose que lors de la phase de mouillage, certaines phases de la couche de corrosion pourraient se solubiliser plus ou moins partiellement au contact de l'électrolyte et libérer des cations Fe^{3+} ou Fe^{2+} selon les réactions :



Lors de la mise en solution de ces cations dans les bains de traitements, différents processus concomitants peuvent expliquer l'inhibition des mécanismes de corrosion.

- Les cations Fe^{3+} réagissent de manière très rapide avec les anions carboxylate présents en solution pour former un carboxylate de fer III identifié par les analyses de surface.
- Parallèlement, ces anions peuvent réagir également avec les cations Fe^{2+} produits pour former un carboxylate de fer II en solution. Compte tenu du pouvoir oxydant de la solution, ce carboxylate de fer II serait très rapidement transformé en carboxylate de fer III.
- Il faut également prendre en compte les cations Fe^{2+} , susceptibles d'être libérés en fond de pores au contact du métal, qui vont aussi réagir avec les anions carboxylate au niveau du métal, bloquant la possible dissolution du métal. Dans une deuxième étape, le carboxylate de fer II en présence d'oxydant va réagir et provoquer la précipitation du carboxylate de fer III.

L'ensemble de ces processus conduit à la fois à recouvrir d'une couche de carboxylate de fer les oxydes et les oxy-hydroxydes présents dans la couche et également les zones métalliques accessibles en fond de pores.

L'efficacité de ces processus réactionnels est bien entendu fortement corrélée au type de solution de traitement mise en œuvre, et en particulier au pH.

Dans le cas des solutions de décanoate de sodium NaC_{10} , la dissolution des produits de corrosion est très limitée puisque le pH est proche de la neutralité. La caractérisation MEB et Raman de la couche formée confirme que celle-ci est très fine. Elle permet cependant d'apporter une protection limitée lors des tests de corrosion en enceinte.

En revanche pour les solutions en milieu acide (pH autour de 3,5), et compte-tenu du pouvoir oxydant de la solution, nous avons vu que les conditions thermodynamiques permettent la mise en solution importante de cations de fer, alors disponibles pour former des couches épaisses avec les anions carboxylate présents.

En effet, les tests effectués sur des poudres de lépidocrocite ont confirmé la possibilité de convertir presque complètement cette phase en carboxylate de fer (figure V.19).

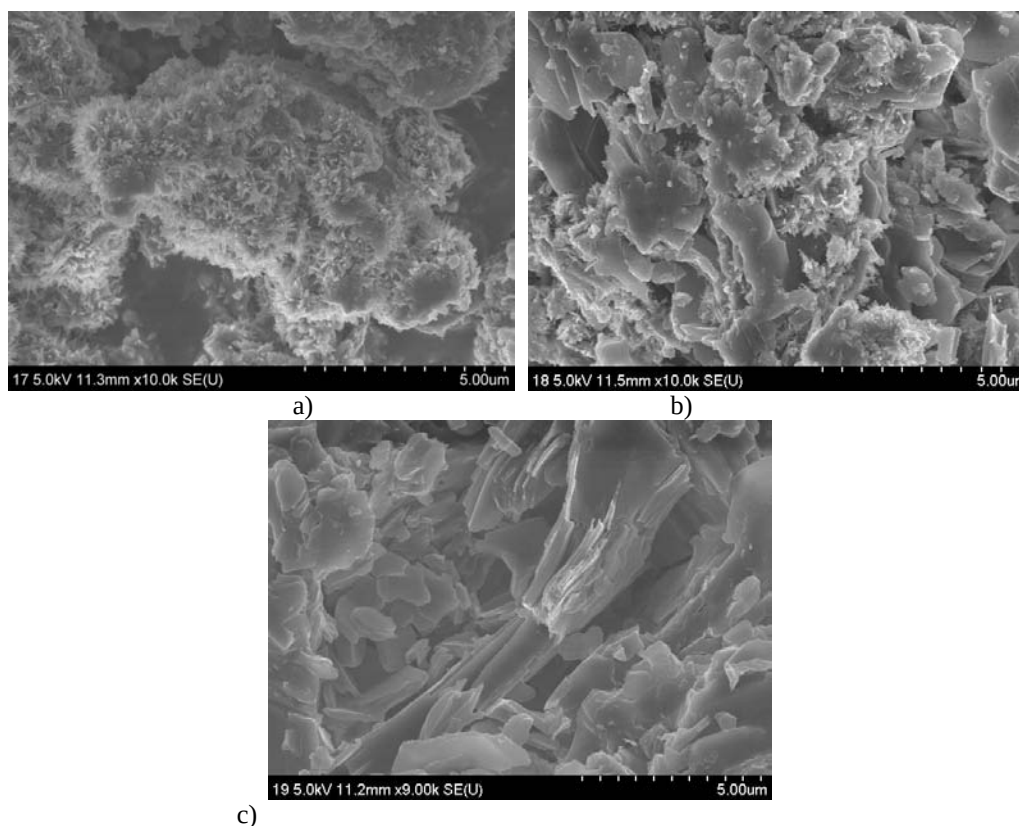


Figure V.19 : Images en MEB de lépidocrocite: a) non traité, b) traitée 10 jours dans $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$, c) traitée 70 jours dans $\text{HC}_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$

Cette précipitation de carboxylate de fer sur les oxydes contribue de manière significative à inhiber les réactions chimiques, décrites par Stratmann *et al* [Stratmann 1990a, 1990b, 1994] pour expliquer le processus de corrosion atmosphérique, susceptibles de se déclencher lors de la phase de mouillage.

Une optimisation de ce processus de conversion impliquerait de caractériser le mécanisme à l'origine de cette conversion dans le but de pouvoir traiter des couches épaisses, contenant plusieurs phases, et de garantir une protection au moins équivalente à celle démontrée sur des surfaces propres.

En effet, la réactivité des différentes phases d'oxydes dans les solutions de traitement semble déterminer l'efficacité de la conversion. Ces premières constatations donnent à penser que les phases considérées comme très réactives dans le modèle de Stratmann sont celles qui sont le plus facilement converties en carboxylate de fer, ce qui est l'objectif le plus important à atteindre pour bloquer les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du cycle H/S.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'ensemble de ce travail de thèse a porté sur le développement de nouveaux systèmes de protection à base de solutions d'acides carboxyliques, issus de la filière végétale, destinés à la conservation des éléments en fer du patrimoine.

Deux types de traitements ont été envisagés :

- des traitements de longue durée, en milieu faiblement basique, à base de décanoate de sodium, obtenu après neutralisation à la soude de la solution mère d'acide carboxylique
- des traitements en milieu acide, à base d'acide carboxylique (décanoïque HC₁₀, laurique HC₁₂, myristique HC₁₄) contenant un agent oxydant, désignés sous le vocable de carboxylation.

Dans un premier temps, l'efficacité des différentes solutions a été évaluée principalement sur des substrats de fer poli, appelés fer sain. Leur performance anti-corrosion a pu être démontrée à l'aide de mesures électrochimiques et au moyen de tests de vieillissement en enceinte climatique et en milieu naturel.

Une étude du mécanisme de protection responsable des propriétés inhibitrices de ces solutions a pu être mise en œuvre grâce à l'emploi de différentes techniques de caractérisation de surface (microscopie électronique, diffraction de rayons X, spectroscopies vibrationnelles et spectroscopie d'absorption de rayons X). Par ailleurs, le développement d'une cellule électrochimique nous a permis de réaliser des expérimentations *in situ* sur différentes lignes synchrotron, afin de suivre la formation et la croissance des couches de carboxylates de fer *in situ* en milieu liquide.

Nous avons ainsi pu démontrer que le pouvoir protecteur de ces traitements est dû à la précipitation, à la surface du métal, d'une couche passive de carboxylate de fer. Dans le cas des solutions à base d'acide décanoïque ou de décanoate de sodium, l'étude multi-technique a permis de montrer que le carboxylate de fer formé est constitué par des agrégats de type Fe₃O dans l'entité chimique $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

Parmi tous les traitements réalisés, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les solutions de carboxylation à base d'acide décanoïque HC₁₀ (30g/L) et d'acide myristique HC₁₄ (30g/L) additionnées de peroxyde d'hydrogène. Les vieillissements réalisés en milieu naturel ont permis de montrer que la surface des objets traités était toujours protégée après plus d'un an dans des conditions d'exposition naturelles très défavorables. Dans les mêmes conditions, les traitements réalisés à base de décanoate de sodium NaC₁₀ permettent de

retarder de manière significative le développement de produits de corrosion à la surface du métal, mais sont moins efficaces.

Ces différences en termes de performances entre les deux types de traitement sont principalement corrélées aux différences d'épaisseur de la couche protectrice.

- Dans le cas des solutions de NaC_{10} , les épaisseurs de carboxylate de fer restent inférieures au micromètre, en particulier pour les surfaces propres. Cela a pour avantage de ne pas modifier l'aspect des pièces traitées, les couches étant invisibles à l'œil.
- En ce qui concerne les traitements de carboxylation à pH acide, des couches épaisses peuvent être obtenues, accroissant ainsi de manière significative le pouvoir protecteur de ces traitements. L'utilisation d'un milieu acide et oxydant permet de former des couches épaisses et protectrices en des temps suffisamment courts pour être compatibles avec une application au pinceau ou par pulvérisation. En contrepartie, l'augmentation de l'épaisseur peut conduire, en particulier pour des temps d'immersion longs, à des changements de coloration de la surface. Un compromis entre performance et aspect visuel devra donc être trouvé lors du traitement de pièces appartenant à des collections de musées.

Un second aspect de ce travail est le traitement de protection de surfaces corrodées. Deux types de surface ont été distingués : le fer piqué ou fer Promet, qui a constitué le substrat d'étude du projet européen Promet, puis le fer totalement corrodé, réalisé en laboratoire. Les mesures électrochimiques et les différents vieillissements réalisés ont clairement démontré l'efficacité des traitements sur le fer piqué, qui avait pour objectif de simuler un objet du patrimoine en sortie de restauration. En revanche, l'efficacité des traitements sur le fer totalement corrodé est, pour l'instant, assez difficile à montrer, même si certaines mesures électrochimiques tendent à montrer un effet positif. Une des raisons de ce problème est la difficulté de mesurer et/ou visualiser la reprise des phénomènes de corrosion sur des échantillons déjà totalement corrodés.

Il est toutefois intéressant de noter que les solutions de carboxylation sont capables de convertir en carboxylate de fer inerte, certaines phases oxyhydroxydes dans les couches de rouille. Cette conversion est sans doute un aspect non négligeable, susceptible d'expliquer l'efficacité des traitements de carboxylation sur le fer Promet.

Applications aux objets du patrimoine

A partir des données recueillies au cours de ce travail, il est possible de proposer certaines orientations concernant l'utilisation de ces traitements pour la protection des objets du patrimoine. Différents paramètres paraissent déterminants pour le choix du traitement à mettre en œuvre.

- En tout premier lieu, il est nécessaire de connaître les conditions de conservation de l'objet après la mise en œuvre du traitement, ce qui permettra notamment de définir le délai entre deux applications du traitement.
- D'autre part, nous avons vu combien les performances de nos solutions étaient intimement corrélées à l'état de surface (corrodé ou non corrodé) de l'échantillon à traiter. Le choix de la solution dépendra donc de la présence ou non d'une couche de corrosion.
- Enfin, le choix du traitement le plus approprié devra être directement lié au cadre dans lequel l'intervention sur l'objet est réalisée (procédure d'urgence, maintenance, restauration...). En effet, la disponibilité, les qualifications des personnels chargés de l'intervention ainsi que les délais accordés pour mettre en œuvre le travail (généralement courts lors de procédures d'urgence) imposeront l'utilisation de traitements pouvant être appliqués rapidement, facilement, et présentant une efficacité maximale dans ces conditions d'emploi.

Le tableau V.4 présente les différents paramètres qui devront être combinés afin de décider du traitement le plus adapté. Ce tableau donne des orientations générales, notamment en ce qui concerne les délais d'intervention, et il est possible de proposer différents traitements pour une même situation. Par exemple, le délai entre deux applications devra être déterminé en fonction des conditions climatiques mesurées au préalable.

Les principales règles d'utilisation de nos traitements présentées dans ce tableau sont les suivantes :

a) L'emploi des traitements de carboxylation HC_n sera préconisé dans les cas suivants:

- lorsque les objets sont recouverts de produits de corrosion, puisque le processus de conversion des couches d'oxydes est facilité avec ces solutions.
- dans le cas où les conditions de conservation sont non contrôlées ou contrôlées partiellement, puisque les couches épaisses de passivation formées permettent d'isoler le métal du milieu corrosif de manière plus efficace.
- pour des interventions d'urgence ou lors de travaux d'entretien et de maintenance, car dans ces situations, le temps passé pour traiter un objet est souvent limité (nécessité d'utiliser des modes d'application rapides pulvérisation ou pinceau).

b) Les solutions de carboxylate de sodium seront quant à elles plutôt utilisées :

- lorsque les conditions de conservation sont contrôlées et que l'aspect de surface des objets à traiter ne doit pas être modifié,
- pour des états de surface non corrodés ou très faiblement corrodés,
- lorsque le temps d'intervention permet d'immerger les objets à traiter - notamment lors d'opérations de restauration.

Tableau V.4 : Préconisations d'utilisation des traitements développés lors de cette étude

Type d'intervention	Conditions de conservation sous abri	Etat de surface	Type de traitement					
			Carboxylation HC _n			Décanoate de sodium NaC ₁₀		
			2 à 3 applications / an	1 application /an	1 application/ 2 ans	2 à 3 applications / an	1 application /an	1 application/ 2 ans
Intervention d'urgence – durées d'intervention courtes	%HR et T non contrôlées	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						
	%HR et T contrôlées avec faibles fluctuations	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						
	%HR et T contrôlées (vitrine)	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						
Entretien maintenance pouvant être mis en œuvre par des personnels du musée	%HR et T non contrôlées	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						
	%HR et T contrôlées avec faibles fluctuations	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						
	%HR et T contrôlées (vitrine)	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						
Travaux de restauration	%HR et T non contrôlées	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						
	%HR et T contrôlées avec faibles fluctuations	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						
	%HR et T contrôlées (vitrine)	Couche de corrosion fine						
		Pas de couche de corrosion						

L'un des intérêts principaux de ces nouveaux traitements est lié à la facilité avec laquelle ils peuvent être mis en œuvre. Notamment, dans le cas où le nombre d'objets à traiter est un élément prépondérant à prendre en compte, des traitements avec application au pinceau ou par pulvérisation sont à privilégier afin de limiter la durée d'intervention sur chaque pièce (et limiter la mise en place de moyens humains et financiers importants). Ce cas est souvent rencontré dans les musées archéologiques ou des écomusées et musées de société.

Le choix de l'aspect de surface après traitement est déterminant pour de nombreux objets. Si le traitement en milieu basique (NaC_{10}) ne pose pas de problème d'aspect, des applications de courte durée par pulvérisation ou au pinceau peuvent être privilégiées avec des solutions de traitement de carboxylation plus réactives, si l'aspect de surface ne doit pas être modifié.

D'un point de vue de la réversibilité de ces traitements, les couches de carboxylate de fer formées sont très facilement éliminées par simple application sur la surface d'un solvant organique de type éthanol. Cette caractéristique permettra d'envisager, pour des objets en attente de restauration, la précipitation de couches épaisses afin de garantir une bonne tenue anti corrosion. Puis, dans un deuxième temps, il sera aisé de procéder à un nettoyage de la couche de passivation lors de l'installation des objets traités dans de meilleures conditions environnementales.

Enfin ces solutions, contrairement à de nombreux traitements appliqués en conservation-restauration, ne posent pas de problèmes de toxicité : il n'est pas nécessaire de prendre des précautions particulières à la fois lors de leur application et lors du nettoyage des objets.

La facilité d'application de ces systèmes devrait autoriser leur utilisation dans le cadre de procédures de maintenance et d'entretien. Des ré-applications régulières pourront être envisagées directement sur l'objet sans procéder à un nettoyage préliminaire.

Contrairement à la stratégie de conservation souvent très hasardeuse et très coûteuse consistant à rechercher des systèmes de protection capables de protéger les matériaux métalliques sur des échelles de temps de l'ordre de dix à trente ans, le travail réalisé dans cette thèse a permis de développer des traitements dits de « maintenance », facilement applicables sur des collections métalliques comprenant un grand nombre d'éléments ou sur des pièces de grandes dimensions.

Perspectives

A la lumière de ces différents résultats, il apparaît que ces traitements constituent un nouvel outil dans la panoplie dont dispose aujourd'hui le restaurateur pour ralentir les processus de dégradation des éléments en fer du patrimoine.

Le prochain défi qui devra être relevé dans le cadre de l'utilisation de ces solutions pour le patrimoine métallique concerne le traitement des objets présentant des couches de corrosion très épaisses (de 100 μm à quelques mm). En effet, comme cela a été précisé dans le premier chapitre, ces couches très complexes sont le siège de mécanismes cycliques de

corrosion dus à l'alternance de périodes « sèches » et « mouillées » et à la présence de différentes phases dans ces oxydes. L'emploi de matériaux dits hybrides organiques-inorganiques, comme nous l'avons montré sur des couches fines de corrosion, pourrait permettre de bloquer les phénomènes de diffusion ou la réactivité de ces couches en surface. Un travail de recherche plus poussé devra être entrepris sur ces solutions pour mieux comprendre les phénomènes à l'origine des processus de conversion sur des couches de corrosion épaisses. En particulier, il faudra étudier la potentialité de ces solutions sur des oxydes comme la ferrihydrite et la feroxyhite, aujourd'hui identifiées comme réactives (puisque participant à la réaction de réduction lors du cycle humidification-séchage).

Enfin la « fabrication » de nouvelles structures hybrides comprenant des longueurs de chaînes carbonées différentes pourrait être une solution intéressante pour augmenter le pouvoir protecteur de ces composés organiques-inorganiques, sans nécessiter l'emploi de solvants proscrits par les normes environnementales. Aujourd'hui, une grande partie des potentialités de ces molécules pour la protection des matériaux du patrimoine reste à découvrir.

BIBLIOGRAPHIE

ABDUL-RAHIM, A., ROCCA, E., STEINMETZ, J., ADNAN, R., KASSIM, M.J. (2004), « Mangrove tannins as corrosion inhibitors in acidic medium – Study of flavanoid monomers », in : *Eurocorr 2004 : long term prediction & modelling of corrosion*, Nice, 12-14 September 2004. [S.n.] : European federation of corrosion, Paper n° 41

AFROJ, D., KATADA, M.(2005), « Variable temperature Mössbauer spectroscopic studies of oxo-centered trinuclear mixed-valence iron succinate, mesaconate and isophthalate complexes », in ; *Hyperfine Interact* 166, p.409-416

ANTHONY, H., LEGRAND, L., MARECHAL, L., PERRIN, S., DILLMANN, PH., CHAUSSE, A. (2005), « Study of lepidocrocite electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25°C », in : *Electrochimica Acta*, 51, p. 745-753

ARGO, J. (1981), « On corrosion of iron », in : *ICOM Committee for Conservation, 6th triennial Meeting*, Ottawa, 21-25 September 1981, Paris : International Council of museums, Réf. 81/23/5.

ARGYROPOULOS, V., SELWYN, L.S., LOGAN, J.A. (1997), « Developing a conservation treatment using ethylenediamine as a corrosion inhibitor for wrought iron objects found at terrestrial archaeological sites », in : *Proceedings of Metal 95*, James&James (Science publishers) Ltd, ISBN 1 873936 67 2, p. 153-158

ARGYROPOULOS, V. *et al.* (2007), « Testing of a new wax coating Poligen ES 91009 and corrosion additives used for improving coatings for historic iron alloys », in : *Proceedings of Metal 07*, vol.5, p. 9-15

ASLUND, A., BERGSTEN, C.J, CHIAVARI, C., MARTINI, C., NIKLASSON, A., PRANDSTRALLER, D., SVENNSON, J.E. (2007), « Conservation strategies against the corrosion of historical pipe organs », in : *Proceedings of Metal 07*, vol.5, p. 16-22

ASTM standard D 1384, « Standard test method for corrosion test for engine coolants in glassware » (West Conshohocken, PA : ASTM 1988)

AUDISIO, S., MAZILLE, H. (1981), « Les revêtements métalliques et couches de conversion », in : « *Corrosion et protection des métaux* », Les Houches, 26 septembre-4 octobre 1981 ; Centre national de la recherche scientifique, Centre régional de publications de Toulouse, p. 276-284

BARKMAN, L. (1975), « Corrosion and conservation of iron », Preprints of the contributions of the congress « Conservation in archaeology and the applied arts », Stockholm 1975, publication IIC, p . 169-171

BERTHOLON, R. (2000), « La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques », thèse de l'Université Paris Sorbonne – Paris I

BERTRAND, G., ROCCA, E., SAVALL, C., RAPIN, C., LABRUNE, J.C., STEINMETZ, P. (2000), « *In situ* electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper », in : *Journal of electroanalytical chemistry*, 489, p. 38-45

BEUCLER-BOUR, V. (1993), « Etude d'une famille d'inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier », thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, soutenue le 29 Octobre 1993

BLIN, F., LEARY, S.G., WILSON, K., DEACON, G.B., JUNK, P.C., FORSYTH, M. (2004), « Corrosion mitigation of mild steel by new rare earth cinnamate compounds », in : *Journal of applied Electrochemistry*, 34, p. 591-599

BOMMERSBACH, P. (2005), « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, soutenue le 31 Octobre 2005

BOUKAMP, B.A. (1986), « A non-linear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems », in : *Solid State Ionics*, 20, p.31-44

BROSTOFF, L.B. (1997), « Investigation into the interaction of benzotriazole with copper corrosion minerals and surfaces », in : *Proceedings of Metal 95*, James&James (Science publishers) Ltd, ISBN 1 873936 67 2, p. 99-108

CARTLEDGE, G.H. (1955), « The pertechnetate ion as an inhibitor of corrosion », in : *Journal of the American Chemical Society*, Vol.77, Issue 9, p. 2658-2659

CENTRE DE RECHERCHES DE L'HISTOIRE DE LA SIDERURGIE (1977). « Histoire du fer : guide illustré du Musée du fer »

CORNELL, R., SCHWERTMANN, U. (2003), "The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses", 2nd edition, Weinheim: Wiley-VCH. 664 pages

COTTE, M. (2005), « New insight on ancient cosmetic preparation by synchrotron-based infrared spectroscopy », in : *Analytica Chimica Acta*, 553, p. 105-110

DALOZ, D., RAPIN, C., STEINMETZ, P., MICHOT, G. (1998), « Corrosion inhibitors of rapidly solidified Mg – 3% Zn – 15% Al Magnesium alloy with sodium carboxylates », in : *Corrosion*, Vol.54, n°6, p. 444-450

DILLMANN, Ph., MAZAUDIER, F., HÆRLE, S. (2003), « Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion », in : *Corrosion Science*, Vol.46, p.1401-1429

EVANS, U.R., TAYLOR, C.A.J. (1972), « Mechanism of atmospheric rusting », in : *Corrosion Science* 12, p. 227-246

FALTERMEIER, R.B. (1999), « A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts », in : *Studies in conservation*, 44, p.121-128

FARGES F., *et al.* (2004), « The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics and bond valence study », in : *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344, p. 177-188

FAVRE, M., LANDOLT, D., HOFFMAN, K., STRATMANN, M. (1998), « Influence of gallic acid on the phase transformation in iron oxide layers below organic coatings studied with Mössbauer spectroscopy », in : *Corrosion Science* Vol. 40, N°. 4-5, p.793-803

FENN, JD., FOLEY, K. (1975), « Passivation of iron », in : Preprints of the contributions of the congress « *Conservation in archaeology and the applied arts* », Stockholm 1975, publication IIC, p. 195-198

FIAUD, C. (1981), « La corrosion atmosphérique » in « *Corrosion et protection des métaux* », Les Houches, 26 septembre-4 octobre 1981 ; Centre national de la recherche scientifique, Centre régional de publications de Toulouse, p. 306-315

FRANÇOIS, M., SALEH, M.I., RABU, P., SOUHASSOU, M., MALAMAN, B., STEINMETZ, J. (2005), « Structural transition at 225K of the trinuclear Fe(III) heptanoate $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_{13})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ », in : *Solid state sciences*, Vol.7 Issue 10, p.1236-1246

FRATEUR, I., DESLOUIS, C., ORAZEM, M.E., TRIBOLLET, B. (1999), « Modelling of the cast iron/drinking water by electrochemical impedance spectroscopy », in : *Electrochimica Acta* 44, p.4345-4356

GARG, A.N., LANJEWAR, R.B. (1995), « Mössbauer spectroscopic identification of thermal decomposition products of iron (III) carboxylates », in : *J.Radioanal.Nucl.Chem., Letters* 199 (6), p. 443-452

GHERMANI, NE., LECOMTE, C., RAPIN, C., STEINMETZ, P., STEINMETZ, J., MALAMAN, B. (1994), « Structure and preliminary Electron Distribution of copper heptanoate from room-temperature X-ray data », in : *Acta Crystallographica Section B*, B50 p. 157-160

GRANATA, R.D., SANTIESTEBAN, P.C., LEIDHEISER, H. Jr (1986), « A mechanism for corrosion inhibition by carboxylates », in : *Proc.Electrochem. Soc.* 7, p.69-81

HALLAM, D.L., ADAMS, C.D., CREAGH, D.C., HOLT, S.A., WANLESS, E.J., SENDEN, T.J., HEATH, G.A. (1997), « Petroleum sulphonate corrosion inhibitors », in : *Proceedings of Metal 95*, James&James (Science publishers) Ltd, ISBN 1 873936 67 2, p. 159-161

HARA, S., KAMIMURA, T., MIYUKI, H., YAMASHITA, M. (2006), « Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge », in : *Corrosion Science* Vol.49, No 3, p. 1131-1142

HEFTER, G.T., NORTH, N.A., TAN, S.H. (1997), « Organic corrosion inhibitors in neutral solutions : Part 1 – Inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates », in : *Corrosion Engineering Section*, Vol.53 N°8, p. 657-667

HOERLE, S., MAZAUDIER, F., DILLMANN, Ph., SANTARINI, G. (2003), « Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles », in : *Corrosion Science*, Vol.46, p.1431-1465

ICOM-CC 5th triennial Meeting, Zagreb, 1-8 October 1978 : Preprints/ICOM Committee for Conservation. – Paris : The International Council of Museums

JACQUES, S., ROCCA, E., STEINMETZ, J. (2004), « Zinc soap : a new « green » conversion treatment for zinc », in : *Eurocorr 2004*, Paper 58

JACQUES, S. (2005), « Nouveau traitement de surface du zinc par des acides organiques d'origine végétale : la carboxylation », Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, soutenue le 7 octobre 2005

JAEN, J.A., ARAUZ, E.Y., IGLESIAS, J., DELGADO, Y. (2003), « Reactivity of tannic acid with common corrosion products and its influence on the hydrolysis of iron alkaline solutions », in : *Hyperfine Interactions* 148/149, p. 199-209

JOHNSON, M.K., POWELL, D.B., CANNON, R.D. (1981), « Vibrational spectra of carboxylato complexes- III. Trinuclear 'basic' acetates and formates of chromium (III), iron (III) and other transition metals », in : *Spectrochimica Acta*, Vol. 37A, N°11, p. 995-1006

JOHNSON, R.M. (1984), « Enlèvement de la cire micro-cristalline des objets archéologiques en fer », in : *Adhésifs et consolidants*, 10^{ème} Congrès international Paris 2-7 septembre 1984, publication SFIIC, p. 111-113

KAPOOR, R., BAHL, BK., KAUR, P., KAPOOR, P. (1988), « Preparation and properties of basic iron (III) carboxylates : reaction of FeCl₃ with some carboxylic acids », in : *Polyhedron* Vol.7, n°21, p. 2175-2181

KASHIMA, K., HARA, S., KISHIKAWA, H., MIYUKI, H.(2001), « Evaluation of protective ability of rust layers on weathering steels by potential measurement », in : *Corrosion Engineering* Vol.49, No.1, 25-37

KEENE, S. (1984), « Efficacité des revêtements et consolidants utilisés pour les objets archéologiques en fer » in : *Adhésifs et consolidants*, 10^{ème} Congrès international Paris 2-7 septembre 1984, publication SFIIC, p. 108-110

KEENE, S. (1991), « Real-time survival rates for treatments of archaeological iron », in : *Proceedings de Symposium, Ancient and historic metals – Conservation and scientific research*, ISBN 0-89236-231-6, p. 249-263

KNIGHT, B. (1997), « The stabilisation of archaeological iron », in : *Proceedings of Metal 95*, James&James (Science publishers) Ltd, ISBN 1 873936 67 2, p. 36-40

KUZNETSOV, Yu.I., LUK'YANCHIKOV, O.A. (1991), « Inhibition of iron corrosion by fatty acid anions », in : *Zashchita Metallov*, Vol.27, No.1, p.64-71

KUZNETSOV, Yu.I. (1999), « Corrosion inhibitors in conversion coatings. II », in : *Protection of metals*, Vol. 36, n°2, p. 150-157

KUZNETSOV, Yu.I., IBATULLIN, KA. (2002), « On the inhibition of the carbon dioxide corrosion of steel by carboxylic acid », in : *Protection of metals*, Vol. 38, n°5, p. 439-443

KUZNETSOV, Yu.I. (2004), « Adsorptive passivation of iron by organic acid anions », in : *Protection of metals*, Vol. 40, n° 12, p. 1503-1507

LACOUTURE – DI MARTINO, F. (2002), « Synthèse et caractérisation de carboxylates métalliques produits de traitement de conversion de surface », thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, soutenue le 18 décembre 2002

LANDOLT, D. (1993), *Traité des Matériaux, 12 Corrosion et Chimie de surfaces des Métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, ISBN 2-88074-245-5

LIU, C., BI, Q., LEYLAND, A., MATTHEWS, A. (2003), « An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5N NaCl aqueous solution : Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling », in : *Corrosion Science*, 45, p.1243-1256

LU, Y., MILLER, J.D. (2002), « Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy », in : *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 256, Issue 1, December 2002 , p. 41-52

MABROUR, J., AKSSIRA, M., AZZI, M., ZERTOUBI, M., SAIB, N., MESSAOUDI, A., ALBIZANE, A., TAHIRI, S. (2004), « Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in chloride solutions », in : *Corrosion Science*, 46, p.1833-1847

MCNAMARA, C.J., BREUKER, M., HELMS, M., PERRY, TD., MITCHELL, R. (2004), « Biodeterioration of Inbralac used for the protection of bronze monuments », in : *Journal of cultural heritage*, n°5, p. 361-364

MATAMALA, G., SMELTZER, W., DROGUETT, G. (2000), « Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and pine bark », in : *Corrosion Science*, vol.42, p.1351-1362

MATERO, F.G. (1991), « Conservation of architectural metalwork : historical approaches to the surface treatment of iron », in : *Proceedings de Symposium, Ancient and historic metals – Conservation and scientific research*, p. 249-263, ISBN 0-89236-231-6

MERCER, A.D. (1980), « The properties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions », in : *Proceedings of 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara (Italy), 15th-19th September 1980, p. 563-581

MERCER, A.D. (1985), « Test methods for corrosion inhibitors », in : *Br. Corrosion Journal*, vol.20, n° 2, p. 61-70

MIRAMBET, F., ROCCA, E., STEINMETZ, J. (2004), « Protection of iron artefacts of the cultural heritage: use of the sodium carboxylates as corrosion inhibitors », in : *Eurocorr 2004* Paper 71

MONNIER, J. (2008), « Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation », Thèse de l'Université Paris 12, soutenue le 8 décembre 2008

MOUREY, W. (1987), « Etude comparée de la résistance à diverses formes de corrosion des revêtements protecteurs utilisés en conservation des métaux », in : *8th Triennial Meeting Sydney Australia, Preprints Volume III*, (6-11 sept. 1987), p. 1087-1091

MOUREY, W., Czerwinski, E. (1993), « Essais comparatifs de revêtements protecteurs utilisés en conservation et restauration des métaux », in : *Preprints of the 10th Triennial Meeting*, Washington DC, USA, 22-27 August 1993, publication ICOM Committee for Conservation ISBN 0-935868-65-8, p.779-785

MOUREY, W. (2000), « Bilan de 25 années de pratique de la conservation – restauration des métaux », in : *Cahier technique de l'ARAFUU n°7 : Journée des restaurateurs en archéologie*, Arc-Nucléart Grenoble, 12-13 Octobre 2000, p. 25-27

NAKAMOTO, T., KATADA, M., SANO, H. (1990), « Synthesis and Mössbauer spectroscopic studies of oxo-centered mixed-valence trinuclear iron carboxylates with long chain fatty acid anions », in : *Chemistry Letters*, p. 225-228

NAKAMOTO, T., KATADA, M., ENDO, K., SANO, H. (1998), « Structure of Fe₃O complexes with long alkyl chain fatty acid, [Fe₃O(O₂CC_nH_{2n+1})₆L₃]NO₃ (L=H₂O, n=11, 13, 15, 17 ; L=py, n=13, 15, 17) ; crystal structure of [Fe₃O(O₂CC₁₃H₂₇)₆(py)₃]NO₃ », in : *Polyhedron*, Vol.17, N°20, p.3507-3514

NASRAZADANI, S. (1997), « The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acid interactions with magnetite, goethite and lepidocrocite », in : *Corrosion Science*, vol. 39, n°10-11, p. 1845-1859

OTIENO-ALEGO, V., HEATH, G., HALLAM, D., CREAGH, D. (1998), « Electrochemical evaluation of the anti-corrosion performance of waxy coatings for outdoor bronze conservation », in : *Proceedings of Metal 97*, James&James (Science publishers) Ltd p. 309-314

OTIENO-ALEGO, V., THURROWGOOD, D., CREAGH, D.C., BAILEY, G. (2002), « Disodium salt of secacic acid : a non-toxic corrosion inhibitor for ferrous artefacts in citric acid wash solutions », in : *Conservation Science*, Paper 25 p. 162-167

PALACIOS, E.G., JUAREZ-LOPEZ, G., MONHEMIUS, A.J. (2004), « Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions », in : *Hydrometallurgy*, 72, p. 139-148

PANDEY, A.K., GUPTA, T., BARANWAL, B.P. (2004), « Trinuclear, oxo-bridged, mixed-valence iron mecaptocarboxylates », in : *Transition Metal Chemistry*, 29, p. 370-375

PEULTIER, J. (2000), « Traitement de conversion du zinc à base d'acides carboxyliques », Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, soutenue le 10 novembre 2000

PHILIBERT, J., VIGNES, A., BRECHET, Y., COMBRADE, P. (2002), « Métallurgie, du minéral au matériau » 2^e édition, Partie 5, éd. Dunod

PLEIDERLEITH, H.J. (1966), « La conservation des antiquités et des œuvres d'art », in : *Centre international d'études pour la conservation des biens culturels et comité de l'ICOM pour les laboratoires de musée, Travaux et publications VI*, éd. Eyrolles, p.292

POPESCU, M., TURTA, C., MERIACRE, V., ZUBAREVA, V., GUTBERLET, T., BRADACZEK, H. (1996), « Preparation and structure of ordered films of iron carboxylate complexes », in : *Thin solid films* 274, p. 143-146

POURBAIX, M. (1963), « Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C », publication du Centre Belge d'Etude de la Corrosion "Cebelcor", Ed : Gauthier-Villars & Cie, Paris

PROUX, O., NASSIF, V., PRAT, A., ULRICH, O., LAHERA, E., BIQUARD, X., MENTHONNEX, J.-J., HAZEMANN, J.-L. (2006), "Feedback system of a liquid nitrogen cooled double-crystal monochromator: design and performances", in : *Journal of Synchrotron Radiation* 13, p.59-68

RANDHAWA, B.S. (1997a), « Thermal analysis of manganese hexa(formato)ferrate (III) hexahydrate », in : *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* Vol.220, No.2, p.237-239

RANDHAWA, B.S., KAUR, R., SWEETY, K. (1997b), « Mössbauer study on thermal decomposition of some hydroxy iron (III) carboxylates », in : *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* Vol.220, No.2, p.271-273

RAPIN, C. (1994), « Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre », thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, soutenue le 23 juin 1994

RAPIN, C., D'HUYSSER, A., LABBE, JP., GENGEMBRE, L., STEINMETZ, P. (1996), « Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre par des carboxylates linéaires saturés », in : *La Revue de Métallurgie-CIT/ Science et Génie des Matériaux*, partie I : Février 1996 p.281-290, partie II : Mai 1996, p.719-727

RAPIN, C., STEINMETZ, P., STEINMETZ, J. (1998), « Temporary protection of metals against atmospheric corrosion by saturated straight chain aliphatic monocarboxylates. Mechanism of inhibition », in : *Corrosion* 98, Paper n° 211

RAVEL, B., NEWVILLE, M. (2005), « ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT », in : *Journal of synchrotron radiation* vol. 12 (4), p. 537-541

REGUER, S. (2005), « Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisations et mécanismes de formation », thèse de l'Université Paris XI Orsay, soutenue le 25 novembre 2005

RICHEY, W.D. (1975), « Chelating agents – a review », in : *Preprints of the contributions of the congress « Conservation in archaeology and the applied arts »*, Stockholm 1975, publication IIC, p . 229-234

ROBINET, L., CORBEIL, M.C. (2003), « The characterization of metal soaps », in : *Studies in conservation*, 48, p. 23-40

ROCCA, E., STEINMETZ, J. (2001a), « Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium », in : *Corrosion Science*, 43, p. 891-902

ROCCA, E., BERTRAND, G., RAPIN, C., LABRUNE, J.C. (2001b), « Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate : mechanism and ECAFM study », in : *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503, p.133-140

ROCCA, E., RAPIN, C., MIRAMBET, F. (2004), « Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour : use of sodium decanoate », in : *Corrosion Science* 46, p. 653-665

ROCCA, E., MIRAMBET, F. (2007), « Corrosion inhibitors for metallic artefacts : temporary protection », in : *Corrosion of metallic heritage artefacts : investigation, conservation and prediction for long-term behaviour* / ed. by P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen, 18, p. 308-334

SANSELME, M., GRENECHE, J.M., RIOU-CAVELLEC, M., FERREY, G. (2004), « The first ferric carboxylate with a three-dimensional hybrid open-framework (MIL-82) : its synthesis, structure, magnetic behaviour and study of its dehydration by Mössbauer spectroscopy », in : *Solid State Sciences* 6, p. 853-858

SEASE, C., SELWYN, L.S., Zubiate, S., Bowers, D.F, Atkins, D.R. (1997), « Problems with coated silver : whiskers formation and possible filiform corrosion », in : *Studies in Conservation* 42, p. 1-10

SELWYN, L.S., LOGAN, J.A. (1993), « Stability of treated iron : a comparison of treatment methods », in : *Preprints of the 10th Triennial Meeting* Washington DC, USA, 22-27 August 1993, publication ICOM Committee for Conservation ISBN 0-935868-65-8, p.803-807

SKERRY, B. (1985), « How corrosion inhibitors work », in « *Corrosion inhibitors in conservation* » : proceedings of a conference held by UKIC in association with the Museum of London ; ed. Suzanne Keene, p. 5-12

STAMBOLOV, T. (1978), « Corrosion inhibitors », ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb, 78/23/9, p.1-6

STRATMANN, M., BOHNENKAMP, K., ENGELL, H.J. (1983), « An electrochemical study of phase-transitions in rust layers », in : *Corrosion Science*, Vol.23, n°9, p.969-985

STRATMANN, M. (1990a), « The atmospheric corrosion of iron and steel », in : *Metalurgia i Odlewnictwo*, Tom 16, p. 45-52

STRATMANN, M. (1990b), « The atmospheric corrosion of iron – A discussion of the physico-chemical fundamentals of this omnipresent corrosion process », in : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94, p. 626-639

STRATMANN, M., MULLER, J. (1994), « The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates », in : *Corrosion Science*, Vol.36, No.2, p. 327-359

THOMAS, J.G.N. (1980), « Some new fundamental aspects in corrosion inhibition », in : *Proceedings of the 6th European Symposium of corrosion inhibitors*, vol.2, Ferrara, p.453-470

TURGOOSE, S. (1985), « Corrosion inhibitors for conservation », in : « *Corrosion inhibitors for conservation* », UKIC Occasional Paper 4, UK Institute for Conservation, S. Keene, ed., p.13-17

TURNER, S.J. (1985), « Surface treatments for local history collections », in : « *Corrosion inhibitors for conservation* », UKIC Occasional Paper 4, UK Institute for Conservation, S. Keene, ed., p. 29-30

TURTE, K.I., *et al.* (2002), « Synthesis and structure of trinuclear iron acetate $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{AuCl}_4].6\text{H}_2\text{O}$ », in : *Journal of structural chemistry*, Vol. 43, n°1, p. 108-117

TYLECOTE, R.F. (1992), « A history of metallurgy », 2nd.ed., the Institute of Materials, ISBN 0-9011462-88-8

WILKE, M., *et al.* (2001), « Oxidation state and coordination of Fe in minerals : an Fe K-XANES spectroscopic study », in : *American Mineralogist*, 86, p. 714-730

WOOD, J.C. (1978), « The structure of iron-carboxylic acid surface films », in : *National Association of Corrosion Engineers*, Vol. 34, No.2, p .70-72

YAMASHITA, M., MIYUKI, H., MATSUDA, Y., NAGANO, H., MISAWA, T. (1994), « The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century », in : *Corrosion Science*, Volume 36, No. 2, p. 283-299

YAMASHITA, M., SHIMIZU, T., KONISHI, H., MIZUKI, J., UCHIDA, H. (2003), « Structure and protective performance of atmospheric corrosion product of Fe-Cr alloy film analyzed by Mössbauer spectroscopy and with synchrotron radiation X-rays », in : *Corrosion Science* 45, p. 381-394

SOMMAIRE DES ANNEXES

Annexe 1 : Caractérisation par Spectroscopie Raman du fer corrodé

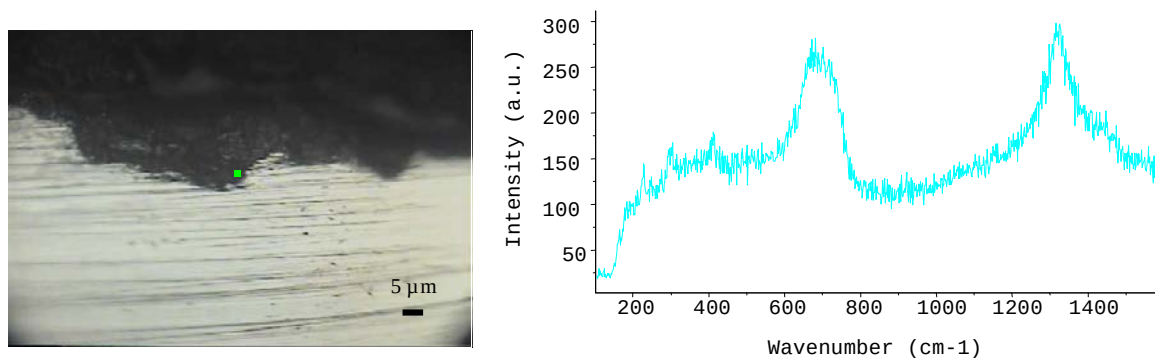
Annexe 2 : Relevés HR et T sur le site de Romainville

Annexe 3 : attribution des bandes du carboxylate de fer en spectroscopie Infrarouge et Raman

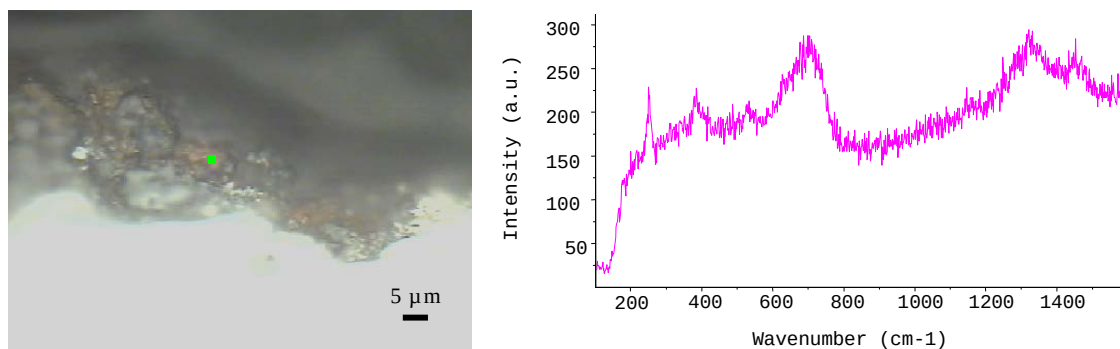
Annexe 1 : caractérisation par Spectroscopie Raman du fer corrodé

L'acier corrodé en laboratoire a été caractérisé sous forme de coupe transverse enrobée et polie, et en surface. Huit points ont été analysés sur 3 zones de la coupe transverse ; et deux points sur la surface. Ci-dessous sont présentés quelques analyses : le spectre Raman et l'image au microscope associée. Le point précis où le spectre Raman est enregistré est marqué sur chaque image.

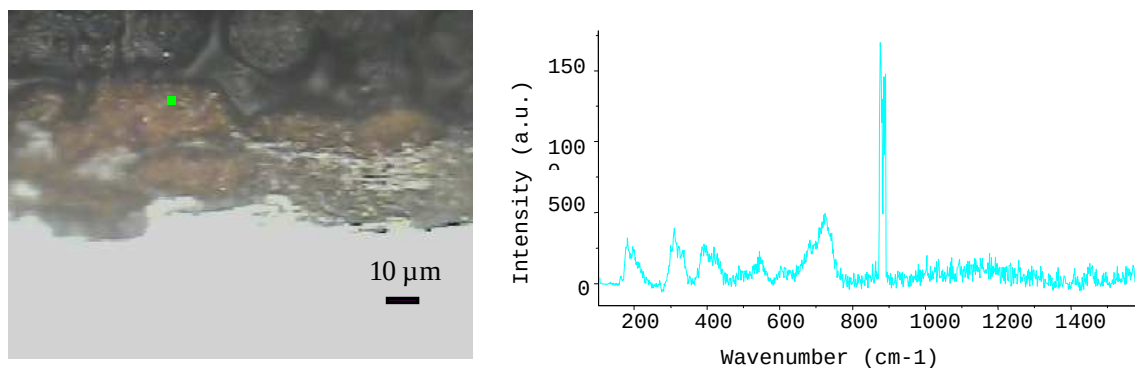
Coupe - point proche du métal : maghémite/ferrihydrite



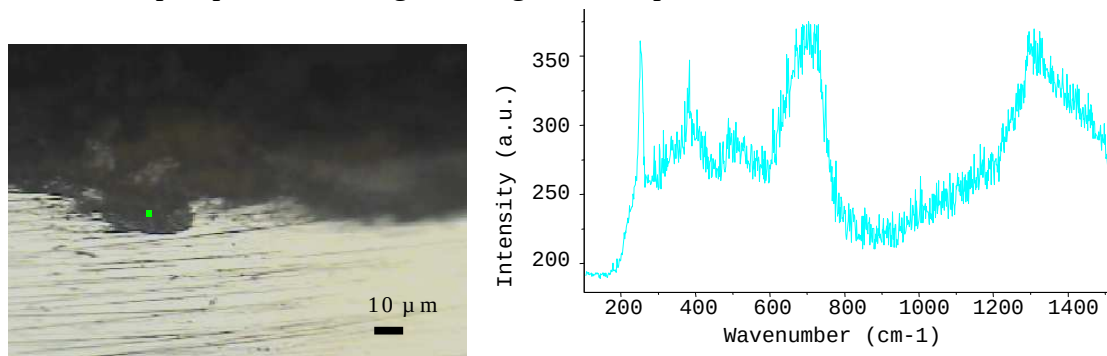
Coupe - point en zone rouge: akaganéite, lépidocrocite, goethite



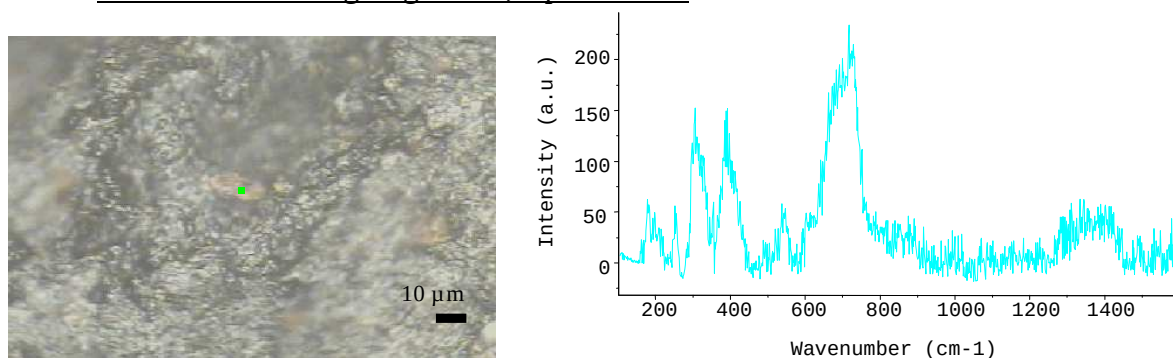
Coupe - point proche de l'extérieur : goethite, maghémite



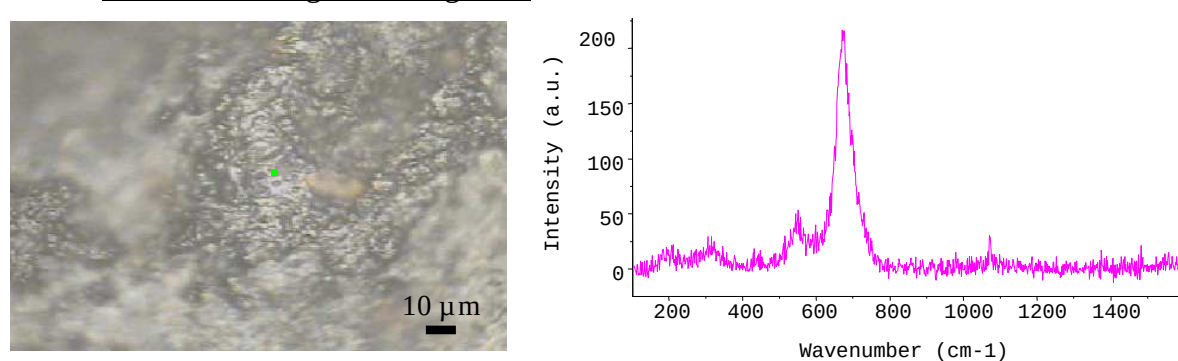
Coupe - point en zone grise: maghémite, lépidocrocite



Surface : zones rouges: goethite, lépidocrocite



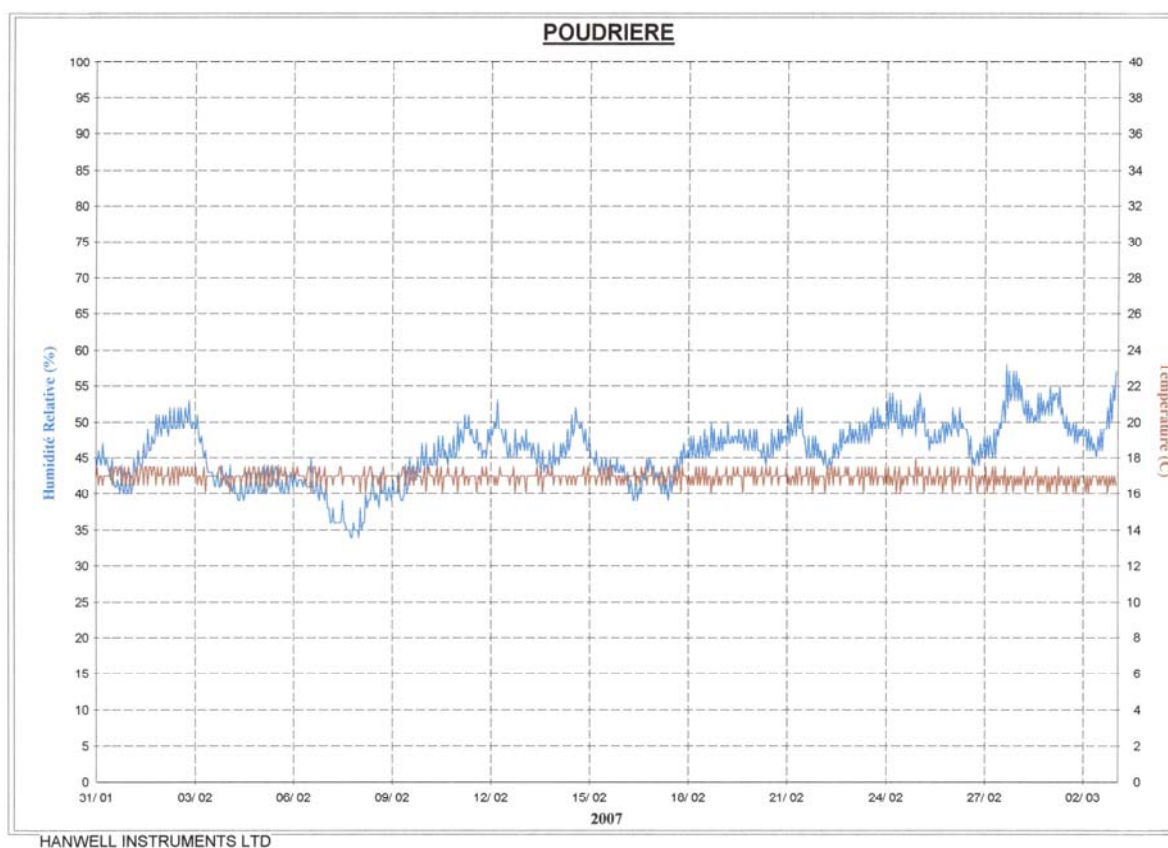
Surface : zones grises : magnétite



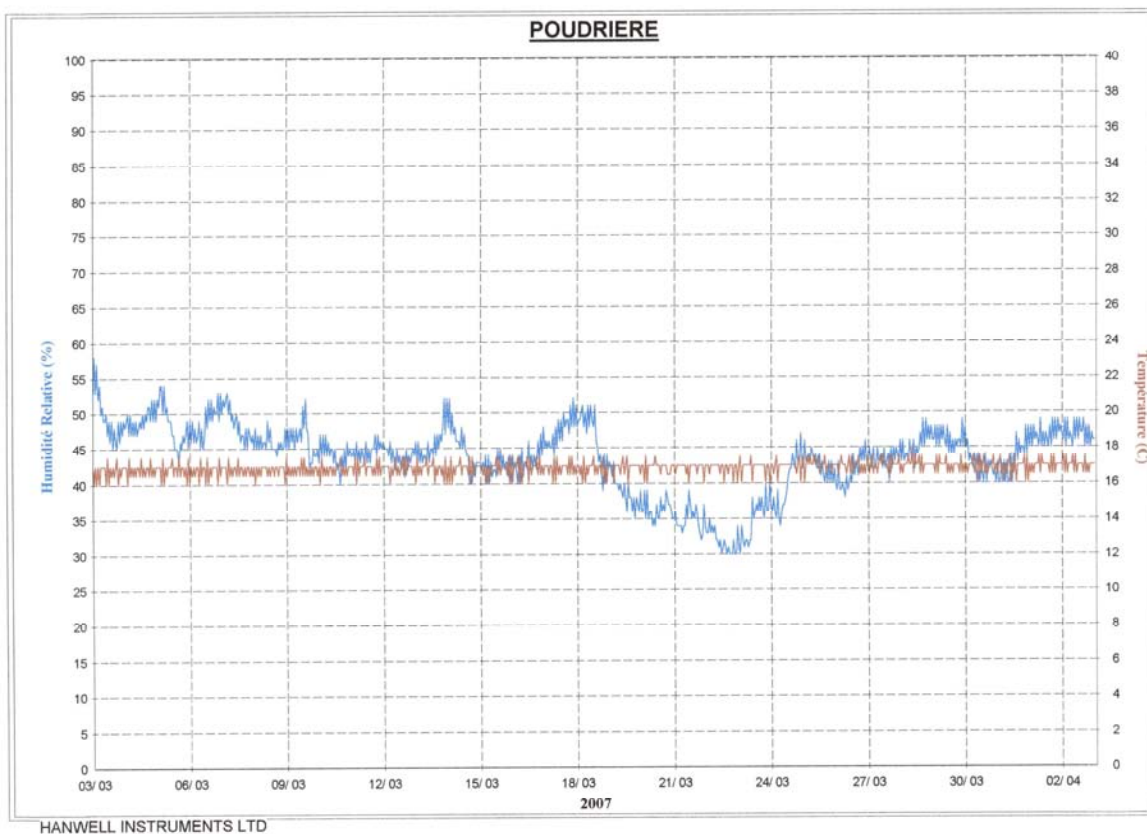
On trouve donc de la lépidocrocite, de la goethite et de la magnétite en surface ; et dans la couche de corrosion, on retrouve ces mêmes phases avec en plus de l'akaganéite, et de la maghémite dans les zones proches du métal. Ceci confirme exactement ce que donne le diffractogramme.

Annexe 2 : relevés HR et T sur le site de Romainville

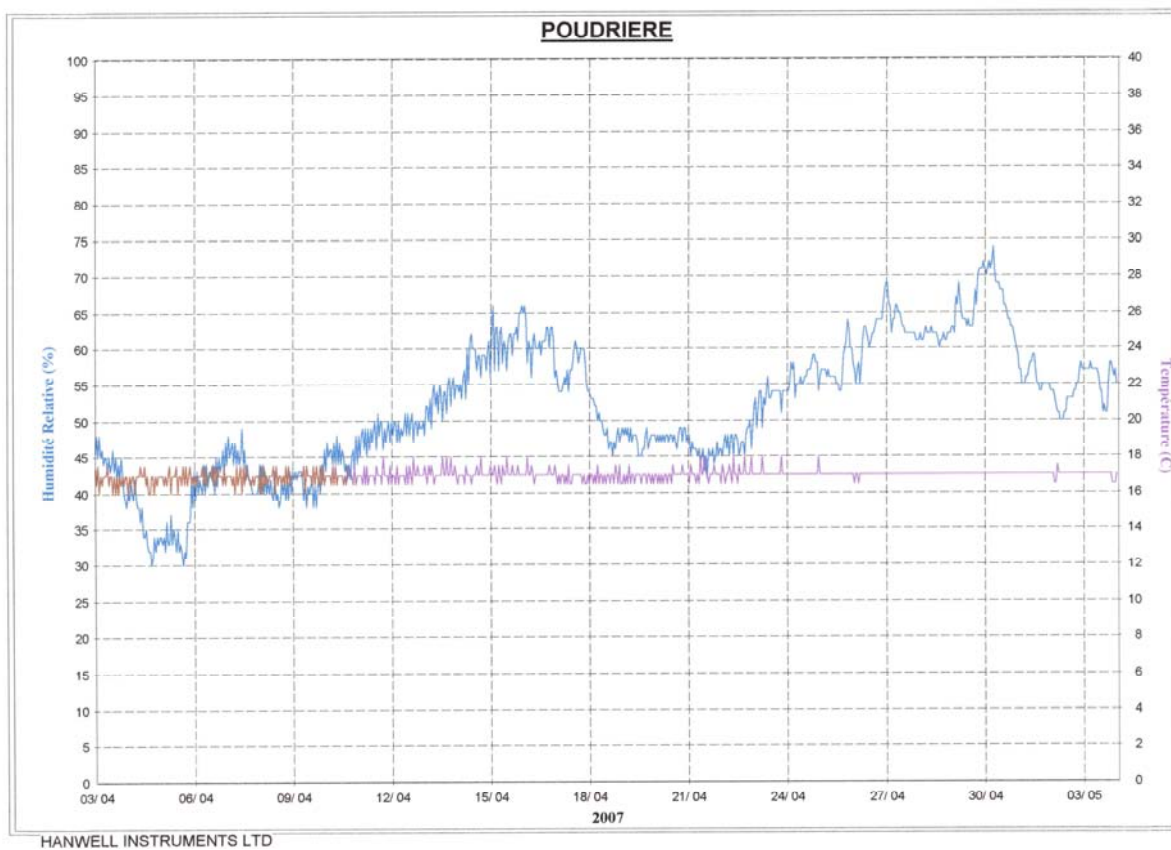
Relevés HR et T dans la poudrière



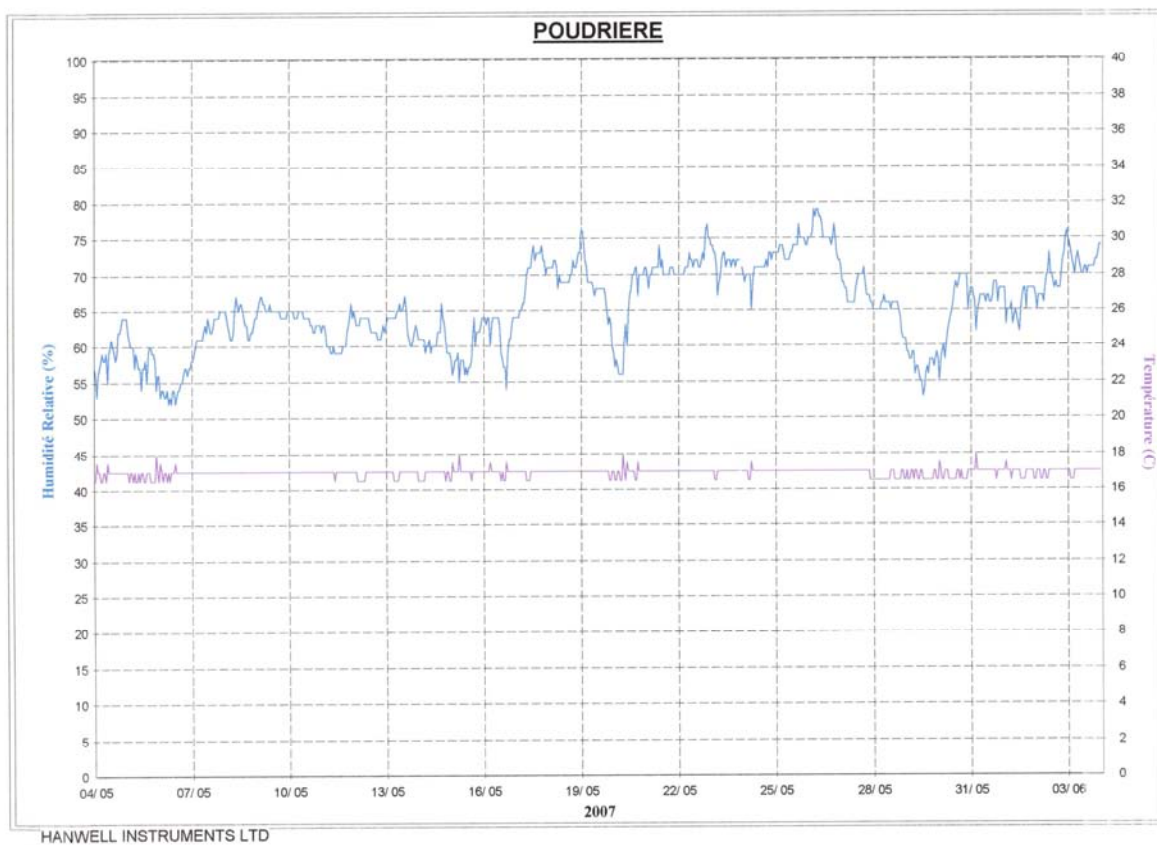
Mois de Février 2007



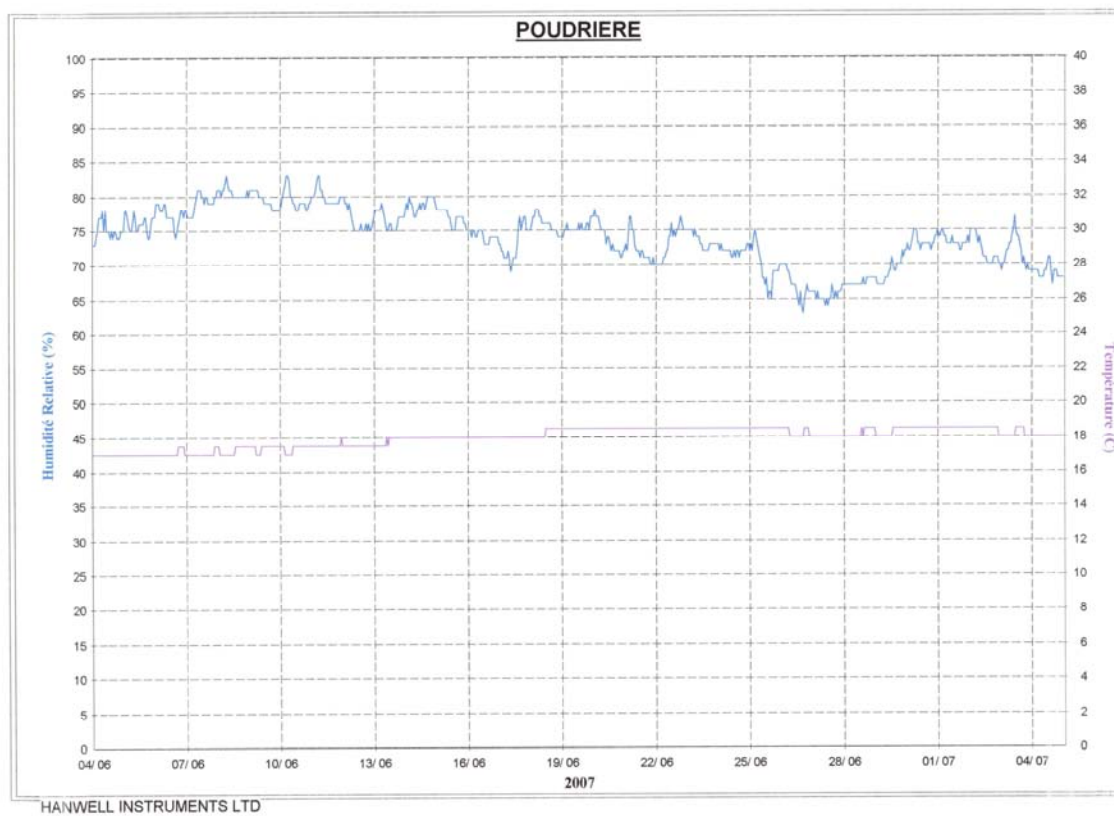
Mois de Mars 2007



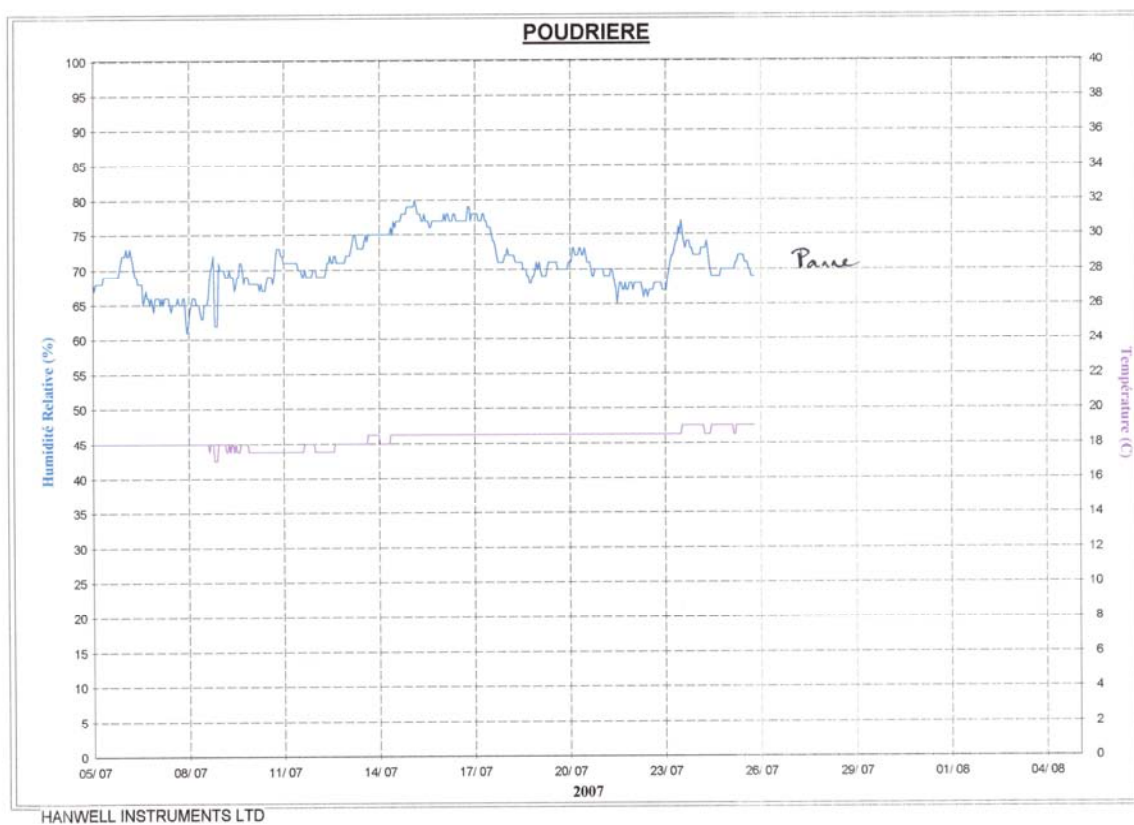
Mois d'Avril 2007



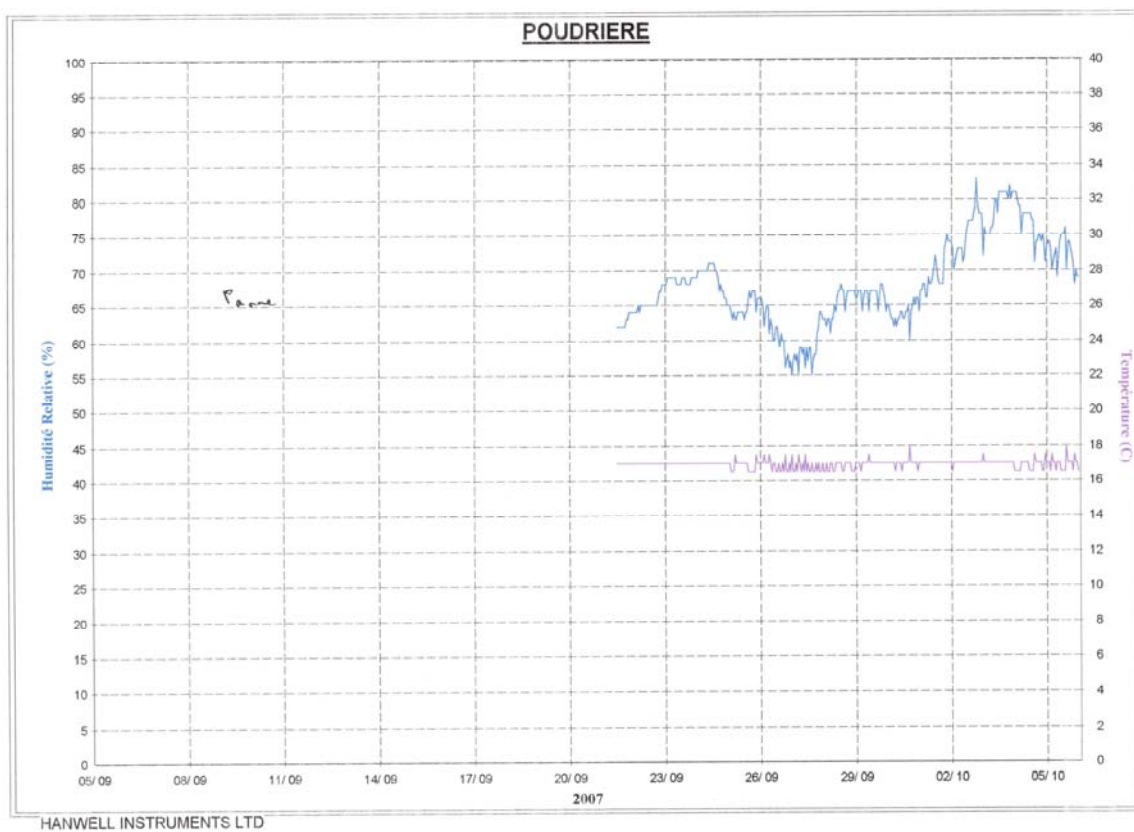
Mois de Mai 2007



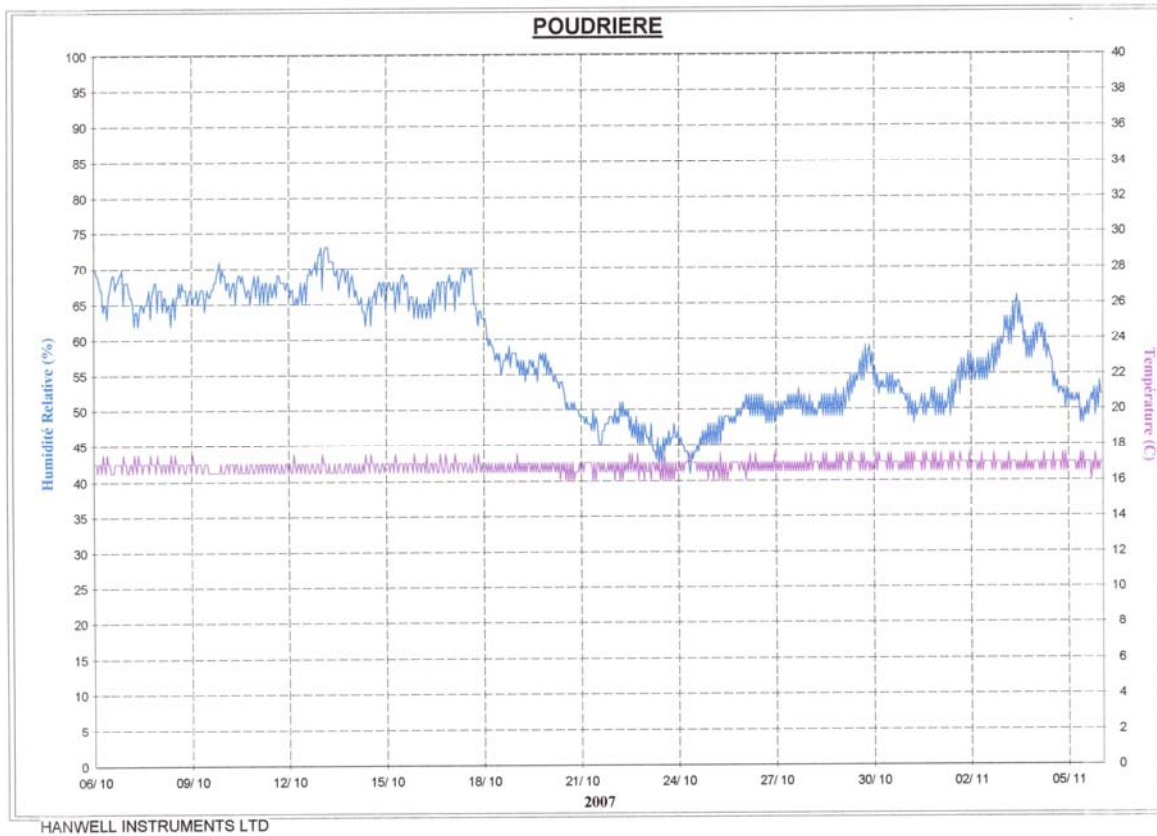
Mois de Juin 2007



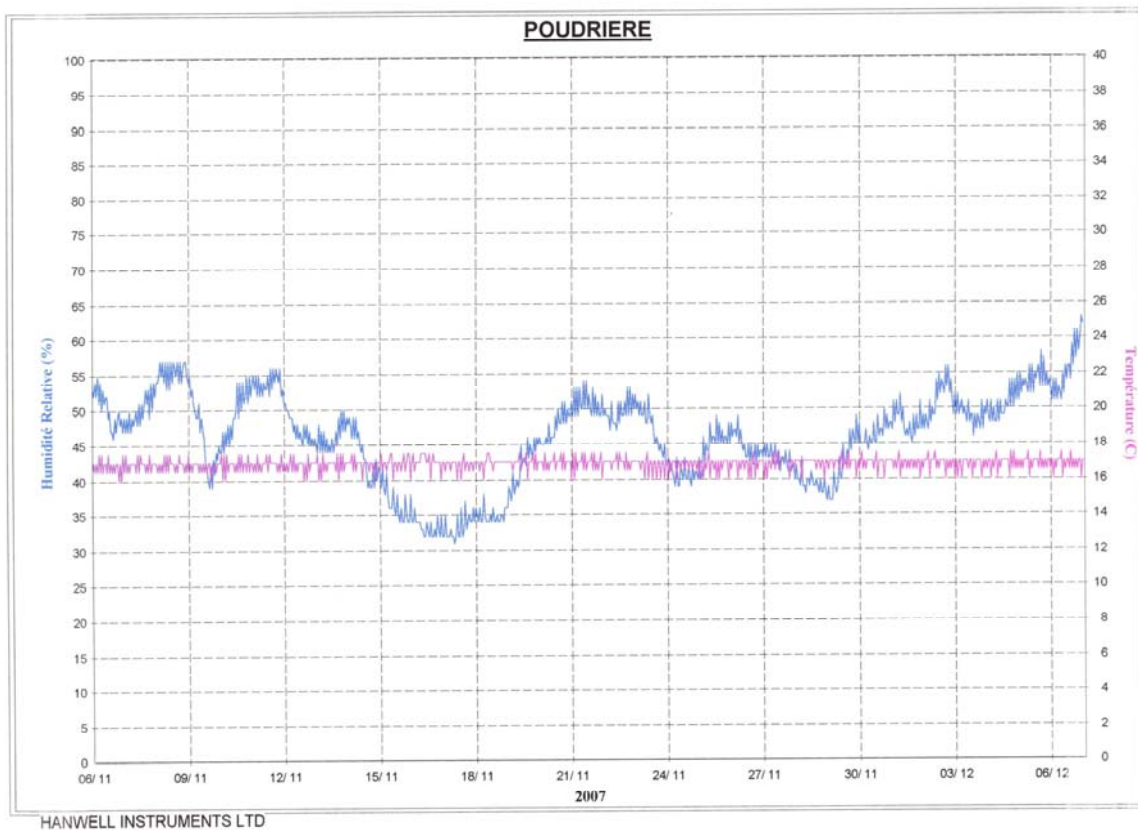
Mois de Juillet 2007 (panne à partir du 26/07/07)



Mois de Septembre 2007

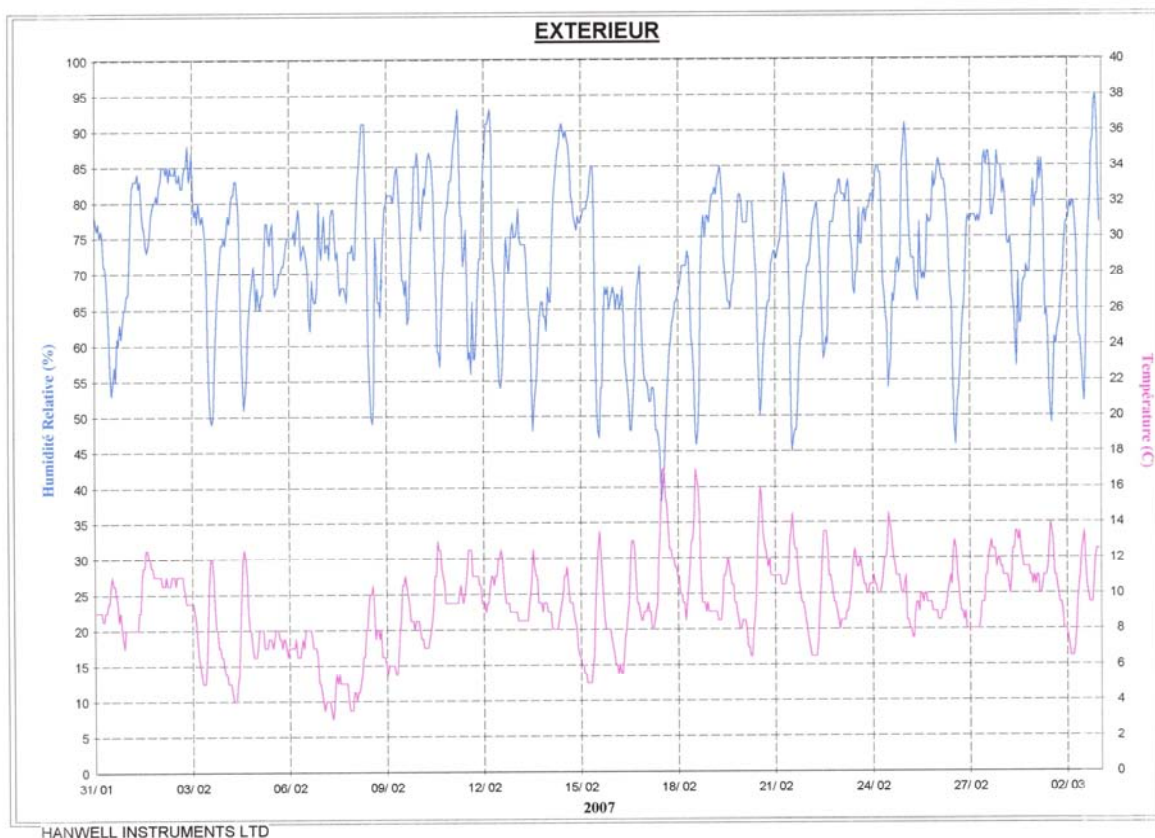


Mois d'Octobre 2007

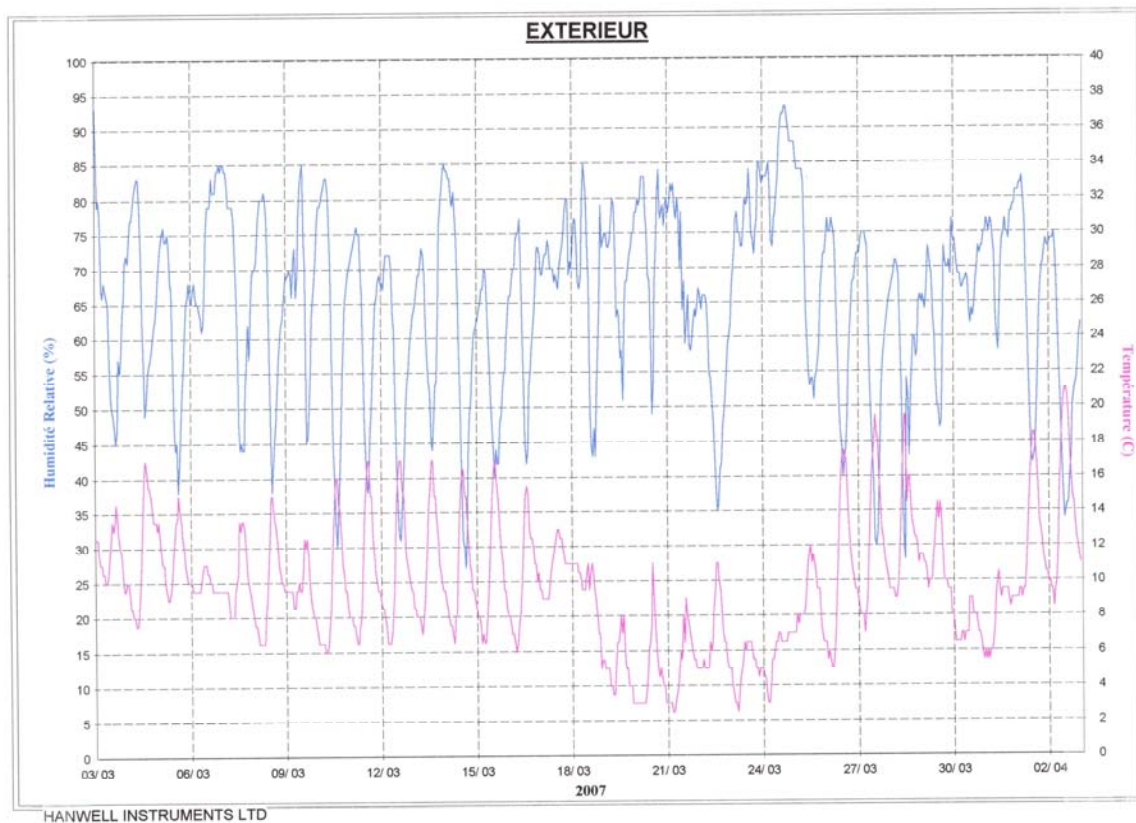


Mois de Novembre 2007

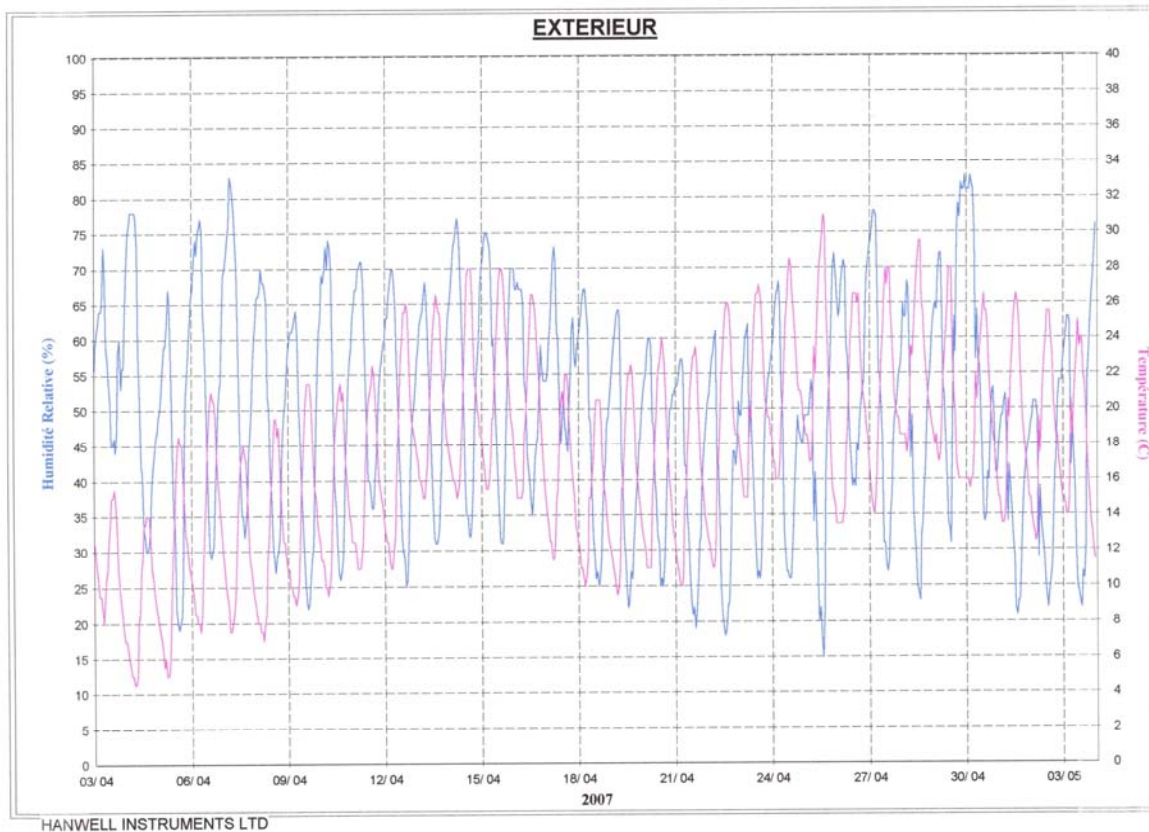
Relevés HR et T à l'extérieur



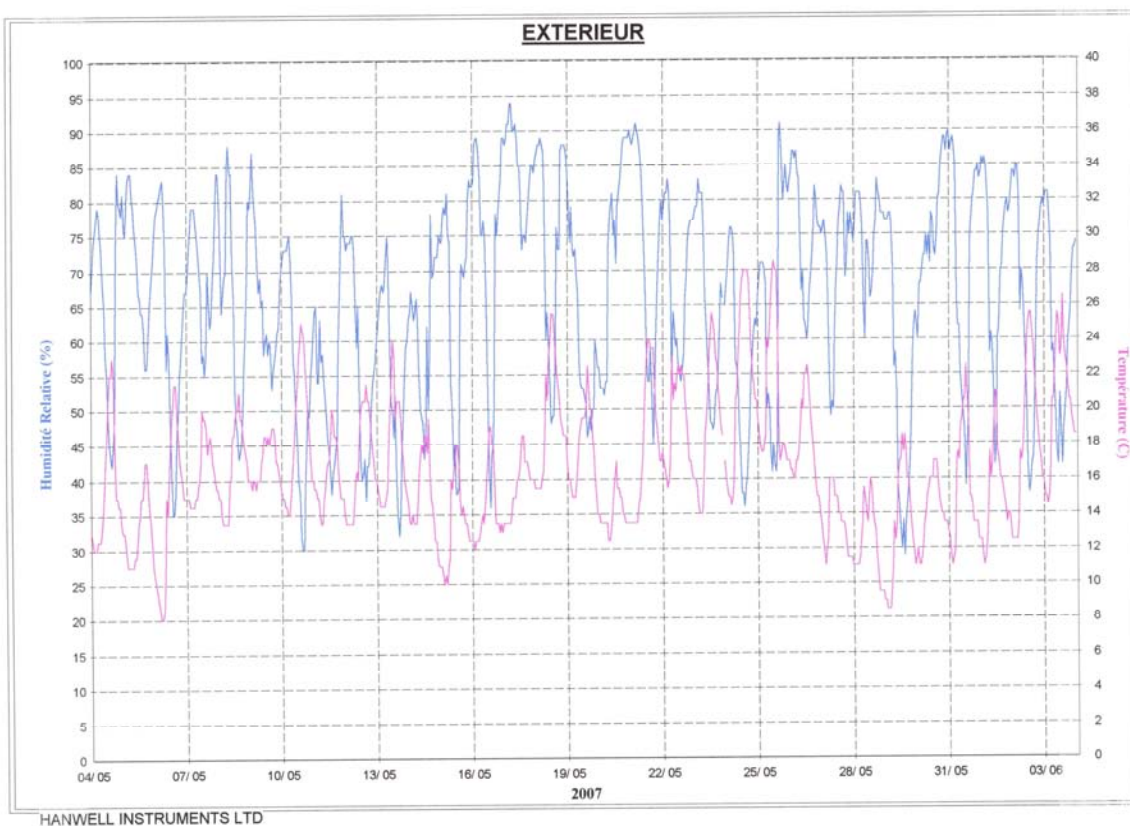
Mois de Février 2007



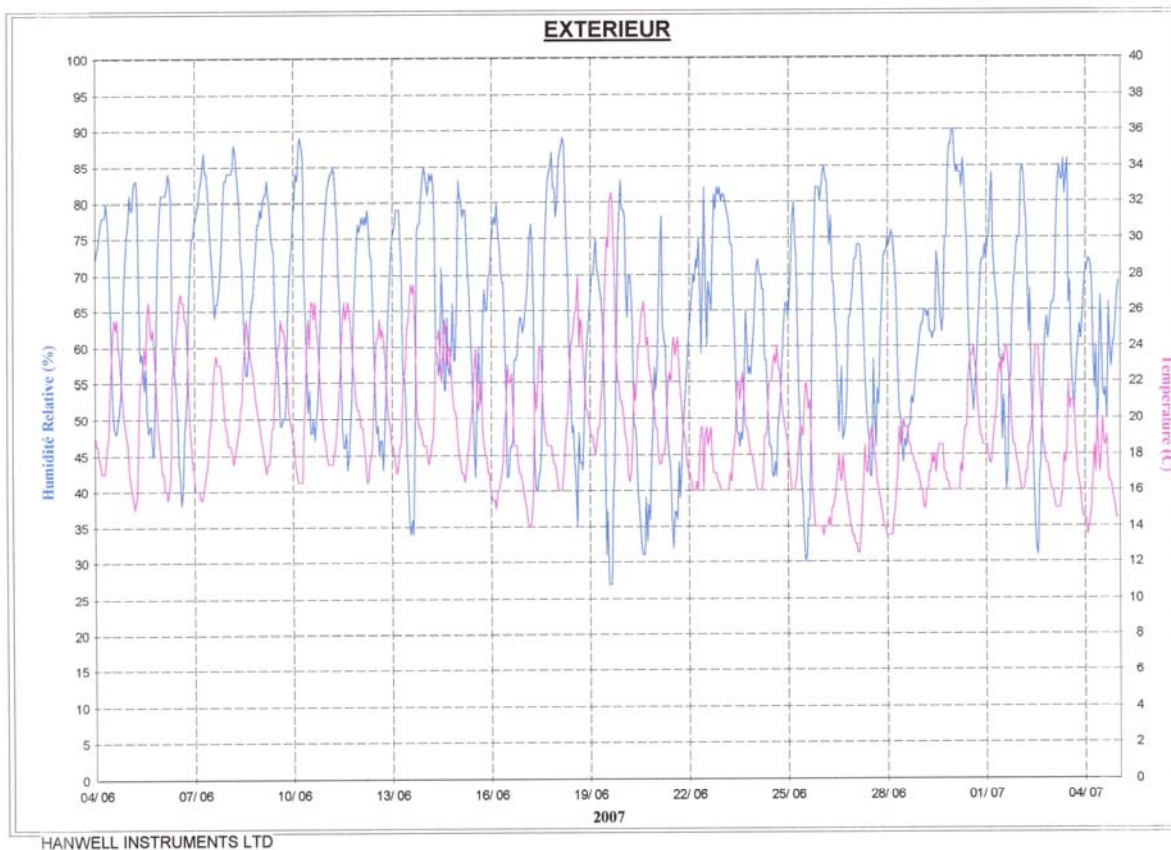
Mois de Mars 2007



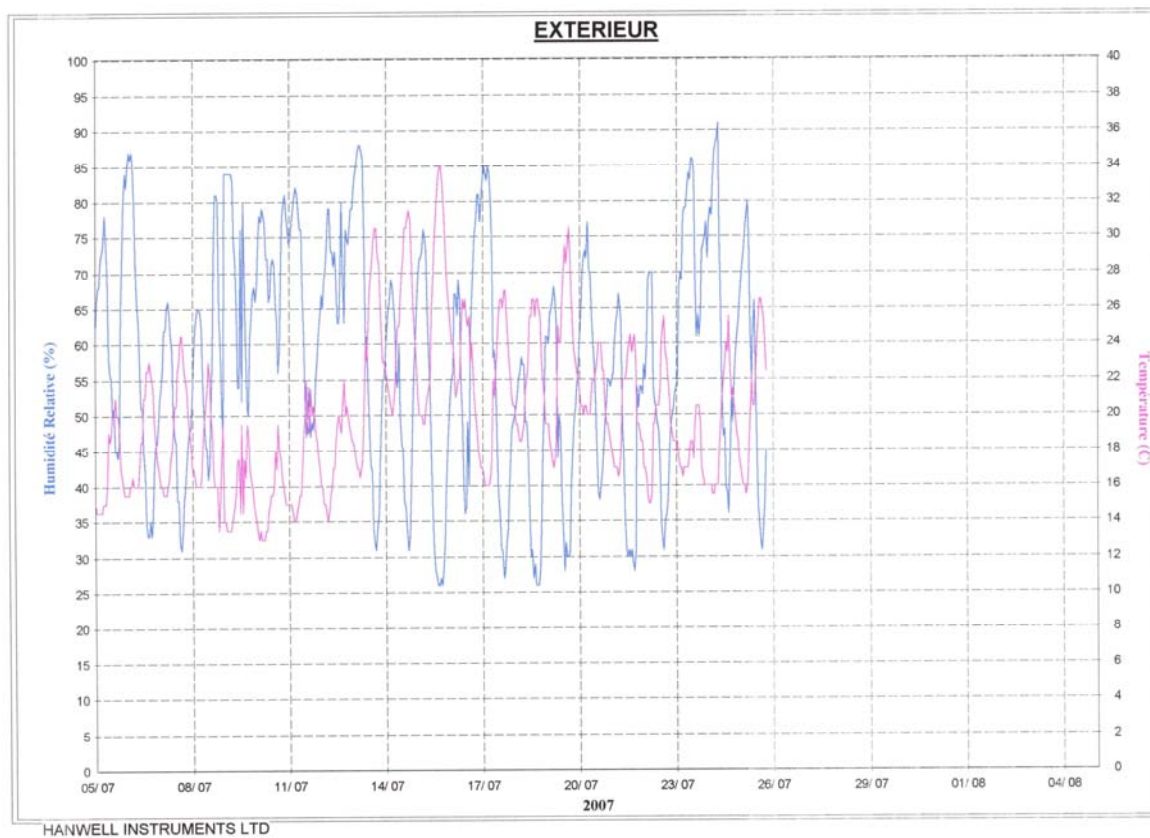
Mois d'Avril 2007



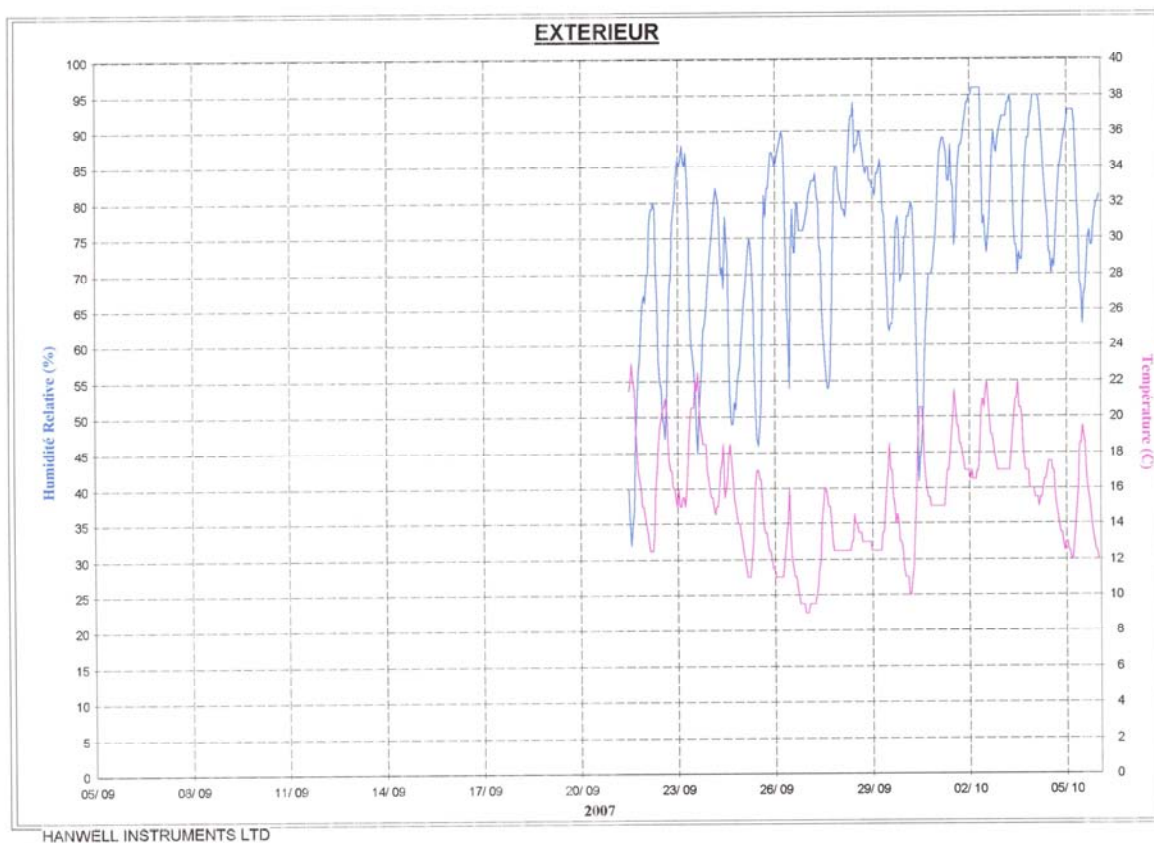
Mois de Mai 2007



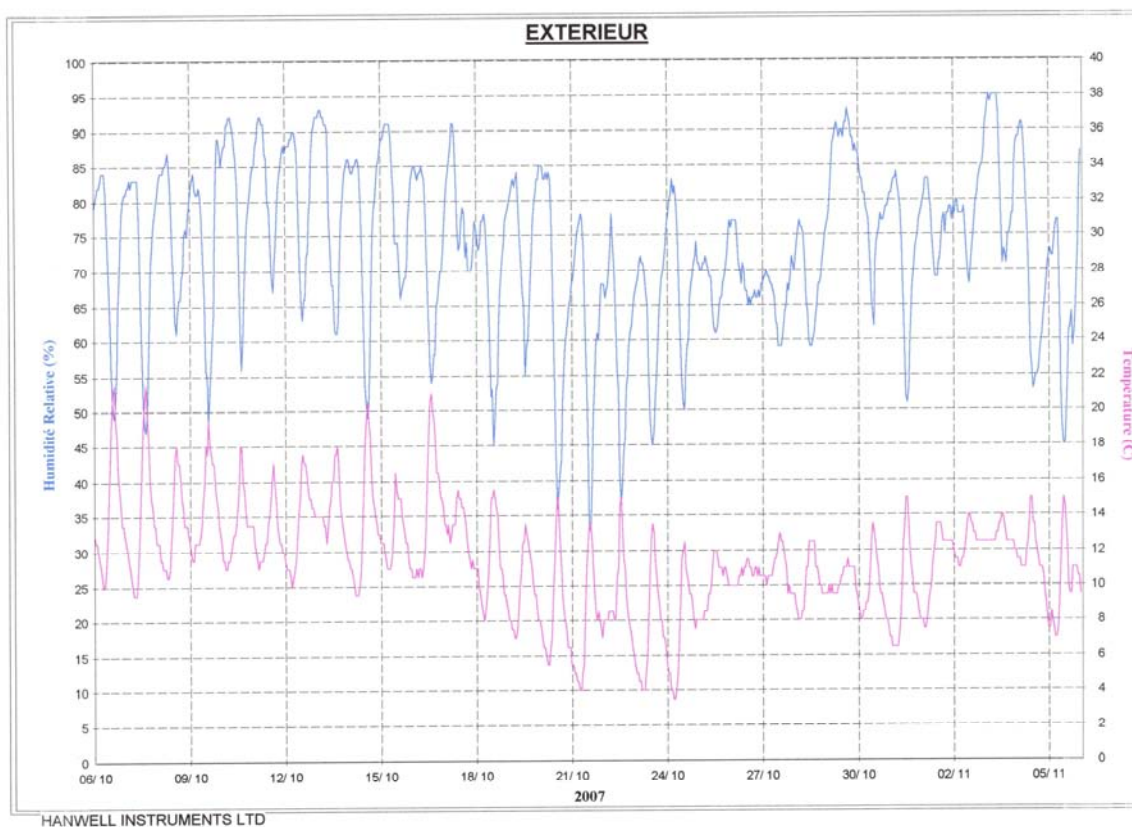
Mois de Juin 2007



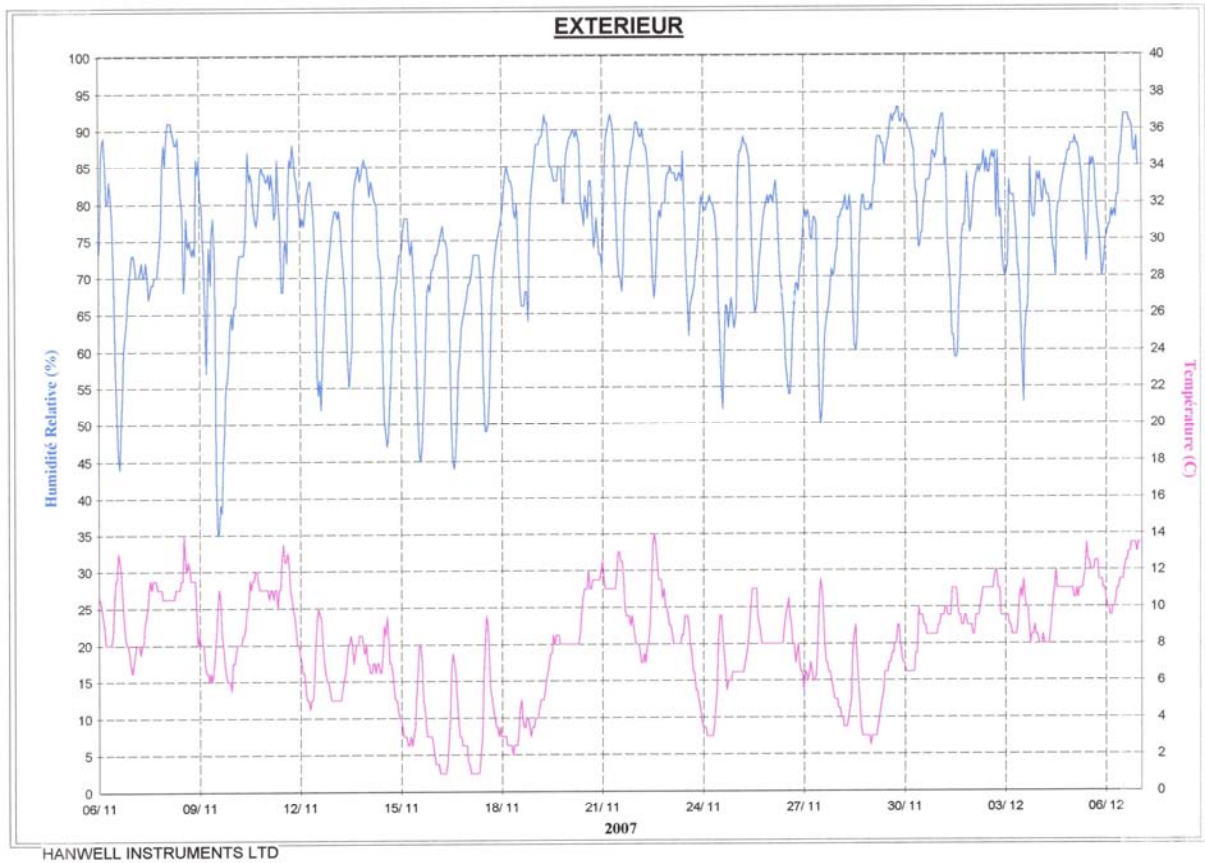
Mois de Juillet 2007 (panne à partir du 26/07/07)



Mois de Septembre 2007 (panne jusqu'au 21/09/07)



Mois d'Octobre 2007



Mois de Novembre 2007

	EXTERIEUR				INTERIEUR DE LA POUDRIERE			
période	taux HR min	taux HR max	T min	T max	taux HR min	taux HR max	T min	T max
01/02/2007 au 07/02/2007	50	87	4	12	40	52	16	18
08/02/2007 au 14/02/2007	48	93	3	13	35	52	16	18
15/02/2007 au 22/02/2007	38	85	5	17	40	52	16	18
22/02/2007 au 28/02/2007	45	91	8	14	44	57	16	18
01/03/2007 au 08/03/2007	38	95	6	17	44	58	16	18
09/03/2007 au 15/03/2007	30	85	6	17	40	52	16	18
15/03/2007 au 22/03/2007	42	85	3	17	30	52	16	18
23/03/2007 au 31/03/2007	28	93	2	20	35	49	16	18
01/04/2007 au 08/04/2007	20	83	4	21	30	48	16	18
08/04/2007 au 15/04/2007	22	77	9	28	38	65	16	18
15/04/2007 au 22/04/2007	20	75	10	28	43	66	16	18
23/04/2007 au 30/04/2007	15	82	14	31	45	74	16	18
01/05/2007 au 08/05/2007	21	85	8	26	50	62	16	18
08/05/2007 au 15/05/2007	30	87	10	25	55	62	16	18
16/05/2007 au 23/05/2007	35	95	12	26	53	77	16	18
24/05/2007 au 31/05/2007	30	91	8	28	53	79	16	18
01/06/2007 au 08/06/2007	38	88	11	26	65	83	16	18
08/06/2007 au 15/06/2007	35	79	17	27	75	83	16	18
15/06/2007 au 22/06/2007	27	90	14	32	69	78	16	18
23/06/2007 au 30/06/2007	30	90	12	24	63	75	16	18
01/07/2007 au 08/07/2007	31	87	14	24	65	76	16	18
08/07/2007 au 14/07/2007	30	87	13	31	62	78	16	18
15/07/2007 au 22/07/2007	25	85	15	30	65	80	16	18
22/09/2007 au 30/09/2007	45	94	9	23	55	70	16	18
01/10/2007 au 07/10/2007	63	96	10	22	60	83	16	18
08/10/2007 au 15/10/2007	47	93	10	20	62	73	16	18
16/10/2007 au 23/10/2007	34	91	4	21	45	70	16	18
24/10/2007 au 31/10/2007	45	93	4	15	41	59	16	18
01/11/2007 au 07/11/2007	45	95	7	15	46	65	16	18
08/11/2007 au 14/11/2007	35	90	5	14	40	58	16	18
15/11/2007 au 22/11/2007	45	92	1	14	32	54	16	18
23/11/2007 au 30/11/2007	40	92	3	11	37	53	16	18
01/12/2007 au 07/12/2007	54	92	8	14	45	63	16	18

Résumé des variations de l'humidité relative (%) et de la température (°C) sur le site du fort de Romainville

Annexe 3 : attribution des bandes du carboxylate de fer en spectroscopie Infrarouge et Raman

Spectre infrarouge du décanoate de fer :

Fréquence (cm ⁻¹)	Caractéristiques	Attribution
451 - 466	Très faible	Fe-O
480 - 490	Très faible	ν Fe-O [Pandey 2003]
519 - 524	Très faible	ν (Fe ₃ O)
584 - 592	Faible	déformation hors plan π OCO [Pandey 2003]
678 - 680	Très faible	δ OCO [Johnson 1981, Pandey 2003]
721	Faible	ρ -CH ₂ -
889	Très faible	δ CH ₃ - + ν -C-C
937	Très faible	γ O-H de l'acide carboxylique
937, 1068, 1114	Très faible	ν -C-C + δ -C-C-C-
1200, 1233, 1260, 1300, 1323	Faible	δ -CH ₂ -
1300	Faible	ν_s (C-O) du -COOH
1418	Intense	Elongation symétrique ν_s (CO) de -COO ⁻ (carboxylate)
1448, 1463	Intense	δ -CH ₂ -
1582	Très intense	Elongation antisymétrique ν_a (CO) de -COO ⁻ (carboxylate)
1700	Faible	ν du -C=O de l'acide carboxylique
2852	Très intense	ν_s -CH ₂ - (liaison C _{sp3} - H)
2924	Très intense	ν_a -CH ₂ - (liaison C _{sp3} - H)
2957	Très intense	ν_a -CH ₃ (liaison C _{sp3} - H)
3448	Epaulement	ν -OH intramoléculaire (H ₂ O)

ν =stretching (élongation), δ bending (déformation dans le plan), π et ρ =déformation hors-plan, s=symétrique, a= antisymétrique. Sources : Johnson 1981, Robinet 2003, Pandey 2003

Spectre Raman du décanoate de fer :

cm ⁻¹	Caractéristiques	Attribution
156	Intensité moyenne, large	FeO
225	Intensité moyenne, large	FeO
286	Etroit, relativement intense	FeO
345	Très peu intense	FeO
410		
490		
892,3	faible	δ (CH ₃) + ν (C-C) [Robinet 03]
1067	Etroit, relativement intense	Groupe nitrate ; π (COO) ; ν (C-C) + δ (C-C-C)
1127	Etroit, relativement intense	ν (C-C) + δ (C-C-C)
1300	Etroit, relativement intense	δ (CH ₂) [Robinet 03]
1413	Etroit, relativement intense	ν_s liaison C=O de (COO)
1440 à 1460	Massif relativement intense	δ (CH ₂) puis (CH ₃) [Robinet 03]
de 1577 à 1640	faible	vers 1640 : ν (C=O) de (COO)
2734	faible	
2852	Etroit, très intense	ν_s (CH) des CH ₂
2887	Etroit, très intense	ν_s (CH) des CH ₃
2937	Etroit, très intense	ν_a (CH) des CH ₂
2964	Etroit, intense	ν_a (CH) des CH ₃

ν =stretching (élongation), δ bending (déformation dans le plan), π et ρ =déformation hors-plan, s=symétrique, a= antisymétrique.